

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

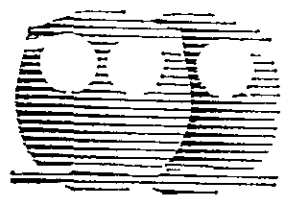
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MODELAMIENTO Y SIMULACION DE SISTEMAS DE COPOLIMERIZACION EN EMULSION

T E S I S
Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a
CARLOS RENE LOPEZ BARRON



México, D. F.

1999

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

278113



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

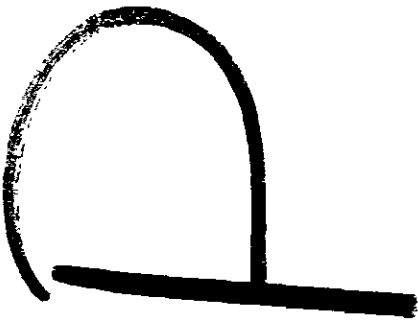
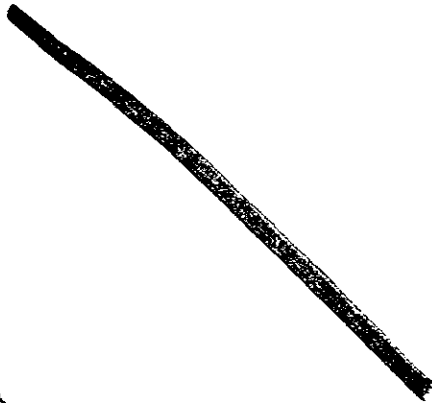


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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:

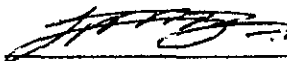
Presidente	Prof. Carlos Guzmán de las Casas
Vocal	Prof. Enrique Saldivar Guerra
Secretario	Prof. Celestino Montiel Maldonado
1er. Suplente	Prof. Maria Rafaela Gutierrez Lara
2do. Suplente	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

Tema desarrollado en: CID, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, S. A. de C. V., Lerma, Edo. de México, 52000.

Asesor: Dr. Enrique Saldivar Guerra



Sustentante: Carlos René López Barrón



DEDICATORIA

Quiero dedicar esta tesis a las personas más importantes que han estado siempre a mi lado:

A mi mamá

por que con su inagotable dedicación ha sabido inculcar en mí los principios e ideales que rigen mi vida; y por que me ha regalado, desinteresadamente, gran parte de su vida, y la vida misma.

A mi papá

por que siempre, siempre, he recibido de él ese apoyo incondicional, no solo económico si no, sobre todo, moral, sobre el cual, siempre, siempre, me he apoyado; por ser, siempre, mi guía, mi mejor amigo, y mi principal inspiración.

A mi hermanita

por ser, desde siempre mi compañera, de juego, de pelea, de cariño, de apoyo; y por lo mucho que significa para mí.

Pero sobre todo a los tres por que los amo.

*A la memoria de mi amigo Daniel Romo, a quien
solo le faltó tiempo, pero nunca tesón ni coraje.*

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, por el apoyo recibido en la realización de este trabajo; en especial al Dr. Enrique Saldivar por su valiosa ayuda, y por su no menos valiosa amistad.

Al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas por el interés mostrado al presente trabajo; por la valiosa crítica constructiva y demás observaciones dirigida al mismo.

Al Prof. Celestino Montiel Maldonado por la revisión hecha de la presente tesis.

A la Facultad de Química, a mis maestros por la invaluable contribución hecha a mi formación como profesionista.

A la familia López y a la familia Barrón, a todas mis tías, tíos, primos, a mis abuelitas Cristina y Felipa; todos ellos ocupan un lugar especial en mi corazón.

A mi cuate del alma, Hector Santillán, por que siempre me ha hecho sentir que puedo contar con él, así como a su familia que me ha brindado su afecto.

A mi cuate Israel Santamaría y a todos los cuates de "la bola" que hicieron de mi estancia en la Facultad una época que siempre recordaré con alegría; y cuya amistad valoro muy alta.

A mis amigas las Castrejón (Loana, Aline, Brenda, etc.), a mi amiga Monica Sanchez y demás cuates de esa "bola" por su sincera amistad y por compartir conmigo tantos momentos de alegría.

Y a todas las personas cuyo camino se ha cruzado con el mío; y que de una u otra forma han influido en mi formación como persona.

CONTENIDO

	PÁG.
NOTACIÓN	N-1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1-1
1.1. Objetivo.	1-2
1.2. Antecedentes.	1-2
1.2.1. Clasificación de los modelos.	1-3
1.2.2. Modelos de homopolimerización.	1-3
1.2.3. Modelos de copolimerización.	1-4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	2-1
2.1. Polimerización en emulsión.	2-1
2.1.1. Descripción general del proceso.	2-1
2.1.2. Números de partículas y tamaños de partícula promedios.	2-2
2.1.3. Los tres intervalos de la polimerización en emulsión.	2-3
2.1.4. Hinchamiento de saturación y concentración de monómero en las partículas de látex.	2-5
2.1.5. Descripción del proceso de polimerización en emulsión y teoría cinética.	2-6
a) Mecanismo de iniciación.	2-6
b) Mecanismo de propagación.	2-7
c) Mecanismo de terminación.	2-9
2.2. Modelo Matemático.	2-13
2.2.1. Consideraciones generales y esquema cinético.	2-13
2.2.2. Distribución de tamaños de partículas.	2-16
2.2.3. Coeficiente de desorción de radicales en partículas.	2-17
2.2.4. Número promedio de radicales en las partículas.	2-18
2.2.5. Balance de las especies.	2-18
2.2.6. Partición del monómero: Coeficientes de partición.	2-18

2.2.7. Partición del agente de transferencia de cadena (ATC): Coeficiente de partición.	2-19
2.2.8. Equilibrio del tensoactivo.	2-19
2.2.9. Distribución de pesos moleculares: Momentos.	2-20
CAPÍTULO 3. SISTEMAS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO.	3-1
3.1. Antecedentes.	3-1
3.1.1. Estireno-Metacrilato de metilo.	3-2
3.1.2. Estireno-Butadieno.	3-5
3.1.3. Estireno-Acrilato de Butilo.	3-6
3.1.4. Estireno-Ácido acrílico.	3-7
3.2. Datos experimentales.	3-9
3.2.1. Diseño de experimentos.	3-10
3.2.2. Desarrollo experimental.	3-13
3.2.3. Análisis de muestras y resultados experimentales.	3-13
CAPÍTULO 4. SIMULACIONES Y DISCUSIÓN.	4-1
4.1. Análisis de sensibilidad paramétrica	4-1
4.1.1. Diseño del análisis de sensibilidad paramétrica.	4-1
4.1.2. Resultados del análisis de sensibilidad paramétrica.	4-3
4.1.3. Conclusiones.	4-12
4.2. Introducción de parámetros importantes	4-13
4.2.1. Parámetros tomados de la literatura.	4-13
4.2.2. Parámetros estimados.	4-13
4.2.3. Parámetros y correlaciones para efecto gel.	4-16
4.3. Simulación y discusión de los sistemas estudiados por Araujo	4-19
4.3.1. Sistema Estireno-Metacrilato de metilo.	4-19
4.3.2. Sistema Estireno-Butadieno.	4-26
4.3.3. Sistema Estireno-Acrilato de butilo.	4-33
4.3.4. Sistema Estireno-Ácido acrílico.	4-38
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.	5-1

APÉNDICE A. TEORÍAS CLÁSICAS DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.	A-1
A.1. Teoría de la nucleación micelar o teoría de de Harkins.	A-1
A.2. Teoría de Priest.	A-2
A.3. Teoría de Smith-Ewart.	A-3
A.3.1. Ecuaciones de Smith-Ewart para el intervalo I.	A-3
A.3.2. Ecuaciones de Smith-Ewart para el intervalo II.	A-4
A.3.3. Ecuaciones de Smith-Ewart para el intervalo III.	A-9
A.4. Teoría de Fitch-Tsai-Hansen-Ugelstad para el esquema de Priest.	A-9
A.5. Teoría de la nucleación coagulativa de Litchi, Gilbert y Napper.	A-11
BIBLIOGRAFÍA.	B-1

NOTACIÓN

A	constante empírica para la predicción del hinchamiento del polímero
A_p	área total de las partículas
a	coeficiente de distribución de radicales libres entre la fase partícula y la fase acuosa
a_{em}	área ocupada por una molécula de tensoactivo en la superficie de una micela
a_m	área superficial de una micela
a_s	masa específica del tensoactivo
b	índice de hinchamiento
b_s	parámetro de la isoterma de adsorción de Langmuir para el tensoactivo
C	conversión fraccional
c	número de monómeros en el sistema
cr	longitud crítica de precipitación
D	polímero muerto
D_m	difusividad efectiva, ecuación (4.1)
$D_n^{l,b}$	función de distribución para cadenas de polímero muerto de longitud l e índice de ramificación b en partículas con n radicales
D_{p_i}	coeficiente de difusión de los radicales monoméricos tipo i en las partículas
D_{w_i}	coeficiente de difusión de los radicales monoméricos tipo i en la fase acuosa
d	número de dobles enlaces terminales en una molécula de polímero muerto
d_i	coeficiente de desorción del radical tipo i
d_j	número de dobles ligaduras terminales de las moléculas de polímero muerto en una unidad monomérica i
d_p	diámetro de partícula

F o $F(m)$	función de distribución para el número de partículas con masa de polímero m
f	eficiencia del iniciador
G	radicales primarios
g	tasa de crecimiento de partícula, dm/dt
g_i	frecuencia de generación de radicales monoméricos del tipo i en una partícula
H	función de Heaviside
I	iniciador
K	constante de rapidez de aumento de volumen
k_o	constante de proporcionalidad para la ecuación de desorción de radicales por partícula (ec. 8)
K_{0i}	cantidad definida por ecuación 10b
K_{dwi}	coeficiente de partición gotas/agua para el monómero i (ec. 11a)
K_{pmi}	coeficiente de partición partícula/agua para el monómero i (ec. 11b)
K_T	coeficiente de partición para el agente de transferencia de cadena (ec. 13)
$k_{b,y}$	constante de rapidez para la reacción de “mordida hacia atrás” (backbiting) de la unidad terminal tipo i a la unidad j en la cadena
k_d	constante de rapidez para la descomposición térmica del iniciador
k_{d1}	constante de rapidez para la oxidación de Y_1
k_{d2}	constante de rapidez para la reducción de Y_1
$k_{db,ij}$	constante de rapidez para polimerización por doble ligadura terminal de radicales tipo i con unidades terminales j en la cadena
$k_{adb,ij}$	constante de rapidez para polimerización por doble ligadura interna de radicales tipo i con unidades terminales j en la cadena
k_{inh}^w	constante de rapidez para la terminación por inhibición en la fase acuosa
$k_{inh,p}^j$	constante de rapidez para la terminación por inhibición del radical tipo j en la fase partícula
$k_{m,wi}$	coeficiente de transferencia de masa para radicales tipo i que entran a las micelas

$k_{m,m}$	coeficiente de transferencia de masa para radicales provenientes del iniciador que entran a las micelas
$k_{m,\mu}$	coeficiente de transferencia de masa para radicales tipo i que entran a las partículas
$k_{m,p}$	coeficiente de transferencia de masa para radicales provenientes del iniciador que entran a las partículas
k_p	constante de rapidez de propagación
$k_{p,i,j}$	constante de rapidez para la propagación entre un radical de tipo i y un monómero j
$k_{p,i,j}^r$	constante de rapidez para la propagación reversible de un radical de tipo j y una unidad penúltima i
$k_{p,i,j}^w$	constante de rapidez para la propagación entre un radical de tipo i y un monómero j en la fase acuosa
$k_{r,i}$	constante de rapidez para la iniciación de una cadena con un monómero i
$k_{re,i,j}$	constante de rapidez para la reiniciación de un radical monomérico i con un monómero j
$k_{re,i,j}^w$	constante de rapidez para la reiniciación de un radical monomérico i con un monómero j en la fase acuosa
k_{re,i,T_i}	constante de rapidez para la reiniciación de un radical ATC con un monómero i
k_{re,i,T_i}^w	constante de rapidez para la reiniciación de un radical ATC con un monómero i en la fase acuosa
$k_{t,i,j}$	constante de rapidez para la terminación total entre los radicales del tipo i y j .
$k_{tc,i,j}$	constante de rapidez para la terminación por combinación entre radicales del tipo i y j
$k_{tc,i,j}^w$	constante de rapidez para la terminación por combinación entre radicales del tipo i y j en la fase acuosa
$k_{td,i,j}$	constante de rapidez para la terminación por desproporción entre radicales del tipo i y j

NOTACIÓN

$k_{td,y}^w$	constante de rapidez para la terminación por desproporción entre radicales del tipo i y j en la fase acuosa
$k_{tr,y}$	constante de rapidez para la transferencia de cadena del radical tipo i al monómero j
$k_{tr,y}^w$	constante de rapidez para la transferencia de cadena del radical tipo i al monómero j en la fase acuosa
$k_{tr,T}$	constante de rapidez para la transferencia de cadena del radical tipo i al ATC
$k_{tr,T}^w$	constante de rapidez para la transferencia de cadena del radical tipo i al ATC en la fase acuosa
$k_{tp,y}$	constante de rapidez para la transferencia de cadena al polímero de las unidades terminales tipo i a las unidades j en la cadena
$k_{\beta 1,i}$	constante de rapidez para la ruptura después de la transferencia intramolecular (mordida hacia atrás) a la unidad i en la cadena
$k_{\beta 1,i}$	constante de rapidez para la ruptura después de la transferencia intermolecular (transferencia de cadena al polímero) a la unidad i en la cadena
L	distancia media de difusión de un radical antes de nuclear una partícula
l	longitud de cadena
M	concentración de micelas
M_j	monómero j
M_{pm}	peso molecular del monómero
m	masa del polímero
m_{di}	coeficiente de partición entre las fases acuosa y partícula para el monómero i
m_m	masa del monómero
m_S	masa total del tensoactivo
m_w	masa del agua
N	número de partículas por unidad de volumen de agua o población total de radicales vivos, G+Q
N_A	número de Avogadro
N_n	número de partículas por volumen de agua con n radicales libres

$N_{n,i}^{l,b}$	función de distribución para los radicales crecientes del tipo i , longitud l , e índice de ramificación b en partículas con n radicales
N_p	número de partículas que contienen n_p radicales
n	número de radicales
\bar{n}	número de radicales por partícula promedio
n_p	número de radicales en una partícula individual
P	masa total de polímero
P_{i-}^l	polímero vivo de longitud l con radicales tipo i presentes en la fase acuosa
Q	radicales secundarios provenientes de las reacciones de mordida hacia atrás o masa total de flujo
q	número de unidades desde el extremo de la cadena en donde ocurre la reacción de "mordida hacia atrás".
R	radicales primarios o constante de los gases
R_i	tasa de entrada de radicales en las partículas
R_p	tasa de polimerización
r	radio de partícula
S	tensoactivo o radicales secundarios provenientes de las reacciones de transferencia al polímero
S_a	tensoactivo adsorbido en las partículas de polímero
S_F	tensoactivo libre (no adsorbido)
S_p	área superficial total de las partículas
T	ATC o temperatura absoluta
T_C	temperatura en grados centígrados
T_K	temperatura en grados Kelvin
t	tiempo
V_A	rapidez de absorción de radicales oligoméricos que entran en las partículas
V_c	rapidez de coagulación (floculación)
V_{fr}	rapidez de formación de radicales primarios (provenientes del iniciador)
V_p	volumen de las partículas

V_{pol}	volumen del polímero
V_w ó V_{aq}	volumen de agua en el reactor
v	volumen de una partícula
W_R	masa total en el reactor
w_i	fracción peso del componente i
w_w	fracción en masa de agua
X	inhibidor
x	conversión másica total
Y_1	componente del sistema redox de iniciación
Y_2	componente del sistema redox de iniciación


Subíndices

aq	fase acuosa
d	gotas
f	alimentación
o	fase orgánica
p	fase partícula
pol	fase polímero
w	agua o fase acuosa

Símbolos griegos

Γ_∞	parámetro en la isoterma de adsorción de Langmuir para el tensoactivo
$\Lambda_S^{G,H}$	momentos integrales sobre la masa del polímero (ec. 21)
$\lambda_S^{G,H}$	momentos del polímero muerto (ec. 17)
μ	rapidez de aumento de volumen de una partícula
$\mu_n^{G,H}$	momentos del polímero vivo (ec. 18)

$\mu_S^{G,H}$	momentos del polímero vivo (ec. 16)
θ_m	fracción en volumen del monómero en las partículas
θ_p	fracción de partículas que contienen n_p radicales
θ_{III}	fracción en volumen del monómero durante el intervalo III
ρ_i	densidad del componente i
σ_3	variable binaria que indica cuando el modelo cuenta ramificaciones trifuncionales
σ_4	variable binaria que indica cuando el modelo cuenta ramificaciones tetrafuncionales
$\Omega_S^{G,H}$	momentos del polímero total (ec. 20)



CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión es una técnica ampliamente usada en la industria. La importancia de esta técnica ha aumentado desde la Segunda Guerra Mundial, principalmente debido a la necesidad de látex con base de agua para su uso en recubrimientos y adhesivos. La polimerización en emulsión resulta una técnica muy atractiva debido a las ventajas que presenta sobre otras técnicas de polimerización por radicales libres, como son el uso de agua en lugar de solventes, la obtención de altos pesos moleculares a altas rapidezces de reacción con distribuciones de tamaño de partícula y de pesos moleculares angostas y fácil control de temperatura.

A pesar del hecho de que estos procesos han sido estudiados por más de 50 años, aún existen aspectos que no están completamente entendidos debido a la complejidad de estos sistemas. A lo largo del desarrollo de esta técnica se han propuesto muchos modelos para explicar fenómenos o sistemas específicos, pero muy pocos de ellos lo hacen de una forma general y funcional para el diseño y análisis conceptual de los procesos de polimerización en emulsión.

Saldivar et al. [1], desarrollaron un modelo detallado que intenta cubrir muchos de los requerimientos de las aplicaciones ingenieriles y que incluye el conocimiento adquirido anteriormente sobre estos sistemas. Dicho modelo fue incluido en el programa de simulación llamado Polyred, desarrollado por el equipo de investigación en polímeros de la Universidad de Wisconsin. Dicho programa es usado como un auxiliar en el análisis y diseño de sistemas de polimerización y puede ser muy útil en el análisis y diseño de sistemas de polimerización en emulsión. Sin embargo, los parámetros usados en el modelo para polimerizaciones a diferentes condiciones deben ser estimados antes de ser usados en problemas reales.

La validación sistemática de los modelos con experimentos es necesaria para tener confianza en su poder predictivo.

1.1. Objetivo.

El presente trabajo consiste en encontrar los parámetros desconocidos del modelo mencionado usando los siguientes sistemas de copolimerización de estireno.

1. Metacrilato de metilo / Estireno,
2. Acrilato de butilo / Estireno,
3. Butadieno / Estireno, y
4. Ácido acrílico / Estireno.

El objetivo es contrastar la teoría, representada por el modelo matemático, contra los resultados experimentales (obtenidos por Araujo [2] en la Universidad de Wisconsin) y definir en qué puntos la teoría y los modelos deben enriquecerse para explicar mejor los resultados experimentales.

Las metas de este trabajo son las siguientes:

- Estudiar la teoría de polimerización en emulsión así como su modelamiento matemático.
- Estudiar la literatura existente sobre los sistemas de copolímeros estirénicos estudiados experimentalmente.
- Correr simulaciones en Polyred de los sistemas de copolimerización en emulsión de estireno, y encontrar los parámetros desconocidos o inciertos para dichos sistemas que permitan representar lo más aproximadamente posible los datos experimentales.
- Analizar los resultados predichos por el modelo contra los resultados experimentales y discutir.
- Proponer sugerencias para enriquecer el modelo y concluir.

1.2. Antecedentes.

A continuación se presenta una revisión de modelos previos para polimerización en emulsión. Esta revisión no será muy exhaustiva debido a que existe una gran cantidad de documentos relacionados con el modelamiento de la polimerización en emulsión. Además la revisión se enfocará en los modelos de copolimerización en emulsión, de los cuales no existen muchos trabajos publicados.

1.2.1. Clasificación de los modelos.

Los modelos pueden clasificarse de acuerdo al nivel de complejidad con que fueron desarrollados. Los mas detallados generalmente describen variables cinéticas, conversión y composición del copolimero, así como distribuciones de tamaño de partícula (DTP) y distribuciones de pesos moleculares (DPM). Estos modelos están, por lo regular, basados en ecuaciones de balance poblacional (EBP's)[1]. Y en el otro extremo se tienen los modelos que describen variables cinéticas, conversión y composición del copolímero, pero sin considerar las DTP o describiendo sólo un tamaño de partícula promedio.

Los modelos EBP's detallados que describen la DTP completa pueden ser clasificados en términos de la coordenada continua interna. Esto es importante si el modelo se va a aplicar para la simulación de diagramas de flujo de proceso. Existen dos tipos de coordenadas internas continuas usadas para describir la DTP : Tiempo de nacimiento de partícula (o edad) y tamaño de partícula (radio de partícula, volumen o masa).

1.2.2. Modelos de homopolimerización.

Es importante hacer una revisión a la literatura de homopolimerización en emulsión ya que la mayoría de los conceptos aplicables a la homopolimerización pueden extrapolarse al caso multimonomero. Min y Ray [3], así como Penlidis, Mc Gregor y Hamielec [4] hicieron una revisión del modelo general. Los modelos de DPM fueron revisados por Lichti, Gilbert y Napper [5], quienes propusieron un modelo para DPM. Lee y Mallinson [6] presentaron un modelo que incluyó una cinética compleja sin tomar en cuenta la dependencia del tamaño de partícula para la polimerización en emulsión acetato de vinilo en reactores de tanque continuo agitado (RTCA's) en estado estacionario. Storti et al.[7] propusieron un modelo basado en las cadenas de Markov, y otro basado en aproximaciones probabilísticas fue propuesto por Gianneti, Storti y Morbidelli [8]. Más recientemente Tobita, Yakada y Nomura [9,10] presentaron una nueva aproximación probabilística usando una simulación Monte Carlo en la cual la longitud de cada molécula de polímero es calculada usando probabilidades para la longitud de la cadena completa y no para la conexión de cada molécula de monómero.

Los primeros modelos de DTP basados en aproximaciones de balance poblacional , con la edad y el volumen de las partículas como coordenadas internas , fueron propuestos por Stevens y Funderburk [11], Thompson y Stevens [12], Lichti, Gilbert, y Napper [13], Kirillov y Ray [14], y Kiparissides, McGregor, y Hamielec [15]. DeGraff y Poehlein [16] propusieron un modelo basado en la distribución del tiempo de

residencia (DTR) de RTCA's (reactores de tanque continuos agitados). Los modelos de DTP fueron revisados por Lichti et al. [5] y Rawlings [17], y Giannetti[18] hizo una revisión más recientemente. Los balances poblacionales (EBPs) son reconocidos como la técnica apropiada para modelar la DTP. El primer modelo que incluye estos balances detallados para la evolución de DTP y DPM es el modelo de homopolimerización en emulsión publicado por Min y Ray [3].

1.2.3. Modelos de copolimerización.

En la Tabla 1.1, adaptada de [1], se muestra una lista de modelos publicados para copolimerización en emulsión y algunas características asociadas a éstos. Los modelos marcados en la columna "Cinética" predicen la composición del copolímero, posiblemente los perfiles de tiempo para la conversión, y los promedios para la distribución de longitud de secuencia (DLS) o la distribución de composición de copolímero (DCC).

Autores	Propiedades modeladas				Verificación experimental		
	Cinética	DPM	DTP	Tamaño promedio	Batch	Semi-Batch	CSTR
Arzamendi et al. [19]	■	■		■	■	■	
Ballard et al. [23]	■						
Chen y Wu [45]			■				
Dougherty [54, 55]	■	■	■		■		
Forcada y Asua [31]	■						
Forcada y Asua [43, 44]	■			■			
Haskell y Settlage [20]	■						
Gevorkova et al. [21, 22]	■						
Giannetti et al. [38]	■	■					
Giannetti [46]	■		■				
Guillot [27-30]	■				■		
Hamielec et al. [50-52]	■	■	■		■		
Lin et al. [35]	■	■			■		
Noel et al. [33]	■				■		
Nomura et al. [24-26]	■			■	■		
Nomura y Fujita [36]	■	■					
Omi et al. [37]	■	■			■	■	
Poehlein et al. [48, 49]	■		■				■
Quarderer y Katti [56]	■	■	■				
Richards et al [55]	■		■		■		■
Storti et al. [34, 47]	■		■		■		
Storti et al. [7, 39, 40]		■					■
Urrutabizkaia et al. [32]	■			■	■	■	
van Doremale et al. [41, 42]	■	■			■		

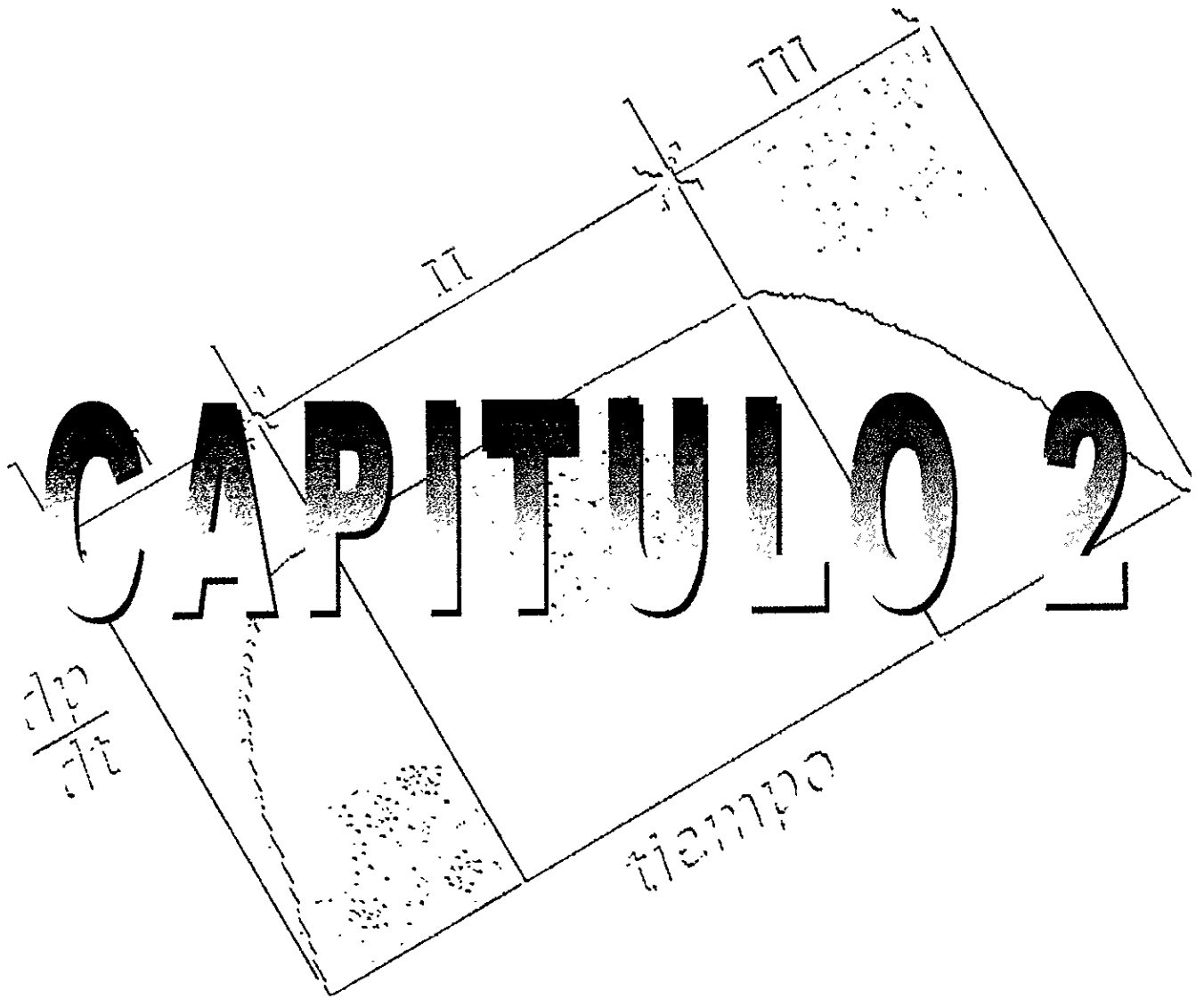
Tabla 1.1 Modelos de Copolimerización en Emulsión.

La mayoría de los modelos de la Tabla 1.1 han sido probados con datos experimentales pero sólo para un limitado número de reactores y operaciones, muy pocos de ellos son de una naturaleza general, y ninguno de ellos ha usado una verdadera aproximación de balance poblacional para dar un cálculo detallado

de las complejas relaciones dinámicas que se presentan en los reactores de copolimerización en emulsión. Saldivar et al. [1] hacen una descripción más detallada de estos modelos.

Hasta el momento no es posible aún obtener un modelo predictivo real. Existen aspectos específicos que aún no están completamente entendidos como son los mecanismos de nucleación, la entrada y desorción de radicales desde las partículas, y el efecto gel. Además el modelado correcto de la compleja evolución de la *Distribución de Pesos Moleculares (DPM)*, incluyendo la distribución de ramificaciones y la formación de gel, es aún un tema parcialmente entendido.

Además los efectos de la DTP en la DPM, los cuales son importantes en algunos sistemas como los reactores de tanque continuo agitado con DTP's anchas, no han sido incluidos en los modelos de polimerización en emulsión. Es necesario un balance poblacional completo para explorar estos efectos.



CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

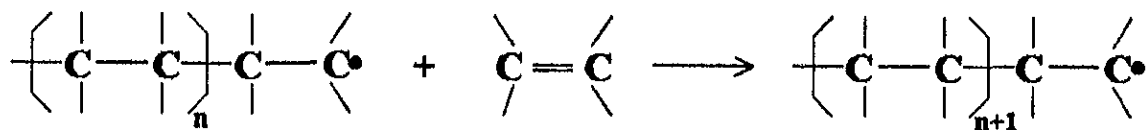
2.1. Polimerización en Emulsión.

En esta sección se presenta una descripción general de la polimerización en emulsión seguida por el esquema cinético del proceso. Además se discutirán los principales factores que afectan la rapidez de polimerización y el tamaño de partícula.

2.1.1. Descripción general del proceso.

La polimerización en emulsión es una técnica muy importante para la producción de polímeros de uso (commodities) como es el caso de los polímeros de ingeniería o especialidades. Muchos hules sintéticos y plásticos estructurales son hechos a partir de látex coagulados o secados por aspersión. Los polímeros en emulsión son la base de pinturas acuosas, adhesivos o acabados para textiles, papel o piel.

Esta tecnología de látex ha llegado a ser un complejo arte empírico. Pequeñas modificaciones en la formulación o en el método de síntesis pueden provocar cambios comercialmente significativos en los productos finales obtenidos. La formulación más simple para una polimerización en emulsión consiste de agua, tensoactivo (jabón), un monómero insoluble en agua (p.e. estireno) y un iniciador soluble en agua (p.e. persulfato de potasio). El sistema es agitado para formar una emulsión, posteriormente es calentado para producir radicales libres por descomposición térmica del iniciador y así comienza la polimerización por radicales libres. A continuación se representa esquemáticamente la reacción de propagación que se da una vez que se han generado los radicales libres.



El resultado final del proceso de polimerización es un látex formado por partículas de polímero, cada una con muchas cadenas poliméricas. Las partículas de polímero constituyen una fase dispersa (o discreta) dentro de una fase continua acuosa. Las partículas forman un coloide, estabilizado contra la coalescencia por el tensoactivo. El látex puede ser usado directamente (p.e. como en adhesivos o en recubrimientos) o, para otras aplicaciones, el polímero puede ser extraído.

La polimerización por emulsión ofrece ventajas únicas sobre otros procesos de radicales libres. Es posible obtener altos pesos moleculares a altas tasas de reacción. La viscosidad del látex es baja e independiente del peso molecular. Además el agua resulta un medio ideal de transferencia de calor durante la reacción. Los polímeros látex pueden ser drenados sin peligro de fuego o contaminación del aire. Si la temperatura de transición vítrea es menor que la temperatura de secado, los látex pueden ser drenados en superficies como películas coherentes. Una desventaja que presentan los polímeros de látex es que usualmente contienen componentes residuales como tensoactivos y productos de la descomposición del iniciador. Sin embargo una formulación apropiada a menudo minimiza los efectos indeseables de estas impurezas.

2.1.2. Numero de partículas y tamaños de partícula promedios.

Una diferencia importante entre la polimerización en emulsión y la polimerización homogénea por radicales libres es que la primera produce un sistema de dos fases con pequeñas partículas dispersa en agua mientras que la polimerización en solución y la polimerización en masa normalmente producen productos en una sola fase. Para una descripción adecuada de cualquier polimerización por radicales libres deben ser especificados los procesos de iniciación, propagación y terminación. Para polimerización en emulsión el mecanismo adicional de formación de partícula debe ser incluido en la teoría.

El número de partículas por unidad de volumen de agua, N , juega un papel importante en la teoría. Este valor no es determinado directamente por experimentación pero es calculado a partir del radio de partícula promedio (cúbico), r , calculado experimentalmente, la relación en peso de monómero/agua, y la densidad del polímero ℓ_p , por la ecuación 1.

$$N = \frac{(\ell_{\text{agua}} / \ell_p)(m_m / m_w)(3 / 4\pi)}{r^3} \quad (1)$$

Cualquier tamaño de partícula promedio puede ser determinado a partir de micrografías electrónicas, pero el promedio en número es el más reportado.

2.1.3. Los tres intervalos de la polimerización en emulsión.

En general el proceso de polimerización en emulsión puede ser dividido en tres intervalos (en una reacción por lotes). El intervalo I ocurre al inicio de la reacción en cuanto se introduce el iniciador al sistema y éste es descompuesto térmicamente en radicales los cuales son capturados por las micelas. Las partículas de látex se forman en esta etapa y comienzan a crecer en presencia de las gotas de monomero y , normalmente, de tensoactivo. La rapidez de reacción aumenta rápidamente en esta etapa (esto puede apreciarse en la figura 2.1), y el sistema presenta una viscosidad baja, correspondiente a una solución micelar de jabón.

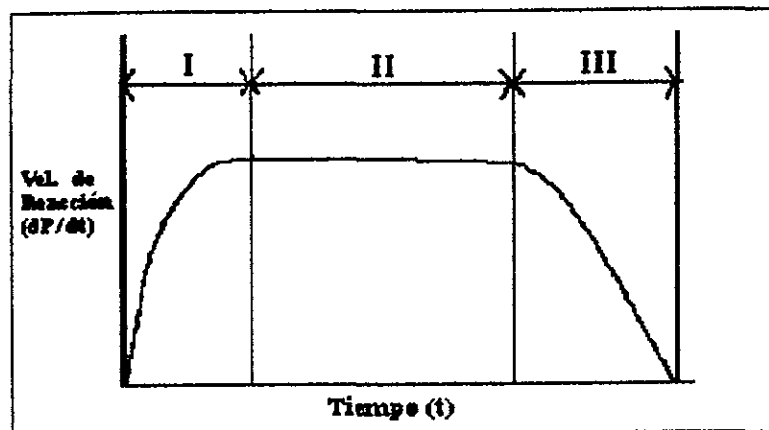


Fig. 2.1 Presentación esquemática de la variación de la velocidad de reacción con el tiempo en los intervalos I, II, y III.

El intervalo II ocurre una vez que la nucleación ha cesado, esto es cuando se han formado todas las partículas que habrá durante el resto del proceso. Las partículas comienzan a crecer en presencia de las gotas de monómero, las cuales alimentan a las partículas manteniendo la concentración de monómero constante

dentro de las partículas (es importante puntualizar que la polimerización se lleva a cabo dentro de las partículas). Durante esta etapa la rapidez de reacción permanece constante o decrece muy ligeramente. Se observa un aumento significativo en la viscosidad debido a la desaparición del jabón micelar.

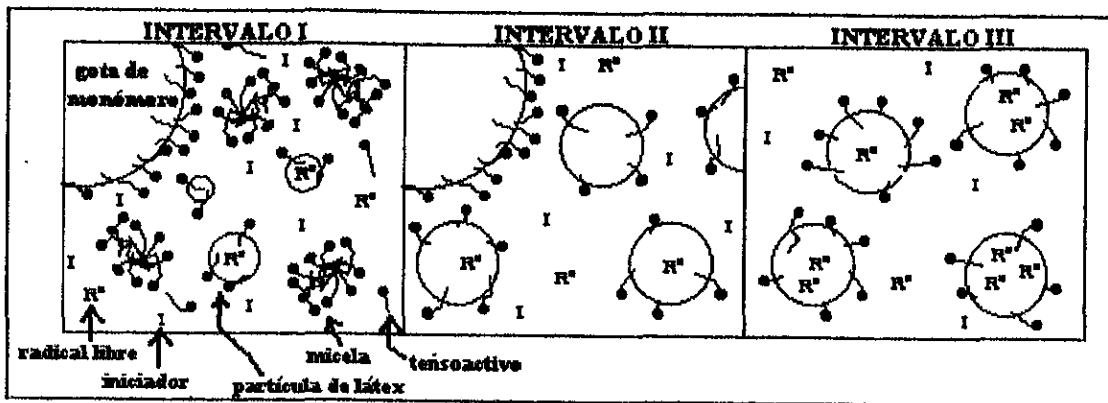


Fig. 2.2 Los tres intervalos de la polimerización en emulsión.

