



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**"SIMULACIÓN DE COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN
DE ESTIRENO, ACETATO DE VINILO Y MONÓMEROS
ACRÍLICOS, USANDO EL SIMULADOR EMULPOLY"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

CLAUDIA BRENDA CAMACHO CORREA

MÉXICO, D.F.



005

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

M340388



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.



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: CLAUDIA BEENDA
CAMACHO CORREA

FECHA: 26/01/05

FIRMA: P.A. JOSE A. GARCIA



PRESIDENTE	Prof. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS
VOCAL	Prof. FRANCISCO LÓPEZ SERRANO RAMOS
SECRETARIO	Prof. EDUARDO VIVALDO LIMA
1er. Suplente	Prof. RAFAEL HERRERA NÁJERA
2do: suplente	Prof. MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTÍZ
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA	ANEXO AL LAB. D-324, EDIF. D, FAC. DE QUÍMICA, UNAM
ASESOR DEL TEMA	 _____ Prof. EDUARDO VIVALDO LIMA
SUSTENTANTE	 _____ CLAUDIA BRENDA CAMACHO CORREA

A MI ESPOSO,
POR SU APOYO Y COMPRENSIÓN
CON TODO MI AMOR Y ADMIRACIÓN

A MI HIJO CON TODO MI AMOR

A MI FAMILIA Y AMIGOS,
POR SUS CONSEJOS Y
ANIMOS

Agradezco al Dr. Eduardo Vivaldo Lima,
por su paciencia, amabilidad, conocimiento
y asesoría.

Agradezco al CONACYT, Proyectos 31170-U y
U40259-Y, por beca de tesis de licenciatura y
financiamiento al proyecto.

Agradezco a DGAPA-UNAM, Proyecto PAPIIT
IN120599, por financiamiento al proyecto.

ÍNDICE

Introducción	1
Objetivos	2
Estructura de la tesis	2
CAPÍTULO 1	4
1. COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	4
1.1. Conceptos básicos	4
1.1.1. Generalidades de emulsiones	6
1.1.2. Propiedades de las emulsiones	8
1.2. Copolimerización en emulsión	11
1.2.1. Mecanismo de copolimerización en emulsión	12
1.2.2. Composición y tipos de copolímeros	13
1.2.3. Relación de fases monómero agua	21
1.2.4. Elementos mínimos necesarios para una copolimerización en emulsión	22
1.3. Función del emulsificante	23
CAPÍTULO 2	25
2. MODELO DE SMITH Y EWART	25
2.1. Determinación del número de partículas de polímero	26
2.2. Factores que gobiernan la rapidez de polimerización en partículas	30
CAPÍTULO 3	30
3. MODELO DE GAO Y PENLIDIS	36
3.1. Breve revisión de la teoría clásica de Smith-Ewart	36
3.1.1. Avances recientes	40
3.2. Descripción de un modelo para simular la polimerización en emulsión	42
3.2.1. Iniciación	42
3.2.2. Nucleación y crecimiento de partícula	44
3.2.2.1. Nucleación micelar	45
3.2.2.2. Nucleación homogénea	48
3.2.3. Balances de masa para radicales en la fase acuosa	50
3.2.4. Modelos recientes sobre nucleación de partículas	57
3.2.5. Consideraciones específicas sobre modelos de nucleación	59
3.3. Partición del monómero en homopolimerización en emulsión	60
3.3.1. Aproximación empírica	61

3.3.2. Aproximación teórica: equilibrio termodinámico	63
3.4. Desorción	67
CAPÍTULO 4	73
4. SIMULACIONES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LOS SISTEMAS DE COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN ESTUDIADOS	73
4.1. Estireno/Metacrilato de metilo (E/MMA)	75
4.2. Estireno/Acrilato de butilo (E/AB)	84
4.3. Estireno/Ácido acrílico (E/AA)	98
4.4. Metacrilato de metilo/Acrilato de butilo (MMA/BA)	109
4.5. Metacrilato de metilo/Acetato de vinilo (MMA/AV)	124
CAPÍTULO 5	140
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	140
BIBLIOGRAFÍA	142
APÉNDICE A: PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN CON EL SIMULADOR EMULPOLY	151
APÉNDICE B: ECUACIONES DEL MODELO	155
APÉNDICE C: NOMENCLATURA	157

INTRODUCCIÓN

Durante toda la historia de la humanidad los polímeros han formado parte de la vida del hombre, y para recordarlo basta mencionar a la celulosa, el hule natural y las proteínas de la carne, polímeros naturales imprescindibles para el hombre primitivo y que siguen siéndolo hasta nuestros días¹. Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones muy variadas. Hacia los años 30 del siglo XX, fue cuando la ciencia de los polímeros comenzó a surgir, y más tarde vino el gran desarrollo de la tecnología de estos materiales².

Existen varias definiciones de polímero pero una muy clara es la siguiente: "Cualquier sustancia natural o sintética integrada por muchas partes o elementos unidos por enlaces covalentes, que posee un alto peso molecular, comúnmente superior a 10,000"³. Se requiere de procesos para la síntesis de los polímeros, uno de los cuales es la polimerización en emulsión, que es muy utilizada en las industrias.

El estudio de la polimerización en emulsión se inició desde antes de 1940 y más extensivamente a partir de 1970. Diversos autores han publicado trabajos teórico-experimentales, en los cuales se han propuesto modelos matemáticos que representan a dicho sistema, empezando con Harkins en 1940 y seguido por otros, en los que se ha estudiado el proceso de polimerización en emulsión, la mayoría para el estireno⁴.

Un sistema típico de polimerización en emulsión debe contar con lo siguiente: monómero, medio de dispersión, surfactante e iniciador. Cuando estos elementos estén en cantidades balanceadas y en un cierto rango de temperatura, se formará una emulsión de gotas de monómero en el medio de dispersión continuo.

El proceso de polimerización en emulsión es ampliamente empleado para la producción a escala industrial de poliacrilatos y polibutadieno. Los productos obtenidos tienen numerosas aplicaciones, tales como pinturas, esmaltes, tintas, adhesivos, textiles y muchas otras⁵.

Los modelos matemáticos más recientes de procesos en emulsión han sido enfocados a la copolimerización (polimerización a partir de varios monómeros). Uno de esos modelos

fue elaborado por Saldívar y Ray⁶, quienes tratan de explicar los complejos fenómenos que se producen al realizar esta reacción en emulsión.

Objetivos

Los objetivos que se pretenden alcanzar en esta tesis son los siguientes:

- 1) Entender y usar un programa de simulación sofisticado semicomercial para copolimerización en emulsión.
- 2) Modelar la copolimerización en emulsión con un simulador semicomercial (Emulpoly, de la Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá).
- 3) Reproducir los resultados experimentales de la tesis doctoral de Araujo⁶, con el programa Emulpoly, ya que en esta tesis se reportan datos experimentales de un gran número de sistemas de copolímeros a diferentes condiciones.
- 4) Comparar resultados con los datos experimentales obtenidos por Araujo⁶ y evaluar el desempeño del simulador.

Estructura de la Tesis

Esta tesis esta compuesta por cinco capítulos:

Capítulo 1)

Este primer capítulo contiene conceptos básicos acerca de la copolimerización en emulsión, así como los mecanismos de la copolimerización en emulsión. En este capítulo se proporciona la información necesaria para hacer más comprensible el capítulo 2.

Capítulo 2)

El segundo capítulo se basa en la teoría de Smith y Ewart¹², la cual nos da información acerca de los mecanismos de polimerización en emulsión.

Capítulo 3)

El tercer capítulo es una revisión bibliográfica sobre modelamiento de copolimerización en emulsión, basado principalmente en un artículo de Gao y Penlidis⁷.

Capítulo 4)

En este capítulo se muestran las simulaciones realizadas para copolimerización a las condiciones experimentales estudiadas en la tesis doctoral de Araujo⁶.

Capítulo 5)

Finalmente, en el capítulo cinco se plantean las conclusiones generales acerca de las simulaciones realizadas.

CAPÍTULO 1

1. COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

1.1. Conceptos básicos

Copolímeros^a

Copolímeros: al contrario que los homopolímeros, que constan de cadenas provenientes de un solo monómero, los copolímeros son macromoléculas que provienen de dos monómeros con más de una unidad de repetición en la misma macromolécula. Estas unidades de repetición pueden distribuirse de manera aleatoria, alternada o en secuencias definidas, a lo largo de la cadena, esto es lo que hace que existan los copolímeros en bloque, al azar, alternantes e injertados.

La copolimerización permite la síntesis de un número casi ilimitado de tipos de polímeros y es por eso frecuentemente usada para obtener un mejor balance de propiedades para aplicaciones comerciales. Los copolímeros pueden ser sintetizados por polimerización de crecimiento en etapas, donde monómeros diferentes con el mismo tipo de grupo funcional generalmente muestran diferencias menores en reactividad. Como resultado, la mayoría de los copolímeros preparados por crecimiento en etapas contienen esencialmente colocación al azar de las unidades de repetición, con la composición de los copolímeros esencialmente igual a la de la mezcla de monómeros original, aunque no necesariamente se usan prepolímeros.

En contraste, efectos más fuertemente selectivos ocurren en la polimerización de crecimiento de cadena, y la composición del copolímero formado puede diferir grandemente de la mezcla original de monómeros. La copolimerización de crecimiento de cadena puede llevarse a cabo con varios tipos de centros activos, incluyendo radicales libres, cationes y aniones. La copolimerización vía radicales libres es la más comúnmente usada debido a su tendencia más fuertemente alternante y bajo costo de producción en operación comercial.

a) Copolímeros en Bloque^b

Los copolímeros en bloque son polímeros lineales que constan de secuencias largas de unidades de repetición en la cadena. Se han sintetizado copolímeros en bloque utilizando todas las técnicas de polimerización conocidas. Los primeros copolímeros en bloque que

se sintetizaron constaban de secuencias de eslabones y se producían accidentalmente cuando se molía el caucho de la hevea con otros polímeros, también cuando se fundían mezclas de poliésteres distintos o mezclas de poliésteres y poliamidas.

El primer copolímero en bloque de uso comercial fue un surfactante (pluronic), obtenido por adición de óxido de propileno a los policarbonatos del óxido de etileno.

Se han obtenido copolímeros en bloque con segmentos o zonas de longitud aleatoria, mediante degradación ultrasónica o mecánica de una mezcla de dos o más polímeros como el caucho de la hevea y el polimetacrilato de metilo (Hevea-plus).

b) Copolímeros de Injerto⁸

Los copolímeros injertados son polímeros ramificados en los que las ramificaciones constan de secuencias de unidades de repetición que no son iguales a las de la cadena principal.

Dado que la principal diferencia entre los polímeros de injerto y los de bloque es la posición de la extensión de la cadena, gran parte de lo que se ha dicho sobre la copolimerización de bloque, será también aplicable a los copolímeros de injerto. Las extensiones de cadena en estos últimos se hallan en puntos de ramificación a lo largo de la cadena. Los polímeros ramificados son polímeros típicamente homoinjertados.

Pueden obtenerse copolímeros de injerto de nylon, proteínas, celulosa, almidón o copolímeros de alcohol vinílico haciendo reaccionar óxido de etileno con cada uno de los polímeros mencionados. También se obtienen copolímeros de injerto cuando se polimeriza estireno con ácidos de Lewis en presencia de poli-p-metoxiestireno. La síntesis de Merrifield¹⁰⁹ de polipéptidos se basa también en la copolimerización injertada de poliestireno clorometilado. El isobutileno y el butadieno también pueden formar copolímeros de injerto catiónicos con poliestireno clorometilado. El estireno se ha injertado en hule de butilo clorado y en PVC, en presencia de ácidos de Lewis.

Se han obtenido muchos copolímeros de injerto mediante irradiación con luz visible en presencia de un fotosintetizador o con radiación ionizante y un monómero de vinilo. Aunque el proceso normal implica la radiación directa de la mezcla de polímero y

monómero, se pueden obtener mejores resultados cuando se irradia el polímero con antelación. Las radiaciones de alta energía a menudo causan la reticulación del producto.

El polímero de Injerto de uso más extendido es el copolímero del políster insaturado y estireno. Este copolímero, que a menudo viene reforzado con fibra de vidrio, se obtiene por polimerización en cadena de radicales libres de una disolución en estireno de un políster insaturado. Puesto que el oxígeno inhibe la polimerización, es preferible polimerizar en una atmósfera sin oxígeno.

Los copolímeros injertados de acrilonitrilo y celulosa o almidón son particularmente interesantes. Estos productos, que se obtienen normalmente en presencia de iones de cerio (IV), tienen usos potenciales como absorbentes de agua y en sistemas de recuperación de aceites mejorados. Los copolímeros injertados de ácido acrílico o los copolímeros de Injerto hidrollizados con acrilonitrilo presentan una absorción de agua excepcional.

1.1.1. Generalidades de emulsiones⁹

Definición: La emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de glóbulos. La fase dispersa, discontinua o interna es el líquido desintegrado en glóbulos. El líquido circundante es la fase continua o externa. La suspensión es un sistema de dos fases muy semejante a la emulsión, cuya fase dispersa es un sólido u otro líquido inmiscible en el primero. La espuma es un sistema de dos fases similar a la emulsión, en el que la fase dispersa es un gas. El aerosol es lo contrario de la espuma: el aire es la fase continua y el líquido la fase dispersa. Un agente emulsificante es una sustancia que se suele agregar a una de las fases para facilitar la formación de una dispersión estable.

Una emulsión es un sistema disperso de un líquido en otro, ambos inmiscibles o parcialmente miscibles entre sí. Su principal característica es tener una gran área de contacto entre las dos fases inmiscibles. Las gotas de líquido dispersas están comprendidas entre 0.1µm y 10µm de diámetro.

En la mayoría de las emulsiones, una de las fases es acuosa y la otra es una fase orgánica. Existen varios factores que favorecen la estabilidad de las emulsiones, estos son:

1. Baja tensión interfacial.
2. Película interfacial mecánicamente fuerte.
3. Repulsión entre las gotas a dispersar, ocasionada por el fenómeno de la doble capa eléctrica, fenómeno que se explica a continuación¹⁶. En un medio ionizado de relativa alta permitividad, como es el caso del agua, los grupos ácidos y básicos existen en forma ionizada, dependiendo de los valores de pK_a , pK_b y pH , por lo que la superficie de la partícula estará cargada eléctricamente. Además, la adsorción de otras especies iónicas, tales como iones de actividad superficial, también pueden contribuir a la carga de la superficie. En términos físicos, el agua es buen solvente para los iones y pobre para las partículas de látex (gotas), la mayoría de los polímeros usados para la preparación de látex son casi totalmente insolubles en agua. Una ilustración esquematizada de este fenómeno se muestra en la Figura 1.1, donde la superficie de la partícula es mostrada con cargas distribuidas sobre toda la superficie esférica. La condición de electroneutralidad se mantiene por el balance de cargas sobre la superficie de la partícula por las cargas de pequeños iones de signo opuesto en la fase acuosa (contraiones). Esta forma es llamada *doble capa eléctrica*, en la cual existe un equilibrio de las fuerzas electroestáticas y las fuerzas de difusión. Como consecuencia de la superficie cargada, ésta tiene un potencial electrostático de superficie, el cual puede ser positivo o negativo, dependiendo de la naturaleza de los grupos sobre la superficie.¹⁶

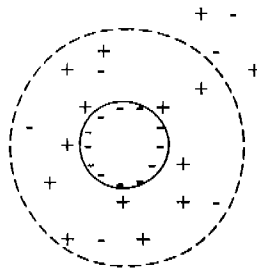


Figura 1.1. Esquema de una partícula esférica de látex cargada negativamente con una doble capa eléctrica. --- representan el rango de influencia de las fuerzas electrostáticas.

4. Volumen relativamente pequeño de la fase dispersa con respecto a la fase continua.

5. Tamaño pequeño de gotas dispersas.
6. Alta viscosidad de la fase dispersa.

Estos factores se hacen más notables al incluir un tercer componente dentro de la emulsión, llamado agente emulsificante (tensoactivo).

Los agentes emulsificantes son sustancias cuya característica principal es la combinación de un grupo hidrófilico y un polar en la misma molécula. Estos compuestos disminuyen la tensión superficial de un líquido o la tensión interfacial de dos líquidos; realizan el efecto de la doble capa eléctrica al presentar una carga semejante y casi uniforme en todas las partículas, y también aumentan la viscosidad superficial (μ_s) de las partículas, ocasionando que la película interfacial sea mecánicamente más fuerte.

Por lo anterior, a estas sustancias se les conoce como agentes tensoactivos, superficialmente activos o surfactantes, y sus efectos son tan importantes que suele ocurrir que sin emulsificante no exista la emulsión, a menos que se promueva una agitación muy vigorosa, observándose, si se detiene la agitación, una separación de fases en la emulsión.

1.1.2. Propiedades de las Emulsiones⁹

Sus propiedades más importantes son su utilidad y el aspecto que ofrecen al consumidor, ya sea éste el industrial o el consumidor final. Las propiedades que son más evidentes y por lo general más importantes son: facilidad de dilución (de ordinario con agua, aunque acaso sea con algún disolvente selectivo), viscosidad, color, estabilidad y, si se forma la emulsión en el lugar donde se usa finalmente, su facilidad de formación. Para un tipo dado de emulsificación, estas propiedades dependen de lo siguiente:

- 1º Las propiedades de la fase continua.
- 2º El cociente entre la fase continua y las partículas (incluso las cargas iónicas).
- 3º El tamaño de partícula de la emulsión.
- 4º Las propiedades de la fase discontinua (partículas).

En una emulsión determinada, las propiedades dependen del líquido que forme la fase externa, o de si la emulsión es oleoacuosa o hidrooleosa. El tipo de emulsión que resulte dependen de:

- 1° Del tipo, cantidad y calidad del emulsificante.
- 2° Composición de los Ingredientes.
- 3° Del orden en que se añaden los Ingredientes al mezclarlos.

La dispersabilidad (solubilidad) de una emulsión es determinada por la fase continua; si la fase continua es hidrosoluble, la emulsión puede ser diluida con agua, si la fase continua es oleosoluble, la emulsión se puede disolver en aceite. La facilidad con que se puede disolver una emulsión se puede aumentar si se reduce la viscosidad de la emulsión.

La viscosidad de una emulsión cuando hay exceso de fase continua es virtualmente la viscosidad de dicha fase. Al aumentar la proporción de la fase interna aumenta la viscosidad de la emulsión hasta un punto en que la emulsión deja de ser líquida. Cuando el volumen de la fase interna sobrepasa el de la externa, se aglomeran las partículas de la emulsión y la viscosidad aparente es parcialmente viscosidad estructural.

Teóricamente, el volumen máximo, que puede ser ocupado por partículas esféricas uniformes en la fase dispersa de una emulsión es 74% del volumen total. No obstante, se pueden preparar emulsiones que tengan hasta 99% de la fase interna. En estos casos hay considerable deformación en comparación con la forma ordinaria de partículas de la fase dispersa.

Se puede regular la viscosidad de una emulsión de la siguiente manera:

a) Para reducir la viscosidad:

1. Se aumenta la proporción de la fase continua.
2. Se reduce la viscosidad de la fase continua.
3. En las suspensiones, se agregan agentes de actividad superficial para aumentar la lubricación.

b) Para aumentar la viscosidad:

1. Se agregan espesantes, como geles de jabones, gomas y gel de alúmina a la fase continua.
2. Se aumenta la proporción de la fase interna.
3. Se reduce el tamaño de partícula de la emulsión o se reduce la aglomeración de las partículas existentes.
4. Se incorpora aire en estado de división fina como tercera fase.

La regulación de la viscosidad de las emulsiones tiene aplicación en la preparación de lociones cosméticas. El objetivo es preparar una loción que parezca ser espesa; esto es: que tenga alta viscosidad aparente, pero que se conserve líquida al permanecer en reposo durante un largo tiempo.

Una dificultad más importante con que se tropieza en estas formulaciones es que en las variables condiciones de almacenamiento cambia la estructura y con frecuencia fragua el producto y se vuelve semi-sólido, de manera que no puede fluir.

La estabilidad de una emulsión depende de los siguientes factores: el tamaño de partícula, la diferencia de densidad entre ambas fases, la viscosidad de la fase continua y de la emulsión final, las cargas eléctricas de las partículas, naturaleza, eficacia y cantidad del emulsificante, y las circunstancias de almacenamiento, o sea, las temperaturas altas y bajas, la agitación y vibración, la dilución o evaporación durante el almacenamiento o el uso.

Puesto que las partículas de una emulsión están suspendidas libremente en un líquido, obedecen a la ley de Stokes si no están cargadas eléctricamente. Para muchos fines industriales la definición de estabilidad incluye forzosamente la no coalescencia de las partículas de la emulsión y la no sedimentación. La incorporación de aire en una emulsión puede tener como consecuencia la reducción notable de la estabilidad.

El tamaño y la distribución de tamaños de partícula de una emulsión son gobernados por la cantidad y la eficacia del emulsificante, el orden de mezclado y la clase de agitación que se imparta. Si se reduce poco a poco el tamaño de las partículas de la emulsión, varían el color y el aspecto de ésta. Se presentan excepciones en lo tocante al aspecto y el color de las emulsiones cuando se agregan colorantes y pigmentos, y cuando ambas

fases tienen índice de refracción similares. En este último caso se forma una emulsión transparente, sea cual fuere el tamaño de la partícula.

Se puede disminuir el tamaño de partícula por los siguientes medios:

1. Aumentando la cantidad de emulsificante.
2. Mejorando el equilibrio hidrófilo-lipófilo del emulsificante.
3. Preparando la emulsión mediante la inversión de fases para obtener una "fase interna extendida"
4. Mediante mejor agitación

La conductividad eléctrica de una emulsión depende de la conductividad de la fase continua.

La facilidad de formación es modificada en mayor grado por la eficiencia y la cantidad del emulsificante y por las propiedades inherentes de ambas fases.

1.2. Copolimerización en emulsión¹²

Frecuentemente, las propiedades físicas de un polímero pueden ser mejoradas o modificadas por incorporación de diferentes grupos dentro de la cadena del polímero. Esto se puede efectuar durante la polimerización usando una mezcla de dos o más monómeros en vez de un solo monómero. Esto se hace con la finalidad de combinar las diferentes propiedades de los respectivos monómeros en un solo producto.

Cuando se usan dos o más monómeros se conoce al proceso de reacción como COPOLIMERIZACIÓN y al producto como copolímero. Si la mezcla es particular de tres monómeros se refieren como terpolimerización y terpolímero, respectivamente. Un ejemplo de un copolímero en emulsión es el polímero de estireno y butadieno. La cantidad de cada monómero adicionado al copolímero dependerá de las reactividades de cada uno de ellos, es decir de la facilidad con que un radical que termine en M_1 reaccione con M_1 o con M_2 .

Los cocientes de reactividad de los monómeros (r_1 y r_2) son las relaciones de la constante de rapidez de un radical dado para la adición del propio monómero, a la adición del otro,

determinando la secuencia en que las diferentes unidades monoméricas son incorporadas dentro de la cadena en crecimiento. Así, si r_1 es mayor que 1, significa que M_1 prefiere adicionar M_1 , mientras que si r_1 es menor que 1, prefiere adicionar M_2 . Además, si el producto $r_1 r_2 = 1$, las unidades monoméricas se incorporarán al azar, influenciadas por la relación M_1/M_2 alimentada. Por otro lado, si $r_1 r_2$ es menor que 1, las unidades M_1 y M_2 serán colocadas en forma más dispuesta a la alternancia.

En algunos casos, los monómeros pueden ser copolimerizables pero no homopolimerizables por factores estéricos. La forma en que la copolimerización procede depende de la reactividad de los monómeros. En una copolimerización en emulsión, los factores que afectan el curso de la reacción son:

- Diferencias en la solubilidad de los monómeros en la fase acuosa.
- Diferencias en el efecto solubilizante del emulsificante sobre el monómero.
- Diferentes rapidez de difusión de los monómeros hacia las partículas de monómero/polímero.
- Diferentes solubilidades de los monómeros en la partícula de polímero.

