

36,
205

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE SISTEMAS DE COPOLIMERIZACIÓN
POR RADICALES LIBRES, CASOS: MASA Y EMULSIÓN.**

TESIS



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CARLOS ANTIOCO GUERRERO SÁNCHEZ

MÉXICO, D. F.

1999

**TESIS CON
FALTA DE ORIGEN**

2000 SE



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

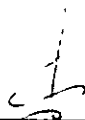
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

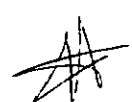
Jurado asignado:

Presidente	Prof.: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
Vocal	Profa.: AGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ
Secretario	Prof.: ENRIQUE SALDÍVAR GUERRA
1 ^{er} . Suplente	Prof.: ERICK REINARTZ CARBONELL
2º. Suplente	Prof.: RAMÓN SOTO VÁZQUEZ

Sitio donde se desarrolló el tema *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico*. Av de los Sauces No 87 Mza. 6, Lerma. Edo de México.



DR. ENRIQUE SALDÍVAR GUERRA
Asesor del tema.



CARLOS ANTIOCO GUERRERO SÁNCHEZ
Sustentante

*A la memoria de Rosaura y Fila.
Gracias por haberme dado la oportunidad de existir.*

AGRADECIMIENTOS.

Al Creador(a) (sin importar la máscara bajo la cual se esconda), por haberlo hecho todo.

Al Pueblo de México, que a pesar de las cerdadas de nuestro gobierno aun pudo darme una educación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Familia Materna, que me enseñó a sobrevivir.

A la Familia Paterna, por ser siempre un buen ejemplo a seguir.

A Ti, que en algún momento de mi vida estuviste a mi lado y alegraste un poco aquellos difíciles días de desolación.

Al Dr. Enrique Saldívar, por su valiosa asesoría en este trabajo.
(Gracias Prof.)

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, por las facilidades brindadas durante la elaboración de este proyecto.

*Ahora todo es tan ambiguo como al principio.
A diferencia de que ahora se respira un buen aire,
el buen aire del peligro.*

Nietzsche.

INDICE.

MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE SISTEMAS DE COPOLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES, CASOS: MASA Y EMULSIÓN.

	Página:
1. OBJETIVO E INTRODUCCION	1
2. CONCEPTOS GENERALES	4
2.1 CLASIFICACION DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION	5
2.2 METODOS DE POLIMERIZACION	5
2.3 ASPECTOS DE INGENIERIA EN LOS SISTEMAS DE POLIMERIZACION	7
2.4 COPOLIMERIZACION	7
3. POLIMERIZACION EN MASA	9
3.1 CONSIDERACIONES CINETICAS	10
3.2 MODELO CINETICO PROPUESTO	12
3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	14
3.4 AJUSTE DE PARAMETROS Y RESULTADOS	18
3.5 DISCUSION	19
3.6 INICIACION TERMICA DEL METACRILATO DE METILO	21
3.7 CONCLUSIONES	25
A 3-1 REPRODUCIBILIDAD DE LOS EXPERIMENTOS DE COPOLIMERIZACION	27
A 3-2 CODIFICACION DE LOS MODELOS MATEMATICOS EMPLEADOS	30
A 3-3 COMPARACION ENTRE LA EVIDENCIA EXPERIMENTAL Y LAS PREDICCIONES DEL MODELO DE COPOLIMERIZACION	31
NOTACION	40
BIBLIOGRAFIA	41
4. POLIMERIZACION EN EMULSION	42
4.1 MARCO TEORICO	44
4.2 MODELAMIENTO DEL PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION	53
4.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	64
4.4 RESULTADOS Y DISCUSION	67
4.5 CONCLUSIONES	95
A 4-1 CONSTANTES FISICAS TOMADAS DE LA LITERATURA PARA LOS SISTEMAS DE COPOLIMERIZACION EN EMULSION	96
NOTACION	100
BIBLIOGRAFIA	103
5. CONCLUSIONES	104

1. OBJETIVO E INTRODUCCION

1.1 OBJETIVO: Validar algunos modelos cinéticos existentes para los procesos de copolimerización en masa y en emulsión, contrastando sus predicciones con la evidencia experimental de los sistemas reaccionantes.

1.2 INTRODUCCION.

Los polímeros han surgido como una clase muy importante de materiales que ofrece retos y oportunidades tanto en el campo de la investigación como en la aplicación de nuevas tecnologías. No es una exageración decir que la prosperidad de una economía dependa en gran parte en el desarrollo y uso de nuevos materiales que satisfagan las necesidades presentes y futuras del mercado. Sin embargo, aun existen fenómenos físicos y químicos en los procesos de polimerización que no están del todo claros, lo cual es una enorme barrera para la implementación industrial de dichos procesos y por consiguiente para la comercialización de los productos que de ahí se derivan.

Para poder diseñar, operar y controlar procesos de polimerización es necesario contar con modelos matemáticos que permitan predecir la evolución y mecanismos cinéticos de las reacciones involucradas en dichos procesos.

El presente trabajo tiene como objetivo validar algunos modelos matemáticos existentes, contrastando sus predicciones con la evidencia experimental de los sistemas reaccionantes. Los modelos matemáticos utilizados en este trabajo están sustentados en términos de las variables físicas de los sistemas con el objeto de establecer hasta que punto son válidas las suposiciones hechas en su formulación y poder determinar qué tanto se comprende el fenómeno en cuestión.

1. Objetivo e Introducción.

En este trabajo se abordaron solamente los métodos de polimerización de emulsión y masa, con un mecanismo de síntesis de los productos que ocurre por medio de radicales libres. Estos métodos de polimerización se escogieron ya que se pretende dar un enfoque fundamental, pero a la vez aplicativo a procesos de polimerización industriales.

La polimerización en masa es un proceso fundamental que se entiende mejor hoy en día, este caso se analizó utilizando reacciones a baja conversión con el objeto de comprender el mecanismo de radicales libres, y visualizar de que manera pueden obtenerse constantes físicas elementales para los procesos de polimerización; además se le dió al análisis un enfoque susceptible de implementarse en condiciones industriales.

Una vez comprendidos los aspectos básicos de una polimerización por radicales libres, los parámetros de los estudios de polimerizaciones en masa se pueden aplicar a sistemas más complejos, como es el caso de la polimerización en emulsión. El método de polimerización en emulsión cuenta con bases un tanto empíricas, y por consiguiente, en la actualidad no está totalmente comprendido; sin embargo tiene una aplicación más amplia a nivel industrial. El análisis que se realizó de éste método trata de proporcionar un escenario para una mejor comprensión teórica del proceso, fundamentándose en los aspectos básicos de la teoría de radicales libres, paralelamente se derivan herramientas útiles a nivel de aplicación industrial.

Se estudió la obtención de copolímeros, lo cual aumenta el grado de dificultad del modelamiento; ya que en comparación con los sistemas de homopolimerización, para los procesos de copolimerización se cuenta con dos monómeros diferentes, lo que arroja fenómenos e interacciones adicionales en los mismos. En la tabla 1-1 se presentan los sistemas considerados en este trabajo.

Sistema	Método de polimerización
Acrilato de butilo - Acetato de vinilo	Emulsión
Metacrilato de metilo - Acetato de vinilo	Emulsión
Metacrilato de metilo - Acrilato de butilo	Emulsión
Metacrilato de metilo - Butadieno	Emulsión
Metacrilato de metilo - Estireno	Masa

Tabla 1-1: Métodos y sistemas de polimerización analizados.

La metodología seguida para validar los modelos matemáticos utilizados fue:

1. Se estudiaron los mecanismos y supuestos en los que se basan los modelos matemáticos empleados con objeto de comprender de mejor manera su funcionamiento y limitaciones, para posteriormente utilizarlos en la predicción de la evidencia experimental.
2. Se recabaron datos experimentales de los sistemas de interés. Para el caso de polimerización en masa se llevaron a cabo experimentos basados en un diseño propuesto

1. Objetivo e Introducción.

especialmente para este análisis. En el caso de emulsión se utilizaron datos de un trabajo ya existente, los cuales no han sido analizados previamente.

3. Se realizó una exhaustiva revisión bibliográfica con el fin de obtener la mayor información acerca de los sistemas estudiados. Dicha revisión proporcionó una buena parte de las constantes físicas y químicas de los sistemas y también sacó a la luz aquellos parámetros desconocidos o poco estudiados en la literatura que involucran los modelos matemáticos utilizados.
4. Se procedió a ajustar los parámetros desconocidos de los modelos para cada sistema, con el propósito de que lo predicho por éstos representara de manera aceptable los datos experimentales recabados.
5. Se analizaron y discutieron los resultados obtenidos; para por último concluir acerca de la validez de los modelos matemáticos empleados.

2. CONCEPTOS GENERALES

La mayoría de los polímeros comerciales tienen un peso molecular promedio que cae en el intervalo de 10^4 a 10^7 y consiste en una mezcla de macromoléculas con una distribución de pesos moleculares. Las soluciones y fundidos de estas moléculas son fluidos muy viscosos. Las moléculas de polímero son producidas a partir de reacciones de enlace (polimerización) de moléculas más pequeñas (monómeros), la mayoría de estas reacciones son exotérmicas por lo que es necesario remover el calor generado para mantener condiciones isotérmicas en la reacción.

Los factores importantes que determinan las propiedades de los polímeros son: la composición y estructura de las macromoléculas, el peso molecular (grado de polimerización), y la distribución de pesos moleculares. En general, el término de estructura incluye: grupos terminales, ramificaciones, entrecruzamiento, y en el caso de copolímeros, la secuencia de las unidades monoméricas. La calidad del polímero no solo está determinada por la naturaleza del crecimiento de bloques de monómero, ya que la cinética de polimerización, también, juega un papel muy importante. La concentración de monómero, temperatura, presión, y el avance de reacción son las principales variables que afectan la cinética de polimerización, las cuales son afectadas a su vez por mecanismos físicos tales como el transporte de masa, energía y momento.

Las reacciones de polimerización tienen ciertas características que representan grandes retos para llevarlas a cabo en condiciones industriales. Las características más significativas son: la naturaleza exotérmica de las reacciones, el gran incremento de viscosidad y las bajas conductividades térmicas en las polimerizaciones en masa, así como la baja difusividad.

2. Conceptos generales

Muchos factores técnicos deben estudiarse para el diseño de procesos de polimerización industrial. Entre éstos están: el tamaño y geometría del reactor, el control de la temperatura de reacción, la carga de las materias primas a un determinado tiempo, la remoción de calor, la agitación, la eliminación de aire y otros contaminantes de la reacción, control del grado de polimerización, efecto sobre la distribución de pesos moleculares, remoción del polímero del reactor, separación del polímero de la masa de reacción, recuperación y recirculación de monómero residual y solvente, mantenimiento del equipo, etc.

El diseño de los procesos industriales se encuentra siempre bajo restricciones económicas y ambientales. Los factores económicos incluyen la elección óptima del tamaño y geometría del equipo con objeto de minimizar los costos de operación, selección de los materiales de construcción resistentes a la corrosión y a la formación de polímero adherido, diseño de equipo y sistemas de bombeo seguros y de fácil desmantelamiento, y la elección de las mejores condiciones de operación que eviten costos excesivos y numerosas operaciones en el proceso. Las restricciones ambientales están dictadas, principalmente, por las agencias gubernamentales.

2.1 CLASIFICACION DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION.

Las reacciones de polimerización se pueden clasificar de acuerdo a los mecanismos de formación de sus enlaces, en base a esto se tiene: polimerizaciones de crecimiento en cadena y polimerizaciones en pasos. En las polimerizaciones de crecimiento en cadena, las moléculas de monómero reaccionan sucesiva y rápidamente con la cadena de polímero en crecimiento, y se forma una gran macromolécula casi inmediatamente. En este tipo de reacciones se obtienen altos pesos moleculares aún a bajas conversiones de monómero.

En la polimerización por pasos las moléculas se construyen lentamente. La polimerización se lleva a cabo entre dos moléculas de monómero, un monómero y un segmento de polímero, o dos segmentos de polímero. Generalmente la polimerización por pasos es relativamente lenta y se debe llevar hasta muy altas conversiones para obtener pesos moleculares suficientemente altos para aplicaciones industriales.

2.2 METODOS DE POLIMERIZACION.

Otra clasificación importante de las reacciones de polimerización es de acuerdo al método de polimerización. A nivel industrial se usan cuatro métodos generales de polimerización: masa, solución, suspensión y emulsión. Las polimerizaciones interfaciales y en estado sólido o catalíticas han tenido un uso comercial limitado. Las polimerizaciones también son identificadas como homogéneas y heterogéneas, dependiendo de la solubilidad de los reactivos y el producto.

2. Conceptos generales

La polimerización en masa es en principio la más simple porque involucra el menor número de materiales inertes, los cuales llegan a ser impurezas en el producto final. Se asume que el polímero es soluble en su propio monómero. Debido a lo anterior es posible las altas viscosidades en la reacción con efectos de autoaceleración (efecto gel y disparo en temperatura) y de mezclado deficiente. Si lo anterior no fuera cierto, entonces el polímero precipitaria y el comportamiento de autoaceleración sería de manera distinta.

La polimerización en solución emplea un solvente en el cual el monómero, el catalizador y el polímero se presume que son solubles. El mecanismo de reacción es idéntico al de una polimerización en masa, únicamente que el solvente no es completamente inerte y puede provocar reacciones de transferencia de cadena y efectos polares. En general el solvente provee un mejor medio para la remoción de la energía generada en la reacción, en comparación a la polimerización en masa, pero subsecuentemente debe ser removido. Esta nueva necesidad de un proceso de separación se traduce en consumo de energía y costo adicionales.

La polimerización en suspensión emplea como solvente agua, en la cual el monómero, el catalizador y el polímero son casi totalmente insolubles. Tiene el mismo efecto sobre los factores físicos de la reacción que la polimerización en solución (menor viscosidad y mejor transferencia de calor) y generalmente también requiere una etapa de separación. El esquema de reacción en la fase orgánica dispersa se considera idéntico al de una polimerización en masa. La dispersión se efectúa a través de agitación mecánica, sin embargo algunas veces se agrega material inerte como agentes estabilizantes, con lo que se introducen impurezas.

La polimerización en emulsión también emplea como solvente agua pero la fase orgánica es estable y más dispersa. El catalizador es generalmente soluble en agua y los sitios de polimerización los proporcionan las micelas de tensoactivo; debido a esto el mecanismo de reacción se ve alterado.

La polimerización interfacial involucra a dos líquidos inmiscibles, uno con monómero A y el otro con monómero B. La reacción se lleva a cabo en la interfase líquido-líquido donde se produce una película de polímero sólido.

Finalmente, el término de polimerización catalítica se refiere a reacciones que involucran catálisis heterogénea del tipo Ziegler-Natta, en las que se cuenta con especies metálicas que producen polímeros estereoespecíficos. En este tipo de reacciones la fase continua puede ser un líquido o gas, en la cual las partículas de catalizador sólido son dispersadas por agitación mecánica y el polímero producido es generalmente insoluble.

La tabla 2-1 resume los métodos de polimerización y sus características:

Polimerización	Estado inicial	Sitio de la reacción	Estado final	Ejemplo
Masa	Homogéneo	Fase líquida	Polímero disuelto o precipitado	Metacrilato de metilo
Solución	Homogéneo	Fase líquida	Polímero disuelto o precipitado	Estireno en etilbenceno
Suspensión	Heterogéneo	Fase líquida dispersa	Polímero sólido	Cloruro de vinilo en agua
Emulsión	Heterogéneo	Fase líquida dispersa	Polímero sólido	Copolímero de butadieno y estireno en agua
Interfacial	Heterogéneo	Interfase entre dos líquidos	Polímero sólido	m-Fenilendiamina en agua
Catalítica	Heterogéneo	Superficie de un catalizador sólido	Polímero sólido	Nylon-6.6

Tabla 2-1: Principales características de los métodos de polimerización.

2.3 ASPECTOS DE INGENIERIA EN LOS SISTEMAS DE POLIMERIZACION.

Las reacciones de monómeros para la formación de polímeros es similar a otras reacciones químicas. Sin embargo, la cinética de polimerización y el tamaño de las macromoléculas arrojan graves problemas en los procesos a nivel industrial. Para producir polímeros a gran escala es necesario desarrollar nuevas tecnologías y diseñar el equipo adecuado.

El diseño de reactores industriales y sistemas de polimerización tiene como objetivo maximizar la cantidad de polímero por unidad de tiempo, sin sacrificar la seguridad o las propiedades relevantes de los materiales, y consecuentemente minimizar los costos.

Las mejoras en los procesos de polimerización y en la calidad de los polímeros se han obtenido gracias a rigurosos estudios, a la experiencia y el uso de modelos matemáticos que predigan las características de los fenómenos en consideración. La calidad de los modelos matemáticos continúa mejorándose conforme se tiene un mejor conocimiento del proceso y mejoras en las mediciones de las variables relevantes. Los modelos matemáticos son la base para el desarrollo de simuladores de computadora, los cuales son muy utilizados hoy día para seleccionar las condiciones de operación de los procesos y para hacer estudios de optimización.

2.4 COPOLIMERIZACION.

La copolimerización se define como una polimerización en la cual dos monómeros, o más, con distinta estructura se incorporan a una misma cadena de polímero.

¹ J. A. Biesenberger y D. H. Sebastian. *Principles of Polymerization Engineering*. Wiley-Interscience, New York (1983).

2 Conceptos generales

La copolimerización es en general el método más poderoso para hacer cambios en las propiedades de los polímeros, y se usa ampliamente tanto en la producción de polímeros comerciales como en investigaciones que estudian las relaciones de estructura-propiedad. La copolimerización modifica la simetría de la cadena de polímero y modula las fuerzas intermoleculares e intramoleculares, de ahí que propiedades tales como el punto de fusión, la temperatura de transición vítrea, cristalinidad, solubilidad, elasticidad, permeabilidad y reactividad química se puedan variar dentro de un amplio intervalo. Debido a estas características los copolímeros son materiales de gran interés a nivel industrial.

3. POLIMERIZACION EN MASA

La polimerización en masa de un monómero puro ofrece uno de los procesos más simples de polimerización con un mínimo de contaminación del producto. Sin embargo, la polimerización en masa es difícil de controlar debido a las características de este tipo de reacciones; como son: su naturaleza altamente exotérmica, las altas energías de activación involucradas y, en el caso de reacciones por radicales libres, la auto-aceleración de la reacción conocida como "efecto gel". Adicionalmente también es necesario contar con un buen equipo de agitación debido a que la viscosidad del sistema reaccionante se incrementa rápidamente a conversiones relativamente bajas.

En sistemas muy viscosos, como una polimerización en masa, la transferencia de momento es pobre y por consiguiente también lo es la transferencia de energía generada por las reacciones exotérmicas que se llevan a cabo; esto dificulta el control de la temperatura del sistema. Por lo anterior, puede ocurrir la formación de sitios más calientes que el resto del sistema, lo cual afectará algunas propiedades del polímero y la distribución de pesos moleculares se torna más ancha debido a la transferencia de cadena al polímero. La polimerización en masa es poco usada a nivel comercial debido a los problemas mencionados. Es, sin embargo, utilizada en la polimerización del etileno, estireno y metacrilato de metilo. La disipación de calor y los problemas de viscosidad son resueltos llevando a cabo la polimerización a bajas conversiones con la separación y recirculación de monómero no reaccionado. Una alternativa es la polimerización en etapas, a bajas conversiones en un reactor grande y conversiones altas en capas delgadas.

El presente trabajo se realizó con el objeto de modelar cuantitativamente la cinética de

3. Polimerización en masa

copolimerización del sistema metacrilato de metilo - estireno a bajas conversiones (hasta del 30%) y a altas temperaturas (entre 90°C y 150°C). Los resultados obtenidos podrían aplicarse en procesos industriales, por ejemplo, el reportado en 1975¹. Este sistema es importante por la gran cantidad de aplicaciones comerciales que tiene este copolímero y hasta la fecha no hay muchos modelos predictivos para copolimerización de dichos monómeros, y la aplicación de los existentes a situaciones industriales no ha sido reportada previamente.

Para poder predecir la evolución reactiva de este sistema en el intervalo de interés de conversión y temperatura, se propuso un modelo cinético simple, basado en principios fundamentales de reacciones de polimerización por radicales libres. Posteriormente se realizaron experimentos en lotes y a las condiciones de interés; el diseño de experimentos fue propuesto y llevado a cabo por el grupo de investigación del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID), filial del Grupo Resistol (GIRSA). Obtenidos los datos experimentales necesarios, se ajustaron los parámetros del modelo desconocidos o poco estudiados en la literatura.

3.1 CONSIDERACIONES CINÉTICAS.

En este punto es conveniente revisar varias suposiciones cinéticas básicas que son aplicadas frecuentemente a modelos de polimerización, para facilitar su tratamiento matemático.

3.1.1 Polimerización debido a descomposición térmica de los monómeros.

Aunque los radicales libres en procesos de polimerización generalmente son iniciados por especies químicas separadas (iniciadores), varios monómeros son capaces de iniciar la reacción por sí mismos. Biesenberger y Sebastian² mencionan que el metacrilato de metilo y el estireno son capaces de generar radicales libres cuando son calentados.

Estireno.

Biesenberger y Sebastian² indican que para el estireno la iniciación térmica es significativa a temperaturas mayores a 100 °C y probablemente domina sobre la iniciación catalítica cuando la temperatura es mayor a 150 °C.

El mecanismo por el cual el monómero de estireno forma radicales libres todavía no está entendido claramente. Hui y Hamielec³ presentan dos mecanismos, uno predice que la rapidez de iniciación es de segundo orden en el monómero, mientras que el otro predice orden tres en el monómero. Biesenberger y Sebastian², reportan en su libro que Flory postula un mecanismo de segundo orden que es comúnmente aceptado. Sin embargo Hamielec³ concluye

que la iniciación de tercer orden describe de mejor manera sus resultados experimentales.

En este trabajo se asume el modelo de orden 3 propuesto por Hui y Hamielec³.

Metacrilato de metilo.

Existe poca literatura que haga referencia al fenómeno de iniciación térmica para el metacrilato de metilo y, la existente, aborda el tema en distintas direcciones.

Stickler y Meyerhoff^{4 5} proponen un mecanismo de segundo orden en el monómero para la iniciación térmica del metacrilato de metilo, concluyendo que la rapidez de iniciación es 10^7 veces más lenta que en el caso de la polimerización térmica del estireno y que hay una especie molecular intermedia que cuenta con dos radicales libres.

Por su parte, Lehrle y Shortland⁶ realizaron un estudio detallado de la polimerización térmica del metacrilato de metilo a 40 °C. Reportan que la polimerización térmica del metacrilato de metilo podría ser causada por impurezas de peróxidos presentes en el monómero. Encuentran que los datos experimentales no son reproducibles a menos que se haga una purificación rigurosa del monómero, y que la tasa de polimerización decae con el tiempo y no es consistente con la disminución de la concentración de monómero con la conversión; concluyen que la presencia de trazas de impurezas podría ser la causante de este mecanismo de iniciación. También reportan otro proceso de iniciación más lento, pero estable, posiblemente debido a un mecanismo de iniciación aniónico.

Ante esta incertidumbre sobre la existencia de un mecanismo de iniciación térmica del metacrilato de metilo, se decidió realizar un estudio cinético exclusivo para este monómero, el cual se presenta a detalle en la sección 3.6. En este estudio se concluye que la iniciación térmica del metacrilato de metilo existe, pero es poco cuantitativa; sin embargo se hace considerable debido a la presencia de impurezas en el monómero.

3.1.2 Aproximación de la cadena larga.

La aproximación de la cadena larga se basa en el requerimiento de que la mayoría de monómero es consumido cuando se une a las cadenas de polímero existentes durante la etapa de propagación; despreciando su consumo en otras reacciones tales como las que dan inicio a nuevas cadenas de polímero, en las que el monómero reacciona con las especies formadas por las moléculas de iniciador. La validez de esta suposición se apoya en que el número de reacciones de iniciación que se realizan es muy pequeño en comparación con el de reacciones de propagación.

3.1.3 Aproximación del estado cuasi-estacionario.

Muchas reacciones se llevan a cabo en secuencias o pasos del tipo:



tales intermedarios pueden ser radicales libres, iónicos o catalíticos. Dichas secuencias se conocen como reacciones en cadena. Una característica de las reacciones en cadena es que la concentración total de los intermedarios activos R^{\cdot} en cualquier instante es muy pequeña. Un valor común para R^{\cdot} en polimerización por radicales libres es 10^{-8} mol/L. Lo anterior hace suponer la existencia de un estado cuasi-estacionario, en el que las velocidades de iniciación y de terminación de los intermedarios son muy parecidas.

3.1.4 Modelo del paso de terminación.

Fukuda *et al.*⁷ proponen, para el mismo sistema de copolimerización estudiado aquí, el modelo clásico de Atherton y North para el paso de terminación (ver reacciones de terminación en la sección 3.2.1); donde la difusión controla las reacciones de terminación y se asume que: $k_{t11} = k_{t22} = k_{t12} = k_t$, donde k_t se considera una función de las propiedades físicas de la cadena creciente y su entorno. El modelo terminal ideal definido por Atherton y North, el cual se empleará en este estudio, es $k_t = F_1 k_{t1} + F_2 k_{t2}$ donde k_{t1} y k_{t2} se refieren a las constantes de terminación de las homopolimerizaciones de 1 y 2 y, F_1 y F_2 son las fracciones molares de composición de cada monómero en el copolímero.

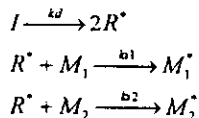
En un trabajo posterior, Ma *et al.*⁸ discuten varios modelos terminales para sistemas de copolimerización.

3.2 MODELO CINETICO PROPUESTO.

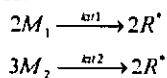
3.2.1 Mecanismo de reacción.

El subíndice 1 corresponde a metacrilato de metilo y el 2 a estireno.

Reacciones de iniciación:

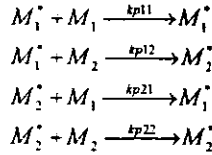


Reacciones de iniciación térmica:

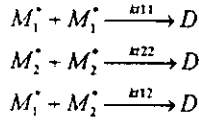


3. Polimerización en masa

Reacciones de propagación:



Reacciones de terminación:



3.2.2 Desarrollo del modelo cinético.

Usando la hipótesis de la cadena larga se tiene que:

$$(3-1) \quad \frac{dM_1}{dt} = -kp_{11}M_1^*M_1 - kp_{21}M_2^*M_1$$

$$(3-2) \quad \frac{dM_2}{dt} = -kp_{12}M_1^*M_2 - kp_{22}M_2^*M_2$$

A apoyándose en la suposición del estado cuasi-estacionario y haciendo un balance sobre la concentración de radicales libres en el sistema, se llega a las ecuaciones (3-3) y (3-4).

$$(3-3) \quad kp_{12}M_1^*M_2 = kp_{21}M_2^*M_1$$

$$(3-4) \quad M_1^* + M_2^* = \left(\frac{2fk_dI + 2k_{t1}M_1^2 + 2k_{t2}M_2^2}{k_t} \right)^{1/2}$$

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones (3-3) y (3-4) para los radicales del tipo 1 y 2, se obtienen las ecuaciones (3-5) y (3-6).

$$(3-5) \quad M_1^* = \frac{kp_{21}M_2^*M_1}{kp_{12}M_2}$$

$$(3-6) \quad M_2^* = \frac{1}{1 - \frac{kp_{21}M_1}{kp_{12}M_2}} \left(\frac{2fk_dI + 2k_{t1}M_1^2 + 2k_{t2}M_2^2}{k_t} \right)^{1/2}$$

Las ecuaciones (3-1), (3-2), (3-5) y (3-6) son las principales a resolver para una simulación en el tiempo de un reactor en lotes. El resto de las ecuaciones necesarias para la simulación se pueden consultar en el apéndice 3-2, donde se presenta la codificación completa del programa utilizado.