El intervalo III comienza cuando las gotas de monómero se agotan; este cambio puede verse a simple vista cuando la fase dispersa de monómero desaparece. A partir de este momento la polimerización se lleva a cabo usando el monómero residual de las partículas. La tasa de reacción decrece hasta hacerse igual a cero debido al decremento en la cantidad de monómero y al posible efecto gel.

Intervalo	Rango de % de conversión típica	Micelas	Gotas de monómero	Número de Partículas	Tamaño de partículas	Concentración de monómero dentro de las partículas
I	0-10	Presentes	Presentes	Crece	Crece	Periodo de nucleación
II	10-40	Ausentes	Presentes	Constante	Crece	Constante
III	40-100	Ausentes	Ausentes	Constante	Aprox. Constante	Decrece

Tabla 2.1 Detalles cualitativos de los tres intervalos de la polimerización en emulsión (Tabla adaptada de Gilbert [57]).

En general se acepta que, en los sistemas de polimerización en emulsión, casi todo el polímero es formado dentro de las partículas de látex. Lo anterior se cumple para reactores operando (al menos por un periodo de la reacción) por encima de la concentración micelar crítica (CMC) del tensoactivo, en los cuales la nucleación micelar es predominante. En este mecanismo de nucleación, los radicales libres de la fase acuosa entran a las micelas que contienen monómero y comienza la polimerización dentro de éstas, las cuales a partir de este punto son consideradas como *partículas*. Más adelante se explica el proceso con más detalle.

Cuando el tensoactivo se encuentra por debajo de su CMC, el principal mecanismo de nucleación es la llamada nucleación homogénea. En este caso los radicales libres crecen en la fase acuosa hasta que alcanzan una longitud crítica, momento en el cual precipitan, 'nucleando' partículas. En este caso, dado que el tensoactivo se encuentra en muy bajas concentraciones o no existe en el sistema, la coalescencia de partículas se vuelve importante.

2.1.4. Hinchamiento de saturación y concentración de monómero en las partículas de látex.

Si el monómero es buen solvente del polímero, la energía libre de mezclado favorece la absorción. Pero este efecto es contrarrestado por el cambio de energía libre interfacial del sistema debido al incremento del área superficial de las partículas que se hinchan. Por lo tanto se llega a un hinchamiento de saturación donde ambas energías libres se equilibran.

En los intervalos I y II existe una fase de monómero separado, la cual alimenta a las partículas para que se lleve a cabo la polimerización dentro de éstas. En estas dos etapas la concentración del monómero es determinada por la termodinámica de hinchamiento de saturación. Cuando la concentración del monómero en algún lugar de la partícula de látex disminuye por conversión a polímero, este lugar es inmediatamente hinchado por monómero de las gotas. Por lo tanto se deduce que la difusión del monómero no es el paso controlante de rapidez durante la polimerización por emulsión, ya que las velocidades de difusión son bastante mayores que las de propagación.

Durante los intervalos II y III el número de partículas presentes en el sistema permanece constante, pero en el intervalo III las gotas de monómero desaparecen. La conversión fraccional C es, por definición, igual a la fracción en peso de polímero en las partículas de látex; y la fracción en volumen de monómero, θ_{III} , se calcula a partir de esta conversión fraccional, y las densidades del monómero, ℓ_m , y del polímero, ℓ_p .

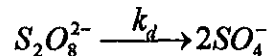
$$\theta_{III} = \frac{1-C}{1-C[1-(\ell_m/\ell_p)]} \quad (2)$$

2.1.5. Descripción del proceso de polimerización en emulsión y teoría cinética.

A continuación se presenta una descripción mecanística a escala molecular del proceso de polimerización en emulsión para un homopolímero. El sistema comprende un monómero, agua, un iniciador y tensoactivo (a una concentración por encima de la CMC). Se aplica una agitación y el monómero y el tensoactivo forman una emulsión en donde las gotas están polidispersas y de un tamaño del orden de micras.

a) Mecanismo de iniciación.

Todos los radicales son formados en la fase acuosa, por ejemplo, por descomposición térmica de los iones de persulfato para dar radicales aniónicos sulfato:



La solubilidad del monómero en agua es, por lo general, muy baja. Los radicales iónicos sulfato iniciarán la polimerización (propagación) en la fase acuosa con las pocas unidades de monómero que se encuentran disueltas en la fase acuosa formando así radicales oligoméricos, los cuales no pueden permanecer disueltos en esta fase. Éstos precipitarán o entrarán en las fases que contiene monómero (gotas, partículas y micelas). Se asume que la vida media del iniciador es mucho más larga que la duración del experimento así que la rapidez de formación de radicales es constante. Esta rapidez es expresada por el término V_{fr} , el número de radicales formado por centímetro cúbico de agua por segundo. Su valor es calculable a partir del número de Avogadro N_A , la constante de rapidez de descomposición k_d , la concentración del iniciador $[I]$, y la eficiencia del iniciador f en una descomposición térmica:

$$V_{fr} = 2N_A f k_d [I] \quad (3)$$

La propagación en fase acuosa de oligómeros les permite alcanzar un grado de polimerización en el cual las especies llegan a ser superficialmente activas. Las especies resultantes se vuelven partículas, ya sea introduciéndose a una micela ya existente o formando una nueva partícula por agregación con moléculas de

tensoactivo en la fase acuosa (las micelas son entidades dinámicas y una molécula individual de tensoactivo podría residir solo por 10^{-6} seg en una micela particular).

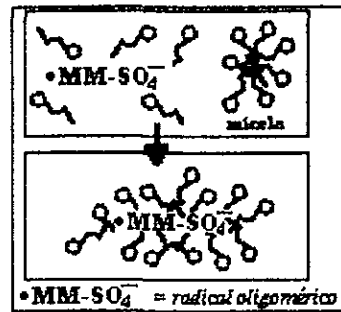


Fig. 2.3 Formación de partículas (Nucleación). Los radicales oligoméricos se agregan con las moléculas de tensoactivo, las cuales se encuentran en forma de micelas, en la fase acuosa para formar las partículas.

b) Mecanismo de propagación.

Una vez encerrado en la micela, donde la concentración de monómero es mucho mayor que en la fase acuosa, el radical oligomérico se propaga rápidamente.

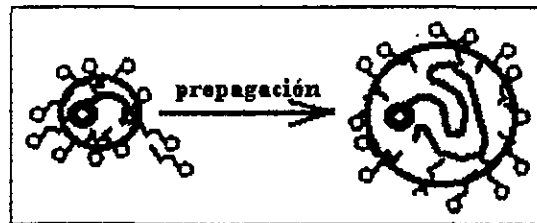


Fig. 2.4 Propagación dentro de las micelas.

La micela ahora contiene una larga cadena de polímero; y esto es, por definición, una partícula de látex. La propagación en la fase acuosa es despreciable comparada con la que tiene lugar en la fase orgánica. Consecuentemente se asume que el único lugar de polimerización será la partícula de látex.

Durante el intervalo I se lleva a cabo la formación de partículas. La distribución de tamaño de partícula resulta ser ancha en esta etapa, debido a que las partículas que se formaron primero son más grandes que las nuevas partículas, ya que estas últimas comenzaron a crecer después que las primeras. Después de que ha terminado la formación de partículas, esto es en el intervalo II, las partículas son hinchadas con monómero el cual es convertido a polímero siendo reemplazado por medio de la migración de monómeros desde las gotas hasta las partículas.

Durante los intervalos I y II la concentración de monómero en las partículas es aproximadamente constante pero el volumen de las partículas crece. Cada partícula es un minúsculo reactor, conteniendo un promedio de \bar{n} radicales y monómeros con una fracción θ_m en volumen. La tasa de conversión se describe a continuación en términos de las dos cantidades anteriores así como del volumen del polímero V_{pol} y el número de partículas por unidad de volumen de agua N como variables. Los otros parámetros son la constante de propagación k_p , el número de Avogadro N_A , y las densidades del monómero y del polímero, ℓ_m y ℓ_p .

$$\frac{dV_{pol}}{dt} = \frac{(k_p)}{(N_A)} \left(\frac{\ell_m}{\ell_p} \right) N \theta_m \bar{n} \quad (4)$$

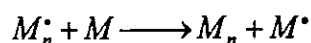
Evidentemente, si N , \bar{n} , y θ_m son constantes, la relación de tiempo-conversión sería lineal. Sin embargo, N varía en el intervalo I, y \bar{n} puede ser sujeto a variación durante la reacción.

	40°C	50°C	60°C
Constante de rapidez de propagación $K_p \times 10^5, \text{ cm}^3/\text{mol-s}$			
Estireno	0.83	1.24	1.76
MAM	1.95	2.7	3.6
Constante de rapidez de aumento de volumen $K \times 10^{20}, \text{ cm}^3/\text{s}$			
Estireno	4.2	6.3	8.84
MAM	16.4	22.8	30.8
Tasa de formación de radicales por segundo en 1cc de solución acuosa de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ al 1%, $V_{fr} \times 10^{-13}$	1.14	5.8	26.5

Tabla 2.2 Parámetros característicos de la polimerización de MAM y Estireno usando persulfato de potasio como iniciador (Tabla tomada de Gardon [58]).

Por otro lado, una partícula recientemente formada puede contener inicialmente sólo un radical. En la teoría de la nucleación de partícula la rapidez de aumento de volumen de una partícula juega un papel importante. Esta puede ser expresada por un nuevo parámetro, la constante de rapidez de aumento de volumen K . Algunos parámetros independientes que describen los pasos de propagación son mostrados en la tabla 2.2.

Conforme el macroradical continúa propagándose, eventualmente, la actividad del radical puede sufrir una transferencia al monómero.



El radical monomérico puede o continuar propagándose o difundirse fuera de la partícula y escapar a la fase acuosa.

c) Mecanismo de terminación.

1. Toda la terminación dentro de las partículas.

En este primer caso se considera que todos los radicales son irreversiblemente capturados por la fase que contiene monómero. Un radical que entra a una partícula puede o comenzar o terminar el crecimiento de una cadena de polímero. Si la partícula ya contiene un radical creciente, la terminación se da extremadamente rápido: "terminación instantánea". Pero, por otro lado, si la partícula no contiene cadena creciente (p.e. si la terminación instantánea acaba de ocurrir), entonces el resultado es una nueva cadena creciente.

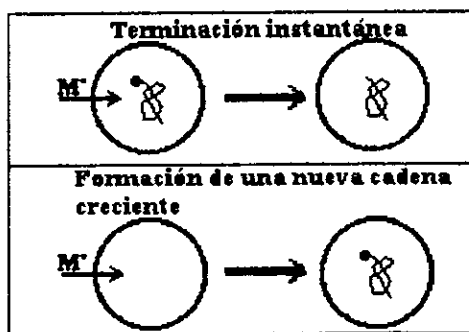


Fig. 2.5 Efectos de la entrada de un radical de la fase acuosa a una partícula

El resultado total del proceso de entrada, transferencia y salida es que la partícula eventualmente contiene un gran número de cadenas muertas (tal vez 100) y con el tiempo habrá crecido hasta obtener un radio de 50 nm. El peso molecular de estas cadenas es alto: del orden de 10^6 . Hasta este momento las partículas han crecido en presencia de gotas de monómero. Ninguna partícula contiene más de una cadena creciente y el número promedio de radicales por partícula \bar{N} es menor a $\frac{1}{2}$.

Eventualmente cuando el monómero en las gotas desaparece, el único monómero en el sistema se encuentra en las partículas (intervalo III). Conforme la propagación continúa, el monómero es consumido y la fracción en peso del polímero en las partículas crece. La viscosidad dentro de las partículas se incrementa y por lo tanto la tasa de terminación decrece. Además al aumentar la viscosidad dentro de la partícula se vuelve menos probable el escape por difusión de radicales monoméricos. El resultado total es que una partícula puede contener más de una cadena creciente.



Fig. 2.6 Existencia de más de un radical en la partícula debido al agotamiento de monómero en las gotas

La terminación ahora se lleva a cabo entre dos radicales residentes en la misma partícula. El coeficiente de rapidez para esta terminación depende de la longitud de las cadenas crecientes. Las cadenas pequeñas tienen más movilidad y terminan más rápido. Las cadenas relativamente pequeñas son las responsables de la mayor parte de la terminación debido a la transferencia de cadena y a la entrada de radicales.

Conforme es consumido el monómero residual en la partícula, la tasa de terminación decrece, y el número de radicales por partícula se incrementa. Esto lleva a un incremento en la tasa de polimerización: el "efecto Trommsdorf" o "efecto gel". Cabe señalar que el "efecto gel" está presente, aunque en menor grado, desde el comienzo de la propagación, ya que al comenzar a crecer las cadenas de polímero, la viscosidad se incrementa considerablemente.

A muy altas conversiones, el sistema se vuelve vítreo. El coeficiente de rapidez de propagación disminuye, debido a que la rapidez a la cual la molécula del monómero puede difundirse al final de una

cadena creciente llega a ser la rapidez determinante. La tasa de polimerización es ahora muy lenta tanto por agotamiento del monómero como por el decremento del coeficiente de rapidez de propagación.

Eventualmente, prácticamente todo el monómero es consumido, y la polimerización ha cesado. La distribución del tamaño de partícula es relativamente monodispersa, si se compara con la distribución de peso molecular. El peso molecular promedio es del orden de 10^6 , con una alta distribución de longitud de cadena (distribución de peso molecular). Ahora se tiene un látex estabilizado por tensoactivo, a partir del cual es posible obtener polímero por separación de la fase acuosa.

Revisando la cinética de la terminación observamos que la tasa de terminación está influenciada por la constante de rapidez k_t . Se sabe que esta constante es muy sensible a la viscosidad del medio de reacción, y su valor para medios muy viscosos dentro de partículas de látex hinchado es mucho menor que en polimerización homogénea a bajas conversiones. El valor de k_t no varía durante los intervalos I y II, por que aquí θ_m y, consecuentemente, la viscosidad en el lugar de reacción son constantes. En el intervalo III, k_t decrece al crecer la conversión debido al "efecto gel" que ya se explicó anteriormente. Para calcular el valor del número promedio de radicales por partícula, \bar{N} , es conveniente comenzar con la definición de k_t . Para polimerización homogénea la variación de la concentración de radicales $[R]$ con el tiempo está dada por:

$$\frac{d[R]}{dt} = 2fk_d[I] - k_t[R]^2 \quad (5)$$

Transformando la anterior ecuación para aplicarla a la polimerización en emulsión, se tiene, en lugar de $[R]$, el número de radicales en una partícula individual, n_p . También se hace una corrección considerando que cada radical puede reaccionar solo con (n_p-1) radicales. Consecuentemente, la tasa de terminación es proporcional a $n_p(n_p-1)$ y no a n_p^2 .

$$\frac{dn_p}{dt} = \frac{V_{fr}}{N} - \left[\frac{k_t(1-\theta_m)N}{V_{pol}NA} \right] n_p(n_p-1) \quad (6)$$

Los cambios en número de radicales en una partícula que contiene n_p radicales debidos a la absorción de radicales o a la terminación son definidos por la ecuación (6). Una partícula con q radicales es formada cuando una partícula con $(n_p - 1)$ radicales absorbe un radical y cuando un evento de terminación tiene lugar en una partícula con $(n_p - 2)$ radicales. Es conveniente definir, el número de partículas que contienen n_p radicales, N_p , como $\sum N_p = N$. De esta forma es posible calcular el número de radicales por partícula promedio, \bar{n} , con la ecuación (7), la cual es válida por definición. En esta ecuación θ_p es la fracción de partículas que contienen n_p radicales.

$$\bar{n} = \left(\frac{1}{N}\right) \sum n_p N_p = \sum n_p \theta_p = \theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + 4\theta_4 + \dots \quad (7)$$

2. Terminación de cadenas por desorción de radicales.

Si existiera transferencia de radicales de la superficie de la partícula hacia la fase acuosa o si los radicales oligoméricos pudieran escapar a la fase acuosa, la cinética de polimerización en emulsión sería fundamentalmente afectada (la desorción de radicales no es muy importante para algunos monómeros como estireno o MAM pero si lo es para otros monómeros como acetato de vinilo o cloruro de vinilo). El tensoactivo podría también afectar este fenómeno dado que los tensoactivos no iónicos son, en general, buenos agentes de transferencia de cadena. Smith y Ewart introdujeron una constante, k_o , para describir este proceso. La tasa de desorción de radicales por partícula es proporcional al producto de la superficie de la partícula y la concentración de radicales en la partícula; la constante de proporcionalidad es k_o . La concentración de radicales en una partícula individual es n_p dividida por el volumen de la partícula, $V_{pol} / [N(1 - \theta_m)]$. La superficie de partícula promedio es por definición $[3V_{pol} / N(1 - \theta_m)]^{2/3} (4\pi)^{1/3}$. En ausencia de terminación intrapartícula la variación de radicales con el tiempo es descrita por:

$$\frac{dn_p}{dt} = \frac{V_f}{N} - 4.83k_o n_p \left[\frac{N(1 - \theta_m)}{V_{pol}} \right]^{1/3} \quad (8)$$

2.2. Modelo Matemático.

En la sección 1.2. se concluye que un modelo basado en un balance poblacional completo es necesario para tener una descripción rigurosa y detallada de la copolimerización en emulsión. Este modelo fue descrito en detalle por Saldivar et al. [1], pero aquí solo se discutirán los aspectos claves de dicho modelo.

2.2.1. Consideraciones generales y esquema cinético.

El núcleo del modelo es la descripción de la distribución del tamaño de partícula. Las principales suposiciones utilizadas para el modelo son las siguientes:

- La distribución de tamaños de partícula (DTP) es independiente del peso molecular (DPM). Por otro lado, la DPM depende de la DTP.
- Fue implementado un esquema cinético de radicales libres completo basado en uno propuesto por Arriola [59]. En la tabla 2.3 se presenta el esquema cinético detallado.
- Se asume que la partición de los monómeros en las diferentes fases (partículas, fase acuosa y gotas de monómero) alcanza instantáneamente el equilibrio termodinámico. Además, la concentración de monómeros en las partículas se supone independiente del tamaño de partícula.
- Se utiliza una aproximación de pseudo-homopolímero en la fase acuosa y en la fase partícula (Storti et al. [34]). Lo anterior significa que el copolímero puede ser tratado como homopolímero considerando así constantes cinéticas promedio.
- Se asume un mezclado perfecto de la mezcla de reacción.

El esquema cinético propuesto por Arriola fue adaptado para el caso de emulsión. A continuación se presenta el esquema cinético modificado. El mismo símbolo es usado para denotar cada tipo de radical así como su respectiva cantidad o función de distribución. De esta forma, $N_{n,i}^{l,b}(m,t)$ representa a los radicales crecientes del tipo i , longitud l , e índice de ramificación b presentes en las partículas de polímero de masa m con n radicales al tiempo t . De forma similar, $D_n^{l,b}(m,t)$ representa las cadenas de polímero muerto de longitud l e índice de ramificación b presentes en partículas de polímero de masa m con n radicales al tiempo t . Los argumentos m y t a veces se suprimen en posteriores referencias a estas cantidades. El subíndice w es

<i>Mecanismo</i>	<i>Cinética</i>
Fase Acuosa	
Iniciación Térmica	$I_w \xrightarrow{f k_d} 2R_w$
Iniciación Redox	$I_w + Y_1^r \xrightarrow{k_{d1}} R_w + Y_1^0 + \text{productos}$ $Y_1^0 + Y_2 \xrightarrow{k_{d2}} Y_1^r + \text{productos}$
Propagación	$R_w + M_{i_w} \xrightarrow{k_{r1}} P_{i_w}^l$ $P_{i_w}^l + M_{j_w} \xrightarrow{k_{p,ij}^w} P_{j_w}^{l+1}$ $l = 1, \dots, cr - 1$
Transferencia de cadena al monómero	$P_{i_w}^l + M_{j_w} \xrightarrow{k_{tr,ij}^w} D_w^l + P_{j_w}^0$ $l = 1, \dots, cr - 1$
Transferencia de cadena al agente de transferencia de cadena (ATC)	$P_{i_w}^l + T_w \xrightarrow{k_{tr,it}^w} D_w^l + P_{T_w}^0$ $l = 1, \dots, cr - 1$
Reiniciación del radical monomérico	$P_{j_w}^0 + M_{i_w} \xrightarrow{k_{re,ij}^w} P_{i_w}^l$
Reiniciación del radical ATC	$P_{T_w}^0 + M_{j_w} \xrightarrow{k_{re,Tj}^w} P_{j_w}^l$
Terminación por combinación	$P_{i_w}^l + P_{j_w}^m \xrightarrow[k_{tc,ij}^w]{} D_w^{l+m}$ $l = 0, \dots, cr - 1$
Terminación por desproporción	$P_{i_w}^l + P_{j_w}^m \xrightarrow[k_{td,ij}^w]{} D_w^l + D_w^m$ $l = 0, \dots, cr - 1$
Terminación por inhibición	$P_{i_w}^l + X_w \xrightarrow{k_{inh}^w} D_w^l$ $R_w + X_w \xrightarrow{k_{inh}^w} D_w^0$ $l = 0, \dots, cr - 1$

Tabla 2.3 Esquema cinético para la copolimerización en emulsión. (1ra parte: fase acuosa)

Mecanismo	Cinética
Fase Partícula	
Propagación hacia adelante y reversible	$N_{n,i}^{l,b} + M_{j_p} \xrightarrow{k_{p,y}} N_{n,j}^{l+1,b}$ $N_{n,i}^{l,b} + M_{j_p} \xleftarrow{k_{p,y}^r} N_{n,j}^{l+1,b}$
Terminación por combinación	$N_{n,i}^{l,b} + N_{n,j}^{h,c} \xrightarrow{k_{ic,y}} D_{n-2}^{l+h,b+c}$
Terminación por desproporción	$N_{n,i}^{l,b} + N_{n,j}^{h,c} \xrightarrow{k_{id,y}} D_{n-2}^{l,b} + D_{n-2}^{h,c}$
Terminación por inhibición	$N_{n,j}^{l,b} + X_p \xrightarrow{k_{inh_p}^i} D_{n-1}^{l,b}$
Transferencia de cadena al monómero	$N_{n,i}^{l,b} + M_j \xrightarrow{k_{tr,y}} D_n^{l,b} + N_{n,j}^{0,0}$
Transferencia de cadena al agente de transferencia de cadena (ATC)	$N_{n,i}^{l,b} + T \xrightarrow{k_{tr,T}} D_n^{l,b} + N_{n,T}^{0,0}$
Reiniciación del radical monomérico	$N_{n,j}^{0,0} + M_i \xrightarrow{k_{re,y}} N_{n,i}^{1,0}$
Reiniciación del radical ATC	$N_{n,T}^{0,0} + M_i \xrightarrow{k_{re,Ti}} N_{n,i}^{1,0}$
Mordida hacia atrás (transferencia intramolecular)	$G_{n,j}^{l,b} \xrightarrow{k_{b,y}} Q_{n,j}^{l,b}$
Ruptura después de la transferencia intramolecular	$Q_{n,i}^{l,b} \xrightarrow{k_{\beta 1,i}} D_n^{l-q,b} + N_{n,i}^{q,0}$
Transferencia al polímero (transferencia intermolecular)	$N_{n,i}^{l,b} + D_n^{h,c} \xrightarrow{k_{tp,y}} D_n^{l,b} + S_{n,j}^{h,c+\sigma_3}$
Ruptura después de la transferencia intermolecular	$S_{n,i}^{l,b+\sigma_3} \xrightarrow{k_{\beta 2,i}} D_n^{u,v} + N_{n,i}^{l-u,b-v}$ $u = 1, \dots, l-1 \quad v = 0, \dots, b$
Polimerización por doble ligadura terminal	$N_{n,i}^{l,b} + D_n^{m,e} \xrightarrow{d_j k_{db,y}} N_{n,j}^{l+m,b+e+\sigma_3}$
Polimerización por doble ligadura interna	$N_{n,i}^{l,b} + D_n^{m,e} \xrightarrow{k_{idb,y}} N_{n,j}^{l+m,b+e+\sigma_4}$

Tabla 2.3 Esquema cinético para la copolimerización en emulsión. (2da parte: fase partícula)

usado para cantidades en la fase acuosa, y el subíndice p es usado para la fase partícula. I, R, T, X , y D denotan iniciador, radicales primarios (provenientes directamente del iniciador), agente de transferencia de cadena, inhibidor, y polímero muerto, respectivamente. Y_1 y Y_2 son componentes del sistema redox; los estados reducido y oxidado son denotados por los superíndices r y o , respectivamente. M_j se refiere al monómero j y P_{lw}^l representa al polímero vivo de longitud l con radicales tipo i presente en la fase acuosa. La notación cr representa la longitud crítica de precipitación.

En las reacciones de mordida hacia atrás y de ruptura después de transferencia intramolecular, el símbolo Q es usado para representar a las cadenas crecientes de tipo secundario, que son las que han sufrido la reacción de mordida hacia atrás (mordida hacia atrás). Sólo los radicales primarios G pueden sufrir dicha reacción y la población total de radicales vivos N satisface $N=G+Q$. La cantidad q debe ser especificada y es el número de unidades desde el extremo de la cadena en el cual ocurre la reacción de mordida hacia atrás.

En las reacciones de transferencia al polímero y de ruptura después de transferencia intermolecular, las cadenas crecientes secundarias S son el producto de la reacción de transferencia al polímero.

En la reacción de polimerización por doble ligadura terminal, la cantidad d_i es el número de dobles ligaduras terminales de las moléculas de polímero muerto en una unidad monomérica i .

2.2.2. Distribución de tamaños de partículas.

Para la función de distribución $F(m,t)dm$, la cual representa el número de partículas presentes por litro de agua y una masa de polímero entre m y $m+dm$ al tiempo t , se ha escrito una ecuación de balance poblacional (EBP) con la masa del polímero como coordenada interna. El resultado fue una ecuación diferencial parcial en la masa del polímero y el tiempo para la DTP:

$$\frac{\partial F(m,t)V_w}{\partial t} + \frac{\partial V_w F(m,t)}{\partial m} \frac{dm}{dt} = \frac{F^f w_w^f Q^f}{\rho_w} - \frac{F w_w Q}{\rho_w} \quad (8)$$

Donde V_w es el volumen de agua, Q representa la rapidez de flujo másico, w_w es la fracción en masa de agua, ρ_w es la densidad del agua, y el superíndice f se refiere a las condiciones de alimentación (feed). La condición de frontera para esta ecuación está dada por:

$$V_w F(m, t) \frac{dm}{dt} \Big|_{m_m^+} = F_B = V_{aq} N_A \left(\sum_{i=1}^c a_m k_{m_{mi}} M[P_i]_w + a_m k_{m_{mR}} M[R]_w \right) \quad (9a)$$

Con la condición inicial:

$$F(m, t = 0) = F_0(m) \quad (9b)$$

Donde V_{aq} es el volumen de la fase acuosa, a_m es el área superficial de la micela, M es la concentración de micelas, las constantes $k_{m_{mi}}$ y $k_{m_{mR}}$ son los coeficientes de rapidez de entrada a las micelas para los radicales del tipo i con concentración en la fase acuosa $[P_i]_w$ y para los radicales provenientes del iniciador con concentración en la fase acuosa $[R]_w$, respectivamente. Sólo la nucleación micelar ha sido incluida en esta aplicación omitiendo la contribución de la nucleación homogénea.

2.2.3. Coeficiente de desorción de radicales en partículas.

El valor del coeficiente de desorción de radicales en las partículas está dado por la siguiente ecuación:

$$d_{ei} = g_i \frac{K_{0i}}{K_{0i} + \sum_{j=1}^c k_{p,ij} [M_j]_p} \quad i = 1, \dots, c, T \quad (10a)$$

$$K_{0i} = \frac{12}{d_p^2} \frac{D_{wi} D_{pi}}{m_{di} D_{pi} + 2D_{wi}} \quad (10b)$$

Donde g_i es la frecuencia de generación de radicales monoméricos totales del tipo i en una partícula, $k_{p,ij}$ es la constante de rapidez de propagación de un radical tipo i con un monómero tipo j ; y $[M_j]_p$ es la concentración de monómero j en las partículas; d_p es el diámetro de la partícula; D_{wi} y D_{pi} son los coeficientes de difusión de los radicales monoméricos tipo i en la fase acuosa y en las partículas,

respectivamente; y m_{di} es un coeficiente de partición entre las fases acuosa y partícula para el monómero i o para el agente de transferencia de cadena (ATC).

2.2.4. Número promedio de radicales en las partículas.

Se asume que el número promedio de radicales en las partículas es una función de la masa del polímero y es dada por una relación algebraica en términos de las funciones de Bessel a partir de la solución clásica de la ecuación de Smith-Ewart dada por Stockmayer-O'Toole [60] (ver Apéndice A).

2.2.5. Balances de las especies.

El modelo es complementado por varios balances de las especies químicas hechos sobre el volumen total de la reacción. Los balances de monómeros y polímeros para c componentes son representados por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) de dimensión $2c$. Los balances para el iniciador, tensoactivo, ATC, inhibidor, agua, y la masa de reacción total son representados por una EDO cada uno. La distribución de los tipos de radicales genera un sistema lineal de dimensión c para cada una de las fases: partículas y fase acuosa. El balance de radicales en la fase acuosa en estado quasi-estacionario produce solamente una ecuación algebraica no lineal para la cantidad total de radicales en la fase acuosa.

2.2.6. Partición del monómero: Coeficientes de partición.

A pesar de que en la literatura existen modelos termodinámicos más sofisticados (Guillot [27]), se decidió utilizar uno simple con el fin de mantener simplicidad y robustez para aplicaciones potenciales en línea. Así se tienen los coeficientes de partición gotas/agua y partícula/agua para el monómero i , K_{dwi} y K_{pwi} , respectivamente:

$$K_{dwi} = \frac{[M_i]_d^m}{[M_i]_w^m} \quad (11a)$$

$$K_{pwi} = \frac{[M_i]_p^m}{[M_i]_w^m} \quad (11b)$$

Donde $[M_i]_d^m$, $[M_i]_w^m$, y $[M_i]_p^m$ son las concentraciones máxicas de los monómeros en las gotas, en la fase acuosa, y en la fase partícula, respectivamente. El hinchamiento del polímero es definido como:

$$\frac{V_p \sum_{i=1}^c [M_i]_p^m}{P} = A \quad (12)$$

Donde V_p es el volumen de las partículas, P es la cantidad total de polímero en base masa, y A es una constante empírica. La partición del monómero produce un sistema algebraico no lineal de dimensión 3.

2.2.7. Partición del agente de transferencia de cadena (ATC): Coeficiente de partición.

El coeficiente de partición para el ATC esta dado por:

$$K_T = \frac{[T]_o}{[T]_{aq}} \quad (13)$$

Donde $[T]_o$ y $[T]_{aq}$ son las concentraciones de ATC en las fase orgánicas (gotas y partículas) y en la fase acuosa, respectivamente.

2.2.8. Equilibrio del tensoactivo.

Se asume que el tensoactivo adsorbido en las partículas, S_a , obedece a una isoterma de adsorción tipo Langmuir:

$$S_a = \frac{S_p \Gamma_{oo} b_s S_F / V_{aq}}{1 + b_s S_F / V_{aq}} \quad (14)$$

Donde S_p es el área superficial total de las partículas, S_F es el tensoactivo libre en la fase acuosa, y Γ_∞ y b_s son parámetros empíricos. El valor de S_F determina la concentración de tensoactivo en la fase acuosa $[S]_w$ y así la presencia o no de micelas por medio de la siguiente ecuación:

$$M' = \frac{([S]_w - [S]_w^{cmc}) N_A a_{em}}{a_m} \quad (15a)$$

$$M = M'H(M') \quad (15b)$$

Donde $[S]_w^{cmc}$ es la concentración micelar crítica del tensoactivo, a_{em} es el área de la micela cubierta por una molécula de tensoactivo, y H es la función Heaviside.

2.2.9 Distribución de pesos moleculares: Momentos.

Para la distribución de pesos moleculares (DPM) se ha escrito un modelo de pseudohomopolímero basado en balances de población. Es importante aclarar que en el presente trabajo no se incluye esta parte del modelo para las posteriores simulaciones y aquí solo se menciona para tener una visión global del alcance del modelo.

Para polímero vivo, las ecuaciones de balance de población son derivadas para la distribución $N_n^{l,b}(m,t)dm$, la cual representa el número de cadenas crecientes de longitud l e índice de ramificación b presentes por litro de agua en partículas con n radicales vivos y una masa de polímero de entre m y $m+dm$ al tiempo t .

Para polímero muerto, las ecuaciones son presentadas para la distribución $D_n^{l,b}(m,t)dm$, la cual representa el número de cadenas de polímero muerto de longitud l e índice de ramificación b presentes por litro de agua en partículas con n radicales vivos y una masa de polímero de entre m y $m+dm$ al tiempo t .

La solución numérica de todos los balances de población para la DPM es sumamente compleja. Para reducir la dimensionalidad del problema, solo se realiza el cálculo de los momentos de la DPM.

Aplicando el método de momentos a la mayoría de las coordenadas discretas internas, los momentos totales del polímero vivo son definidos como:

$$\mu_S^{G,H}(m,t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} I^G b^H n^S N_n^{l,b}(m,t) \quad (16)$$

Y para el polímero muerto como:

$$\lambda_S^{G,H}(m,t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} I^G b^H n^S D_n^{l,b}(m,t) \quad (17)$$

Las letras mayúsculas indican el orden de los momentos sobre la variable correspondiente.

Para el polímero vivo, los momentos parciales en los cuales el índice n se mantiene intacto son definidos como:

$$\mu_n^{G,H}(m,t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} I^G b^H N_n^{l,b}(m,t) \quad (18)$$

Aplicando esta última definición de momentos, la ecuación de balance de población agrupada para polímero vivo (usando la aproximación de estado cuasiestacionario) da como resultado:

$$\frac{d\mu_n^{G,H}(t)V_w}{dt} = \sum_{j=1}^{\text{Mec}} r_j \approx 0 \quad G, H = 0, \dots, \infty \quad n = 1, \dots, \infty \quad (19)$$

Los términos r_j del lado derecho de la ecuación corresponden a los diferentes mecanismos que cambian la clasificación de los radicales incluyendo todas las reacciones químicas así como los fenómenos fisicoquímicos como la entrada y desorción de radicales. En la sección 2.2.1 de este capítulo se muestra el esquema cinético de radicales libres.

Se ha demostrado que existen ventajas computacionales al resolver ecuaciones para momentos de polímero total (cadenas vivas y muertas), en lugar de aquellas derivadas sólo para momentos de polímero muerto; de esta forma, las ecuaciones han sido obtenidas para los momentos de polímero total sumando las

contribuciones de ambos (vivo y muerto). Esto da como resultado ecuaciones para los momentos Ω del polímero total definido por:

$$\Omega_S^{G,H} = \lambda_S^{G,H}(m) + \mu_S^{G,H}(m) \quad (20)$$

Para la estimación de las propiedades de polímero sólo se requieren los momentos cero ($S=0$) en el número de radicales (esto es, la suma sobre las partículas con todos los números posibles de radicales) y el momento cero sobre la variable continua m (suma sobre todos los tamaños de partícula). Para este fin, los momentos integrales son definidos:

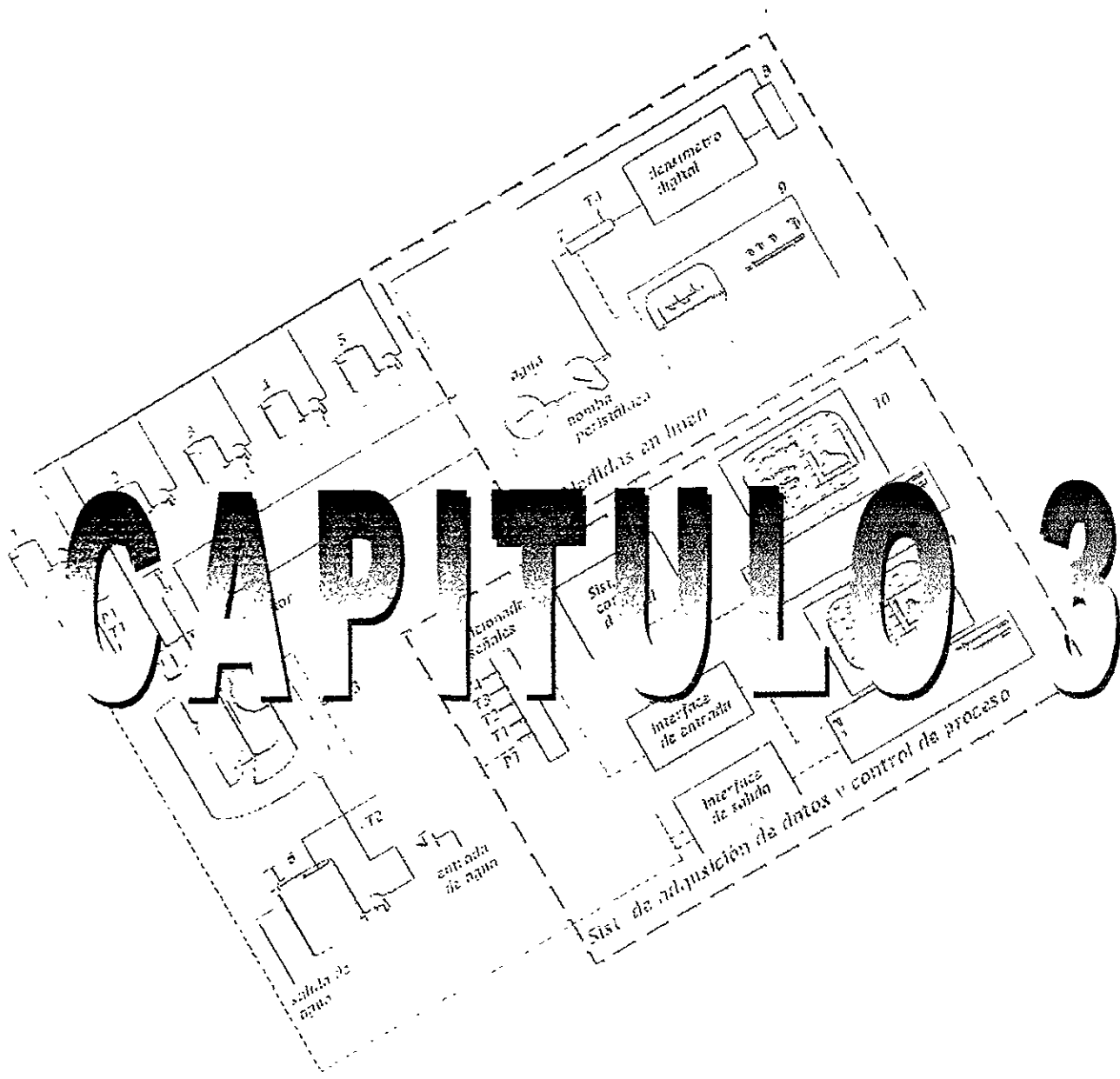
$$\Lambda_S^{G,H} = \int_0^\infty (\lambda_S^{G,H}(m) + \mu_S^{G,H}(m)) dm \quad (21)$$

La DPM es descrita por los primeros tres momentos $\Lambda_0^{G,H}$ sobre la longitud de cadena (para todas las ramificaciones posibles), representados por los valores $GH=0,0$, $GH=10$, y $GH=20$. Para incluir el mecanismo de polimerización de doble cadena, se obtiene una ecuación de distribución poblacional adicional para el momento:

$$v_0^{0,0} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} d [D_n^{l,b} + N_n^{l,b}] \quad (22)$$

Donde d representa el número de dobles enlaces terminales por cadena de polímero.