1.2.1. Mecanismo de copolimerización en emulsión¹²

Las micelas son usualmente de 5-10nm de diámetro y están presentes en cantidades de 10^{19} - 10^{21} micelas por dm^3 , las partículas de polímero tienen un diámetro aproximado entre 20-800 nm y concentraciones 10^{16} - 10^{18} partículas por dm^3 . Las gotas de monómero tienen tamaños de 1-10 μm o densidades de 10^{12} - 10^{14} gotas por dm^3 . Como resultado, el área superficial de las micelas es aproximadamente 2 órdenes de magnitud más grande que la de gotas de monómero.

Antes de empezar la reacción, el sistema contiene micelas hinchadas con monómero y gotas de monómero. Una vez que el iniciador soluble en agua ha sido adicionado al sistema, se descompone térmicamente en la fase acuosa, formando radicales oligoméricos por reacción con el monómero soluble. Los radicales oligoméricos entran a las micelas que contienen monómero y prosigue la polimerización dentro de las micelas, las cuales son consideradas partículas a partir del momento en que entra un radical oligomérico. Este mecanismo de nucleación de partícula ocurre cuando el emulsificante está por arriba de la concentración micelar crítica. Las partículas de mayor área son las

micelas, en comparación con las gotas de monómero, lo cual explica por qué las micelas son el principal foco de nucleación y por qué son despreciables la nucleación y reacción que ocurren en las gotas de monómero.

Harkins¹¹ también aceptó la posibilidad de se diera nucleación de partículas en la fase acuosa, debido a la presencia de una pequeña cantidad de monómero disuelto en el agua, pero este mecanismo de nucleación es considerado no importante, excepto para casos en los cuales la concentración de emulsificante es muy baja (por debajo de la CMC), o nula.

1.2.2. Composición y tipos de copolímeros^{10,109}

El mecanismo de polimerización incluye las etapas de iniciación, terminación y propagación. Sin embargo, hay cuatro diferentes reacciones de propagación:



Cada una de esas cuatro reacciones está caracterizada por una constante de propagación (k_{ij}) que se identifica por los dos números en el subíndice: el primero es la unidad terminal del radical en crecimiento y el segundo el monómero adicionado a este radical. Las ecuaciones de rapidez que gobiernan esas cuatro reacciones son:

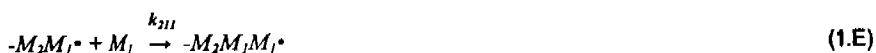
$$R_{p,11} = k_{11} [M_1\bullet] [M_1] \quad (1.1)$$

$$R_{p,12} = k_{12} [M_1\bullet] [M_2] \quad (1.2)$$

$$R_{p,21} = k_{21} [M_2\bullet] [M_1] \quad (1.3)$$

$$R_{p,22} = k_{22} [M_2\bullet] [M_2] \quad (1.4)$$

Las reacciones (1.1) a (1.2) suponen que las constantes cinéticas son independientes del tamaño del radical y $[M_1^*]$ es la notación para la concentración de todos los radicales, con cualquier longitud, con M_1 como unidad final. Por lo tanto, se supone que sólo la naturaleza del radical al final de la cadena influencia las constantes de rapidez de propagación. Es decir, es un mecanismo de control terminal. Si se considera el efecto de las siguientes unidades de repetición en el radical, cada una de esas reacciones y la rapidez asociada a cada reacción, se puede reemplazar por dos alternativas. Así, la reacción (1.A) llegará a ser:



y la ecuación (1.1) llegará a ser:

$$R_{p,111} = k_{111} [M_1M_1^*] [M_1] \quad (1.5)$$

$$R_{p,211} = k_{211} [M_2M_1^*] [M_1] \quad (1.6)$$

Por simplificación sólo se considera que la última unidad determina el comportamiento de propagación, aunque existen sistemas en los que los efectos de la última y penúltima unidad son importantes.

Los valores de las constantes de propagación (k_{ij}) describen la cinética de diferentes modos de adición, además estas constantes y la concentración de las diferentes especies determina la rapidez de los cuatro grupos de adición que ocurren; lo que determina la composición del copolímero que se produce.

El monómero M_1 es convertido a polímero por las reacciones (1.A) y (1.C); por lo tanto la rapidez en la cual ocurre esto es la suma de $R_{p,11}$ y $R_{p,21}$:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (1.7)$$

Así como, las reacciones (1.B) y (1.D) convierten a M_2 a polímero, y la rapidez en la cual ocurre esto es la suma de $R_{p,12}$ y $R_{p,22}$:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] \quad (1.8)$$

Las ecuaciones (1.7) y (1.8) dan la rapidez de adición de los dos monómeros y por lo tanto, la relación de los dos grupos de unidades repetitivas en el copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]}{k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]} \quad (1.9)$$

Si la concentración de radicales es constante y además se considera estado estacionario, la rapidez de adcionar una unidad de monómero M_1 a un radical con unidad terminal M_2 y viceversa son iguales, por lo tanto, $R_{p,21} = R_{p,12}$:

$$k_{12}[M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (1.10)$$

o

$$\frac{[M_1 \cdot]}{[M_2 \cdot]} = \frac{k_{21}[M_1]}{k_{12}[M_2]} \quad (1.11)$$

Al combinar las ecuaciones (1.9) y (1.11) se obtiene la importante ecuación para la composición del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\begin{pmatrix} k_{11} & \\ & k_{12} \end{pmatrix} [M_1] + [M_2]}{\begin{pmatrix} k_{22} & \\ & k_{21} \end{pmatrix} [M_2] + [M_1]} \quad (1.12)$$

Aunque existen un total de cuatro diferentes constantes de propagación, la ecuación (1.12) muestra que la relación entre la cantidad relativa de los dos monómeros

incorporados dentro del polímero y la composición del monómero alimentado involucra sólo dos relaciones de los diferentes pares de esas constantes. Por lo tanto, por simplificación se define:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (1.13)$$

y

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1.14)$$

Al sustituir (1.13) y (1.14), la ecuación (1.12) llegará a ser:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} = \frac{1 + r_1 \left[\frac{[M_1]}{[M_2]} \right]}{1 + r_2 \left[\frac{[M_2]}{[M_1]} \right]} \quad (1.15)$$

La relación de $d[M_1]/d[M_2]$ es la misma que la relación de las cantidades de cada grupo de unidad repetitiva en el polímero formado, es decir que la composición de monómero cambia conforme la reacción progresa, la ecuación (1.15) implica que la composición de alimentación depende sólo del estado inicial de la polimerización. Subsecuentemente, las concentraciones instantáneas en la mezcla de reacción implican la adición continua de monómero para reemplazar el que ya reaccionó y mantener la composición original de alimentación.

Como una alternativa a las relaciones $d[M_1]/d[M_2]$ y $[M_1]/[M_2]$ en la ecuación (1.15), es conveniente describir la composición de ambas unidades repetitivas en el polímero y la alimentación en términos de fracción mol de cada monómero. Definiendo F_i como la fracción mol de los i componentes en el polímero y f_i como la fracción mol del componente i en la mezcla de monómeros, de lo anterior se obtiene:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (1.16)$$

y

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (1.17)$$

Al combinar las ecuaciones (1.15) y (1.16) dentro de (1.17) se obtiene:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1.18)$$

La ecuación (1.18) relaciona la composición instantánea del copolímero formado y la alimentación y los parámetros r_1 y r_2 son característicos del sistema. En la Figura 1.2. se muestra como al graficar F_1 versus f_1 (la fracción mol del componente 1 en el copolímero y la mezcla de monómeros, respectivamente) para varios valores arbitrarios de los parámetros r_1 y r_2 .

1. Si $r_1 = r_2 = 1$, el copolímero y la mezcla alimentada tienen la misma composición durante toda la reacción. En este caso la ecuación (1.18) se convertirá en la ecuación (1.19).

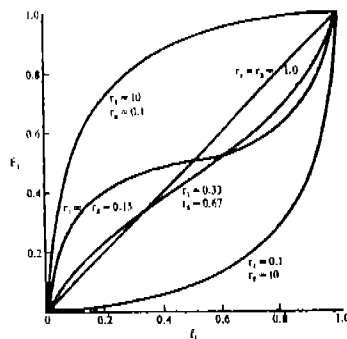


Figura 1.2. Curvas que representan la fracción mol del componente 1 en el copolímero (F_1) y composición del componente 1 en la mezcla de monómeros (f_1) para varios valores de r_1 y r_2 .

$$F_1 = \frac{f_1(f_1 + f_2)}{(f_1 + f_2)^2} = f_1 \quad (1.19)$$

2. Si $r_1 = r_2$, el copolímero y la mezcla alimentada tienen la misma composición en $f = 0.5$. En este caso la ecuación (1.18) se convertirá en $F_1 = (r + 1)/2(r + 1) = 0.5$.
3. Si $r_1 = r_2$, con ambos valores menores a la unidad, el copolímero estará enriquecido por el componente 1 cuando la mezcla de monómeros alimentados sea $f_1 < 0.5$, y enriquecido en el componente 2 $f_1 > 0.5$.
4. Si $r_1 = r_2$, con ambos valores mayores a la unidad, la curva tendrá una forma de S que pasa a través del punto (0.5, 0.5), en este caso será simétrica a lo largo de la recta de 45° comparado con el caso (3).
5. Si $r_1 \neq r_2$, con ambos valores menores a la unidad, el copolímero al inicio estará enriquecido por el componente 1, antes de cruzar la recta de 45°, y estará enriquecido por el componente 2 más allá del punto de cruce. En el punto de cruce el copolímero y la mezcla de monómeros tendrán la misma composición. La relación de monómeros en este punto es conveniente resolverla con la ecuación (1.15), como se muestra en la ecuación (1.20).

$$\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)_{\text{pto. cruce}} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \quad (1.20)$$

Para el caso de $r_1 = 0.33$ y $r_2 = 0.67$, se muestra en la Figura 1.2, $[M_1]/[M_2]$ son iguales a 0.5 y $f_1 = 0.33$. Este análisis matemático muestra que este comparable resultado es posible con r_1 y r_2 mayores a la unidad, pero no es posible para $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$.

6. Cuando $r_1 = 1/r_2$, la curva de composición del copolímero será convexa o concava, dependiendo de si r_1 es mayor o menor a la unidad. Si r_1 es igual a la unidad, la curva será una línea recta de 45°, esta situación es llamada copolimerización ideal.

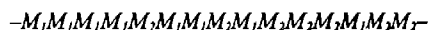
Existe una cierta similitud entre la composición del copolímero con una composición de alimentación de monómeros y la composición de vapor en el equilibrio con dos componentes líquidos en la mezcla.

De lo anterior, se pueden tener varios tipos de copolimerización:

IDEAL. Se presenta cuando los dos radicales muestran igual preferencia para la adición de cualquiera de los monómeros. Generalmente este es el caso de las copolimerizaciones iniciadas por radicales libres. La distribución de las unidades es completamente al azar y corresponde a:

$$r_1 r_2 = 1$$

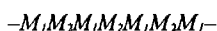
El grupo terminal de la cadena creciente no influye sobre la rapidez de adición, por lo que rara vez son de composición homogénea, aún cuando se formen secuencias más o menos largas de cada monómero dentro del copolímero, formándose una cadena del tipo:



ALTERNANTE. Cada radical prefiere adicionar, exclusivamente, al otro monómero:

$$r_1 r_2 = 0$$

La cadena en crecimiento adiciona regularmente y en forma alternada a M_1 y M_2 , independientemente de la concentración de la mezcla de monómeros. El grupo terminal de la cadena creciente influye determinantemente sobre la adición de los monómeros, formando una cadena del tipo:

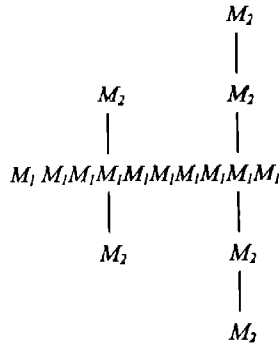


EN BLOQUE. Al copolimerizar M_1 y M_2 , las cadenas presentan secuencias más o menos largas de cada monómero (r_1 y $r_2 > 1$). Se obtienen al crear centros reactivos en los extremos de una cadena macromolecular. Otra forma de obtenerse es mediante el exceso de uno de los dos monómeros reaccionantes. El copolímero tendrá la estructura siguiente:



DE INJERTO. Al fijar sobre una cadena macromolecular de un homopolímero M_1 cadenas laterales de homopolímero M_2 , resulta un copolímero injertado. Se prepara por medios químicos, fotoquímicos y mecánicos.

La estructura de un copolímero injertado es del tipo:



La mayoría de los casos reales son intermedios entre las formas ideal y alternante: $0 < r_1, r_2 < 1$, resultando de ello las propiedades características de cada tipo.

1.2.3. Relación de fases monómero-agua

La concentración del monómero en la emulsión puede tener una marcada influencia sobre el comportamiento de la polimerización. La relación monómero/agua o relación de fases, es la relación de peso del monómero al peso de la fase acuosa.

La rapidez de polimerización es influenciada por:

- a) Incremento de la concentración del monómero en la partícula.
- b) Decremento en el número de partículas debido a la remoción del emulsificante en la fase acuosa. En gran parte este efecto, se debe a la naturaleza del emulsificante del monómero. Si el tamaño de partícula se incrementa sustancialmente, la cantidad promedio de radicales dentro de las partículas, llega a ser más de $\frac{1}{2}$. Esto causa el efecto Trommsdorff, el cual puede resultar en un incremento en la rapidez de polimerización.

Bajo estas condiciones, puede ocurrir la inestabilidad del látex (floculación), debido a la falta de emulsificante.

En la mayoría de las técnicas prácticas, la relación de fases se escoge para obtener la mejor rapidez de polimerización, acompañada de baja viscosidad, para tener una adecuada transferencia de calor y masa.

La rapidez de polimerización en un sistema en emulsión está dada por:

$$R_p = k_p [M]_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p}$$

Donde:

R_p = Rapidez de polimerización (rapidez de transformación de monómero a polímero)

k_p = Constante cinética de rapidez de propagación

$[M]_p$ = Concentración de monómero en las partículas de monómero/polímero

N_p = Número de partículas en el sistema por unidad de volumen

\bar{n} = Número de radicales por partícula

N_A = Número de Avogadro

V_p = Volumen de las partículas

1.2.4. Elementos mínimos necesarios para una copolimerización en emulsión

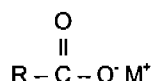
Los elementos mínimos necesarios para este tipo de copolimerización son: los dos monómeros, la fase acuosa, el emulsificante y el iniciador, para después tener un látex estable. La elección del emulsificante es probablemente el factor más importante involucrado en el proceso.

Primero, se debe producir una emulsión estable entre el monómero y la fase acuosa para obtener un látex estable. Segundo, no debe haber interferencia adversa con el sistema de iniciación y, tercero, los residuos del emulsificante que permanezcan en el producto no deben de degenerar las propiedades buscadas.

Muchos emulsificantes sintéticos se han estudiado por su eficiencia en la polimerización en emulsión. De acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofílico, la superficie activa del agente puede ser dividida en cuatro clases:

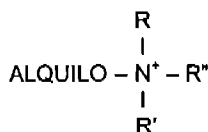
- a) aniónicos
- b) catiónicos
- c) anfotéricos
- d) no iónicos

Emulsificantes aniónicos: En esta clase se encuentran las sales alcalinas de ácidos orgánicos carboxílicos con longitudes de cadena entre C_{12} y C_{18} y son conocidas comúnmente como jabones. Estos jabones son más efectivos entre el pH de 9 y 11. Los más comúnmente empleados son los jabones de sodio. Las sales de potasio son preferibles para las polimerizaciones a más baja temperatura. Otros frecuentemente empleados también, son los sulfanatos de alquilo y sulfonatos de arilo. Sus rangos de operación varían con el pH. Su estructura química se representa de la siguiente forma:

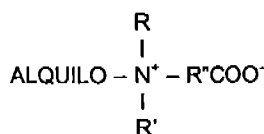


Donde $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+ \text{ o } \text{NH}_4^+$

Emulsificantes catiónicos: aquí se encuentran las sales de aminas o diaminas, sales cuaternarias de amonio y sales de aminas cíclicas con cadenas sustituidas. Ejemplo: piridina, morfolina, piperidina. Su ámbito de actividad es en medio ácido y son inestables en medio alcalino. La rapidez que se obtiene con estos emulsificantes es generalmente baja y el látex obtenido tiene baja estabilidad; por ésto mismo no son muy comúnmente utilizados en este proceso. Los más comunes son los que presentan la siguiente estructura:



Emulsificantes anfotéricos: éstos contienen grupos hidrofílicos ácidos y básicos y actúan como emulsificantes catiónicos en medio ácido y como aniónicos en medio alcalino. Su estructura química es la siguiente y no han sido muy estudiados:



Emulsificantes no iónicos: comprenden ésteres de pol(alcoholes). La ventaja de éstos es que se obtiene aumento en la rapidez de reacción y en la estabilidad del látex combinando un emulsificante no iónico con un aniónico. Los emulsificantes no iónicos son frecuentemente empleados como emulsificantes secundarios, agentes dispersores o estabilizadores de postpolimerización para látex. Entre éstos se encuentran los alquifenoles etoxilados. Su estructura química es la siguiente.



1.3. Función del emulsificante

La función del emulsificante es triple:

- a) Promueve un incremento en la cantidad de monómero en la fase acuosa debido a la solubilización de éste en las micelas.
- b) El monómero no solubilizado es emulsionado dentro de las gotas finas estables.
- c) Las partículas de látex creadas son protegidas contra la coagulación durante y después de la polimerización.

Una característica muy importante del emulsificante es su concentración micelar crítica (CMC), que es la concentración molar del emulsificante por debajo de la cual no hay formación de micelas. La CMC está determinada por un balance entre las porciones hidrofílicas e hidrofóbicas de la superficie activa del material. A esta concentración muchas propiedades físicas de la solución muestran un marcado cambio, por ejemplo: viscosidad, tensión superficial, actividad iónica y conductividad eléctrica.

La adición de un electrolito causa que la CMC baje, al igual que la adición de aminas, alcoholes o mercaptanos. Los factores que causan que la CMC baje mejoran generalmente la actividad solubilizante del emulsificante. La capacidad solubilizante está dada generalmente por la cantidad de un compuesto orgánico que pueda ser disuelto en

una micela por mol de emulsificante. Así, un incremento en la temperatura provoca que la capacidad de solubilización se incremente.

La concentración del emulsificante tiene efecto sobre la rapidez de polimerización, sobre el tamaño de partícula del látex y sobre la estabilidad del mismo. Al disminuir el tamaño de partícula en un sistema dado, el número de partículas aumenta (N_p), y con esto la rapidez de polimerización.

CAPÍTULO 2

2. MODELO DE SMITH Y EWART¹³

Smith y Ewart basaron su teoría en el trabajo hecho por Harkins (Harkins, 1947). De acuerdo a dicha teoría una polimerización en emulsión de estireno típica ocurre de la siguiente forma (Smith y Ewart, 1948; Smith, 1948):

- Justo antes de que la polimerización comience, un sistema en o usado para polimerización consiste de una solución acuosa de persulfato de potasio y monómero, conteniendo gotas de monómero emulsificado y pequeñas y numerosas micelas, las cuales tienen disuelto monómero en su interior.
- Se generan radicales libres a una rapidez aproximada de 10^{13} radicales $s^{-1}cm^{-3}$ de solución acuosa, por una reacción que presumiblemente involucra persulfato de potasio y monómero disuelto en agua. Prácticamente todos los radicales libres entran a las micelas o a las partículas de polímero a que dan lugar éstas.
- Hablando entrado a una micela, un radical libre comienza a polimerizar el monómero que se encuentra en su interior a una rapidez aproximada de 10^3 moléculas $s^{-1}cm^{-3}$.
- La solución acuosa que se encuentra saturada con el monómero es capaz de transferir el mismo al interior de las partículas en formación a una rapidez mayor que su rapidez de consumo por reacción. Consecuentemente, un radical libre en crecimiento se comporta como una partícula de polímero hinchada con monómero, el cual se encuentra en equilibrio con el monómero que se encuentra en la fase acuosa.
- Este radical libre polimérico continúa creciendo hasta que otro radical libre (probablemente uno pequeño) entre en el radical libre polimérico hinchado y que ahora se le podrá considerar una partícula de polímero.
- En tanto más y más partículas conformadas y continúen creciendo, su área Interfacial adsorberá más y más del tensoactivo (emulsificante) disponible hasta que finalmente todo esté adsorbido sobre la superficie de las partículas de polímero y ya no existan micelas.

- Después de que las micelas han desaparecido, prácticamente todos los radicales formados entran a las partículas de polímero y no existe formación de partículas nuevas.
- Después del período en el cuál las partículas han sido formadas, la rapidez de polimerización es constante en el tiempo.
- Esta rapidez continúa hasta que el monómero que se encuentra en las gotas y en solución acuosa desaparece. Cuando se logra ésto, la rapidez de reacción disminuye, hasta ser prácticamente igual a cero.

Por lo anterior, Smith y Ewart consideran que el estudio de la cinética de polimerización en emulsión presenta dos problemas: 1) determinar cuántas partículas de polímero se forman y 2) determinar qué factores gobiernan la rapidez de polimerización en dichas partículas. A continuación se abordan ambos problemas.