3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El desarrollo experimental de este capítulo fue propuesto y llevado a cabo por el grupo de investigadores del proyecto Medusa del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID). En esta sección se presenta la técnica de reacción empleada para la copolimerización del metacrilato de metilo con estireno, así como el diseño de experimentos propuesto. Los resultados experimentales de este diseño fueron la base para el ajuste de los parámetros desconocidos o poco estudiados en la literatura que emplea el modelo cinético propuesto.

3.3.1 Diseño experimental propuesto.

El diseño experimental de este trabajo es un factorial de 3^3 y se muestra en la tabla 3-1.

Experimento	% en peso MMA	Temperatura (°C)	% en peso iniciador
1	10	100	0.000
2	40	100	0.000
3	80	100	0.000
4	10	100	0.009
5	40	100	0.009
6	80	100	0.009
7	10	100	0.018
8	40	100	0.018
9	80	100	0.018
10	10	120	0.000
11	40	120	0.000
12	80	120	0.000
13	10	120	0.009
14	40	120	0.009
15	80	120	0.009
16	10	120	0.018
17	40	120	0.018
18	80	120	0.018
19	10	150	0.000
20	40	150	0.000
21	80	150	0.000
22	10	150	0.009
23	40	150	0.009
24	80	150	0.009
25	10	150	0.018
26	40	150	0.018
27	80	150	0.018

Tabla 3-1: Diseño experimental para la copolimerización de metacrilato de metilo con estireno.

3.3.2 Reactivos empleados.

Las características de los reactivos empleados en los experimentos se mencionan a continuación:

3. Polimerización en masa

- El iniciador fue 1,1-Bis(terbutil peroxy)-3,3,5-trimetil ciclohexano (Trigonox 29™) cuyo proveedor es Akzo Nobel.
- El monómero de estireno es proporcionado por PEMEX en grado industrial, lo que significa que contiene una sustancia inhibidora (hidroquinona) con el objeto de evitar la polimerización durante la transportación o el almacenaje.
- El monómero de metacrilato de metilo también es grado industrial y el inhibidor utilizado en este caso es *ter*-butil catecol (TBC). El proveedor de esta sustancia fue Fenoquimia S. A.

No existió un tratamiento previo para la remoción de las sustancias inhibidoras contenidas en los monómeros, debido a que se pretende dar un enfoque de aplicación industrial a los resultados de este trabajo. En la mayoría de los procesos industriales que fabrican polímeros a una escala comercial muy grande los monómeros empleados no son purificados ya que esto incrementaría los costos de producción; por lo tanto los monómeros utilizados en este estudio se emplearon tal como se recibieron por parte del proveedor, con el objeto de que los resultados obtenidos sean susceptibles de emplearse en la industria.

3.3.3 Técnica de reacción empleada.

1. Para cada experimento se colocaron 5 gramos de la solución apropiada de monómeros (de acuerdo al diseño de experimentos presentado en la tabla 3-1) en viales de vidrio seco de 17 milímetros de diámetro. Los viales fueron sellados y se les burbujeo nitrógeno por espacio de 30 minutos con el propósito de mantener una atmósfera inerte en la reacción, ya que la presencia de oxígeno puede afectar la cinética de la reacción.
2. Los viales se colocaron en un baño a temperatura constante sin agitación y se les agregó la cantidad de iniciador (Trigonox 29™) correspondiente a cada uno. Este momento fue considerado como el inicio del experimento.
3. Los viales se retiraron del baño a intervalos de 30 minutos y se colocaron en un baño frío para inhibir la polimerización. Inmediatamente después se abrieron y se les agregó una pequeña cantidad de solución de hidroquinona en cloroformo al 1% para detener el avance de la reacción.
4. La conversión se determinó por gravimetría.

En la figura 3-1 se muestra un esquema simplificado de la técnica de reacción empleada.

3. Polimerización en masa

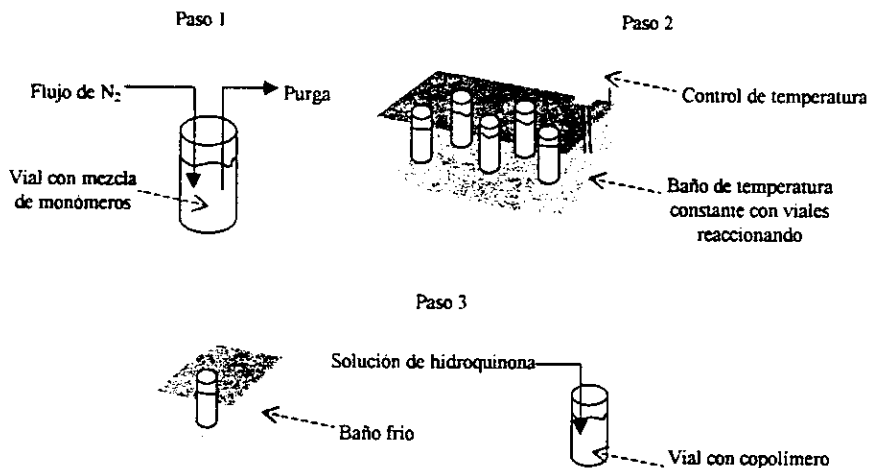


Figura 3-1: Técnica de reacción utilizada.

En el apéndice 3-1 se muestran las gráficas de algunos experimentos con sus repeticiones, con el objeto de verificar la reproducibilidad de los mismos.

3.3.4 Tratamiento de los resultados experimentales.

En todos los experimentos se tomaron mediciones de conversión vs. tiempo. Para poder observar mejor la tendencia de las líneas experimentales y obtener un mejor ajuste de las constantes cinéticas, se realizó una interpolación entre los puntos obtenidos experimentalmente. Esto se hizo con el método de *splines* cúbicos, usando el software de análisis estadístico Statgraphics™.

En la mayoría de los experimentos realizados se presentó, al inicio de la polimerización, un periodo de inhibición, causado por la presencia de hidroquinona y ter-butil catecol (TBC) en los monómeros de grado industrial (referirse a la sección 3.3.2). Como el modelo cinético propuesto no considera este tipo de reacciones, se decidió extrapolar linealmente las curvas obtenidas hasta una conversión de cero, para obtener un tiempo de inhibición; por último, a los tiempos reales de reacción se restó el mencionado periodo de inhibición.

Por ejemplo, en la figura 3-2 se puede apreciar que hay un tiempo de inhibición de aproximadamente 3000 segundos.

3. Polimerización en masa

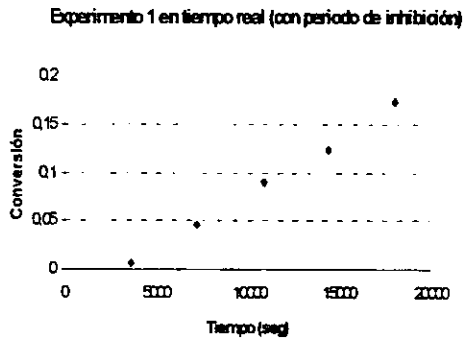


Figura 3-2: Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento 1. Determinación del periodo de inhibición.

Obtenido este tiempo, el siguiente paso es restárselo a todos los datos experimentales para obtener la gráfica mostrada en la figura 3-3.

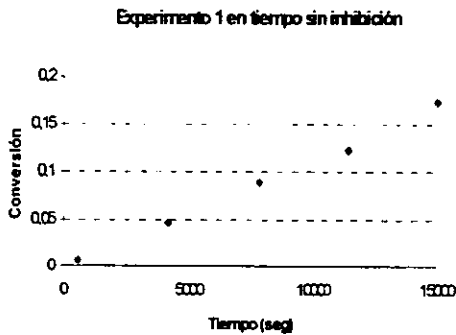


Figura 3-3: Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento 1 sin periodo de inhibición.

En la tabla 3-2 se muestran los experimentos que presentaron periodo de inhibición, así como sus respectivos tiempos.

3 Polimerización en masa

Experimento	Tiempo de inhibición (scc)
1	3000
2	3400
3	3000
5	500
7	1750
8	1600
10	3100
11	1152
13	3000
14	3000
18	3200

Tabla 3-2: Experimentos que presentaron periodo de inhibición.

3.4 AJUSTE DE PARAMETROS Y RESULTADOS.

Para poder dar solución a las ecuaciones diferenciales y algebraicas planteadas en el modelo cinético y posteriormente llevar a cabo el ajuste de los parámetros con respecto a los datos experimentales se utilizó el software de resolución de ecuaciones Scientist™. En el apéndice 3-2 se muestra la codificación del algoritmo empleado. Todas las expresiones para las constantes del sistema, tales como constantes cinéticas de propagación y terminación, y densidades de las distintas especies se obtuvieron de Tefera *et al.*⁹, a excepción de las relaciones de reactividad de los monómeros en cuestión, que fueron tomadas de Biesenberger y Sebastian².

En las tablas 3-3 a 3-5 se presentan los resultados de los parámetros que ajustan, de manera aceptable, los datos experimentales para las tres temperaturas de trabajo. El símbolo k_d se refiere a la constante cinética de disociación del iniciador, k_{it} es la constante cinética de iniciación térmica del metacrilato de metilo y k_{i2} es la constante cinética de iniciación térmica del estireno. Las constantes cinéticas de iniciación térmica para los dos monómeros fueron obtenidas de los experimentos en los cuales no estaba presente el iniciador, a la temperatura respectiva. La constante de disociación para el iniciador se ajustó con el resto de los experimentos, manteniendo fijo el valor ya obtenido de las constantes de iniciación térmica de los monómeros; en este caso también se realizó un ajuste para cada temperatura. En el apéndice 3-3 se detallan las gráficas de los ensayos del diseño experimental con la simulación respectiva que predijo el modelo.

Experimentos a 100 °C		
Constante	Valor.	Unidad
k_d	3.5508E-5	s^{-1}
k_{it}	2.0943E-10	$l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
k_{i2}	3.1584E-11	$l^2 \text{ mol}^{-2} s^{-1}$

Tabla 3-3: Valores de las constantes cinéticas que ajustan los experimentos a 100 °C.

Experimentos a 120 °C

Constante	Valor.	Unidad
k_d	3.5254E-4	s^{-1}
k_{tr}	4.0000E-10	$l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
k_{tc}	1.1248E-10	$l^2 \text{ mol}^{-2} s^{-1}$

Tabla 3-4: Valores de las constantes cinéticas que ajustan los experimentos a 120 °C.

Experimentos a 150 °C

Constante	Valor.	Unidad
k_d	1.0026E-3	s^{-1}
k_{tr}	3.5200E-9	$l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
k_{tc}	3.4250E-9	$l^2 \text{ mol}^{-2} s^{-1}$

Tabla 3-5: Valores de las constantes cinéticas que ajustan los experimentos a 150 °C.

3.5 DISCUSION.

3.5.1 Constante de disociación k_d para el iniciador Trigonox-29.

En la tabla 3.6 se presenta una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo y los datos reportados por el proveedor (Akzo Nobel) para la constante de disociación del Trigonox-29™, a la temperatura correspondiente.

Temperatura (°C)	k_d ajustada (s^{-1})	k_d proveedor (s^{-1})
100	3.5508E-5	1.0710E-4
120	3.5254E-4	8.6672E-4
150	1.0026E-3	1.3773E-2

Tabla 3-6: Comparación de los valores ajustados y del proveedor para la constante de disociación del iniciador.

En general se puede apreciar que los valores obtenidos ajustados son menores que los reportados por el proveedor. Una posible explicación a esta diferencia sería que los monómeros que se utilizaron para los experimentos de este estudio fueron de grado industrial (ver sección 3.3.2), y por lo tanto contenían inhibidor, el cual reacciona con los radicales libres que se están generando debido a la descomposición del iniciador. Esto provoca un retraso en el tiempo para la iniciación de la polimerización, así como también podría arrojar constantes de disociación más pequeñas, como en este caso. Esta suposición es hasta cierto punto válida ya que, como se explicó en la sección 3.3.4 (tratamiento de datos experimentales), algunos experimentos presentaron un tiempo de inhibición significativo.

Para tratar de esclarecer las diferencias entre los valores obtenidos y los reportados por el proveedor se corrieron simulaciones en donde se utilizó y se fijó el valor de la constante de disociación proporcionada por el proveedor, a cambio se incluyó la eficiencia del iniciador, f , como parámetro de ajuste, que hasta ahora y durante todo el análisis se mantuvo fija a un valor

de 0.5. Como era de esperarse, al proporcionar una constante de disociación mayor, el valor de la eficiencia tuvo que ser menor para ajustar los experimentos. Los valores obtenidos de las eficiencias fueron menores a 0.1, en la mayoría de los casos; y, en algunos casos los valores obtenidos se acercaron a cero. Además un mismo valor de eficiencia no ajustó de manera aceptable todos los experimentos a la temperatura correspondiente. Odian¹⁰ en su libro analiza la eficiencia de algunos iniciadores y no reporta valores menores a 0.15. En base a estos elementos parece tener más lógica la suposición hecha, en el párrafo anterior, sobre la presencia del inhibidor en el sistema; aunque sería muy ambicioso aceptarla como conclusión.

3.5.2 Constante de iniciación térmica k_{t2} para el estireno.

La tabla 3-7 muestra los resultados para la iniciación térmica del estireno.

Temperatura (°C)	k_{t2} ajustada ($l^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	k_{t2} teórica ($l^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
100	3.1584E-11	1.8515E-11
120	1.1248E-10	1.2167E-10
150	3.4250E-9	1.4680E-9

Tabla 3-7: Comparación de los valores ajustados y reportados en la literatura para la constante de iniciación térmica del estireno.

Es claro que los resultados obtenidos en el ajuste son bastante aceptables en comparación con los que reportan Hui y Hamielec³ para una descomposición térmica de orden tres para el estireno. En conclusión se puede afirmar que es probable que el mecanismo de tercer orden se aproxime a la realidad del fenómeno.

3.5.3 Constante de iniciación térmica k_{t1} para el metacrilato de metilo.

La tabla 3-8 muestra los resultados para la iniciación térmica del metacrilato de metilo.

Temperatura (°C)	k_{t1} ajustada ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
100	2.0943E-10
120	4.0000E-10
150	3.5200E-9

Tabla 3-8: Valores ajustados para la constante de iniciación térmica del metacrilato de metilo.

En este caso no se cuentan con datos reportados en la literatura a nuestras condiciones de trabajo para poder llevar a cabo una comparación real. Sin embargo, Stickler y Meyerhoff⁴ reportan un valor de $8.09\text{E-}16 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la constante de iniciación térmica de orden dos del metacrilato de metilo a 130 °C. Este número sale totalmente del rango de valores que se obtuvieron en este trabajo. Por otra parte, Lehrle y Shortland⁶ en su artículo reportan velocidades de polimerización para el sistema en cuestión del orden de $10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 40 °C. En el estudio cinético que se realizó en este trabajo para la iniciación térmica del metacrilato de metilo (sección 3.6) se obtuvo una k_{t1} de $4.804\text{E-}12 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 120 °C para monómero

3. Polimerización en masa

purificado (experimento E de la sección 3.6.2). Con este valor se calcularon velocidades de polimerización a 120 °C y a diversos intervalos de la reacción, las cuales se ilustran en la tabla 3-9.

Tiempo (seg.)	R_p ajustada ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)
3600	2.8543E-7
7200	2.7319E-7
10800	2.6209E-7
14400	2.5140E-7
18000	2.4131E-7

Tabla 3-9: Velocidades de polimerización de metacrilato de metilo puro a 120 °C.

Observando la tabla 3-9 se aprecia que las velocidades de polimerización son comparables con las que reportan Lehrle y Shortland⁶, aunque la temperatura de trabajo en los experimentos de este estudio es considerablemente mayor y se esperarían velocidades de polimerización mayores.

En base a los resultados anteriores y a los obtenidos en el estudio cinético de iniciación del metacrilato de metilo (sección 3-6), se concluye que la iniciación térmica del metacrilato de metilo existe; sin embargo, son las impurezas contenidas en el monómero las que arrojan un valor mayor para la constante cinética de ésta reacción. También se concluye que la polimerización térmica del metacrilato de metilo con impurezas puede llegar a ser comparable con la del estireno, e incluso ligeramente mayor como lo muestra las tablas en la sección de resultados (sección 3-4) de este capítulo. Sin embargo, las constantes cinéticas obtenidas en el estudio de iniciación térmica para el metacrilato de metilo (sección 3.6.2, experimentos A y D) son un poco menores que las que se obtuvieron para el copolímero a las mismas temperaturas y en ausencia de iniciador. Lo que nos hace suponer que la presencia de estireno y de metacrilato de metilo juntos, arrojan velocidades de polimerización mayores a las que se tendrían si los monómeros reaccionaran individualmente.

3.6. INICIACION TERMICA DEL METACRILATO DE METILO.

Como se observó en la sección 3.1.1, la incertidumbre sobre la existencia de un mecanismo de iniciación térmica para metacrilato de metilo orilló a realizar un estudio cinético exclusivo para este monómero, el cual se presenta a continuación.

3.6.1 Desarrollo del modelo cinético.

El planteamiento cinético de la iniciación térmica del metacrilato de metilo es similar al de una copolimerización, a diferencia de que en este sistema se tienen mucho menos

reacciones en las diferentes etapas de la polimerización.

Planteando las posibles reacciones del sistema para una descomposición térmica de orden dos para el metacrilato de metilo y retomando las consideraciones cinéticas hechas para el modelo de copolimerización de la sección 3.2.2 se llega a la ecuación (3-7), que es la ecuación principal a resolver en este sistema.

$$(3-7) \quad \frac{dM_1}{dt} = k_{p1} M_1 \left(\frac{2k_{t1} M_1^2}{k_{i1}} \right)^{1/2}$$

Se utilizó, nuevamente, el software Scientist™ para llevar a cabo la resolución de las ecuaciones diferenciales y algebraicas y el ajuste de la constante de iniciación térmica k_{i1} . El resto de las constantes del sistema fueron tomadas del modelo de copolimerización. En el apéndice 3-2 se muestra la codificación del modelo propuesto.

3.6.2 Desarrollo experimental.

Este desarrollo experimental fue, al igual que el de la sección 3.3, propuesto y llevado a cabo por el grupo de investigadores del proyecto Medusa del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID).

Para este estudio de iniciación térmica de metacrilato de metilo se propuso el diseño de experimentos que se muestra en la tabla 3-10. El monómero de metacrilato de metilo y el iniciador utilizados en estos experimentos tienen las características descritas en la sección 3.3.2. En la realización de los experimentos también se siguió la técnica descrita en la sección 3.3.3.

Experimento	Temperatura (°C)	% en peso iniciador	Condición del MMA
A	100	0.000	Sin purificar
B	100	0.009	Sin purificar
C	100	0.009	Purificado
D	120	0.000	Sin purificar
E	120	0.000	Purificado

Tabla 3-10: Diseño experimental para la iniciación térmica del metacrilato de metilo.

Para los experimentos que requieren metacrilato de metilo con una purificación previa, la técnica empleada en esta fue la que se reporta por Armitage *et al.*¹¹

Los experimentos A y D se realizaron con el objeto de obtener las constantes cinéticas de iniciación térmica del metacrilato de metilo grado industrial, es decir sin ningún tratamiento previo de purificación, ya que de esta manera es como se utiliza el monómero en los procesos industriales.

3. Polimerización en masa

Para poder apreciar el efecto de las impurezas contenidas en el metacrilato de metilo se hicieron los ensayos B y C. Ambos cuentan con la misma cantidad de iniciador, pero difieren en la condición de purificación del reactivo principal.

Por último el experimento E tiene la función de mostrar los efectos de las impurezas del monómero en la constante cinética de iniciación térmica.

3.6.3 Resultados y discusión.

En la tabla 3-11 se muestran los valores obtenidos de la constante en cuestión para los experimentos A y D, y en las figuras 3-4 y 3-5 las gráficas de los datos experimentales con las respectivas curvas predichas por el modelo.

Experimento	k_{in} ajustada ($l\ mol^{-1}\ s^{-1}$)
A	5.1719E-12
D	7.2307E-11

Tabla 3-11: Constantes de iniciación térmica ajustadas para los experimentos A y D.

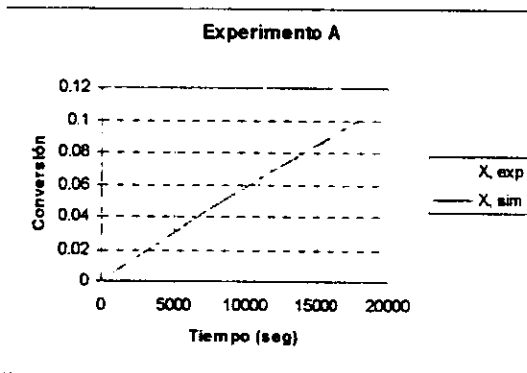


Figura 3-4: Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento A. Se ilustran los datos experimentales y la predicción del modelo matemático.

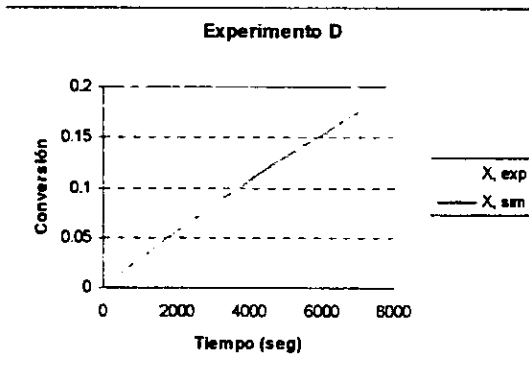


Figura 3-5: Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento D. Se ilustran los datos experimentales y la predicción del modelo matemático.

En la figura 3-6 se muestra la comparación entre los experimentos B y C, como se puede apreciar no se observa ningún efecto de aceleración o de retardo a causa de las impurezas contenidas en el monómero utilizado. Esto se concluye debido a lo siguiente: los dos experimentos contaban con la misma cantidad de iniciador, pero diferían en la purificación del monómero; por tal motivo se esperaba que el experimento con impurezas, si es que éstas tenían efecto de aceleración o de retardo, arrojara resultados con una rapidez de polimerización distinta a la del experimento con monómero purificado. También se concluye que la contribución de la iniciación térmica del metacriato de metilo a 100 °C resulta despreciable con respecto a la iniciación catalítica, esto por lo menos hasta un 20 % de conversión.

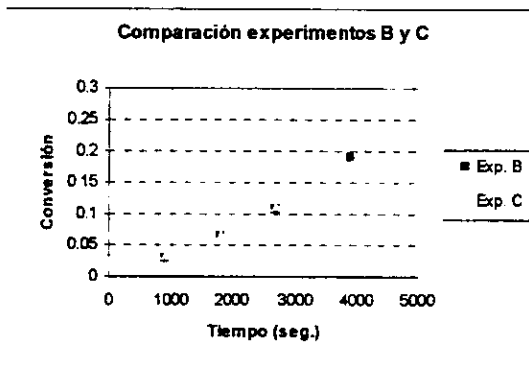


Figura 3-6: Gráfica de conversión vs. tiempo. Comparación de los experimentos B y C.

En la figura 3-7 se muestra la contribución de las impurezas a la reacción de iniciación térmica. Observando la figura se puede establecer que la iniciación térmica del metacrilato de metilo existe, sin embargo, son las impurezas contenidas en el monómero las que arrojan un valor mayor para la constante cinética de ésta reacción. La constante cinética de iniciación térmica para el monómero purificado (experimento E), k_{t1} , ajustada con el modelo propuesto, tuvo un valor de $4.8040E-12 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En base a este resultado se concuerda con la conclusión obtenida por Lehrte y Shortland⁶ de que parte de la iniciación térmica puede ser causada por impurezas y peróxidos presentes en el monómero. El valor de la constante cinética obtenido en este estudio aún difiere, en 4 órdenes de magnitud arriba, con el reportado por Stickler y Meyerhoff⁴ en su trabajo; sin embargo, se está de acuerdo con ellos en que existe una la iniciación térmica del metacrilato de metilo, aunque es más apreciable de lo que ellos concluyen.

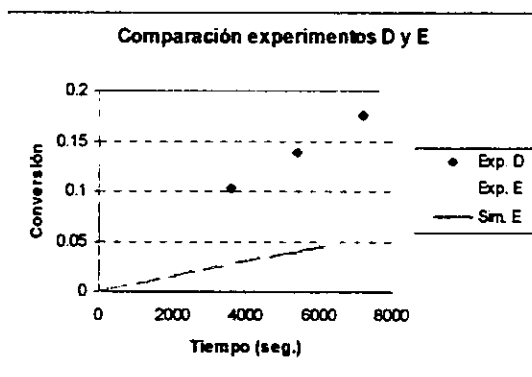


Figura 3-7: Gráfica de conversión vs. tiempo. Comparación entre los experimentos D y E.