CAPITULO 3



SISTEMAS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO

3.1. Antecedentes.

Los sistemas de copolímero de estireno han sido ampliamente estudiados debido a su gran variedad de aplicaciones.

La familia de los materiales estirénicos es una de las más grandes y populares familias de termoplásticos que contiene una amplia gama de polímeros diversos cuyas aplicaciones van desde materiales aislantes y estuches de cassettes de audio hasta dispositivos de almacenaje y juguetes. Su fácil procesamiento por inyección y termoformado, combinado con su amplio rango de propiedades, además de su precio relativamente bajo, les dan a los estirénicos su popularidad entre los ingenieros y los diseñadores de nuevos productos.

El polímero más producido actualmente de esta familia es el poliestireno(PS). Éste puede ser dividido en poliestireno cristal (GPPS-general purpose polystyrene), hule poliestireno modificado de medio y alto impacto (MIPS y HIPS), y poliestireno expansible (EPS). El terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) es el segundo en la familia por volumen producido, seguido por el copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN).

En este trabajo se estudian los siguientes copolímeros: estireno-metacrilato de metilo, estireno-butadieno, estireno-acrilato de butilo, y estireno-ácido acrílico. La tabla 3.1 contiene las referencias de los estudios que se han realizado sobre estos sistemas de copolimerización en emulsión. Dichos estudios son de

dos tipos: modelamiento del proceso y estudios experimentales. Posteriormente se hace un análisis más detallado de cada sistema.

3.1.1. Estireno-Metacrilato de metilo.

El copolímero de estireno y metacrilato de metilo (S/MAM) es uno de los sistemas más estudiados en lo que se refiere al proceso de copolimerización en emulsión, debido a la abundancia de datos reportados de ambos monómeros. Las características de los monómeros en cuestión presentan diferencias interesantes para ser exploradas y modeladas, como por ejemplo la diferencia de solubilidades en medio acuoso. Las propiedades de los copolímeros S/MAM generalmente se encuentran entre aquellas de los homopolímeros individuales; razón por la cual, este copolímero presenta mayor resistencia al desgaste y al ataque de solventes que el homopolímero de poliestireno.

Ballard et al [23] utilizó un sistema S/MAM como ejemplo para validar el método de las constantes pseudo-cinéticas en polimerización en emulsión. En dicho trabajo solo fueron presentados resultados de simulaciones de balances de número de partícula y conversión. Se detectó que la composición instantánea (dx_S/dx_{MAM}) disminuye bruscamente después de los intervalos I y II de la polimerización en emulsión. Ballard explicó ese comportamiento por la entrada de estireno en los intervalos II y III antes de la entrada de metacrilato de metilo.

Goldwasser y Rudin [66] determinaron experimentalmente las constantes de transferencia de los monómeros y las constantes de transferencia cruzadas a 44°C. Se midieron las razones de reactividad de la polimerización en emulsión y se encontró que no diferían mucho de las obtenidas por el proceso en masa. Se verificó también que la composición de monómero en las gotas es constante desde el inicio de la operación, a pesar de la mayor solubilidad del MAM en el agua. Encontraron, también, que el número de partículas disminuía con el aumento de la concentración molar de MAM.

Nomura et al. [25] verificaron que el caso II del modelo de Smith-Ewart no explica la tasa de polimerización en emulsión del sistema S/MAM debido a la existencia del fenómeno de desorción de radicales de las partículas. La rapidez de copolimerización en emulsión se ve significativamente afectado por la desorción de radicales monoméricos de MAM, cosa que no ocurre con los radicales monoméricos de estireno. Se verificó también que el fenómeno de desorción no afecta la composición del copolímero. También se presentan estudios de los efectos de las concentraciones de iniciador y composición de los monómeros en la rapidez de polimerización y en el número de partículas.

SISTEMA	ARTÍCULOS	Mod.	Exp.
Estireno-Metacrilato de metilo (S/M)	Forcada y Asua (1991) [44]		
	Nomura et al. (1990) [61]		
	Noël et al. (1994) [33]		
	Nomura et al (1988) [62]		
	Chen y Wu (1988) [45]		
	Nomura et al (1989) [63]		
	Ballard et al. (1981) [23]		
	O'Driscoll y Burezyk (1992) [64]		
	Nomura et al (1982) [25]		
	Forcada y Asua (1990) [43]		
	Arzamendi y Azua (1991) [65]		
	Goldwasser y Rudin (1982) [66]		
Estireno-Butadieno (S/B)	Carr et al. (1950) [77 y 78]		
	Burnett et al. (1970) [74-76]		
	Hamielec y MacGregor (1983) [50]		
	Gugliotta et al. (1991) [72]		
	Chen y Wu (1988) [45]		
	Tobita y Hamielec (1989) [79]		
	Broadhead et al. (1985) [51]		
	Gugliotta et al. (1991,b) [73]		
	Alassia et al. (1991) [80]		
	Sayer et al. (1993) [81]		
	Gugliotta et al. (1995) [71]		
	Charmot y Guillot (1992) [70]		
Estireno-Acrilato de butilo (S/AB)	Gugliotta et al. (1995) [82]		
	Cruz et al. (1985) [83]		
	Guillot (1990) [29]		
	Canegallo et al. (1994) [84]		
Estireno-Ácido acrílico (S/AA)	Ceska (1974) [85]		
	Lange y Poehlein (1992) [49 y 86]		

Tabla 3.1. Referencias bibliográficas de trabajos previos sobre los sistemas de copolimerización en emulsión estudiados en el presente trabajo.

Chen y Wu [45] adicionaron al modelo de Ballard et al. [23] una distribución de diámetro de partículas para el sistema S/MAM.

Nomura et al. [63] realizaron un trabajo experimental y de modelamiento para el sistema de copolimerización en emulsión de S/MAM. En las condiciones experimentales utilizadas, el número de partículas era proporcional a la concentración de iniciador elevada a la potencia 0.23 y a un exceso de tensoactivo con relación a la CMC elevado a la potencia 0.76. El número de partículas presentó también una leve dependencia de la composición de los monómeros, cuando se aumenta la composición de estireno, el

número de partículas disminuye. Al aumentar la fracción molar de MAM en la mezcla de monómeros, el efecto gel se torna más pronunciado afectando la tasa de copolimerización, pero no afectando la composición instantánea del copolímero.

Posteriormente, Nomura et al. [61] estudió más detalladamente el estado inicial de la copolimerización en emulsión de S/MAM y verificó que una cantidad de copolímero producida en la fase acuosa disminuye con el aumento de la concentración de tensoactivo y puede ser desplazada a concentraciones de tensoactivo encima de la CMC. El proceso de coagulación puede ser despreciado en la fase de nucleación.

Forcada y Asua [43] trabajaron en el modelo matemático y en el trabajo experimental del sistema S/MAM. Fueron analizados los efectos de la relación molar entre ambos polímeros en el número de partículas, conversión global y composición del copolímero. Fue observada una pequeña disminución en el número de partículas cuando la fracción molar de estireno aumenta, tal como fue observado por Nomura [63]. También se observó que la curva de coeficiente global de desorción de radicales en función de la fracción molar de estireno en la mezcla de monómero presenta un punto máximo a 30% en mol de estireno. Este comportamiento puede ser explicado por la influencia de dos factores, a saber, la tasa de formación de radicales monoméricos unitarios por reacción de transferencia al monómero y la probabilidad de difusión de esos radicales en la fase acuosa. Conforme se aumenta la fracción molar de MAM, se aumenta el coeficiente global de desorción. Pero, a concentraciones de MAM mayores a 70% el coeficiente global de desorción disminuye. Este efecto fue explicado por la disminución de formación de radicales monoméricos a altas concentraciones de MAM. El número de partículas aumenta con el aumento de la fracción molar de MAM en la mezcla de monómeros. Este efecto se debe a que al aumentar la fracción molar de MAM, se aumenta el área cubierta por una molécula, y por tanto, la rapidez de desorción global aumenta. También se observaron variaciones en la composición del copolímero cuando la fracción molar en la alimentación era diferente de S/MAM 50/50. Esto fue explicado por el hecho de que el monómero que se encuentra en menor cantidad tiene una absorción preferencial por la partícula de polímero.

Forcada y Asua [44] analizaron también el efecto de la composición molar de la mezcla de monómero en el peso molecular promedio ponderado (M_w). Experimentalmente fue observado que el M_w permanece constante en fracciones molares de estireno de entre 10 y 80%, pero sufre un aumento brusco a los 90% de estireno. Esto se explicó por las constantes de transferencia de cadena para el monómero. Considerando los siguientes valores:

$$k_{SS} = 3 \text{ cm}^3/\text{mol/s}$$

$$k_{MM} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol/s}$$

$$k_{SM} = 48 \text{ cm}^3/\text{mol/s}$$

$$k_{MS} = 20 \text{ cm}^3/\text{mol/s}$$

La presencia de MAM hace que las tasas de reacción de transferencia de cadena al monómero aumenten y de esta forma el M_w disminuya. Las rapidezces de transferencia de cadena cruzadas son mayores que las de los homopolímeros, indicando un posible punto mínimo en el valor de M_w en función de la fracción molar del estireno. Ese punto mínimo fue confirmado en el modelo matemático pero no fue observado experimentalmente.

Noël et al. [33] realizó un análisis de sensibilidad del modelo de polimerización en emulsión multicomponente donde fue observado que el efecto de la solubilidad del monómero en la composición del polímero solo era significativa cuando la relación monómero/agua era menor que 0.02.

3.1.2. Estireno-Butadieno.

La copolimerización de butadieno con estireno da como resultado un producto que presenta una T_g menor que la del poliestireno y que puede ser vulcanizado (entrecruzado). El efecto del butadieno en la T_g es:

$$T_g (^{\circ}\text{C}) = \frac{(-85 + 135S)}{(1 - 0.5S)}$$

donde S es la fracción en peso de estireno en el copolímero. Esta ecuación aplica a copolímeros preparados en emulsión a 50°C. Una ecuación ligeramente diferente es obtenida para copolímeros preparados con la misma formulación a 5°C.

Los copolímeros de estireno-butadieno (S/B) pueden ser diseñados para diferentes aplicaciones de uso final poniendo especial atención a la relación de monómeros (incluyendo monómeros adicionales), peso molecular promedio, linealidad de la estructura molecular, punto de gelación, y distribución de unidades de butadieno y estireno (copolímeros en bloque vs copolímeros al azar). Los copolímeros S/B al azar son hechos a escala comercial por medio de dos métodos de polimerización: emulsión y, más recientemente, solución. En el proceso de emulsión el estireno, el butadieno, y ácido carboxílico insaturado se terpolimerizan para

producir el látex llamado SBR carboxilado. Estos látex, los cuales presentan sitios reactivos para entrecruzamiento, tienen excelente propiedades coloidales y son usados como recubrimientos auto-curables. Presentan también excelente adhesión a las fibras textiles y son muy usados en la industria de las alfombras. Los copolímeros S/B en bloque son hechos por polimerización en solución aniónica.

Los procesos de polimerización de estireno-butadieno en emulsión se pueden dividir en dos tipos, a saber, en frío (alrededor de 5°C) y en caliente (alrededor de 50°C). En el presente trabajo se estudian algunos sistemas de copolimerización en caliente con iniciador tipo térmico.

El estudio de la estereoquímica de polimerización es muy importante en lo que se refiere a la formación de "gel" (cadenas poliméricas interligadas por cadenas cruzadas, entrecruzamiento). El gel es insoluble y dependiendo de la aplicación, su presencia puede ser una desventaja o no. El fenómeno de formación de gel, fue inicialmente estudiado por Flory [67 y 68] y Stockmayer [69]. Tobita y Hamielec [79] presentaron un modelo de cinética de enlaces cruzados y formación de gel. Charmot y Guillot [70] estudiaron experimentalmente la formación de gel en la polimerización en emulsión de estireno-butadieno y la compararon con los resultados obtenidos a través de un modelo matemático del fenómeno.

Han sido muchos los investigadores que han estudiado experimentalmente la copolimerización en emulsión de estireno-butadieno. Mitchel y Williams [87] estudiaron las curvas de conversión contra tiempo de los sistemas S/B 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, y 90/10 a 50°C. Carr et al. [77 y 78] estudiaron las influencias del tipo de tensoactivo en la polimerización en emulsión del sistema S/B 25/70 a 50°C. Burnett et al. [74-76] estudiaron la evolución de la composición del polímero, las tasas de reacción de propagación y de formación de cadenas cruzadas a las temperaturas de 5, 15, y 25°C.

Hamielec y MacGregor [50], Broadhead et al. [51], Gugliotta et al. [71-73], y Sayer et al. [81], todos ellos desarrollaron modelos matemáticos de la polimerización en emulsión del copolímero estireno-butadieno.

3.1.3. Estireno-Acrilato de butilo.

Cruz et al. [83] estudió la cinética de copolimerización del sistema S/AB. Se estudiaron los efectos de las concentraciones del iniciador, tensoactivo, monómeros y agentes de transferencia de cadena en la rapidez de copolimerización y en la distribución de pesos moleculares. A partir de ese trabajo se llegó a la conclusión de que el peso molecular depende principalmente de la concentración del agente de transferencia

de cadena, el cual no afecta la tasa de polimerización. El aumento de la tasa global de polimerización está directamente afectado por el aumento de la concentración de acrilato de butilo.

Guillot [29] estudió el sistema S/AB y verificó que la constante de rapidez global de propagación puede ser prevista por la teoría clásica de copolimerización en emulsión. Fue verificado que en formulaciones ricas en acrilato de butilo, una mayor parte de ese monómero reacciona a altas conversiones. Junto con esas observaciones fue analizado el termograma del copolímero vía DSC y se verificó el apareamiento de polímero con baja T_g a altas conversiones, lo que indica la presencia de homopolímero de acrilato de butilo. Fue propuesta una configuración de partícula tipo “core-shell”, siendo la coraza formada por una mezcla rica en poliácido de butilo y el núcleo rico en poliestireno.

Canegallo et al. [84] comparó una polimerización en emulsión del sistema S/AB en batch con un proceso semicontinuo. En ese trabajo se determinó una estrategia para el control de la composición del polímero por medio del control de la adición de estireno. Con esa estrategia la composición media del polímero fue mantenida constante durante toda la reacción. En la operación en batch, la composición del estireno en el polímero era creciente.

Gugliotta et al. [82] estudió un modelo de varios sistemas de copolimerización, incluido el sistema S/AB. Se compararon los modelos existentes para el cálculo de concentraciones de monómeros en las diversas fases. Se llegó a la conclusión de que al simular sistemas con alto contenido de monómeros y polímeros (55%) los resultados son prácticamente independientes de los modelos de partición. En el caso de sistemas con contenido medio de sólidos (30%) los resultados son independientes cuando son utilizadas semillas de polimerización en concentraciones másicas por encima del 10%. En sistemas con porcentajes de sólidos menores que 30% los resultados son más sensibles a los modelos de partición.

3.1.4. Estireno-Ácido acrílico.

El ácido acrílico es un monómero totalmente soluble en agua. Esa propiedad da una característica especial a la polimerización de ese monómero, ya que su carácter hidrofílico hace que la mayor parte del poliacido acrílico se encuentre localizado en la superficie de la partícula de polímero. De esta forma, el ácido acrílico ejerce una función de estabilizador de partículas, que en muchos casos es más eficiente que los tensoactivos convencionales. Además, la presencia de ácido acrílico aumenta la rapidez de nucleación homogénea de partículas. Generalmente la fracción molar de poliacido acrílico en el polímero es del orden

de 5% ya que cantidades mayores pueden generar aumento de concentración de residuos y polímeros insolubles.

Ceska [85] estudió el uso del ácido acrílico en sistemas de copolimerización sin tensoactivos. Se estudió la copolimerización en emulsión de estireno-ácido acrílico a 70°C sin tensoactivo. El ácido acrílico se encontraba en concentraciones de 8.8% en mol en el polímero. Se verificó que el aumento de concentración del ácido acrílico genera un aumento en la tasa de polimerización y en el número de partículas.

Guillot [29] estudió la variación de la constante de rapidez de propagación y las relaciones de reactividad de sistemas con monómeros carboxílicos. A mayor valor de pH, mayor era la concentración del ácido acrílico en forma ionizada. Las constantes de rapidez de propagación y propagación cruzada de la forma ionizada son diferentes de las constantes de la forma no ionizada. De esta forma, al estudiar la copolimerización de estireno con ácido acrílico, en realidad se está estudiando una terpolimerización. Kabanov et al. [95] verificó que la constante de rapidez de propagación del ácido acrílico a un pH menor que 2 es de 30000 l/mol/s y a un pH entre 7 y 8 es de 650 l/mol/s.

Lange y Poehlein [86] encontraron que el uso de monómeros de ácidos carboxílicos puede alterar la tasa de polimerización del estireno por tres motivos principales, a saber:

- alterando el número de partículas generadas;
- influenciando la reacción dentro de las partículas de polímero; y
- alterando las tasas de transferencia de radicales entre las fases partícula y acuosa.

Lange y Poehlein [49] verificaron en sus experimentos que la adición de ácido acrílico en la polimerización en emulsión de estireno disminuye la tasa de polimerización global. Una hipótesis utilizada para explicar ese efecto fue el posible aumento de tasa de desorción de radicales con la adición de ácido acrílico. Lange y Poehlein utilizaron en sus experimentos pH entre 3.1 y 3.4. Se observó que el número de partículas aumentaba con la adición de ácido acrílico. Otra conclusión fue que el ácido acrílico disminuye la tasa de terminación en la fase acuosa.

3.2. Datos experimentales.

Odaír Araujo [2] realizó una serie de experimentos de copolimerización en emulsión de diferentes sistemas y bajo diferentes condiciones. El objetivo de dicho trabajo fue obtener datos experimentales para, mediante su discusión, mejorar el conocimiento que se tiene del proceso, así como para proveer de un valioso banco de datos para validar modelos matemáticos del proceso de polimerización en emulsión, como el desarrollado por Saldivar et al. [1]. Los sistemas de copolimerización en emulsión estudiados por Araujo involucran siete monómeros que cubren un amplio rango de solubilidad en agua y relaciones de reactividad; estos monómeros son enumerados a continuación:

- Estireno, (S),
- Butadieno, (B),
- Acrilato de butilo, (AB),
- Metacrilato de metilo, (MAM),
- Ácido acrílico, (AA),
- Acetato de vinilo, (AV), y
- Etileno, (E).

Sin embargo en el presente trabajo solamente se estudiaron los sistemas de copolimerización que incluyen los primeros cuatro monómeros de la lista. En la tabla 3.2 se enlistan las principales constantes de tasa de reacción y solubilidad de cada monómero.

Monómero	k_p	k_t	k_{tm}	solubilidad*
Estireno	29	4320	11	0.0271
Metacrilato de metilo	40	122	7	1.59
Butadieno	6	7000		0.081
Acrilato de butilo	15	34	2	0.16
Ácido acrílico	29 (70°C)			completamente soluble

k_p = constante de rapidez de polimerización, 10^3 l/mol/min
 k_t = constante de terminación, 10^6 l/mol/min
 k_{tm} = constante de transferencia de cadena para el monómero, l/mol/min
 * = % de solubilidad en agua a 20°C
 nota: todas las constantes corresponden a 60°C con excepción de la k_p del ácido acrílico que fue obtenida a 70°C

Tabla 3.2. Principales constantes cinéticas de los monómeros estudiados (Brandrup e Immergrut, [89]).

3.2.1. Diseño de experimentos.

Araujo [2] agrupó a todos los monómeros de dos en dos y realizó polimerizaciones para obtener los correspondientes copolímeros. En el presente trabajo solo se estudiaron los pares que incluyen al estireno como uno de los monómeros, éstos son:

- 1- S/MAM
- 2- S/B
- 3- S/BA
- 4- S/AA

Para cada par de monómeros, Araujo realizó un diseño fraccionado de experimentos de dos niveles, con cinco variables de proceso, esto es, a cada variable le asignó dos niveles de variación para estudiar el efecto de dicha variable de forma independiente de las otras. Las variables de proceso y los niveles de variación se encuentran enlistadas en la tabla 3.3.

Variable	Nivel inferior	Nivel superior
Temperatura, T (°C)	60	70
Relación molar de monómeros, A/B	30/70 *	70/30
Concentración molar del iniciador en la fase acuosa, I (mol/lagua)	0.002	0.004
Concentración molar del tensoactivo en la fase acuosa, E (mol/lagua)	0.014	0.028
Relación másica entre monómeros y agua, O/W	0.34	0.55

* En el caso del ácido acrílico el valor inferior corresponde a una fracción molar de ácido acrílico de 0.05

Tabla 3.3. Niveles de variación de las variables estudiadas por Araujo [2].

Sin embargo, en el presente trabajo solamente se estudiaron algunos de estos experimentos. En general se eligió un grupo de experimentos, para cada par de monómeros, que tuvieran en común la temperatura y la relación de monómeros para así ajustar un juego de parámetros común para todos los experimentos del grupo.

En las tablas 3.4 a 3.7 se presenta el listado de los experimentos diseñados por Araujo [2], para los sistemas S/MAM, S/B, S/BA, y S/AA, respectivamente.

Exp.	T	S/MAM	S	MAM	Iniciador		Tensoactivo		Mon/H ₂ O	Agua
	°C	rel. molar	g	g	$\frac{\text{mol}}{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}}$	g	$\frac{\text{mol}}{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}}$	g	$\frac{\text{g}_{\text{mon}}}{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}}$	g
BSM-1	60	30/70	255	573	0.002	0.69	0.028	12.17	0.55	1507
BSM-2	70	30/70	184	413	0.002	0.8	0.014	7.09	0.34	1756
BSM-3	60	70/30	584	241	0.002	0.68	0.014	60.6	0.55	1500
BSM-4	70	70/30	422	174	0.002	0.8	0.028	14.14	0.34	1751
BSM-5	60	30/70	184	413	0.004	1.6	0.028	14.18	0.34	1756
BSM-6	70	30/70	255	573	0.004	1.38	0.014	6.08	0.55	1507
BSM-7	60	70/30	422	174	0.004	1.6	0.014	7.07	0.34	1751
BSM-8	70	70/30	584	241	0.004	1.37	0.028	12.11	0.55	1500
BSM-9	60	70/30	584	241	0.004	1.37	0.028	12.11	0.55	1500
BSM-10	60	30/70	184	413	0.002	0.8	0.014	7.09	0.34	1756
BSM-11	70	30/70	255	573	0.004	1.38	0.028	12.17	0.55	1507
BSM-12	60	70/30	422	174	0.002	0.8	0.014	7.07	0.34	1751
BSM-13	60	30/70	184	413	0.002	0.8	0.014	7.09	0.34	1756

Tabla 3.4. Plano experimental del sistema S/MAM.

Exp.	T	S/B	S	B	Iniciador		Tensoactivo		Mon/H ₂ O	Agua
	°C	rel. molar	g	g	$\frac{\text{mol}}{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}}$	g	$\frac{\text{mol}}{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}}$	g	$\frac{\text{g}_{\text{mon}}}{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}}$	g
BBS-1	70	70/30	475.1	105.4	0.002	0.78	0.014	6.89	0.34	1708
BBS-2	70	30/70	251.3	304.2	0.002	0.75	0.014	6.6	0.34	1634
BBS-5	70	70/30	475.1	105.4	0.004	1.56	0.028	13.79	0.34	1708
BBS-6	70	30/70	251.3	304.2	0.004	1.49	0.014	6.6	0.34	1634
BBS-9	60	70/30	475.1	105.4	0.002	0.78	0.014	6.89	0.34	1708
BBS-14	70	30/70	251.3	304.2	0.004	1.49	0.028	13.79	0.34	1634
BBS-15	70	70/30	475.1	105.4	0.002	0.78	0.028	13.79	0.34	1708
BBS-16	80	70/30	475.1	105.4	0.002	0.78	0.014	6.89	0.34	1708
BBS-17	80	30/70	251.3	304.2	0.002	0.78	0.014	6.89	0.34	1634
BBS-18	80	30/70	251.3	304.2	0.002	0.78	0.028	13.79	0.34	1634

Tabla 3.5. Plano experimental del sistema S/B.

Exp.	T	S/BA	S	BA	Iniciador		Tensoactivo		Mon/H ₂ O	Agua
	°C	rel. molar	g	g	mol/l _{mo}	g	mol/l _{mo}	g	g _{mo} /g _{mo}	g
BSBA-1	60	70/30	388.3	204.6	0.004	0.69	0.028	12.17	0.34	1744
BSBA-2	70	70/30	537.4	283.2	0.002	0.8	0.014	7.09	0.55	1492
BSBA-3	70	30/70	153.0	439.2	0.002	0.68	0.014	60.6	0.34	1741
BSBA-4	70	70/30	388.3	204.7	0.002	0.8	0.014	14.14	0.34	1744
BSBA-5	60	30/70	153.0	439.1	0.002	1.6	0.028	14.18	0.34	1741
BSBA-6	60	70/30	388.3	204.7	0.002	1.38	0.028	6.08	0.34	1744
BSBA-7	60	70/30	537.4	283.2	0.002	1.6	0.014	7.07	0.55	1492
BSBA-8	60	30/70	152.7	439.1	0.004	1.37	0.014	12.11	0.34	1741
BSBA-9	60	30/70	211.2	607.3	0.002	1.37	0.028	12.11	0.55	1488
BSBA-10	70	30/70	152.7	439.1	0.004	0.8	0.028	7.09	0.34	1741
BSBA-11	70	70/30	388.3	204.6	0.004	1.38	0.014	12.17	0.34	1744
BSBA-12	60	70/30	388.3	204.7	0.002	0.8	0.014	7.07	0.34	1744
BSBA-13	60	30/70	153.0	439.2	0.002	0.8	0.014	7.09	0.34	1741

Tabla 3.6. Plano experimental del sistema S/BA.

Exp.	T	S/AA	S	A	Iniciador		Tensoactivo		Mon/H ₂ O	Agua
	°C	rel. molar	g	g	mol/l _{mo}	g	mol/l _{mo}	g	g _{mo} /g _{mo}	g
BSAA-1	70	95/5	573.7	20.9	0.002	0.8	0.014	7.06	0.34	1749
BSAA-2	70	70/30	462	136.9	0.002	0.8	0.014	7.11	0.34	1761
BSAA-3	60	95/5	573.7	20.9	0.002	0.8	0.028	14.2	0.34	1749
BSAA-4	60	70/30	462	136.9	0.002	0.8	0.014	7.11	0.34	1761
BSAA-5	70	95/5	573.7	20.9	0.004	1.6	0.028	14.12	0.34	1749
BSAA-6	70	70/30	462	136.9	0.004	1.61	0.014	7.11	0.34	1761
BSAA-7	60	95/5	575.7	20.9	0.004	1.6	0.014	7.06	0.34	1749
BSAA-8	60	70/30	462	136.9	0.004	1.61	0.028	14.22	0.34	1761
BSAA-9	60	95/5	573.7	20.9	0.002	0.8	0.14	7.06	0.34	1749
BSAA-10	60	70/30	641.9	190.2	0.002	0.69	0.014	6.11	0.55	1513
BSAA-12	60	70/30	462	136.9	0.002	0.8	0.028	14.22	0.34	1751
BSAA-13	70	70/30	641.9	190.2	0.002	0.69	0.014	6.11	0.55	1513

Tabla 3.7. Plano experimental del sistema S/AA.

3.2.2. Desarrollo experimental.

Para realizar el trabajo experimental, Araujo, montó un reactor de polimerización de 2.4 litros de acero inoxidable 304 con agitador magnético de velocidad variable entre 0 y 1000 rpm. El reactor contaba con un sistema de control de temperatura tipo PID que controlaba la temperatura con una tolerancia de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. El reactor posee un disco de ruptura y una válvula de alivio. La presión de operación máxima, de diseño, fue de 1000 psi. Todas las polimerizaciones fueron hechas para los sistemas estirénicos a la presión de vapor del sistema. El reactor poseía un sistema de adquisición de datos donde fueron monitoreadas las temperaturas de entrada y de salida de la camisa, además de la presión del reactor. La fig. 3.1 muestra el arreglo experimental utilizado por O. Araujo [2].

Todas las polimerizaciones fueron hechas en batch. Después de limpiar y esterilizar el reactor, se mezclaban el agua y el tensoactivo en el reactor. Posteriormente se alimentaban los monómeros. El reactor era sellado y un flujo de nitrógeno era pasado a través de él, esto con el fin de eliminar el oxígeno. Después de esa fase se comenzaba el calentamiento hasta la temperatura deseada. Una vez alcanzada dicha temperatura se procedía a alimentar una solución acuosa de persulfato de amonio. En este punto se consideraba que la reacción daba comienzo así como la toma de muestras. Las muestras eran colectadas para la determinación de conversión por medio de gravimetría y para el análisis de tamaño de partícula.

Se utilizaron materias primas de calidad Aldrich®. El iniciador utilizado fue persulfato de amonio (98%). El tensoactivo que se usó fue el dodecil sulfato de sodio (98%), cuya CMC reportada en la literatura es de 2.25 g/L a 25°C. Y por último se utilizó agua desionizada como medio continuo.

3.2.3. Análisis de muestras y resultados experimentales.

Las muestras eran retiradas directamente por la válvula del fondo del reactor. Dichas muestras eran utilizadas para realizar varios análisis. En la tabla 3.4 pueden observarse los análisis hechos sobre las muestras obtenidas.

En la tesis realizada por Araujo [2] se encuentra más ampliada la información acerca del trabajo experimental, así como de los análisis realizados por este investigador.

Análisis	Técnica y/o equipo
Conversión másica	Gravimetría
Diámetro promedio de partículas	Dispersión dinámica de luz (equipo: B102-D Malvern 4700)
Composición de polímero	Espectrografía de RMN
Temperatura de transición vítrea (T _g)	Calorímetro de Barrido Diferencial, DSC (equipo: Netzsch, mod DSC200), y Analizador mecánico dinámico, DMA
Peso molecular	GPC (equipo: Waters 150-C ALC/GPC)
Reología del látex	Reómetro: BOHLIN CS

Tabla 3.8. Análisis realizados por Araujo [2] sobre las muestras tomadas del reactor de polimerización en emulsión.

Para cada sistema, Araujo, hizo un análisis de los siguientes aspectos:

- 1- Estudio del número de partículas. Se analizaron los factores que afectan la generación de partículas. Se generaron gráficas de tamaño de partícula en función de la conversión y de tamaño de partícula en función de la conversión. Con estas gráficas se pudo verificar la extensión del periodo de nucleación (periodo en el que la curva de tamaño de partícula crece con respecto al tiempo y a la conversión) y también de la existencia de floculación (disminución del número de partículas).
- 2- Estudio de la rapidez de polimerización. Se generaron dos gráficas, la primera de ellas fue la de conversión global en función del tiempo, con la cual se verificó la existencia de tiempo de inducción, inhibición accidental, punto de rapidez de polimerización máxima y conversión límite. La segunda gráfica fue la de rapidez de polimerización en función de la conversión, por medio de la cual fue posible verificar el comportamiento de la tasa de polimerización en las diferentes etapas de la polimerización, a saber: periodo de nucleación (rapidez creciente), periodo de crecimiento de las partículas (intervaloII), y terminación de la reacción (rapidez decreciente, intervaloIII). Además fue posible verificar la existencia de efecto gel (rapidez creciente en el intervalo II).
- 3- Estudio de la composición del polímero. Solo en algunos casos, se realizó un análisis de la composición (curvas de composición contra conversión). Los resultados fueron comparados con valores calculados a partir de la ecuación clásica de copolimerización en masa, considerándose estado cuasiestacionario de los radicales libres y que las tasa de reacción de propagación eran muy superiores a las de las otras reacciones.
- 4- Estudio de temperatura de transición vítrea, T_g. La temperatura de transición vítrea de un polímero es un factor muy importante en la flexibilidad a temperatura ambiente. La T_g es función, principalmente, del peso molecular y de la composición del polímero. De esta forma se realizó una regresión multilínea en donde los factores más importantes fueron identificados.

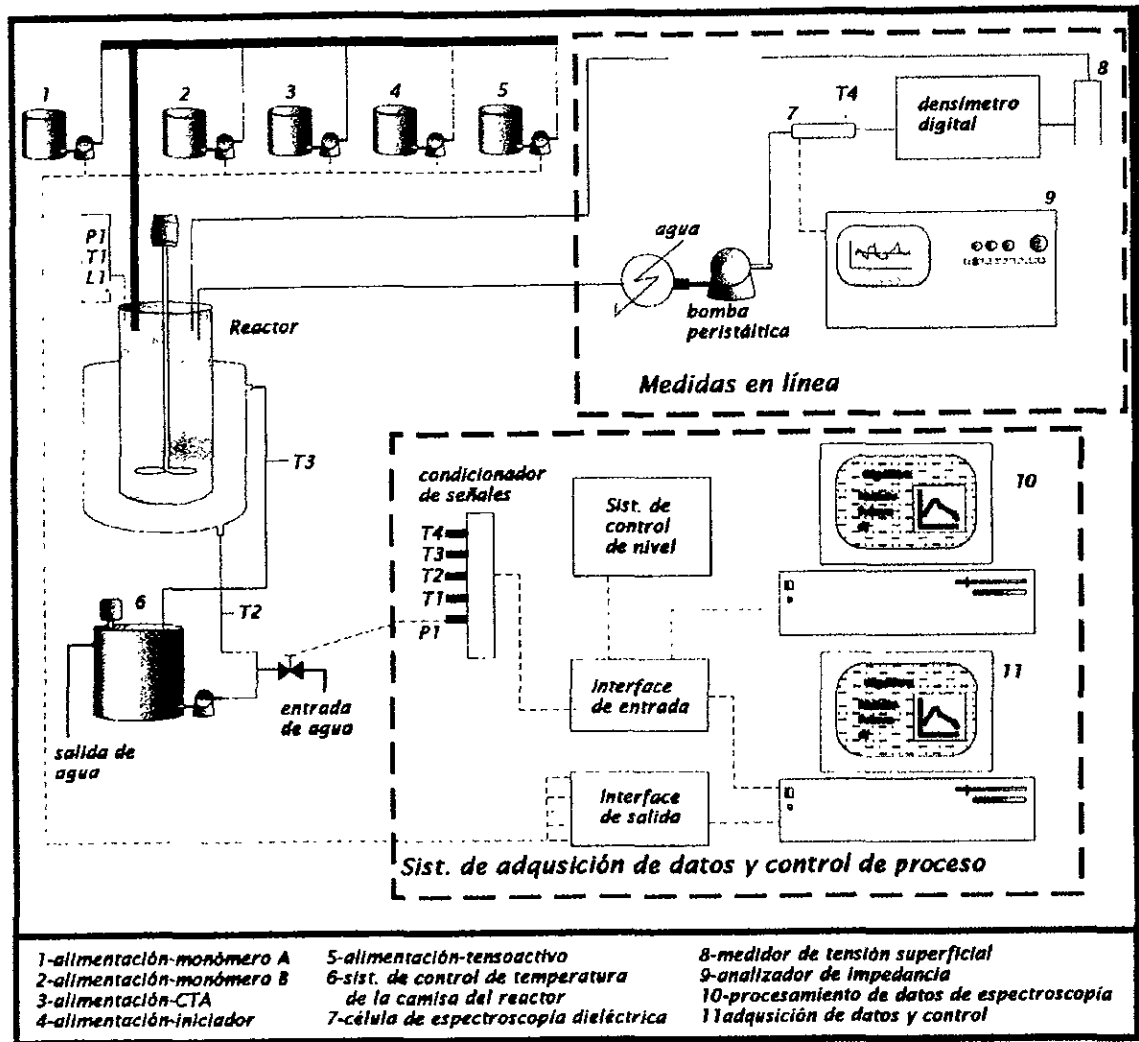
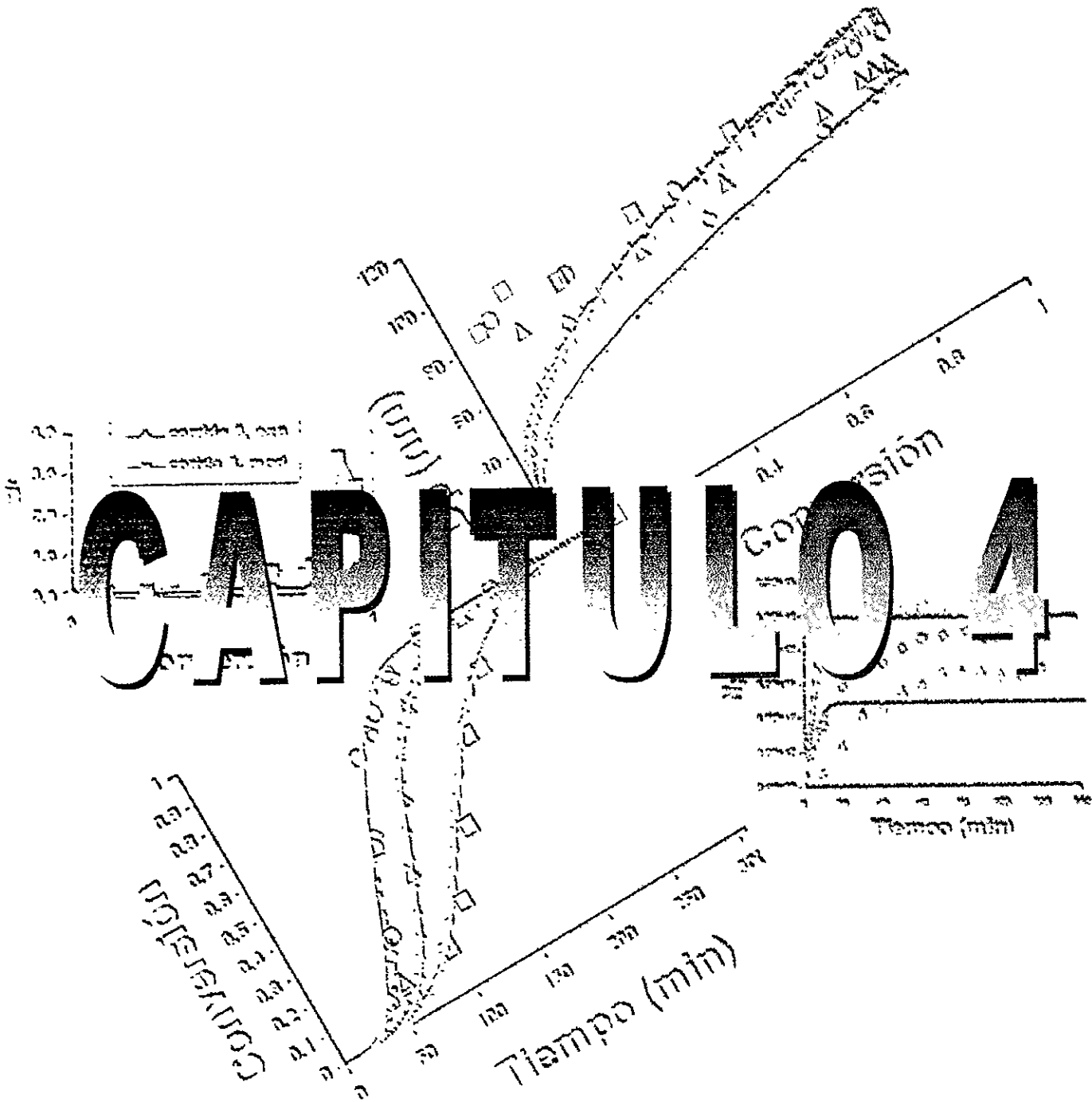


FIG.3.1. Reactor de polimerización en emulsión a alta presión. Arreglo experimental utilizado por O.Araujo

CAPITULO 4



SIMULACIONES Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de sensibilidad paramétrica.