2.1. Determinación del número de partículas de polímero

Para desarrollar su modelo de predicción del número de partículas, Smith y Ewart toman en cuenta las siguientes consideraciones, fundamentalmente:

1. Se considera que la cantidad de tensoactivo disuelto en el agua (S) y adsorbido en las gotas de monómero (S_g) es despreciable con respecto al tensoactivo que se encuentra formando micelas (S_m) y al tensoactivo adsorbido en las partículas de polímero (S_p). Entonces si S_0 es la cantidad de tensoactivo inicial (todo en g/cm^3 de agua), se tiene que

$$S_0 = S + S_g + S_m + S_p \approx S_m + S_p \quad (2.1)$$

2. Se supone que mientras existan micelas, el área interfacial a_s , ocupada por un gramo de tensoactivo es la misma en las micelas y las partículas. De manera que si A , A_m , y A_p son el área total interfacial, área de micelas y área de partículas de polímero, respectivamente, se tiene entonces que

$$\frac{A}{S_0} = \frac{A_m}{S_m} = \frac{A_p}{S_p} = a_s \quad (2.2)$$

3. Los radicales libres generados por el Inicliador en la fase acuosa son absorbidos en las micelas de tensoactivo a una rapidez que es proporcional al área de éstas.
4. La rapidez de incremento de volumen de una partícula, μ , es constante durante el período de nucleación. Si v es el volumen de una partícula, entonces

$$\frac{dv}{dt} = \mu = \text{constante} \quad (2.3)$$

De acuerdo con Smith y Ewart, el número de partículas formadas varía dentro de ciertos límites. Para el límite superior consideran que la rapidez de generación de partículas ($d[N_p]/dt$) es igual a la rapidez de entrada o captura de radicales en micelas, la cual a su vez es constante e igual a la rapidez de descomposición del Inicliador, ρ_i , es decir,

$$\frac{d[N_p]}{dt} = \rho_i \quad (2.4)$$

donde

$$\rho_i = \frac{fk_{desc}I_0N_A}{PM_{inic}} \quad (2.5)$$

f , k_{desc} , I_0 , y PM_{inic} son la eficiencia, constante de descomposición (s^{-1}), concentración Inicial (g/cm^3 de agua) y peso molecular del iniciador, respectivamente. N_A es el número de Avogadro. De la ecuación (2.3), el volumen de una partícula $v_{\tau,t}$, al tiempo t , formada en un tiempo τ , es

$$v_{\tau,t} = \mu(t - \tau) \quad (2.6)$$

Suponiendo una partícula esférica, el área $a_{\tau,t}$ de esta partícula al tiempo t , es

$$a_{\tau,t} = 4\pi \left(\frac{3v_{\tau,t}}{4\pi} \right)^{2/3} = \left[(4\pi)^{1/2} 3v_{\tau,t} \right]^{2/3} = \left[(4\pi)^{1/2} 3\mu(t - \tau) \right]^{2/3}$$

haciendo $\theta = \left[(4\pi)^{1/2} 3\mu \right]^{2/3}$, entonces

$$a_{t,t} = \theta(t - \theta)^{2/3} \quad (2.7)$$

El área total, A_p , de todas las partículas presentes a un tiempo t está dada por

$$A_p = \rho_i \theta \int_0^t (t - \tau)^{2/3} d\tau = \left(\frac{3}{5} \right) \rho_i \theta^{5/3} \quad (2.8)$$

Al tiempo $t = t_1$, cuando las micelas han desaparecido, $A_p = a_s S_0$, de manera que

$$t_1 = \left(\frac{5a_s S_0}{3\theta} \right)^{3/5}$$

y el número total de partículas es

$$[N_p] = \rho_i t_1 = \rho_i^{2/3} \left(\frac{5a_s S_0}{3\theta} \right)^{3/5} = 0.53 \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/3} (a_s S_0)^{3/5} \quad (2.9)$$

Para el límite inferior se supone que las partículas de polímero pueden volver a absorber radicales conduciendo a un decremento en la rapidez de nucleación. En este caso, en lugar de la ecuación (2.4), la rapidez de formación de partículas esta dada por

$$\frac{d[N_p]}{dt} = \rho_i \left(\frac{A_m}{A} \right) \quad (2.10)$$

De la ecuación (2.1) se tiene que

$$S_m = S_0 - S_p = S_0 - \frac{A_p}{a_s}$$

Combinando esta última ecuación con (2.2):

$$\frac{A_m}{A} = \frac{S_m}{S_0} = 1 - \frac{A_p}{S_0 a_s}$$

Por lo que la ecuación (2.10) queda

$$\frac{d[N_p]}{dt} = \rho_i \left(1 - \frac{A_p}{S_0 a_s} \right) \quad (2.11)$$

El número de partículas formadas en el intervalo $d\tau$ al tiempo τ puede ser expresado como $(d[N_p]/d\tau)d\tau$, y el área de una de estas partículas a algún tiempo t , después de τ , esta dado por la ecuación (2.7), de manera que el área total de las partículas formadas al tiempo t es

$$A_p = \theta \int_0^t (t - \tau)^{(2/3)} \left(\frac{d[N_p]}{d\tau} \right) d\tau \quad (2.12)$$

Sustituyendo la ecuación (2.12) en (2.11)

$$\frac{d[N_p]}{dt} = \rho_i - \left(\frac{\rho_i \theta}{a_s S_0} \right) \int_0^t (t - \tau)^{(2/3)} \left(\frac{d[N_p]}{d\tau} \right) d\tau \quad (2.13)$$

Esta ecuación integral tiene la forma de una ecuación de Volterra del segundo tipo, que puede ser resuelta por medio de una serie infinita y por integración término a término (Smith y Ewart, 1948). El resultado es

$$[N_p] = 0.370 \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{(2/3)} (a_s S_0)^{(3/5)} \quad (2.14)$$

Esta expresión es idéntica a la ecuación (2.8), excepto por el valor de la constante numérica, por lo que el número final de partículas de polímero, de acuerdo con Smith y Ewarth, está dado por $(0.37 < k < 0.53)$:

$$[N_p] = k \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/3} (a_s S_0)^{2/3} \quad (2.15)$$

2.2. Factores que gobiernan la rapidez de polimerización en partículas

Teniendo en cuenta que los principales sitios de reacción son las partículas, Smith y Ewart proponen que la rapidez global de polimerización, por cm^3 de fase continua, es

$$-\frac{dC_{M_T}}{dt} = \frac{k_p C_{M_p} [n_T]}{N_A} = \frac{k_p C_{M_p} \bar{n} [N]}{N_A} \quad (2.16)$$

donde

$$[n_T] = 1[N_1] + 2[N_2] + 3[N_3] + \dots + n[N_n] \quad (2.17)$$

$$\bar{n} = \frac{[n_T]}{[N]} = \frac{1[N_1] + 2[N_2] + 3[N_3] + \dots + n[N_n]}{[N]} \quad (2.18)$$

$$[N_p] = [N_0] + [N_1] + [N_2] + [N_3] + \dots + [N_n] \quad (2.19)$$

k_p es la constante de propagación, C_{M_T} y C_{M_p} son la concentración molar de monómero total y en partículas, respectivamente; $[n_T]$ es el número total de radicales en partículas (referidos por cm^3 de agua), n y \bar{n} son el número de radicales por partícula y promedio por partícula de polímero, respectivamente, $[N_p]$ es el número total de partículas de polímero por cm^3 de agua y N_A es el número de Avogadro. $[N_0], [N_1], [N_2], [N_3], \dots, [N_n]$, son el número de partículas por cm^3 de agua, conteniendo 0, 1, 2, 3, ..., n , radicales libres, respectivamente.

En base a observaciones experimentales (Smith, 1948), esta teoría sugiere que existe una tendencia hacia el incremento de la solubilidad (concentración) del estireno en las partículas de poliestireno, con el incremento de tamaño de éstas, atribuyendo estos resultados a efectos de tensión interfacial en las partículas, sin embargo, este aspecto se trata sólo cualitativamente. Para la determinación de $[N_0]$, $[N_1]$, $[N_2]$, $[N_3]$, ..., $[N_n]$, y consecuentemente de $[n]$ y \bar{n} , Smith y Ewart hacen el siguiente tratamiento:

Considérese un sistema en el cual el número de partículas de polímero es constante en el tiempo. Suponiendo que los radicales libres son generados únicamente en la fase acuosa, entonces la rapidez de entrada de radicales por partícula es

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\rho}{[N_p]} \quad (2.20)$$

donde ρ es la rapidez global de entrada o captura de radicales en todas las N_p partículas, ρ/N_p puede ser estimada con la ecuación (2.21).

$$\frac{\rho}{[N_p]} = 4\pi r D_w [R^*] \quad (2.21)$$

r en la ecuación (2.21) es el radio de las partículas, D_w la difusividad de los radicales en fase acuosa cuya concentración en esta fase es $[R^*]$. Una vez que ha entrado en una partícula, un radical libre se propaga formando una cadena polimérica cuya actividad puede ser destruida o transferida al exterior de la partícula (empleando la terminología de Smith y Ewart). La rapidez a la cual ocurre este último evento (desorción de radicales) esta dada por

$$\frac{dn}{dt} = -k_0 a_p \left(\frac{n}{v} \right) \quad (2.22)$$

Donde k_0 es la constante específica de la rapidez de ocurrencia de dicho evento, a es el área interfacial a través de la cual toma lugar la transferencia, y v es el volumen de

partícula. Suponiendo que la terminación de radicales se efectúa solamente por acoplamiento, la rapidez de terminación en una partícula dada es

$$\frac{dn}{dt} = -2k_t \left(\frac{n(n-1)}{v} \right) \quad (2.23)$$

Donde el factor 2 es debido al hecho de que dos radicales son destruidos por cada evento de terminación, k_t es la constante de la rapidez de terminación mutua y $(n-1)/v$ es la concentración de radicales libres con los que cualquiera de los n radicales puede reaccionar.

Si estos tres eventos (captura, terminación y transferencia) son los únicos que necesitan ser considerados para determinar el número de radicales en las partículas, entonces las $N_0, N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ partículas están relacionadas por la siguiente ecuación generalizada (para $n > 0$)

$$\begin{aligned} \frac{d[N_n]}{dt} = & \left(\frac{\rho}{[N]} \right) [N_{n-1}] + k_0 a_p \left(\frac{n+1}{v} \right) [N_{n-1}] + k_t \left(\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right) [N_{n+2}] \\ & - [N_n] \left(\left(\frac{\rho}{[N]} \right) + k_0 a_p \left(\frac{n}{v} \right) + k_t \left(\frac{n(n-1)}{v} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24) es conocida en la literatura como la ecuación de recurrencia de Smith y Ewart. La ecuación (2.24) en estado estacionario es

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\rho}{[N]} \right) [N_{n-1}] + k_0 a_p \left(\frac{n+1}{v} \right) [N_{n-1}] + k_t \left(\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right) [N_{n+2}] \\ & = [N_n] \left(\left(\frac{\rho}{[N]} \right) + k_0 a_p \left(\frac{n}{v} \right) + k_t \left(\frac{n(n-1)}{v} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Esta ecuación establece que la rapidez de formación de sitios de reacción, caracterizados por contener n radicales, es igual a la rapidez de desaparición de estos sitios. En otras palabras la rapidez de activación de partículas es igual a la rapidez de desactivación de las mismas.

Smith y Ewart no dan una solución a las ecuaciones (2.24) y (2.25), pero sin embargo analizan tres casos que ellos consideran de interés:

Caso 1. Número promedio de radicales por partícula pequeño comparado con la unidad ($\bar{n} \ll 1$).

Si los radicales libres tienen una alta probabilidad de transferirse al exterior de las partículas de polímero, entonces en cualquier instante sólo un pequeño número de las partículas tendrá radicales en su interior, por lo que $[N_0] \gg [N_1]$. Esta condición es satisfecha cuando

$$\left(\frac{\rho}{[N_p]} \right) \ll \frac{k_0 a}{\nu}$$

Debido a lo anterior un radical que se encuentra en una partícula se transferirá al exterior antes de que otro radical sea absorbido por la misma partícula, por lo que en el sistema sólo se tienen partículas con 0 y 1 radicales. Por lo expuesto anteriormente, la ecuación (2.25) para $n=1$ queda

$$[N_1] \frac{k_0 a}{\nu} = [N_0] \left(\frac{\rho}{[N_p]} \right)$$

Pero como $[N_0] \gg [N_1]$, se tiene que

$$[N_1] \cong \frac{\rho \nu}{k_0 a}$$

La rapidez global de polimerización está definida entonces por la rapidez de polimerización en las N_1 partículas. De acuerdo con la ecuación (2.26):

$$-\frac{dC_{M_f}}{dt} = \frac{K_p C_{M_p}(1)[N_1]}{N_A} = \frac{K_p C_{M_p}(1)}{N_A} \left(\frac{\rho \nu}{k_0 a} \right) \quad (2.26)$$

Caso 2. Número promedio de radicales por partícula aproximadamente igual a 0.5 ($\bar{n} \approx 0.5$)

Supóngase que no existe mecanismo por el cual un radical libre en una partícula de polímero pueda ser transferido hacia la fase acuosa; entonces, una vez que un radical ha entrado a una partícula, permanecerá ahí hasta que otro radical sea absorbido en la misma partícula y se aniquilen mutuamente. Por lo tanto, aproximadamente la mitad de las partículas contendrá un radical y la otra mitad no contendrá ninguno, por lo que la rapidez global de polimerización está dada por

$$-\frac{dC_{M_r}}{dt} = \frac{K_p C_{mp}(1)[N_r]}{N_A} = \frac{K_p C_{Mp}(1)([N_p]/2)}{N_A} = \frac{K_p C_{Mp}(0.5)[N_p]}{N_A} \quad (2.27)$$

Caso 3. Número promedio de radicales por partícula de polímero, grande comparado con la unidad ($\bar{n} \gg 1$)

Esta situación se presenta cuando

$$\left(\frac{\rho}{[N_p]} \right) \gg \frac{k_r}{v}$$

Bajo esta condición y considerando que aproximadamente todas las partículas de polímero contienen el mismo número n de radicales, la fórmula de recurrencia en estado estacionario queda

$$\left(\frac{\rho}{[N_p]} \right) = 2k_t \left(\frac{n^2}{v} \right)$$

Despejando n

$$n = \left(\frac{v\rho}{2k_t[N_p]} \right)^{1/2}$$

De manera que la rapidez global de polimerización por cm^3 de agua es

$$-\frac{dC_{M_r}}{dt} = \frac{K_p C_{M_p} (n) [N_p]}{N_A} = \frac{K_p C_{M_p}}{N_A} \left(\frac{\rho v [N_p]}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (2.28)$$

Smith y Ewart consideran que, bajo las condiciones apropiadas, es posible ir progresivamente de un caso a otro mediante el incremento de la rapidez de formación de radicales, pero que bajo las condiciones normales de la polimerización en emulsión de estireno, se presenta la situación del caso 2, es decir, el número promedio de radicales por partícula es $\frac{1}{2}$.

Las objeciones más importantes a esta teoría son (Hansen, 1992):

- a) Existe formación de partículas aún cuando no haya micelas presentes.
- b) El número de partículas estimadas es el doble que las encontradas experimentalmente.
- c) Los monómeros más solubles en agua no se ajustan a la teoría.
- d) Es poco probable la entrada de radicales persulfato a las micelas y partículas debido a efectos de repulsión electrostática y al carácter hidrofílico de los primeros.

CAPÍTULO 3

3. MODELO DE GAO Y PENLIDIS⁷

Este capítulo se basa en el artículo de revisión de Gao y Penlidis⁷. Es importante resaltar en esta sección que el modelo incorporado a Emulpoly que se describe en este capítulo, comprende a la versión más reciente de Emulpoly (la descripción del modelo se hizo en 2002), mientras que la versión de Emulpoly usada en este trabajo es de 1996. Por lo tanto, es muy probable que los modelos más recientes descritos a continuación (por ejemplo, el modelo de desorción de Asua et al.¹⁹), no estén incorporados en la versión usada de Emulpoly la cual, además, es una versión de prueba para evaluación (*demo*).

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo complejo que involucra transporte de monómero, radicales libres y otras especies entre la fase acuosa y la fase orgánica. Comparado con otras polimerizaciones heterogéneas, como suspensión y precipitación, la polimerización en emulsión es el sistema más complicado. La rapidez de polimerización en la fase orgánica no sólo está controlada por la partición del monómero, si no que también está afectada por otros fenómenos, como nucleación de la partícula, y adsorción y desorción de radicales. La estabilidad de la partícula es afectada por el tipo y cantidad de emulsificante, así como la fuerza iónica del medio disperso. Todos esos factores hacen el modelado de este sistema muy complejo. Otras dificultades encontradas en el modelamiento de la polimerización en emulsión incluyen la intensidad numérica requerida para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales (o integro-diferenciales), acopladas con ecuaciones algebraicas no lineales y la falta de información de ciertos parámetros del modelo. La polimerización en emulsión ha sido utilizada por más de medio siglo, aunque algunos aspectos importantes como la nucleación de la partícula, coagulación, etc. no son aún entendidos de forma satisfactoria.

3.1. Breve revisión de la teoría clásica de Smith-Ewart

Se han obtenido varios avances en la búsqueda por muchos investigadores de un entendimiento básico de la polimerización en emulsión. Debido a la complejidad del sistema, frecuentemente han obtenido conclusiones contradictorias en estudios anteriores. El mecanismo básico de polimerización en emulsión fue postulado primero por Harkins²⁰. Una polimerización en emulsión típica consiste usualmente en un medio de

dispersión (agua), monómero, iniciador soluble en agua y emulsificante. La Figura 3.1. es un diagrama que ilustra este sistema heterogéneo.

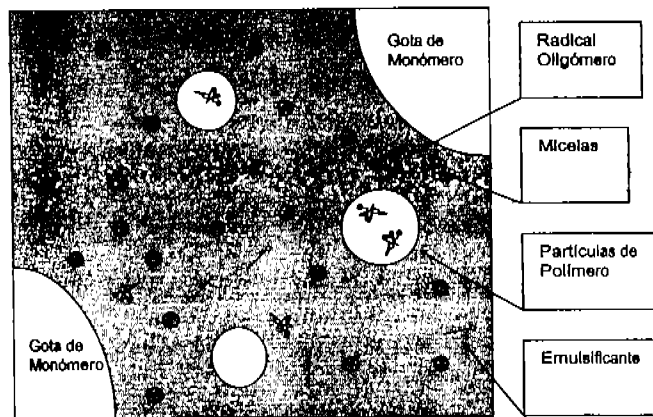


Figura 3.1. Diagrama de polimerización en emulsión (etapas I y II).

El emulsificante se disuelve en agua a alta concentración (arriba de la concentración micelar crítica, CMC) para formar micelas. El dodecil sulfato de sodio (DSS) es un emulsificante típico, con una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. Cuando las micelas han sido formadas, la parte hidrofílica de cada molécula de emulsificante se orienta hacia la fase acuosa, mientras que la parte hidrofóbica se orienta hacia el interior; de aquí que cada molécula sea altamente hidrofóbica. Los monómeros pueden existir dentro de las micelas (solubilización de monómero), o en forma de grandes gotas de monómero estabilizados por emulsificante (comparado a las micelas).

La polimerización en emulsión convencional empieza en la fase acuosa, donde los iniciadores que son solubles en agua se descomponen y generan radicales primarios. Esos radicales primarios se propagarán primero en la fase acuosa y después entrarán en las micelas. La polimerización en emulsión es considerada que se lleva a cabo en tres intervalos. En el primer intervalo se generan las partículas de polímero, las cuales continúan creciendo en el segundo intervalo por absorción de más monómero desde las gotas de monómero, las cuales funcionan como un reservorio de monómero. Sobre la base del equilibrio termodinámico, la concentración de monómero en las partículas de polímero durante el primero y segundo intervalos permanece relativamente constante. El

segundo intervalo termina cuando todas las gotas de monómero se han consumido. En el tercer intervalo, la polimerización es completada cuando todo el monómero en las partículas es consumido o cuando se alcanza una conversión límite.

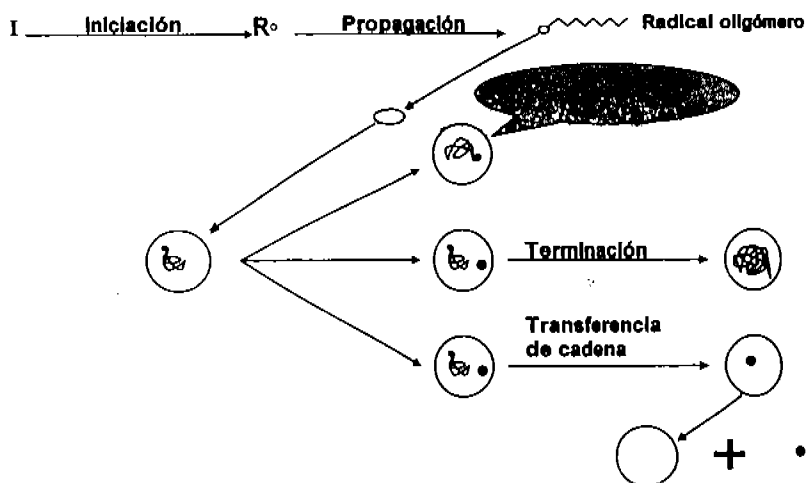


Figura 3.2. Diagrama de polimerización en emulsión.

La Figura 3.2. muestra los fenómenos más importantes que ocurren en una polimerización en emulsión típica. Los estudios anteriores sobre cinética de polimerización en emulsión se limitan a aspectos como el efecto del iniciador y emulsificante sobre el número de partículas y rapidez de polimerización en una manera cualitativa. Smith y Ewart²¹ fueron el primer grupo que expresó los postulados de Harkins cuantitativamente en una formulación empírica que relacionaba el número de partículas a la rapidez de iniciación y la concentración de emulsificante como se muestra en la ecuación (3.1).

$$[N_p] = k \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/3} (a_s S_0)^{1/3} \quad (3.1)$$

Donde N_p es el número de partículas por litro de agua, a_s es el área superficial ocupada por unidad de masa de emulsificante, S es la concentración en peso del surfactante

(emulsificante), ρ_i es la rapidez de generación por iniciación de radicales en la fase acuosa, y μ es la rapidez de aumento de volumen de la partícula.

La ecuación (3.1) es ampliamente referida como la ecuación de Smith-Ewart e indica la importante dependencia entre el número de partículas con la concentración del emulsificante elevada a la 0.6 y la concentración del iniciador elevada a la 0.4.

Los modelos desarrollados en los 60s y 70s del siglo XX fueron básicamente versiones extendidas o modificadas de la expresión de Smith-Ewart, pero aplicadas a diferentes sistemas de monómeros. Ejemplo de ellos son los esfuerzos de Gardon²²⁻²⁶ y Harada²⁷. En forma similar a una polimerización en masa y solución ($R_p = k_p[M][R']$), donde $[R']$ es la concentración total de radicales, la rapidez de polimerización, R_p , para la polimerización en emulsión puede ser descrita como

$$R_p = k_p [M]_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p} \quad (3.2)$$

donde k_p es la constante cinética de propagación, $[M]_p$ la concentración de monómero en las partículas de polímero, N_p es el número total de partículas en la mezcla de reacción, \bar{n} el número promedio de radicales por partícula, V_p el volumen total de partículas y N_A es el número de Avogadro. El término $N_p \bar{n} / N_A V_p$ da esencialmente la concentración total de radicales. Para calcular la rapidez de polimerización, es necesario conocer los valores de las 4 variables $[M]_p$, N_p , V_p y \bar{n} , en la ecuación (3.2).

De acuerdo al esquema de Smith-Ewart, R_p en el intervalo I aumenta debido al incremento del número de nuevas partículas formadas, sin embargo R_p permanecerá relativamente constante durante el intervalo II, ya que no se formarán nuevas partículas y la concentración del monómero dentro de las partículas, $[M]_p$, permanecerá casi constante basada en el equilibrio termodinámico. La curva de conversión contra tiempo en este intervalo será lineal. La ecuación de Smith-Ewart ha sido aplicada frecuentemente a monómeros con muy baja solubilidad en agua (como estireno). Sin embargo, muchos monómeros con muy alta solubilidad en agua se desviarán del esquema cinético clásico de Smith-Ewart. Las principales explicaciones para esas discrepancias son las siguientes:

1. Si el monómero es soluble en agua, como en los casos de acrilonitrilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo, etc., habrá una fase acuosa adicional de polimerización.
2. Si la desorción de radicales es significativa, el número promedio de radicales por partícula, \bar{n} , será tan bajo como 0.5, y la respuesta de la rapidez de polimerización a los cambios en la concentración de emulsificante no será predicha por la teoría de Smith-Ewart. Varios sistemas de monómeros comercialmente importantes caen en esta clase, los cuales incluyen al cloruro de vinilo, cloruro de dienovinilo, acrilato de metilo, y acetato de vinilo.
3. El modelo de Smith-Ewart sólo puede ser aplicado a los intervalos I y II. En niveles altos de conversión puede haber varios radicales coexistentes en una partícula grande, y \bar{n} puede estar muy cerca de 0.5. Cada partícula es como un mini reactor en solución y, por lo tanto, puede usarse la cinética en solución para aproximar el comportamiento del sistema. La rapidez de polimerización es más alta en el intervalo III que en el intervalo II. Ejemplos de esta desviación pueden ser observados en el acrilato de metilo y el acrilato de butilo en polimerización en emulsión.

Un gran cúmulo de evidencia experimental confirma las desviaciones descritas anteriormente. Por lo tanto, el esquema de Smith-Ewart está limitado a sistemas estirénicos en rangos de conversión de bajo a medio. Ungelstad y Hansen²⁸, Min y Ray²⁹, Alexander y Napper³⁰ así como Gilbert y Napper³¹ dan revisiones extensas sobre estudios cinéticos previos, discutiendo otras desviaciones de la teoría de Smith-Ewart.

3.1.1. Avances recientes

Una buena revisión sobre avances recientes en cinética de polimerización en emulsión es dada por Gilbert³². Sus investigaciones han sido una extensión de sus trabajos, desde homopolimerización a copolimerización binaria, y hasta termopolimerización. Se han desarrollado varios modelos por diferentes grupos de investigación y esos modelos han sido expandidos para predecir distribuciones de longitud de cadena, grado de ramificación, tamaño de partícula, secuencias de cadena y promedios de pesos moleculares.