3.7 CONCLUSIONES.

De este trabajo se derivan cuatro conclusiones importantes:

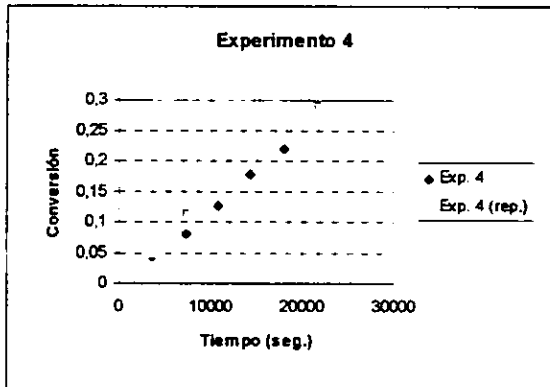
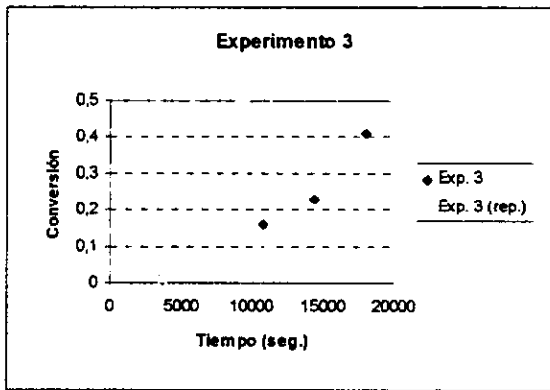
- Queda claramente establecida la iniciación térmica de tercer orden para el estireno.
- Se establece la iniciación térmica de orden dos para el metacrilato de metilo, la cual es comparable con la del estireno en términos de aplicación industrial (sin una purificación previa de los monómeros utilizados).
- Se determinó que las impurezas contenidas en el metacrilato de metilo contribuyen a la iniciación térmica del mismo.
- Como se aprecia en las figuras del apéndice 3-3, el modelo cinético propuesto predice de manera aceptable los resultados experimentales hasta conversiones del 30 % (sin considerar

3. Polimerización en masa

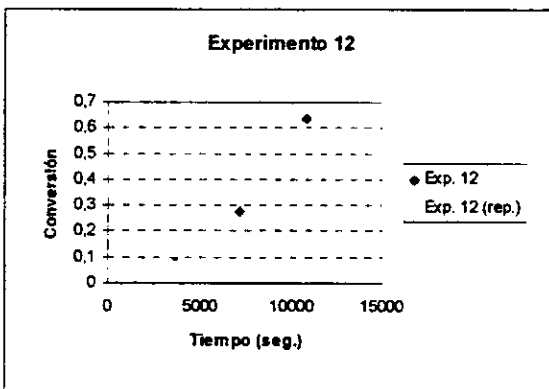
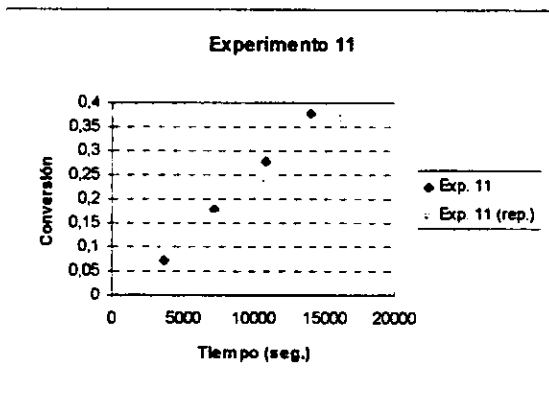
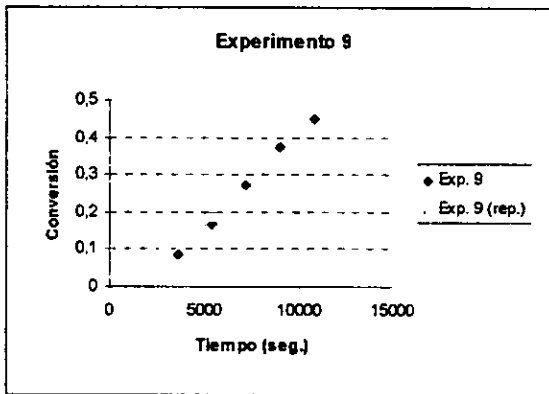
el periodo de inhibición). Para conversiones mayores es necesario añadir al modelo propuesto los efectos del fenómeno conocido como "efecto gel" o "efecto Trommsdorff"¹² (efecto de autoaceleración de la reacción debido a que el incremento de viscosidad en el sistema dificulta la difusión de las especies y por consiguiente las reacciones de terminación). El efecto gel no se incluyó en el modelo debido a que éste se presenta a conversiones intermedias o altas y el análisis de este trabajo se enfoca a conversiones menores al 30 %.

APENDICE 3-1. REPRODUCIBILIDAD DE LOS EXPERIMENTOS DE COPOLIMERIZACION.

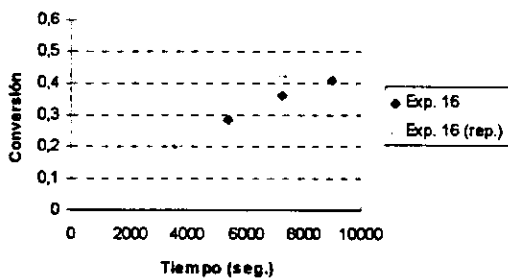
Los datos experimentales que se muestran en las figuras de este apéndice se realizaron de acuerdo a lo descrito a lo largo de la sección 3.3. Las repeticiones de cada experimento se llevaron a cabo a las mismas condiciones de los experimentos originales. Como se observa en las figuras siguientes, la reproducibilidad de los experimentos es aceptable si consideramos que se introdujo cierto error experimental principalmente por la determinación de la conversión por medio de la técnica de gravimetría. La abreviatura *Exp.* denota experimento, mientras que *rep.* indica la repetición del experimento correspondiente.



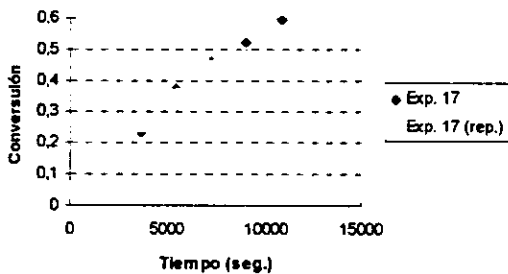
3. Polimerización en masa



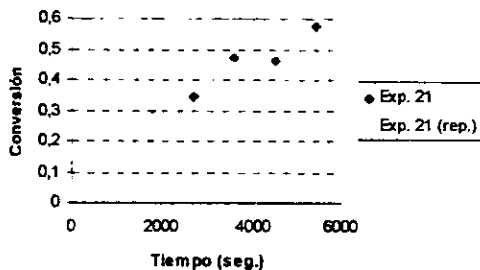
Experimento 16



Experimento 17



Experimento 21



APENDICE 3-2. CODIFICACION DE LOS MODELOS MATEMATICOS EMPLEADOS.

```
// MMA-S (Copolímero)
Independent Variable: t
Dependent Variables: x
Parameters: kd, kit1, kit2
kp11=4.9e5*exp(-2190/Temp)
kp22=1.0213e7*exp(-3557/Temp)
r1=1.27*exp(-340/Temp)
r2=1.83*exp(-450/Temp)
kp12=kp11/r1
kp21=kp22/r2
kt11=9.8e7*exp(-353/Temp)
kt22=1.2583e9*exp(-844/Temp)
ro1=968-1.15*(Temp-273.15)
ro2=924-0.918*(Temp-273.15)
rop1=1.212e3-0.845*(Temp-273.15)
rop2=1.084e3-0.605*(Temp-273.15)
p1=m1o-m1
p2=m2o-m2
F1=p1/(p1+p2)
F2=p2/(p1+p2)
kt=(kt11*F1+kt22*F2)
v=m1*mn1/ro1+m2*mn2/ro2+p1*mn1/rop1+p2*mn2/rop2
mi=i*v
ma2=((2**kd*mi/v+2*kit1*m1^(2)/v^(2)+2*kit2*m2^(3)/v^(3))/kt)^(1/2)*v/(1+k21*m1/(k12*m2))
ma1=k21*ma2*m1/(k12*m2)
m1=-k11*ma1*m1/v-k21*ma2*m1/v
m2=-k12*ma1*m2/v-k22*ma2*m2/v
x=(m1o+m2o-m1-m2)/(m1o+m2o)
```

```
// Parameter values:
f=0.5
mn1=100.11
mn2=104.14
Temp=393.15
m1o=0.1036084877
m2o=0.8963915123
i=0
```

```
/ Initial conditions:
t=0.0
m1=0.1036084876
m2=0.8963915122
```

```
// MMA (Iniciación térmica)
Independent Variable: t
Dependent Variables: x, m1, v
Parameters: kit1
kp11=4.9e5*exp(-2190/Temp)
kt11=9.8e7*exp(-353/Temp)
ro1=968-1.15*(Temp-273.15)
rop1=1.212e3-0.845*(Temp-273.15)
p1=m1o-m1
kt=kt11
v=m1*mn1/ro1+p1*mn1/rop1
p=((2*kit1*m1^(2)/v^(2))/kt)^(1/2)
m1'=-kp11*m1*p
x=(m1o-m1)/m1o
```

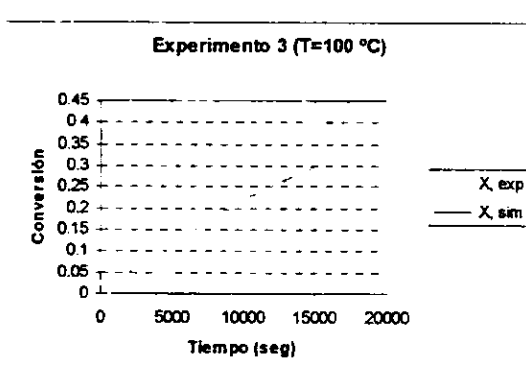
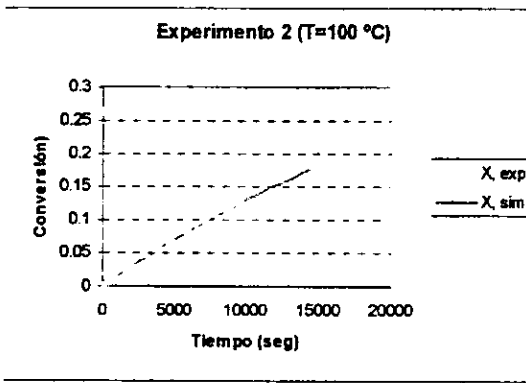
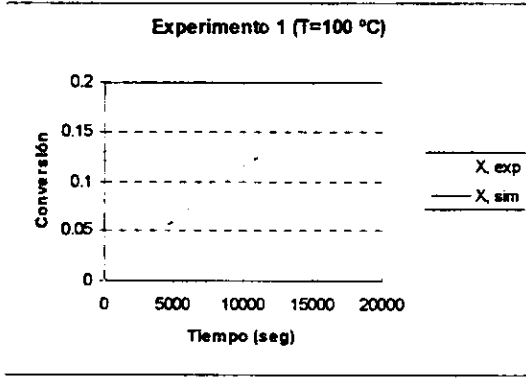
```
// Parameter values:
mn1=100.11
Temp=373.15
m1o=0.042603136
```

```
/ Initial conditions:
t=0.0
m1=0.042603135
```

3. Polimerización en masa

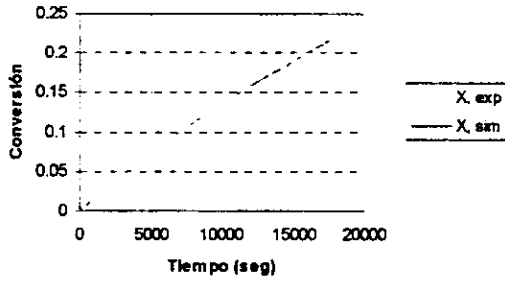
APENDICE 3-3. COMPARACION ENTRE LA EVIDENCIA EXPERIMENTAL Y LAS PREDICCIONES DEL MODELO DE COPOLIMERIZACION PROPUESTO.

Abreviaturas: X es conversión, *exp.* representa los datos experimentales y *sim.* es la predicción del modelo matemático.

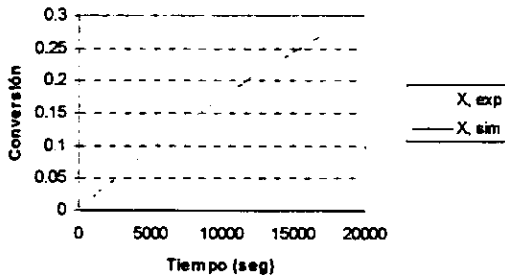


3. Polimerización en masa

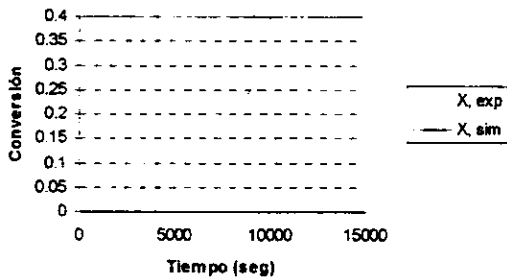
Experimento 4 (T=100 °C)



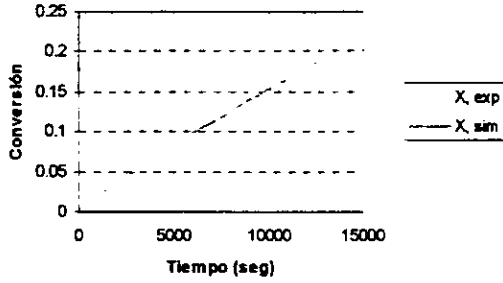
Experimento 5 (T=100 °C)



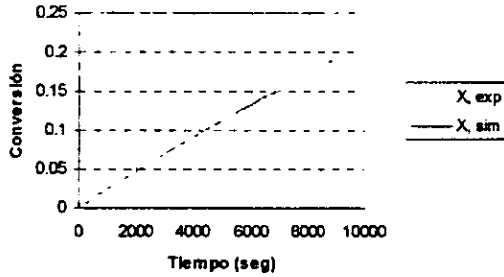
Experimento 6 (T=100 °C)



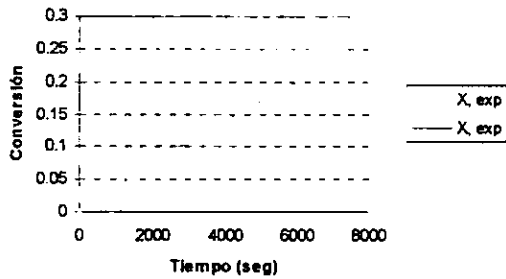
Experimento 7 (T=100 °C)



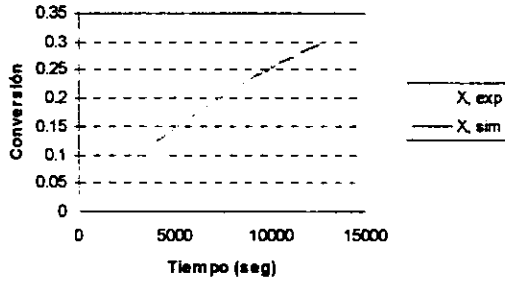
Experimento 8 (T=100 °C)



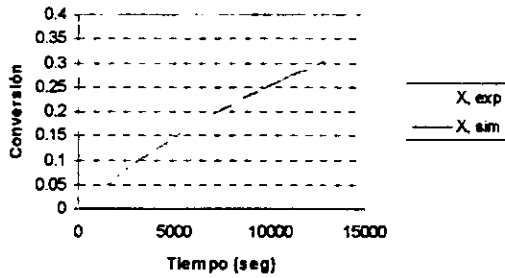
Experimento 9 (T=100 °C)



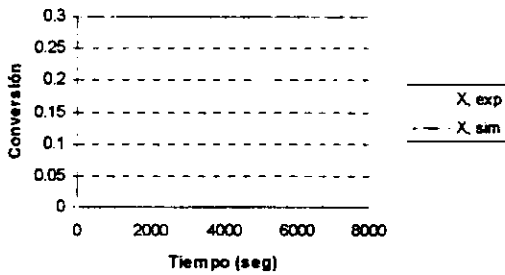
Experimento 10 ($T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$)



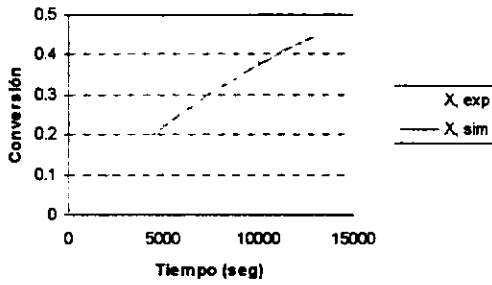
Experimento 11 ($T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$)



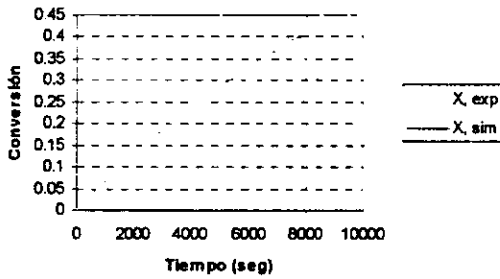
Experimento 12 ($T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$)



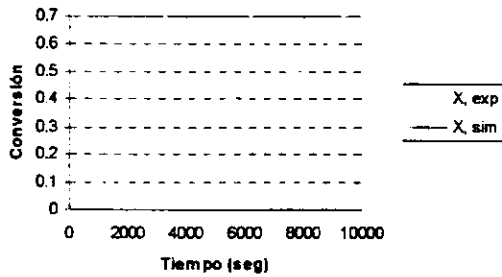
Experimento 13 (T=120 °C)



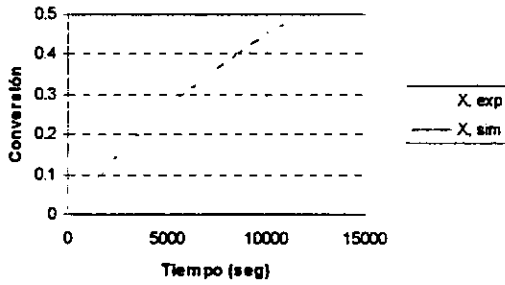
Experimento 14 (T=120 °C)



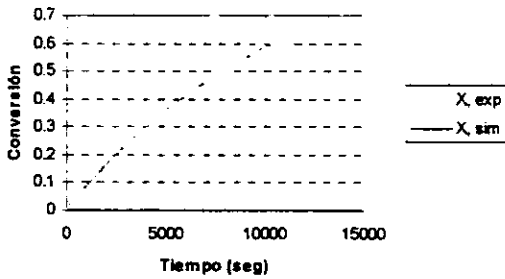
Experimento 15 (T=120 °C)



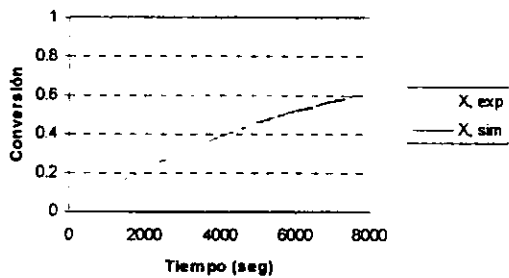
Experimento 16 (T=120 °C)



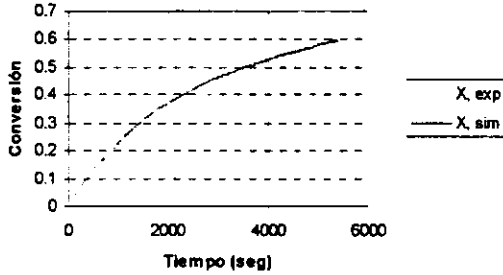
Experimento 17 (T=120 °C)



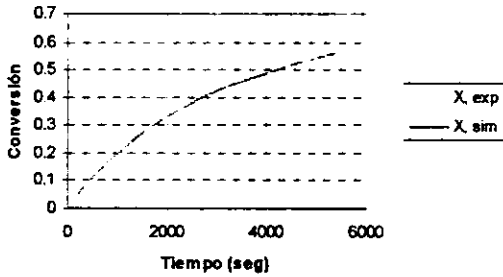
Experimento 18 (T=120 °C)



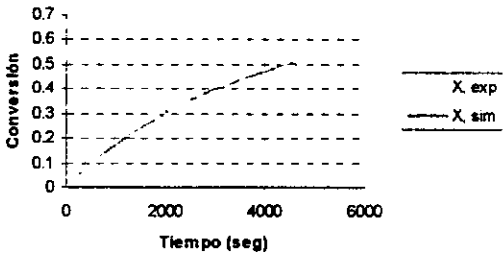
Experimento 19 (T=150 °C)



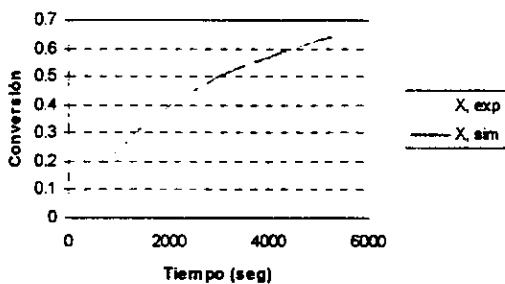
Experimento 20 (T=150 °C)



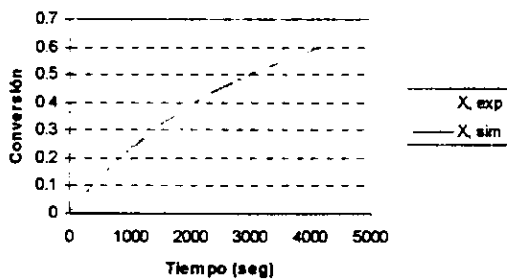
Experimento 21 (T=150 °C)



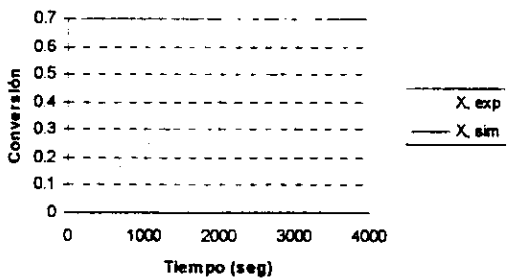
Experimento 22 (T=150 °C)



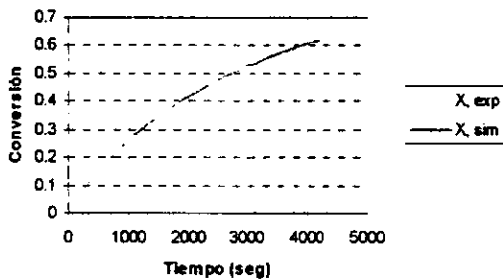
Experimento 23 (T=150 °C)



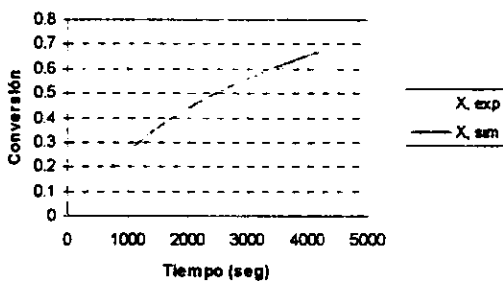
Experimento 24 (T=150 °C)



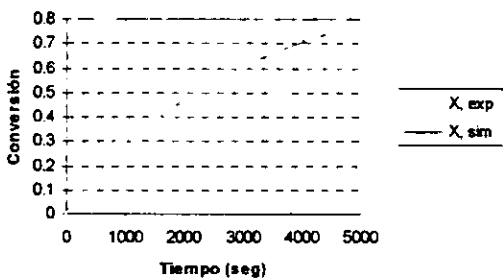
Experimento 25 (T=150 °C)



Experimento 26 (T=150 °C)



Experimento 27 (T=150 °C)



NOTACION:

Símbolo	Descripción
D	Concentración de polímero formado que no cuenta con un radical libre o activo (polímero muerto).
f	Eficiencia en la disociación del iniciador.
F_i	Fracción molar de composición de monómero i en el copolímero formado.
I	Concentración de iniciador en el sistema reaccionante.
kd	Constante cinética para reacciones de disociación de iniciador.
ki	Constante cinética para reacciones de iniciación en las que participan un radical libre obtenido de una reacción de disociación de una molécula de iniciador, y una molécula de monómero i .
ki_t	Constante cinética para reacciones de iniciación térmica de monómero i .
kp_i	Constante cinética para reacciones de propagación en la homopolimerización del monómero i .
kp_{ii}	Constante cinética de copolimerización para reacciones de propagación en las que participan un radical libre proveniente de una molécula de monómero i , y una molécula de monómero i .
kp_{ij}	Constante cinética de copolimerización para reacciones de propagación en las que participan un radical libre proveniente de una molécula de monómero i , y una molécula de monómero j .
kt	Constante cinética de copolimerización para reacciones de terminación definida en el modelo terminal.
kt_i	Constante cinética para reacciones de terminación en la homopolimerización del monómero i .
kt_{ii}	Constante cinética de copolimerización para reacciones de terminación en las que participan dos radicales libres de la misma especie.
kt_{ij}	Constante cinética de copolimerización para reacciones de terminación en las que participan dos radicales libres de diferente especie.
M_i	Concentración de monómero i en el sistema reaccionante.
M_i^*	Concentración de radicales libres en los cuales la reacción previa inmediata se involucró una molécula de monómero i .
MMA	Metacrilato de metilo
R^*	Concentración de radicales libres o intermedios activos generados en las reacciones de iniciación.
R_p	Rapidez de polimerización.
S	Estireno
t	tiempo
TBC	Ter-butil catecol (inhibidor).
$Trgonox-29$	1,1-Bis(ter-butil peroxy)-3,3,5-trimetil ciclohexano (iniciador).

BIBLIOGRAFIA:

1. United States Patent, No. 3903202, Sept 2, (1975).
2. J. A. Biesenberger y D. H. Sebastian, *Principles of Polymerization Engineering*. Wiley-Interscience, New York, (1983).
3. A. W. Hui y A. E. Hamielec, *J Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749 (1972).
4. M. Stickler y G. Meyerhoff, *Polym.*, **22**, (1981).
5. M. Stickler y G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.*, **179**, 2729, (1979).
6. R. S. Lehrle y A. Shortland, *Eur. Polym. J.*, **24**, 425 (1988).
7. T. Fukuda, Y. D. Ma y H. Inagaki, *Macromolecules*, **18**, 17 (1985).
8. Y. D. Ma, Y. C. Won, K. Kubo y T. Fukuda, *Macromolecules*, **26**, 6766 (1993).
9. N. Tefera, G. Wieckert y K. R. Westertep, *5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering*. 131. 561 (1995).
10. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, New York, (1990).
11. P. D. Armitage, S. Hill, A. F. Johnson, J. Mykytiuk y J. M. C. Turner, *Polym.*, **29**, 2221 (1988).
12. E. Trommsdorff, H. Kohle y P. Lagally, *Makromol. Chem.*, **1**, 169 (1947).

4. POLIMERIZACION EN EMULSION.

Muchos polímeros se producen comercialmente por un proceso heterogéneo complejo de adición de radicales libres, conocido como polimerización en emulsión. Este proceso fue desarrollado en los Estados Unidos durante la Segunda Guerra Mundial para manufacturar hule sintético. Los polímeros en emulsión son la base de pinturas acuosas, de adhesivos, y de acabados para textiles, papel y piel. Esta tecnología ha llegado a ser un arte empírico muy complejo. A pesar de que las características de estos procesos se han estudiado por más de 50 años, todavía existen aspectos que no están comprendidos completamente debido a la complejidad de estos sistemas. Con pequeñas modificaciones en la composición de las formulaciones o en los métodos de síntesis se pueden causar cambios comercialmente significativos en los productos finales.

Los componentes esenciales de un sistema de polimerización en emulsión son: el monómero, el agua, un agente tensoactivo, el iniciador y un agente de transferencia de cadena. Una carga típica de un reactor de polimerización en emulsión se muestra en la tabla 4-1¹.