Para hacer más eficiente el ajuste de parámetros es necesario hacer previamente un análisis de sensibilidad paramétrica que consiste en mover de manera sistemática los valores de los parámetros que se desean analizar para obtener así una medida de la relación entre las magnitudes de cambio de los valores de los parámetros y la magnitud de cambio en la respuesta obtenida, esta relación puede ser cuantitativa o solamente cualitativa.

En el presente análisis las respuestas que se obtuvieron fueron las curvas de Conversión contra Tiempo, Tamaño de Partícula contra Conversión, y Número de Partículas contra Tiempo. Lo que interesa en este caso es el efecto de los diferentes parámetros sobre el perfil de las curvas. El ajuste de parámetros consistirá en hacer coincidir las curvas obtenidas a partir de datos de corridas experimentales con las curvas obtenidas en el simulador Polyred, moviendo los parámetros analizados aquí; por lo tanto, conocer el efecto de dichos parámetros en la forma de las curvas (de manera cualitativa) resulta importante y permite un ajuste más rápido.

4.1.1. Diseño del análisis de sensibilidad paramétrica.

El presente análisis se hizo para seis parámetros utilizando un sistema de copolimerización metilmetacrilato/estireno en una proporción de 30/70 MMA/S. Se consideró que la cantidad de monómeros, tensoactivo, agua, e iniciador no es importante en este análisis y por lo tanto se mantuvieron constantes. Los parámetros movidos fueron:

- 1- Los coeficientes de entrada k_{nm} (coeficientes de transferencia de masa para los radicales tipo i que entran a las micelas). Se considera como una aproximación aceptable que los coeficientes de entrada a las partículas, k_{pm} , y a las micelas, k_{mm} , tienen el mismo valor. También para los sistemas estudiados aquí se considera que los coeficientes de entrada de ambos monómeros tendrán el mismo valor. Por lo tanto se tiene un valor global o efectivo de coeficiente de entrada, k_m .
- 2- El área de la micela cubierta por una moléculas de tensoactivo, a_{em} .
- 3- El parámetro Γ_{oo} de la isoterma de adsorción de Langmuir para el tensoactivo.
- 4- El parámetro b_s de la isoterma de adsorción de Langmuir para el tensoactivo.
- 5- La concentración micelar crítica del tensoactivo, CMC.
- 6- Los coeficientes de difusión de los radicales monoméricos en la fase acuosa, D_w , y en la fase partícula, D_p . Se considera que, para cada radical, el coeficiente de difusión tiene el mismo valor para la fase acuosa que para la fase partícula, por lo tanto se tiene un valor global de coeficiente de difusión, D . Sin embargo cada monómero tendrá un valor diferente de coeficiente de difusión, $D(1)$ y $D(2)$ (los subíndices 1 y 2 representan a los monómeros de MMA y estireno respectivamente). Los valores de ambos coeficientes deben mantener la misma relación al ser movidos.

La tabla 4.1 muestra el diseño del análisis de sensibilidad paramétrica. Como puede observarse los valores de los parámetros de la corrida 0 fueron tomados como base, y a partir de éstos se realizaron las diferentes variaciones en sentido positivo y negativo.

Parámetro movido	# de corrida				
	Valor del parámetro				
k_m	Corrida 1		Corrida 0		Corrida 2
	5E-7		10E-7		20E-7
a_{em}	Corrida 3		Corrida 0		Corrida 4
	5E-18		10E-18		20E-18
Γ_{oo}	Corrida 5		Corrida 0		Corrida 6
	1E-8		3E-8		6E-8
b_s	Corrida 7		Corrida 0		Corrida 8
	200		2000		20000
CMC	Corrida 9	Corrida 0	Corrida 10	Corrida 11	Corrida 12
	8E-5	8E-4	8E-3	2E-2	3E-2
$D_w = D_p$	Corrida 13		Corrida 0		Corrida 14
	5.5E-11		5.5E-10		5.5E-9
$D(1)$	3.55E-14		3.55E-13		3.55E-12
$D(2)$					

Tabla 4.1 Diseño del análisis de sensibilidad paramétrica.

4.1.2. Resultados del análisis de sensibilidad paramétrica.

Las figuras 4.1 a 4.19 se muestran las curvas obtenidas con el diseño anterior. A continuación se analiza cada parámetro por separado:

Figs. 4.1-4.3 Coeficientes de entrada a las micelas y a las partículas k_m . Se puede observar en las curvas de conversión contra tiempo (Fig. 4.1) que al aumentar el valor del coeficiente de entrada la tasa de polimerización aumenta, esto se debe a que la entrada de radicales a las partículas favorece la propagación de los mismos dentro de éstas. También, el aumento del valor de k_m , favorece la formación de partículas, y al haber más partículas por unidad de volumen, el diámetro promedio de éstas será menor. Lo anterior puede observarse en las figuras 4.2 y 4.3.

También se aprecia que cuando se tienen valores bajos de k_m existe un periodo al inicio de la reacción en el cual la tasa de reacción es pequeña y posteriormente se dispara, este periodo corresponde a la nucleación de partículas. Al ser baja la rapidez de entrada de radicales a las partículas o a las micelas, al principio de la reacción no habrá muchos radicales dentro de las micelas lo que retardará la propagación inicial de los radicales primarios, pero una vez que éstos hayan “nucleado” partículas, la propagación dentro de éstas será más rápida.

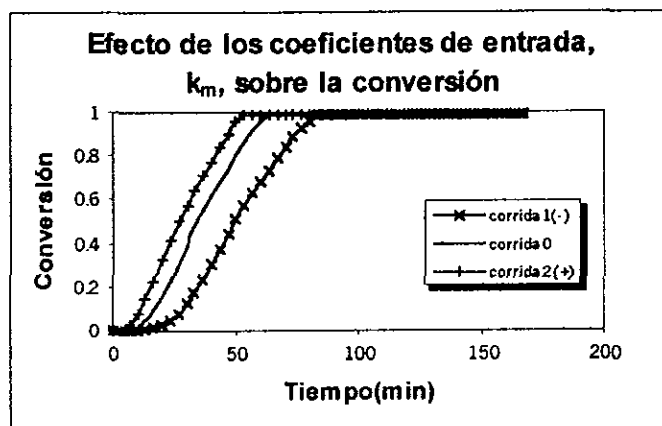


Figura 4.1. Efecto de los coeficientes de entrada, k_m , sobre la conversión.

Figura 4.2. Efecto de los coeficientes de entrada, k_m , sobre el tamaño de partícula.

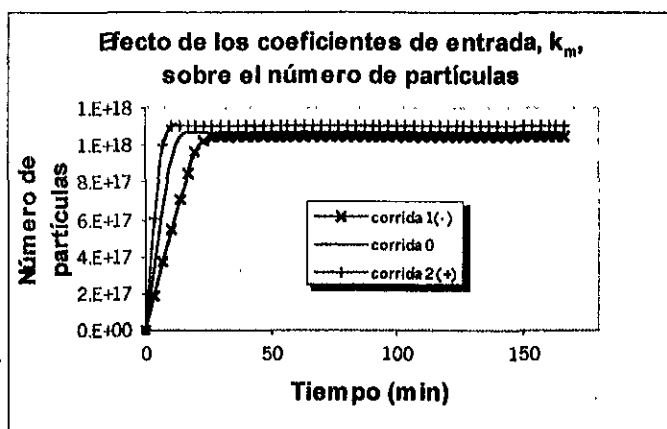
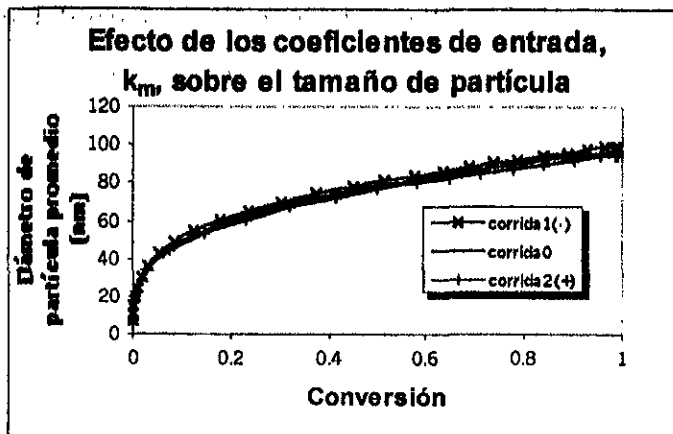


Figura 4.3. Efecto de los coeficientes de entrada, k_m , sobre el número de partículas.

Fig. 4.4-4.6 Área de la micela cubierta por una molécula de tensoactivo. El valor de a_{em} determina cuantas moléculas de jabón se encuentran asociadas en una micela. Al aumentar el valor del área de la micela cubierta por tensoactivo, la concentración de micelas aumenta en proporción directa (ecuaciones 15a y 15b), y al existir más micelas en el sistema la cantidad de partículas finales será mayor (figura 4.6) y en consecuencia la tasa de polimerización aumenta (figura 4.4), ya que las partículas son los principales sitios de propagación (cuando el tensoactivo se encuentra por encima de su CMC).

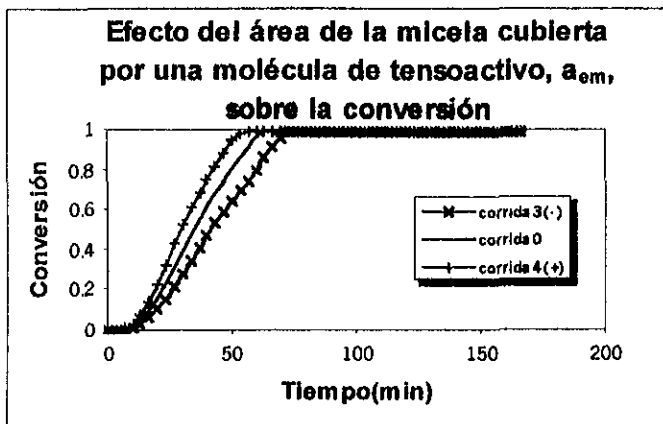


Figura 4.4. Efecto del área de la micela cubierta por una molécula de tensoactivo, a_{em} , sobre la conversión.

Figura 4.5. Efecto del área de la micela cubierta por una molécula de tensoactivo, a_{em} , sobre el tamaño de partícula.

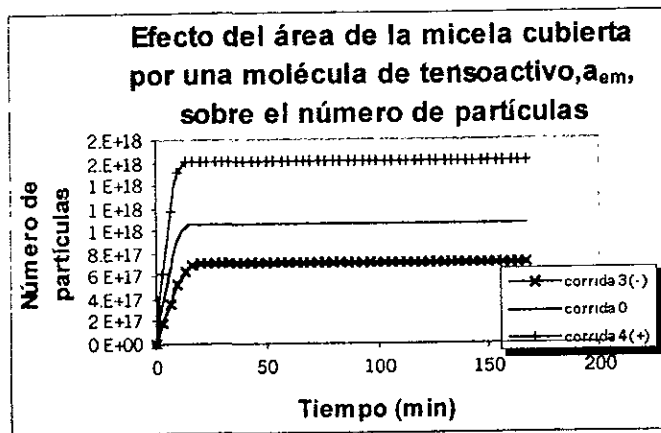
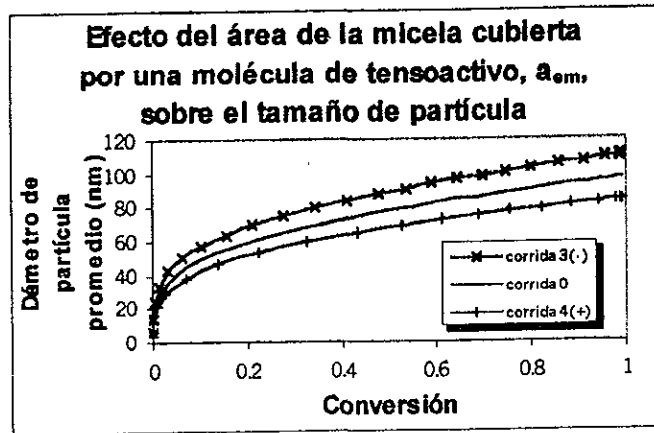


Figura 4.6. Efecto del área de la micela cubierta por una molécula de tensoactivo, a_{em} , sobre el número de partículas.

Figs. 4.7-4.12 Parámetros Γ_{oo} y b , de la isoterma de adsorción de Langmuir. Estos dos parámetros corresponden a la expresión de Langmuir (ec. 14) para calcular la cantidad de tensoactivo adsorbido sobre las partículas. Esta cantidad es directamente proporcional a ambos parámetros. Se observa de manera general que al aumentar cualquiera de los dos parámetros, la tasa de reacción decrece (figuras 4.7 y 4.10), así como el número de partículas finales (figuras 4.9 y 4.12). Al haber más tensoactivo adsorbido sobre las partículas se forman menos partículas, disminuyendo así la tasa de polimerización, aunque cabe señalar que este efecto es muy pequeño.

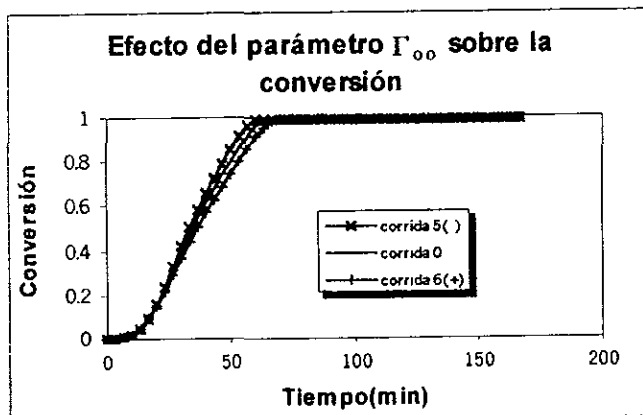


Figura 4.7. Efecto del parámetro Γ_{oo} , de la isoterma de adsorción del tensoactivo, sobre la conversión.

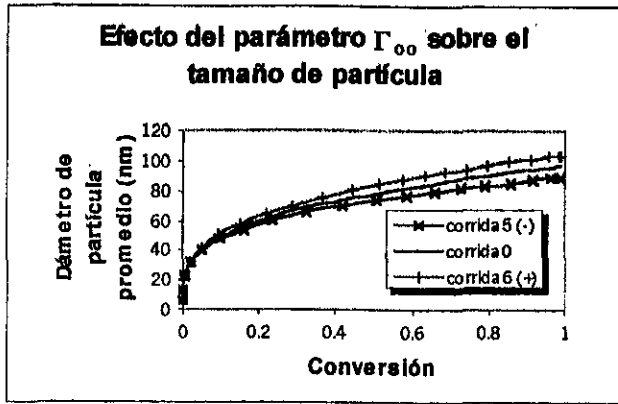


Figura 4.8. Efecto del parámetro Γ_{∞} , de la isoterma de adsorción del tensoactivo, sobre el tamaño de partícula.

Figura 4.9. Efecto del parámetro Γ_{∞} , de la isoterma de adsorción del tensoactivo, sobre el número de partículas.

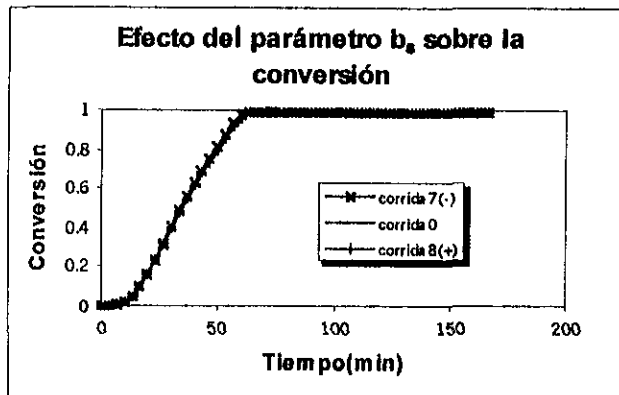
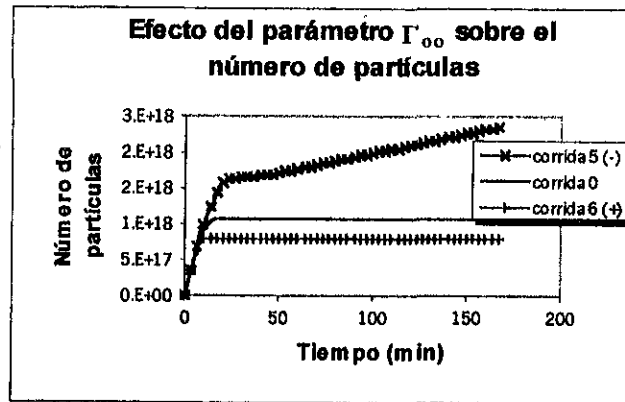


Figura 4.10. Efecto del parámetro b_s , de la isoterma de adsorción del tensoactivo, sobre la conversión.

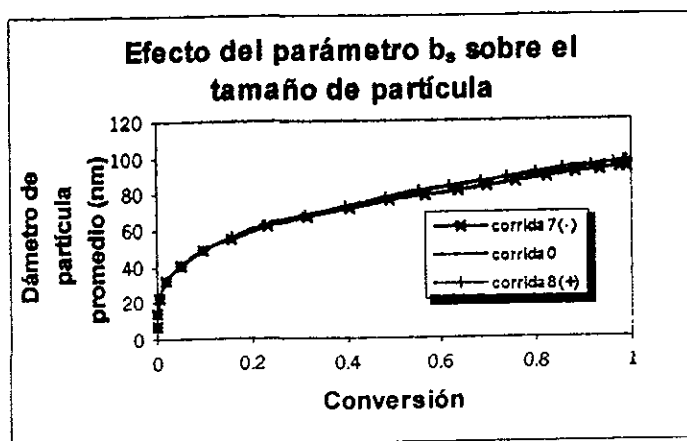
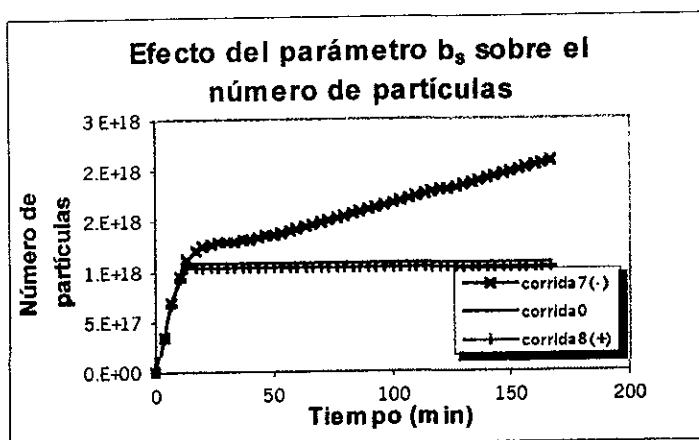


Figura 4.11. Efecto del parámetro b_s , de la isoterma de adsorción del tensoactivo, sobre el tamaño de partícula.

Figura 4.12. Efecto del parámetro b_s , de la isoterma de adsorción del tensoactivo, sobre el número de partículas



Un efecto interesante es el que se observa en el número de partículas cuando el valor de cualquiera de ambos parámetros disminuye hasta cierto límite: La formación de partículas no cesa para dar un valor del número de partículas máximo, sino que continúan formándose partículas aún después del inicio del intervalo II, aunque más lentamente. De acuerdo con la ecuación 14, la cantidad de tensoactivo adsorbido sobre la superficie de las partículas aumenta en función de los parámetros Γ_{00} y b_s .

$$S_a = \frac{S_p \Gamma_{00} b_s S_F / V_{aq}}{1 + b_s S_F / V_{aq}} \quad (14)$$

Donde S_F es la cantidad de tensoactivo "libre", el cual se encuentra solubilizado en el agua o en forma de micelas. A partir de S_F es posible calcular la concentración de tensoactivo en la fase acuosa,

$$[S]_w = S_F / V_{aq}.$$

Considerando el rápido equilibrio termodinámico del tensoactivo en las tres fases (partícula, gotas de monómero y agua), se obtiene la ecuación 23 para la partición del tensoactivo:

$$[S]V_{aq} = S_a + S_d + S_F \quad (23)$$

S_d corresponde a la cantidad de tensoactivo adsorbido sobre las gotas de monómero. Esta cantidad puede ser despreciada por la poca área efectiva que presentan las gotas de monómero. De esta forma, la ecuación 23 puede ser reescrita como:

$$[S]V_{aq} = \frac{S_p \Gamma_{\infty} b_s S_F / V_{aq}}{1 + b_s S_F / V_{aq}} + S_F \quad (24)$$

De la ecuación 24, se obtiene una ecuación cuadrática para S_F , a partir de la cual es posible conocer la concentración del tensoactivo en el agua así como la cantidad de tensoactivo adsorbido sobre las partículas. La figura 4.13 muestra el efecto de la variación en el valor del parámetro b_s sobre la concentración de tensoactivo en la fase acuosa y sobre la cantidad molar de moléculas de tensoactivo adsorbidas sobre la superficie de las partículas, en función del número de partículas por litro de agua.

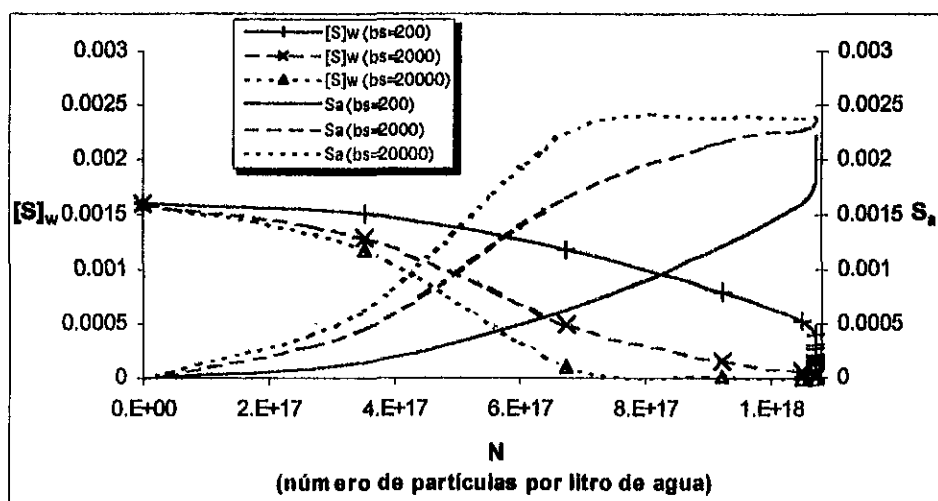


Figura 4.13. Efecto del parámetro b_s sobre la concentración del tensoactivo en el agua, $[S]_w$ y sobre la cantidad de tensoactivo adsorbido sobre la superficie de las partículas, S_a .

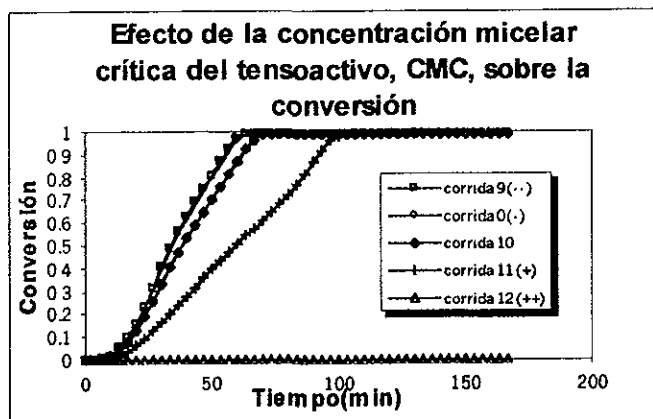
Como puede verse en la figura 4.13, con valores de b_s mayores a 2000, el tensoactivo se adsorbe en la superficie de las partículas con una rapidez relativamente alta, tal que antes de que se genere la cantidad

total de partículas, el tensoactivo ya se encuentra totalmente adsorbido en las partículas. Por el contrario, cuando Γ_{∞} tiene un valor menor a 2000, se observa que el tensoactivo se adsorbe más lentamente sobre las partículas, de forma tal que, aún después de que el número de partículas alcanza su valor máximo, aún queda tensoactivo disuelto en la fase acuosa. Aparentemente, este tensoactivo libre "residual" propicia la, lenta pero constante, formación de nuevas partículas, sobre las cuales se adsorbe (ver figura 4.13). El mismo efecto se observa al variar el parámetro Γ_{∞} .

Fig. 4.14-4.16 Concentración micelar crítica. La concentración del tensoactivo en el sistema debe estar por encima de su CMC para que las micelas, que darán lugar después a las partículas, se formen. Al disminuir el valor de la CMC (suponiendo que se tiene una concentración constante de tensoactivo), la diferencia entre ésta y la concentración de tensoactivo va a ser mayor, permitiendo la formación de un mayor número de micelas, y por lo tanto de partículas, y favoreciendo con esto la propagación (al haber más partículas habrá más lugares de reacción). Sin embargo existe un límite en el cual la disminución del valor de la CMC ya no provocará la formación de más micelas por que el sistema se encuentra saturado de las mismas; y si no se forman más micelas ya no habrá más sitios de reacción y por lo tanto la tasa de polimerización no se verá afectada, en la gráfica de conversión contra tiempo (figura 4.14) puede observarse que las corridas 9 y 0 tienen prácticamente el mismo perfil, esto implica que en ese punto se ha llegado al valor de CMC mínima.

Por otro lado se observa que en la corrida 12 aparentemente no hay polimerización, la conversión y el número de partículas siempre es igual a cero. En el modelo de polimerización en emulsión con que trabaja Polyred, se considera que solamente existe nucleación micelar y por lo tanto la nucleación homogénea es despreciable o igual a cero (Saldivar et al, [1]). Por lo tanto, al aumentar el valor de la CMC hasta un valor igual o mayor que la concentración del tensoactivo, la formación de micelas ya no será posible y por lo tanto ya no habrá sitios de nucleación y de propagación, impidiéndose así la polimerización

Figura 4.14. Efecto de la concentración micelar crítica, CMC, sobre la conversión.



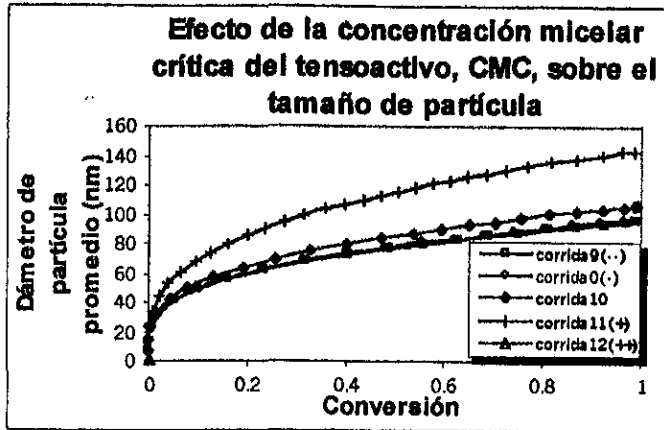


Figura 4.15. Efecto de la concentración micelar crítica, CMC, sobre el tamaño de partícula.

Figura 4.16. Efecto de la concentración micelar crítica, CMC, sobre el número de partículas.

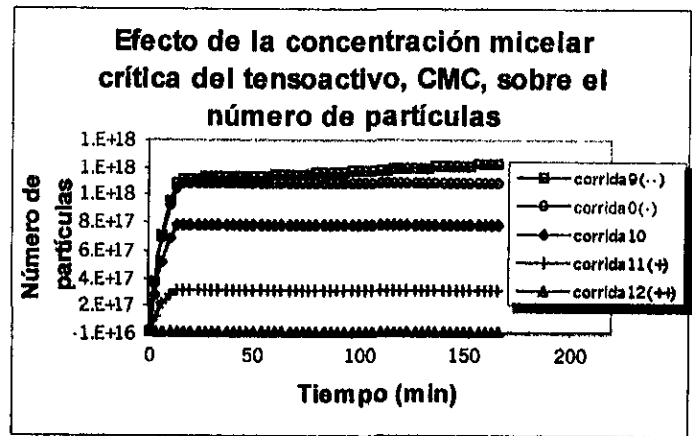


Fig. 4.17-4.19 Coeficientes de difusión de los radicales monoméricos en la fase acuosa y en la fase partícula. La tasa de desorción de radicales monoméricos de las partículas hacia la fase acuosa, d , es influenciada por los valores de los coeficientes de difusión en la fase acuosa y en la fase partícula (Rawlings y Ray [110]) de acuerdo con las ecuaciones 25 y 26.

$$d = \frac{3D_m k_{tr}/k_p}{\frac{3D_m M_{pm}}{\rho_m k_p \theta_m} + r^2} \quad (25)$$

$$D_m = \frac{D_p D_w}{m_d D_p + D_w} \quad (26)$$

Se observa que al aumentar los valores de los coeficientes de difusión, aumenta la rapidez de desorción de radicales monoméricos. Con una tasa de desorción grande, los radicales monoméricos tenderán a salir de las partículas, donde su propagación no llega a ocurrir, lo que provocará una caída en la rapidez de polimerización. En la figura 4.17 se puede apreciar este efecto. Por otra parte, observamos en la figura 4.19 que el número de partículas aumenta en función de los valores de los coeficientes de difusión. Esto se explica por el hecho de que al aumentar la concentración de radicales monoméricos en la fase acuosa (debido a un aumento en la rapidez de desorción), la nucleación de partículas se ve favorecida, generándose así una mayor cantidad de éstas. Este aumento en el número de partículas tiene un límite, delimitado por la cantidad de micelas presentes en el sistema.

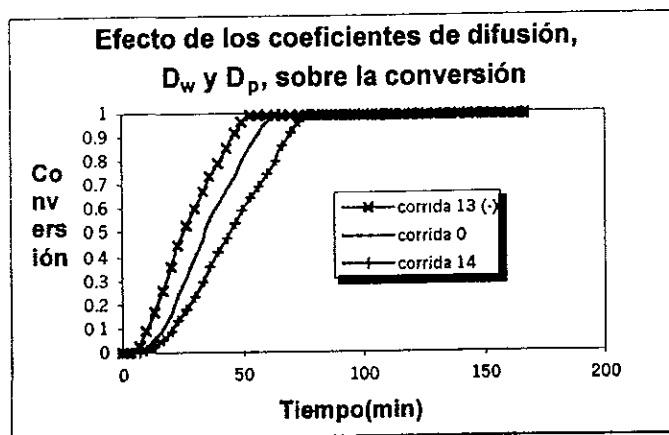
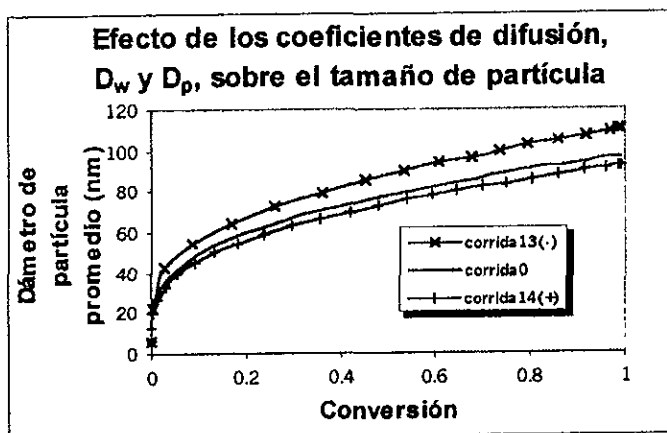


Figura 4.17. Efecto de los coeficientes de difusión D_w y D_p sobre la conversión.

Figura 4.18. Efecto de los coeficientes de difusión D_w y D_p sobre el tamaño de partícula



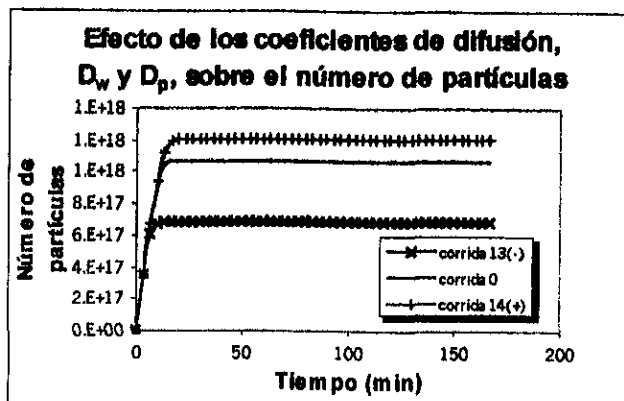


Figura 4.19. Efecto de los coeficientes de difusión D_w y D_p sobre el número de partículas.

4.1.3. Conclusiones.

El presente análisis resulta de gran utilidad para el ajuste de parámetros a partir de datos experimentales, sin embargo, dicho ajuste no debe llevarse a cabo de manera arbitraria, sino basado en un modelo para el mecanismo de polimerización en emulsión postulado, para de esta manera poder enriquecer dicho modelo con las observaciones hechas y con las discrepancias entre los datos experimentales y los del modelo. Por lo anterior, es importante conocer, no solo el efecto del cambio en los valores de los parámetros, sino también la interpretación de tal efecto, para de este modo realizar los ajustes correspondientes basándose en criterios consistentes con la naturaleza del proceso. A continuación se resumen las observaciones hechas en el presente análisis de sensibilidad paramétrica.

- El diámetro de partícula promedio varía en relación inversa con el número de partículas. Al existir más partículas por unidad de volumen, cada partícula será de un menor volumen.
- El cambio en el valor de los coeficientes de entrada a las micelas, afecta principalmente a la nucleación de partículas, y, en consecuencia, a la tasa de polimerización. Se observa que el número de partículas y la rapidez de polimerización aumentan al aumentar k_m .
- Cuatro de los parámetros ajustados, el área de la micela cubierta por tensoactivo, los parámetros Γ_{∞} y b_s de la isoterma de adsorción, y la concentración micelar crítica, están relacionados con el tensoactivo, y, por tanto, con la estabilidad de las micelas y de las partículas. Estos parámetros afectan principalmente la formación de partículas e indirectamente la rapidez de polimerización, ya que cada partícula es un sitio de polimerización. Se observó que los dos parámetros de la isoterma de adsorción, Γ_{∞} y b_s , producen un efecto despreciable en las respuestas obtenidas, sobre todo en las curvas de conversión contra tiempo.
- Los coeficientes de difusión de los radicales monoméricos afectan tanto a la rapidez de polimerización como al número de partículas debido a su influencia en la rapidez de desorción

de radicales. La desorción de radicales propicia, por un lado, la generación de una mayor cantidad de partículas, y, por otro lado, una caída en la rapidez de polimerización por la ausencia de radicales en las partículas.