Hay una buena cantidad de modelos en la literatura que describen ciertos aspectos de la polimerización en emulsión. En la Tabla 3.1. se lista la mayoría de los modelos

presentados recientemente. Los modelos que pueden predecir la distribución de pesos moleculares se denotan como MWD, y los modelos que pueden predecir la distribución de tamaños de partícula son denotados como PSD.

Tabla 3.1. Modelos recientes

Grupos	Observaciones	Sistemas
Ballard et al. ³³	Modelo de copolimerización para sistemas 0-1	
Broadhead et al. ³⁴	Modelo de copolimerización, operación CSTR, PSD, grado de ramificación	Estireno/Divinilbenceno
Congildis et al. ³⁵	PSD, modelo de copolimerización	MMA, estireno
Duogherty ^{36,37}	Modelo extenso de copolimerización, MWD, PSD	Estireno/MMA
Dubé et al. ³⁸	Modelo de copolimerización, longitud de cadena ramificada, PSD, MWD	Divinilbenceno/Acetonitrilo
Forcada y Asua ^{39,40}	Secuencias de cadenas, PSD	Estireno/MMA
Giannetti et al. ⁴¹	Revisiones sobre PSD	
Giannetti ⁴²	Modelo de copolimerización	
Gullot ⁴³	Aspectos termodinámicos en copolimerización	Estireno/Acetonitrilo
Hamelec et al. ^{44,46}	Ramificación, entrecruzamiento, PSD, MWD	
Lichtl et al. ⁴⁷	Revisiones sobre PSD, MWD	
Lin et al. ⁴⁸	Composición azeotrópica, modelo de copolimerización	Estireno/Acetonitrilo
Mead y Poehlein ^{49,50}	Modelo de copolimerización, PSD	Estireno/MA, Estireno/AN
Min y Ray ^{28,31,52}	Modelo extenso, PSD, MWD	MMA
Nomura et al. ⁵³⁻⁵⁶	PSD, modelo de copolimerización	MMA/Estireno
Penlidis et al. ⁵⁷	Reactor CSTR, PSD, MWD	PVC
Penlidis et al. ⁵⁸	Reactor de lotes, MWD	Acetato de vinilo
Penlidis et al. ⁵⁹	Modelos dinámicos y estado estacionario para reactores de lotes, semilotes y CSTR, PSD, MWD	
Penlidis et al. ⁶⁰	Revisión extensa, modelo de copolimerización, PSD, MWD	PVC, Vac/PVC
Rawlings ⁶¹	Modelo extenso, PSD, MWD, estabilidad en CSTR	MMA, Estireno, Vac
Richards et al. ⁶²	Una versión documentada del modelo anterior de Congildis et al. ³⁵ , modelo de copolimerización, supone nucleación no micelar, MWD, PSD	MMA, MMA/Estireno
Rawlings y Ray ^{63,64}	Una versión documentada del modelo anterior de Min y Ray, PSD, MWD, CSTR, estudios sobre oscilaciones de CSTR	MMA
Saldívar et al. ⁶⁵	Versión más reciente del modelo de Min y Ray, PSD, MWD, modelo riguroso de copolimerización	MMA/Estireno, Estireno/ α -metil estireno, Estireno/BD
Storti et al. ⁶⁶	Modelo de copolimerización	AN/Estireno/MMA
Storti et al. ⁶⁷	Modelamiento de distribución de pesos moleculares	
Urretabizkaia et al. ^{68,69}	Modelo de terpolimerización	MMA/BA/Vac

Aunque hay varios modelos aplicables en la literatura, la mayoría de ellos detallan sólo aspectos específicos de la polimerización en emulsión y están lejos de ser generales.

Sólo los modelos que son más o menos completos en su naturaleza han sido seleccionados en la Tabla 3.1. Los modelos del grupo de Ray son probablemente los más sofisticados y detallan casi todos los aspectos de la polimerización, pero a costa de una estructura matemática muy compleja. Llevar esos modelos rigurosos a algo más tratable, fue realizado en las simplificaciones de Saldívar et al.⁶⁵.

3.2. Descripción de un modelo para simular la polimerización en emulsión

Los modelos más completos sobre copolimerización en emulsión consisten de un juego de ecuaciones diferenciales así como ecuaciones algebraicas de balances de masa, energía y población. En esta sección se describe el modelo matemático que dio origen al simulador Emulpoly, el cual fue usado en este trabajo. Las siguientes secciones cubren cada aspecto importante en la polimerización en emulsión.

El modelo fue desarrollado en base a un juego de suposiciones. Esas suposiciones son:

1. El tamaño de partícula es monodisperso. Si las partículas son generadas en el intervalo I , en un período relativamente corto de tiempo (pocos segundos), entonces esta suposición es adecuada. Esta suposición no es válida si se añade más emulsificante al sistema en una operación semi-lotes o CSTR.
2. El mezclado en el reactor es perfecto (uniforme).
3. La principal fuente de polimerización son las partículas de polímero. Esta suposición es usualmente justificada, a menos que se trabaje en condiciones de mini o microemulsiones.

3.2.1. Iniciación

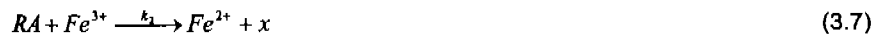
Un iniciador (I) soluble en agua, como persulfato de potasio (PSP), es comúnmente usado en la polimerización en emulsión. Cuando es calentado, éste se descompone en dos radicales libres altamente reactivos, R_o , los cuales reaccionan con las moléculas de monómero que están en la fase acuosa,



donde k_d es la constante de rapidez para la descomposición del iniciador. La rapidez de iniciación es:

$$R_i = 2fk_d[I]_w \quad (3.5)$$

La iniciación redox puede ser usada cuando la polimerización en emulsión es especialmente conducida a bajas temperaturas. Un ejemplo típico es la producción de elastómero a 5 – 10°C. Un sistema redox incluye un metal complejo, como el sistema propuesto por Anderson y Proctor⁷⁰, mostrado en las ecuaciones (3.6) a (3.8).



Los balances de masa para las especies involucradas en las reacciones (3.6) a (3.8) están dados por las ecuaciones (3.9) a (3.13),

$$\frac{dN_i}{dt} = F_i^{in} - k_1[I]_w N_{Fe^{2+}} - F_i^{out} \quad (3.9)$$

$$\frac{dN_{RA}}{dt} = F_{RA}^{in} - k_2[RA]_w N_{Fe^{3+}} - F_{RA}^{out} \quad (3.10)$$

$$\frac{dN_{Fe^{2+}}}{dt} = -k_1[I]_w N_{Fe^{2+}} + k_2[RA]_w N_{Fe^{3+}} \quad (3.11)$$

$$\frac{dN_{Fe^{3+}}}{dt} = k_1[I]_w N_{Fe^{2+}} - k_2[RA]_w N_{Fe^{3+}} \quad (3.12)$$

$$\frac{dN_{SO_4^-}}{dt} = k_1 [I]_w N_{Fe^{2+}} - k_p [M]_w N_{SO_4^-} \quad (3.13)$$

donde N es el número de moles de una especie particular denotada por el subíndice y F es el flujo de un reactivo en particular. La masa total del hierro (ambos Fe^{2+} y Fe^{3+}) permanece constante como puede ser visto en las reacciones (3.6) y (3.7), esto es:

$$\frac{dN_{Fe}}{dt} = \frac{dN_{Fe^{2+}}}{dt} + \frac{dN_{Fe^{3+}}}{dt} \quad (3.14)$$

$$N_{Fe} = N_{Fe^{2+}} + N_{Fe^{3+}} \quad (3.15)$$

Si se supone que $(dN_{Fe^{2+}}/dt)$ es despreciable, ya que existe un equilibrio cuando la especie Fe^{2+} produce Fe^{3+} y viceversa como se observa en las reacciones (3.6) y (3.7), por lo que Fe^{2+} se mantiene constante. A través del balance del Fe^{2+} , el número de moles de Fe^{2+} puede ser obtenido como:

$$N_{Fe^{2+}} = \frac{k_2 N_{Fe} [RA]_w}{k_1 [I]_w + k_2 [RA]_w} \quad (3.16)$$

Finalmente, la rapidez total de iniciación, R_i , incluyendo descomposición térmica del iniciador en la fase acuosa y la iniciación redox está dada por la ecuación (3.17),

$$R_i = 2fk_d [I]_w + k_1 \frac{N_{Fe^{2+}}}{V_w} [I]_w \quad (3.17)$$

donde V_w es el volumen total de agua en litros.

3.2.2. Nucleación y crecimiento de partícula

La nucleación de partícula es para muchos el fenómeno más importante en la polimerización en emulsión. Esto ha generado inquietud en muchos investigadores y sigue siendo el tema más discutido en estudios de cinética en emulsión. Esto es porque no sólo la rapidez de polimerización es directamente proporcional al número total de

partículas, sino también a la distribución de tamaños de partícula, la cual es un indicador clave de las propiedades del látex. A pesar de los grandes esfuerzos hechos por varios grupos de investigación, el entendimiento sobre el proceso de generación de partículas es pobre, y la predicción del número y tamaño de partículas es aún poco entendido. Hay varias razones para ésto:

1. La medición del número y tamaño de las partículas de polímero, el cual está en la región de unos pocos cientos de *ángstrom*, presenta problemas experimentales.
2. Muchos microprocesos complejos ocurren simultáneamente. Por ejemplo absorción de radicales, precipitación, coagulación, etc. y cada microproceso es difícil de entender y modelar.

En los primeros estudios sobre polimerización en emulsión, fue aceptado que las partículas son generadas por micelas que absorben radicales desde la fase acuosa. Esto es la llamada *nucleación micelar*. Usando la ecuación (3.1) que permite calcular el número total de partículas, en función de la concentración del emulsificante y de la rapidez de iniciación, ya que Smith y Ewart²¹ establecen que la rapidez de nucleación para una partícula en la presencia de micelas es controlada por las leyes de difusión.

Hansen y Ugelstad⁷¹ y Fitch y Tsai^{72,73} propusieron otro mecanismo de nucleación. Esos dos grupos establecieron que las partículas pueden ser generadas por la precipitación de radicales oligoméricos en la fase acuosa. Esto es llamado *nucleación homogénea* de partículas. Es ampliamente aceptado que ambos fenómenos coexisten en la mayoría de las polimerizaciones en emulsión.

3.2.2.1. Nucleación micelar

Existen básicamente dos teorías que describen la absorción de radicales por micelas o partículas. Smith y Ewart postularon que este fenómeno es un proceso de difusión, sin embargo el esquema de Smith y Ewart, ecuación (3.1), realmente refleja un proceso de colisión. La nucleación micelar puede ser descrita como un proceso de colisión. Las expresiones para la rapidez micelar (R_c), basada en las teorías de difusión y colisión, están dadas por las ecuaciones (3.18) y (3.19), respectivamente,

$$R_c = 4\pi r D_w [R^*]_w \quad (3.18)$$

$$R_c = 4\pi r^2 k_{mp} [R^*]_w \quad (3.19)$$

donde D_w en la ecuación (3.18) es el coeficiente de difusión de los radicales en la fase acuosa y k_{mp} en la ecuación (3.19) es el coeficiente de transferencia de masa para los radicales oligoméricos en la fase acuosa. En ambas ecuaciones, r es el radio de la micela/partícula y $[R^*]_w$ es la concentración de radicales oligoméricos en la fase acuosa. La diferencia entre las dos ecuaciones está dada por la rapidez de absorción de los radicales, que es proporcional al radio de la micela/partícula, de acuerdo a la teoría de difusión, mientras que de acuerdo a la teoría de colisión, ésta es proporcional al área superficial de la micela/partícula.

Ambas teorías, la de difusión y la de colisión, han sido usadas para describir la nucleación de partículas por varios autores. Hansen y Ugelstad^{71,74} y Song y Poehlein^{76,78} usan la teoría de difusión para calcular la rapidez de absorción. Varios grupos usan la teoría de colisión incluyendo a Fitch y Tsai^{72,73}, Min y Ray²⁹ y Dickinson⁷⁷. Es difícil distinguir cual teoría es más adecuada. Barret⁷⁸ apuntó que los radicales viajan en línea recta hasta una colisión con una partícula; esta estimación se obtiene a partir de la probabilidad de colisión. Fitch y Tsai^{72,73} fueron los primeros en usar la teoría de colisión para la cuantificación de la rapidez de captura de radicales, y en un estudio posterior, Fitch y Shih⁷⁹ midieron la rapidez de captura de radicales en la polimerización sembrada de MMA. Sus datos experimentales sostienen la conclusión de que R_c es proporcional al radio de partícula, por lo que podría considerarse como un proceso de difusión. Desde el punto de vista teórico, en general, el coeficiente de transferencia de masa, k_{mp} en la ecuación (3.19), no es constante, ya que este valor depende de muchos factores, tales como el tamaño de partícula, la fuerza iónica del medio, la longitud de cadena del radical y la carga superficial de la partícula. Por lo tanto, la ecuación (3.19) es una formulación muy simplificada para describir el proceso. Sin embargo, esto no implica que la aproximación sobre la teoría de difusión tenga mayor ventaja sobre la aproximación de colisión. Como se sabe, el proceso de nucleación micelar no es un proceso puramente difusional ni de colisión, sino una combinación de ambos. La aproximación adoptada por Penlidis⁷ está basada en la teoría de difusión simplificada, ya que existe más información cinética reportada en la literatura.

Hansen y Ugelstad^{71,74} fueron los únicos que intentaron cuantificar los efectos de la longitud de la cadena del radical, tamaño de partícula y densidad de carga superficial sobre la rapidez de absorción de la partícula. Ellos propusieron un concepto de absorción reversible/irreversible y postularon que un radical absorbido puede escapar fuera de la partícula muchas veces antes de absorberse irreversiblemente. Una mejor versión de la ecuación (3.18) para la rapidez de captura de un radical es:

$$R_c = 4\pi r D_w \left[R^* \right]_w F \quad (3.20)$$

F en la ecuación (3.20) es un factor de eficiencia para la absorción de un radical. Toma en cuenta los efectos de solubilidad del radical, el potencial eléctrico de la superficie y el tamaño de partícula. El cálculo de F es complicado y requiere de muchos parámetros adicionales que son difíciles de obtener. Las conclusiones de Hansen y Ugelstad⁷⁴ son: (1) cuando los radicales son grandes e hidrofóbicos, la absorción es irreversible, es decir $F \approx 1$; (2) cuando las partículas son pequeñas, los efectos electrostáticos son despreciables y (3) si radicales pequeños son muy hidrofílicos, la absorción es mayormente reversible, es decir $F \rightarrow 0$. Sin embargo, la estimación de Hansen y Ugelstad^{71,74} es compleja e impráctica de usar. En este modelo de emulsión, la ecuación (3.18) es usada sin utilizar la eficiencia de captura, F . En su lugar, D_w en la ecuación (3.18) podría ser considerado como un parámetro que combina muchos factores, no es sólo un coeficiente de difusión. Es probable que por esta razón los valores reportados de D_w en la literatura varían considerablemente^{7,71}.

Otra aproximación basada en la teoría de colisión postula que la rapidez de nucleación de una partícula es proporcional al total de área superficial de una micela, lo cual podría sugerir que:

$$\frac{dN_p}{dt} = N_A \left(k_{cm} \frac{\left[R^* \right]_{capt}}{r_{mic}} \right) \frac{A_m}{A_m + \epsilon A_p} \quad (3.21)$$

ϵ en la ecuación (3.21) representa la relación de la absorción de un radical entre las micelas y las partículas. A_p es el área superficial total; A_m es el área libre micelar; $\left[R^* \right]_{capt}$ es la concentración de radicales libres en la fase acuosa que pueden ser absorbidos

(capturados) por las partículas o micelas; k_{cm} es la constante de rapidez para la absorción de radicales por las micelas, y r_{mic} es el radio de la micela. Se supone que la superficie de cada partícula es cubierta enteramente por moléculas de emulsificante. Varios grupos, incluyendo Dougherty³⁰, Penlidis et al.⁶⁰ y Dubé et al.³⁸ usaron la ecuación (3.21) para calcular N_p . Los parámetros k_{cm} y ϵ han sido estimados de datos experimentales. El área libre micelar disponible para la formación de una micela (para la formación de una partícula vía nucleación micelar) puede ser calculada como:

$$A_{mic} = ([S]_t - [S]_{cmc}) S_a V_w N_A - A_p - A_{md} \quad (3.22)$$

donde S_a es el área cubierta por una molécula simple de emulsificante. $[S]_t$ es la concentración total de emulsificante, y $[S]_{cmc}$ es la concentración micelar crítica. Los valores de esas tres variables pueden ser calculados para un emulsificante específico. A_{md} es el área superficial total de las gotas de monómero, y de aquí que A_{md} sea varios ordenes de magnitud más pequeña que el área total superficial de partículas/micelas, por lo que podría ser omitido. El área de partículas, A_p , puede ser calculada por la siguiente expresión, si se considera una partícula esférica:

$$A_p = (36\pi N_p)^{1/3} (V_p)^{2/3} \quad (3.23)$$

3.2.2.2. Nucleación homogénea

Priest⁸⁰ fue el primero en observar que las partículas pueden ser formadas aún sin la presencia de micelas (en este caso no hay emulsificante, o su concentración es por debajo de la CMC). Cuando los radicales libres en la fase acuosa se propagan más allá de su solubilidad (debido a la adición continua de unidades de monómero), estos radicales oligoméricos serán partículas primarias, también llamadas *precursores*. Una partícula primaria está estabilizada por las cargas del iniciador en la cadena (segmentos) o por el emulsificante disponible en el sistema. Napper y Alexander⁸¹ más tarde confirmaron la observación de Priest⁸⁰ y describieron la nucleación homogénea cualitativamente. Fitch y Tsai^{72,73} fueron los primeros que propusieron detalladamente el proceso de auto-nucleación y calcularon la rapidez de nucleación homogénea. Ellos supusieron que un radical en la fase acuosa podría viajar una distancia L antes de ser una partícula primaria. Al recorrer el radical una distancia grande, éste comúnmente será

absorbido por una partícula, si éste es absorbido, no se formará una nueva partícula. Esas partículas primarias sufrirán subsecuentemente floculación. De acuerdo al postulado de Fitch y Tsai^{72,73}, la rapidez de nucleación para una partícula es entonces,

$$\frac{dN_p}{dt} = R_i - R_c - R_f \quad (3.24)$$

donde R_c es la rapidez de absorción de radicales, R_i es la rapidez de generación de radicales en la iniciación y R_f es la rapidez de floculación. Cuando hay suficiente emulsificante en el sistema, las partículas primarias son estables y la floculación es casi despreciable. Por lo tanto, la rapidez de nucleación de una partícula depende directamente de R_i , R_c y R_f , que pueden calcularse a partir de la ecuación (3.24).

Fitch y Tsai⁷² derivaron una expresión para la rapidez de absorción de un radical (captura), ecuación (3.25).

$$R_c = \pi r_p^2 L R_i N_p \quad (3.25)$$

En la ecuación (3.25) L es la distancia promedio que viaja un radical por difusión en fase acuosa, antes de crecer al tamaño en el cual precipita como partícula primaria, y r_p es el radio de partícula.

La ecuación (3.25) sugiere que la rapidez de absorción es proporcional al área de la sección transversal de la molécula de radical polimérico y de la partícula, por lo tanto, el proceso de absorción puede ser descrito como un proceso de colisión. Un parámetro clave en el modelo de Fitch y Tsai⁷² es la distancia promedio, L . Ellos demostraron que L es 2.8×10^{-3} cm en magnitud, y es obvio que L es muy sensible a la solubilidad del monómero en la fase acuosa. En una publicación posterior, Fitch⁸² trató la absorción de un radical en un proceso de difusión, y la rapidez total de absorción fue expresada como:

$$R_c = 4\pi r_p D_w \dot{N}_p [R^*]_w \quad (3.26)$$

$[R]_w$ es la concentración del radical en la fase acuosa y N_p es el número total de partículas. Después del trabajo original sobre nucleación homogénea de Fitch y Tsai^{72,73}, varios grupos de investigadores han intentado cuantificar el proceso de nucleación homogénea usando diferentes aproximaciones. El modelo más riguroso fue propuesto por Hansel y Ugelstad⁷¹. Este grupo modeló la nucleación homogénea con el uso de un balance de población de radicales oligoméricos en la fase acuosa con longitud de cadena menor a j_{cr} , la cual es la longitud crítica de cadena más allá de la cual un radical oligomérico precipitará y formará una partícula primaria. Al usar esta aproximación, Hansen y Ugelstad calcularon $[R]_w$, cantidad necesaria para estimar la rapidez de absorción. Para entender la aproximación de Hansel y Ugelstad, es conveniente tener visualización de todo el fenómeno en fase acuosa. Esta visualización ayudará a establecer un balance de radicales oligoméricos de varias longitudes de cadena. En la Figura 3.3. se observa como se forma una partícula, ya sea por nucleación homogénea o por absorción micelar.

3.2.3. Balances de masa para radicales en la fase acuosa

El balance de masa para radicales en la fase acuosa está determinado por los radicales que entran y salen de la fase acuosa y las reacciones que involucran radicales en esta fase. En la Tabla 3.2 se proporciona una lista completa de las posibles reacciones de radicales en la fase acuosa.

Tabla 3.2. Fenómenos que involucran radicales libres en la fase acuosa

Proceso	Resultados
Radicales que entran a la fase acuosa	
Iniciación	Mayor fuente de generación de radicales
Desorción	Pequeños radicales entran a la fase acuosa
Radicales que salen de la fase acuosa	
Captura de radical por una micela	Nucleación micelar
Captura de radical por una partícula	No hay cambio en el número total de partículas
Captura de radical por una gota de monómero	Despreciable en polimerización en emulsión convencional
Reacciones que involucran radicales libres	
Propagación de radicales con monómero	No afecta el número total de radicales
Terminación de radicales	Produce oligómeros en fase acuosa
Reacciones de radicales con impurezas	Reduce el número total de radicales en la fase acuosa
Reacciones de radicales con pequeñas moléculas	Reacciones de transferencia de cadena, producen radicales monoméricos
Radicales que forman una partícula	Nucleación homogénea

- (1) **Generación de radicales por iniciación.** La descomposición química del iniciador es la mayor fuente de radicales que entran a la fase acuosa. Existe una gran

cantidad de iniciador presente, lo que garantiza un amplio suministro de radicales libres primarios.

- (2) **Desorción de radicales desde las partículas.** Las reacciones de transferencia de cadena como la transferencia al monómero y la transferencia al agente de transferencia de cadena (CTA) en una partícula de polímero producirán un radical monomérico o un radical del CTA. Los radicales pequeños pueden desorberse en la fase acuosa, especialmente cuando el monómero o radicales del CTA son más solubles en agua.
- (3) **Captura de radicales por una micela.** Si una micela captura un radical, entonces ésta llegará a ser una partícula. Esto es llamado nucleación micelar, discutido anteriormente. La mayoría de las partículas son generadas de esta manera.
- (4) **Captura de radicales por una partícula.** Las partículas y las micelas compiten en la absorción de radicales en fase acuosa. La cantidad de radicales que entran a las partículas es proporcional al total de área superficial de las partículas.
- (5) **Propagación de radicales primarios.** Los radicales primarios generados por iniciación o por reacciones de transferencia se propagarán con monómero disuelto en el agua y crecerán hasta convertirse en oligómeros. Los oligómeros producidos en esta etapa podrán formar partículas cuando alcancen un tamaño crítico.
- (6) **Terminación de radicales con otro radical.** Esta reacción detiene el crecimiento de radicales en la fase acuosa y produce oligómeros. Esta reacción es usualmente despreciada por muchos grupos de investigación.
- (7) **Reacción de radicales con impurezas.** Las impurezas solubles en agua matan la actividad de los radicales y generan moléculas muertas (inertes). Su efecto es retrasar el inicio de la polimerización en emulsión (tiempo de inducción). Esta reacción es despreciada en la mayoría de los modelos de la literatura.
- (8) **Reacciones que involucran partículas pequeñas.** En general, la transferencia de cadena a moléculas pequeñas tiene poco efecto sobre el número total de partículas y su tamaño promedio. Sin embargo, la transferencia de cadena a moléculas pequeñas produce oligómeros de emulsificante, lo cual puede tener algún efecto sobre las reacciones de emulsificante libre.