Partes en peso	Componente
100	Monómero
180	Agua
2-5	Agente tensoactivo
0.1-0.5	Iniciador (soluble en agua)
0-1	Agente de transferencia de cadena (soluble en el monómero)

Tabla 4-1: Carga típica de un reactor de polimerización en emulsión.

¹ J. Kroschwitz. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York (1990)

4. Polimerización en emulsión

es menor que la temperatura de secado, el látex puede ser secado en superficies o películas. Una desventaja importante de este proceso es que el producto generalmente contiene residuos de tensoactivos y productos generados por la descomposición de los iniciadores. Sin embargo una formulación apropiada generalmente minimiza los efectos indeseables de estas impurezas.

4.1 MARCO TEORICO.

La principal diferencia entre los procesos de polimerización por radicales libres en emulsión y los homogéneos es que el primero produce un sistema de dos fases (pequeñas partículas dispersas en un medio acuoso), mientras que en los procesos homogéneos los productos se generan en una sola fase.

Antes de que se inicie una polimerización en emulsión, la carga del reactor cuenta con dos fases: monómero y agua. El monómero se localiza en dos sitios: dentro de las pequeñas micelas formadas por el tensoactivo y en gotas de monómero de tamaño considerablemente mayor. En la tabla 4-2^m se resumen algunas características físicas de la fase monomérica.

	Micelas	Gotas de monómero
Descripción unitaria		
Radio	25 A	10000 A
Número de moléculas de tensoactivo	130	2.7E6
Número de moléculas de monómero	73	2.5E10
Descripción total del sistema		
Número de unidades/cm ³ de agua	1.7E17	1.35E11
Área superficial de las unidades presentes en 1 cm ³ de agua	1.3E5 cm ²	1.7E4 cm ²
Fracción de monómero presente en cada fase	0.5 %	99.5 %
Consideraciones: La concentración del lauril sulfato de sodio en la fase acuosa es de 1 %. La relación volumen de monómero a agua es 40/60. Los volúmenes molares del tensoactivo y del monómero son 245 y 110 cm ³ /mol, respectivamente. Cada molécula de tensoactivo ocupa un área de 60 A ² en la interfase entre el agua y el monómero.		

Tabla 4-2: Características físicas de la fase monomérica de la polimerización en emulsión.

4.1.1 Los tres intervalos de la polimerización en emulsión.

En la polimerización en emulsión se distinguen, principalmente, tres etapas, mismas que se pueden apreciar en la figura 4-2^m.

^m C. E. Schildknecht y I. Skeist, *Polymerization Processes*, Wiley-Interscience Publication, New York (1977).

4. Polimerización en emulsión

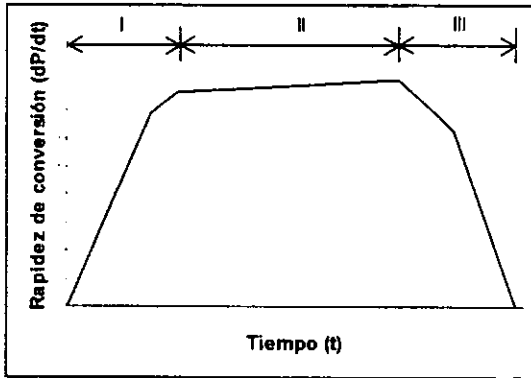


Figura 4-2: Los tres intervalos de la polimerización en emulsión.

En cuanto se introduce el iniciador al sistema se da paso a la reacción, durante esta fase (intervalo I) se forman partículas de látex y el sistema, que inicialmente contaba con dos fases, se transforma en uno de tres fases: agua, monómero libre de polímero y partículas de polímero hinchadas con monómero. El número de partículas se incrementa rápidamente en este sistema de tres fases; subsecuentemente el número de partículas llega a ser constante. Conforme la reacción procede, durante el intervalo II, el volumen en la fase de las partículas se incrementa, mientras que el de la fase de monómero libre de polímero desciende. Hacia el final de la reacción, durante el intervalo III, la fase de monómero desaparece y prácticamente todo el monómero que no ha reaccionado está en las partículas.

Durante los intervalos I y II se tiene una fase de monómero separada; durante los intervalos II y III, el número de partículas permanece constante.

En el intervalo I la rapidez de polimerización se incrementa rápidamente, para permanecer constante o crecer ligeramente en el intervalo II. Por último comienza a decrecer en el intervalo III.

También se tiene que durante el intervalo I la tensión superficial es baja, correspondiente a una solución micelar de jabón. La tensión superficial se incrementa rápidamente en el intervalo II, cuando las micelas de jabón han desaparecido.

La extinción de las gotas de monómero en el intervalo III se puede observar visualmente. La transición entre los intervalos I y II, se determina siguiendo la variación del número de partículas con la conversión.

4.1.2 Teoría cinética.

Para una descripción adecuada de cualquier proceso de polimerización por radicales libres se deben especificar los procesos de iniciación, propagación y terminación. Para la polimerización en emulsión también se debe incluir el mecanismo de formación de partículas. La figura 4-3 describe de manera esquemática éstos procesos.

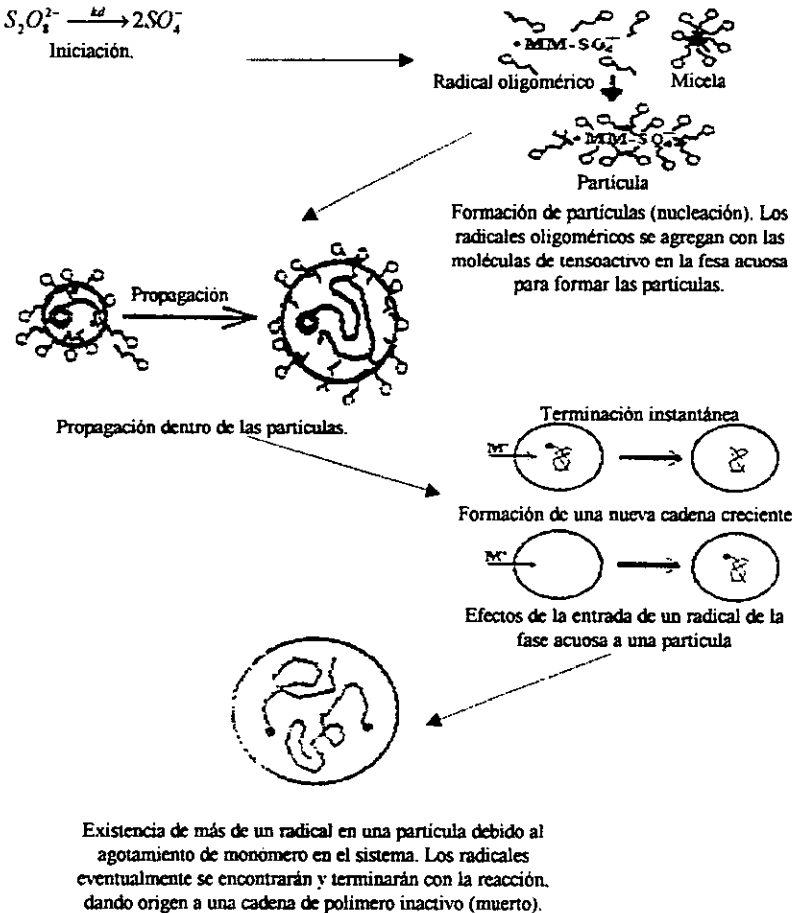


Figura 4-3: Esquema simplificado de una polimerización en emulsión

Mecanismo de nucleación de partículas.

El tensoactivo presente tiene un efecto importante en la formación de las partículas. Es totalmente adsorbido en la superficie de las partículas, particularmente si al inicio está presente

4. Polimerización en emulsión

por arriba de la concentración micelar crítica. La influencia más importante que tiene el tensoactivo es en la formación de las partículas, debido al área que pueden ocupar las moléculas de este compuesto en la interfase de agua y las fases que contienen monómero. Para las moléculas de jabón presentes en 1 cm^3 de agua, dicha área está definida por el parámetro S , calculable de la ecuación (4-1).

$$(4-1) \quad S = N_A A_s [S].$$

Aquí $[S]$ es la concentración de tensoactivo en agua, A_s es el área por molécula, y N_A es el número de Avogadro. Los valores del parámetro S , calculados con la ecuación (4-1), para una solución acuosa al 1 % de jabón oscilan en el rango de $1.8E4$ a $1.25E5$ según el tensoactivo que se trabaje. El valor de A_s se obtiene por dispersión de rayos x, o por la aplicación de la isoterma de adsorción de Gibbs a la variación de la tensión interfacial con la concentración de jabón.

El número de partículas experimental se encuentra alrededor de $1E14$ por cm^3 de agua. Como se mostró en la tabla 4-2 este número es mucho más pequeño que el número de micelas presentes al inicio del proceso y es mucho más grande que el número de gotas de monómero. De lo anterior se deduce que no todas las micelas o gotas se transforman en partículas de látex. Harkins^{5,6} fue el primero en sugerir que las partículas se forman cuando un radical entra a una micela hinchada con monómero. Estas partículas crecen y adsorben tensoactivo de las micelas. También pueden adsorber radicales, los cuales no pueden nuclear partículas nuevas en el intervalo de nucleación de partículas (intervalo I); la suma de áreas de las micelas y las partículas permanece constante si se supone que el área por molécula de jabón es la misma en la micela que en la superficie de las partículas. Lo anterior se puede expresar matemáticamente con la ecuación (4-2).

$$(4-2) \quad \frac{dN_t}{dt} = R \left[1 - \left(\frac{4\pi}{S} \right) \sum n_i r_i^2 \right]$$

En la ecuación (4-2) $\frac{dN_t}{dt}$ es la rapidez de formación de partículas, $4\pi \sum n_i r_i^2$ es el área de las partículas, n_i es el número de partículas por cm^3 de agua con radio r_i y $\frac{4\pi \sum n_i r_i^2}{S}$ es la fracción de radicales que son capturados por las partículas existentes. Esta ecuación se puede resolver⁷ suponiendo que durante el intervalo I, la terminación es despreciada y por lo consiguiente cada partícula crece como si solo tuviera un radical.

4. Polimerización en emulsión

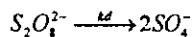
La nucleación de partículas se detiene cuando la superficie total de las partículas se iguala con S_c , en este punto las micelas desaparecen y el número de partículas, N , alcanza su valor final. La teoría fue redefinida considerándose las reacciones de terminación durante el intervalo I, es decir se eliminó la suposición de que el número promedio de radicales por partícula, Q , fuera igual a la unidad⁸. Dos radicales no pueden coexistir en una misma partícula de volumen pequeño, ya que se encontrarán rápidamente dando lugar a la terminación. Por lo tanto se concluyó que durante el intervalo I se presentan tanto el crecimiento como la terminación de partículas. Esta nueva contribución a la teoría permitió una predicción más adecuada en las curvas de conversión vs. tiempo y en la rapidez de crecimiento del área superficial de las partículas.

Si las partículas fueran nucleadas únicamente en micelas, los tensoactivos a niveles menores de su concentración micelar crítica no tendrían efecto en el número de partículas. Roe⁹ y Fitch¹⁰ observaron que aun a muy bajas concentraciones de tensoactivo se incrementa significativamente el número de partículas. Ellos suponen que las partículas son formadas cuando los radicales oligoméricos precipitan de la fase acuosa. Estas partículas adsorben tensoactivo y llegan a ser estables. Cuando el tensoactivo se termina la nucleación de partículas se detiene.

Se ha observado que se pueden formar polímeros en emulsión con iniciadores de persulfatos en completa ausencia de tensoactivo. Presumiblemente los grupos de sulfatos formados durante la iniciación estabilizan las partículas de látex. En este caso, las partículas pueden formarse solamente por la precipitación de radicales oligoméricos.

Mecanismo de iniciación

Todos los radicales primarios se forman en fase acuosa, por ejemplo, de la descomposición de los iones persulfato se obtienen radicales aniónicos de sulfato:



Los radicales iónicos de sulfato pueden iniciar la polimerización en la fase acuosa pero los radicales oligoméricos no pueden estar disueltos en esta fase. Estos radicales deben precipitar o entrar a la fase que contiene monómero. En estas condiciones todos los radicales deberán ser capturados por las unidades que contienen monómero. El tiempo de vida media del iniciador se supone que es mucho más grande que la duración del experimento así que la rapidez de formación de radicales es constante. Esta rapidez se expresa en la ecuación (4-3) con el parámetro R , el número de radicales formados por cm^3 de agua por segundo. Su valor

4. Polimerización en emulsión

se calcula con el número de Avogadro N_A , la constante de rapidez de descomposición k_d , y la concentración del iniciador $[I]$.

$$(4-3) \quad R = 2N_A k_d [I]$$

Un aspecto importante es qué tan rápido entran los radicales a las unidades esféricas que contienen el monómero (micelas, partículas o gotas). Gardon¹¹ define un tiempo t_{prec} , necesario para que un radical crezca en la fase acuosa y llegue a un tamaño crítico que le permita precipitar. Durante este tiempo el radical se mueve, por movimiento Browniano, desde su origen a una distancia promedio L . El valor de L se puede calcular por medio de la ecuación (4-4), donde D es el coeficiente de difusión.

$$(4-4) \quad L = (2Dt_{prec})^{0.5}$$

Si no hay partículas dentro de la distancia L del origen de un radical, este debe precipitar y nuclear una nueva partícula. De la otra forma si un radical se origina dentro de la distancia L de la superficie de una unidad esférica, estos pueden o no colapsarse. Si el radical se colapsa con la esfera será absorbido irreversiblemente por ésta. Gardon¹¹ demostró que la difusión de los radicales hacia las partículas no es proporcional al radio de la esfera, como en una difusión homogénea en una simetría esférica, pero sí a la superficie de la esfera; apunta que todos los radicales deben entrar a la fase orgánica si el valor del área interfacial por unidad de volumen de agua (cm^2/cm^3) llega a ser mayor que $\frac{4}{L}$. De otro modo algunos de los radicales precipitarán y formarán nuevas partículas. Después de que la reacción dio inicio, las partículas formadas son mucho más pequeñas que las gotas, así que el área superficial específica es mucho más grande. Consecuentemente muy pocos radicales entran a las gotas, lo cual puede despreciarse en los cálculos cinéticos. Prácticamente todos los radicales entran a las micelas (si éstas están presentes) o a las partículas. Las gotas de monómero actúan como un depósito inerte del cual se provee monómero para mantener saturadas las partículas durante los intervalos I y II.

Mecanismo de propagación

La mayoría de las teorías matemáticas que tratan de explicar el proceso de polimerización en emulsión están basadas en los trabajos de Smith y Ewan⁷ y Haward¹². Como la polimerización en emulsión proporciona polímeros con pesos moleculares de varios millones, la propagación en la fase acuosa se puede despreciar comparada a la que ocurre en la fase orgánica. La fase orgánica puede consistir de micelas, gotas de monómero y partículas de látex

4. Polimerización en emulsión

hinchadas con monómero. Sin embargo, cuando una micela o gota absorbe un radical, llega a ser por definición una partícula de látex. Como consecuencia se asume que las partículas de látex son el sitio principal donde se lleva a cabo la polimerización. En la polimerización homogénea el volumen de la mezcla de reacción es aproximadamente constante y la dependencia en el tiempo de las concentraciones molares de monómero y radicales, $[M]$ y $[R]$, pueden describirse en términos de la constante de rapidez de propagación, k_p , en la ecuación (4-5).

$$(4-5) \quad \frac{d[M]}{dt} = k_p [M][R]$$

Durante los intervalos I y II de la polimerización en emulsión, la concentración de monómero en el sitio donde se lleva a cabo la reacción, es decir en las partículas, es aproximadamente constante pero se verifica un incremento en el volumen de las partículas. Cada partícula actúa como un reactor minúsculo separado, que contiene en promedio Q radicales y una fracción volumen de monómero ϕ_m . Aplicando la ecuación (4-5) a este modelo, la rapidez de conversión para la polimerización en emulsión se describe por la ecuación (4-6), la cual contiene P (conversión) y N_t (número de partículas por unidad de volumen de agua), como variables. Los otros parámetros son la constante de propagación k_p , el número de Avogadro N_A y las densidades de monómero y polímero, d_m y d_p .

$$(4-6) \quad \frac{dP}{dt} = \frac{k_p d_m N_t Q}{N_A d_p} \phi_m$$

Evidentemente, si N_t , Q y ϕ_m son constantes, la relación conversión tiempo es lineal. Sin embargo, N_t varía en el intervalo I, y Q puede estar sujeto a una variación durante la reacción. En una gran cantidad de literatura sobre polimerización en emulsión se afirma que $\frac{dP}{dt}$ debe ser constante en un amplio intervalo de conversiones. A menudo, la pequeña curvatura en las gráficas de conversión vs. tiempo se desprecia. Se puede decir que la relación lineal mencionada es válida si se conocen ciertas condiciones. Normalmente se especifican la variación de N_t y Q con la conversión para tal efecto.

Mecanismo de terminación.

Terminación dentro de las partículas.

4. Polimerización en emulsión

En este caso todos los radicales son irreversiblemente capturados por las fases que contienen monómero. Cuando no hay micelas presentes y el área superficial total de las partículas por centímetro cúbico de agua excede $\frac{4}{L}$, la rapidez promedio de entrada de los radicales a una partícula es $\frac{R}{N}$, donde N es el número de partículas. Más adelante se considerará la situación en donde todos los radicales son irreversiblemente atrapados en las partículas. Un radical que entra a una partícula puede empezar o terminar el crecimiento de una cadena de polímero.

La rapidez de terminación es influenciada por la constante de rapidez k_t . Se sabe que esta constante es muy sensible a la viscosidad del medio reaccionante, y su valor para medios muy viscosos dentro de las partículas de látex hinchadas debe ser mucho menor que en una polimerización homogénea a bajas conversiones. El valor de k_t no tiene variación durante los intervalos I y II, porque ϕ_m y, en consecuencia, la viscosidad en el medio de reacción son constantes. En el intervalo III, k_t debe decrecer con el incremento de la conversión debido al efecto Trommsdorff¹³ porque la concentración de monómero decrece y la viscosidad se incrementa dentro de las partículas. Para calcular el valor del número promedio de radicales por partícula, \bar{Q} , es conveniente empezar con la definición de k_t . Para una polimerización homogénea la ecuación (4-7) describe la variación de la concentración de radicales $[R]$ en el tiempo.

$$(4-7) \quad \frac{d[R]}{dt} = 2k_d[I] - k_t[R]^2$$

La ecuación (4-7) se puede transformar¹⁴ a una expresión más útil para una polimerización en emulsión de manera análoga a la derivación de las expresiones en el mecanismo de propagación. La nueva expresión, que se representa por la ecuación (4-8), contiene, en vez de la concentración de radicales $[R]$, el número de radicales en una partícula individual, q . También muestra una corrección debido al hecho de que cada radical puede reaccionar únicamente con $(q-1)$ radicales. En consecuencia la rapidez de terminación es proporcional a $q(q-1)$ y no a q^2 .

$$(4-8) \quad \frac{dq}{dt} = \frac{R}{N} \frac{k_t N q (q-1)}{PN_d} (1-\phi_m)$$

4. Polimerización en emulsión

Como q representa números enteros pequeños, no se puede aplicar esta ecuación diferencial directamente. Es conveniente definir el número de partículas que contienen q radicales, N_q , tal que $\sum N_q = N$. Una partícula que contiene q radicales se forma cuando una partícula que contiene $(q-1)$ radicales absorbe un radical y cuando un evento de terminación se verifica en una partícula que contiene $(q+2)$ radicales. Similarmemente una partícula que contiene q radicales se transforma por la absorción de un radical o por la reacción de terminación. La variación de N_q en el tiempo queda con la forma de la ecuación (4-9).

$$(4-9) \quad \frac{dN_q}{dt} = \frac{R}{N} (N_{q-1} - N_q) + [N_{q+2}(q+2)(q+1) - N_q q(q-1)] \frac{k_t N}{PN_q} (1-\phi_m)$$

El número promedio de radicales por partícula, Q , se calcula con la ayuda de la ecuación (4-10), la cual es válida por definición. En esta ecuación f_q es la fracción de partículas que contienen q radicales en una partícula individual.

$$(4-10) \quad Q = \frac{1}{N} \sum qN_q = \sum qf_q = f_1 + 2f_2 + 3f_3 + 4f_4 + \dots$$

El concepto de que todos los radicales son capturados irreversiblemente por las partículas permite el cálculo de Q (número promedio de radicales por partícula) con la ecuación (4-10), y en consecuencia la rapidez de conversión con las ecuaciones (4-5) y (4-6).

Terminación de cadenas debido a la desorción de radicales de las partículas.

Si hay una transferencia de cadena de la superficie de la partícula a la fase acuosa o si los radicales oligoméricos pueden escapar a la fase acuosa, la cinética de la polimerización en emulsión es afectada. El tensoactivo también puede afectar este fenómeno, ya que los tensoactivos no iónicos son buenos agentes de transferencia de cadena. Smith y Ewart⁷ introducen una constante, k_o , para describir este proceso. La rapidez 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 q por el volumen de la partícula, $P/N(1-\phi_m)$. La superficie promedio de la partícula es por definición $[3P/N(1-\phi_m)]^{2/3} (4\pi)^{1/3}$. En ausencia de terminación intrapartícula la variación de los radicales con el tiempo se describe en la ecuación (4-11).

$$(4-11) \quad \frac{dq}{dt} = \frac{R}{N} - 4.83k_o q [N(1-\phi_m) / P]^{\frac{1}{3}}$$

En el caso general, el segundo término del lado derecho de la ecuación (4-11) debe incluirse en la ecuación (4-8) (ecuación para q con un mecanismo de terminación dentro de las partículas). Sin embargo, de la descripción simultánea de los dos mecanismos de terminación (terminación dentro de las partículas y terminación por desorción de radicales de las partículas) se derivan ecuaciones teóricas que tienen poco poder predictivo para datos experimentales. Tales ecuaciones fueron propuestas por Gardon¹¹.

4.2 MODELAMIENTO DEL PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION.

El objetivo del estudio de la polimerización en emulsión es dar validez al modelo matemático desarrollado por Saldívar *et al.*¹⁵, el cual cubre todos los aspectos importantes del proceso de polimerización en emulsión que afectan las propiedades finales del látex y el polímero. Este modelo tiene las siguientes características no encontradas en modelos previos:

- Está basado en un solo marco teórico coherente (ecuaciones de balance poblacional), en el cual se modelan la cinética, distribución de tamaños de partícula y distribución de pesos moleculares. En modelos previos se utilizan diferentes marcos teóricos para la predicción de diferentes propiedades, y algunos, se enfocan solamente en la descripción de propiedades específicas.
- Se formuló utilizando un esquema cinético detallado, incluyendo reacciones de ramificación y una serie de mecanismos físicos que cubren los sistemas de copolimerización en emulsión. Entre las reacciones complejas incluidas en el esquema cinético están: la transferencia de cadena al polímero y la polimerización a partir de dobles ligaduras internas y terminales.
- Las ecuaciones de balance poblacional del modelo están escritas en términos de masa de polímero, lo cual hace posible la aplicación del modelo para la simulación de diagramas de flujo de procesos.
- Da una descripción detallada de la dinámica del proceso, siendo capaz de modelar comportamientos dinámicos complejos de reactores de copolimerización en emulsión (por ejemplo oscilaciones sostenidas).
- La distribución de pesos moleculares se resuelve a la par que la distribución de tamaños de partícula, así que los efectos del tamaño de partícula sobre el peso molecular pueden tomarse en cuenta de manera cuantitativa.
- Provee un nuevo enfoque en el modelamiento del fenómeno de desorción de radicales.

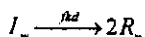
El marco de ecuaciones de balance poblacional confiere una base teórica al modelamiento del proceso de copolimerización en emulsión, sin embargo dichas ecuaciones son difíciles de resolver, aún con la técnicas computacionales con que se cuentan hoy en día. De ahí que los autores derivaran formas más simplificadas del modelo, conservando aún la rigurosidad del mismo.

4.2.1 Esquema cinético.

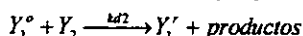
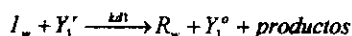
El modelo se basa en un esquema cinético de radicales libres complejo, el cual fue propuesto por Arriola¹⁶ y adaptado por los autores del modelo para el caso de emulsión. A continuación se presenta el esquema cinético para copolimerización en emulsión, el cual fue tomado de Saldívar *et al.*¹⁵.

Reacciones en fase acuosa:

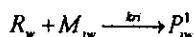
Reacción de iniciación térmica:



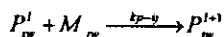
Reacciones de iniciación rédox:



Reacción de iniciación al monómero:

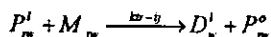


Reacción de propagación:



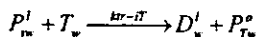
$$l = 1, \dots, cr - 1$$

Reacción de transferencia al monómero:



$$l = 1, \dots, cr - 1$$

Reacción de transferencia de cadena a un agente de transferencia de cadena:



$$l = 1, \dots, cr - 1$$

4. Polimerización en emulsión

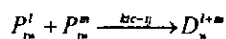
Reacción de reiniciación:



Reacción de reiniciación de radicales terminados en un agente de transferencia de cadena:



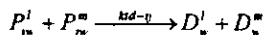
Reacción de terminación por combinación:



$$l = 0, \dots, CR - 1$$

$$m = 0, \dots, CR - 1$$

Reacción de terminación por desproporción:



$$l = 0, \dots, CR - 1$$

$$m = 0, \dots, CR - 1$$

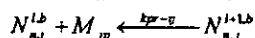
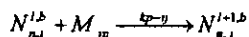
Reacciones de terminación por inhibición:



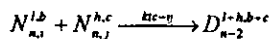
$$l = 0, \dots, CR - 1$$

Reacciones en las partículas:

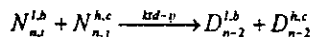
Reacciones de propagación hacia adelante y hacia atrás:



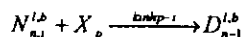
Reacción de terminación por combinación:



Reacción de terminación por desproporción:

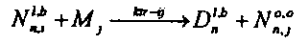


Reacción de terminación por inhibición:

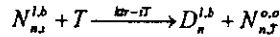


4. Polimerización en emulsión

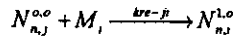
Reacción de transferencia de cadena al monómero:



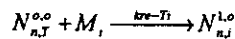
Reacción de transferencia de cadena a un agente de transferencia de cadena:



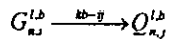
Reacción de reiniciación:



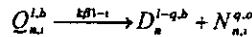
Reacción de reiniciación de radicales terminados en un agente de transferencia de cadena:



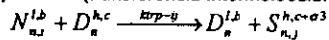
Reacción de mordida hacia atrás (transferencia intramolecular):



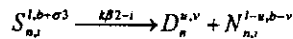
Reacción de rompimiento después de una transferencia intramolecular:



Reacción de transferencia al polímero (transferencia intermolecular):



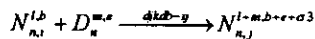
Reacción de rompimiento después de una transferencia intermolecular:



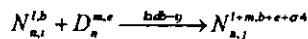
$$u = 1, \dots, l-1$$

$$v = 0, \dots, b$$

Reacción de polimerización por un doble enlace terminal:



Reacción de polimerización por un doble enlace interno:



El mismo símbolo se utiliza para denotar cada especie de radical y su correspondiente cantidad o función de distribución. De esta manera, $N_{n,i}^{l,b}(m,t)$ representa los radicales en crecimiento de tipo i , longitud l e índice de ramificación b presente en partículas de polímero

4. Polimerización en emulsión

de masa m con n radicales al tiempo t . De manera similar, $D_n^{l,b}(m,t)$ representa las cadenas de polímero muerto (cadenas de polímero formado, que se encuentran inactivas o sin reaccionar) de longitud l e índice de ramificación b presentes en las partículas de polímero de masa m con n radicales al tiempo t . Los argumentos m y t se omitieron. El subíndice w se usa para las cantidades en fase acuosa y el p para las cantidades en las partículas. 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 de un sistema redox; los estados reducidos y oxidados se denotan por los superíndices r y o , respectivamente. M_j se refiere al monómero j y P_m^i denomina al polímero de longitud l con un radical de tipo i presente en la fase acuosa. El símbolo cr es la longitud crítica para la precipitación.