4.2. Introducción de parámetros importantes.

El programa de simulación Polyred utiliza un número de parámetros que deben ser introducidos en los archivos de simulación. La mayoría de estos parámetros fueron tomados de la literatura y los demás debieron ser ajustados, ya que no se encuentran reportados aun.

4.2.1. Parámetros tomados de la literatura.

Las tablas 4.2-4.5 presentan los valores de los parámetros tomados de la literatura para cada sistema estudiado. La CMC del dodecil sulfato de sodio, a 25°C, es de 2.25g/L.

4.2.2. Parámetros estimados.

A pesar de ser muy utilizado industrialmente, el proceso de polimerización en emulsión presenta aun varias incógnitas con respecto a los mecanismos de nucleación de partículas, balance de radicales libres, influencia del tensoactivo en la tasa de polimerización, coagulación y floculación de partículas, entre otros. Todos esos fenómenos afectan al mecanismo de polimerización en emulsión y muchos de los parámetros utilizados al modelar dicho proceso no son aun obtenidos o los valores con que se cuenta no son confiables del todo ya que, debido a la complejidad del proceso, los parámetros obtenidos seguramente engloban otras constantes implícitas en el proceso y así cada investigador hace sus propias consideraciones; esto hace que los valores reportados de estos parámetros difieran considerablemente de investigador a investigador.

En el presente trabajo se realizaron ajustes de los parámetros no reportados en la literatura, requeridos por el modelo descrito por Saldivar et al. [1]. No se pretende obtener constantes o parámetros absolutos ya que, como se explica anteriormente, existen muchos fenómenos, poco entendidos aun, cuyas constantes quedarán englobadas en las que se ajustaron en este trabajo. Lo que se pretende es hacer una validación del modelo y demostrar que funciona para fines ingenieriles y analizando los valores de estos parámetros ajustados tratar de entender un poco más el proceso y enriquecer el modelo.

Los parámetros ajustados fueron los mismos que se presentan en el análisis de sensibilidad paramétrica, a saber: Los coeficientes de entrada k_m 's, el área de la micela cubierta por moléculas de tensoactivo, a_{em} , los parámetro Γ_{∞} y b_s , de la isoterma de adsorción de Langmuir para el tensoactivo, la concentración micelar crítica del tensoactivo, CMC, y los coeficientes de difusión de los radicales monoméricos en la fase acuosa, D_{wi} , y en la fase partícula, D_{pi} . También fueron ajustados, en todos los sistemas tres de los parámetros de las correlaciones de efecto gel del monómero diferente al estireno.

El uso de técnicas estadísticas rigurosas para la estimación de los parámetros en modelos de ecuaciones diferenciales fue imposible debido a que la complejidad de las ecuaciones del modelo hacen sumamente difícil la convergencia de los algoritmos utilizados para la estimación de parámetros. Fue por tal motivo que el ajuste de parámetros se llevó a cabo utilizando el método de prueba y error con base en el análisis de sensibilidad paramétrica que se presentó previamente, considerando criterios razonables de acuerdo a la teoría del proceso de polimerización en emulsión y del modelo para este proceso propuesto por Saldivar et. al. [1].

Parámetro	Descripción (unidades)	Valor [ref]	Condiciones
ρ_s	Densidad del estireno (Kg/l)	0.909	20°C
ρ_M	Densidad del metacrilato de metilo (Kg/l)	0.936	20°C
T_{gPS}	Temp. De transición vítrea del poliestireno (°C)	92.5 [43]	
T_{gPM}	Temp. De transición vítrea del polimetacrilato de metilo (°C)	114 [43]	
PM_s	Peso molecular del estireno (g/g-mol)	104.15	
PM_M	Peso molecular del metacrilato de metilo (g/g-mol)	100.12	
E_{PS}	Energía de activación de propagación para el estireno (kJ/mol)	26 [90]	
A_{PS}	Constante de Arrhenius de propagación para el estireno (cm ³ /mol/s)	0.45×10^{10} [90]	
E_{PM}	Energía de activación de propagación para el metacrilato de metilo (kJ/mol)	26.4 [90]	
A_{PM}	Constante de Arrhenius de propagación para el metacrilato de metilo (cm ³ /mol/s)	0.087×10^{10} [90]	
r_s	Relación de reactividad del estireno sobre el metacrilato de metilo	0.468 [43] 0.52 [90] 0.59 [90]	50°C 60°C 131°C
r_M	Relación de reactividad del metacrilato de metilo sobre el estireno	0.461 [43] 0.46 [90] 0.54 [90]	50°C 60°C 131°C
E_{TS}	Energía de activación de terminación para el estireno(kJ/mol)	8.0 [90]	
A_{TS}	Constante de Arrhenius de terminación para el estireno (cm ³ /mol/s)	0.058×10^{12} [90]	
E_{TM}	Energía de activación de terminación para el metacrilato de metilo(kJ/mol)	11.9 [90]	
A_{TM}	Constante de Arrhenius de terminación para el metacrilato de metilo (cm ³ /mol/s)	0.11×10^{12} [90]	

Tabla 4.2 Parámetros constantes (tomados de la literatura) para el sistema Estireno/Metacrilato de metilo.

Parámetro	Descripción (unidades)	Valor	Condiciones
ρ_s	Densidad del estireno (Kg/l)	0.909	20°C
ρ_B	Densidad del butadieno (Kg/l)	0.521	20°C
T_{gPS}	Temp. De transición vítrea del poliestireno (°C)	92.5 [43]	
T_{gPB}	Temp. De transición vítrea del polibutadieno (°C)	-15 a-102 [89]	
PM_S	Peso molecular del estireno (g/g-mol)	104.15	
PM_B	Peso molecular del butadieno(g/g-mol)	54.09	
E_{PS}	Energía de activación de propagación para el estireno (kJ/mol)	26 [90]	
A_{PS}	Constante de Arrhenius de propagación para el estireno (cm ³ /mol/s)	0.45×10^{10} [90]	
E_{PB}	Energía de activación de propagación para el butadieno (kJ/mol)	35.7 [91]	
A_{PB}	Constante de Arrhenius de propagación para el butadieno (cm ³ /mol/s)	11.2×10^{10} [91]	
r_s	Relación de reactividad del estireno sobre el butadieno	0.58 [90]	50°C
r_B	Relación de reactividad del butadieno sobre el estireno	1.4 [90]	50°C
E_{TS}	Energía de activación de terminación para el estireno(kJ/mol)	8.0 [90]	
A_{TS}	Constante de Arrhenius de terminación para el estireno (cm ³ /mol/s)	0.058×10^{12} [90]	
E_{TB}	Energía de activación de terminación para el butadieno (kJ/mol)		
A_{TB}	Constante de Arrhenius de terminación para el butadieno (cm ³ /mol/s)		

Tabla 4.3 Parámetros constantes (tomados de la literatura) para el sistema Estireno/Butadieno.

Parámetro	Descripción (unidades)	Valor	Condiciones
ρ_s	Densidad del estireno (Kg/l)	0.909	20°C
ρ_{AB}	Densidad del acrilato de butilo(Kg/l)	0.894	20°C
T_{gPS}	Temp. De transición vítrea del poliestireno (°C)	92.5 [43]	
T_{gAB}	Temp. De transición vítrea del poliacrilato de butilo (°C)		
PM_S	Peso molecular del estireno (g/g-mol)	104.15	
PM_{AB}	Peso molecular del acrilato de butilo(g/g-mol)	128.17	
E_{PS}	Energía de activación de propagación para el estireno (kJ/mol)	26 [90]	
A_{PS}	Constante de Arrhenius de propagación para el estireno (cm ³ /mol/s)	0.45×10^{10} [90]	
k_{PAB}	Constante de propagación para el acrilato de butilo (cm ³ /mol/s)	2.47×10^5 [82]	60°C
r_s	Relación de reactividad del estireno sobre el acrilato de butilo	0.80 [88]	60°C
r_{AB}	Relación de reactividad del acrilato de butilo sobre el estireno	0.15 [88]	60°C
E_{TS}	Energía de activación de terminación para el estireno(kJ/mol)	8.0 [90]	
A_{TS}	Constante de Arrhenius de terminación para el estireno (cm ³ /mol/s)	0.058×10^{12} [90]	
k_{TAB}	Constante de terminación para el acrilato de butilo (cm ³ /mol/s)	5.6×10^8 [82]	60°C

Tabla 4.4 Parámetros constantes (tomados de la literatura) para el sistema Estireno/Acrilato de butilo.

Parámetro	Descripción (unidades)	Valor	Condiciones
ρ_s	Densidad del estireno (Kg/l)	0.909	20°C
ρ_{AA}	Densidad del ácido acrílico(Kg/l)	1.051	20°C
T_{gPS}	Temp. De transición vítrea del poliestireno (°C)	92.5 [43]	
T_{gAA}	Temp. De transición vítrea del poliácido acrílico (°C)	106 [89]	
PM_s	Peso molecular del estireno (g/g-mol)	104.15	
PM_{AA}	Peso molecular del ácido acrílico (g/g-mol)	72.06	
E_{PS}	Energía de activación de propagación para el estireno (kJ/mol)	26 [90]	
A_{PS}	Constante de Arrhenius de propagación para el estireno (cm ³ /mol/s)	0.45 x 10 ¹⁰ [90]	
k_{PAA}	Constante de propagación para el ácido acrílico (cm ³ /mol/s)	15 x 10 ⁵ [49]	70°C, pH 2.8 a 3
r_s	Relación de reactividad del estireno sobre el ácido acrílico	0.15 [90]	60°C
r_{AA}	Relación de reactividad del ácido acrílico sobre el estireno	0.25 [90]	60°C
E_{TS}	Energía de activación de terminación para el estireno(kJ/mol)	8.0 [90]	
A_{TS}	Constante de Arrhenius de terminación para el estireno (cm ³ /mol/s)	0.058 x 10 ¹² [90]	
E_{TAA}	Energía de activación de terminación para el ácido acrílico (kJ/mol)		
A_{TAA}	Constante de Arrhenius de terminación para el ácido acrílico (cm ³ /mol/s)		

Tabla 4.5. Parámetros constantes (tomados de la literatura) para el sistema Estireno/Ácido Acrílico.

4.2.3. Parámetros y correlaciones para efecto gel.

El fenómeno del efecto gel es cualitativamente bien entendido, sin embargo los modelos disponibles actualmente para dicho efecto carecen aún de un poder predictivo aceptable, especialmente para sistemas de copolimerización. Por lo anterior fue necesario, en el presente trabajo, ajustar dos parámetros independientes (el tercero es dependiente para satisfacer restricciones de continuidad) para la región vítrea (propagación limitada por difusión) de las correlaciones de efecto gel del monómero diferente al estireno para cada uno de los sistemas.

A partir de la ecuación 27, donde k_t , es la constante de terminación real, considerando el efecto gel, k_{t0} , es la constante de terminación sin considerar el efecto gel, y g_t , es el parámetro del efecto gel.

$$k_t = g_t k_{t0} \quad (27)$$

La constante de rapidez de propagación también es afectada por el efecto gel, así que una expresión similar a la anterior es dada para la propagación.

$$k_{p2} = g_p k_{p0} \quad (28)$$

Morbidelli et al. [92], estudiaron el efecto gel para el estireno y obtuvieron una correlación, cuyos parámetros, en función de la temperatura, son dados por las siguientes expresiones:

$$g_i = \exp(S_1 x + S_2 x^2 + S_3 x^3) \quad (29)$$

$$S_1 = -7.14 + 0.0101T_K \quad (30)$$

$$S_2 = -19.12 + 0.0352T_K \quad (31)$$

$$S_3 = 6.06 - 0.0157T_K \quad (32)$$

$$g_{p2} = 1 \quad (33)$$

donde T_K es la temperatura en grados Kelvin, x es la conversión total másica, y el subíndice 2 se refiere al estireno.

La correlación individual del efecto gel para los monómeros diferentes al estireno fue tomada de Schmidt y Ray [93]. Originalmente, esta correlación fue desarrollada por Ross y Lawrence para el metacrilato de metilo, y se utilizó en este trabajo para los monómeros diferentes al estireno, por la posibilidad que presenta de ajustar dos de los parámetros de la región vítrea (propagación limitada por difusión), del efecto gel, g_p . A continuación es presentada esta correlación.

$$g_{i1} = A_1 \exp(A_2 V_f - A_3 T_C) \quad (34)$$

$$\text{para } V_f > V_{fc}$$

$$g_{i1} = A_4 \exp(A_5 V_f) \quad (35)$$

$$\text{para } V_f \leq V_{fc}$$

$$V_{fc} = A_6 - A_7 T_C \quad (36)$$

$$V_f = \phi_m V_{fm} + \phi_p V_{fp} \quad (37)$$

$$V_{fm} = A_8 + A_9 (T_K - A_{10}) \quad (38)$$

$$V_{fp} = A_8 + A_{11} (T_K - A_{12}) \quad (39)$$

$$g_{p1} = 1 \quad (40)$$

$$\text{para } V_f > A_{15}$$

$$g_{p1} = A_{13} \exp(A_{14} V_f) \quad (41)$$

$$\text{para } V_f \leq A_{15}$$

Donde T_C y T_k son las temperaturas en grados centígrados y grados Kelvin, respectivamente, V_f y V_{fc} , son el volumen libre y el volumen libre crítico, respectivamente, V_{fm} y V_{fp} , son los volúmenes libres del monómero y del polímero, respectivamente, ϕ_m y ϕ_p son las fracciones volumétricas del monómero y del polímero respectivamente, las letras A con subíndices numéricos son los parámetros de la correlación, y el subíndice 1 se refiere al monómero diferente al estireno, en todos los casos.

La regla de mezclado utilizada para promediar las constantes de rapidez (de propagación y terminación) individual durante el efecto gel es de naturaleza semiempírica, y fue seleccionada por que provee de mejores ajustes cuando se compara con otras reglas de mezclado funcionales. La aproximación que se utilizó es un híbrido entre la terminación controlada químicamente y la terminación controlada por difusión, pero puede ser interpretada (Ma et al., [94]) como una terminación controlada por difusión. Ma et al. argumentan que la constante de terminación para un sistema de copolimerización cae entre los extremos predichos por i) un promedio dependiente de la composición media de la cadena de copolímero y ii) un promedio dependiente de la unidad terminal activa. El esquema de la regla de mezclado se encuentra resumido en la Tabla 4.6. Los subíndices 1 y 2 se refieren al estireno y al monómero diferente del monómero, respectivamente.

General
$g_p = g_{p1}^{\phi_{p1}} g_{p2}^{\phi_{p2}}$
$g_t = \sqrt{g_{t1} g_{t2}}$
$k_{t11} = g_t k_{t0,1}$
$k_{p11} = g_p k_{p0,1}$
$k_{t12} = k_{t21} = \phi \sqrt{k_{t11} k_{t22}}$
$k_{p1j} = \frac{k_{p1j}}{r_{1j}}$

Tabla 4.6. Regla de mezclado para las constantes de rapidez de terminación y propagación para el copolímero, a partir de los parámetros del efecto gel individuales de los monómeros.

(Tabla adaptada de Saldivar et al. [1])

4.3. Simulación y Discusión de los sistemas estudiados por Araujo.

4.3.1. Sistema Estireno-Metacrilato de Metilo.

Las corridas que fueron ajustadas para este sistema de copolimerización en emulsión se realizaron, todas, a 60°C. Esta serie de corridas fueron diseñadas por Araujo [2] para estudiar el efecto de la relación de monómeros inicial y de las concentraciones de tensoactivo, iniciador, y monómero inicial, sobre la rapidez de polimerización, el número y tamaño promedio de partículas y la composición de polímero. En la Tabla 4.7 se muestran el diseño de las corridas 1, 3, 5, 10, y 12.

corrida	T (°C)	S (g)	MAM (g)	I (g)	T (g)	H ₂ O (g)
BSM-1	60	255	573	0.69	12.17	1507
BSM-3	60	584	241	0.68	6.06	1500
BSM-5	60	184	413	1.6	14.18	1756
BSM-10	60	184	413	0.8	7.09	1756
BSM-12	60	442	174	0.8	7.07	1751

Tabla 4.7. Diseño experimental para las corridas 1, 3, 5, 10, y 12 del sistema de copolimerización en emulsión Estireno-Metacrilato de metilo.

En la Tabla 4.7 se pueden distinguir dos series de corridas con diferentes relaciones molares de monómeros iniciales; por un lado se tienen las corridas 1, 5, y 10 con una relación molar 30/70 S/MAM, y por el otro lado están las corridas 3 y 12 con una relación molar 70/30 S/MAM. Originalmente se intentó ajustar todas las corridas con un solo juego de parámetros, pero fue imposible obtener un buen ajuste de la conversión y del tamaño de partículas con ese único juego de parámetros, por lo que se optó por separar a las corridas en dos grupos de acuerdo a su relación molar de monómeros iniciales. De esta forma se obtuvieron dos juegos de parámetros para cada relación de monómeros, una para la relación S/MAM 30/70 y otra para 70/30.

Primero fueron ajustadas las corridas 1, 5, y 10, cuya relación molar de monómeros es 30/70 S/MAM. Estas tres corridas difieren entre sí en la concentración de tensoactivo y de iniciador, así como en la relación monómero/agua. La figura 4.20 muestra los datos obtenidos experimentalmente y los resultados de simulación para las curvas de conversión contra tiempo para estas tres corridas; puede observarse un ajuste bastante exacto lo que significa que el modelo es capaz de predecir los efectos del cambio de concentración de tensoactivo, iniciador, así como el cambio de relación de monómeros/agua. Los datos

experimentales y de simulación para el diámetro promedio de partícula son mostrados en la figura 4.21, donde se observa un ajuste satisfactorio con excepción de un pequeño detalle: Las corridas 1 y 10 parecen estar transpuestas. Ambas corridas (la 1 y la 10) difieren entre sí en la relación monómero/agua (mayor en la corrida 1) y en la concentración de tensoactivo (mayor en la corrida 1). Al aumentar la concentración de tensoactivo en el sistema, se favorece la nucleación de partículas, esto significa que habrá más partículas con menor tamaño cada una, lo que incrementará también la rapidez de polimerización; por otra parte, el incremento en la relación molar monómero/agua disminuye la rapidez de polimerización (Araujo, [2]). La tasa de polimerización en la corrida 1 debería ser notablemente mayor que en la corrida 10 por efecto del tensoactivo (mayor concentración en la corrida 1), pero se compensa por efecto de la relación monómero/agua (mayor en la corrida 1); dando como resultado un perfil de rapidez de polimerización casi idéntico (Figura 4.20). Para el caso del tamaño de partícula, ésta debería ser más pequeña para la corrida 1, por tener más tensoactivo presente (este efecto puede observarse en las curvas del modelo, Fig. 4.21); sin embargo, parece ser que la alta relación monómero/agua de la corrida 1 contrarresta y sobrepasa al efecto del tensoactivo. Aparentemente la concentración de monómero no afecta a la formación de partículas, pero al haber más monómeros estas partículas tenderán a crecer más.

Los valores de los parámetros ajustados están dentro de un rango físicamente aceptable; estos valores son mostrados en la Tabla 4.8.

Parámetro	Valor	Unidades
$k_{m_n} = k_{m_p}$	8.564×10^{-7}	m/s
a_{em}	9.38×10^{-18}	dm ²
Γ_{∞}	3.5×10^{-8}	g-mol/dm ²
b_s	2000	dm ³ /g-mol
CMC	8×10^{-4}	g-mol/dm ³
$D_{w,MAM} = D_{p,MAM}$	6.2×10^{-10}	dm ² /s
$D_{w,S} = D_{p,S}$	4.3×10^{-13}	dm ² /s
efecto gel (MAM), A_{15}	7.0×10^{-3}	dm ³
efecto gel (MAM), A_{13}	1.3674×10^{-5}	
efecto gel (MAM), A_{14}	350	dm ⁻³

Tabla 4.8. Valores de los parámetros ajustados para las corridas 1, 5, y 10 del sistema Estireno-Metacrilato de metilo.

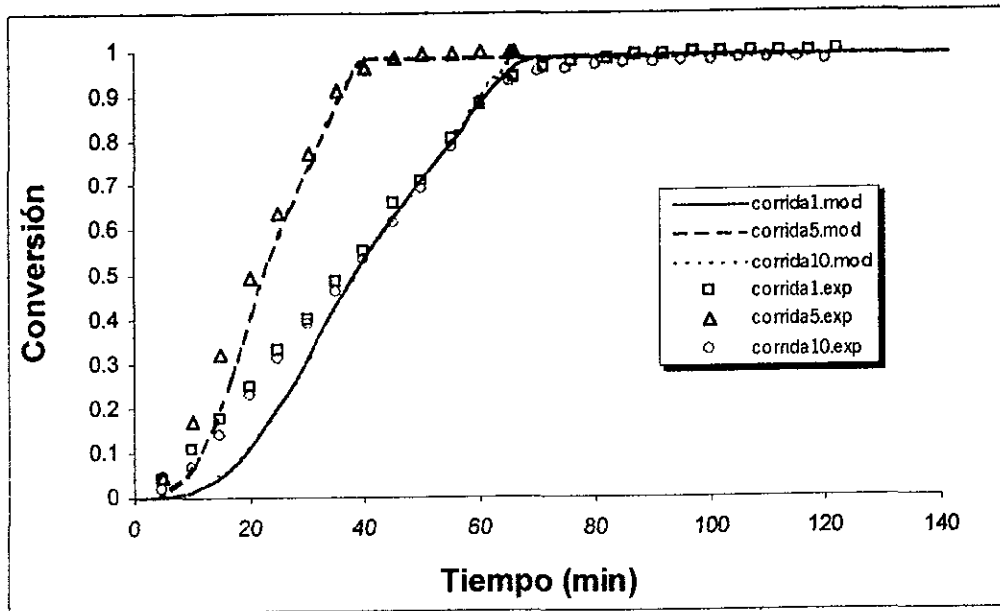


Figura 4.20. Datos experimentales y de simulación de conversión contra tiempo para el sistema S/MAM, corridas 1, 5 y 10, a 60°C, con una relación molar de monómeros 30/70 S/MAM.

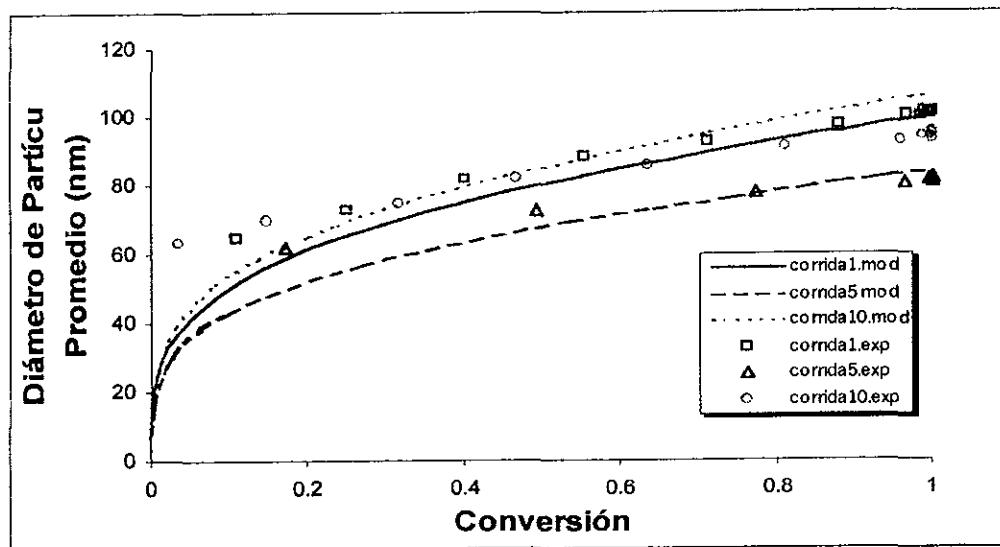


Figura 4.21. Datos experimentales y de simulación de tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/MAM, corridas 1, 5 y 10, a 60°C, con una relación molar de monómeros 30/70 S/MAM.

A partir de los valores de los parámetros del ajuste anterior se procedió a ajustar las corridas 3 y 12, cuya relación molar de monómero es 70/30 S/MAM. Los parámetros que se movieron, a partir del ajuste anterior, fueron el área de la micela cubierta por una molécula de tensoactivo a_{em} y los coeficientes de

difusión, estos valores se muestran en la Tabla 4.9. Estas dos corridas difieren en la relación monómero/agua, y, como se puede observar en la figura 4.22, el modelo predice con bastante exactitud el perfil de conversión en función del tiempo y da una muy buena aproximación del diámetro de partícula promedio en función del tiempo (Fig 4.23).

Parámetro	Valor	Unidades
$k_{m_m} = k_{m_p}$	8.564×10^{-7}	m/s
a_{em}	11×10^{-18}	dm^2
Γ_{∞}	3.5×10^{-8}	g-mol/dm^2
b_s	2000	$\text{dm}^3/\text{g-mol}$
CMC	8×10^{-4}	g-mol/dm^3
$D_{w,MAM} = D_{p,MAM}$	110×10^{-10}	dm^2/s
$D_{w,S} = D_{p,S}$	90×10^{-13}	dm^2/s
efecto gel (MAM), A_{15}	7×10^{-3}	dm^3
efecto gel (MAM), A_{13}	1.3674×10^{-5}	
efecto gel (MAM), A_{14}	350	dm^{-3}

Tabla 4.9. Valores de los parámetros ajustados para las corridas 3 y 12 del sistema Estireno-Metacrilato de metilo.

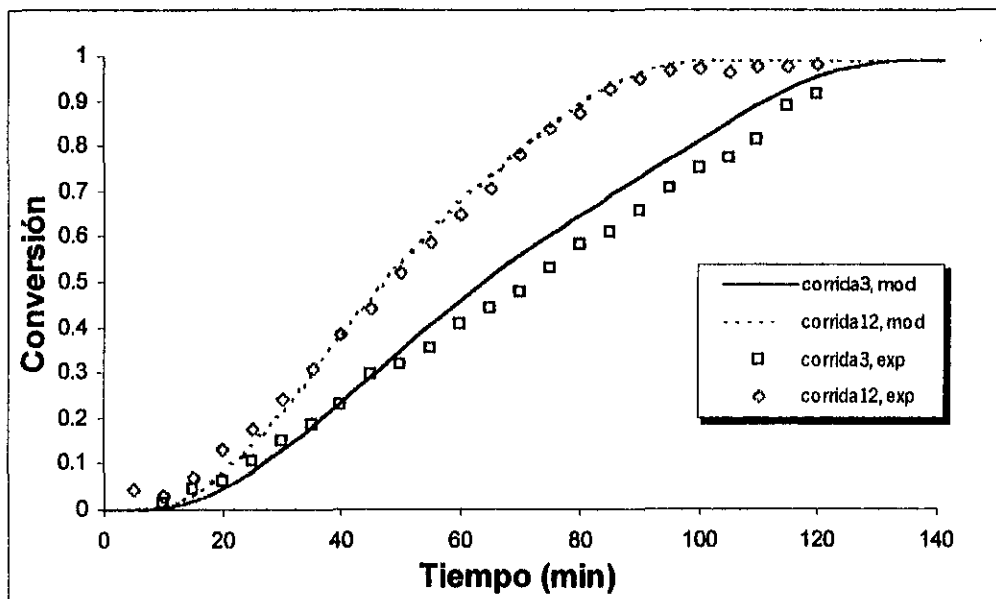


Figura 4.22. Datos experimentales y de simulación conversión contra tiempo para el sistema S/MAM, corridas 3 y 12, a 60°C, con una relación molar de monómeros 70/30 S/MAM.

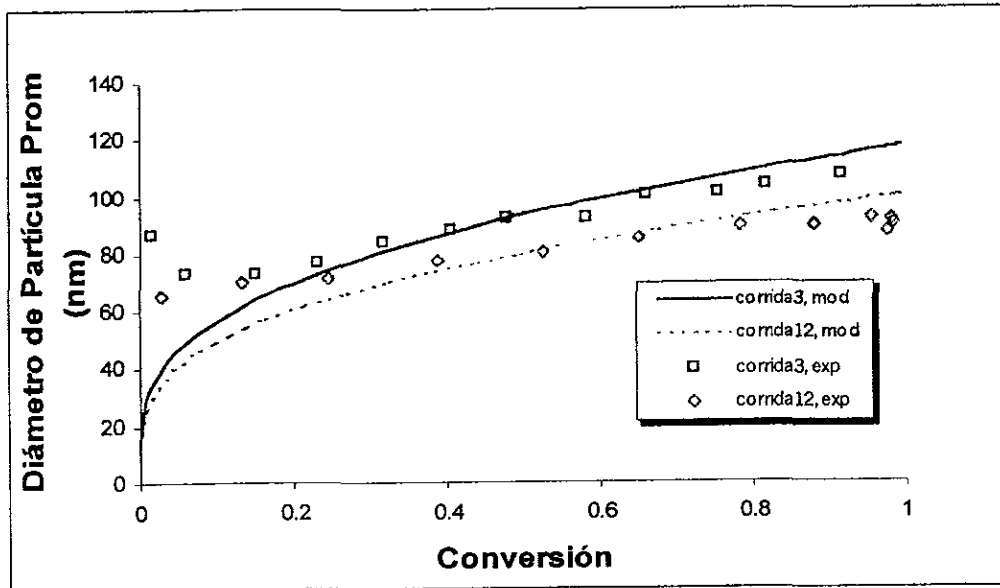


Figura 4.23. Datos experimentales y de simulación de tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/MAM, corridas 3 y 12, a 60°C, con una relación molar de monómeros 70/30 S/MAM.

Aparentemente existe una incongruencia entre los valores de los coeficientes de difusión ajustados para las corridas 3 y 12, ya que estos valores son aproximadamente dos órdenes de magnitud mayores a los ajustados para las corridas 1, 5, y 10. Rawlings y Ray [111] utilizaron unos valores de difusividad efectiva, reportados por Hansen y Ugelstad [112], para el estireno y para el metacrilato de metilo para validar un modelo desarrollado por ellos; estos valores son 7.1×10^{-13} , para el estireno, y 1.1×10^{-9} , para el MAM. Como puede verse en la ecuación 26, la difusividad efectiva, D_m , es una relación de las difusividades (coeficientes de difusión) en las fases partícula y acuosa, y el coeficiente de partición entre, m_d (Rawlings y Ray [110]). La tasa de desorción de radicales que salen de las partículas, d , es función de la difusividad efectiva, de acuerdo con la ecuación 25 [110].

$$d = \frac{3D_m k_r / k_p}{\frac{3D_m M_{pm}}{\rho_m k_p \theta_m} + r^2} \quad (25)$$

$$D_m = \frac{D_p D_w}{m_d D_p + D_w} \quad (26)$$

En los ajustes realizados en este trabajo se consideró un solo valor, para cada monómero, para la difusividades en la fase acuosa y en la fase partícula, el cual puede verse como una difusividad efectiva. Los valores de difusividad ajustados para las corridas 1, 5 y 10, cuya relación de monómeros es de 30/70, tienen el mismo orden de magnitud que los reportados por Hansen y Ugelstad [112]. Debido a la alta solubilidad del MAM se podría suponer que las corridas 3 y 12, más ricas en estireno que las anteriores, presentarán una difusividad menor; sin embargo, el ajuste nos señala que la difusividad es, en gran medida, mayor para estas corridas. Comparando las corridas 10 y 12, las cuales solo difieren en la relación de monómeros (véase Tabla 4.7), se puede comprobar que la tasa de polimerización es mayor cuando se tiene más MAM en el sistema (Fig. 4.24), sin embargo, el número de partículas es prácticamente el mismo para ambas corridas (Fig. 4.25). En primer instancia se deduce que, a pesar de la relativa solubilidad del MAM, no existe nucleación homogénea para este sistema, y la cantidad de partículas es solo función del número de micelas iniciales.

La caída en la rapidez de polimerización, cuando la fracción de MMA es menor (corridas 3 y 12), se debe a varios factores, éstos son, el bajo valor de la constante de propagación del estireno, el efecto gel atenuado al aumentar la fracción de estireno y un aumento en la rapidez de desorción de los radicales: los radicales monoméricos salen de la partícula hacia la fase acuosa, donde no se propagan considerablemente. De acuerdo con la ecuación 25, la tasa de desorción aumenta al aumentar la difusividad aparente de los monómeros, esto explica el aumento de las difusividades efectivas de los monómeros ajustadas para las corridas 3 y 12. Lo que no queda muy claro es que relación existe entre la relación molar de los monómeros y el aumento en sus difusividades.

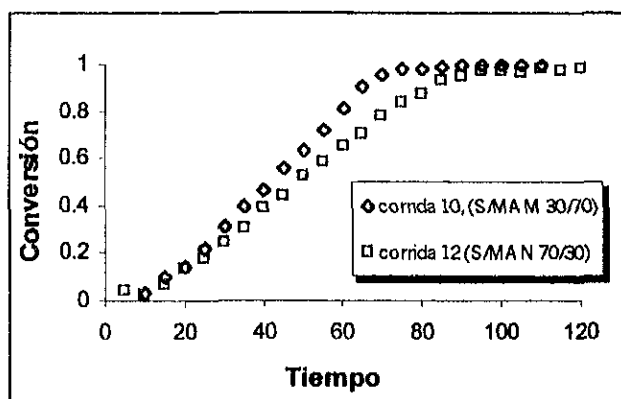


Figura 4.24. Datos experimentales de conversión contra tiempo para el sistema S/MAM, corridas 10 y 12, a 60°C, efecto de la relación de monómeros sobre la conversión. (Araujo [21])

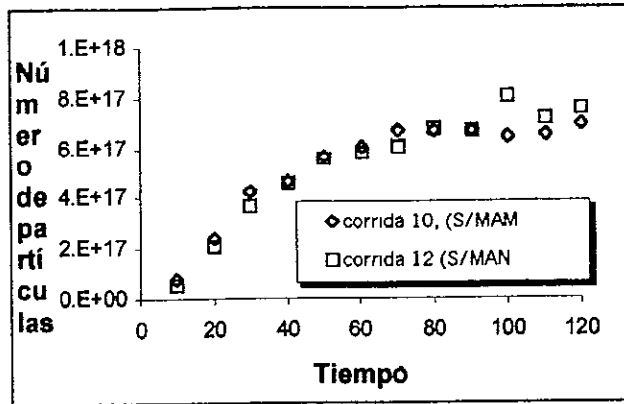


Figura 4.25. Datos experimentales de número de partícula contra tiempo para el sistema S/MAM, corridas 10 y 12, a 60°C, efecto de la relación de monómeros sobre el número de partículas, (Araujo [2])

Por último, en la figura 4.26, se muestran los datos, experimentales y de simulación, de la composición del polímero para las corridas 10 y 12, las cuales difieren entre sí solamente en la relación de monómeros. Solo se presentan estos datos de composición debido a que solo se cuentan con los datos experimentales de estas dos corridas; pero es posible observar un ajuste bastante satisfactorio.

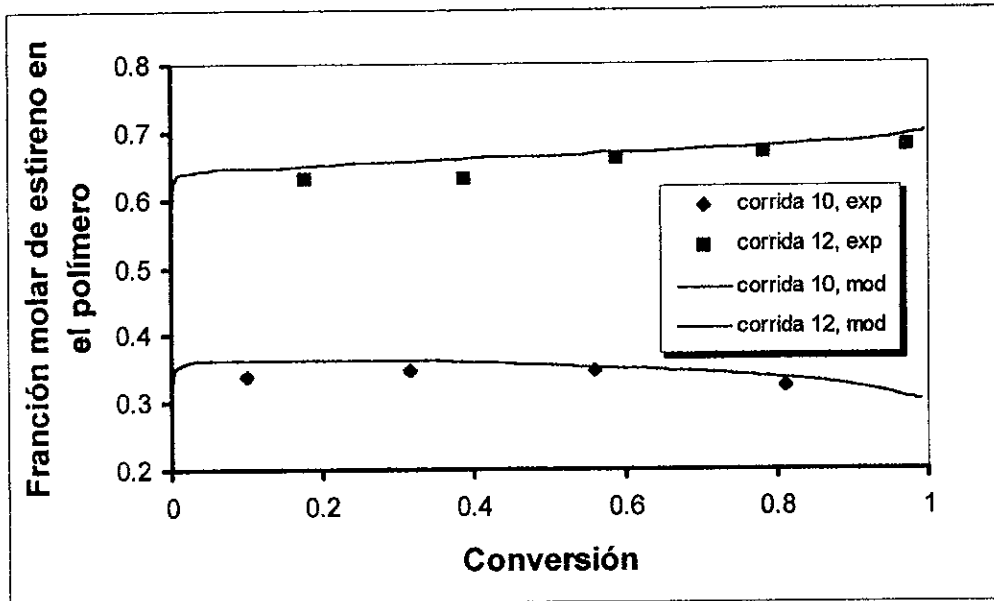


Figura 4.26. Datos experimentales y de simulación de Fracción molar de estireno en el polímero contra conversión para el sistema S/MAM, corridas 10 (S/MAM 30/70) y 12 (S/MAM 70/30), a 60°C.

4.3.2. Sistema Estireno-Butadieno.

Para el ajuste de este sistema se dividieron las corridas en dos grupos de acuerdo a la relación de monómeros. El primer grupo está compuesto por las corridas 1, 5, 15 y 16 y la relación molar de monómeros de éstas es de 70/30 S/B, mientras que en el segundo grupo, compuesto por las corridas 2, 6, 14, 17 y 18, la relación de monómeros es de 30/70 S/B. En la Tabla 4.10 se muestran los diseños experimentales de estas corridas.

corrida	T (°C)	S (g)	B (g)	I (g)	T (g)	H ₂ O (g)
BBS-1	70	475.1	105.4	0.78	6.89	1708
BBS-2	70	251.3	304.2	0.75	6.6	1634
BBS-5	70	475.1	105.4	1.56	13.79	1708
BBS-6	70	251.3	304.2	1.49	6.6	1634
BBS-14	70	251.3	304.2	1.49	13.79	1634
BBS-15	70	475.1	105.4	0.78	13.79	1708
BBS-16	80	475.1	105.4	0.78	6.89	1708
BBS-17	80	251.3	304.2	0.78	6.89	1634
BBS-18	80	251.3	304.2	0.78	13.79	1634

Tabla 4.10. Diseño experimental para las corridas 1, 2, 5, 6, 14, 15, 16, 17, y 18 del sistema de copolimerización en emulsión Estireno-Butadieno.