Visualización de las reacciones en la fase acuosa

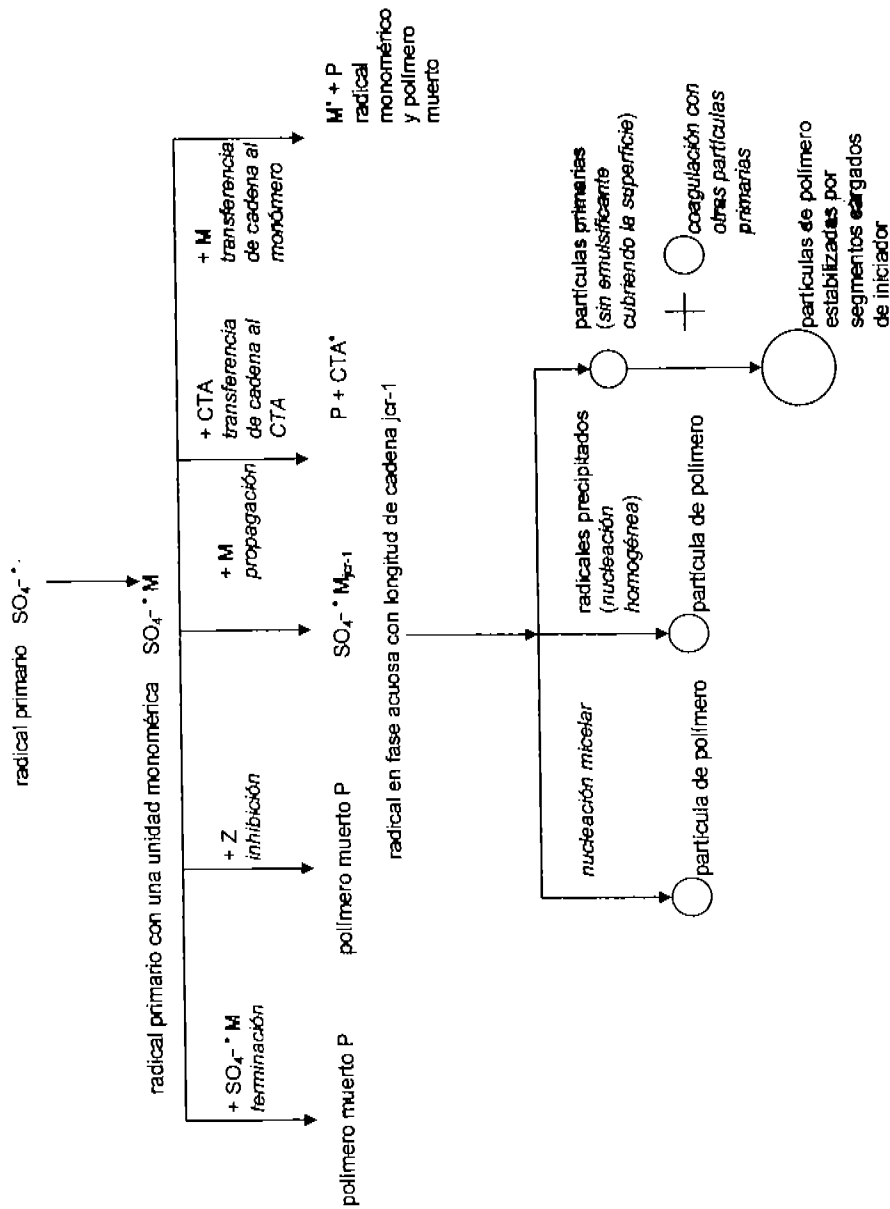


Figura 3.3. Formación de partícula en fase acuosa

(9) **Radicales que precipitan en forma de partícula.** Esta es otra fuente de nucleación de partículas (nucleación homogénea). Un fenómeno muy importante, el cual se observa en la Figura 3.3, es el proceso de desorción. El postulado original de Hansen y Ugelstad⁷¹ está basado en la polimerización en emulsión de estireno, un monómero con desorción despreciable; por lo tanto, no puede ser incluida la desorción en su modelo. La desorción fue considerada para desarrollar un modelo general y completo, a partir de balances de masa para radicales de distintas longitudes. Los balances de masa para radicales con longitud de cadena desde 1 hasta $j_{cr} - 1$ son:

$$\frac{d[R_0^*]_w}{dt} = R_1 + \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w} - k_{pw} [M]_w [R_0^*]_w - k_z [R_0^*]_w [Z]_w - k_{rw} [R_0^*]_w [R^*]_w \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1^*]_w}{dt} &= k_{pw} [M]_w [R_0^*]_w - k_{pw} [M]_w [R_1^*]_w - k_{cp} [N_p] [R_1^*]_w - k_{cm} [MIC] [R_1^*]_w \\ &- k_z [R_1^*]_w [Z]_w - k_{cta} [R_1^*]_w [CTA]_w - k_{rw} [R_1^*]_w [R^*]_w \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_j^*]_w}{dt} &= k_{pw} [M]_w [R_{j-1}^*]_w - k_{pw} [M]_w [R_j^*]_w - k_{cp} [N_p] [R_j^*]_w - k_{cm} [MIC] [R_j^*]_w \\ &- k_z [R_j^*]_w [Z]_w - k_{cta} [R_j^*]_w [CTA]_w - k_{rw} [R_j^*]_w [R^*]_w \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_{j_{cr}-1}^*]_w}{dt} &= k_{pw} [M]_w [R_{j_{cr}-2}^*]_w - k_{pw} [M]_w [R_{j_{cr}-1}^*]_w - k_{cp} [N_p] [R_{j_{cr}-1}^*]_w - k_{cm} [R_{j_{cr}-1}^*]_w \\ &[MIC] - k_z [R_{j_{cr}-1}^*]_w [Z]_w - k_{cta} [R_{j_{cr}-1}^*]_w [CTA]_w - k_{rw} [R_{j_{cr}-1}^*]_w [R^*]_w \end{aligned} \quad (3.30)$$

En las ecuaciones (3.27) a (3.30), k_{pw} es la constante cinética de propagación en la fase acuosa (L/mol min), k_{cp} , la constante de rapidez para la captura de radicales por partículas (L/mol min), k_{cm} , la constante de rapidez para la captura de radicales por micelas (L/mol min), k_{des} , la constante de rapidez para la desorción de radicales (L/mol min), k_{rw} , la constante cinética de terminación en la fase acuosa (L/mol min), k_{cta} , la constante cinética de transferencia de cadena a CTAs (solubles en agua) (L/mol min), k_z , la constante

cinética de inhibición (L/mol min), $[CTA]_w$, la concentración de CTA en agua (mol/L), $[M]_w$, la concentración de monómero en agua (mol/L), $[MIC]_w$, la concentración de micelas en agua (mol/L), $[Z]_w$, la concentración de Inhibidor soluble en agua (mol/L), $[R_0^*]_w$, la concentración de radicales libres primarios (sin unidades de monómero) en fase acuosa (mol/L), $[R_j^*]_w$, la concentración de radicales de longitud de cadena j en fase acuosa (mol/L), $[R_0^*]_w$, radical primario en la fase acuosa, $[R_j^*]_w$, radical de longitud de cadena j en la fase acuosa ($j = 1$ a $j_{cr} - 1$).

En la nucleación homogénea se forma una partícula a partir de un radical precipitado cuyo tamaño de cadena es el valor crítico, j_{cr} . El último paso de propagación que involucra a un radical de longitud de cadena $j_{cr} - 1$ y a una molécula de monómero puede considerarse en realidad como la etapa de formación de partículas; por lo tanto, la rapidez de nucleación homogénea de partículas está dada por la ecuación (3.31).

$$\frac{d[N_{p\ hom\ o}]}{dt} = k_{pw} [M]_w [R_{j_{cr}-1}^*]_w \quad (3.31)$$

La concentración total de radicales acuosos de distintas longitudes de cadena puede ser expresada como:

$$[R^*]_w = \sum_{j=0}^{j_{cr}-1} [R_j^*] \quad (3.32)$$

En la ecuación (3.32), R^* es el fragmento de descomposición del iniciador (radical primario) cuando $j=0$. Restando la ecuación (3.27) a la ecuación (3.30) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d[R^*]_w}{dt} = & R_1 + k_{des} \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_w} - k_{pw} [M]_w [R_{j_{cr}-1}^*]_w - k_{cp} [N_p] [R^*]_w - k_{cm} [MIC] [R^*]_w \\ & - k_z [Z]_w [R^*]_w - k_{cta} [CTA]_w [R^*]_w - k_{tw} [R^*]_w^2 \end{aligned} \quad (3.33)$$

Se aplica la suposición de estado estacionario a todos los radicales de la fase acuosa; es decir, igualando con cero el lado izquierdo de las ecuaciones (3.27) a (3.30), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$[R_0^*]_w = \frac{R_1 + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w)}{k_{pw} [M]_w + k_z [Z]_w + k_{tw} [R^*]_w} \quad (3.34)$$

$$[R_j^*]_w = \frac{k_{pw} [M]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{cp} [N_p] + k_{cm} [MIC] + k_{tw} [R^*]_w + k_z [Z]_w + k_{fta} [CTA]_w} [R_{j-1}^*]_w \quad (3.35)$$

La ecuación (3.35) es válida para radicales con longitud de cadena de 1 a $j_{cr} - 1$, de aquí que las ecuaciones (3.34) y (3.35) pueden ser sustituidas en la ecuación (3.31), pudiendo describir la rapidez de formación de partículas como sigue,

$$\begin{aligned} \frac{d[N_{hom o}]}{dt} = & \left[\frac{\left(R_1 + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w) \right) k_p [M]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{tw} [R^*]_w + k_z [Z]_w} \right] \\ & \times \prod_{j=1}^{j_{cr}-1} \left[\frac{k_{pw} [M]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{cp} [N_p] + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w + k_{fta} [CTA]_w + k_{tw} [R^*]_w} \right] \end{aligned} \quad (3.36)$$

Analizando cuidadosamente el denominador del primer término de la ecuación (3.36), puede suponerse que $k_p[M] \gg k_{tw}[R^*]_w + k_z[Z]_w$.

Si el error incurrido al aproximar el denominador de la ecuación (3.36) con la ecuación (3.36) $k_{pw}[M]_w$ es pequeño, entonces la ecuación (3.36) se reduce a:

$$\begin{aligned} \frac{d[N_{hom o}]}{dt} = & \left(R_1 + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w) \right) \\ & \times \prod_{j=1}^{j_{cr}-1} \left[\frac{k_{pw} [M]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{cp} [N_p] + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w + k_{fta} [CTA]_w + k_{tw} [R^*]_w} \right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

La ecuación (3.37) es la expresión final usada para calcular la nucleación homogénea. Sin embargo, la concentración total de radicales, $[R^*]_w$, aún es desconocida. Ésta puede ser

obtenida aplicando la suposición de estado estacionario a la ecuación (3.33), lo cual produce:

$$[R^*]_w = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4\left(R_1 + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w)\right) k_{tw}}}{2k_{tw}} \quad (3.38)$$

donde

$$B = k_{cp} N_p / (N_A V_w) + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w + k_{fca} [CTA] \quad (3.39)$$

Ahora, si sustituimos $[R^*]_w$ en la ecuación (3.37), la rapidez de nucleación homogénea puede ser calculada fácilmente. La ecuación (3.37) es interesante desde el punto de vista estadístico. El segundo término de la ecuación (3.37) representa la probabilidad de adicionar a un radical soluble en agua una unidad de monómero y ésta siempre es menor a 1. La ecuación (3.37) también revela el hecho de que los radicales más solubles en agua (lo cual implica una muy alta j_{cr}), producirán la más baja rapidez de nucleación homogénea.

Es importante remarcar que en el cálculo de la rapidez de nucleación homogénea, las constantes de rapidez de absorción de radicales por micelas y partículas, si nos basamos en la teoría de difusión, están dadas por:

$$k_{cm} = N_A 4\pi D_w r_{mic} \quad (3.40)$$

$$k_{cp} = N_A 4\pi D_p r_p \quad (3.41)$$

r_{mic} y r_p son el radio de micelas y partículas, y D_w , D_p son las difusividades de radicales en la fase acuosa y dentro de la partícula de polímero, respectivamente. Los valores de ambos coeficientes de difusión varían ampliamente y son difíciles de obtener.

Se muestra a continuación el cálculo para la concentración total de micelas. Cada micela es un agregado de moléculas de emulsificante. La concentración micelar, en mol/L, está dada por:

$$[MIC] = \frac{A_{mic}}{4\pi r_{mic}^2 N_A V_w} \quad (3.42)$$

A_{mic} en la ecuación (3.42) es el área superficial total de todas las micelas y puede ser obtenida de la ecuación (3.22).

Otras especies reactivas, tales como CTAs e impurezas, también juegan un rol en el proceso de nucleación de partículas. El efecto total de cada especie individual depende marcadamente de su solubilidad en agua, lo cual implica que la partición de componentes es muy importante.

Finalmente, en una polimerización en emulsión convencional, es decir, cuando la concentración de emulsificante está por arriba de su CMC, las partículas son generadas por ambas nucleaciones, homogénea y micelar. La rapidez de cambio del número total de partículas está dada por la ecuación (3.43).

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{dN_{p\text{ homog}}}{dt} + \frac{dN_{p\text{ mic}}}{dt} \quad (3.43)$$

3.2.4. Modelos recientes sobre nucleación de partículas

Varias investigaciones sobre la formación de partículas han sido conducidas por el grupo de Gilbert^{31,83,84}. En una de sus más recientes publicaciones sobre nucleación, Maxwell et al.⁸⁴ establecieron que la absorción de radicales por partículas no es un proceso de colisión, por lo siguiente: (1) la densidad de carga en la superficie de la partícula no afecta la absorción de radicales y (2) la fuerza iónica del medio no exhibe influencia sobre la absorción de radicales. Con base en evidencia experimental, Maxwell et al.⁸⁴ resumieron sus hallazgos experimentales y propusieron un modelo nuevo de formación de partículas. Ellos propusieron que la propagación de un radical en fase acuosa hasta su longitud crítica, j_{cr} , es la etapa que determina la rapidez del proceso de absorción, así la absorción podría ser considerada un proceso difusional. El grupo de Gilbert también observó en sus

experimentos que los radicales en fase acuosa con longitud de cadena menor a la longitud crítica j_{cr} son absorbidos reversiblemente, es decir, pequeños radicales pueden entrar y escapar de una partícula muchas veces antes de que ellos puedan ser absorbidos irreversiblemente. Este fenómeno indica directamente que la eficiencia de absorción, F , es muy pequeña para radicales con longitud de cadena menor a j_{cr} . Su postulado está de acuerdo con la conclusión de Hansen y Ugelstad⁷¹ sobre la eficiencia de absorción de un radical, que es pequeña para radicales más pequeños. Este hallazgo sugiere alguna modificación a las ecuaciones (3.28) y (3.29). Los radicales con longitud corta (menor a $j_{cr}/2$) pueden no ser absorbidos por las micelas o partículas. Esto implica que los radicales que no puedan ser absorbidos deberían incluirse en el cálculo de $[R_i^*]_w$ en términos tales como $k_{cp}[N_p] [R_i^*]_w$ y $k_{cm}[MIC] [R_i^*]_w$ en la ecuación (3.29), entonces tampoco $[R_i^*]_w$ no será absorbido en la ecuación (3.28). Algunos grupos⁶⁹ tienen esto ya implementado en su modelo como una modificación, supusieron que los radicales de longitud de cadena menor a un medio de la longitud crítica j_{cr} prefieren no ser capturados. Esta suposición es una aproximación empírica. Maxwell⁶⁴ intentó calcular teóricamente la longitud de cadena mínima j_{cr} , en la cual los radicales pueden ser absorbidos. Sobre bases termodinámicas, Maxwell encontró que el mínimo, j_{cr} , para el estireno, es aproximadamente 2. El valor de j_{cr} comúnmente aceptado para estireno es 3 a 5, por lo que el cálculo de Maxwell concuerda con el de Dubé et al.³⁸. Maxwell et al.⁶⁴ también calcularon j_{cr} para otros monómeros como BA, MMA, VAc y VCl. Aunque existe discrepancia en el valor real de j_{cr} para varios monómeros, investigaciones cinéticas recientes revelan el hecho que no todos los radicales con cualquier tamaño pueden ser absorbidos irreversiblemente. Por lo tanto, es razonable suponer que j_{cr} es aproximadamente igual a la mitad del valor j_{cr} para la mayoría de los monómeros, aunque, pueden considerarse una aproximación burda. Kshrisager y Poehlein⁶⁵ intentaron validar el postulado de Maxwell et al.⁶⁴. Midieron la longitud mínima j_{cr} para el acetato de vinilo usando bombardeo por espectroscopía de masas. Reportaron un valor de j_{cr} de 5 a 6 para el acetato de vinilo, el cual es muy cercano a la predicción teórica (7 a 8) de Maxwell et al.⁶⁴, basada en termodinámica. Kshriragar y Poehlein⁶⁵ midieron indirectamente j_{cr} , y sugirieron que la teoría coloidal probablemente no es aplicable para describir el proceso de absorción de un radical. Para que la teoría coloidal sea válida, el tamaño de los radicales oligoméricos debería ser muy grande, y esto no es soportado claramente con las mediciones experimentales de Kshrisagar y Poehlein⁶⁵.

En la Tabla 3.3. se presenta un resumen de todos los modelos sobre la nucleación de partícula.

Tabla 3.3. Resumen de modelos sobre nucleación de partícula

Modelo	Autores	Fórmula
Proceso de colisión	Fitch y Tsai ^{72,73}	$R_c = 4\pi r_p^2 k_{cm} N_p [R^*]_w$
Proceso difusional	Hansen y Ugelstad ^{71,74}	$R_c = 4\pi r_p D_w N_p [R^*]_w$
Difusión/propagación	Maxwell et al. ⁸⁴	$R_c \propto k_p [M]_w [R^*]_w$
Colisión/empírica	Dougherty ³⁶ y Penlidis et al. ⁶⁰	$R_c \propto \text{área total superficial micelar}$
Superficie cubierta	Yeliseyeva y Zulkov ⁸⁶	$R_c \propto \text{densidad de carga superficial}$
Coloidal	Penboss et al. ⁸⁷	DLVO (teoría de estabilidad coloidal propuesta por Derjagulin, Landau, Verwey y Overbeek)

3.2.5. Consideraciones específicas sobre modelos de nucleación

(1) **Hipótesis de estado estacionario sobre los radicales en fase acuosa.** La aproximación difusional de este modelo fue una versión mejorada del postulado original de Hansen y Ugelstad⁷¹. Después de incluirlo en el modelo, se intentó reproducir los cálculos de Hansen y Ugelstad⁷¹. Los monómeros más solubles en agua tienen una longitud de cadena crítica mayor, lo que consecuentemente resulta en una rapidez de nucleación más baja. Esto es simplemente porque los monómeros más solubles en agua (oligómeros) están comúnmente en la fase acuosa por períodos de tiempo más largos antes de que sean absorbidos por micelas o partículas. En el estudio original de Hansen y Ugelstad⁷¹, la validez del estado estacionario fue examinada con cuidado. Hansen y Ugelstad⁷¹ han demostrado que la predicción generada bajo la hipótesis de estado estacionario difiere de la generada sin la hipótesis de estado estacionario sólo en los primeros 10 segundos, por lo que, ambas curvas llegan a ser indistinguibles. Por lo tanto, se puede usar con seguridad la hipótesis de estado estacionario. Asua et al.¹⁹ también verificaron independientemente la validez del estado estacionario.

(2) **Discriminación de modelos.** Más detalles fueron considerados en la nucleación de partículas por Hansen y Ugelstad⁷⁴. Los radicales en fase acuosa, derivados de la descomposición del iniciador, contienen fragmentos iónicos de iniciador, lo cual hace que estos radicales tengan superficies activas. En contraste, los radicales generados por transferencia de cadena al monómero y a CTAs (agentes de

transferencia de cadena) no tienen un extremo de cadena iónica. Hansen y Ugelstad⁷⁴ trataron esos dos tipos de radicales de manera distinta, con el uso de constantes cinéticas de propagación distintos para la propagación y la absorción. Maxwell⁸⁴ también supuso que los radicales de cualquier tamaño sin iniciador iónico en el extremo pueden ser absorbidos irreversiblemente. Esta es, obviamente, una ventaja teórica al tomar en cuenta este efecto dentro de las consideraciones del modelo, pero esto inevitablemente incrementa la complejidad, porque implica estimar muchas constantes de rapidez adicionales. Aunque Hansen y Ugelstad⁷⁴ presentaron un modelo que considera los efectos de un iniciador iónico en el extremo de la cadena del radical sobre la absorción, desorción y propagación, reportaron estimados de las constantes cinéticas usadas en su modelo. Recientemente, Arbina y otros⁸⁶ compararon tres modelos de distintos niveles de complejidad, los cuales son: (1) un modelo simple que no considera los efectos del iniciador iónico en el extremo de la cadena del radical; (2) un modelo que considera los efectos del iniciador iónico en el extremo de la cadena del radical, pero supone absorción no irreversible para radicales con cadena menor que z y (3) un modelo que considera los efectos del iniciador iónico sobre el final de la cadena de radical, pero supone absorción irreversible. Encontraron que los tres modelos aproximan los datos experimentales de una manera similar con pequeñas diferencias y que podrían ser considerados equivalentes. Concluyen, por lo tanto, que no hay una ventaja en incrementar la complejidad del modelo.

3.3. Partición del monómero en homopolimerización en emulsión

Otra razón importante por la cual la polimerización en emulsión es un sistema complejo es que todos los ingredientes de la reacción se reparten entre todas las fases. No hay que perder de vista que calcular las concentraciones en cada fase considerando las distintas reacciones es una tarea difícil, por la falta de teoría satisfactoria que pueda describir totalmente el fenómeno de partición de componentes. Algo peor es que la partición del monómero se vuelve más complicada en los casos de co-/terpolimerización cuando varios monómeros, así como polímero coexisten en la misma fase. Una revisión bibliográfica exhaustiva, revela que la mayoría de los grupos de investigación se enfocan a resolver este problema empíricamente; esto implica que la concentración en ambas fases, acuosa y partículas de polímero, es medida experimentalmente. Esta aproximación fue muy

popular en los estudios pioneros y es aún el método más ampliamente usado en la actualidad. Es relativamente sencillo medir las concentraciones de monómero en todas las fases. Desde el punto de vista del modelamiento, un coeficiente de partición es muy fácil de incorporar a un modelo. Sin embargo, este método llegará a ser inmanejable cuando más de un monómero está involucrado en la reacción. Adicionalmente, es deseable para un modelo, ser capaz de predecir la concentración de monómero para un nuevo sistema de emulsión sin la determinación del coeficiente de partición en cada tiempo. En semejante caso, una aproximación teórica es ciertamente más ventajosa. Esto fue primero propuesto por Morton et al.⁸⁹, quienes demostraron que la partición de monómero puede ser descrita a través de la resolución de las ecuaciones termodinámicas de partición en el equilibrio, para la partición de especies en cada fase. El principio detrás de este método es la ley termodinámica del estado en el equilibrio, en el cual el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases y puede ser alcanzado muy fácilmente, sin limitaciones de transferencia de masa. Más tarde, Guillot⁹⁰ presentó una ecuación similar de equilibrio termodinámico para copolímeros. Es obvio que el cálculo de la concentración del monómero basado en equilibrio termodinámico es más válido teóricamente, pero ciertamente requiere de más parámetros difíciles de obtener. Ambas aproximaciones, empírica y teórica, tienen sus propios méritos y desventajas. La Tabla 3.4. da una comparación de las dos aproximaciones.