Del esquema cinético anterior surgen las siguientes definiciones y aclaraciones:

- En las reacciones de mordida hacia atrás y de rompimiento después de la transferencia intramolecular, el símbolo Q se usa para representar a las cadenas crecientes de tipo secundario, que son las que han sufrido la reacción de 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 la 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, que aportó el monómero i .

4.2.2 Modelo matemático.

El modelo se basa en una ecuación de balance poblacional para la descripción de la distribución de tamaños de partícula. En el trabajo original presentado por Saldívar *et al.*¹⁵, también se incluye un modelo basado en ecuaciones de balance poblacional para la distribución de pesos moleculares de polímero vivo y muerto; sin embargo, en este trabajo no se presenta esa parte debido a que no se obtuvieron datos experimentales con los cuales se pudieran comparar las predicciones hechas por el modelo. Para desarrollar las ecuaciones de balance poblacional se seleccionó la masa del polímero como coordenada interna. El modelo considera las siguientes suposiciones válidas:

4. Polimerización en emulsión

- La distribución de tamaños de partícula es independiente de la distribución de pesos moleculares.
- Se asume que la partición de los monómeros en las diferentes fases (partículas, fase acuosa y fase monomérica) alcanza instantáneamente el equilibrio termodinámico. Lo anterior significa que las limitaciones de transferencia de masa para el transporte de monómero entre fases se desprecian. Además, la concentración de monómeros en las partículas se supone independiente del tamaño de partícula.
- Se utiliza la aproximación de pseudo-homopolímero tanto en la fase acuosa como en la fase partícula¹⁷. Esta aproximación permite dar un tratamiento de homopolimerización (polimerización de un solo monómero) al proceso de copolimerización (polimerización de dos o más monómeros) considerando constantes cinéticas promedio de los monómeros involucrados; de esta forma se obtienen constantes cinéticas aparentes, permitiendo dar un tratamiento de pseudo-homopolímero al sistema y facilitando la solución matemática.
- Se asume un mezclado perfecto en la reacción.

El modelo se completa con balances más simples para el polímero vivo en la fase acuosa, monómero, tensoactivo y otros componentes del sistema de emulsión. También contiene ecuaciones que describen la partición de monómero.

Algunas reacciones del esquema cinético original no se consideraron, en los cálculos para este trabajo, ya que afectan únicamente a la distribución de pesos moleculares, la cual no fue incluida en este análisis. Dichas reacciones son: de mordida hacia atrás (transferencia intramolecular), rompimiento después de una transferencia intramolecular, transferencia al polímero (transferencia intermolecular), rompimiento después de una transferencia intermolecular, polimerización por un doble enlace terminal y polimerización por un doble enlace interno.

Distribución de tamaños de partícula.

Esta parte es el núcleo del modelo y está representada por una función de distribución $F(m, t)dm$, la cual es el número de partículas presentes por litro de agua que tienen una masa de polímero entre m y $m + dm$ al tiempo t . La ecuación de balance poblacional resultante para esta cantidad es una ecuación diferencial parcial en masa de polímero y tiempo, la cual se representa por la ecuación (4-12).

$$(4-12) \quad \frac{\partial F(m, t)}{\partial t} + \frac{\partial V_w F(m, t)}{\partial m} \frac{dm}{dt} = \frac{F^j w_w^j Q^j}{\rho_w} - \frac{F w_w Q}{\rho_w}$$

4. Polimerización en emulsión

En la ecuación (4-12), V_w es el volumen de agua, Q representa la rapidez de flujo másico, w_w es la fracción másica de agua, ρ_w es la densidad del agua y el superíndice f se refiere a las condiciones de alimentación. La condición de frontera de la ecuación (4-12) está dada por la ecuación (4-13), con la condición inicial dada por la ecuación (4-14).

$$(4-13) \quad V_w F(m,t) \frac{dm}{dt} m_w = F_B = V_{aq} N_A \left(\sum_{i=1}^c a_{em} k_{m_m} M[P_i]_w + a_{em} k_{m_mR} M[R]_w \right)$$

$$(4-14) \quad F(m, t = 0) = F_0(m)$$

En la ecuación (4-13), V_{aq} es el volumen de la fase acuosa, a_{em} es el área superficial de la micela, M es la concentración de las micelas, las constantes k_{m_m} y k_{m_mR} son los coeficiente 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.

Coefficiente de desorción de radicales en partículas.

El valor del coeficiente de desorción pseudo-homogéneo para los radicales en una partícula está dado por la regla de mezclado que se muestra en la ecuación (4-15).

$$(4-15) \quad \bar{d} = \sum_{i=1}^c de_i$$

En la ecuación (4-15), de_i es el coeficiente de desorción para los radicales monoméricos del tipo i dado por la ecuación (4-16).

$$(4-16) \quad de_i = g_i \Psi_i \quad i = 1, \dots, c, T$$

En la ecuación (4-16) g_i es la frecuencia de generación de radicales monoméricos totales de tipo i en una partícula y Ψ_i es la probabilidad de que un radical monomérico de tipo i se desorba antes de que se lleve a cabo una reacción química. Esta probabilidad se expresa en la ecuación (4-17).

$$(4-17) \quad \Psi_i = \frac{K_{0i}}{K_{0i} + \sum_{j=1}^c k_{p,ij} [M_j]_p} \quad i = 1, \dots, c, T$$

$$K_{0i} = \frac{12}{d_p^2} \frac{D_w D_p}{m_a D_p + 2D_w}$$

Para la ecuación (4-17), $k_{p,ij}$ es la constante de velocidad de propagación de un radical tipo i con un monómero tipo j , $[M_j]_p$ es la concentración de monómero j en las partículas, d_p es el diámetro de partícula, D_w y D_p son los coeficientes de difusión de los radicales monoméricos de tipo i en la fase acuosa y en las partículas, respectivamente; y m_a es el coeficiente de partición entre las fases acuosa y partícula para el monómero i .

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'Toole¹⁸.

Balances de las especies.

El modelo se complementa con varios balances de las especies químicas presentes en el sistema, dichos balances se hacen sobre el volumen total de la reacción. Los balances de los monómeros y polímeros para c componentes son representados por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de dimensión $2c$. Los balances para el iniciador, tensoactivo, agente de transferencia de cadena, inhibidor, agua y la masa de reacción total son representados por una ecuación diferencial (en algunos casos ordinaria y en otros integro-diferencial) cada uno. Por ejemplo, las ecuaciones (4-18) y (4-19) representan el balance de la descomposición térmica de iniciador y el balance para el inhibidor.

$$(4-18) \quad \frac{d([I]_{aq})}{dt} = -k_d [I]_{aq} + \frac{w_i^f Q^f}{M_i} - \frac{Q [I]_{aq}}{W_R}$$

$$(4-19) \quad \frac{dX}{dt} = \frac{w_X^f Q^f}{M_X} - \frac{XQ}{W_R} - V_w k_{inh} \int_0^{\infty} \frac{[X]_p n F(m, t) dm}{N_A} - V_{aq} k_{inh} [X]_w [P]_w$$

En las ecuaciones anteriores k_d es la constante cinética de descomposición térmica del iniciador, W_R es la masa total del reactor, M_i se refiere al peso molecular de la especie i , I y X se refieren al iniciador y al inhibidor, respectivamente. El símbolo w_i es la fracción masa de la especie i , Q es el flujo másico, V_{aq} y V_w se refieren ambas al volumen de la fase acuosa, N_A es el

4. Polimerización en emulsión

número de Avogadro, \bar{n} es el número promedio de radicales en las partículas que tienen una masa m de polímero, k_{imp} y k_{inh} son constantes cinéticas para las reacciones de inhibición en las partículas y en la fase acuosa, respectivamente. $F(m,t)$ representa el número de partículas presentes por litro de agua que tienen una masa de polímero entre m y $m+dm$ al tiempo t , el superíndice f se refiere a las condiciones de alimentación y, por último el subíndice w denota condiciones en la fase acuosa.

La distribución de los tipos de radicales genera un sistema algebraico lineal de dimensión c para cada una de las fases (fase acuosa y fase partícula). El balance de radicales en la fase acuosa en estado cuasi-estacionario produce solamente una ecuación algebraica no lineal para la cantidad total de radicales en la fase acuosa.

Partición del monómero: coeficientes de partición.

Los coeficientes de partición están dados por la ecuación (4-20).

$$(4-20) \quad K_{dm} = \frac{[M_i]_d^n}{[M_i]_w^n}$$

$$K_{pm} = \frac{[M_i]_p^n}{[M_i]_w^n}$$

En la ecuación (4-20), K_{dm} y K_{pm} son los coeficientes de partición entre las gotas de monómero y el agua y las partículas de polímero y el agua, respectivamente, para el monómero i ; $[M_i]_d$, $[M_i]_w$ y $[M_i]_p$ son las concentraciones en masa de monómero i en las gotas de monómero, en la fase acuosa y de partículas, respectivamente.

El hinchamiento del polímero se define en la ecuación (4-21).

$$(4-21) \quad \frac{V_p \sum_{i=1}^c [M_i]_p^n}{P} = A$$

En la ecuación (4-21), V_p es el volumen de las partículas, P es la cantidad total de polímero en base masa y A es una constante empírica.

Equilibrio del tensoactivo.

Se asume que el tensoactivo adsorbido en las partículas, S_p , se gobierna por una isoterma de adsorción de Langmuir, representada en la ecuación (4-22).

$$(4-22) \quad S_a = \frac{S_p \Gamma_w b_s S_F / V_{aq}}{1 + b_s S_F / V_{aq}}$$

En la ecuación (4-22), S_p es el área superficial total de las partículas, S_F es el tensoactivo libre en la fase acuosa y Γ_w 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 ecuación (4-23).

$$(4-23) \quad M' = \frac{([S]_w - [S]_w^{cmc}) N_A a_m}{a_m}$$

$$M = M'H(M')$$

En la ecuación (4-23), $[S]_w^{cmc}$ es la concentración micelar crítica del tensoactivo, a_m es el área de la micela cubierta por una molécula de tensoactivo y H es la función Heaviside.

Correlaciones para el modelamiento del efecto gel.

El fenómeno del efecto gel es cualitativamente bien entendido, sin embargo los modelos disponibles actualmente carecen aún de un poder predictivo aceptable, especialmente para sistemas de copolimerización; por tal motivo se recurre a modelos de carácter semi-empírico. En el estudio de polimerización en emulsión se asumió que únicamente el monómero de metacrilato de metilo presenta un efecto gel considerable; mientras que este efecto se desprecia en el resto de los monómeros. Las correlaciones de efecto gel para el metacrilato de metilo se tomaron de Schmidt y Ray¹⁹; mientras que las correlaciones de terminación para sistemas de copolimerización se obtuvieron de Saldívar *et al.*¹⁵. Dichas correlaciones se ilustran en la tabla 4-3.

Correlaciones de efecto gel para el metacrilato de metilo

$$V_{\bar{n}} = A_0 + A_1(T_K - A_2)$$

$$V_{\bar{p}_i} = A_0 + A_3(T_K - A_4)$$

$$V_{\bar{n}} = \phi_{p1} V_{n1} + \phi_{p2} V_{n2} + \phi_{pp} \sum_{i=1}^c \Phi_p I'_{fp}$$

$$g_{p1} = 1 \quad \text{para } V_f > A_5$$

$$g_{p1} = A_6 \exp(A - V_f) \quad \text{para } V_f < A_5$$

$$V_{fc} = A_8 - A_9 T_c$$

$$g_{a1} = A_{10} \exp(A_{11} V_f - A_{12} T_c) \quad \text{para } V_f > V_{fc}$$

$$g_{a1} = A_{13} \exp(A_{14} V_f)$$

Correlaciones de terminación para sistemas de copolimerización

$$g_p = g_{p1}^{c_{p1}} g_{p2}^{c_{p2}}$$

$$g_t = (g_{t1} g_{t2})^{1/2}$$

$$k_{ii} = g_i k_{i0i}$$

$$k_{p11} = g_p k_{p01}$$

$$k_{i12} = k_{21} = \phi (k_{r11} k_{r22})^{1/2}$$

$$k_{o12} = k_{o21} = \phi (k_{r11} k_{r22})^{1/2}$$

$$k_{p11} = k_{p11} / r_{11}$$

Tabla 4-3: Correlaciones de efecto gel para el metacrilato de metilo y de terminación para los sistemas de copolimerización

En la tabla 4-3, T_K es la temperatura en *K, T_c es la temperatura en *C, V_{f_i} es el volumen libre del componente i , V_{fp} es el volumen libre de homopolímero i , ϕ_{p_i} es la fracción volumen del componente i en las partículas, Φ_p es la fracción masa del componente i en el copolímero, ϕ_{pp} es la fracción volumen del copolímero formado en las partículas y r_i es la relación de reactividad para el monómero i . Los parámetros A_i son constantes empíricas.

La solución matemática del modelo desarrollado por Saldívar *et al.*¹⁵ se implementó en el simulador de procesos de polimerización llamado POLYRED, el cual fue creado por el equipo de investigación en ingeniería de reactores de polimerización de la Universidad de Wisconsin en Madison. Las ecuaciones diferenciales parciales, que representan la distribución de tamaños de partícula y la distribución de pesos moleculares, se discretizan utilizando una técnica de colocación ortogonal sobre elementos finitos²⁰. El resultado de esta discretización es una serie de ecuaciones diferenciales ordinarias, que junto con las ecuaciones diferenciales algebraicas que representan los balances para las especies y las ecuaciones de equilibrio termodinámico que describen la partición de los monómeros, se resuelven con la ayuda del programa DDASSL²¹.

4.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Araujo²² llevó a cabo una serie de experimentos de copolimerización en emulsión de varios sistemas estudiando efectos tales como temperatura de reacción, composición de monómeros, iniciador, emulsificante y relación másica de monómeros y agua. Uno de los objetivos de dicho trabajo fue el de contar con datos experimentales para la validación de modelos matemáticos, como el que se analiza en este capítulo. En el presente trabajo solamente se estudiaron cuatro sistemas, los cuales se mencionan a continuación:

- Acrilato de butilo (BA)/Acetato de vinilo (VA).
- Metacrilato de metilo (MMA)/Acetato de vinilo (VA).
- Metacrilato de metilo (MMA)/Acrilato de butilo (BA).
- Metacrilato de metilo (MMA)/Butadieno (BD).

Otros sistemas del trabajo experimental de Araujo²² fueron analizados por López Barrón²³ con el objeto de validar el mismo modelo matemático analizado en éste capítulo, pero con monómeros diferentes (copolímeros a base de estireno). El trabajo López Barrón²³ y éste tratan de proporcionar herramientas para una mejor comprensión del proceso de polimerización en emulsión, así como de observar hasta qué punto es válido el modelo matemático empleado y cuáles son sus principales limitantes.

4.3.1 Diseño experimental.

El diseño experimental de los sistemas estudiados para la polimerización en emulsión, así como las predicciones hechas por el modelo, su análisis y discusión, se muestran a lo largo de la sección 4-4 (resultados y discusión).

4.3.2 Reactivos empleados.

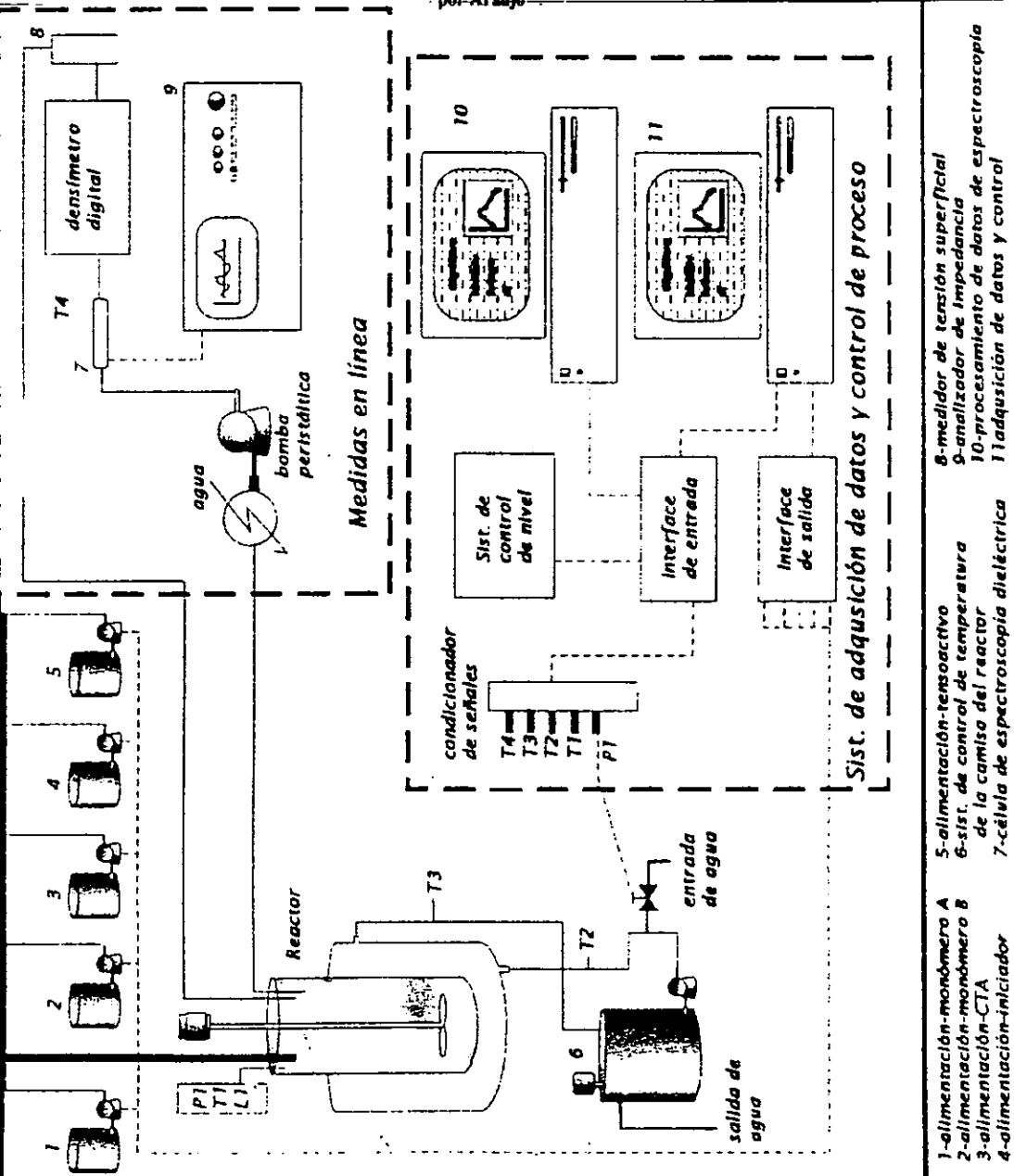
Las características de los reactivos empleados en los experimentos se mencionan a continuación:

- El iniciador fue persulfato de amonio al 98 % de pureza.
- Se utilizó dodecil sulfato de sodio como tensoactivo también al 98 % de pureza.
- Se empleó agua desionizada como medio continuo.
- Los monómeros empleados, así como los reactivos ya mencionados, fueron de calidad Aldrich™.

4.3.3 Técnica de reacción empleada.

En la figura 4-4 se muestra el arreglo experimental empleado por Araujo²².

Figura 4-4: Reactor de polimerización en emulsión a alta presión. Arreglo experimental empleado por Araujo²²



- 1-alimentación-monomero A
- 2-alimentación-monomero B
- 3-alimentación-CTA
- 4-alimentación-iniciador
- 5-alimentación-tensioactivo
- 6-sist. de control de temperatura de la camisa del reactor
- 7-célula de espectroscopia dieléctrica
- 8-medidor de tensión superficial
- 9-analizador de impedancia
- 10-procesamiento de datos de espectroscopia
- 11-adquisición de datos y control

4. Polimerización en emulsión

Para llevar a cabo los experimentos, Araujo²² utilizó un reactor de polimerización de 2.4 litros de acero inoxidable 304 con agitador magnético con un rango de velocidad de 0 a 1000 revoluciones por minuto. El reactor contaba con un sistema de control de temperatura con una tolerancia de ± 0.5 °C. La presión de operación máxima de diseño del reactor fue de 1000 psi, por seguridad se instaló un disco de ruptura y una válvula de alivio. Todas las polimerizaciones fueron hechas a la presión de vapor del sistema. El equipo poseía una consola donde se podía recabar las temperaturas de entrada y salida, así como la presión del reactor.

Todas las reacciones se hicieron en lotes. Después de limpiar y esterilizar el reactor, se mezclaban el agua y el tensoactivo dentro de éste. Posteriormente se alimentaban los monómeros. El reactor se sellaba y se burbujeaba un flujo de nitrógeno en la mezcla de reacción durante el tiempo que ésta durara, esto con el fin de eliminar el oxígeno presente en el sistema y evitar reacciones indeseables. En el siguiente paso se iniciaba el calentamiento hasta la temperatura deseada. Por último se alimentaba una solución acuosa del iniciador y a partir de ese instante se consideraba que la reacción daba inicio. Las muestras eran colectadas a diferentes intervalos de tiempo y posteriormente analizadas.

Las muestras fueron colectadas por medio de una válvula instalada en el fondo del reactor. En la tabla 4-4 se mencionan los análisis practicados a cada una de ellas.

Análisis	Técnica y/o equipo
Conversión másica	Gravimetría
Diámetro promedio de partículas	Dispersión dinámica de luz (B102-D Malvern 4700)
Composición del polímero	Espectrografía de resonancia magnética nuclear
Temperatura de transición vítrea	Calorímetro de barrido diferencial DSC (Netzsch DSC200)
	Analizador mecánico dinámico DMA
Peso molecular	GPC (Waters 150-C ALC/GPC)
Reología del látex	Reómetro (Bohlin CS)

Tabla 4-4: Análisis efectuados a las muestras experimentales.

Para el estudio de la polimerización en emulsión se emplearon solamente los análisis de Araujo²² referentes al estudio del diámetro de partícula, del cual se generaron gráficas de tamaño de partícula en función de la conversión, y del estudio de rapidez de polimerización del cual se obtuvieron curvas de la conversión en función del tiempo; para el resto de las variables de respuesta no se dispuso de lotes experimentales completos. En el trabajo original de Araujo²² se encuentra información más a detalle acerca del desarrollo experimental, así como del resto de los estudios cinéticos realizados.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSION

Con el apoyo de POLYRED se realizaron las simulaciones pertinentes para poder compararlas con los datos experimentales y de esta manera dar validez al modelo matemático.

Para poder llevar a cabo las simulaciones fue necesario proporcionar al programa una serie de parámetros y constantes del sistema en estudio, así como las condiciones experimentales de éste. Algunas de las constantes y parámetros requeridos por el modelo aún no se encuentran reportados en la literatura, por lo que fue necesario realizar un ajuste de los mismos, y de esta manera corroborar que el modelo puede predecir la evidencia experimental. El resto de los datos requeridos para la simulación se tomaron directamente de la literatura, tratando de recabar la mayor cantidad de información para minimizar el número de parámetros de ajuste. En el apéndice 4-1 se muestran los valores y las condiciones de las constantes colectadas para cada sistema, así como la referencia bibliográfica.

A continuación se presentan los parámetros del modelo que fueron ajustados:

1. Los coeficientes de transferencia de masa para las distintas especies de radicales que entran a las micelas y a las partículas, k_{mmi} y k_{pmi} , respectivamente. En este trabajo se consideró que estos coeficientes tienen el mismo valor sin importar la fase ni el tipo de radical; por lo tanto se les designa como k_m .
2. Área de la micela que es ocupada por una molécula de tensoactivo, a_{em} .
3. Concentración micelar crítica, CMC .
4. Los coeficientes de difusión de los radicales monoméricos en la fase acuosa, D_{wi} , y en la fase de las partículas, D_{pi} . Se usó un coeficiente de difusión efectivo para ambas fases, el cual se representa por la ecuación (4-24), donde m_{di} es el coeficiente de partición entre las fases acuosa y partícula para el monómero i . Sin embargo se hace diferencia para cada especie de radical monomérico y por consiguiente se designan con el símbolo D_i .

$$(4-24) \quad \frac{D_{eff,i}}{3} = \frac{D_w D_p}{m_{di} D_p + 2D_w}$$

5. Los parámetros empíricos A_5 , A_6 y A_7 del modelo de efecto gel utilizado. Para esta serie de parámetros únicamente se ajustó A_5 y se fijó a un valor de 350 para A_7 ; A_6 se calcula a partir de A_5 y A_7 para mantener la continuidad del modelo, al arranque del efecto vitreo.
6. El radio micelar, rad^{mic} . (Este parámetro fue necesario ajustarlo únicamente en un sistema).

7. Los parámetros Γ_{∞} y b_s de la isoterma de adsorción de Langmuir para el tensoactivo. En realidad no hubo necesidad de ajustar estos parámetros, solamente se les asignó un valor de $3E-10 \text{ mol/dm}^2$ para Γ_{∞} , y, $2E3 \text{ dm}^3/\text{mol}$ para b_s ; dichos valores se mantuvieron constantes durante todo el análisis.

El uso de técnicas estadísticas rigurosas para la estimación de los parámetros no se pudo implementar debido a que la complejidad de las ecuaciones del modelo hacen sumamente difícil la convergencia de los algoritmos utilizados, y en los casos en que se obtuvo convergencia los resultados fueron pobres. Lo anterior se llevó a cabo utilizando el paquete GREG desarrollado por Stewart *et al.*²⁴.