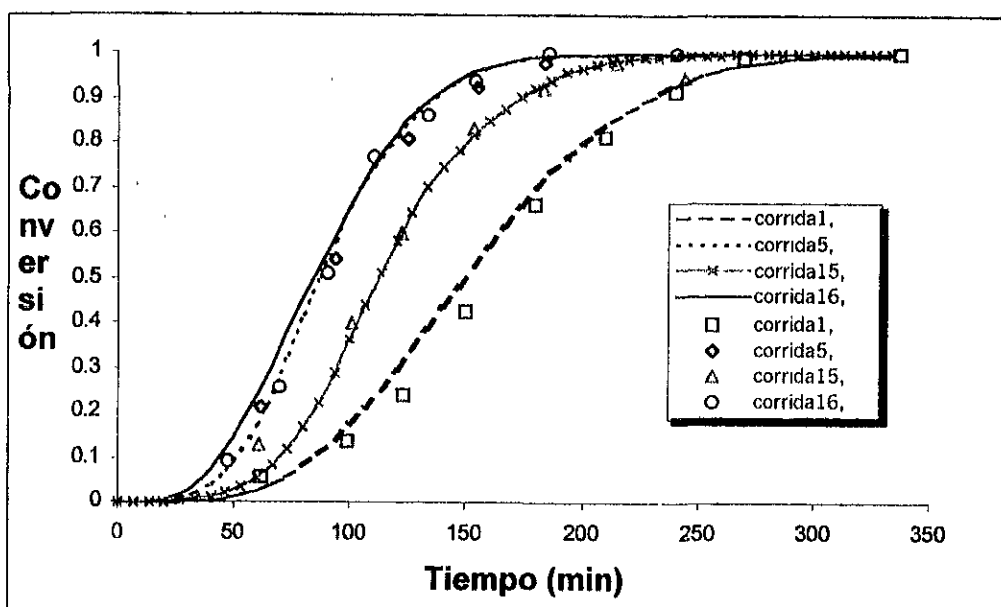


Figura 4.27. Datos experimentales y de simulación de conversión contra tiempo para el sistema S/B, corridas 1, 5, 15 (70°C) y 16 (80°C), con una relación molar de monómeros 70/30 S/B.

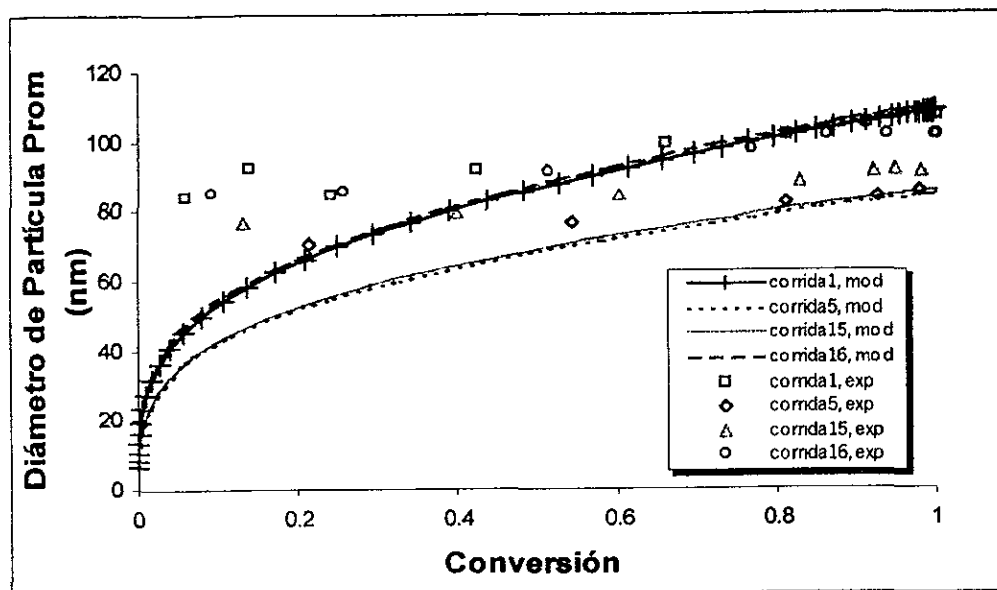


Figura 4.28. Datos experimentales y de simulación de tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/B, corridas 1, 5, 15 (70°C) y 16 (80°C), con una relación molar de monómeros 70/30 S/B.

Las corridas cuya relación de monómero es de 70/30 S/B (1, 5, 15, y 16) fueron ajustadas todas juntas. Es interesante observar que la corrida 16, la cual se realizó a una temperatura mayor (80°C) que las otras tres corridas (70°C), se ajustó perfectamente con los mismos valores de los parámetros con que se ajustaron las corridas de temperatura más baja. Las corridas 1, 5 y 15 fueron diseñadas por Araujo [2] para estudiar el efecto de la concentración de tensoactivo (1 y 5), y de la concentración del iniciador (5 y 15). En la figura 4.27 se muestran los datos experimentales y los resultados de simulación para las curvas de conversión contra tiempo de estas corridas. Puede observarse que el modelo predice con bastante exactitud la conversión a lo largo de todo el periodo de polimerización. La figura 4.28 muestra los datos experimentales y de simulación para el diámetro de partícula promedio para las mismas cuatro corridas; se observa en estas curvas un ajuste bastante razonable. Los parámetros ajustados para esta serie de corridas se muestran enlistados en la Tabla 4.11.

Araujo et al.[118] realizaron una comparación de los resultados experimentales entre los diferentes sistemas de copolimerización en emulsión estudiados en [2]. Encontraron, de forma general, que los sistemas que contienen butadieno como uno de los comonómeros presentan las menores tasas de polimerización, seguidos de los sistemas que contienen estireno. Y, por otro lado, los que contienen MAM y ácido acrílico, son los que presentan las mayores rapidezces de polimerización. Por otro lado, se tiene que este sistema (S/B) presenta la menor de todas las rapidezces de polimerización con respecto a los otros sistemas estudiados en el presente trabajo, sobre todo cuando la fracción de butadieno inicial es mayor (ver figura

4.29). Se propuso la existencia de una correlación entre la solubilidad del monómero y la tasa de polimerización, lo cual es cuestionable, ya que se tiene evidencia de que en el proceso en masa, en el cual la solubilidad en agua de los monómeros no es un factor importante, la polimerización del estireno y del butadieno son también muy lentas. Esta disminución en la rapidez de polimerización es producto del bajo valor de la constante de rapidez de propagación del estireno y, sobre todo, del butadieno (Tabla 4.3), por lo que no fue necesario modificar significativamente otros parámetros.

Parámetro	Valor	Unidades
$k_{m_m} = k_{m_p}$	1.3×10^{-7}	m/s
a_{em}	3×10^{-18}	dm ²
Γ_{∞}	3.5×10^{-8}	g-mol/dm ²
b_s	2000	dm ³ /g-mol
CMC	1.5×10^{-3}	g-mol/dm ³
$D_{w,B} = D_{p,B}$	3×10^{-11}	dm ² /s
$D_{w,S} = D_{p,S}$	3.55×10^{-14}	dm ² /s
efecto gel (B), A_{15}	12.0×10^{-2}	dm ³
efecto gel (B), A_{13}	2.2×10^{-4}	
efecto gel (B), A_{14}	70	dm ³

Tabla 4.11. Valores de los parámetros ajustados para las corridas 1, 5, 15 y 16 del sistema Estireno-Butadieno.

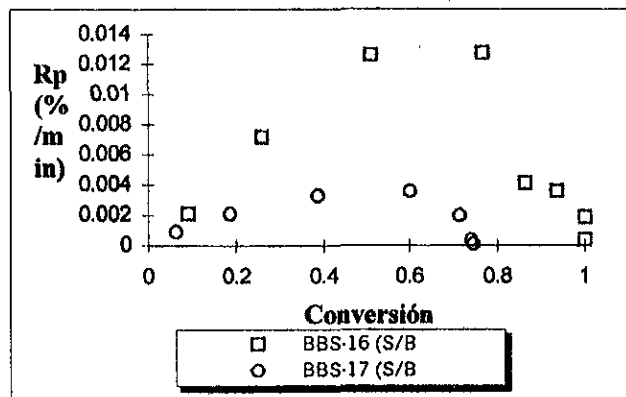


Figura 4.29. Datos experimentales de rapidez de polimerización contra conversión para el sistema S/B, corridas 16 y 17 a 80°C, efecto de la relación de monómeros en la rapidez de polimerización. Datos de Araujo [2].

El segundo grupo de corridas (2, 6, 14, 17, y 18) resultó sumamente difícil de ajustar. Las figuras 4.30 y 4.31 muestran los datos experimentales y de simulación de la conversión y el diámetro de partícula

promedio, respectivamente, para las corridas de este grupo que se realizaron a 70°C (corridas 2, 6 y 14). En este caso no fue posible realizar un ajuste global para todas las corridas, así que se realizó otro ajuste para las corridas realizadas a 80°C (corridas 17 y 18), cuyos resultados de conversión y diámetro de partícula promedio se muestran en las figuras 4.33 y 4.34. Los valores de los parámetros ajustados para esta serie de corridas se muestran en la Tabla 4.12.

Básicamente, el problema al ajustar el juego de corridas 2, 6, y 14 reside en que las corridas 2 y 6 tienen casi el mismo perfil, tanto de conversión contra tiempo como de tamaño de partícula contra conversión. La diferencia entre estas dos corridas es, solamente, la concentración de iniciador. Y el modelo predice, erróneamente, un gran efecto de la concentración de iniciador en la rapidez de polimerización (ver figura 4.30). Bachmann et al. [113] estudiaron el sistema de copolimerización en emulsión estireno-butadieno, y encontraron que para diámetros de partícula de hasta 150 nm, el valor de \bar{n} era menor a 0.5 y muestra una dependencia casi lineal del diámetro, pero ninguna dependencia en el nivel del iniciador. Weerts et al. [114-117] y Bachmann et al. [91] estudiaron la polimerización en emulsión del butadieno y encontraron que a diámetros de partícula pequeños (menores a 150 nm) el número de radicales por partículas (\bar{n}), así como la eficiencia del iniciador presentaban valores muy bajos, y las tasas de polimerización eran independientes de la concentración del iniciador.

Parámetro	Valor		Unidades
$k_{m_w} = k_{m_p}$	2.7×10^{-7} *	3×10^{-7} **	m/s
a_{em}	6×10^{-19}		dm ²
Γ_{∞}	3.5×10^{-8}		g-mol/dm ²
b_s	2000		l/g-mol
CMC	1.5×10^{-3}		g-mol/dm ³
$D_{w,B} = D_{p,B}$	9×10^{-9} *	9×10^{-10} **	dm ² /s
$D_{w,S} = D_{p,S}$	9×10^{-12} *	9×10^{-13} **	dm ² /s
efecto gel (B), A_{15}	11×10^{-2} *	15×10^{-2} **	dm ³
efecto gel (B), A_{13}	1.708×10^{-2} *	2.3518×10^{-2} **	
efecto gel (B), A_{14}	37 *	25 **	dm ⁻³
* Valor de los coeficientes de difusión ajustado para las corridas a 70°C (corridas 2, 6, y 14)			
** Valor de los coeficientes de difusión ajustado para las corridas a 80°C (corridas 17 y 18)			

Tabla 4.12. Valores de los parámetros ajustados para las corridas 2, 6, 14, 17, y 18 del sistema Estireno-Butadieno.

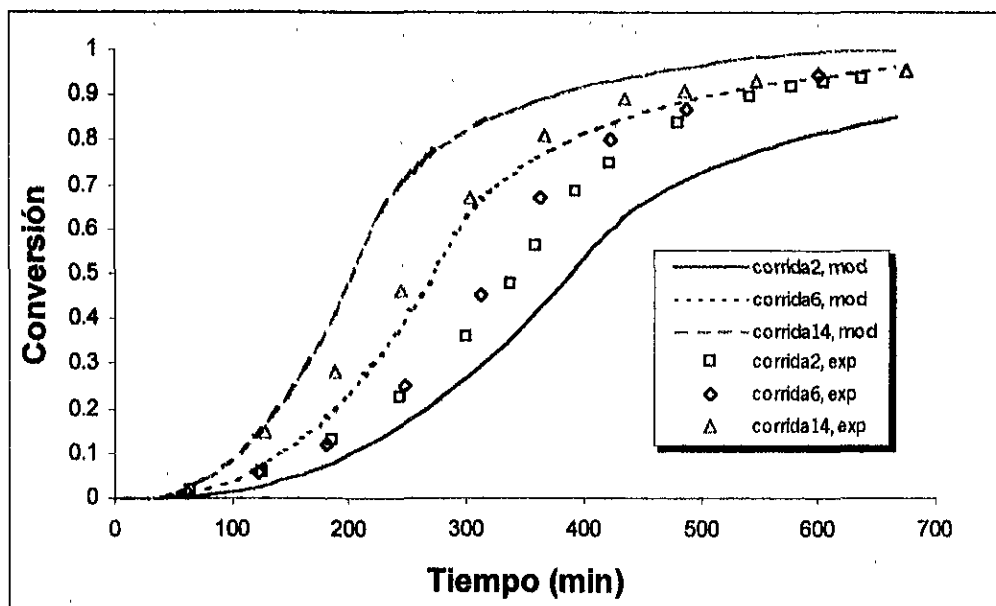


Figura 4.30. Datos experimentales y de simulación de conversión contra tiempo para el sistema S/B, corridas 2, 6, y 14 a 70°C, con una relación molar de monómeros 30/70 S/B.

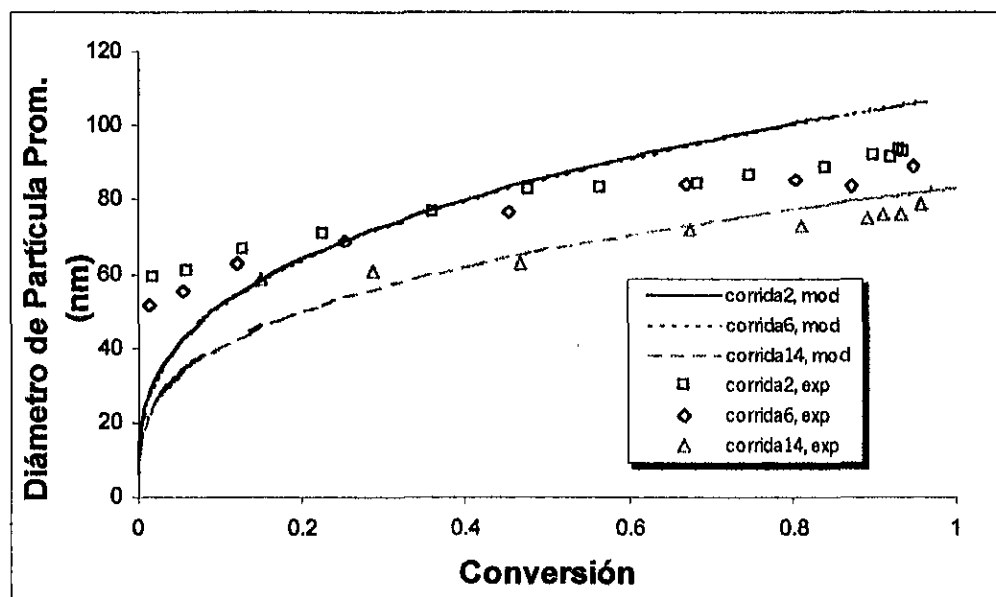


Figura 4.31. Datos experimentales y de simulación de tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/B, corridas 2, 6, y 14 a 70°C, con una relación molar de monómeros 30/70 S/B.

Debido a la alta fracción de butadieno que contienen estas tres corridas (2, 6, y 14), se supuso que su comportamiento sería muy parecido al del butadieno estudiado por Weerts et al. [114-117] y Bachmann et al. [91]. Sin embargo, en el presente trabajo se intentó ajustar los valores experimentales, disminuyendo el

valor de la eficiencia del iniciador, obteniendo resultados no satisfactorios: a pesar de tener un bajo valor de la eficiencia del iniciador, el modelo predecía un efecto importante en el nivel del iniciador. Aparentemente, existe un proceso, no entendido aún, que impide un incremento en la rapidez de polimerización al elevar el nivel de iniciador. Comparando las curvas de \bar{n} contra conversión, calculadas experimentalmente con las obtenidas a partir del modelo (figura 4.32) se puede observar que cuando el nivel del tensoactivo es bajo, el modelo predice bien los valores de \bar{n} a lo largo de los intervalos I y II, sin embargo al aumentar el nivel de tensoactivo, el modelo predice un gran aumento de \bar{n} en el intervalo II y, sobretodo, en el intervalo III. Este incremento en \bar{n} propicia el aumento en la rapidez de polimerización, pero no se tiene claro la causa por la cual, experimentalmente, \bar{n} no varía con la concentración de iniciador. Weerts et al. [114-117] proponen que la baja eficiencia del iniciador y el bajo valor de \bar{n} se deben a la desorción de radicales después de la transferencia de radicales al monómero. Bachmann et al. [91] observaron un comportamiento inusual en la polimerización en emulsión para el butadieno: en las curvas de \bar{n} contra diámetro de partícula se observó una meseta en $\bar{n} = 0.5$, durante el intervalo II, a tasas de iniciación muy bajas. Se sugirió que los radicales se adsorben primero muy débilmente sobre la superficie de las partículas, entrando a ellas cuando comienzan una cadena de polímero, por tanto, se tienen, según Bachmann et al., tres lugares para los radicales: la fase acuosa, la superficie de las partículas y el interior de las partículas de latex. De lo anterior se deduce que \bar{n} es función de un equilibrio entre la adsorción y desorción sobre las partículas, la absorción al interior de las mismas y la desactivación bimolecular de los radicales. La complejidad de los mecanismos involucrados en el proceso de polimerización en emulsión, sobre todo cuando se involucran monómeros, como el butadieno, cuyo comportamiento no está muy bien entendido aún, dificulta la interpretación de los resultados experimentales.

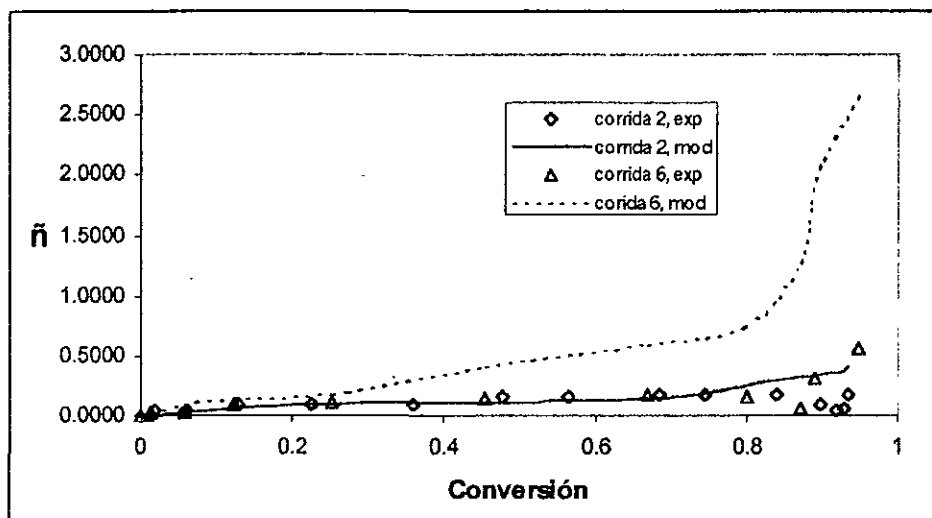


Figura 4.32. Datos experimentales y de simulación de número de radicales por partícula contra conversión para el sistema S/B, corridas 2 y 6 a 70°C, con una relación molar de monómeros 30/70 S/B, efecto del iniciador.

Como puede observarse en las figuras 4.33 y 4.34, el efecto de la concentración de tensoactivo, resultó bien predicho por el modelo para las corridas a alta temperatura (80°C) y alto nivel de butadieno (30/70 S/B).

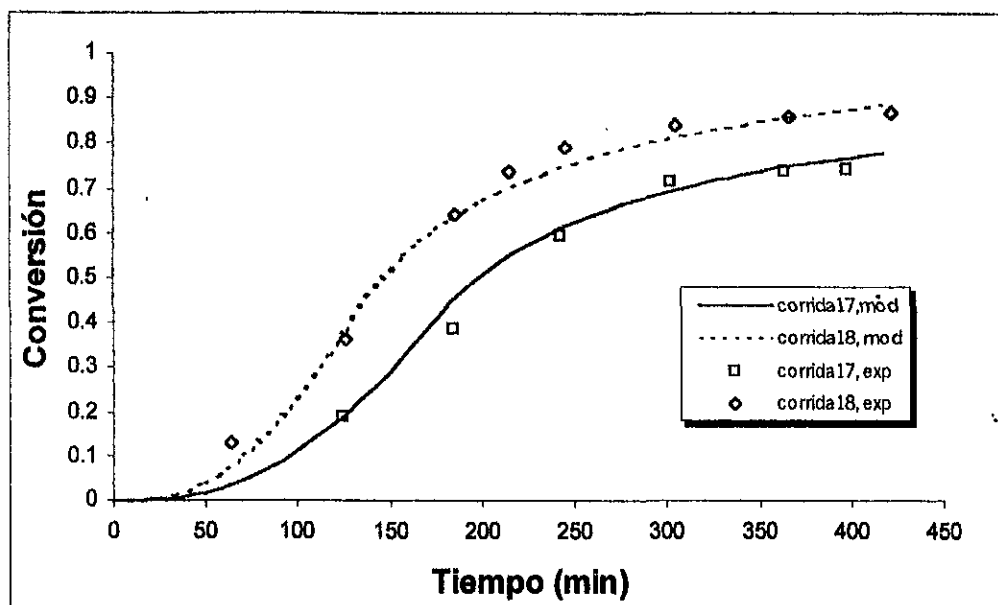


Figura 4.33. Datos experimentales y de simulación conversión contra tiempo para el sistema S/B, corridas 17 y 18 a 80°C, con una relación molar de monómeros 30/70 S/B.

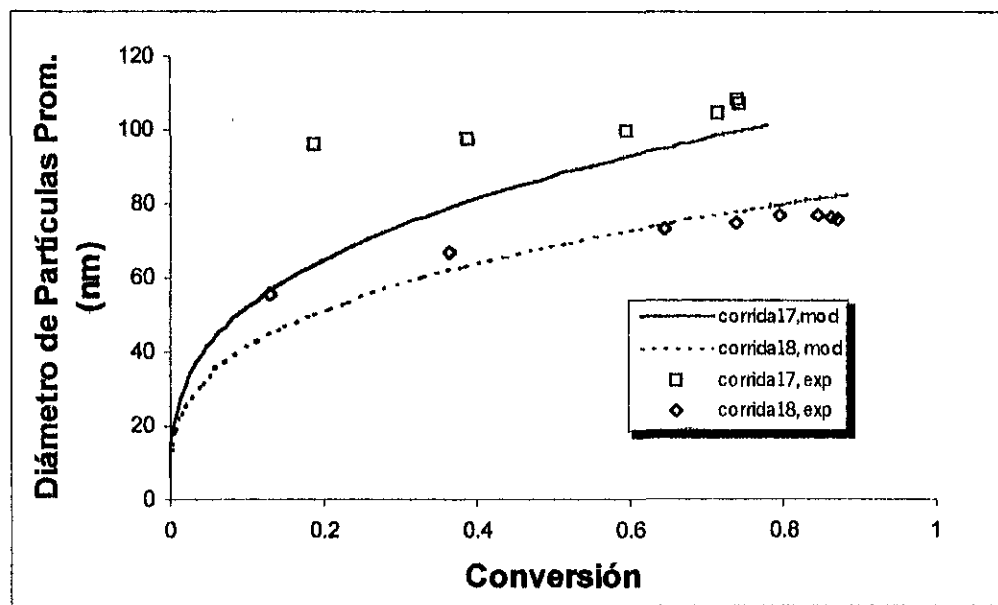


Figura 4.34. Datos experimentales y de simulación tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/B, corridas 17 y 18 a 80°C, con una relación molar de monómeros 30/70 S/B.

4.3.3. Sistema Estireno-Acrilato de Butilo.

Para el caso de este sistema fueron ajustadas seis corridas, todas ellas tienen en común la temperatura de reacción (60°C). Primero se ajustaron las corridas 1, 6, 7, y 12, las cuales tienen una relación de monómeros inicial de 70/30 S/AB. Posteriormente se ajustaron las corridas 5 y 13 cuya relación de monómeros iniciales 30/70 S/AB. En la Tabla 4.13 se presenta el diseño experimental de estas corridas.

corrida	T (°C)	S (g)	BA (g)	I (g)	T (g)	H ₂ O (g)
BSBA-1	60	388.3	204.6	1.59	14.08	1744
BSBA-5	60	153	439.1	0.79	14.06	1741
BSBA-6	60	388.3	204.7	0.8	14.08	1744
BSBA-7	60	537.4	283.2	0.68	6.02	1492
BSBA-12	60	388.3	204.7	0.8	7.04	1744
BSBA-13	60	153	439.2	0.79	7.03	1741

Tabla 4.13. Diseño experimental para las corridas 1, 5, 6, 7, 12, y 13 del sistema de copolimerización en emulsión Estireno-Acrilato de Butilo.

Primero fueron ajustadas las corridas 1, 6, 7 y 12 que, como puede observarse en la Tabla 4.13, tienen en común la temperatura de reacción y la relación de monómeros (rica en estireno), y varían en la concentración del iniciador (entre 1 y 6), en la concentración del tensoactivo (entre 6 y 12) y en la relación monómero/agua (entre 6 y 7); los efectos de estas variaciones sobre el número de partícula, tamaño de partícula, tasas de polimerización, etc. fueron ampliamente discutidos por Araujo [2]. La figura 4.35 muestra los datos medidos por gravimetría y los resultados de simulación para las curvas de conversión contra tiempo de las corridas 1, 6, 7 y 12, y la figura 4.36 muestra los datos experimentales y los resultados de simulación para el diámetro de partícula promedio de las mismas corridas. El ajuste obtenido de este grupo de corridas fue bastante bueno, lo que significa que el modelo predice satisfactoriamente los efectos de iniciador, tensoactivo y composición de monómero. Los parámetros ajustados para esta serie de corridas se muestran en la Tabla 4.14.

Parámetro	Valor	Unidades
$k_{m_s} = k_{m_p}$	3.0×10^{-6}	m/s
a_{em}	7.5×10^{-18}	dm ²
Γ_{∞}	3.5×10^{-8}	g-mol/dm ²
b_s	2000	dm ³ /g-mol
CMC	6.25×10^{-4}	g-mol/dm ³
$D_{w,AB} = D_{p,AB}$	1.5×10^{-10}	dm ² /s
$D_{w,S} = D_{p,S}$	3.55×10^{-14}	dm ² /s
efecto gel (AB), A_{15}	9.5×10^{-2}	dm ³
efecto gel (AB), A_{13}	5.603×10^{-9}	
efecto gel (AB), A_{14}	200	dm ⁻³

Tabla 4.14. Valores de los parámetros ajustados para las corridas 1, 6, 7 y 12 del sistema S/AB.

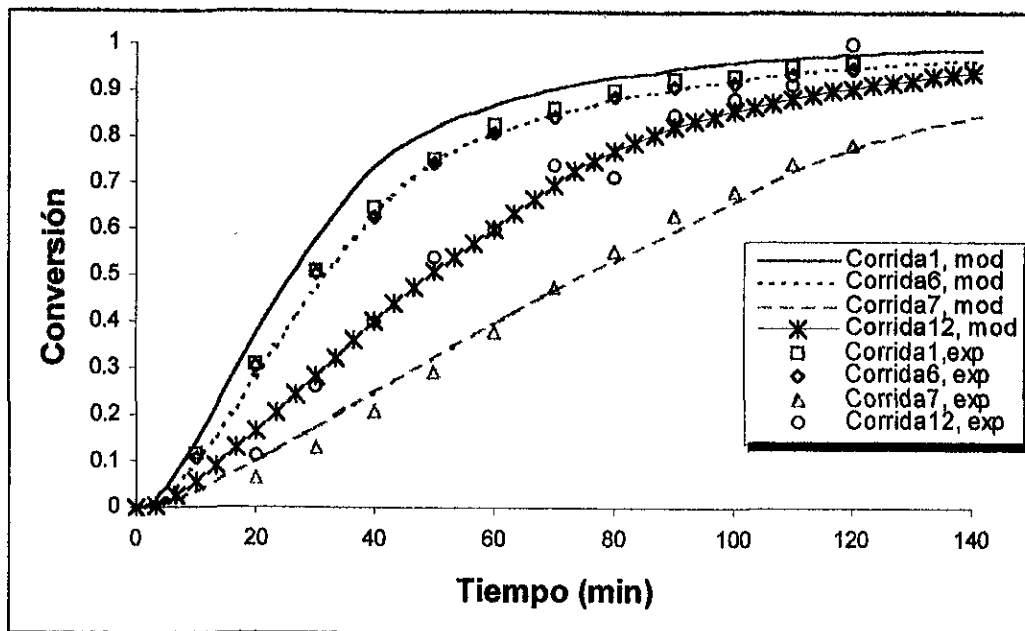


Figura 4.35. Datos experimentales y de simulación de conversión contra tiempo para el sistema S/AB, corridas 1, 6, 7, y 12 a 60°C, con una relación molar de monómeros 70/30 S/AB.

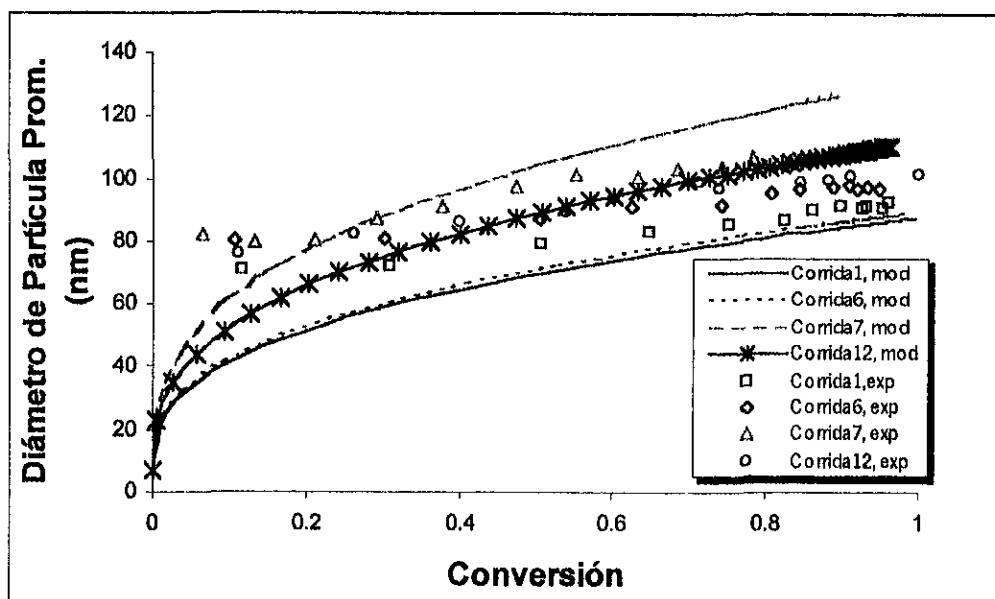


Figura 4.36. Datos experimentales y de simulación de tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/AB, corridas 1, 6, 7, y 12 a 60°C, con una relación molar de monómeros 70/30 S/AB.

Posteriormente fueron ajustadas las corridas 5 y 13, las cuales difieren de las anteriores en la relación de monómeros, aunque fueron realizadas a la misma temperatura de reacción (60°C). Estas dos corridas difieren entre sí en la concentración de tensoactivo, y como puede observarse en la figura 4.37., el modelo predice muy satisfactoriamente este efecto en la conversión a lo largo de todo el periodo de

polimerización. Para el caso del tamaño de partícula promedio, figura 4.38 puede observarse que el ajuste no fue cuantitativamente exacto, aunque la tendencia de las curvas es cualitativamente aceptable. Para el ajuste de estas dos corridas se partió del ajuste del anterior juego de corridas (1, 6, 7, y 12) y solo se movió el valor del parámetro a_{em} (área superficial de la micela cubierta por una molécula de tensoactivo), así como los valores de los parámetros del efecto gel para el acrilato de butilo, cuyos valores se muestran en la Tabla 4.15.

Parámetro	Valor	Unidades
$k_{m_m} = k_{m_p}$	3.0×10^{-6}	m/s
a_{em}	20×10^{-18}	dm^2
Γ_{∞}	3.5×10^{-8}	g-mol/ dm^2
b_s	2000	$\text{dm}^3/\text{g-mol}$
CMC	6.25×10^{-4}	g-mol/ dm^3
$D_{w,AB} = D_{p,AB}$	1.5×10^{-10}	dm^2/s
$D_{w,S} = D_{p,S}$	3.55×10^{-14}	dm^2/s
efecto gel (AB), A_{15}	10.5×10^{-2}	dm^3
efecto gel (AB), A_{13}	5.056×10^{-8}	
efecto gel (AB), A_{14}	160	dm^{-3}

Tabla 4.15. Valores de los parámetros ajustados para las corridas 5 y 13 del sistema Estireno-Acrilato de Butilo.

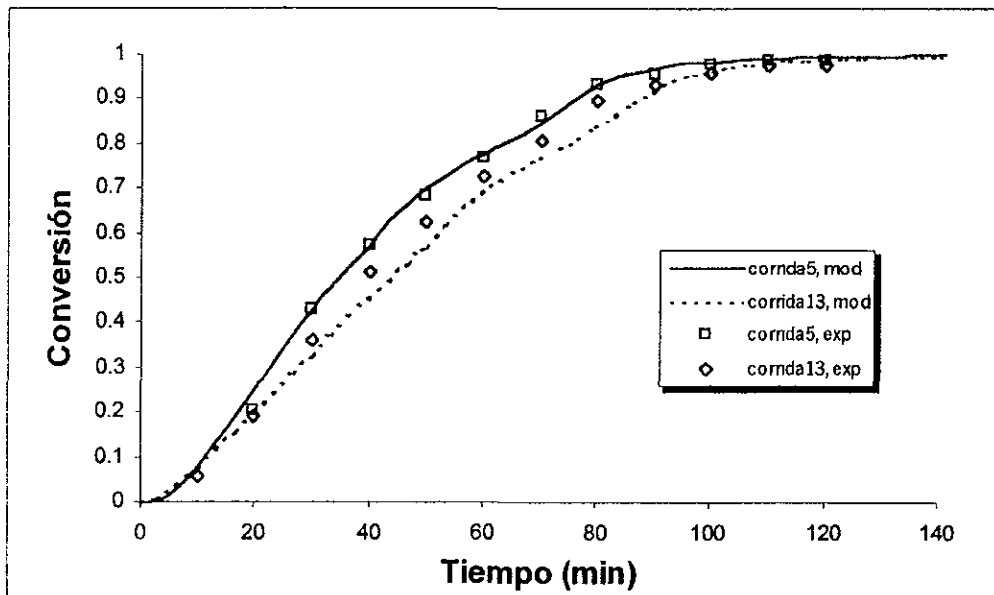


Figura 4.37. Datos experimentales y de simulación de conversión contra tiempo para el sistema S/AB, corridas 5 y 13 a 60°C , con una relación molar de monómeros 30/70 S/AB.

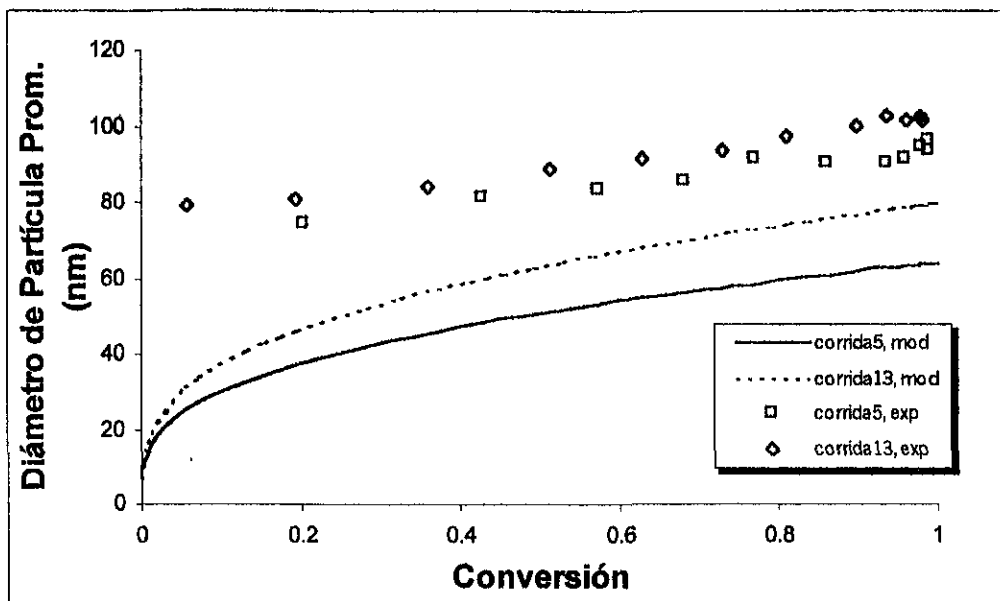


Figura 4.38. Datos experimentales y de simulación de tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/AB, corridas 5 y 13 a 60°C, con una relación molar de monómeros 30/70 S/AB.