Tabla 3.4. Comparación de métodos para la partición de monómero en polimerización en emulsión

	Aproximación empírica	Aproximación teórica
Ventajas	Fácil de implementar.	Méritos teóricos, en general puede ser aplicada a la partición que involucra n número de monómeros.
Desventajas	Falta de generalidad, limitada a un sistema específico, falta de información para sistemas de copolímeros.	Difícil de resolver numéricamente el juego de ecuaciones no lineales en el equilibrio; los parámetros no están disponibles para muchos sistemas y son difíciles de estimar.

3.3.1. Aproximación empírica

En base al balance de masa para monómeros, es fácil expresar la concentración de monómero en la fase partícula de polímero como se indica en la ecuación (3.44).

$$[M]_p = \frac{N_m}{V_p} \quad (3.44)$$

V_p es el volumen total de todas las partículas de polímero, el cual puede ser expresado como:

$$V_p = \left(\frac{x_c}{\rho_p} + \frac{1-x_c}{\rho_m} \right) N_{m_0} MW_M \quad (3.45)$$

La ecuación (3.45) sólo es válida cuando $x = x_c$. El número de moles de monómero pueden ser calculado como $N_m = N_{m_0}(1-x)$, donde N_{m_0} es el número inicial de moles de monómero y x_c es la llamada conversión crítica, en la cual las gotas de monómero desaparecen. Sustituyendo la ecuación (3.45) para N_m en la ecuación (3.44) se obtiene la expresión para la concentración de monómero en la partícula, ecuación (3.46)

$$[M]_p = \frac{(1-x_c)}{1-x_c \left(\frac{1-\rho_m/\rho_p}{MW_M} \right)} \quad (3.46)$$

En las ecuaciones (3.45) y (3.46), ρ_m y ρ_p son las densidades de monómero y polímero, respectivamente. Muchas propiedades físicas del sistema en emulsión cambiarán drásticamente en la conversión crítica, así x_c puede ser determinada experimentalmente por medición del cambio repentino de presión de vapor, turbidez, conductividad, etc.^{106,119}. En los intervalos I y II, la composición de las partículas de polímero permanece relativamente constante, por lo que es razonable suponer que la concentración de monómero también permanece constante. Por lo tanto, la ecuación (3.46) proporciona una expresión para el cálculo de la concentración de monómero en los intervalos I y II. La ecuación (3.46) fue usada por Dougherty³⁸ en su modelo para la predicción de la partición de monómero.

En el intervalo III, $x_c < x < 1$, y procediendo de manera similar se obtiene:

$$[M]_p = \frac{(1-x)}{(1-x + x\rho_M/\rho_p)MW_M} \quad (3.47)$$

La ecuación(3.47) es la expresión para la concentración de monómero en las partículas después de que desaparecen las gotas de monómero, y x es la conversión total.

Otra manera de obtener la concentración de monómero en la fase de partícula es el uso de coeficientes de partición empíricos. Un coeficiente de partición es definido como:

$$k_{wp} = \frac{[M]_w}{[M]_p} \quad (3.48)$$

k_{wp} es la relación de la concentración de monómero en la fase acuosa a la concentración de monómero en la fase polímero. El valor de k_{wp} para ciertos sistemas de monómero y para un muy limitado número de sistemas de copolímeros está disponible en la literatura⁸.

A pesar de su simplicidad, los dos métodos anteriores son limitados, en varias formas. Primero que todo, ambos métodos conducen a una concentración constante de monómero dentro de las partículas durante todas las etapas del intervalo I y II. Esto es poco probable, ya que el tamaño de la partícula definitivamente afecta la partición de monómero. Además, el método empírico se vuelve más y más irreal cuando se aplica a sistemas multicomponente. Los coeficientes de partición para cada monómero deberán ser estimados. Esas limitaciones de la aproximación empírica pueden superarse con el uso de una aproximación teórica.

3.3.2. Aproximación teórica: equilibrio termodinámico

La aproximación teórica se basa en dos principios: (1) el modelo de mezclas de partículas pequeñas y de cadenas largas de polímeros de Flory⁸¹ y Huggins⁸²; y (2) la ley termodinámica del potencial químico de equilibrio. Al aplicar estos dos principios a la homopolimerización en emulsión, resulta relativamente sencillo derivar una ecuación para el potencial químico del monómero en la fase de partícula de polímero. Morton et al.⁸⁹ primero propusieron la siguiente expresión,

$$\Delta G_{i,particula} / RT = \mu_i = \mu_{m,p} + \mu_{s,p} = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma V_m}{RT r_p} \quad (3.49)$$

donde ϕ_p es la fracción en volumen de polímero dentro de la partícula, σ es la tensión interfacial, r_p es el radio de la partícula, χ_{ip} es el parámetro de Interacción entre el monómero i y su homopolímero, y V_m es el volumen molar del monómero i .

El potencial químico del monómero i en la ecuación (3.49) contiene dos términos: la energía libre debido a la mezclado de $\mu_{m,p}$, y la energía libre interfacial debido al incremento de área superficial, $\mu_{s,p}$. Para el monómero i en las gotas de monómero se puede escribir un término similar, obteniendo la ecuación (3.50).

$$\Delta G_{i, \text{gota}} / RT = \mu_{i,d} = \mu_{m,d} + \mu_{s,d} = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{i,p} \phi_p^2 + \frac{2\sigma V_m}{RT r_d} \quad (3.50)$$

El potencial químico del monómero i en las gotas de monómero contiene los mismos términos que en una partícula de polímero. En homopolimerización en emulsión, hay sólo un componente en una gota de monómero, por lo tanto, ϕ_p es cero, y se podrían reducir los primeros tres términos a cero. El último término representa la energía libre de la interfase entre las gotas de monómero y la fase acuosa. El diámetro, r_d , de una gota de monómero está en el rango de $10^4 - 10^5$ Å. La contribución del último término en la ecuación (3.50) es muy pequeña y esto permite que la energía libre del monómero i en una gota de monómero sea cercana a cero. Como el monómero está disuelto en la fase acuosa, su energía libre puede ser escrita como se indica en la ecuación (3.51).

$$\frac{\Delta G_{i, \text{acuoso}}}{RT} = \mu_{i,w} = \ln \left(\frac{[M]_w}{[M]_{w, \text{sat}}} \right) \quad (3.51)$$

$[M]_{w, \text{sat}}$ es la solubilidad del monómero en la fase acuosa en saturación. En los intervalos I y II, la fase acuosa está saturada con monómero, por lo que $[M]_w$ es igual a $[M]_{w, \text{sat}}$ y esto hace $\Delta G_{i, \text{acuoso}}/RT$ sea igual a cero. De acuerdo al equilibrio termodinámico, los potenciales químicos de monómero en cada fase deberán ser iguales, es decir

$$\left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{\text{partícula}} = \left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{\text{gota}} = \left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{\text{acuoso}} \quad (3.52)$$

Dado que tanto $\Delta G_{i, \text{gota}}/RT$ y $\Delta G_{i, \text{acuosa}}/RT$ son cero, la ecuación (3.49) puede ser reescrita como:

$$\Delta G_{i, \text{particula}} / RT = \ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma V_m}{RT r_p} = 0 \quad (3.53)$$

La ecuación (3.53) es la muy conocida expresión teórica para la partición de monómero en los intervalos I y II cuando existen gotas de monómero. La ecuación (3.53) es una ecuación no lineal y ϕ_p deberá ser calculada por iteración. En el Intervalo III, cuando todas las gotas de monómero desaparecen, la fase acuosa ya no está saturada con monómero, lo cual implica que $[M]_w < [M]_{w, \text{sati}}$, y el equilibrio termodinámico deberá ser reescrito como:

$$\left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{\text{particula}} = \left[\frac{\Delta G_i}{RT} \right]_{\text{acuoso}} \quad (3.54)$$

Por lo tanto,

$$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma V_m}{RT r_p} = \ln \left(\frac{[M]_w}{[M]_{w, \text{sati}}} \right) \quad (3.55)$$

Hay dos términos desconocidos en la ecuación (3.55), la fracción en volumen de polímero, ϕ_p , y la concentración de monómero en la fase acuosa $[M]_w$. $[M]_w$ puede ser reescrita basada en la siguiente definición:

$$\frac{N_m - V_p(1 - \phi_p)\rho_m}{V_w} / MW_M = [M]_w \quad (3.56)$$

Para obtener ϕ_p y $[M]_w$, las ecuaciones (3.55) y (3.56) deberán ser resueltas simultáneamente en cada iteración (incremento de tiempo).

La ecuación (3.53) refleja la contribución de mezclado, así como de la energía superficial a la energía libre del monómero. Comparado con la aproximación empírica, la ecuación (3.53) representa una aproximación más sofisticada. También indica que el potencial

químico del monómero i en la fase partícula es afectado por tres factores: (1) la miscibilidad del polímero y el monómero i , a través de χ_{ip} ; (2) el efecto de la tensión interfacial, a través de σ , donde el valor de σ es influenciado por la elección de emulsificante, monómero y fuerza iónica; y (3) el tamaño de partícula a través de r_p . Claramente la ecuación (3.53) es teóricamente más elegante que su análoga empírica, sin embargo la sofisticación adicional se obtiene a costa de introducir parámetros tales como σ y χ_{ip} ⁶ que son difíciles de obtener. Existen sólo un número muy limitado de fuentes que dan valores de σ y χ_{ip} . En anteriores estudios, Morton et al.⁸⁹ usaron un tensiómetro para determinar la tensión interfacial del estireno. Ellos reportaron un valor de 4.5 dinas/cm para estireno. El valor del parámetro de interacción, χ_{ip} , que reportaron para estireno y su homopolímero es de 0.43. Gardon⁹³ extendió el trabajo original de Morton et al.⁸⁹ a sistemas de más monómeros, índices de hinchamiento para varios monómeros (el índice de hinchamiento es un indicador de cuánto monómero puede ser disuelto en la partícula de polímero), y los parámetros χ_{ip} y σ , así como la solubilidad, y fueron determinados experimentalmente en su trabajo. Él encontró que los valores de σ y χ_{ip} para estireno y MMA son los más consistentes, al despreñar la variación de tamaño de partícula, nivel de emulsificante y temperatura. Gardon⁹³ reportó exactamente los mismos valores de σ y χ_{ip} para estireno que Morton et al.⁸⁹. Para MMA, el valor de χ_{ip} es 0.585 ± 0.005 , y σ es 1.6 ± 0.4 dinas/cm. Gardon⁹³ consideró que el coeficiente de interacción χ_{ip} debe de estar entre 0.2 y 0.6 y σ en un rango de 1 a 30 dinas/cm. Un hallazgo interesante discutido en la referencia 93 es que σ podría ser más baja en el intervalo I, durante el cual la mayoría de las partículas son pequeñas y están completamente cubiertas por emulsificante. En el intervalo II, las partículas crecen y están menos cubiertas por emulsificante, y dicha cobertura parcial resultará en un valor mayor de σ . Sin embargo, Gardon⁹³ no ofreció una solución sobre cómo cuantificar el efecto de una cobertura parcial. Tal vez la conclusión más importante de la referencia 93 es que en partículas pequeñas varía poco la conversión durante los intervalos I y II, siempre que se mantenga el equilibrio termodinámico. Esta conclusión concuerda con las observaciones experimentales de muchos otros grupos.

Aunque, la termodinámica de partición de monómeros ha sido discutida por varios grupos^{94,93,95}, sólo algunos realmente la aplican para predecir los cambios en la

concentración de monómeros en las partículas durante toda la reacción. Guillot⁹⁰ desarrolló un programa de simulación para describir la partición de monómero en la copolimerización de AN/estireno en emulsión basado en principios termodinámicos. Guillot⁹⁰ presentó expresiones para potencial químico de monómero en todas las fases tanto para homopolimerización como para copolimerización. Comparada con la ecuación (3.53), la expresión de Guillot⁹⁰ para potencial químico incluyó más términos para tomar en cuenta los efectos de elasticidad y eléctricos. Semejante práctica, no obstante, hace mucho más complicada la solución de las ecuaciones termodinámicas e introduce parámetros adicionales. Desafortunadamente, Guillot⁹⁰ no dio valores para los parámetros usados en su ecuación. Resultados adicionales para AN/estireno y la copolimerización Vac/BA fueron dados en una publicación posterior por el mismo autor⁴³.

3.4. Desorción

Como fue mencionado anteriormente, los radicales libres absorbidos pueden desorberse de las partículas de polímero. Las fuerzas motrices detrás de la desorción son probablemente la solubilidad de los radicales, movilidad y varios otros factores. En las partículas más pequeñas de polímero es más fácil la desorción del radical. La desorción es un fenómeno muy importante en la polimerización en emulsión. Las desviaciones respecto al modelo original de Smith – Ewart se deben principalmente a la desorción. Es comúnmente aceptado en nuestros días que los radicales desorbidos son radicales monoméricos, los cuales son producto de la transferencia de cadena al monómero. Esos radicales (sin un fragmento de iniciador en el extremo de cadena) son pequeños y móviles. Una vez desorbidos fuera de una partícula, ellos comúnmente permanecen en la vecindad de la partícula y pueden reabsorberse dentro de la partícula. Como se indicó anteriormente, la rapidez de desorción está dada por:

$$\rho_{des} = \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w} \quad (3.57)$$

El punto clave en la ecuación (3.57) es evaluar la constante de desorción, k_{des} . Se han desarrollado expresiones para k_{des} por varios investigadores, incluyendo Harada et al.⁹⁶, Nomura et al.^{97,98}, Ugelstad y Hansen²⁸, Nomura y Harada⁹⁹ y Asua et al.¹⁰⁰. Harada et

al.⁹⁶ usaron una aproximación sofisticada y derivaron una expresión para k_{des} , la cual se indica en la ecuación (3.58).

$$k_{des} = \left(n + \frac{k_p [M]_p m_d d_p^2}{12 D_w \delta} \right)^{-1} \left(\frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fcta} [CTA]_p}{k_p [M]_p} + \frac{R_t (1 - \bar{n})}{N_p k_p [M]_p \bar{n}} \right) k_p [M]_p \quad (3.58)$$

donde δ está definida en la ecuación (3.59).

$$\delta = \frac{m_d D_p}{m_d D_p + 6 D_w} \quad (3.59)$$

m_d en las ecuaciones (3.58) y (3.59) es un coeficiente de partición, el cual es equivalente a k_{wp}^{-1} en la ecuación (3.48); d_p es el diámetro promedio de las partículas de polímero; D_p es la difusividad de radicales dentro de las partículas de polímero y D_w es la difusividad de radicales en la fase acuosa. La ecuación (3.58) indica que la desorción puede ser considerada una combinación de varios procesos complejos, incluyendo la transferencia de cadena al monómero, al CTA y/o a otras moléculas pequeñas. Harada et al.⁹⁶ probaron su expresión para varios monómeros y obtuvieron buenos resultados. Nomura et al.⁹⁷ simplificaron la ecuación de Harada et al.⁹⁶ con la suposición de que la mayoría de los radicales desorbidos son radicales monoméricos derivados de la transferencia de cadena al monómero, y si $\bar{n} \ll 0.5$, la ecuación (3.58) es entonces reducida a:

$$k_{des} = \left(\frac{12 D_w \delta}{m_d d_p^2} \right) \frac{k_{fm}}{k_p} \quad (3.60)$$

La ecuación (3.60) fue más tarde verificada por Nomura y Harada⁹⁹, quienes usaron una aproximación determinística y ésta fue después aplicada al acetato de vinilo y al cloruro de vinilo. Cuando se usa la ecuación (3.62), los usuarios deben ser cuidadosos, ya que ésta fue derivada basada en varias suposiciones, como el no re-ingreso de radicales desorbidos, la terminación instantánea dentro de las partículas de polímero, el despreciar la terminación en la fase acuosa y el contenido de más de un radical en partículas de

polímero. Esas suposiciones están sujetas a una nueva justificación en muy altos niveles de conversión, cuando el interior de una partícula de polímero llega a ser más viscosa, o para monómeros que son solubles en agua (es decir, donde la terminación en fase acuosa no es despreciable).

Ugelstad y Hansen²⁸ también investigaron la cinética de desorción y propusieron una expresión similar para k_{des} ,

$$k_{des} = \frac{k_{fm}}{k'_p} \left[\frac{12D_w}{(a + D_w / D_p) d_p^2} \right] \quad (3.61)$$

donde k_{fm} es la constante cinética de transferencia de cadena al monómero, k'_p es la constante cinética de propagación (re-iniciación) para radicales generados por la reacción de transferencia, y a es el coeficiente de partición para radicales de monómero entre la fase acuosa y fase partícula (a es idéntica a m_d de la ecuación (3.60)).

Tanto las expresiones de Nomura como los de Ugelstad¹⁰²⁻¹⁰⁷ han sido usadas por varios autores para la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Asua et al.¹⁰⁰ examinaron el modelo de Nomura et al.⁹⁷ y encontraron una desviación de los datos experimentales reportados por Adams et al.¹⁰¹. Asua et al.¹⁰⁰ sospecharon de la validez de las suposiciones de la terminación instantánea dentro de las partículas de polímero y la terminación despreciable en la fase acuosa utilizadas en el modelo de Nomura et al.⁹⁷. Asua et al.¹⁰⁰ supusieron que un radical monomérico reabsorbido es más factible de re-desorber que terminar instantáneamente y, además, un radical monomérico desorbido, como el acetato de vinilo, podría propagarse en la fase acuosa. Finalmente, el re-ingreso de radicales desorbidos también fue incluido en el modelo de Asua et al.¹⁰⁰. En su intento por superar las limitaciones previas, derivaron la siguiente expresión:

$$k_{des} = k_{fm} [M]_p \frac{K_o}{\beta K_o + k_p [M]_p} \quad (3.62)$$

donde

$$K_o = \frac{12D_w / m_d d_p^2}{1 + 2D_w / m_d D_p} \quad (3.63)$$

$$\beta = \frac{k_{pw}[M]_w + k_{rw}[R^*]_w}{k_{pw}[M]_w + k_{rw}[R^*]_w + k_{cp}N_p / (N_A V_w) + k_{cm}[MIC] + k_z[Z]_w} \quad (3.64)$$

β en la ecuación (3.64) es la probabilidad de que un radical monomérico desorbido sufra propagación o terminación en la fase acuosa, y k_{cp} es la constante de rapidez para la desorción de un radical por las partículas de polímero. Cuando $\beta = 0$, un radical desorbido será reabsorbido. Cuando $\beta = 1$, un radical desorbido sufrirá terminación en la fase acuosa o propagación en vez de ser reabsorbido. Asua et al.¹⁰⁰ nuevamente describieron el modelo de Nomura como:

$$k_{des} = k_{fm}[M]_p \frac{K_o}{K_o \bar{n} + k_p[M]_p} \quad (3.65)$$

Una comparación cuidadosa de la ecuación (3.62) con la ecuación (3.65) indica que son muy semejantes. Las ecuaciones (3.62) y (3.65) llegarán a ser idénticas cuando β y \bar{n} sean cero. Esto implica que ambos modelos dan la misma predicción para monómeros con muy baja solubilidad en agua ($\beta \rightarrow 0$). Sin embargo, en el caso de monómeros más solubles en agua, como el acetato de vinilo y el acrilato de metilo ($\beta > 0$), el modelo de Nomura et al.⁹⁷ predice una muy alta constante de desorción. De aquí que β tenga un valor entre 0 y 1. Los modelos previos de Nomura y Ugelstad¹⁰²⁻¹⁰⁷ pueden ser considerados como un caso especial del modelo de Asua et al.¹⁰⁰ cuando \bar{n} está en el mismo rango de 0 a 1. Asua et al.¹⁰⁰ afirmaron que su modelo es ventajoso sobre el modelo de Nomura et al.⁹⁷ dado que es más general. Adams et al.¹⁰¹ usaron una técnica de relajación γ -radiólisis para determinar directamente la constante de rapidez de desorción, k_{des} , y su valor obtenido concuerda mejor con el modelo de Asua et al.¹⁰⁰. Después de la evaluación de todos los modelos discutidos anteriormente, el modelo de Asua et al.¹⁰⁰ para desorción (ecuación (3.62)) fue seleccionado por Gao y Penlidis⁷ en Emulpoly para implementarlo debido a sus aparentes ventajas.

Es importante mencionar que todos los casos anteriores discutidos suponen que δ es una constante (ecuación (3.59)) en sus expresiones. No obstante, esto es poco probable, especialmente en las etapas finales de polimerización, ya que el interior de una partícula de polímero puede ser muy viscoso, y de aquí que el proceso de desorción puede ser controlado por difusión. Para cuantificar las limitaciones difusionales, D_p debería ser tratada como una función de la viscosidad. Este tema no ha sido discutido en forma cuantitativa hasta la fecha. Sólo Friis y Hamielec¹⁰⁸ usaron una expresión empírica para calcular la disminución de D_p :

$$D_p = D_{p0} \left(0.0017x + \left(\frac{1-x}{1-0.19x} \right)^2 \right) \quad (3.66)$$

La expresión (3.66) fue usada para la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Para desarrollar un modelo más general, Gao y Penlidis⁷ usaron la teoría de volumen libre como se indica en la ecuación (3.67).

$$D_p = D_{p0} \exp \left(-B + \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{F_{pert}}} \right) \right) \quad (3.67)$$

En la Tabla B.1. del Apéndice B se encuentra un resumen de las ecuaciones utilizadas en el modelo del simulador Emulpoly, y en el Apéndice C la nomenclatura utilizada.

En la historia de la humanidad, siempre se ha buscado la manera de simplificar el trabajo, y más aun tratándose de problemas químicos, siendo esto un motivo para buscar la forma de realizar pruebas teóricas para después llevarlas a la forma experimental. Es así como surge la idea de los simuladores, los cuales nos ayudan a realizar pruebas con ciertas sustancias. Dichos simuladores cuentan con características específicas para poder realizar las pruebas que se requieren, dependiendo de lo que se busque realizar. Los simuladores sirven como herramienta valiosa para desarrollar las estrategias necesarias para mejorar la operación de los procesos de la polimerización. Por ejemplo, es posible evaluar diversas políticas de operación, determinar la temperatura de entrada para aumentar productividad y para mejorar calidad del producto, etc. El simulador puede reducir el número de experimentos en laboratorio necesarios para el desarrollo de

productos o para la operación de procesos, lo cual hace a un simulador una herramienta muy importante, pues puede ahorrar dinero a la industria. Por tal motivo es importante conocer su funcionamiento y verificar la utilidad de los simuladores.

Esta tesis está enfocada a la simulación de copolimerización en emulsión. Por tal motivo, nos enfocamos en un simulador (Emulpoly, desarrollado por el grupo de Penlidis⁷, en la Universidad de Waterloo, Canadá), que pueda cumplir con los requerimientos para realizar las simulaciones específicas. En el Apéndice A se muestra cómo se realiza una simulación con Emulpoly.

CAPÍTULO 4

4. SIMULACIONES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LOS SISTEMAS DE COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN ESTUDIADOS

La polimerización en emulsión es un proceso muy complejo, y más aún cuando se trata de copolimerización, por lo que se requiere de modelos para simular los comportamientos de estos sistemas a ciertas condiciones experimentales, y determinar las propiedades finales del polímero.

La copolimerización es en general el método más poderoso para promover cambios en las propiedades de los polímeros, y se usa ampliamente en la producción de polímeros comerciales. 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.

Para desarrollar un simulador se requiere realizar tres pasos: 1) desarrollo del modelo matemático, 2) desarrollo de la base de datos y 3) validación del simulador. En este capítulo se presenta la tercera etapa, es decir, se prueba el simulador en sistemas multicomponentes y se analizan los resultados. El propósito es identificar las bondades y las limitaciones del simulador Emulpoly, versión de principios de los 90's, el cual es un simulador semi-comercial, desarrollado en la Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá.