Por el motivo anterior, el ajuste de parámetros se llevó a cabo mediante intuición física y apoyándose en el análisis de sensibilidad efectuado por López Barrón²³. En dicho análisis se movieron de manera sistemática los valores de los parámetros para obtener los efectos cualitativos en las variables de respuesta; las cuales se representaron por medio de curvas de conversión contra tiempo y de tamaño de partícula contra conversión. El objetivo principal de este análisis fue observar el efecto de los parámetros de ajuste sobre el perfil de las curvas. En la tabla 4-5 se resumen los efectos de los parámetros sobre las curvas de respuesta de proceso.

Parámetro	Efecto en la rapidez de polimerización	Efecto en el diámetro de partícula
k_m	Directamente proporcional	Inversamente proporcional
a_{em}	Directamente proporcional	Inversamente proporcional
CMC	Inversamente proporcional	Directamente proporcional
D_i	Inversamente proporcional	Inversamente proporcional
A_s	Inversamente proporcional	*
rad - mic	Inversamente proporcional	Directamente proporcional
Γ_{∞}	Inversamente proporcional *	Directamente proporcional *
b_s	Inversamente proporcional *	Directamente proporcional *

* Efecto poco significativo.

Tabla 4-5: Efectos de los parámetros de ajuste sobre las variables de respuesta.

En cada una de las siguientes secciones (4.4.1 a 4.4.4) se discute un poco sobre estudios previos realizados por otros autores para cada uno de los sistemas de copolimerización considerados en este capítulo y se muestra el diseño de experimentos que dio origen a la evidencia experimental de cada sistema. Además se ilustran los resultados de los parámetros ajustados para los cuatro sistemas de copolimerización; así como las gráficas que comparan la evidencia experimental con las predicciones hechas por el modelo matemático. Por último se realiza un breve análisis de la relación de los parámetros ajustados con las variables físicas relevantes, tales como la temperatura y la composición inicial de monómeros en el sistema. En

las próximas figuras, los símbolos *sim. i* y *exp. i* significan las predicciones hechas por el modelo matemático para el experimento *i* y la serie de datos experimentales para el ensayo *i* de cada sistema, respectivamente.

4.4.1 Sistema Acrilato de butilo (BA) – Acetato de vinilo (VA).

En la tabla 4-6 se presenta el diseño experimental empleado en este sistema.

Exp.	Temp. (°C)	BA/VA (% mol/% mol)	Iniciador (mol/L H ₂ O)	Emulsificante (mol/L H ₂ O)	Monómero/Agua (g/g)
1	70	70/30	0.002	0.014	0.34
2	70	30/70	0.002	0.014	0.34
3	60	70/30	0.002	0.028	0.34
4	60	30/70	0.002	0.014	0.34
5	70	70/30	0.004	0.028	0.34
6	70	30/70	0.004	0.014	0.34
7	60	70/30	0.004	0.014	0.34
9	60	70/30	0.002	0.014	0.34
10	60	30/70	0.002	0.014	0.55
12	60	30/70	0.002	0.028	0.34
13	70	30/70	0.002	0.014	0.55

Tabla 4-6: Diseño experimental para el sistema acrilato de butilo/acetato de vinilo.

Guillot²⁵ estudió el sistema BA/VA y verificó que el número medio de radicales por partícula aumenta al aumentar la fracción molar de acrilato de butilo en la mezcla inicial de monómeros. En la gráfica de la figura 4-5 se observa que a mayor fracción molar de acrilato de butilo en mezcla inicial de monómeros, mayor es el número promedio de radicales por partícula; lo que concuerda con la observación de éste investigador. Esta gráfica la predijo el modelo matemático analizado en este capítulo para los experimentos 1 y 2 del diseño experimental del sistema BA/VA (Tabla 4-6).

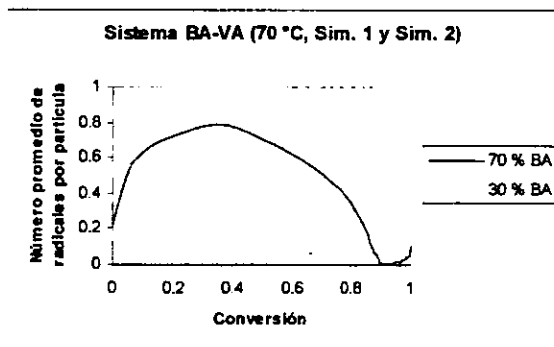


Figura 4-5: Gráfica de número de radicales promedio por partícula vs. conversión para las simulaciones 1 y 2 del sistema BA/VA

4. Polimerización en emulsión

Guillot²⁵ también encontró que la curva de rapidez de polimerización en función del tiempo presenta dos picos, este hallazgo también fue reportado por Dubé y Penlidis²⁶. El primer pico representa la polimerización del acrilato de butilo con una fracción de acetato de vinilo y el segundo, representa la polimerización del acetato de vinilo restante. Eso se debe a las relaciones de reactividad del sistema, que favorecen el escenario de homopolimerización consecutiva. En la figura 4-6 se muestra la curva predicha por el modelo matemático para el experimento 1 del diseño experimental de este sistema, en la cual se pueden apreciar los dos picos del fenómeno mencionado.

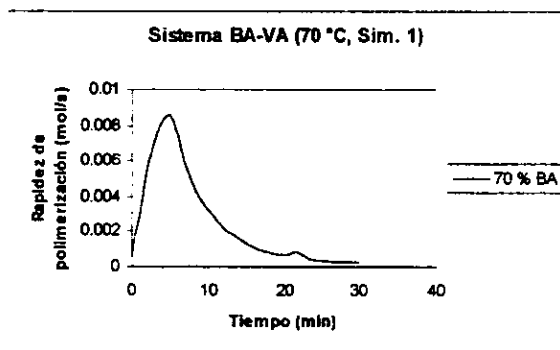


Figura 4-6: Gráfica de rapidez de polimerización vs. tiempo para la simulación 1 del sistema BA/VA

También Guillot²⁵ verificó a través de mediciones de temperatura de transición vítrea (T_g) que el proceso favorece la formación de partículas ricas de acrilato de butilo en el centro y ricas de acetato de vinilo en la orilla.

Gugliotta *et al.*²⁷ estudiaron un modelo del sistema BA/VA y verificaron la validez de las ecuaciones utilizadas para la predicción del equilibrio termodinámico de dos monómeros en varias fases.

Dubé y Penlidis²⁶ realizaron experimentos del sistema BA/VA y verificaron la existencia de los dos picos en la rapidez de polimerización, que se mencionó anteriormente. También Observaron grandes cantidades de material insoluble, debido a la formación de polímero de alto peso molecular y ramificado.

Para el análisis de este sistema, los ensayos del diseño experimental (tabla 4-6) se dividieron en cuatro categorías tomando como criterios una misma temperatura y una misma composición de monómeros.

4. Polimerización en emulsión

De los parámetros de ajuste mencionados al inicio de la sección 4-4, para el análisis del sistema BA-VA no fue necesario incluir los siguientes:

- El radio micelar, $rad-mic$, cuyo valor se mantuvo constante en todo el análisis de este sistema. Dicho valor fue de $8.5E-8$ dm.
- La concentración micelar crítica, CMC , cuyo valor fue de $8E-3$ gmo/L para todo el análisis del sistema.
- El parámetro empírico A_3 del modelo de efecto gel utilizado, ya que el par de monómeros de este sistema se asumió que no presentaban un efecto gel considerable.

En las tablas 4-7 a 4-10 se muestran los valores de los parámetros ajustados para cada categoría y en las figuras 4-7 a 4-14 se ilustra la evidencia experimental con las simulaciones del modelo.

Categoría 1: Temperatura de 70 °C y relación entre monómeros de 70/30 (BA/VA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 1	0.002	0.014	0.34
Exp. 5	0.004	0.028	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	4E-7	m/s
a_{em}	9.8E-18	dm ²
D_{Ba}	2E-12	dm ² /s
D_{Va}	9E-9	dm ² /s

Tabla 4-7: Parámetros ajustados para la categoría 1 del sistema BA/VA

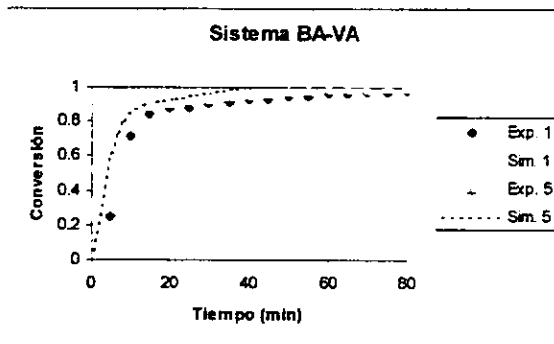


Figura 4-7: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 1 del sistema BA/VA

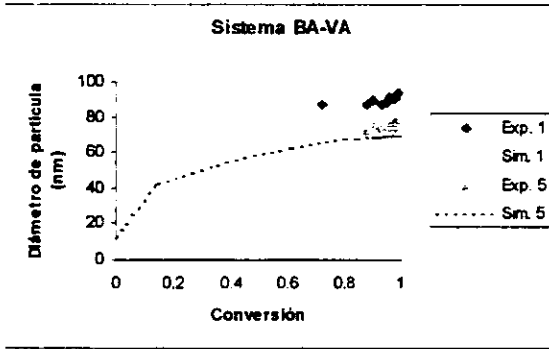


Figura 4-8: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 1 del sistema BA/VA

Categoría 2: Temperatura de 70 °C y relación entre monómeros de 30/70 (BA/VA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/B ₂ O (g/g)
Exp. 2	0.002	0.014	0.34
Exp. 6	0.004	0.014	0.34
Exp. 13	0.004	0.014	0.55

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	2E-6	m/s
a_{em}	6.5E-18	dm ²
D_{BA}	5E-14	dm ² /s
D_{VA}	5.6E-10	dm ² /s

Tabla 4-8: Parámetros ajustados para la categoría 2 del sistema BA/VA

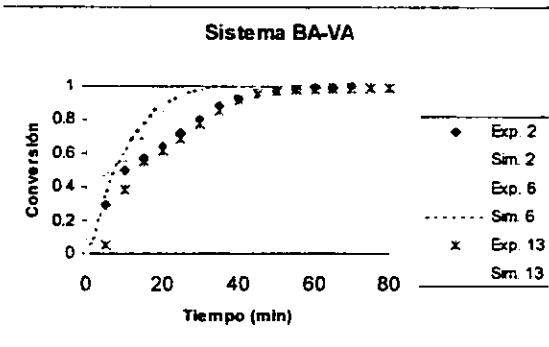


Figura 4-9: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 2 del sistema BA/VA

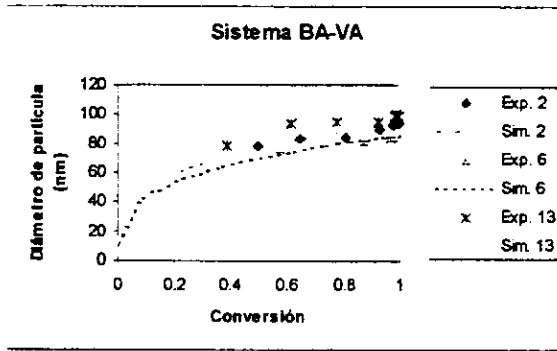


Figura 4-10: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 2 del sistema BA/VA

Categoría 3: Temperatura de 60 °C y relación entre monómeros de 70/30 (BA/VA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 3	0.002	0.028	0.34
Exp. 7	0.004	0.014	0.34
Exp. 9	0.002	0.014	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	1.8E-7	m/s
a_{em}	1.5E-17	dm ²
D_{BA}	1E-11	dm ² /s
D_{VA}	6E-9	dm ² /s

Tabla 4-9: Parámetros ajustados para la categoría 3 del sistema BA/VA

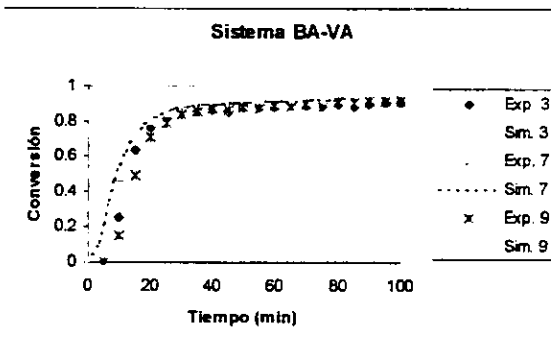


Figura 4-11: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 3 del sistema BA/VA

4. Polimerización en emulsión

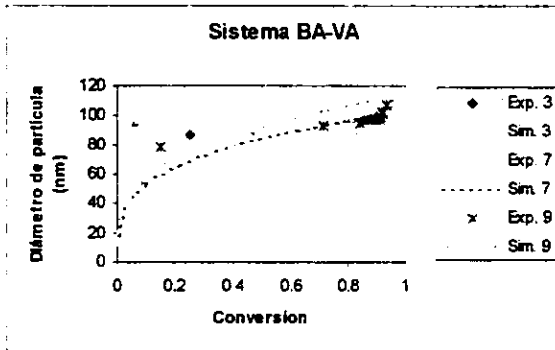


Figura 4-12: Gráfica de diámetro de partícula vs conversión para la categoría 3 del sistema BA/VA

Categoría 4: Temperatura de 60 °C y relación entre monómeros de 30/70 (BA/VA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 3	0.002	0.014	0.34
Exp. 7	0.002	0.014	0.55
Exp. 9	0.002	0.028	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	5E-6	m/s
a_{em}	2.5E-18	dm ²
D_{BA}	2E-9	dm ² /s
D_{VA}	1.2E-9	dm ² /s

Tabla 4-10: Parámetros ajustados para la categoría 4 del sistema BA/VA

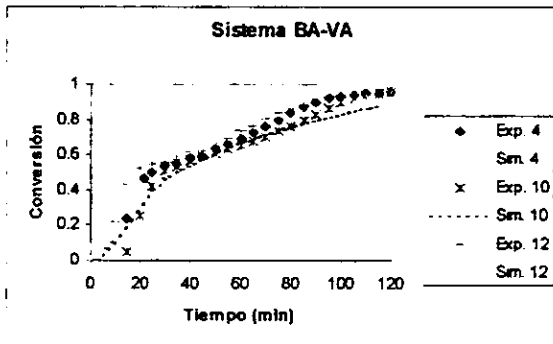


Figura 4-13: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 4 del sistema BA/VA

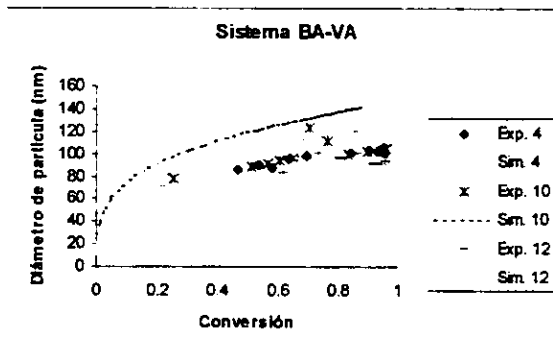


Figura 4-14: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 4 del sistema BA/VA

Para el ajuste de los parámetros de este sistema se observaron las siguientes características:

- Los coeficientes de transferencia de masa para las distintas especies de radicales que entran a las micelas y a las partículas verifican un incremento cuando es mayor el contenido de acetato de vinilo.
- El área de la micela que es ocupada por una molécula de tensoactivo se incrementa con el incremento de acrilato de butilo.
- No se observó una tendencia definitiva en los coeficientes de difusión.

Debido a la gran diferencia entre las relaciones de reactividad de los monómeros de este sistema ($r_{BA}=6.35$ y $r_{VA}=0.037$), las curvas de conversión contra tiempo muestran un consumo estable para el acrilato de butilo durante la primera etapa; en este periodo la reacción se asemeja a la homopolimerización del acrilato de butilo. Después de que la mayoría del acrilato de butilo se consumió, el acetato de vinilo comienza a reaccionar y la rapidez global de la reacción decrece notablemente, como lo enfatizó Guillot²⁵. Este efecto se muestra en la figura 4-6, donde el primer pico, que es el mayor, se debe a que r_{BA} es mucho mayor que r_{VA} ; mientras que el segundo pico, que es mucho menor, se debe a la polimerización del acetato de vinilo restante en el sistema. Este efecto también se puede apreciar en la figura 4-11 en la cual, después del 80 % de conversión, la rapidez de polimerización se aproxima a cero.

Para este par de monómeros no se utilizó el modelo de efecto gel, sin embargo parece que existe evidencia de éste en los experimentos 4, 10 y 12. La figura 4-13 muestra un comportamiento más complejo y por lo tanto la predicción del modelo no es tan buena. En este caso, después de que la mayoría del acrilato de butilo se ha consumido (40 % de conversión aproximadamente), la rapidez de la reacción decrece a un valor menor que el predicho por el

modelo, especialmente para los experimentos 4 y 12, pero en la última etapa de la reacción la evidencia experimental apunta a la presencia de un ligero efecto gel, ya que la rapidez de la misma se incrementa un poco.

4.4.2 Sistema Metacrilato de metilo (MMA) – Acetato de vinilo (VA).

En la tabla 4-11 se presenta el diseño experimental empleado en este sistema.

Exp.	Temp. (°C)	MMA/VA (%mol/%mol)	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/L H ₂ O)	Monómero/Agua (g/g)
1	70	30/70	0.002	0.014	0.34
2	70	70/30	0.002	0.014	0.34
4	60	70/30	0.002	0.014	0.34
6	70	70/30	0.004	0.014	0.34
7	60	30/70	0.004	0.014	0.34
8	60	70/30	0.004	0.028	0.34
9	60	30/70	0.002	0.014	0.34
11	60	30/70	0.002	0.028	0.55
12	60	70/30	0.002	0.028	0.34
13	70	70/30	0.002	0.014	0.55

Tabla 4-11: Diseño experimental para el sistema metacrilato de metilo/acetato de vinilo

Este sistema es muy interesante debido a las dos zonas de homopolimerización consecutiva que presenta en las curvas de conversión vs. tiempo. Este sistema ha sido estudiado en el área de control de composición de copolímero (Canegallo *et al.*²⁶; Saldívar *et al.*²⁶). En esos trabajos se estudiaron sistemas semi continuos, donde la composición del copolímero fue controlada por una alimentación de metacrilato de metilo, conocido como el monómero crítico. Dubé y Penlidis²⁶ realizaron algunos experimentos con este sistema con el objeto de obtener datos para la terpolimerización (copolymerización en la que se involucran tres monómeros) de metacrilato de metilo-acrilato de butilo-acetato de vinilo.

Para el análisis de este sistema, los ensayos del diseño experimental (tabla 4-11) se dividieron en cuatro categorías tomando como criterios una misma temperatura y una misma composición de monómeros. Para cada categoría se ajustaron los parámetros mencionados al inicio de la sección 4-4.

En las tablas 4-12 a 4-15 se muestran los valores de los parámetros ajustados para cada categoría y las figuras 4-15 a 4-22 se compara la evidencia experimental con las simulaciones del modelo.

4. Polimerización en emulsión.

Categoría 1: Temperatura de 70 °C y relación entre monómeros de 30/70 (MMA/VA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 1	0.002	0.014	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	7E-5	m/s
a_{em}	1.6E-18	dm ²
CMC	8E-3	mol/dm ³
D_{MMA}	2E-11	dm ² /s
D_{VA}	2E-11	dm ² /s
A_s	4.9E-2	dm ³
rad - mic	8.5E-8	dm

Tabla 4-12: Parámetros ajustados para la categoría 1 del sistema MMA/VA

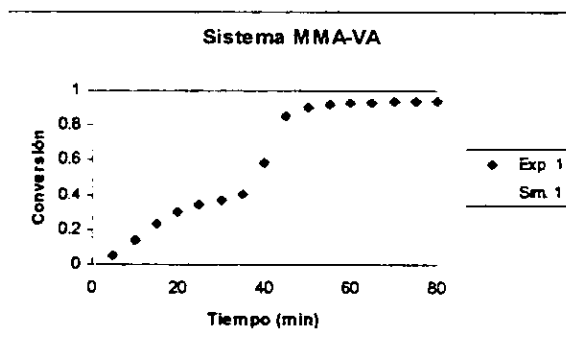


Figura 4-15: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 1 del sistema MMA/VA

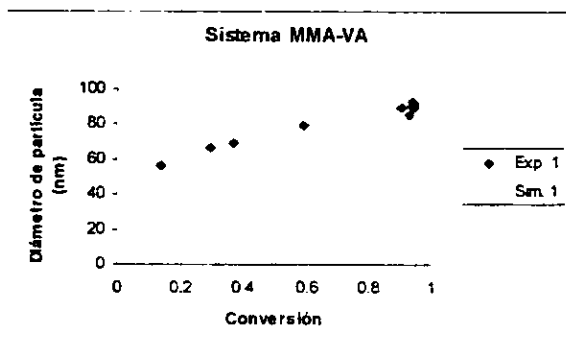


Figura 4-16: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 1 del sistema MMA/VA

4. Polimerización en emulsión.

Categoría 2: Temperatura de 70 °C y relación entre monómeros de 70/30 (MMA/VA)

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero H ₂ O (g/g)
Exp. 2	0.002	0.014	0.54
Exp. 6	0.004	0.014	0.54
Exp. 13	0.002	0.014	0.55

Parámetro	Valor	Unidades
k_p	5.8E-5	m/s
a_{em}	1.3E-17	dm ⁻²
CMC	8E-3	mol/dm ³
D_{MMA}	2E-11	dm ² /s
D_{VA}	2E-11	dm ² /s
A_p	2.2E-2	dm ³
rad - mic	8.5E-8	dm

Tabla 4-13: Parámetros ajustados para la categoría 2 del sistema MMA/VA

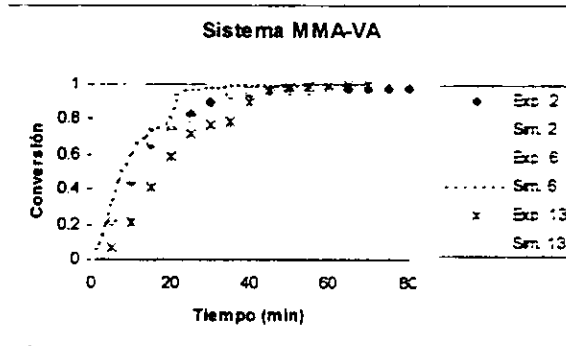


Figura 4-17: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 2 del sistema MMA/VA

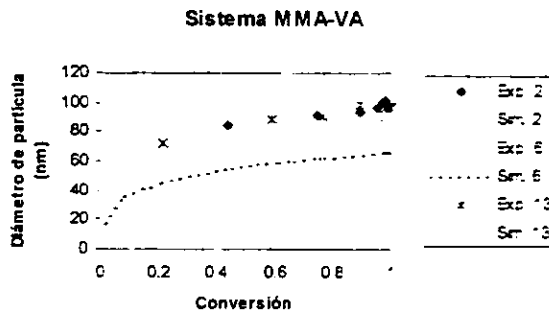


Figura 4-18: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 2 del sistema MMA/VA

Categoría 3: Temperatura de 60 °C y relación entre monómeros de 30/70 (MMA/VA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 7	0.004	0.014	0.34
Exp. 9	0.002	0.014	0.34
Exp. 11	0.002	0.028	0.55

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	8E-7	m/s
a_{em}	1.4E-18	dm ²
CMC	8E-4	mol/dm ³
D_{MMA}	4.5E-11	dm ² /s
D_{VA}	4.5E-11	dm ² /s
A_3	1.5E-3	dm ³
rad - mic	8.5E-8	dm

Tabla 4-14: Parámetros ajustados para la categoría 3 del sistema MMA/VA

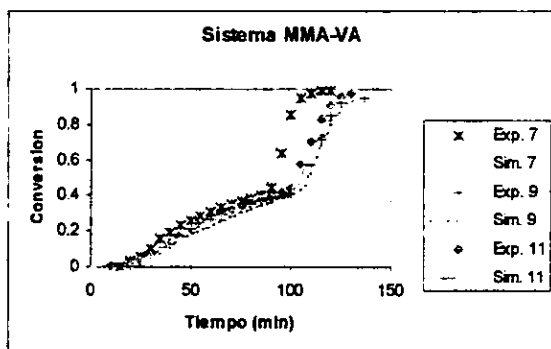


Figura 4-19: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 3 del sistema MMA/VA

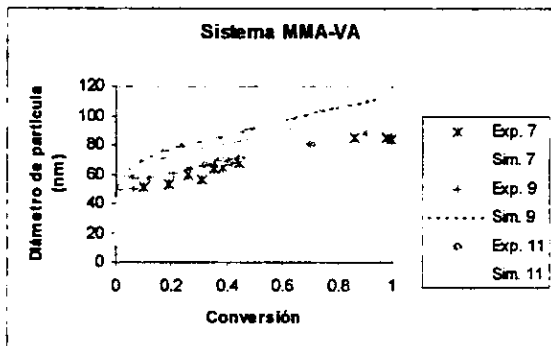


Figura 4-20: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 3 del sistema MMA/VA

Categoría 4: Temperatura de 80 °C y relación entre monómeros de 70/30 (MMA/VA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 4	0.002	0.014	0.34
Exp. 8	0.004	0.028	0.34
Exp. 12	0.002	0.028	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	9E-7	m/s
a_{em}	2E-18	dm ²
CMC	2E-4	mol/dm ³
D_{MMA}	1.5E-11	dm ² /s
D_{VA}	1.5E-11	dm ² /s
A_3	1.5E-2	dm ³
rad - mic	3.5E-8	dm

Tabla 4-15: Parámetros ajustados para la categoría 4 del sistema MMA/VA

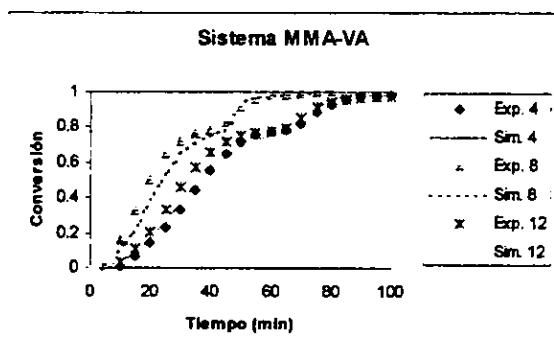


Figura 4-21: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 4 del sistema MMA/VA

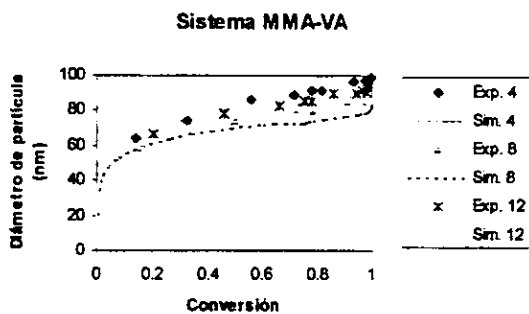


Figura 4-22: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 4 del sistema MMA/VA

4. Polimerización en emulsión.

Una de las características que hace muy interesante este sistema, es la presencia de las dos regiones bien definidas en las curvas de conversión contra tiempo. Estas regiones se pueden observar en la figuras 4-15, 4-17, 4-19 y 4-21, las cuales han sido reportadas y discutidas por Dube *et al.*²⁶ y por Saldivar *et al.*²⁹. La razón de este comportamiento es la gran diferencia entre las relaciones de reactividad entre los monómeros del sistema³⁰ ($r_{MMA}=26$ y $r_{VA}=0.03$).