Las figuras 4.39 y 4.40 muestran el efecto de la relación de monómeros en la conversión (datos tomados de Araujo [2]), se observa que este efecto es más marcado cuando el tensoactivo se encuentra en menor cantidad (corridas 12 y 13, fig. 4.40); pero en forma general se observa que el aumento de la rapidez global de polimerización se ve favorecido cuando la concentración de acrilato de butilo es mayor (Cruz et al. [83]). Los ajustes realizados en este trabajo reflejan que ese aumento en la rapidez de polimerización es dado por un aumento en el área de la micela cubierta por tensoactivo, a_{em} . Por las ecuaciones 15a y 15b se sabe que la concentración de micelas en el sistema es directamente proporcional al valor de a_{em} y al haber más micelas, la generación de partículas en el sistema se ve favorecido, lo mismo que la rapidez de polimerización (hay que recordar que cada partícula es un lugar de reacción).

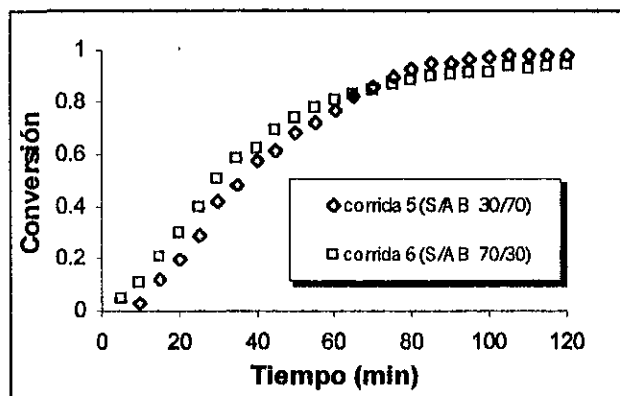
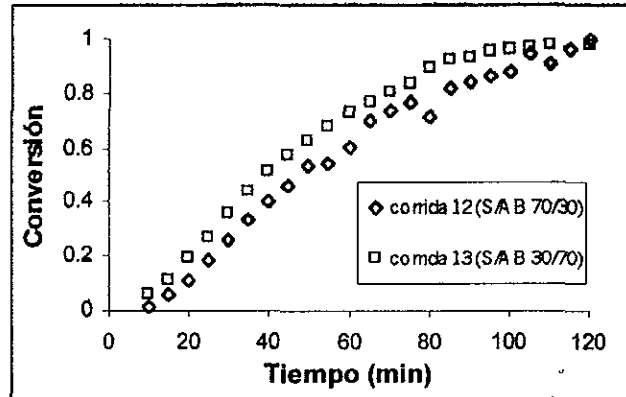


Figura 4.39. Datos experimentales de conversión contra tiempo para el sistema S/AB, corridas 5 y 6, a 60°C, efecto de la relación de monómeros sobre la conversión, (datos de Araujo [2])

Figura 4.40. Datos experimentales de conversión contra tiempo para el sistema S/AB, corridas 12 y 13, a 60°C, efecto de la relación de monómeros sobre la conversión, (datos de Araujo [2])



Según la teoría micelar de Smith-Ewart [96], para los monómeros insolubles en agua, la tasa de polimerización es proporcional a la concentración del tensoactivo. Cruz et al. [83] encontraron que para los monómeros polares (como el AB), incluso si su solubilidad en el agua es baja, existe una desviación importante a la teoría clásica de Smith-Ewart debido a una nucleación homogénea, independiente del número inicial de micelas. Por otro lado, la solubilidad en agua del acrilato de butilo es, relativamente alta (0.16% @ 20°C, Brandrup e Immergrut [89]), sobre todo a altas temperaturas y en presencia de tensoactivo. Guillot [29] encontró que para el sistema de copolimerización en emulsión estireno-acrilato de butilo, rico en AB, se presentaba una acumulación de AB en el copolímero a altas conversiones; también observó un incremento con la conversión de la cantidad de macromoléculas con bajas Tg's. Este autor propone una estructura core-shell (núcleo-coraza), para el latex producido, con un núcleo rico en estireno, el cual es el monómero más reactivo, y una coraza rica en AB. Ambos autores (Cruz et al. [83] y Guillot [29]) proponen, implícitamente, que debido a la relativamente alta solubilidad en agua del AB y a diferencia de reactividades de ambos monómeros ($r_S=0.80$, $r_{AB}=0.15$), el estireno se encontrará en mayor proporción dentro de las partículas y reaccionará más rápidamente que el AB; la mayor parte del AB se encontrará en el agua, donde no reacciona significativamente, y entrará a las partículas y reaccionará solo hasta que el estireno se agote, lo que explica la estructura core-shell propuesta por Guillot. Siendo el AB un monómero polar, al encontrarse disuelto en el agua funcionará como estabilizador de las partículas, afectando las propiedades del tensoactivo, lo cual se ve reflejado en el aumento del área de la micela cubierta por tensoactivo, a_{em} .

Por último, se presentan los datos experimentales y del modelo de composición del polímero para la corrida 1, la cual es la única de la que Araujo [2] obtuvo datos. En la figura 4.41. se pueden observar estos datos. El ajuste de esta corrida es bastante bueno, pero se requerirían datos de otras corridas para concluir cotejar certeramente los datos arrojados por el simulador.

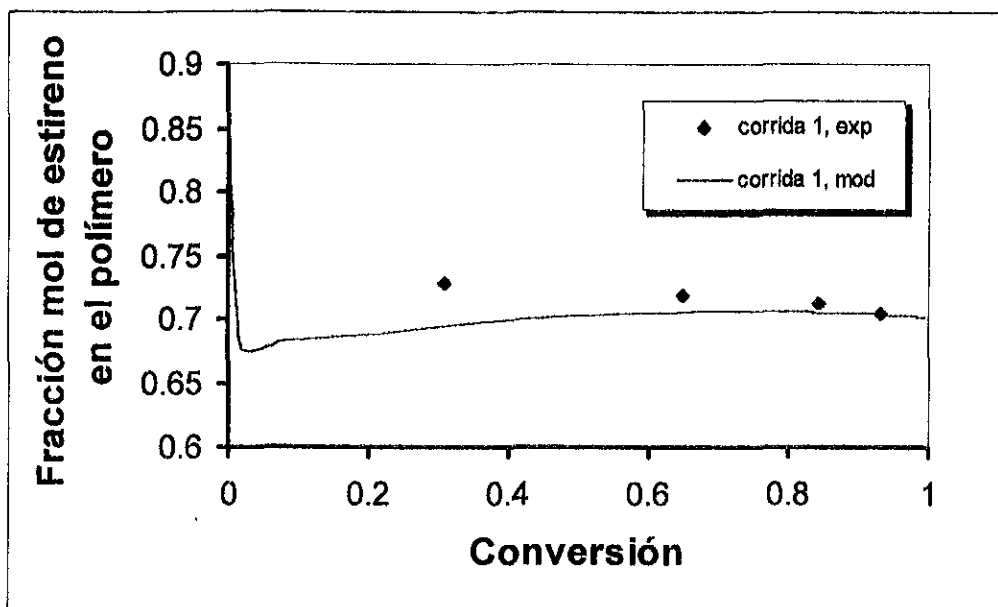


Figura 4.41. Datos experimentales y de simulación de Fracción molar de estireno en el polímero contra conversión para el sistema S/AB, corrida 1, S/AB 70/30, a 60°C.

4.3.4. Sistema Estireno-Ácido Acrílico.

Para el sistema de copolimerización en emulsión Estireno-Ácido Acrílico solamente fueron ajustadas tres corridas que son la BSAA-1, BSAA-7 y la BSAA-9, cuyo diseño experimental se encuentra resumido en la Tabla 4.16. Todas las corridas tienen una relación molar de monómeros de 95/5 S/AA y una temperatura de polimerización de 70°C, la primera (BSAA-1), y de 60°C las dos últimas (BSAA-7 y la BSAA-9).

Debido a que la constante de tasa de terminación del ácido acrílico no se encuentra reportada en la literatura (Tabla 4.4), se hizo la suposición de que el valor de dicha constante sería igual al valor correspondiente para el estireno; esta suposición se justifica por el hecho de que, en las tres corridas, la fracción molar del ácido acrílico es muy baja (5% mol de AA) y la contribución de este monómero en el valor de una constante de rapidez de terminación global será despreciable (Lange y Poehlein [49]). Es claro que esta suposición no será válida para las corridas cuya relación molar de monómeros es de 70/30 S/AA, ya que en este caso la contribución del ácido acrílico a la constante de rapidez de terminación global será importante. Casi todos los parámetros fueron tomados de la literatura, excepto los mostrados en la Tabla 4.17.

corrida	T(°C)	S (g)	AA (g)	I (g)	T (g)	H ₂ O (g)
BSAA-1	70	573.7	20.9	0.8	7.06	1749
BSAA-7	60	573.7	20.9	1.6	7.06	1749
BSAA-9	60	573.7	20.9	0.8	7.06	1749

Tabla 4.16. Diseño experimental para las corridas 7 y 9 del sistema de copolimerización en emulsión Estireno-Ácido Acrílico.

La figura 4.42 muestra los datos obtenidos experimentalmente y los resultados de simulación para las curvas de conversión vs tiempo de las corridas a 60°C (BSAA-7 y la BSAA-9); en la figura 4.43 se muestran los resultados correspondientes para las curvas de diámetro de partícula promedio vs conversión de las mismas corridas. El diseño de las corridas 7 y 9 difieren en la cantidad de iniciador y como puede observarse en las figuras 4.42 y 4.43, el modelo predice correctamente los datos experimentales para la conversión a lo largo de todo el periodo de polimerización y da una tendencia bastante aceptable del diámetro de partícula promedio.

El proceso de copolimerización en emulsión del sistema estireno-ácido acrílico es el más singular de los cuatro sistemas estudiados en este trabajo por la alta solubilidad en agua que presenta el ácido acrílico. Debido a su carácter hidrofílico la mayor parte del ácido acrílico se encuentra cubriendo la superficie de la partícula de látex, funcionando, junto con el tensoactivo, como estabilizador de la partícula. Por lo anterior, los valores ajustados del área de la micela cubierta por tensoactivo, a_{cm} , y de la concentración micelar crítica, CMC, así como de los parámetros de la isoterma de Langmuir, Γ_{oo} y b_s , todos referentes al tensoactivo, engloban al efecto de estabilizador que presenta el ácido acrílico. A pesar de ser empíricos, los valores obtenidos aquí para esos parámetros están dentro de un rango físicamente razonable.

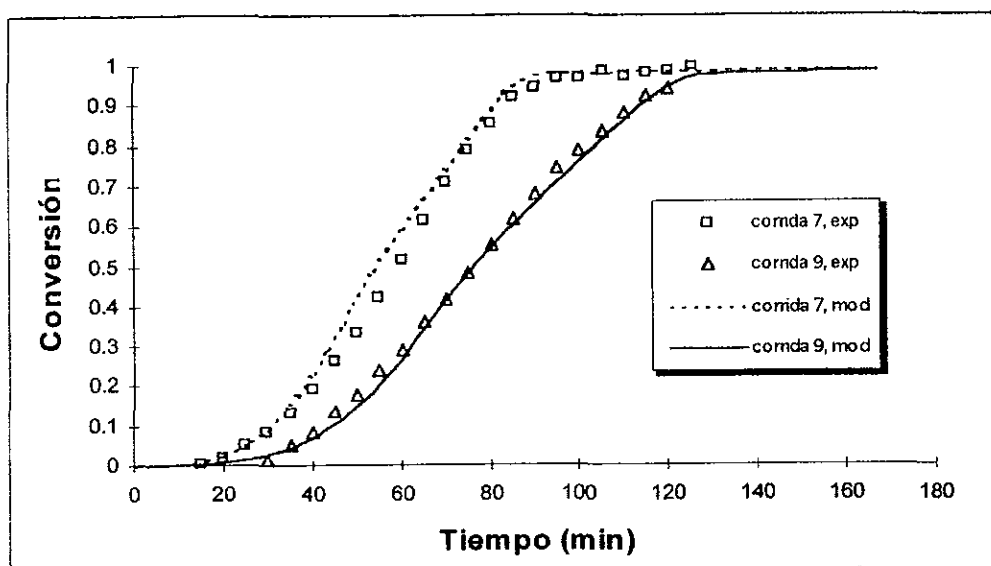


Figura 4.42. Datos experimentales y de simulación de conversión contra tiempo para el sistema S/AA, corridas 7 y 9 a 60°C, con una relación molar de monómeros 95/5 S/AA.

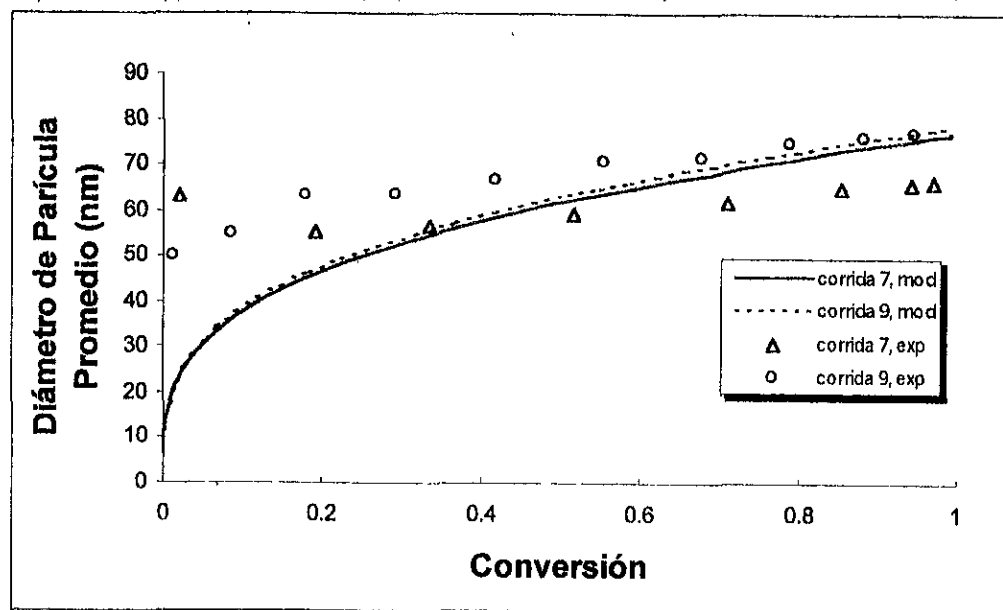


Figura 4.43. Datos experimentales y de simulación de tamaño de partícula contra tiempo para el sistema S/AA, corridas 7 y 9 a 60°C, con una relación molar de monómeros 95/5 S/AA.

Parámetro	Valor		Unidades
$k_{m,1} = k_{p,1}$	$11.5 \times 10^{-7} *$	$18.25 \times 10^{-7} **$	m/s
$k_{m,2} = k_{p,2}$	$34.5 \times 10^{-7} *$	$54.75 \times 10^{-7} **$	m/s
a_{em}	$1.5 \times 10^{-17} *$	$23 \times 10^{-17} **$	dm ²
Γ_{∞}	3.5×10^{-8}		g-mol/dm ²
b_s	2000		dm ³ /g-mol
CMC	5×10^{-5}		g-mol/dm ³
$D_{w,AA} = D_{p,AA}$	$2.3 \times 10^{-11} *$	$10 \times 10^{-10} **$	dm ² /s
$D_{w,S} = D_{p,S}$	$2.3 \times 10^{-14} *$	$10 \times 10^{-10} **$	dm ² /s
efecto gel (AA), A_{15}	0.1318		dm ³
efecto gel (AA), A_{13}	9.692×10^{-9}		
efecto gel (AA), A_{14}	140		dm ⁻³

* valores de los parámetros ajustados exclusivos para las corridas realizadas a 60°C (corridas 7 y 9).
 ** valores de los parámetros ajustados exclusivos para la corrida 1, realizada a 70°C.
 nota: los demás parámetros son comunes para las tres corridas.

Tabla 4.17. Valores de los parámetros ajustados para las corridas 1, 7, y 9 del sistema Estireno-Ácido Acrílico.

En los estudios que realizó Ceska [85] sobre este sistema destacó que la adición de ácido acrílico incrementa la rapidez de polimerización del estireno, esto fue verificado por Araujo [2]. Lange y Poehlein [86] encontraron que la adición de ácidos carboxílicos en la polimerización del estireno altera las tasas de transferencia de radicales entre la fase partícula y acuosa; esto se debe a que la alta solubilidad del ácido acrílico permite que los radicales de este monómero se desorban de las partículas hacia el agua con mucho más facilidad que los del estireno; la presencia de monómero en el agua permite la generación de más partículas, incrementándose así la rapidez de polimerización del estireno. Sin embargo aún no se tiene bien entendido este proceso ni la relación de solubilidades entre los dos monómeros, por lo que se propuso un solo valor global de coeficiente de difusión efectivo para ambos monómeros.

La figura 4.44 muestra los datos experimentales y de simulación de las curvas de conversión contra tiempo para la corrida 1. Los parámetros ajustados para esta corrida se muestran en la Tabla 4.17. Se puede observar un buen ajuste de la conversión para esta corrida; sin embargo los datos experimentales del tamaño de partícula y del número de partículas (Figuras 4.45 y 4.46, respectivamente), no pudieron ser ajustados satisfactoriamente.

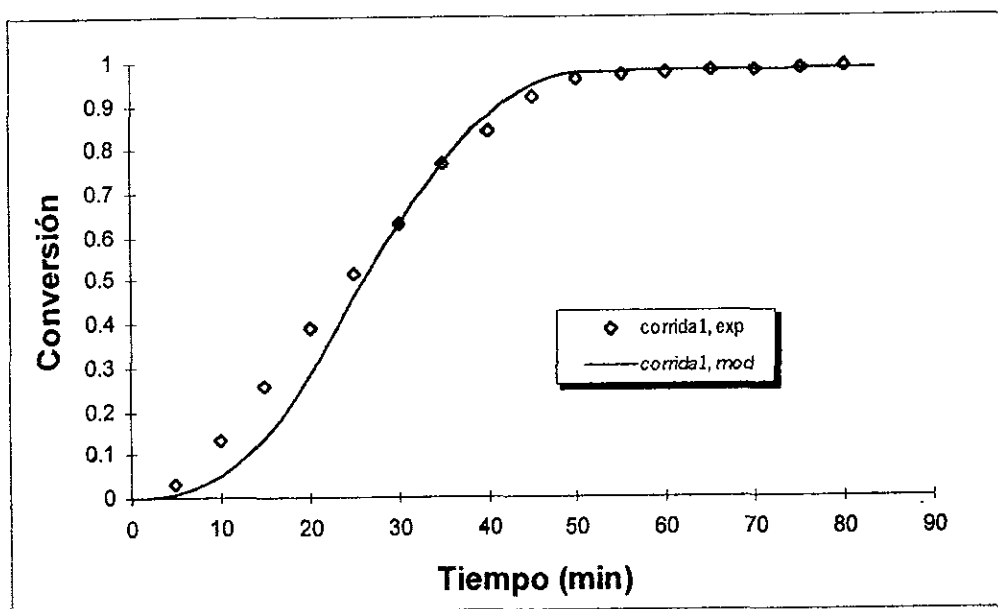


Figura 4.44. Datos experimentales y de simulación de conversión contra tiempo para el sistema S/AA, corrida 1 a 70°C, con una relación molar de monómeros 95/5 S/AA.

Se observó, experimentalmente, que, en la corrida 1 (realizada a 70°C), el número de partículas creció desmesuradamente (si lo comparamos con las corridas realizadas a 60°C y con los otros sistemas estudiados). Mientras que en las corridas 7 y 9, el valor de N es del orden de $1.5 \cdot 10^{18}$, en la corrida 1 el valor de N es de alrededor de $1 \cdot 10^{20}$, esto es, dos ordenes de magnitud por encima de las corridas realizadas a 60°C (Figura 4.47); de igual forma, el tamaño de partícula para la corrida 1 solo alcanzó los 20 nm, mientras que en las corridas a 60°C (BSAA-7 y la BSAA-9), las partículas crecieron hasta valores de

alrededor de 70 nm (Figura 4.48). Aparentemente, al aumentar la temperatura de 60 a 70°C, el transporte del ácido acrílico hacia la fase acuosa aumenta considerablemente, lo cual intensifica la nucleación homogénea, formándose así una mayor cantidad de partículas con menor volumen cada una de ellas, lo que propicia un aumento considerable en la rapidez de polimerización (Figura 4.49). La implementación numérica del modelo [1] no considera a la nucleación homogénea como una contribución a la generación de partículas, razón por la cual no fue posible predecir correctamente el valor del número de partículas y del tamaño de partículas.

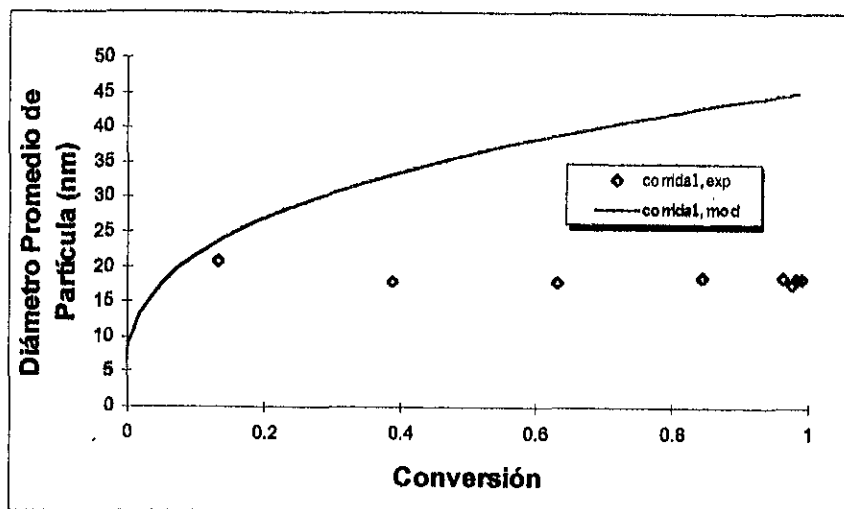


Figura 4.45. Datos experimentales y de simulación de Tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/AA, corrida 1 a 70°C, con una relación molar de monómeros 95/5 S/AA.

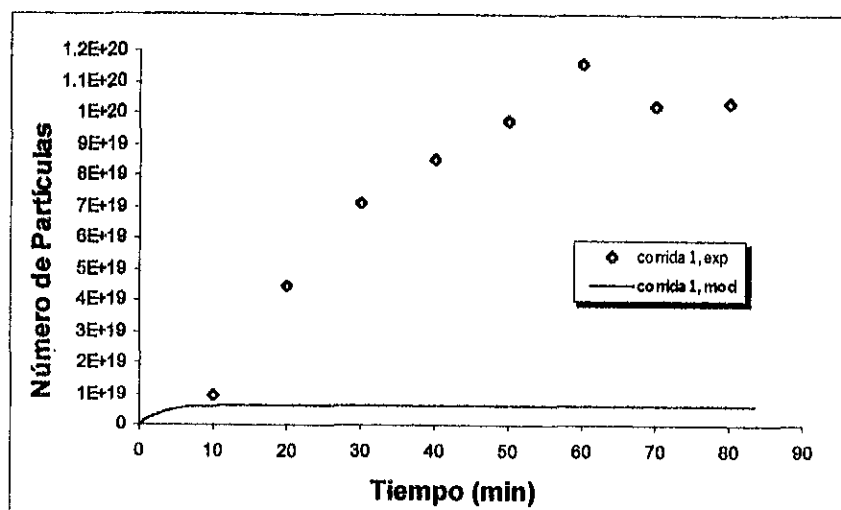


Figura 4.46. Datos experimentales y de simulación de Número de partículas contra tiempo para el sistema S/AA, corrida 1 a 70°C, con una relación molar de monómeros 95/5 S/AA.

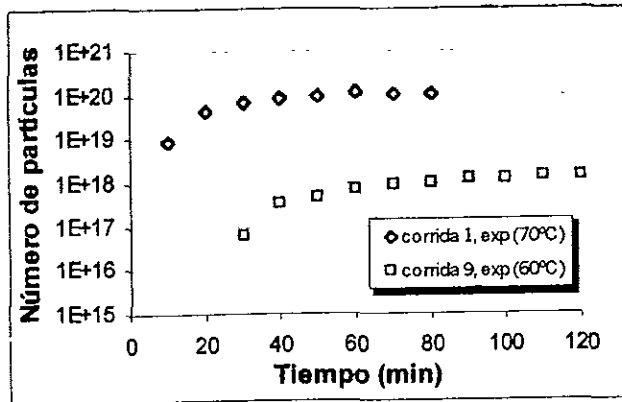


Figura 4.47. Datos experimentales de conversión contra tiempo para el sistema S/AA, corridas 1 y 9, con una relación molar de monómeros 95/5 S/AA, efecto de la temperatura sobre el número de partículas (datos de Araujo [2]).

Figura 4.48. Datos experimentales de tamaño de partícula contra conversión para el sistema S/AA, corridas 1 y 9, con una relación molar de monómeros 95/5 S/AA, efecto de la temperatura sobre el tamaño de partícula (datos de Araujo [2]).

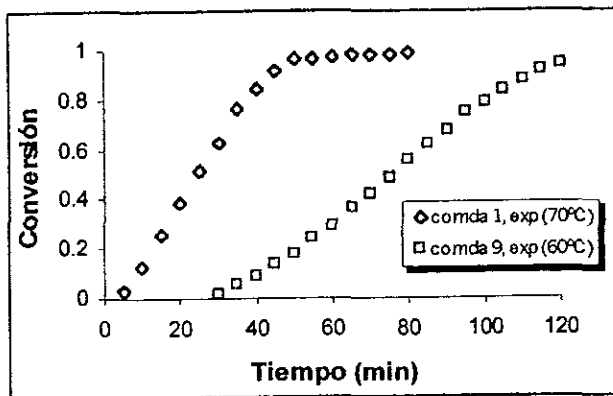
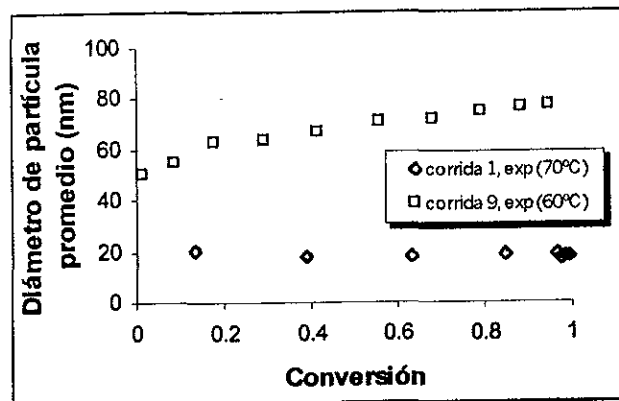


Figura 4.49. Datos experimentales de número de partículas contra tiempo para el sistema S/AA, corridas 1 y 9, con una relación molar de monómeros 95/5 S/AA, efecto de la temperatura sobre la conversión (datos de Araujo [2]).

En la tabla 4.18 se encuentran resumidos todos los ajustes hechos para todos los sistemas, aquí se puede observar que, en general, los ordenes de magnitud de los valores de los parámetros no son muy diferentes entre sistema y sistema, con excepción del sistema estireno-ácido acrílico, donde si se nota una marcada diferencia, sobre todo cuando la temperatura es alta (70°C).

Parámetro	S/MAM		S/B		S/AB		S/AA	
	30/70	70/30	30/70	70/30	30/70	70/30	95/5 (60°C)	95/5 (70°C)
k_{mi} $\times 10^7$	8.564	8.564	3	1.3	30	300	11.5	18.25
k_{m2} $\times 10^7$	8.564	8.564	3	1.3	30	300	34.5	54.75
G_{em} $\times 10^{18}$	9.38	11	0.6	3	20	7.5	15	230
Γ_{oo} $\times 10^8$	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
b_s	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
CMC $\times 10^4$	8	8	15	15	6.25	6.25	0.5	0.5
$D_{w1}=D_{p1}$ $\times 10^{10}$	6.2	110	90	0.3	1.5	1.5	0.23	10
$D_{w2}=D_{p2}$ $\times 10^{12}$	0.43	9	9	0.035	0.035	0.035	0.023	1000
efecto gel (1), A_{13}	7×10^{-3}	7×10^{-3}	11×10^{-2}	12×10^{-2}	10.5×10^{-2}	9.5×10^{-2}	0.1318	0.1318
efecto gel (1), A_{13}	1.37×10^{-5}	1.37×10^{-5}	1.7×10^{-2}	2.2×10^{-4}	5.06×10^{-8}	5.61×10^{-9}	9.69×10^{-9}	9.69×10^{-9}
efecto gel (1), A_{14}	350	350	37	70	160	200	140	140

Tabla 4.18. Valores de los parámetros ajustados para todos los sistemas estirénicos estudiados.



CAPITULO 5

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el modelo matemático para el proceso de polimerización en emulsión desarrollado por Saldivar et al. [1], e incluido en el programa de simulación llamado Polyred. Este modelo fue desarrollado con el fin de remediar las deficiencias presentadas por modelos anteriores (menos exhaustivos), dando como resultado un modelo de alta complejidad, que posteriormente fue reducido usando suposiciones razonables.

Basándose en datos experimentales de copolimerización en emulsión, obtenidos por Odair Araujo [2], se llevó a cabo la validación del modelo. Dichos experimentos involucraron monómeros en un amplio rango de solubilidades en agua y de razones de reactividad.

De forma general, el modelo predice cualitativamente las tendencias observadas en los experimentos para todas las propiedades importantes del polímero. Y, cuantitativamente, también se obtuvieron buenas aproximaciones, aunque, para esto se tuvieron que hacer varias suposiciones.

Para los sistemas S/MAM, S/AB, y sobre todo para el sistema S/AA, parece existir una contribución importante a la formación de partículas por parte de la nucleación homogénea. Este mecanismo está contemplado en el modelo pero no fue incluido en la programación del mismo por la suposición, tomada de la teoría de nucleación micelar (ver Apéndice A), de que casi todas las partículas de polímero son iniciadas a partir de las micelas de tensoactivo con moléculas de monómeros. Por lo que se propone, con el fin de mejorar los ajustes cuantitativos de los sistemas que involucran monómeros relativamente solubles en agua y/o polares, que el programa Polyred sea modificado en la parte de formación de partículas, y sea incluido el proceso de nucleación homogénea.

El sistema S/B presenta las menores rapidezces de polimerización de los cuatro sistemas estudiados, esto debido a que ambos comonómeros presentan las más bajas constantes de rapidez de propagación. Para

una relación de monómeros 70/30 S/B, se obtuvo un ajuste muy exacto cuantitativamente; incluso, un juego de parámetros bastó para ajustar las corridas a dos temperaturas. Sin embargo, cuando se tiene una fracción de butadieno mayor que la del estireno (rel. de monómeros 30/70 S/B) se observó un efecto singular: al variar el nivel de iniciador, experimentalmente, no se observa un efecto importante en la tasa de polimerización. Este comportamiento fue también observado por Bachmann et al. [91] y Weerts et al. [114-117], en la polimerización en emulsión del butadieno, y fue asociado a la baja eficiencia del iniciador que se presenta cuando se tienen bajos diámetros de partícula (< 150 nm). Por otro lado el modelo predice un aumento significativo al aumentar el nivel de iniciador, incluso disminuyendo el valor de la eficiencia del iniciador, por lo cual, es cuestionable que tal comportamiento se deba a la baja eficiencia del iniciador. Aparentemente existe un mecanismo, relacionado con la naturaleza del butadieno, mediante el cual se inhibe la reacción entre los radicales primarios y los radicales monoméricos, impidiendo así la nucleación de nuevas partículas lo cual se ve reflejado en una aparente ineficiencia del iniciador, tal que el efecto de la variación en la cantidad de iniciador parece estar englobado en el ruido experimental, el cual no fue incluido en el modelo. Pero tal mecanismo no se tiene bien entendido aún, por lo que no es posible dar una interpretación exacta del fenómeno.

La complejidad de los mecanismos involucrados en el proceso de polimerización en emulsión, sobre todo cuando se involucran monómeros, como el butadieno o el ácido acrílico, cuyo comportamiento en emulsión no es muy claro aún, dificulta la interpretación de los resultados experimentales, al compararlos con resultados de simulación. Sin embargo es posible hacer uso de postulados comúnmente utilizados que permitan representar bien las tendencias observadas experimentalmente, de forma tal que el modelo sea útil para aplicaciones de ingeniería después del ajuste de datos. Dado que las tendencias para cada sistema fueron bien predichas por el modelo, las suposiciones hechas y los postulados utilizados para su interpretación son aceptables.

Además, existen aún ciertas áreas, en las cuales el modelo requiere de un ajuste de datos, debido que la determinación de parámetros independientes aún no es posible. Algunas de esas áreas son:

- Nucleación de partículas,
- Entrada y desorción de radicales hacia y desde las partículas, y
- Reacciones cinéticas complejas y su efecto en las propiedades moleculares del polímero.

La necesidad de más investigación, experimental y teórica, en estas áreas es importante. Sin embargo, en el presente trabajo se demostró que un modelo general y detallado puede explicar, incluso cuantitativamente, muchas de las variables de salida requeridas para el diseño de procesos y productos poliméricos, con un mínimo de ajuste de datos.

APPENDICE A

TEORÍAS CLÁSICAS DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

El proceso de polimerización en emulsión ha sido muy estudiado desde hace 50 años, debido a su gran uso en la producción de dispersiones acuosas y las ventajas que presenta sobre otros procesos de polimerización, como son el fácil control de la temperatura de reacción y la obtención de altos pesos moleculares con distribuciones angostas así como tasas de polimerización altas. Sin embargo existen aspectos que no han sido aún completamente entendidos, debido a la complejidad de este proceso. Han sido propuestos muchos modelos en la literatura para explicar fenómenos o sistemas específicos, pero muy pocos de ellos son útiles para diseñar y analizar, de forma general y exhaustiva, los procesos de polimerización en emulsión. Por otra parte, estos modelos, están basados en las teorías clásicas de polimerización en emulsión, las cuales son resumidas a continuación.

A.1. Teoría de la nucleación micelar o teoría de Harkins.

Harkins [97 y 98] postuló, la primer teoría cualitativa de polimerización en emulsión, cuyos principales puntos son los siguientes:

- La mayor parte de las partículas de polímero son iniciadas a través de las micelas de tensoactivo con moléculas de monómeros (relativamente insolubles en agua), presentes en su interior.
- Las micelas producen apenas una cantidad insignificante del polímero total. Esa cantidad crece, casi totalmente, dentro de las partículas de polímero, iniciadas por las micelas. Eso ocurre por la polimerización de monómero presente en la partícula, que contiene una mezcla de monómero y polímero. *El monómero existe en las gotas y se difunde a través de la fase acuosa hacia las*

- partículas. Las moléculas de monómero son también capturadas por las micelas de tensoactivo desde que éstas se encuentran presentes y cuando no están saturadas con monómero.
- Fue supuesto el mecanismo de radicales libres para el proceso de polimerización en emulsión.
 - La cantidad de polímero formado en las gotas es insignificante. Las gotas funcionan como reservorio del monómero.
 - La cantidad de polímero formado en la fase acuosa fue considerada extremadamente pequeña. En el caso de polímeros relativamente insolubles en agua como el estireno, el isopreno y el butadieno, los radicales libres son rápidamente formados en la fase acuosa por la acción del iniciador o de moléculas disueltas de monómero o de modificadores. Sin embargo la probabilidad de colisión de esos radicales con las micelas es mucho mayor que la de colisión con otros radicales en la fase acuosa. Cuando no existen micelas, apenas una pequeña cantidad de moléculas de polímero es formada a través de la colisión entre los radicales libres y las moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa. Sin embargo esas pocas moléculas de polímero podrían dar origen a una partícula. Una vez que una partícula de polímero es formada en la fase acuosa, ésta, no presenta gran diferencia comparándola con una partícula formada partir de una micela. De esta forma es posible explicar el hecho de que la rapidez de polimerización en emulsión es menor cuando no existe tensoactivo presente en el sistema que cuando si lo hay.

El escenario de la polimerización postulado por Harkins puede ser dividido en tres intervalos. Estos intervalos son descritos detalladamente en el capítulo 2 de este trabajo.

A.2. Teoría de Priest.

Priest [99] desarrolló una teoría cualitativa que explicaba la nucleación en ausencia de micelas, esto es, la teoría de nucleación homogénea. Esta teoría se originó a partir de la necesidad de explicar los sistemas con monómeros parcialmente solubles en agua o sistemas cuya concentración de tensoactivo estaba por debajo de su CMC. Según esta teoría, los radicales libres formados en la fase acuosa inician la reacción de polimerización con las moléculas de monómero disueltas en agua. Cuando el oligómero alcanza un determinado peso molecular, éste precipita. Este oligómero precipitado es, entonces, estabilizado por moléculas de tensoactivo o por radicales del iniciador, formando así una partícula. A partir de ese momento, la partícula comienza a crecer. La partícula crece hasta un punto máximo y después puede disminuir su tamaño debido a la coagulación. Fitch y Tsai [100] dieron un tratamiento matemático a la teoría de Priest. Hansen y Ugelstad [101] completaron el tratamiento de Fitch y Tsai incluyó el mecanismo de coagulación.

A.3. Teoría de Smith-Ewart.

La teoría cuantitativa de Smith-Ewart [96] consiste básicamente en la obtención de las expresiones para el número de partículas formadas en una polimerización en emulsión donde se aplica la teoría de Harkins. La teoría de Smith-Ewart asume que la nucleación ocurre únicamente a través de las micelas. Esa nucleación termina cuando las micelas son consumidas tanto por la nucleación propiamente como por la adsorción de moléculas de tensoactivo en la superficie de las partículas.