En este capítulo se presentan las simulaciones para sistemas multicomponentes en modo de lotes, realizadas con el simulador Emulpoly. Éstas se llevaron a cabo usando las mismas condiciones de operación que los estudios experimentales reportados en la Tesis Doctoral de Odjar Araujo⁶, debido a que en este trabajo se encuentra información de varios sistemas de copolimerización. Los sistemas estudiados son combinaciones binarias de estireno y monómeros acrílicos: Estireno/Metacrilato de metilo (E/MMA), Estireno/Acrilato de butilo (E/AB), Estireno/Ácido acrílico (E/AA), Metacrilato de metilo/Acrilato de butilo (MMA/AB) y Metacrilato de metilo/Acetato de vinilo (MMA/AV). En

general, se simulan la conversión, el tamaño de partícula, que es simulado y reportado en intensidad, y en algunos casos la composición del copolímero. Aunque el simulador reporta los promedios de peso molecular en peso, éstos no se analizan en esta tesis, ya que Araujo⁶ no midió experimentalmente estas propiedades en sus materiales.

Los sistemas estudiados se presentan en la Tabla 4.1. Ellos cubren un amplio rango de relaciones de reactividad y solubilidades como se muestra en la Tabla 4.2, por lo que el estudio es muy amplio, en cuanto al tipo de monómeros analizados.

Cabe resaltar que una de las principales características de Emulpoly es que cuenta con una base de datos de propiedades físicas y constantes cinéticas muy completa. Aunque en principio es posible modificar la base de datos, este estudio tenía como objetivo evaluar el simulador tal y como se vende al público, es decir, usando los mejores valores de su base de datos. No obstante, también cabe aclarar que la base de datos es de principios de los 90's, y tanto el simulador como la base de datos han sido mejoradas significativamente desde esa fecha. Además, la versión usada de principios de los 90's, era una versión "demo", por lo que no contaba con todas las herramientas y opciones del simulador completo.

Tabla 4.1. Relaciones de reactividad de sistemas de copolimerización estudiados¹⁴

Sistema	r_1	r_2
Estireno/Metacrilato de metilo	0.45	0.47
Estireno/Acrilato de butilo	0.80	0.15
Estireno/Ácido acrílico	0.15	0.25
Metacrilato de metilo/Acrilato de butilo	1.50	0.30
Metacrilato de metilo/Acetato de vinilo	22.21	0.07

Tabla 4.2. Solubilidades en agua¹⁴

Monómero	Solubilidad en agua (25°C)
Estireno	0.025%
Acrilato de butilo	0.16%
Ácido acrílico	Total
Metacrilato de metilo	1.59%
Acetato de vinilo	2.4%

4.1. Estireno/Metacrilato de metilo (E/MMA)

El primer sistema estudiado es la copolimerización en emulsión de Estireno/Metacrilato de metilo (E/MMA). Este sistema no es muy utilizado en la industria, pero se tiene un amplio conocimiento de sus constantes cinéticas y sus propiedades termodinámicas, por lo que resultó atractivo evaluarlo. En la Tabla 4.1.1. se resumen los estudios realizados para este sistema.

Tabla 4.1.1. Referencias de copolimerización de E/MMA¹⁷

Referencia	Aportación
Gao y Penlidis (2002) ⁷ Nomura et al. (1982) ⁵⁴	Presentación, fundamentación y evaluación de Emulpoly Datos experimentales en sistema tipo lotes para varias concentraciones de iniciador
Forcada y Asua (1990, 1991) ³⁹	Modelación, datos experimentales de semilleo en sistemas tipo lotes y semicontino
Araujo et al. (2001) ¹⁴ Saldívar et al. (2001) ¹⁵	Datos experimentales en sistema tipo lotes Datos experimentales en sistema tipo lotes

En las Figuras 4.1.1 a 4.1.13 se presentan las simulaciones de E/MMA, a las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 4.1.2. En estas simulaciones se varían la temperatura, la relación de monómeros, la cantidad de iniciador, emulsificante y la relación de monómero-agua.

Tabla 4.1.2. Datos experimentales de E/MMA⁶

Temperatura (g/H ₂ O)	E/MMA* %mol/%mol	I** mol/LH ₂ O	E*** mol/LH ₂ O	Mon/Agua gMon/g H ₂ O
60	30/70	0.002	0.028	0.55
70	30/70	0.002	0.014	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.55
70	70/30	0.002	0.028	0.34
60	30/70	0.002	0.014	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.34
60	30/70	0.002	0.014	0.34

*Estireno/Metacrilato de metilo

**Iniciador

***Emulsificante

Este sistema ha sido estudiado por muchos autores. En la literatura se menciona que a mayor contenido de Metacrilato de metilo en el copolímero, los coeficientes de difusión son más altos, ya que el Metacrilato de metilo causa un intenso efecto "gel", mayor aún que la homopolimerización de estireno¹⁷. Lo anterior, no se observa en las gráficas de conversión vs. tiempo en los datos experimentales y en las simulaciones realizadas (Figuras 4.1.4 a 4.1.7), ya que al aumentar el contenido de MMA disminuye la rapidez de

polimerización. Lo anterior se puede deber a que el simulador Emulpoly no considera los parámetros para el fenómeno de efecto "gel".

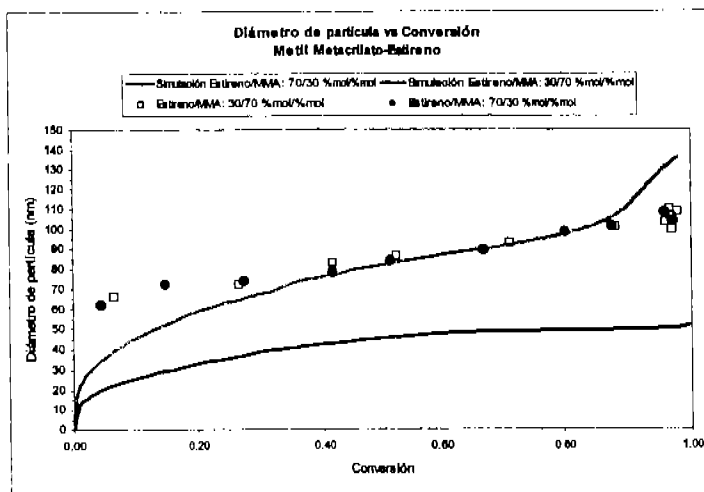


Figura 4.1.1. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno a 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua)

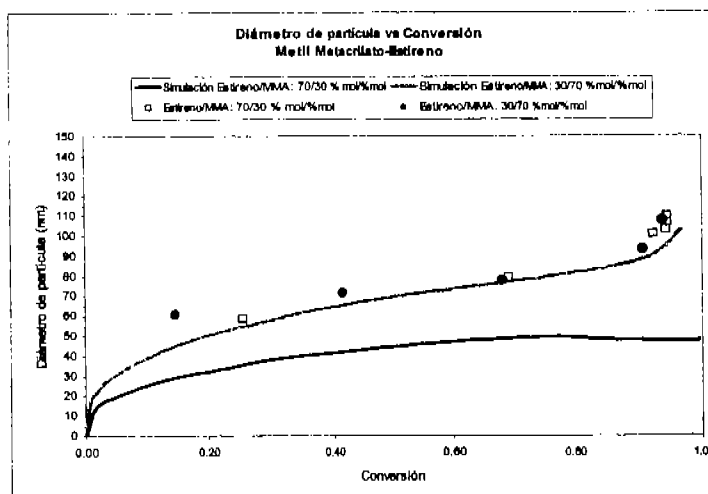


Figura 4.1.2. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno a 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua)

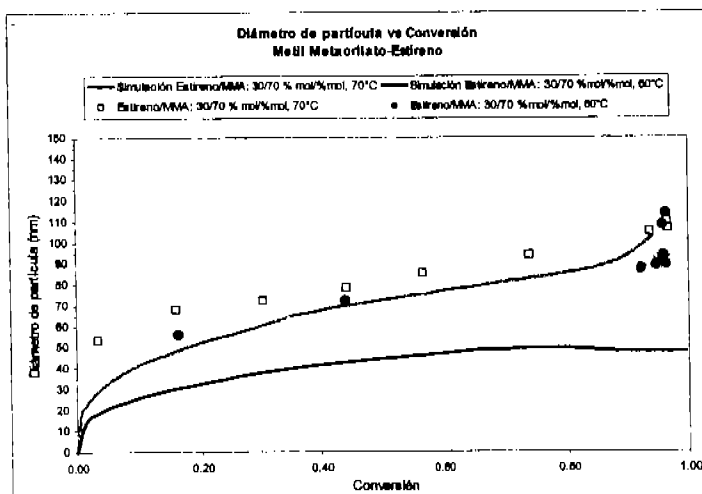


Figura 4.1.3. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua)

Se observa en las simulaciones que a mayor relación monómero/agua la rapidez de polimerización es menor. Al aumentar la concentración de emulsificante no se ve afectada la rapidez, como se observan en las Figuras 4.1.4 a 4.1.7, donde la conversión vs. tiempo permanece al aumentar el doble la concentración de emulsificante.

En las Figuras 4.1.1, 4.1.2 y 4.1.3 se muestran los datos experimentales y las simulaciones del tamaño de partícula contra conversión. Se observa que la simulación con mayor proporción de MMA, 70%, se aproxima más a los datos experimentales que la simulación con menor cantidad de MMA. Además, se observa un aumento en el tamaño de partícula en el caso con mayor cantidad de MMA, probablemente debido el efecto de gel, aunque en las simulaciones con 70% de MMA existe un aumento considerable en el tamaño de partícula a conversiones altas, probablemente porque el simulador sobrestima algún parámetro en esas condiciones y no coincide con los datos experimentales.

En la experimentación, el variar la temperatura o el porcentaje de monómeros no afecta el diámetro de partícula y éste varía de 50 a 100 nm durante toda la reacción. En la Figura 4.1.2 se observa que al aumentar la cantidad de emulsificante el tamaño de partícula disminuye ligeramente de 50 a 60 nm al inicio de la reacción.

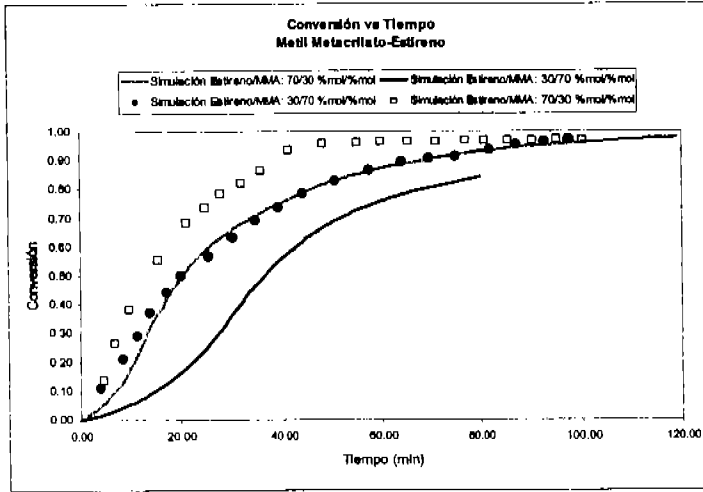


Figura 4.1.4. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno a 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua)

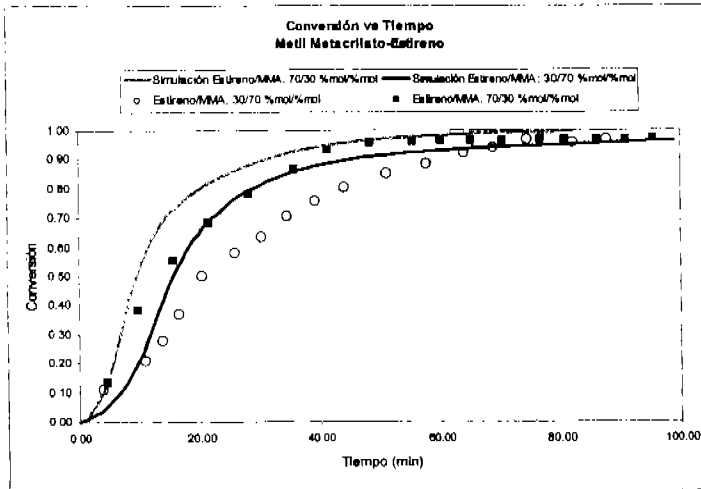


Figura 4.1.5. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno a 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua)

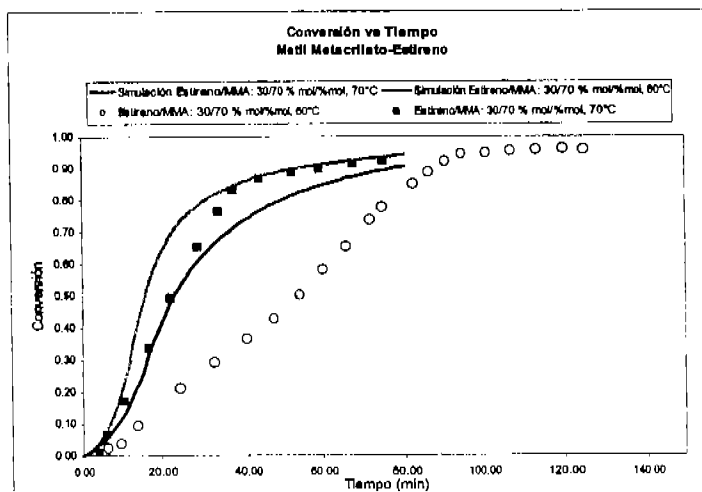


Figura 4.1.6. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua)

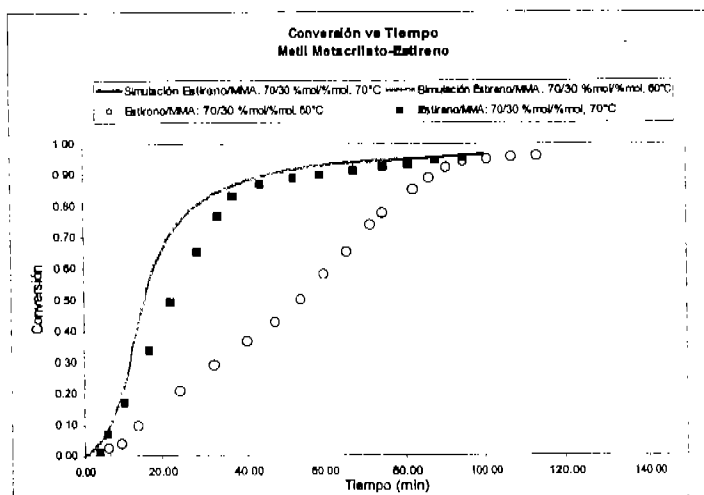


Figura 4.1.7. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua)

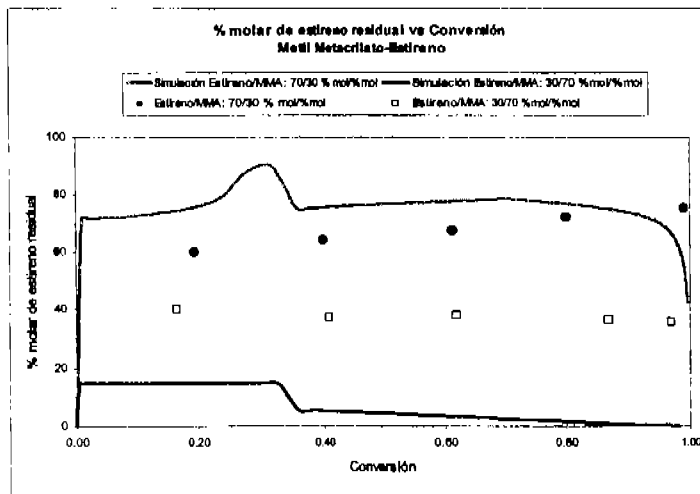


Figura 4.1.8. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno a 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua)

Las Figuras 4.1.4 a 4.1.7 muestran los datos experimentales comparados con las simulaciones realizadas de la conversión contra el tiempo. Casi todas las simulaciones se aproximan a los datos experimentales. Como ya se había observado en las simulaciones de tamaño de partícula, a mayor cantidad de MMA, el perfil simulado se acerca más a los datos experimentales. En la gráfica 4.1.7 los dos perfiles simulados se traslapan, por lo que no se aprecia el perfil correspondiente a 70°C, aunque experimentalmente a mayor temperatura se alcanzan conversiones altas más rápidamente.

En las Figuras 4.1.8 a 4.1.11 se observan los datos experimentales y simulaciones para estireno residual a lo largo de la reacción. Se observa en las simulaciones de todas las gráficas que hay una discontinuidad, un cambio abrupto en la propiedad, en conversiones cercanas al 40%; probablemente el simulador no converge por la cantidad de polímero presente en el reactor y es difícil determinar la cantidad de estireno sin reaccionar. Como ya se había observado en las figuras anteriores, la simulación se acerca más a los datos experimentales cuando la cantidad de estireno es menor. La cantidad de emulsificante no influye en el estireno residual presente.

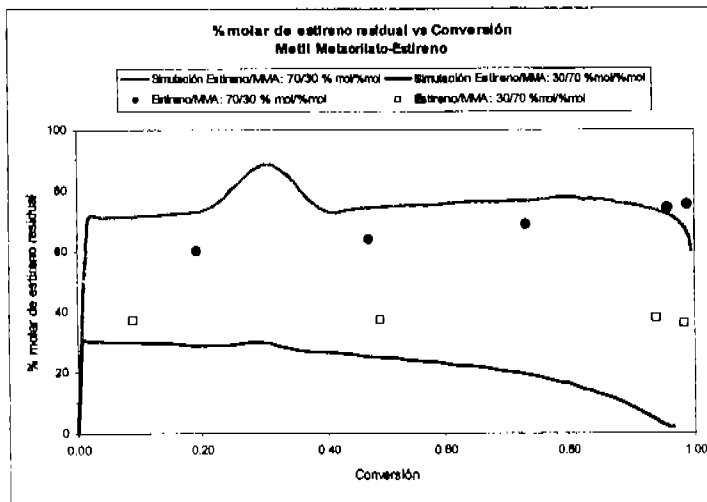


Figura 4.1.9. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno a 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua)

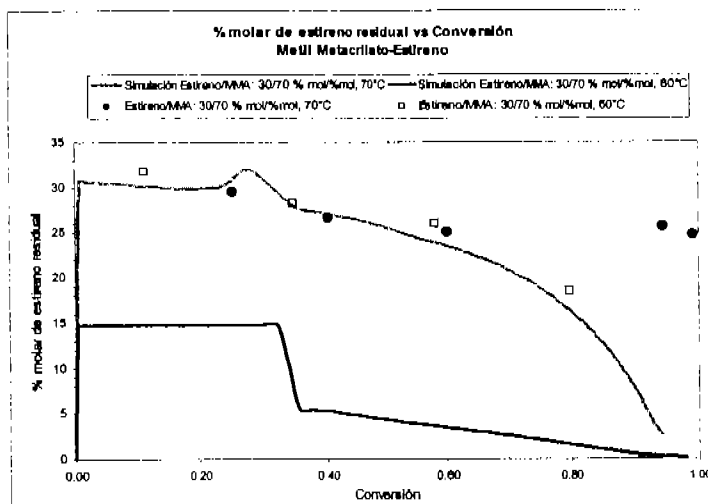


Figura 4.1.10. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua)

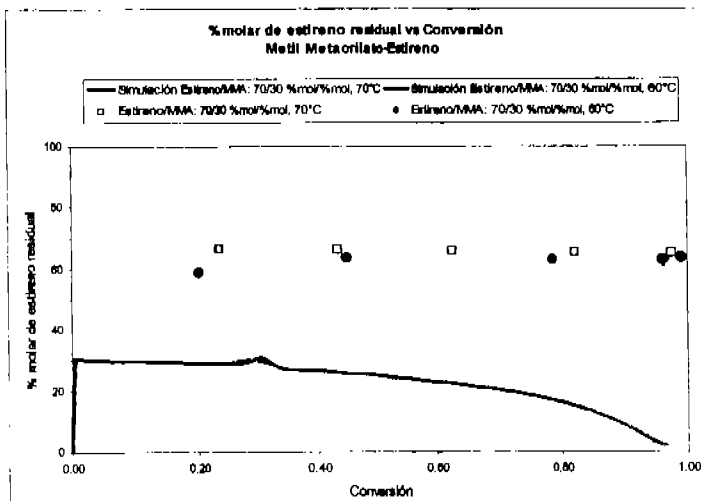


Figura 4.1.11. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua)

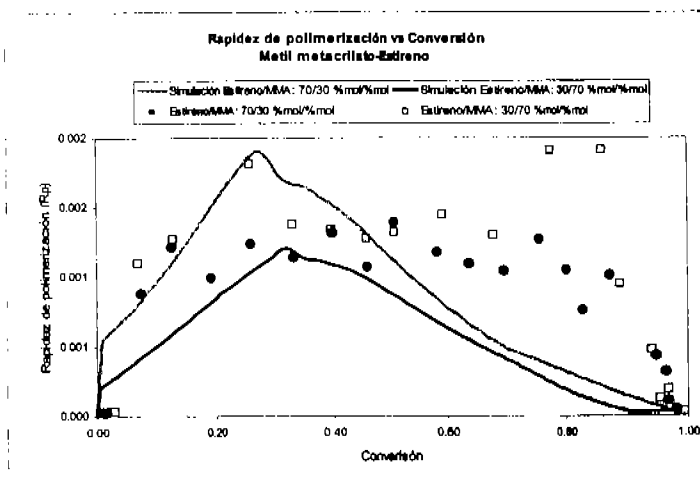


Figura 4.1.12. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-Estireno a 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua)

La Figura 4.1.12 muestra como varía la rapidez de polimerización con la conversión y se observa que al aumentar la cantidad de MMA aumenta la rapidez de polimerización sobre todo en conversiones cercanas a 40%, donde se observa un máximo. Probablemente ese punto corresponde al final del intervalo I y el inicio del intervalo II. Debido a este máximo en la rapidez, se observan esas discontinuidades en las Figuras 4.1.8 a 4.1.11.

En las gráficas de las Figuras 4.1.1 a 4.1.4 experimentalmente el diámetro de partícula no se ve modificado por la relación de monómeros, aunque en las simulaciones se observa que a mayor cantidad de MMA aumenta el tamaño de partícula, debido probablemente a que el MMA tiene menor relación de reactividad que el estireno, por lo que al modificar su relación molar se obtienen copolímeros con composición diferente. Para diferentes temperaturas solamente aumenta un poco el tamaño de partícula, a 70°C. Tampoco el iniciador, emulsificante y el contenido de agua afectan considerablemente el tamaño de partícula.

En las gráficas de las Figuras 4.1.5 a 4.1.8 se muestran los resultados de conversión vs. tiempo. Se obtienen conversiones límites más altas a tiempos menores, a mayor cantidad de estireno, ya que también la rapidez de polimerización es mayor cuando hay mayor cantidad de estireno, Figura 4.1.13, lo cual también se observa en las simulaciones. Esto se puede relacionar con la baja solubilidad del estireno comparada con MMA, es decir se promueve la nucleación homogénea.

A mayor cantidad de emulsificante la conversión es más lenta debido a que hay mayor cantidad de partículas. A mayor temperatura se obtienen conversiones más altas en menor tiempo.

En general, las simulaciones se aproximan a los datos experimentales, excepto en las simulaciones de diámetro de partícula. Es difícil predecir la evolución tamaño promedio de partícula por el complejo fenómeno de nucleación. Los datos experimentales sugieren la presencia de mecanismos adicionales de nucleación, aunque también es posible que la versión usada de Emulpoly (1996) no tuviera implementados los modelos recientes descritos en el capítulo 3 de esta tesis.