Este sistema fue el más complicado de modelar. Debido a dificultades en predecir el efecto del emulsificante, se requirió el uso del radio de la micela y la concentración micelar crítica como parámetros de ajuste. Se observaron las siguientes tendencias y observaciones:

- Los coeficientes de transferencia de masa para las distintas especies de radicales que entran a las micelas y a las partículas se incrementan con la temperatura.
- El área de la micela que es ocupada por una molécula de tensoactivo se incrementa con la temperatura y con la cantidad de metacrilato de metilo.
- El parámetro empírico A_g del modelo de efecto gel utilizado aumenta con la temperatura.
- La concentración micelar crítica del emulsificante se incrementa con la temperatura.
- Los coeficientes de difusión se incrementan con la temperatura para un bajo contenido de acetato de vinilo y decrecen con la temperatura para un alto contenido de acetato de vinilo.

Una posible explicación para el último punto es que los copolímeros ricos en acetato de vinilo producen un gel significativo (alrededor de 30 a 40 %). A altos contenidos de acetato de vinilo y altas temperatura se favorecerá la formación de gel, lo cual dificultará la difusión de los radicales.

La dependencia de la concentración micelar crítica con la temperatura ha sido reportada como un comportamiento complejo³¹, mostrando en algunos casos un máximo en la curva de temperatura vs. concentración micelar crítica; por lo tanto la tendencia observada para este parámetro podría ser correcta si nos encontramos en el lado izquierdo de la curva (lado ascendente), aunque sería muy ambicioso tomar como válida esta afirmación.

Es pertinente apuntar que la cinética de copolimerización de metacrilato de metilo con acetato de vinilo, aun en polimerizaciones en masa, todavía no está bien comprendida y en general fue difícil estimar con precisión los parámetros debido a las interacciones entre todos los efectos (posibles parámetros correlacionados). La complejidad de este sistema se debe a las complicaciones simultáneas que se presentan en la etapa de propagación (posible efecto penúltimo³², el cual apunta que la reactividad de una cadena en crecimiento es afectada por el tipo de especie que precede al radical vivo propagándose) y en la etapa de terminación (efecto gel³³ o de autoaceleración). La dificultad para el ajuste de los parámetros se hace evidente en las

4. Polimerización en emulsión.

curvas de conversión contra tiempo para los experimentos 6 y 12 (figuras 4-17 y 4-21, respectivamente). El modelo predice un comportamiento cualitativamente correcto, sin embargo a nivel cuantitativo el modelo arroja velocidades de reacción mayores a la de los datos experimentales en la segunda región de las curvas. Otra desviación del modelo con respecto a los datos experimentales se exhibe en las curvas de tamaño de partícula contra conversión para los experimentos 2, 6 y 13 y para los experimentos 7, 9 y 11 (figuras 4-18 y 4-20, respectivamente). De nuevo, la tendencia es correctamente predicha por el modelo, pero cuantitativamente existen desviaciones de alrededor del 20 % en ambas curvas.

4.4.3 Sistema Metacrilato de metilo (MMA) – Acrilato de butilo (BA)

En la tabla 4-16 se presenta el diseño experimental empleado en este sistema.

Exp.	Temp. (°C)	MMA/BA (%mol/%mol)	Iniciador (mol/L.H ₂ O)	Emulsificante (mol/L H ₂ O)	Monómero/Agua (g/g)
1	70	30/70	0.002	0.014	0.34
2	70	70/30	0.002	0.014	0.34
4	60	70/30	0.002	0.014	0.34
5	70	30/70	0.004	0.028	0.34
6	70	70/30	0.004	0.014	0.34
7	60	30/70	0.004	0.014	0.34
8	60	70/30	0.004	0.028	0.34
9	60	30/70	0.002	0.014	0.34
12	60	70/30	0.002	0.028	0.34
13	70	70/30	0.002	0.014	0.55

Tabla 4-16: Diseño experimental para el sistema metacrilato de metilo/acrilato de butilo

La copolimerización del metacrilato de metilo y el acrilato de butilo es un sistema importante, principalmente porque se trata de un par de monómeros muy utilizados en terpolimerización (copolimerización en la que intervienen tres monómeros diferentes) en emulsión con estireno o acetato de vinilo como monómeros principales²². Sin embargo, son pocos los estudios sobre este sistema en el área de copolimerización en emulsión. A continuación se describen algunos detalles.

Emile *et al.*³⁴ estudiaron la copolimerización del sistema MMA-BA en emulsión a 50 °C. Se observó en los experimentos que la fracción molar del acrilato de butilo en la fase monomérica crece con la conversión debido a la polimerización en fase acuosa del metacrilato de metilo, esto ocurre a conversiones inferiores al 30 %. En la figura 4-23 se muestra la curva predicha por el modelo matemático para el ensayo 1 (70 °C) del diseño experimental para este sistema (tabla 4-16); se puede apreciar la tendencia del fenómeno descrito.

4. Polimerización en emulsión.

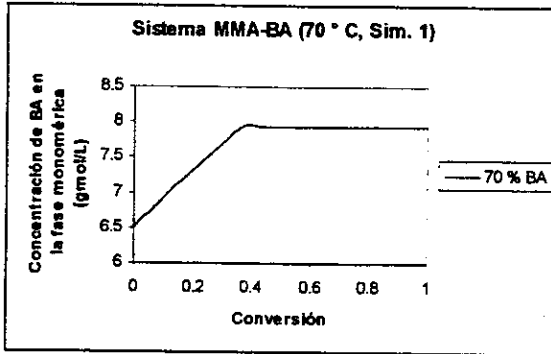


Figura 4-23: Gráfica de concentración de BA en la fase monomérica vs. conversión para la simulación 1 del sistema MMA/BA

Dubé y Penlidis²⁶ estudiaron la copolimerización de MMA-BA a 60 °C. Se verificó que la fracción molar del metacrilato de metilo en la fase monomérica disminuye con la conversión y que además hay una clara evidencia del efecto gel.

Para el análisis de este sistema, los ensayos del diseño experimental (tabla 4-16) se dividieron en cuatro categorías tomando como criterios una misma temperatura y una misma composición de monómeros

De los parámetros de ajuste mencionados al inicio de la sección 4-4, para el análisis del sistema MMA-BA no fue necesario incluir los siguientes:

- El radio micelar, $rad - mic$, cuyo valor se mantuvo constante en todo el análisis de este sistema. Dicho valor fue de $8.5E-8$ dm.
- La concentración micelar crítica, CMC , cuyo valor fue de $8E-3$ g/mol/L para todo el análisis del sistema.

En las tablas 4-17 a 4-20 se muestran los valores de los parámetros ajustados para cada categoría y las figuras 4-24 a 4-31 se ilustra la evidencia experimental con las simulaciones del modelo.

Categoría 1: Temperatura de 70 °C y relación entre monómeros de 30/70 (MMA/BA).

	Iniciador (mol/L.H ₂ O)	Emulsificante (mol/L.H ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 1	0.002	0.014	0.34
Exp. 5	0.004	0.028	0.34

4. Polimerización en emulsión.

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	7E-6	m/s
α_{em}	1.8E-18	dm ²
D_{MMA}	5E-12	dm ² /s
D_{BA}	5E-12	dm ² /s
A_2	3.5E-2	dm ³

Tabla 4-17: Parámetros ajustados para la categoría 1 del sistema MMA/BA

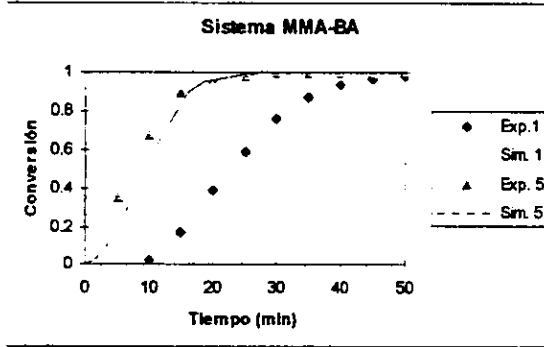


Figura 4-24: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 1 del sistema MMA/BA

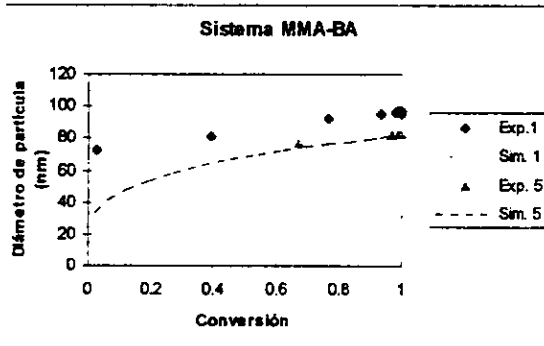


Figura 4-25: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 1 del sistema MMA/BA

Categoría 2: Temperatura de 70 °C y relación entre monómeros de 70/30 (MMA/BA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 2	0.002	0.014	0.34
Exp. 6	0.004	0.014	0.34
Exp. 13	0.002	0.014	0.55

4. Polimerización en emulsión.

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	5E-5	m/s
a_{em}	1E-17	dm ²
D_{MMA}	1E-14	dm ² /s
D_{BA}	1E-14	dm ² /s
A_2	1.5E-2	dm ³

Tabla 4-18: Parámetros ajustados para la categoría 2 del sistema MMA/BA

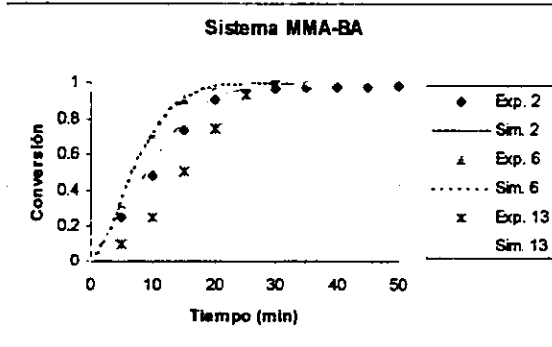


Figura 4-26: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 2 del sistema MMA/BA

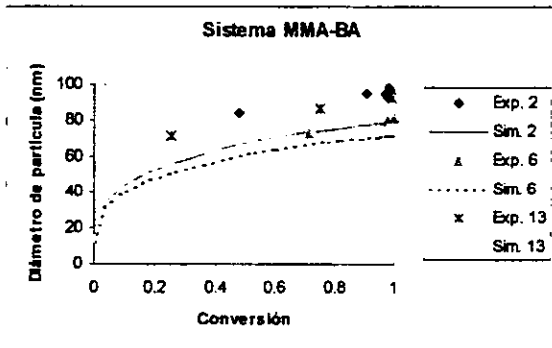


Figura 4-27: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 2 del sistema MMA/BA

Categoría 3: Temperatura de 60 °C y relación entre monómeros de 30/70 (MMA/BA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 7	0.004	0.014	0.34
Exp. 9	0.002	0.014	0.34

4. Polimerización en emulsión.

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	3.3E-7	m/s
a_{em}	2.9E-17	dm ²
D_{MMA}	1E-9	dm ² /s
D_{BA}	3E-11	dm ² /s
A_2	2.5E-2	dm ³

Tabla 4-19: Parámetros de ajustados para la categoría 3 del sistema MMA/BA

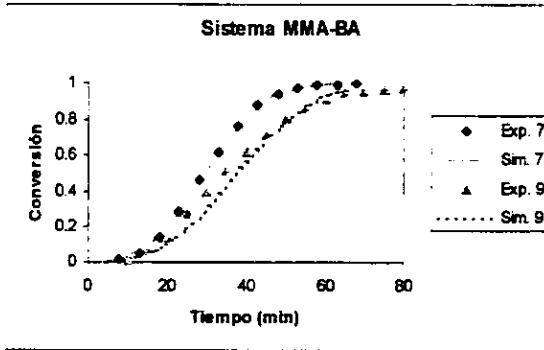


Figura 4-28: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 3 del sistema MMA/BA

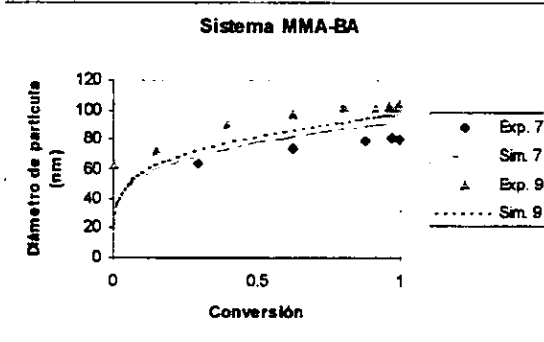


Figura 4-29: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 3 del sistema MMA/BA

Categoría 4: Temperatura de 60 °C y relación entre monómeros de 70/30 (MMA/BA).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 4	0.002	0.014	0.34
Exp. 8	0.004	0.028	0.34
Exp. 12	0.002	0.028	0.34

4. Polimerización en emulsión.

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	4.6E-7	m/s
a_{em}	1.8E-17	dm ²
D_{MMA}	1E-10	dm ² /s
D_{BA}	2E-13	dm ² /s
A_s	1E-2	dm ³

Tabla 4-20: Parámetros ajustados para la categoría 4 del sistema MMA/BA

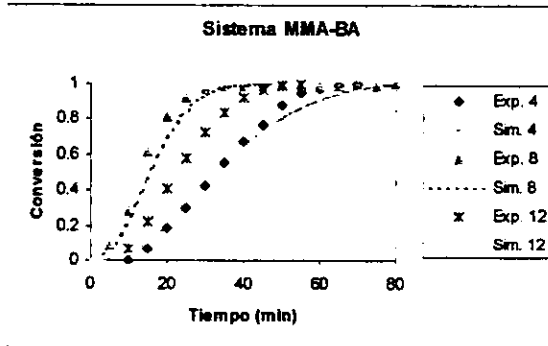


Figura 4-30: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 4 del sistema MMA/BA

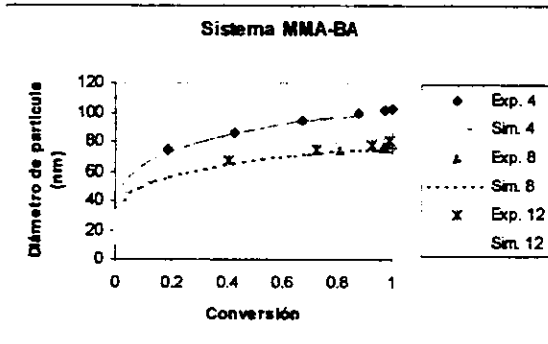


Figura 4-31: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 4 del sistema MMA/BA

De los resultados obtenidos del ajuste de los parámetros se observa que los coeficientes de difusión decrecen con un incremento en la temperatura y muestran el mismo comportamiento con un incremento en la cantidad de metacrilato de metilo. El decremento de los coeficientes de difusión con el incremento de la temperatura se observó únicamente para los sistemas que contenían acrilato de butilo (referirse también a la discusión del sistema acrilato de butilo – acetato de vinilo, sección 4.4.1). Una posible explicación para este fenómeno es la promoción de

4. Polimerización en emulsión.

la formación de gel debido a las reacciones de transferencia de cadena al polímero causadas por la presencia de acrilato de butilo^{35,36}, además de que éstas reacciones también se favorecen con el incremento de la temperatura². Altos contenidos de gel dificultan la difusión, haciendo que los coeficientes de difusión decrezcan. Esta hipótesis se sustenta en el hecho que los sistemas que contenían acrilato de butilo, fueron los sistemas con mayor contenido de gel, de acuerdo a los resultados experimentales reportados por Araujo²².

En otro análisis, para temperatura constante, se presentaron valores menores de los coeficientes de difusión en los experimentos que tenían mayor cantidad de metacrilato de metilo, lo cual puede ser una consecuencia del gran efecto gel que presenta el metacrilato de metilo.

Con respecto al parámetro empírico A_3 del modelo de efecto gel utilizado, a la temperatura más alta y al más alto contenido de acrilato de butilo se presentó el mayor valor. Este parámetro representa un valor crítico para el volumen libre del medio de reacción en las partículas; por debajo de este valor de volumen libre, las limitaciones difusionales llegan a ser el factor controlante para la propagación. Valores pequeños de A_3 significa que las limitaciones difusionales para la propagación son mayores a bajas conversiones. La dependencia de A_3 con la temperatura se puede explicar usando argumentos similares a los de la explicación de los coeficientes de difusión.

4.4.4 Sistema Metacrilato de metilo (MMA) – Butadieno (BD).

En la tabla 4-21 se presenta el diseño experimental empleado en este sistema.

Exp.	Temp. (°C)	MMA/BD (%mol/%mol)	Iniciador (mol/L H ₂ O)	Emulsificante (mol/L H ₂ O)	Monómero/Agua (g/g)
1	70	30/70	0.002	0.014	0.34
2	70	70/30	0.002	0.014	0.34
5	70	30/70	0.004	0.028	0.34
6	70	70/30	0.004	0.014	0.34
9	60	30/70	0.002	0.014	0.34
14	70	70/30	0.004	0.028	0.34
15	70	30/70	0.002	0.028	0.34
16	80	30/70	0.002	0.014	0.34
17	80	70/30	0.002	0.014	0.34
18	80	70/30	0.002	0.028	0.34

Tabla 4-21: Diseño experimental para el sistema metacrilato de metilo/butadieno

El copolímero de metacrilato de metilo con butadieno es un producto que no ha sido suficientemente estudiado en el área de polimerización en emulsión. La mayor parte de las referencias bibliográficas son patentes industriales.

4. Polimerización en emulsión.

Para el análisis de este sistema, los ensayos del diseño experimental (tabla 4-21) se dividieron en cinco categorías tomando como criterios una misma temperatura y una misma composición de monómeros.

De los parámetros de ajuste mencionados al inicio de la sección 4-4, para el análisis del sistema MMA-BD no fue necesario ajustar el radio micelar, $rad - mic$, el cual mantuvo un valor constante e igual a $8.5E-8$ dm.

En las tablas 4-22 a 4-26 se muestran los valores de los parámetros ajustados para cada categoría y las figuras 4-32 a 4-41 se ilustra la evidencia experimental con las simulaciones del modelo.

Categoría 1: Temperatura de 80 °C y relación entre monómeros de 30/70 (MMA/BD).

Exp.	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/B ₂ O (g/g)
Exp. 16	0.002	0.014	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	3.7E-6	m/s
a_{em}	4E-18	dm ²
CMC	8E-3	mol/L
D_{MMA}	9E-10	dm ² /s
D_{BD}	9E-10	dm ² /s
A_2	3.3E-2	L

Tabla 4-22: Parámetros ajustados para la categoría 1 del sistema MMA/BD

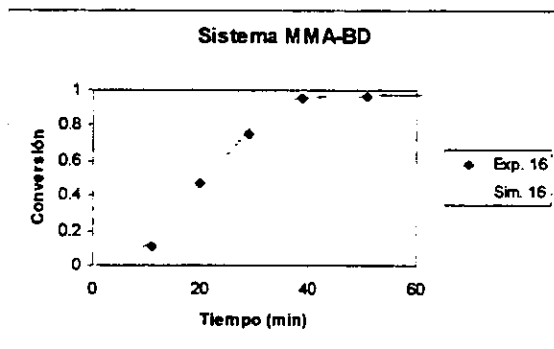


Figura 4-32: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 1 del sistema MMA/BD

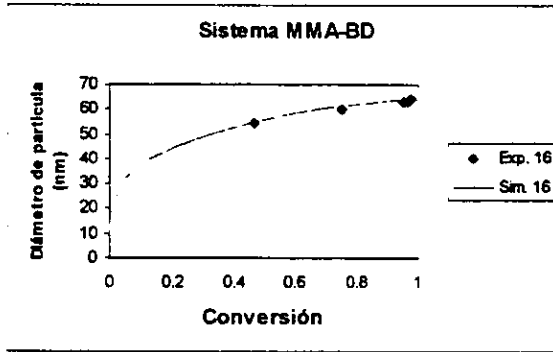


Figura 4-33: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 1 del sistema MMA/BD

Categoría 2: Temperatura de 80 °C y relación entre monómeros de 70/30 (MMA/BD).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 17	0.002	0.014	0.34
Exp. 18	0.002	0.028	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	8E-7	m/s
a_{em}	2E-18	dm ²
CMC	3E-3	mol/L
D_{MMA}	2E-9	dm ² /s
D_{BD}	2E-9	dm ² /s
A_3	5.2E-2	L

Tabla 4-23: Parámetros ajustados para la categoría 2 del sistema MMA/BD

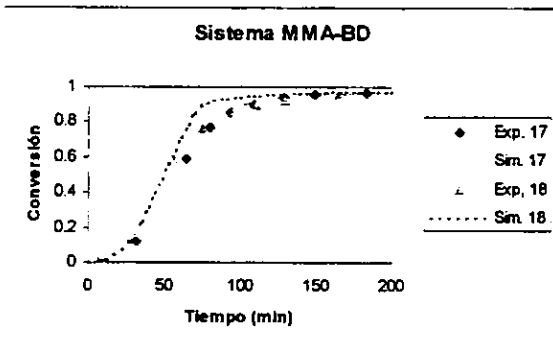


Figura 4-34: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 2 del sistema MMA/BD

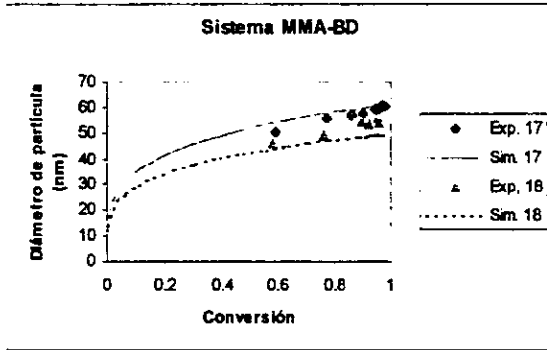


Figura 4-35: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 2 del sistema MMA/BD

Categoría 3: Temperatura de 70 °C y relación entre monómeros de 30/70 (MMA/BD).

	Iniciador (mol/LB ₂ O)	Emulsificante (mol/LB ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 1	0.002	0.014	0.34
Exp. 5	0.004	0.028	0.34
Exp. 15	0.002	0.028	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	4E-7	m/s
a_{em}	8E-18	dm ²
CMC	8E-4	mol/L
D_{MMA}	2E-11	dm ² /s
D_{BD}	2E-11	dm ² /s
A_s	1.5E-2	L

Tabla 4-24: Parámetros ajustados para la categoría 3 del sistema MMA/BD

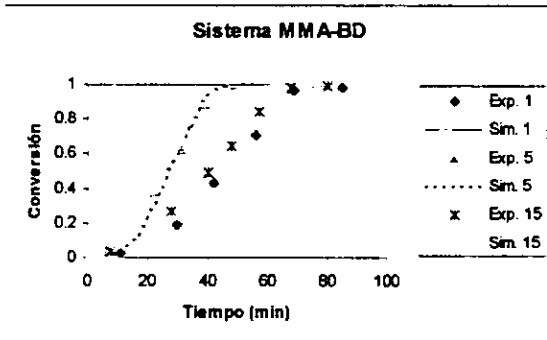


Figura 4-36: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 3 del sistema MMA/BD

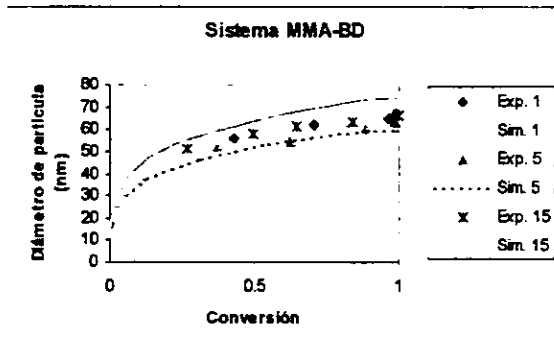


Figura 4-37: Gráfica de diámetro de partícula para la categoría 3 del sistema MMA/BD

Categoría 4: Temperatura de 70 °C y relación entre monómeros de 70/30 (MMA/BD).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 2	0.002	0.014	0.34
Exp. 6	0.004	0.014	0.34
Exp. 14	0.004	0.028	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	4.8E-7	m/s
a_{em}	2.5E-18	dm ²
CMC	3E-3	mol/L
D_{MMA}	9E-10	dm ² /s
D_{BD}	9E-09	dm ² /s
A_s	4E-2	L

Tabla 4-25: Parámetros ajustados para la categoría 4 del sistema MMA/BD

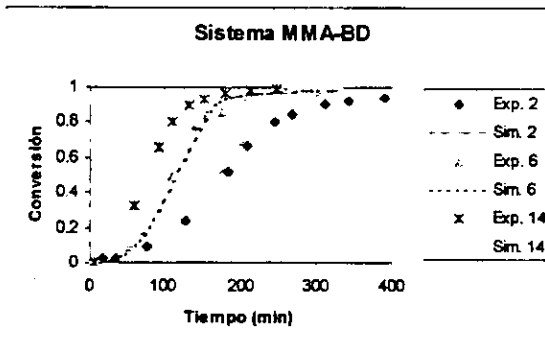


Figura 4-38: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 4 del sistema MMA/BD

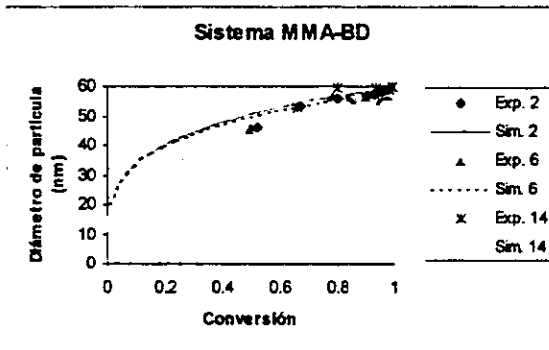


Figura 4-39: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 4 del sistema MMA/BD

Categoría 5: Temperatura de 60 °C y relación entre monómeros de 30/70 (MMA/BD).