A.3.1. Ecuaciones de Smith-Ewart para el intervalo I.

La ecuación del número de partículas presenta dos casos límite, estos son:

1- Límite superior. La tasa de formación de partículas es proporcional a la tasa de producción de radicales libres del iniciador, V_{fr} , o sea:

$$\frac{dN}{dt} = V_{fr} \quad (A1)$$

donde N es el número de partículas por volumen de agua.

Considerando que el volumen de una partícula recién formada es despreciable comparado con el de una partícula, e integrando la ecuación A1, del tiempo cero hasta el final del intervalo I, o sea cuando cesa la formación de partículas, Smith y Ewart obtuvieron la ecuación A2.

$$N = 0.53(V_{fr,t} / \mu)^{2/5} (a_S m_S)^{3/5} \quad (A2)$$

donde a_S es el área específica del tensoactivo, m_S es la masa total del tensoactivo y μ es la rapidez de aumento de volumen de una partícula.

2- Límite inferior. En este caso se considera también la absorción de radicales libres por las partículas de polímero. Fue considerado que la absorción de radicales libres es proporcional al área total de las partículas, A_p , esto es:

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$\frac{dN}{dt} = V_f (1 - A_p / a_s m_s) \quad (A3)$$

Utilizando el mismo procedimiento matemático para obtener la ecuación A2, se obtuvo la ecuación A4.

$$N = 0.37 (V_{f,s} / \mu)^{2/5} (a_s m_s)^{3/5} \quad (A4)$$

Puede notarse que las ecuaciones A2 y A4 difieren solamente en las constantes. En la práctica, el valor real está entre esos dos límites. Eso ocurre debido a que la tasa de absorción es proporcional al radio de la partícula y no al área superficial.

Esas expresiones presentan un buen ajuste a datos experimentales de sistemas con monómeros prácticamente insolubles en agua, para tensoactivos con bajo CMC, y a niveles de tensoactivo por encima de su CMC.

A.3.2. Ecuaciones de Smith-Ewart para el intervalo II.

En el intervalo II no hay formación de partículas. De esta forma, la ecuación A5 representa la variación del número de partículas en este intervalo.

$$\frac{dN}{dt} = 0 \quad (A5)$$

O sea, la rapidez de formación de partículas con n radicales debe ser igual a la rapidez de desaparición de partículas con n radicales.

En este caso el balance poblacional de partículas con n radicales libres, sería el representado por la ecuación A6.

$$\frac{R_i}{N} N_{n-1} + \frac{k_o m_s}{v} (n+1) N_{n+1} + \frac{k_{tc}}{v} (n+2)(n+1) N_{n+2} =$$

$$\frac{R_i}{N} N_n + \frac{k_o m_s}{v} n N_n + \frac{k_{tc}}{v} n(n-1) \quad (A6)$$

entrada
salida
terminación
entrada
salida
terminación

Donde R_i es la tasa de entrada de radicales, N es el número de partículas por volumen de agua, N_n es el número de partículas por volumen de agua con n radicales libres, k_o es la constante de rapidez de desorción, k_{tc} es la constante de rapidez de terminación por combinación en las partículas, en las partículas de polímero, y v es el volumen de una partícula.

Se debe considerar también la tasa de polimerización, a saber:

$$R_p = k_p [M]_p \bar{n} \frac{N}{N_A} \quad (A7)$$

Donde R_p es la tasa de polimerización, k_p es la constante de rapidez de propagación, y $[M]_p$ es la concentración de monómero dentro de la partícula.

Smith y Ewart estudiaron los valores de \bar{n} para tres casos límite, a saber:

Caso 1: $\bar{n} \ll 0.5$

En este caso se tiene que la rapidez de desorción es mucho mayor que la rapidez de absorción de radicales $N_0 \gg N_1 \gg N_n$. De esta forma, la ecuación A6 para $n=0$ resultaría:

$$\frac{k_o m_S}{v} N_1 = \frac{R_i}{N} N_0 \quad (A8)$$

Como $N_0 \approx N$, entonces tenemos:

$$R_i = \frac{k_o m_S}{v} N_1 \quad (A9)$$

$$\bar{n} = N_1 / N \quad (A10)$$

Por la ecuación A9 podemos decir que la rapidez de salida de radicales es mucho mayor que la rapidez de entrada. Fueron estudiados dos casos, a saber:

a- Terminación en la fase acuosa dominante. Para este caso se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\bar{n} = (V_f / 2k_t^w)^{1/2} a V_p / N \quad (A11)$$

$$a = \frac{[R\cdot]_p}{[R\cdot]_w} = \frac{(N\bar{n} / V_p)}{[R\cdot]_w} \quad (A12)$$

donde k_t^w es la constante de rapidez de terminación en la fase acuosa, a es el coeficiente de distribución de radicales libres entre la fase partícula y la fase acuosa $[R\cdot]_p$ y $[R\cdot]_w$, son las concentraciones de radicales libres en la fase partícula y en la fase acuosa, respectivamente, y V_p es el volumen total de partículas. Este caso es improbable cuando la fase continua es la fase acuosa. Este caso se aplica mejor a la polimerización en emulsión no acuosa.

b- Terminación en fase partícula dominante. En este caso fue considerado que al entrar el radical en una partícula que contiene un radical sufre terminación inmediata, o sea la rapidez de terminación es mucho mayor que la rapidez de desorción. En este caso tenemos:

$$\bar{n} = (V_f v / 2Nk_o m_s)^{1/2} \quad (A13)$$

Caso 2: $\bar{n} = 0.5$

En este caso tenemos que:

tasa de terminación en la fase partícula > tasa de entrada (absorción) >> tasa de salida (desorción)

Eso significa que la rapidez de salida de radicales puede ser despreciada, y de esta forma, por la ecuación A6 tenemos:

$$\frac{R_t}{N} N_0 = \frac{R_i}{N} N_1 \quad (A14)$$

$$\text{o sea, } N_1 = N_0 \quad \text{ó} \quad \bar{n} = 1/2 \quad (A15)$$

Caso 3: $\bar{n} \gg 1$

En este caso:

tasa de desorción \ll tasa de entrada \geq tasa de terminación

De esta forma tenemos:

$$\bar{n} = (R_i V_p / 2k_{tc})^{1/2} / N \quad (A16)$$

Stockmayer [102] desarrolló una solución genérica para la ecuación A6, que posteriormente sufrió pequeñas correcciones por parte de O'Toole [60]. Se definieron las siguientes variables:

$$\alpha = \frac{vR_i}{Nk_{tc}} \quad (A17)$$

$$m = \frac{k_o m_S}{k_{tc}} \quad (A18)$$

$$a = (8\alpha)^{1/2} \quad (A19)$$

Sustituyendo las ecuaciones A17-A19 en A6, se obtiene:

$$N_{n+2}(n+2)(n+1) + N_{n+1}(n+1)m + N_{n-1}\alpha = N_n[n(n-1) + mn + \alpha] \quad (A20)$$

Las soluciones de estas ecuaciones son las siguientes:

$$\bar{n} = a/4 \frac{I_0(a)}{I_1(a)} \quad \text{para } m = 0 \quad (A21)$$

$$\bar{n} = a/4 \frac{I_m(a)}{I_{m-1}(a)} \quad \text{para } 0 < m < 1 \quad (A22)$$

$$\bar{n} = \frac{m-1}{2} + a/4 \frac{I_{m-2}(a)}{I_{m-1}(a)} \quad \text{para } m \geq 1 \quad (A23)$$

donde $I_m(a) = i^{-m} J_m(ia)$ son funciones de Bessel de primer orden.

La solución de Stockmayer-O'Toole considera en el valor de α solamente el mecanismo de absorción de radicales por las partículas. Ugelstad [103], basándose en trabajos experimentales que probaban la reabsorción de radicales desorbidos, implementó el valor de R_i (tasa de absorción (entrada) de radicales) a través de la siguiente ecuación:

$$R_i = V_f^w + \frac{k_o m_S}{v} \sum_{n=1}^{\infty} n N_n - 2k_t^w [R \cdot]_2^w \quad (A24)$$

donde V_f^w es la tasa de formación de radicales primarios en la fase acuosa por descomposición del iniciador, y k_t^w es la constante de rapidez de terminación en la fase acuosa. Se asume que:

$$R_i = k_a [R \cdot]_w \quad (A25)$$

donde k_a es la constante de rapidez de absorción.

Sustituyendo la ecuación A25 en la ecuación A24, y multiplicando por $\frac{v}{k_{tc} N}$, se obtiene:

$$\alpha = \alpha' + m\bar{n} - Y\alpha^2 \quad (A26)$$

con:

$$\alpha = \frac{R_i v}{k_{tc} N} \quad (A27)$$

$$\alpha' = \frac{R_i^w v}{k_{tc} N} \quad (A28)$$

$$m = \frac{k_d v}{k_{tc}} \quad (A29)$$

$$Y = \frac{2Nk_{tc}k_t^w}{k_a^2 v} \quad (A30)$$

Resolviendo la ecuación A26 se obtiene el valor de \bar{n} .

A.3.3. Ecuaciones de Smith-Ewart para el intervalo III.

En el intervalo III, las gotas de monómero han desaparecido, y el monómero remanente se encuentra distribuido entre las partículas y disuelto en el agua. En el caso de monómeros parcialmente solubles en agua, el monómero disuelto en la fase acuosa entrará a las partículas, solo si es termodinámicamente posible. En ese caso, la concentración de monómeros dentro de las partículas decrecerá más rápidamente al inicio del intervalo III.

El diámetro de partículas puede decrecer levemente durante este intervalo debido a la polimerización del monómero, ya que su densidad es menor que la del polímero.

La viscosidad dentro de las partículas aumenta drásticamente, intensificándose así drásticamente el efecto Trommsdorff-Norrish, que estaba también presente en los intervalos I y II. Eso ocurre debido a que la constante de rapidez de terminación bimolecular (por combinación) disminuye, haciendo que el número de radicales libres en las partículas aumente.

Otro fenómeno que puede ocurrir en este intervalo es la transición al estado vítreo dentro de las partículas. Eso ocurre debido a que la temperatura de transición vítrea se torna mayor que la temperatura de reacción.

Los valores de \bar{n} para el intervalo III pueden ser calculados a través de la ecuación A20 para $m=0$, o por la ecuación A26 para $m>0$.

Para el intervalo III, deben corregirse los valores de k_{tc} con ecuaciones empíricas debido al efecto Trommsdorff-Norrish.

A.4. Teoría de Fitch-Tsai-Hansen-Ugelstad para el esquema de Priest.

Fitch y Tsai [100] desarrollaron un modelo para la nucleación homogénea. Fue asumida la hipótesis de que la cadena polimérica crece en la fase acuosa hasta obtener una longitud de cadena crítica, cr , momento en el cual precipita, formando una partícula de polímero. La tasa de formación de partículas es definida como:

$$\frac{dN}{dt} = V_f - V_A \quad (A31)$$

donde V_A es la tasa de absorción de radicales oligoméricos que entran en las partículas de polímero mas no en las micelas, y que es definido por:

$$V_A = \pi V_f L N r^2 \quad (A32)$$

donde L es la distancia media de difusión de un radical oligomérico antes de nuclear una partícula.

Sustituyendo la ecuación A32 en la A31 y utilizando V_p en lugar de r , se obtiene:

$$\frac{dN}{dt} = V_f \left(1 - (\pi N)^{1/3} \left(3V_p / 4 \right)^{2/3} L \right) \quad (A33)$$

Esta teoría, también llamada teoría de colisión, permite un buen ajuste de datos experimentales cuando se utilizan grandes cantidades de tensoactivo.

Posteriormente, Fitch et al. [104] introdujeron a la ecuación A32 un termino referente a la tasa de coagulación, ya que verificaron que el número de partículas disminuye después del intervalo I, lo que caracteriza a la floculación entre las partículas. De esta forma, la ecuación A31 se convierte en:

$$\frac{dN}{dt} = V_f - V_A - V_c \quad (A34)$$

Para el cálculo de V_c fue utilizada la teoría de Smoluchowski [105] que considera las fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas entre las partículas.

Hansen y Ugelstad [106] propusieron un modelo donde la tasa de cambio de concentración de cada radical oligomérico es calculada a partir de la diferencia entre las rapidezces de formación a partir de cadenas menores y la rapidez de desaparición o por propagación o por captura por partículas. De esta forma fue obtenida la siguiente expresión:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V_f}{\prod_{j=1}^{\alpha-1} \left\{ 1 + (k_{cj}N/k_p[M]_w) + \left[(V_f k_t^w)^{1/2} / k_p[M]_w \right] \right\}} \quad (A35)$$

donde k_{cj} es la constante de rapidez de captura de radicales, expresada por:

$$k_{cj} = 4\pi D_{wj} r (U_j / W_j) \quad (A36)$$

donde D_{wj} es la constante de difusión de radicales en agua, U_j es la relación entre rapidez de absorción real y absorción irreversible, siendo que la absorción irreversible ocurre cuando el radical, al ser absorbido por la partícula, crece por propagación de manera que se torna prácticamente insoluble en el agua, por tanto su absorción se torna irreversible; en el caso de radicales que no crecen, éstos pueden retornar a la fase acuosa nuevamente; y por último W_j es el factor electrostático que es proporcional a la barrera electrostática que debe ser vencida por el radical para poder ser absorbido por la partícula.

Esta teoría fue llamada teoría de la difusión. Fue verificado experimentalmente que la eficiencia de captura de las partículas es proporcional a Nr y no a Nr^2 , comprobando con esto que la teoría de difusión representa mejor el proceso de captura de radicales por las partículas.

Posteriormente Hansen y Ugelstad [101] incluirían el mecanismo de coagulación. Esta teoría fue, por lo tanto, llamada teoría de HUTF, o sea, Hansen-Ugelstad-Tsai-Fitch, siendo considerada de gran importancia en el modelamiento del proceso de polimerización en emulsión.

A.5. Teoría de nucleación coagulativa de Litchi, Gilbert y Napper.

La teoría de nucleación coagulativa de Litchi et al. [107] presenta el proceso de nucleación compuesto por las siguientes etapas:

- 1- Formación de partículas primarias a partir de nucleación homogénea. La cantidad de monómero en esa partícula es muy baja debido a que su carácter lipofílico no está totalmente establecido. De esta forma, la tasa de polimerización es más baja y, por tanto, la tasa de crecimiento de las partículas primarias es menor que la de las partículas normales.

- 2- Las partículas primarias pueden sufrir coagulación con otras partículas primarias o con partículas maduras. Después de la coagulación de las partículas primarias, esa nueva partícula comienza a crecer rápidamente. Estos dos procesos de coagulación compiten, uno con otro, a medida que la concentración de partículas maduras aumenta, y, de esta forma, la rapidez de nucleación va disminuyendo hasta que se agota el tensoactivo disponible.

Esta teoría ha sido muy debatida. Un excelente comentario sobre ella fue hecho por Dafniotis [108].

Posteriormente, Feeney et al. [109], que pertenecía al mismo grupo que lanzó esta teoría, desarrolló la cuantificación de la misma. Feeney et al. utilizaron la teoría de HUFT para la nucleación homogénea y la teoría de Smoluchowsky [105] para las rapidezces de coagulación. Utilizaron también la hipótesis de crecimiento propagacional de las partículas.

BIBLIOGRAFÍA

1. SALDIVAR, E., DAFNIOTIS, P., RAY, W. H., "Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. I. Model Formulation and Application to Reactors Operating with Micellar Nucleation", *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C38(2), 205-323 (1998)
2. ARAUJO, O., "Copolimerização e Terpolimerização em Emulsão: Trabalho Experimental e Estudo de Aspectos Relacionados à Modelagem Matemática do Processo", Tesis de Doctorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, Sao Paulo (1997).
3. MIN, K.W., RAY, W. H., "On the Mathematical Modeling of Emulsion Polymerization Reactors", *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C11(2), 177-255 (1974).
4. PENLIDIS, A., MAC GREGOR, J.F., HAMIELEC, A. E., "Dynamic Modeling of Emulsion Polymerization Reactors: A Review", *AIChE J.*, 31(6), 881-889 (1985).
5. LICHTI, G., GILBERT, R. G., NAPPER, D. H., "Theoretical Prediction of the Particle Size and Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization". In I. Piirma, Ed., *Emulsion Polymerization*, Academic Press, New York, pp. 93-144. (1982)
6. LEE, C. H., MALLISON, R. G. , "Molecular Weight Distribution in Continuous Stirred Tank Vinyl Acetate Emulsion Copolymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 3315-3327 (1989).
7. STORTI, G., POLOTTI, G., COCIANI, M., MORBIDELLI, M., "Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization. I. The Homopolymer Case", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 30, 731-750 (1992).
8. GIANNETTI, E., STORTI, G., MORBIDELLI, M., "Emulsion polymerizations. I. A Novel Approach to the Evaluation of the Molecular Weight Distributions", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 26, 1835-1865 (1988).
9. TOBITA, H., TAKADA, Y., NOMURA, M., "Simulation Model for the Molecular Weight Distribution in Emulsion Copolymerization", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 33,441-453 (1995).

10. TOBITA, H., TAKADA, Y., NOMURA, M., "Molecular Weight Distribution in Emulsion Copolymerization", *Macromolecules*, 27, 3804-3811 (1994).
11. STEVENS, J. D., FUNDERBURK, J. O., "Design Models for Continuous Emulsion Polymerization and Preliminary Experimental Evaluation", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop*, 11, 361-369 (1972).
12. THOMPSON, R. W., STEVENS, J. D., "A Population Balance Approach to Modeling of Continuous Emulsion Polymerization", *Chem. Eng. Sci.*, 32, 311-322 (1977).
13. LICHTI, G., GILBERT, R. G., NAPPER, D. H., "The Growth of Polymer Colloids", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 1957-1971 (1977).
14. KIRILLOV, V. A., RAY, W. H., "The Mathematical Modeling of Continuous Emulsion Polymerization Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1499-1506 (1978).
15. KAPARISSIDES, C., MAC GREGOR, J.F., HAMIELEC, A.E., "Continuous Emulsion Polymerization. Modeling Oscillations in Vinyl Acetate Polymerization ", *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 401-418 (1979).
16. DeGRAFF, A.W., POEHLEIN, G. W., "Emulsion Polymerization of Styrene in a Single Continuous Stirred-Tank Reactor", *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9, 1955-1976 (1971).
17. RAWLINGS, J. B., "Simulation and Stability of Continuous Emulsion Polymerization Reactors", Ph.D. thesis, University of Wisconsin, 1985.
18. GIANNETTI, E., "Comprehensive Theory of Particle Growth in the Smith-Ewart Interval II of Emulsion Polymerization Systems", *Macromolecules*, 23, 4748-4759 (1990).
19. ARZAMENDI, G., FORCADA, J., ASÚA, J. M., "Kinetics of Long-Chain Branching in Emulsion Polymerization", *Macromolecules*, 27, 6068-6079 (1994).
20. HASKELL, V. C., SETTLAGE, P. H., "Simulation of the Kinetics of an Aqueous Emulsion Copolymer System", In R. M. Fitch, Ed., *Polymer Colloids I*, Plenum, New York, 1971, pp. 163-172.
21. GEVORKOVA, T. A., ZLATINA, S. A., ZHIGAREVA, K. M., "Mathematical Description of the Emulsion Copolymerization Process", *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, 4(4), 567-572 (1970).
22. GEVORKOVA, T. A., ZLATINA, S. A., ZHIGAREVA, K. M., "Nonlinear Models of Emulsion Polymerization and Copolymerization Processes", *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, 9(6), 926-929 (1972).
23. BALLARD, M. J., NAPPER, D. H., GILBERT, R. G., "Theory of Emulsion Copolymerization Kinetics", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19, 939-954 (1981).
24. NOMURA, M., KUBO, M., FUJITA, K., "Kinetics of Emulsion Copolymerization. I. Theoretical Part", *Mem. Fac. Eng. Fukui Univ.*, 29(2), 167-174 (1981).
25. NOMURA, M., YAMAMOTO, K., HORIE, I., M., FUJITA, K., "Kinetics of Emulsion Copolymerization. II. Effect of Free Radical Desorption on the Rate of Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate", *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2483-2501 (1982).

26. NOMURA, M., HORIE, I., KUBO, M., FUJITA, K., "Kinetics and Mechanism of Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate", In AIChE Spring National Meeting, Houston, 1983.
27. GUILLOT, J., "A Thermodynamic Approach to Emulsion Copolymerization", *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1, 697-702 (1980).
28. GUILLOT, J., "Kinetics and Thermodynamic Aspects of Emulsion Copolymerization Acrylonitrile-Styrene Copolymerization", *Acta Polymerica*, 32, 593-600 (1981).
29. GUILLOT, J., "Modeling and Simulation of Emulsion Copolymerization of Monomers of Different Polarities - Relationship Polymerization Perches - Microstructure - Properties", *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 35/36, 269-289 (1990).
30. GUILLOT, J., "Modeling/Simulation of Elaboration and Properties of Emulsion Copolymers", *Comp. Chem. Eng.*, 17(S), S189-S194 (1993).
31. FORCADA, J., ASÚA, J. M., "Modeling the Microstructure of Emulsion Copolymers", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23, 1955-1962 (1985).
32. URRETABIZKAIA, A., ARZAMENDI, G., ASÚA, J. M., "Modeling Semicontinuous Emulsion Terpolymerization", *Chem. Eng. Sci.*, 47(9-11), 2579-2584 (1992).
33. NOËL, L. F. J., VAN ZON, J. M. A. M., MAXWELL, I. A., GERMAN, A. L., "Prediction of Polymer Composition in Batch Emulsion Copolymerization", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 32, 1009-1026 (1994).
34. STORTI, G., CARRÀ, S., MORBIDELLI, M., VITA, G., "Kinetics of Multimonomer Emulsion Polymerization. The Pseudo-Homopolymerization Approach", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 37, 2443-2467 (1989).
35. LIN, C. C., KU, H. C., CHIU, W. Y., "Simulation Model for the Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Styrene in Azeotropic Composition", *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1327-1342 (1981).
36. NOMURA, M., FUJITA, K., "On the Prediction of the rate of Emulsion Copolymerization and Copolymer Composition", *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 25-42 (1985).
37. OMI, S., KUSHIBIKI, K., ISO, M., "The Computer Modeling of Multicomponent, Semibatch Emulsion Copolymerization", *Polym. Eng. Sci.*, 27(6), 470-482 (1987).
38. GIANNETTI, E., STORTI, G., MORBIDELLI, M., "Emulsion Polymerizations. II. Kinetics, Molecular Weight Distributions and Polymer Microstructure of Emulsion Copolymers", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 26, 2307-2343 (1988).
39. COCIANI, M., CANU, P., STORTI, G., CARRÀ, S., MORBIDELLI, M., "Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization", In K. H. Reichter and W. Geiseler, Eds., *Polymer Reaction Engineering*, VCH, Berlin, pp. 199-206 (1989).

40. STORTI, G., POLOTTI, G., CANU, P., MORBIDELLI, M., "Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization. II. The Copolymer Case", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 30, 751-777 (1992).
41. VAN DOREMAELE, G. H. J., VAN HERK, A. M., GERMAN, A. L., "Modeling of Emulsion Copolymer Microstructure", *Polym. Int.*, 27(2), 95-108 (1992).
42. VAN DOREMAELE, G. H. J., GEERTS, F. H. J. M., AAN DE MEULEN, L. J., GERMAN, A. L., "Molar-Mass Chemical - Composition Distributions of Styrene - Methyl Acrylate Copolymers Prepared by Solution or Emulsion Polymerization", *Polymer*, 33(7), 1512-1518 (1992).
43. FORCADA, P.J., ASÚA, J.M., "Modeling of Unseed Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 28, 987, 1990.
44. FORCADA, P.J., ASÚA, J.M., "Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. II. Molecular Weights", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, 29, 1231-1242 (1991).
45. CHEN, S., WU, K., "Emulsion Polymerization: Theory of Particle Size Distribution in Copolymerization Systems", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, 26, 1487-1506 (1988).
46. GIANNETTI, E., "Emulsion Polymerization. 3. Theory of Emulsion Copolymerization Kinetics", *Macromolecules*, 22, 2094-2102 (1989).
47. STORTI, G., MORBIDELLI, M., CARRÀ, S., "Detailed Modeling of Multicomponent Emulsion Polymerization Systems", In T. Provder, Ed., *Computer Applications in Applied Polymer Science II: Automation, Modeling and Simulation*, ACS Symposium Series No. 404, ACS, pp. 379-402 (1989).
48. MEAD, R. N., POEHLEIN, G. W., "Emulsion Copolymerization of Styrene - Methyl Acrylate in Continuous Stirred Tank Reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2283-2293 (1988).
49. LANGE, D. M., POEHLEIN, G. W., "Modeling of Styrene - Carboxylic Acid Monomer Emulsion Copolymerization in a Series of Seed - Fed Continuous Stirred Tank Reactors", *Polym. React. Eng.*, 1(1), 41-73 (1992-1993).
50. HAMIELEC, A. E., MAC GREGOR, J.F., PENLIDIS, A., "Modeling Copolymerization - Control of Composition, Chain Microstructure, Molecular Weight Distribution, Long Chain Branching and Crosslinking", In K. H. Reichter and W. Geiseler, Eds., *Polymer Reaction Engineering*, Hanser, Munich, 1983, pp. 21-71.
51. BROADHEAD, T. O., HAMIELEC, A. E., MAC GREGOR, J.F., "Dynamic Modeling of the Batch, Semibatch and Continuous Production of Styrene/Butadiene Copolymers by Emulsion Polymerization", *Makromol. Chem., Suppl.*, 10/11, 105-128 (1985).
52. HAMIELEC, A. E., MAC GREGOR, J.F., PENLIDIS, A., "Multicomponent Free Radical Polymerization in Batch, Semibatch and Continuous Reactors", *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 10/11, 521-570 (1987).
53. DOUGHERTY, E., "The SCOPE Dynamic Model for Emulsion Polymerization. I. Theory", *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3051-3078 (1986).

-
54. DOUGHERTY, E., "The SCOPE Dynamic Model for Emulsion Polymerization. II. Comparison with Experiment and Applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3079-3095 (1986).
 55. RICHARDS, J. R., CONGALIDIS, J.P., GILBERT, R. G., "Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2727-2756 (1989).
 56. QUARDERER, G. J., KATTI, S. S., "Emulsion Copolymerization: Kinetics Model and Reactor Performance", *Polym. Eng. Sci.*, 33(9), 564-572 (1993).
 57. GILBERT R. G., RUSSELL, G. T., "Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach" Chapters 1 and 2, Academic Press, Inc., Sn. Diego, CA, 1995.
 58. GARDON, J. L., "Emulsion Polymerization", M. and T. Chemicals, Inc. Southfield, Michigan, pp. 143-193 (1968).
 59. ARRIOLA, D. J., "Modeling of Addition Polymerization Systems", Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1989.
 60. O'TOOLE, J. T., "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1291-1297 (1965).
 61. NOMURA, M., TAKAHASHI, K., FUJITA, K., "A Kinetic and Mechanistic Study of the Early Stage of Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 35/36, 13, (1990).
 62. NOMURA, M., SATPATHY, U. S., KOUNO, Y., FUJITA, K., "Investigation on the Locus of Particle Formation in Emulsion Polymerization Containing Partially Water-Soluble Monomers", *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Letters*, 26, 385 (1988).
 63. NOMURA, M., HORIE, I., KUBO, M., FUJITA, K., "Kinetics and Mechanism of Emulsion Copolymerization. IV. Kinetic Modeling of Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate", *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1029 (1989).
 64. O'DRISCOLL, K. F., BURCZYK, A. F., "Kinetics of Styrene and Methyl Methacrylate Polymerization in a Starved Feed Reactors", *Polym. React. Engineering.*, 1(1), 111 (1992).
 65. ARZAMENDI, G., ASÚA, J. M., "Copolymer Composition of Emulsion Copolymers in Reactors with Limited Capacity for Heat Removal", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1342 (1991).
 66. GOLDWASSER, J. M., RUDIN, A., "Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 20, 1993 (1982).
 67. FLORY, P. J., "Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation", *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3083-3096 (1941).
 68. FLORY, P. J., *J. Chem. Phys.*, 9, 660 (1941).
 69. STOCKMAYER, W. H., *J. Chem. Phys.*, 11, 45 (1943).
 70. CHARMOT, D., GUILLOT, J., "Kinetics Modeling of Network Formation of Styrene-Butadiene Emulsion Copolymers: A Comparative Study with the Generalized Form of Flory's Theory of Gelation", *Polymer*, 33, 2, 353 (1992).

71. GUGLIOTTA, L.M., BRANDOLINI, M.C., VEGA, J. R., ITURRALDE, E.O., AZÚA, J.L., MEIRA, G.R., "Dynamic Model of a Continuous Emulsion Copolymerization of Styrene and Butadiene", *Polym. React. Engin.*, 3(3), 201, 1995.
72. GUGLIOTTA, L.M., BRANDOLINI, M.C., CAMPANELLA, E. A., MEIRA, G.R., "Copolimerización en Emulsión de Estireno y Butadieno. I. Nuevos Desarrollos Teóricos", XIV Congreso Interamericano de Ing. Química, Buenos Aires, 15-18-spt, (1991).
73. GUGLIOTTA, L.M., BRANDOLINI, M.C., MEIRA, G.R., ITURRALDE, E.O., AZÚA, J.L., "Copolimerización en Emulsión de Estireno y Butadieno. II. Ajuste del Modelo Matemático y Optimización de Un Proceso Industrial", XIV Congreso Interamericano de Ing. Química, Buenos Aires, 15-18-spt, (1991b).
74. BURNETT, G. M., CAMERON, G. G., THORAT, P. L., "Copolymerization of Styrene and Butadiene in Emulsion. I. Composition of the Latex Particles", *J. Polym Sci.*, A-1, 8, 3435 (1970).
75. BURNETT, G. M., CAMERON, G. G., THORAT, P. L., "Copolymerization of Styrene and Butadiene in Emulsion. II. Relative Rates of Crosslinking and Propagation", *J. Polym Sci.*, A-1, 8, 3443 (1970).
76. BURNETT, G. M., CAMERON, G. G., THORAT, P. L., "Copolymerization of Styrene and Butadiene in Emulsion. III. Crosslinking Studies by Partial Conversion Properties", *J. Polym Sci.*, A-1, 8, 3455 (1970).
77. CARR, C. W., KOLTHOFF, I. M., MEEHAN, E. J., STENBERG, R. J., "Studies on the Rate of the Emulsion Polymerization of Butadiene-Styrene (75:25) as a Function of the Amount and Kind of Emulsifier Used. I. Polymerizations with Commercial and Pures Soaps", *J. Polym Sci.*, V, 2, 191 (1950).
78. CARR, C. W., KOLTHOFF, I. M., MEEHAN, E. J., STENBERG, R. J., "Studies on the Rate of the Emulsion Polymerization of Butadiene-Styrene (75:25) as a Function of the Amount and Kind of Emulsifier Used. II. Polymerizations with Fatty Acid Soaps, Rosin Soaps, and Various Synthetic Emulsifiers", *J. Polym Sci.*, V, 2, 201 (1950).
79. TOBITA, H., HAMIELEC, A. E., "Crosslinking Kinetics in Free-Radical Copolymerization", *Polym. React. Eng.*, K. H. Reichert y W. Geiseler, VCH, Berlin, 43, (1989).
80. ALASSIA, L. M., GUGLIOTTA, L. M., BRANDOLINI, M.C., MEIRA, G. M., "Copolimerización en Emulsión de Estireno y Butadieno. III. Distribuciones de Pesos Moleculares de las Distintas Especies Topológicas Generadas", XIV Congreso Interamericano de Ing. Química, Buenos Aires, 15-18 sept. (1991).
81. SAYER, C., ALVES, S., LIMA, E. L., PINTO, J. C., "Dinâmica e Controle de Reatores de Polimerização de SBR em Emulsão", COPPE, UFRJ, (1993).
82. GUGLIOTTA, L.M., ARZAMENDI, G., ASÚA, J.M., "Choice of Monomer Partition Model in Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1017, 1995.

83. CRUZ E., M. A., PALACIOS A., J., REJÓN, G., RUIZ F., L. M., RIOS G., L., "Copolymérisation en Émulsion Styrène- Acrylate de Butyle en Réacteur Fermé", *Makromol. Chem., Suppl.* 10/11, 87 (1985).
84. CANEGALLO, S., CANU, P., MORBIDELLI, M., STORTI, G., "Composition Control in Emulsion Copolymerization. II. Application to Binary and Ternary Systems". *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1919 (1994).
85. CESKA, G. W., "The Effect of Carboxylic Monomers on Surfactant- Free Emulsion Copolymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 427 (1974).
86. LANGE, D. M., POEHLEIN, G.W., "Characterization of Styrene-Carboxylic Acid Monomer Emulsion Copolymerization", *Polym. React. Eng.*, 1(1), 1, 1992.
87. MITCHEL, J. M., WILLIAMS, H. L., *Can. J. Res.*, 27, 35 (1948).
88. BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., "Polymer handbook", 2nd edition, Wiley-Interscience, New York, 1975.
89. BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., "Polymer handbook", 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1989.
90. ODIAN, G., "Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, Inc., 3. ed., 1992.
91. BACHMAN, R., PALLASKE, U., SCHMIDT, A., MÜLLER, H. G., BAYER, A.G., LEVERKUSEN, D., "Emulsion Polymerization of Butadiene: Average Number of Radicals per Particle - Comparison Between Model and Experiment", *DECHEMA Monographs vol. 131 - VCH Verlagsgesellschaft*, 1995.
92. MORBIDELLI, M., STORTI, G., CARRÀ, S., "Role of Micellar Equilibria on Modeling of Batch Emulsion Polymerization Reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 901-919 (1983).
93. SCHMIDT, A. D., RAY, W. H., "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors. I. Isothermal Solution Polymerization in a CSTR", *Chem. Eng. Sci.*, 36, 1401-1410 (1981).
94. MA, Y., WON, Y., KUBO, K., FUKUDA, T., "Propagation and Termination Processes in the Free-Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate", *Macromolecules*, 26, 6766-6770 (1993).
95. KABANOV, V. A., TOPTCHIEV, D. A., KARAPUTADZE, T. A., *J. Polym. Sci.*, 173, (1973).
96. SMITH, W. V., EWART, R. H., "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. Chem. Phys.*, 16, (1948).
97. HARKINS, W. D., *J. Chem. Phys.*, 13, 381 (1945).
98. HARKINS, W. D., "General Theory of Mechanism of Emulsion Polymerization, II", *J. Polym. Sci.*, 5, 217 (1950).
99. PRIEST, W. S., *J. Phys. Chem.*, 56, 1077 (1952).
100. FITCH, R. M., TSAI, C. H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 8, 703 (1970).
101. HANSEN, F. K., UGELSTAD, J., "Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edition*, 16, 1953 (1978).
102. STOCKMAYER, W. H., *J. Polym. Sci.*, 23, 314 (1957).
103. UGELSTAD, J., MORK, P. C., AASEN, J. O., *J. Polym. Sci., A-1*, 5, 2281 (1967).

104. FITCH, R. M., *Br. Polym. j.*, 5, 467 (1973).
105. SMOLUCHOWSKI, M. V., *Z. Phys. Chem.*, 92, 129 (1918).
106. UGELSTAD, J., HANSEN, F. K., "Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerization", *Rubber Chem. Tech.*, 49, 538 (1976).
107. LICHTI, G., GILBERT, R. G., NAPPER, D. H., "The Mechanism of Latex Particle Formation and Growth in Emulsion Polymerization of Styrene Using the Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate", *J. Polym. Sci.*, 269, (1983).
108. DAFNIOTIS, P., "Modeling and Stability Analysis of Emulsion Copolymerization Reactors Operating Below the Critical Micelle Concentration", Doctoral Thesis, University of Wisconsin, Madison, U.S.A. (1996).
109. FEERNEY, P. J., NAPPER, D. H., GILBERT, R. G., *Macromolecules*, 17, 2520 (1984).
110. RAWLINGS, J. B., RAY, W. H., "The Modeling of Batch and Continuous Emulsion Polymerization Reactors. Part I: Model Formulation And Sensitivity to Parameters", *Polym. Eng. & Sci.*, 28, 5, 239 (1988).
111. RAWLINGS, J. B., RAY, W. H., "The Modeling of Batch and Continuous Emulsion Polymerization Reactors. Part II: Comparison With Experimental and Data from Continuous Stirred Tank Reactors", *Polym. Eng. & Sci.*, 28, 5, 257 (1988).
112. HANSEN, F. K., UGELSTAD, J., *Makromol. Chem.*, 180, 2423 (1979).
113. BACHMAN, R., KRUSE, C., OPPENHEIMER-STIX, C., REIF, L., MÜLLER, H. G., BAYER A.G., LEVERKUSEN, D., "Particle Size Distributions in the Emulsion Polymerization of Diene Monomers", *DECHEMA Monographs vol. 134 - VCH Verlagsgesellschaft*, 1996.
114. WEERTS, P. A., VAN DER LOOS, J. L., GERMAN, A. L., *Makromol. Chemie* 190, 777 (1989).
115. WEERTS, P. A., VAN DER LOOS, J. L., GERMAN, A. L., *Makromol. Chemie* 191, 2615 (1990).
116. WEERTS, P. A., VAN DER LOOS, J. L., GERMAN, A. L., *Makromol. Chemie* 190, 1993 (1990).
117. WEERTS, P. A., GERMAN, A. L., GILBERT, R. G., *Macromolecules* 24, 1622 (1991).
118. ARAUJO, O., GUIDICI, R., SALDIVAR, E., RAY, W. H., "Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems. 1. Experimental Results". En revisión para ser aprobado por *Applied Polymer Science*, Ago. (1998).