	Iniciador (mol/LH ₂ O)	Emulsificante (mol/LH ₂ O)	Monómero/H ₂ O (g/g)
Exp. 9	0.002	0.014	0.34

Parámetro	Valor	Unidades
k_m	3.5E-7	m/s
a_{em}	2E-17	dm ²
CMC	8E-3	mol/L
D_{MMA}	4E-11	dm ² /s
D_{BD}	4E-11	dm ² /s
A_3	1.5E-2	L

Tabla 4-26: Parámetros ajustados para la categoría 5 del sistema MMA/BD

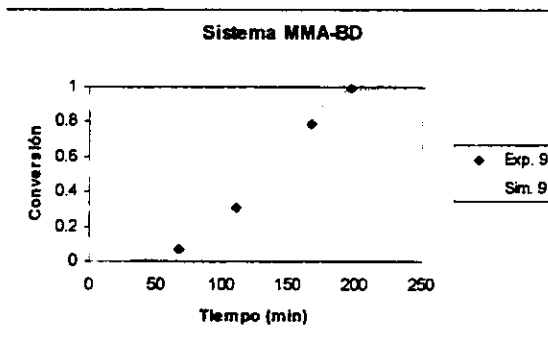


Figura 4-40: Gráfica de conversión vs. tiempo para la categoría 5 del sistema MMA/BD

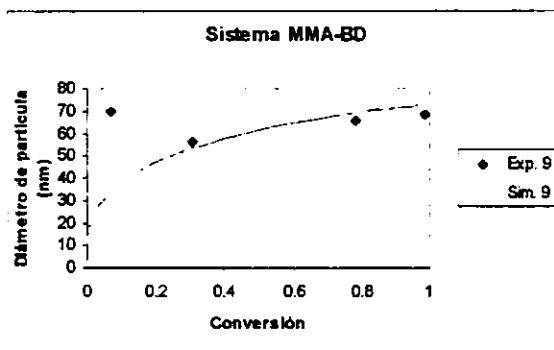


Figura 4-41: Gráfica de diámetro de partícula vs. conversión para la categoría 5 del sistema MMA/BD

Comparando las tablas de resultados de este sistema, se pueden hacer las siguientes generalizaciones:

- Los coeficientes de la rapidez de entrada de los radicales a las fases de monómero y de partículas se incrementa con la temperatura.
- El área superficial que ocupa una molécula de tensoactivo decrece con la temperatura y se incrementa con la cantidad de butadieno.
- El parámetro A_3 del modelo de efecto gel utilizado se incrementa con la temperatura.
- Los coeficientes de difusión incrementan su valor con el decremento de butadieno.

La temperatura tiene un efecto combinado en los coeficientes de difusión. Por un lado, las altas temperaturas favorecen directamente mayores difusividades; pero por otro, aceleran las reacciones de ramificación de butadieno, lo cual implica la formación de gel y por lo tanto se dificulta la difusión. Lo anterior explica porque los coeficientes de difusión no muestran una clara tendencia con la temperatura. En el caso de los sistemas que contienen acrilato de butilo se observa claramente que la difusión se dificulta a altas temperaturas de reacción, sin embargo vale la pena hacer notar que los copolímeros de butadieno muestran una presencia de gel en menor grado que los de acrilato de butilo de acuerdo a los resultados reportados por Araujo²².

Con respecto a las predicciones que hace el modelo de los datos experimentales, la evolución del diámetro de las partículas se describe de manera cualitativa; mientras que en los datos de conversión contra tiempo el modelo se comporta de manera aceptable.

4.5 CONCLUSIONES.

En esta sección se presentaron los resultados experimentales de conversión y de evolución de tamaño de partícula de cuatro sistemas de copolimerización en emulsión; tales resultados se trataron de correlacionar a través del modelo matemático seleccionado, siendo el principal objetivo, probar la validez del mismo.

Por primera vez se utilizó un modelo matemático para predecir datos experimentales de conversión y de tamaño de partícula, que cubren un amplio rango de condiciones, en las cuales se presentaron variantes en las concentraciones de iniciador y de tensoactivo, la relación entre monómero y agua, la composición de los monómeros y la temperatura. Debido a la gran complejidad de los sistemas de copolimerización en emulsión, se requirió ajustar los parámetros desconocidos o poco estudiados del modelo para obtener predicciones aceptables de la evidencia experimental.

La intención fue valorar el poder predictivo del modelo para aplicaciones prácticas, pero dada la complejidad y peculiaridades de los sistemas de copolimerización en emulsión, es claro que todavía no se logra un modelamiento totalmente predictivo para estos sistemas, especialmente debido a la falta de parámetros medidos independientemente.

En este trabajo trató de mostrar qué tan desarrollado está el modelamiento cuantitativo de los sistemas de copolimerización y se sacó a la luz la importancia de contar con medidas independientes de los parámetros ajustados para su comparación con los obtenidos aquí, para de esta manera determinar qué tan lejos se está de la realidad.

APENDICE 4-1: CONSTANTES FISICAS TOMADAS DE LA LITERATURA PARA LOS SISTEMAS DE COPOLIMERIZACION EN EMULSION.

A-4-1.1 Sistema acrilato de butilo-acetato de vinilo.

Símbolo	Parámetro (unidades)	Valor ^{ref}	Condiciones
ρ_{BA}	Densidad del acrilato de butilo (Kg/L)	0.894 ^A	25°C
ρ_{VA}	Densidad del acetato de vinilo (Kg/L)	0.932 ^A	20°C
k_{pBA}	Constante de propagación para el acrilato de butilo (L/mol s)	1237 ^B	
E_{pVA}	Energía de activación para la propagación del acetato de vinilo (cal/mol)	4480 ^B	
A_{pVA}	Constante de Arrhenius para la propagación del acetato de vinilo (L/mol s)	2E6 ^B	
r_{BA}	Relación de reactividad para el acrilato de butilo	6.35 ^B	
r_{VA}	Relación de reactividad para el acetato de vinilo	0.037 ^B	
k_{tBA}	Constante de terminación para el acrilato de butilo (L/mol s)	1.8E4 ^A	35°C
E_{tVA}	Energía de activación para la terminación del acetato de vinilo (cal/mol)	3200 ^B	
A_{tVA}	Constante de Arrhenius para la terminación del acetato de vinilo (L/mol s)	3.7E9 ^B	
E_{trBA}	Energía de activación para la transferencia al monómero del acrilato de butilo (cal/mol)	1.534E4	
A_{trBA}	Constante de Arrhenius para la transferencia al monómero del acrilato de butilo (L/mol s)	4.32E8	
E_{trVA}	Energía de activación para la transferencia al monómero del acetato de vinilo (cal/mol)	4480 ^C	
A_{trVA}	Constante de Arrhenius para la transferencia al monómero del acetato de vinilo (L/mol s)	455 ^C	

^A J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2^{da} ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.

^B J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3^{ra} ed., Wiley-Interscience, New York, 1989.

^C G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3^{ra} ed., Wiley-Interscience, New York, 1991.

4. Polimerización en emulsión

A-4-1.2 Sistema metacrilato de metilo-acetato de vinilo.

Símbolo	Parámetro (unidades)	Valor ^{ref.}	Condiciones
ρ_{MMA}	Densidad del metacrilato de metilo (Kg/L)	0.887/0.899 ^D	70°C/60°C
ρ_{VA}	Densidad del acetato de vinilo (Kg/L)	0.932 ^A	20°C
E_{pMMA}	Energía de activación para la propagación del metacrilato de metilo (cal/mol)	4352 ^D	
A_{pMMA}	Constante de Arrhenius para la propagación del metacrilato de metilo (L/mol s)	4.9E5 ^D	
E_{pVA}	Energía de activación para la propagación del acetato de vinilo (cal/mol)	4480 ^B	
A_{pVA}	Constante de Arrhenius para la propagación del acetato de vinilo (L/mol s)	2E6 ^B	
r_{MMA}	Relación de reactividad para el metacrilato de metilo	26 ^A	60°C
r_{VA}	Relación de reactividad para el acetato de vinilo	0.03 ^A	60°C
E_{tMMA}	Energía de activación para la terminación del metacrilato de metilo (cal/mol)	701 ^D	
A_{tMMA}	Constante de Arrhenius para la terminación del metacrilato de metilo (L/mol s)	9.8E7 ^D	
E_{tVA}	Energía de activación para la terminación del acetato de vinilo (cal/mol)	3200 ^B	
A_{tVA}	Constante de Arrhenius para la terminación del acetato de vinilo (L/mol s)	3.7E9 ^B	
E_{trMMA}	Energía de activación para la transferencia al monómero del metacrilato de metilo (cal/mol)	1.832E4 ^D	
A_{trMMA}	Constante de Arrhenius para la transferencia al monómero del metacrilato de metilo (L/mol s)	2.324E8 ^D	
E_{trVA}	Energía de activación para la transferencia al monómero del acetato de vinilo (cal/mol)	4480 ^B	
A_{trVA}	Constante de Arrhenius para la transferencia al monómero del acetato de vinilo (L/mol s)	455 ^B	

^A J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2^{da} ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.

^B J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3^{ra} ed., Wiley-Interscience, New York, 1989.

^D N. Tefera, G. Wieckert y K. R. Westertorp, 5th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, 131, p. 561 (1995).

A-4-1.3 Sistema metacrilato de metilo-acrilato de butilo.

Símbolo	Parámetro (unidades)	Valor ^{ref.}	Condiciones
ρ_{MMA}	Densidad del metacrilato de metilo (Kg/L)	0.887/0.899 ^D	70°C/60°C
ρ_{BA}	Densidad del acrilato de butilo (Kg/L)	0.894 ^A	25°C
E_{pMMA}	Energía de activación para la propagación del metacrilato de metilo (cal/mol)	4352 ^D	
A_{pMMA}	Constante de Arrhenius para la propagación del metacrilato de metilo (L/mol s)	4.9E5 ^D	
k_{pBA}	Constante de propagación para el acrilato de butilo (L/mol s)	1237 ^B	
r_{MMA}	Relación de reactividad para el metacrilato de metilo	1.88 ^A	60°C
r_{BA}	Relación de reactividad para el acrilato de butilo	0.43 ^A	60°C
E_{tMMA}	Energía de activación para la terminación del metacrilato de metilo (cal/mol)	701 ^D	
A_{tMMA}	Constante de Arrhenius para la terminación del metacrilato de metilo (L/mol s)	9.8E7 ^D	
k_{tBA}	Constante de terminación para el acrilato de butilo (L/mol s)	1.8E4 ^A	35°C
E_{trMMA}	Energía de activación para la transferencia al monómero del metacrilato de metilo (cal/mol)	1.832E4 ^D	
A_{trMMA}	Constante de Arrhenius para la transferencia al monómero del metacrilato de metilo (L/mol s)	2.324E8 ^D	
E_{trBA}	Energía de activación para la transferencia al monómero del acrilato de butilo (cal/mol)	1.534E4	
A_{trBA}	Constante de Arrhenius para la transferencia al monómero del acrilato de butilo (L/mol s)	4.32E8	

^A J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2^{da} ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.

^B J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3^{ra} ed., Wiley-Interscience, New York, 1989.

^D N. Tefera, G. Wieckert y K. R. Westertorp, 5th *International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, 131, p. 561 (1995).

4. Polimerización en emulsión

A-4-1.4 Sistema metacrilato de metilo-butadieno.

Símbolo	Parámetro (unidades)	Valor ^{ref.}	Condiciones
ρ_{MMA}	Densidad del metacrilato de metilo (Kg/L)	0.887/0.876 ^D	70°C/80°C
ρ_{BD}	Densidad del butadieno (Kg/L)	0.571/0.533 ^E	70°C/80°C
E_{pMMA}	Energía de activación para la propagación del metacrilato de metilo (cal/mol)	4352 ^D	
A_{pMMA}	Constante de Arrhenius para la propagación del metacrilato de metilo (L/mol s)	4.9E5 ^D	
E_{pBD}	Energía de activación para la propagación del butadieno (cal/mol)	9300 ^C	
A_{pBD}	Constante de Arrhenius para la propagación del butadieno (L/mol s)	1.2E8 ^C	
f_{MMA}	Relación de reactividad para el metacrilato de metilo	0.25 ^A	90°C
f_{BD}	Relación de reactividad para el butadieno	0.75 ^A	90°C
E_{tMMA}	Energía de activación para la terminación del metacrilato de metilo (cal/mol)	701 ^D	
A_{tMMA}	Constante de Arrhenius para la terminación del metacrilato de metilo (L/mol s)	9.8E7 ^D	
k_{tBD}	Constate de terminación para el butadieno (L/mol s)	1.26E6 ^F	
E_{trMMA}	Energía de activación para la transferencia al monómero del metacrilato de metilo (cal/mol)	1.832E4 ^D	
A_{trMMA}	Constante de Arrhenius para la transferencia al monómero del metacrilato de metilo (L/mol s)	2.324E8 ^D	
E_{trBD}	Energía de activación para la transferencia al monómero del butadieno (cal/mol)	9300 ^B	
A_{trBD}	Constante de Arrhenius para la transferencia al monómero del butadieno (L/mol s)	5.89E4 ^B	

^B J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3^{ra} ed., Wiley-Interscience, New York, 1989.

^C G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3^{ra} ed., Wiley-Interscience, New York, 1991.

^D N. Tefera, G. Wieckert y K. R. Westerterp, 5th *International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, 131, p. 561 (1995).

^E J. Perry, R. Chilton, *Chemical Engineers' Handbook*, 5^{ta} ed., McGraw Hill, New York, 1996.

^F E. Saldívar, O. Araujo, R. Guidici, C. R. López-Barrón, *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted for publication (1999).

NOTACION:

Símbolo	Descripción
<i>A</i>	Amstrong.
<i>A</i>	Constante empírica.
<i>A_i</i>	Constantes empíricas del modelo de efecto gel (autoaceleración de la reacción) utilizado.
<i>a_{em}</i>	Área superficial de la micela que es ocupada por una molécula de tensoactivo.
<i>A_s</i>	Área ocupada por una molécula de tensoactivo.
BA	Acrilato de butilo.
BD	Butadieno.
<i>b_s</i>	Parámetro empírico para la ecuación de una isoterma de Langmuir.
<i>cr</i>	Longitud crítica para la precipitación
<i>d</i>	Coefficiente de desorción pseudo-homogéneo para los radicales en una partícula.
<i>D</i>	Coefficiente de difusión.
<i>D_{eff,i}</i>	Coefficiente de difusión efectivo de los radicales monoméricos de tipo <i>i</i> para la fase acuosa y para la fase partícula.
<i>de_i</i>	Coefficiente de desorción para los radicales monoméricos de tipo <i>i</i> .
<i>d_i</i>	Número de dobles ligaduras terminales de las moléculas de polímero formado inactivo (polímero muerto) en una unidad monomérica <i>i</i> .
<i>D_i</i>	Coefficiente de difusión efectivo de los radicales monoméricos de tipo <i>i</i> para la fase acuosa y para la fase partícula.
<i>D_n^{l,b}(m,t)</i>	Cadenas de polímero formado inerte (polímero muerto) de longitud <i>l</i> e índice de ramificación <i>b</i> presentes en las partículas de polímero de masa <i>m</i> con <i>n</i> radicales al tiempo <i>t</i> .
<i>d_m</i>	Densidad del monómero.
<i>d_p</i>	Densidad del polímero.
<i>d_p</i>	Diámetro de partícula
<i>D_{mi}</i>	Coefficiente de difusión de los radicales monoméricos de tipo <i>i</i> en la fase acuosa.
<i>D_{pi}</i>	Coefficiente de difusión de los radicales monoméricos de tipo <i>i</i> en las partículas.
<i>f</i>	Condiciones en la alimentación (superíndice).
<i>f</i>	Eficiencia en la disociación del iniciador
<i>f_q</i>	Fración de partículas que contienen <i>q</i> radicales.
<i>F</i> o <i>F(m,t)dm</i>	Función de distribución que representa el número de partículas presentes por litro de agua que tienen una masa de polímero entre <i>m</i> y <i>m+dm</i> al tiempo <i>t</i> .
<i>G</i>	Radicales primario que pueden sufrir una reacción de mordida hacia atrás.
<i>g_i</i>	Frecuencia de generación de radicales monoméricos totales de tipo <i>i</i> .
<i>H</i>	Función de Heaviside.
<i>I</i>	Iniciador.
<i>[I]</i>	Concentración de iniciador en el sistema de reacción.
<i>k_{td-t}</i>	Constante cinética para las reacciones de polimerización por un doble enlace terminal.
<i>k_{b-t}</i>	Constante cinética para las reacciones de mordida hacia atrás en una transferencia de cadena intramolecular.
<i>k_{ti-t}</i>	Constante cinética para las reacciones de rompimiento después de una transferencia de cadena intramolecular.
<i>k_{ti-t}</i>	Constante cinética para las reacciones de rompimiento después de una transferencia de cadena intermolecular.
<i>k_d</i>	Constante cinética para las reacciones de descomposición del iniciador.
<i>k_{di}</i>	Constante cinética para las reacciones de iniciación redox.
<i>K_{aw}</i>	Coefficiente de partición entre las gotas de monómero y el agua.
<i>k_{td-t}</i>	Constante cinética para las reacciones de polimerización por un doble enlace interno.
<i>k_{inh}</i>	Constante cinética para las reacciones de terminación por inhibición.
<i>k_{inhp-t}</i>	Constante cinética para las reacciones de terminación por inhibición en las partículas.
<i>k_m</i>	Coefficiente de transferencia de masa para los radicales de tipo <i>i</i> que entran a las micelas o a las partículas.

4. Polimerización en emulsión

k_{mm}	Coefficiente de rapidez de entrada a las micelas para los radicales de tipo i .
k_{mmi}	Coefficiente de transferencia de masa para los radicales de tipo i que entran a las micelas.
k_{mmi}^*	Coefficiente de rapidez de entrada a las micelas para los radicales provenientes del iniciador.
K_{di}	Constante para la ecuación de probabilidad de que un radical monomérico de tipo i se desorba antes de que se lleve a cabo una reacción química.
k_p	Constante cinética para las reacciones de propagación.
k_{p-i}	Constante cinética para las reacciones de propagación de un radical tipo i con un monómero tipo j .
k_{p-i}	Constante cinética para las reacciones de propagación hacia atrás en las partículas.
k_{pmi}	Coefficiente de transferencia de masa para los radicales de tipo i que entran a las partículas.
K_{pmi}	Coefficiente de partición entre las partículas de polímero y el agua.
k_o	Constante de proporcionalidad para las reacciones de desorción de radicales de las partículas.
k_{ri}	Constante cinética para las reacciones de iniciación al monómero.
k_{r-i}	Constante cinética para las reacciones de reiniciación.
k_{r-iT}	Constante cinética para las reacciones de reiniciación de radicales terminados en un agente de transferencia de cadena.
k_t	Constante cinética para las reacciones de terminación.
k_{t-i}	Constante cinética para las reacciones de terminación por combinación.
k_{t-i}	Constante cinética para las reacciones de terminación por desproporción.
k_{t-i}	Constante cinética para las reacciones de transferencia de cadena al monómero.
k_{t-iT}	Constante cinética para las reacciones de transferencia de cadena a un agente de transferencia de cadena.
k_{t-p-i}	Constante cinética para las reacciones de transferencia de cadena al polímero (transferencia de cadena intermolecular).
L	Distancia promedio en la cual se mueve un radical en fase acuosa desde su formación hasta su precipitación a una micela o partícula.
m	Masa
M	Concentración de micelas.
$[M]$	Concentración del monómero en el sistema de reacción.
m_{di}	Coefficiente de partición entre las fases acuosa y partícula para el monómero i .
M_i	Peso molecular de la especie i .
$[M_i]_d$	Concentración en masa de monómero i en las gotas de monómero.
$[M_i]_p$	Concentración en masa de monómero i en las partículas.
$[M_i]_w$	Concentración en masa de monómero i en la fase acuosa.
$[M_j]_p$	Concentración de monómero j en las partículas.
M_j	Monómero j .
MMA	Metacrilato de metilo.
N	Número de partículas.
N	Población total de radicales vivos.
N_A	Número de Avogadro.
n_i	Número de partículas por cm^3 de agua.
$N_{na}^{i,b}(m, t)$	Radicales en crecimiento de tipo i , de longitud l e índice de ramificación b presente en las partículas de polímero con de masa m con n radicales al tiempo t
N_q	Número de partículas que contienen q radicales.
N_i	Número total de partículas por unidad de volumen.
\bar{n}	Número promedio de radicales en las partículas que tienen una masa m de polímero
o	Estado oxidado de una especie química (superóxido).
p	Fase partícula (subíndice).
P	Cantidad de polímero en base masa.

P	Conversión.
$[P]_w$	Concentración de radicales de tipo i en la fase acuosa.
P_{rw}^i	Polímero de longitud i con un radical de tipo i presente en la fase acuosa.
q	Número de radicales en una partícula.
q	Número de unidades desde el extremo de la cadena en la cual ocurre una reacción de mordida hacia atrás.
Q	Cadenas crecientes de tipo secundario (cadenas que han sufrido reacción de mordida hacia atrás).
Q	Número promedio de radicales por partícula.
Q	Rapidez de flujo másico.
r	Estado reducido de una especie química (superíndice).
R	Número de radicales formados por cm^3 de agua por segundo
R	Radicales primarios (provenientes directamente del iniciador).
$[R]$	Concentración de radicales en el sistema de reacción.
$rad-mic$	Radio de una micela.
r_i	Radio de una partícula.
r_i	Relación de reactividad para la especie i
R_{ij}	Relación de reactividad para el monómero i con respecto al monómero j .
$[R]_w$	Concentración de radicales provenientes de la fase acuosa.
S	Área superficial que ocupan las moléculas de tensoactivo contenidas en un cm^3 de agua
S	Cadenas crecientes secundarias producto de una reacción de transferencia al polímero.
S_o	Tensoactivo adsorbido en las partículas.
S_F	Tensoactivo libre en la fase acuosa.
S_p	Área superficial total de las partículas.
$[S]_w$	Concentración de tensoactivo en fase acuosa.
$[S]_w^{cmc}$	Concentración micelar crítica del tensoactivo.
T	Agente de transferencia de cadena
t	Tiempo.
T_C	Temperatura en $^{\circ}\text{C}$.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
T_K	Temperatura en $^{\circ}\text{K}$.
t_{prec}	Tiempo necesario para que un radical crezca en fase acuosa y alcance un tamaño crítico que le permita precipitar a una micela o a una partícula.
VA	Acetato de vinilo.
V_{aq}	Volumen de la fase acuosa.
V_f	Volumen libre del componente i .
V_{fpi}	Volumen libre del homopolímero i .
V_p	Volumen de las partículas.
V_w	Volumen de la fase acuosa.
w	Fase acuosa (subíndice).
W_R	Masa total en el reactor.
w_i	Fracción mas de la especie i .
X	Inhibidor.
Y_i	Componentes de un sistema redox.
Ψ_i	Probabilidad de que un radical monomérico de tipo i se desorba antes de que se lleve a cabo una reacción química.
ϕ_m	Fracción volumen de monómero en las partículas.
ϕ_m	Fracción volumen del componente i en las partículas.
Φ_{pi}	Fracción masa del componente i en copolímero.
ϕ_{pp}	Fracción volumen del copolímero formado en las partículas.
ρ_w	Densidad del agua.
Γ_w	Parámetro empírico para la ecuación de una isoterma de Langmuir.

BIBLIOGRAFIA:

1. G. E. Ham, *Copolymerization*, Wiley-Interscience, New York, (1964).
2. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 2^o ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1981).
3. D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell y P. W. O'Sullivan, *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 215 (1982).
4. J. M. G. Cowie, *Alternating Copolymers*, Plenum Press, New York, (1985).
5. W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947).
6. W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.*, **5**, 217 (1950).
7. W. V. Smith y R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
8. J. L. Gardon, *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 2763 (1971).
9. C. P. Roe, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 20 (1968).
10. R. M. Fitch y C. H. Tsai, "Polymer Colloids", **Plenum**, 73 (1971).
11. J. L. Gardon, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 623 (1968).
12. R. N. Haward, *J. Polym. Sci.*, **4**, 273 (1949).
13. E. Trommsdorff, H. Kohle, y P. Lagally, *Makromol. Chem.*, **1**, 169 (1947).
14. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **24**, 314 (1957).
15. E. Saldivar, P. Dafniotis y W. H. Ray, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C38(2)**, 207 (1998).
16. D. J. Arriola, *Modeling of Addition Polymerization Systems*, Ph. D. thesis, University of Wisconsin, Madison (1989).
17. G. Storti, S. Carrá, M. Morbidelli, G. Vita, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **37**, 2443 (1989).
18. J. T. O'Toole, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1291 (1965).
19. A. D. Schmidt y W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1401 (1981).
20. E. Saldivar y W. H. Ray, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **36 (4)**, 1322 (1997).
21. L. R. Petzold, DASSL: A Differential - Algebraic System Solver, Internal Report, Sandia National Laboratories, 1985.
22. O. Araujo, "Copolymerization and Terpolymerization in Emulsion: Experimental Work and Studies of Process Mathematical Modeling Related Aspects", Ph. D. Thesis (en portugués), Escuela Politécnica, Universidad de Sao Paulo, Brasil (1997).
23. C. R. López Barrón, "Modelamiento y Simulación de Sistemas de Copolimerización", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (1999).
24. W. E. Stewart, M. Caracotsios y J. P. Sorensen, "Computational Modeling of reactive Systems", In press, University of Wisconsin (1996).
25. J. Guillot, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 269 (1990).
26. M. A. Dubé, A. Penlidis, *Polym. Int.*, **37**, 235 (1995).
27. L. M. Gugliotta, G. Arzamendi, J. M. Asua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1017 (1995).
28. S. Canegallo, P. Canu, M. Morbidelli, G. Storti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1919 (1994).
29. E. Saldivar y W. H. Ray, *AIChE J.*, **43**, 2021 (1997).
30. J. Brandrup y E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3^{ra} Ed., Wiley Interscience, New York (1989).
31. E. D. Goddard, K. P. Ananthapadmanabhan, "Interaction of surfactants with polymer and proteins", CRC Press.
32. Y. Ma, Y. Won, K. Kubo y T. Fukuda, *Macromol.*, **26**, 6766 (1993).
33. J. C. Pinto y W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 715 (1995).
34. B. Emilie, C. Pichot y J. Guillot, *Makromol. Chem.*, **192**, 1629 (1991).
35. P. A. Lovell, T. H. Shah y F. Heatley, *Polym. Comm.*, **32(4)**, 98 (1991).
36. C. S. Chern y H. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 571 (1995).

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó la validez de algunos modelos matemáticos, los cuales permiten predecir la evolución y mecanismos cinéticos de reacciones de copolimerización. Para tal efecto se contrastaron las predicciones hechas por los modelos con la evidencia experimental de los sistemas reaccionantes. Los modelos matemáticos utilizados en este trabajo se sustentan en términos de las variables físicas de los sistemas reaccionantes, lo que permitió establecer hasta que punto fueron válidas las suposiciones hechas en su formulación y mostrar qué tanto se comprende el fenómeno en cuestión. Se abordaron los métodos de polimerización de emulsión y masa, siendo por radicales libres el mecanismo de síntesis de los productos. Se escogieron estos métodos de polimerización porque se pretendió dar un enfoque fundamental, pero a la par aplicativo a procesos de polimerización industriales.

A pesar del gran esfuerzo empleado en este trabajo, aun quedan muchas incógnitas por resolver, para llegar a comprender, en su totalidad, la naturaleza de los procesos de copolimerización. Este trabajo fue solamente un pequeño paso y la invitación queda abierta para seguir desarrollando nuevos y mejores modelos matemáticos, así como investigación básica de los sistemas de polimerización; ya que este campo ofrece grandes retos tanto en el campo de la investigación como en la aplicación industrial.