4.2. Estireno/Acrilato de butilo (E/AB)

El segundo sistema estudiado es la copolimerización en emulsión de Estireno/Acrilato de butilo (E/AB). Este sistema ha sido muy estudiado debido a su gran uso a nivel Industrial, por lo que el estudio de esta reacción es muy importante. En la Tabla 4.2.1 se muestran los estudios realizados sobre este sistema.

Tabla 4.2.1. Referencias de copolimerización de E/AB¹⁷

Referencia	Aportación
Saldívar et al. (2001) ¹⁵	Datos experimentales en sistema tipo lotes para varias condiciones de reacción
Chrastova et al. (1999) ¹¹⁰	Datos experimentales en sistema tipo lotes para varias concentraciones de iniciador y emulsificante
Barudic et al. (1997) ¹¹¹	Datos experimentales en sistema tipo lotes y detalla el efecto del agente de transferencia de cadena sobre la cinética
Cruz et al. (1985) ¹¹²	Datos experimentales en sistema tipo lotes para varias condiciones de reacción
Araujo et al. (2001) ¹⁴	Datos experimentales en sistema tipo lotes
Ozdeger et al. (1997) ¹¹³	El efecto de emulsificantes no iónicos

En las gráficas de las Figuras 4.2.1 a 4.2.24, cuyas condiciones de reacción se muestran en la tabla 4.2.2, experimentalmente el diámetro de partícula no se ve modificado por la temperatura, aunque se llega a conversiones más altas en menor tiempo, a temperatura más alta. En general, a mayor cantidad de Iniciador y emulsificante, el tamaño de partícula es menor.

Tabla 4.2.2. Datos experimentales de E/AB⁶

Temperatura (g/H ₂ O)	E/AB* %mol/%mol	I** mol/LH ₂ O	E*** mol/LH ₂ O	Mon/Agua gMon/g H ₂ O
60	70/30	0.004	0.028	0.34
70	70/30	0.002	0.014	0.55
70	30/70	0.002	0.014	0.34
70	70/30	0.002	0.014	0.34
60	30/70	0.002	0.028	0.34
60	70/30	0.002	0.028	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.55
60	30/70	0.004	0.014	0.34
60	30/70	0.002	0.014	0.55
70	30/70	0.004	0.028	0.34
70	70/30	0.004	0.028	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.34
60	30/70	0.002	0.014	0.34

*Estireno/Acrilato de butilo

**Iniciador

***Emulsificante

El acrilato de butilo tiene significativa transferencia de cadena al polímero, lo que aumenta el efecto de autoaceleración y también permite la obtención de polímero con estructura de red.

En general, la correspondencia entre los perfiles simulados y los datos experimentales es pobre, principalmente para el diámetro de partícula, ya que el modelo incorporado a Emulpoly no considera los parámetros cinéticos para el fenómeno de entrecruzamiento, que en este sistema es muy importante¹⁷.

En las Figuras 4.2.1, 4.2.3, 4.2.5, 4.2.7, 4.2.9, 4.2.11, 4.2.13, 4.2.15, 4.2.17, 4.2.19, 4.2.21, 4.2.23 se muestran las simulaciones y datos experimentales para el tamaño de partícula del sistema AB/E. Las simulaciones difieren de los datos experimentales, debido al efecto de autoaceleración, aumento del tamaño de partícula a conversiones altas, provocado por el acrilato de butilo; este efecto de autoaceleración se ve reflejado por las simulaciones en esta propiedad a conversiones altas, donde se observa un incremento en el tamaño de la partícula, además se presenta aumento en el tamaño de partícula en las simulaciones a altas conversiones, probablemente debido a que el simulador ya no converge y sobrestima algún parámetro. Como se observa, el diámetro de partícula es mayor que para el sistema E/MMA, debido a la estructura de red; es decir, para el sistema AB/E el diámetro de partícula comprende valores de 70 a 110 nm, mientras para el sistema E/MMA varía de 50 y 100 nm. Se observa un ligero aumento en el tamaño de partícula a menor concentración de iniciador, Figura 4.2.13; aunque el aumento en la concentración de emulsificante no afecta el tamaño de partícula, Figuras 4.2.5 y 4.2.7.

En las Figuras 4.2.2, 4.2.4, 4.2.6, 4.2.8, 4.2.10, 4.2.12, 4.2.14, 4.2.16, 4.2.18, 4.2.20, 4.2.22, 4.2.24 se muestran las simulaciones y datos experimentales para la conversión contra tiempo del sistema AB/E. Las simulaciones difieren de los datos experimentales, debido también al efecto de autoaceleración provocado por el acrilato de butilo, como ya se había observado en las gráficas de tamaño de partícula. Este efecto de autoaceleración se ve reflejado por las simulaciones, cuando se alcanza altas conversiones a tiempos relativamente cortos. Sólo en la Figura 4.2.22 existe una simulación cercana a los datos experimentales, probablemente debido a la mayor cantidad de emulsificante, 0.028 mol/L, que estabiliza a las partículas de polímero. Otra observación es que a mayor temperatura la rapidez de polimerización es mayor; sucede la

misma situación a mayor cantidad de iniciador; mientras que la relación de monómeros no afecta esta rapidez de polimerización.

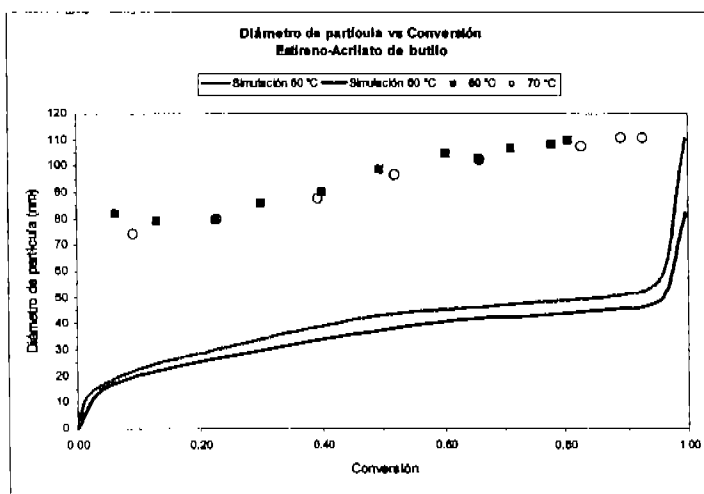


Figura 4.2.1. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.55 g monómero/g agua)

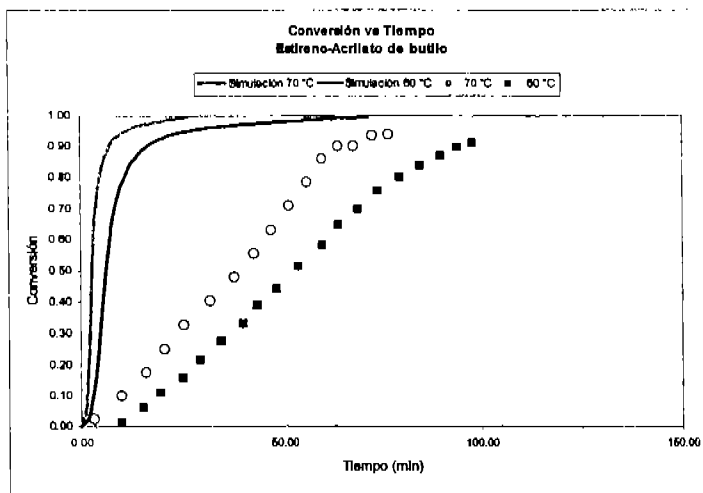


Figura 4.2.2. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.55 g monómero/g agua)

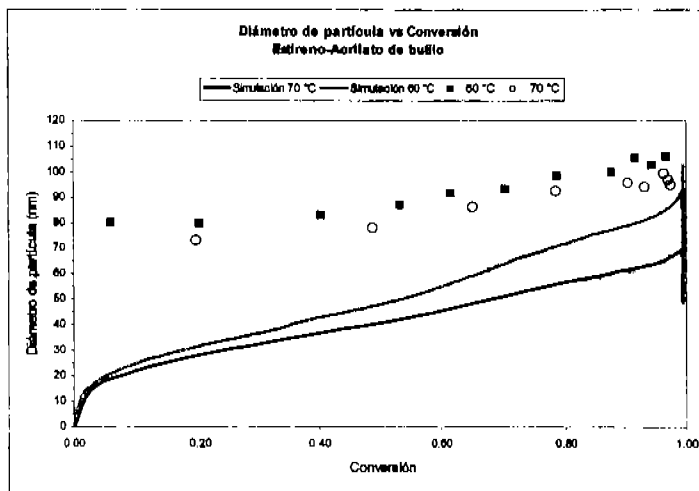


Figura 4.2.3. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 30/70 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

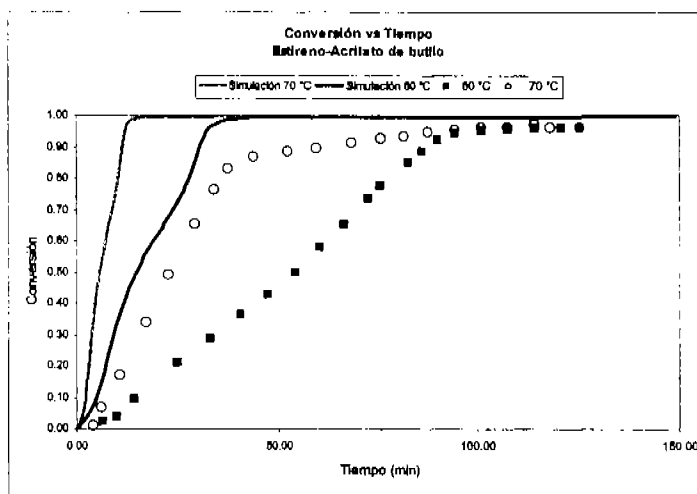


Figura 4.2.4. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 30/70 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

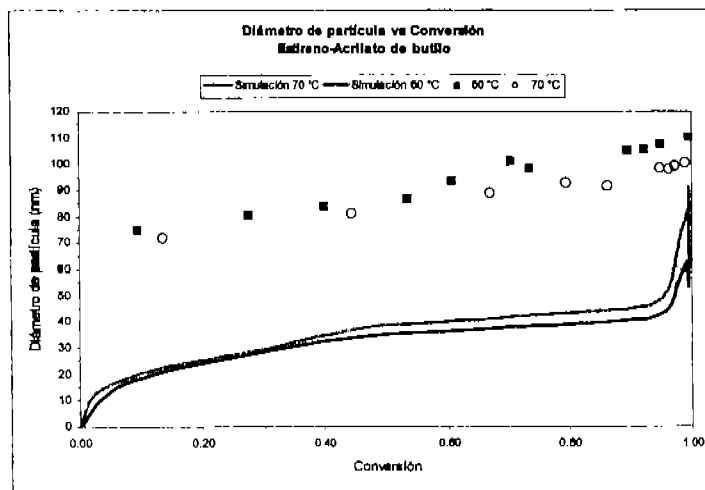


Figura 4.2.5. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

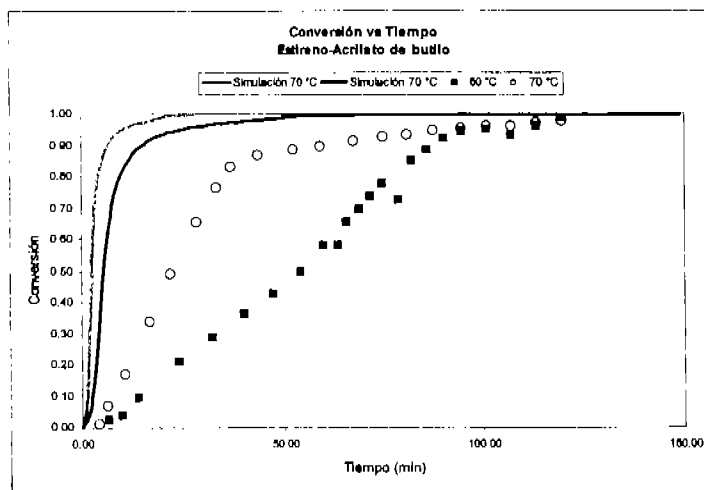


Figura 4.2.6. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

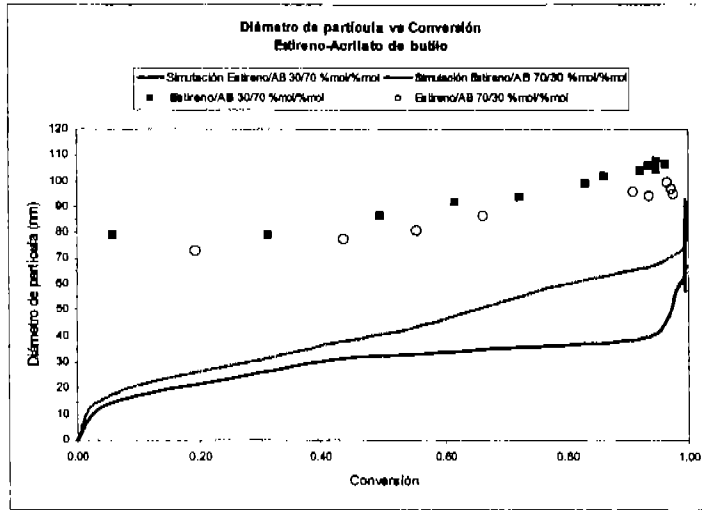


Figura 4.2.7. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno a 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

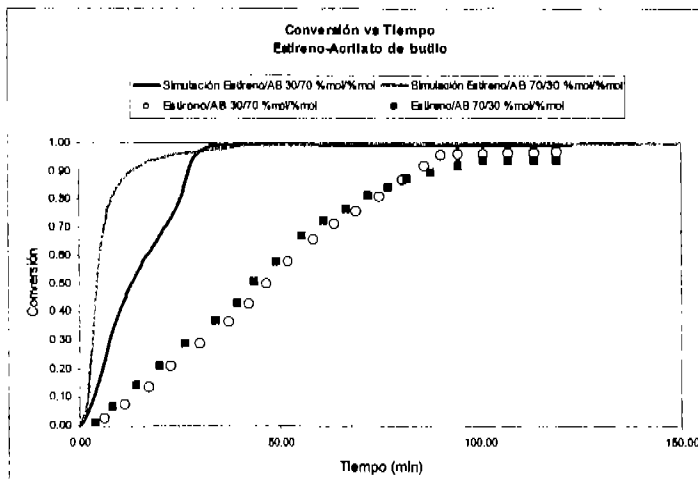


Figura 4.2.8. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno a 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

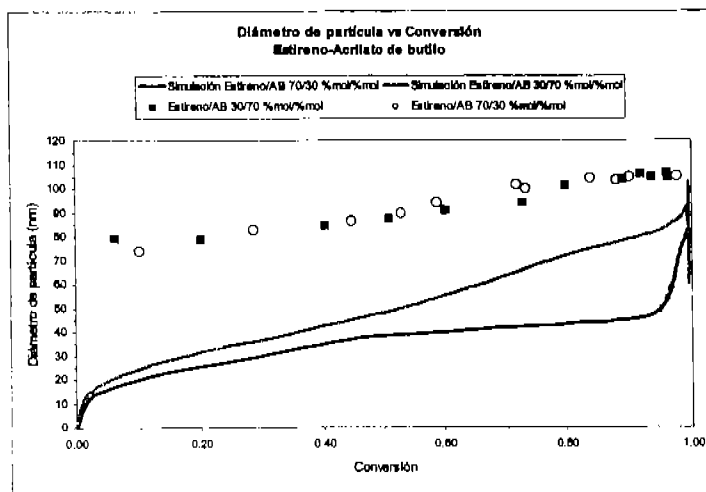


Figura 4.2.9. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

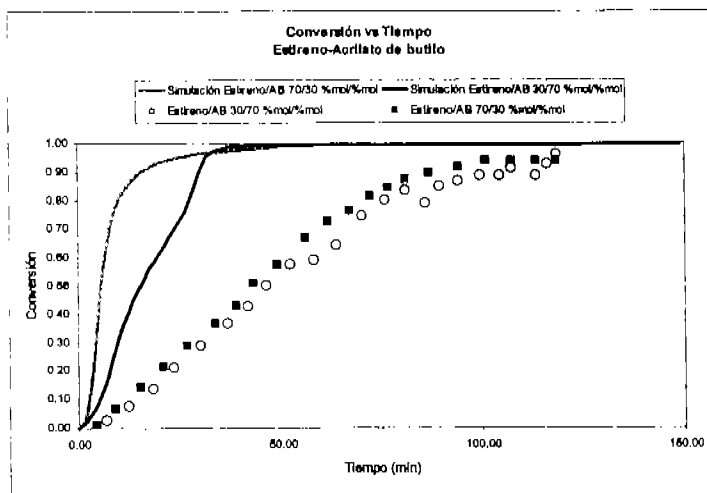


Figura 4.2.10. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

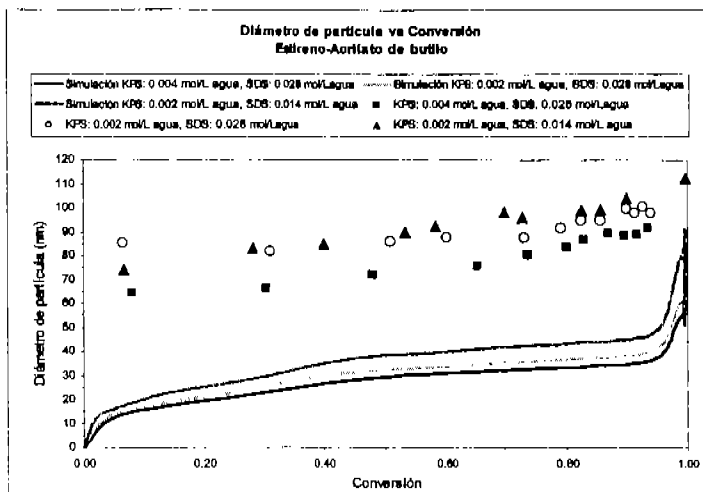


Figura 4.2.11. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

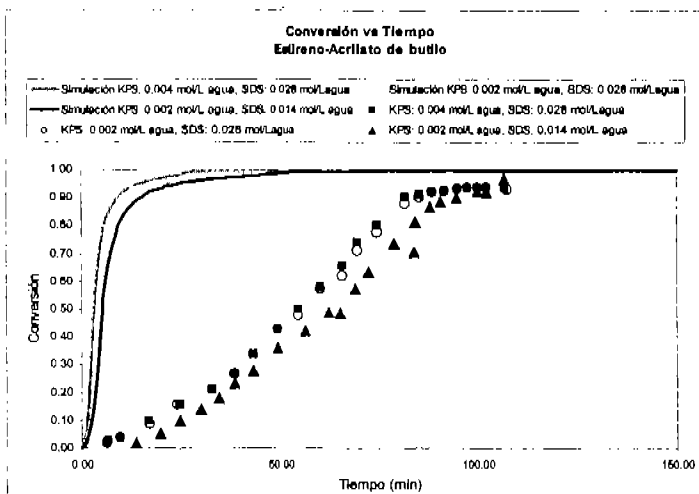


Figura 4.2.12. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

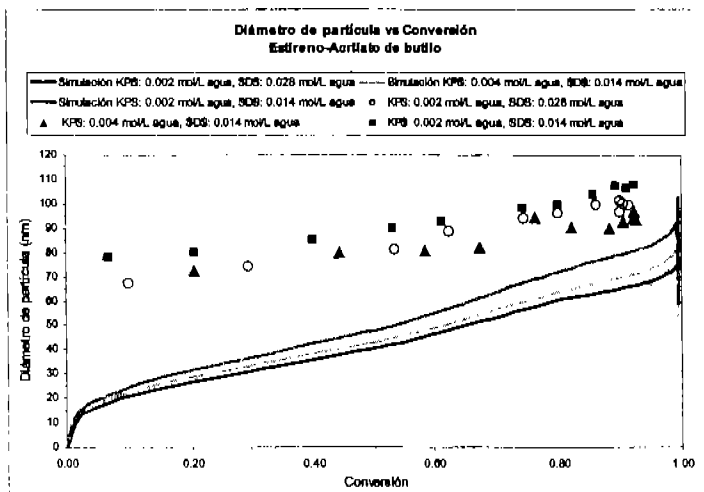


Figura 4.2.13. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (30/70 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

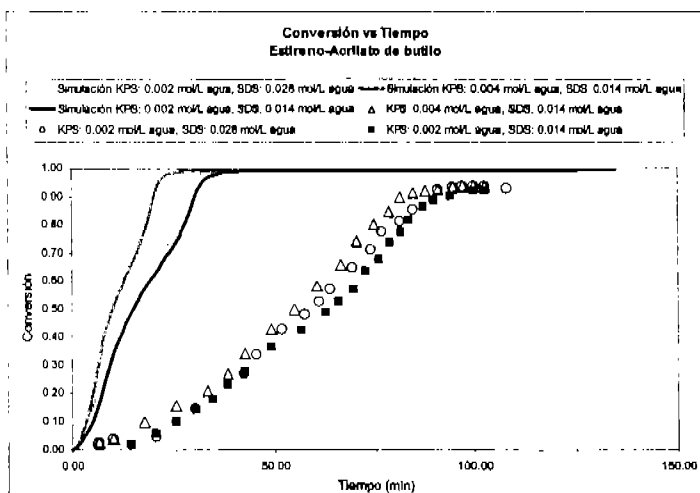


Figura 4.2.14. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (30/70 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

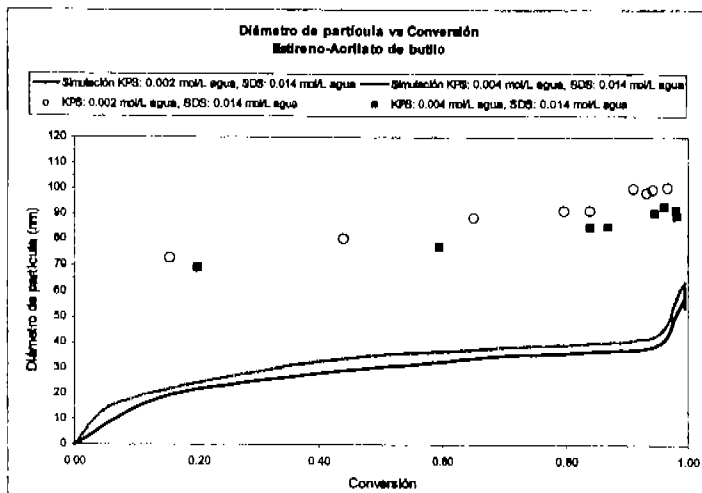


Figura 4.2.15. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 70°C (70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

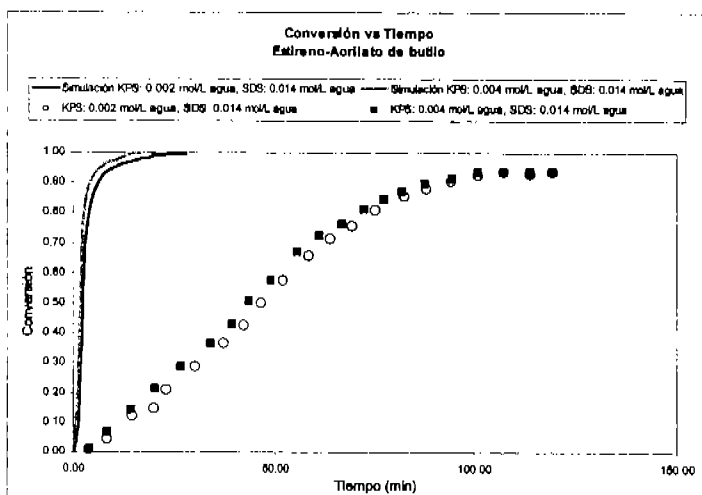


Figura 4.2.16. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 70°C (70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

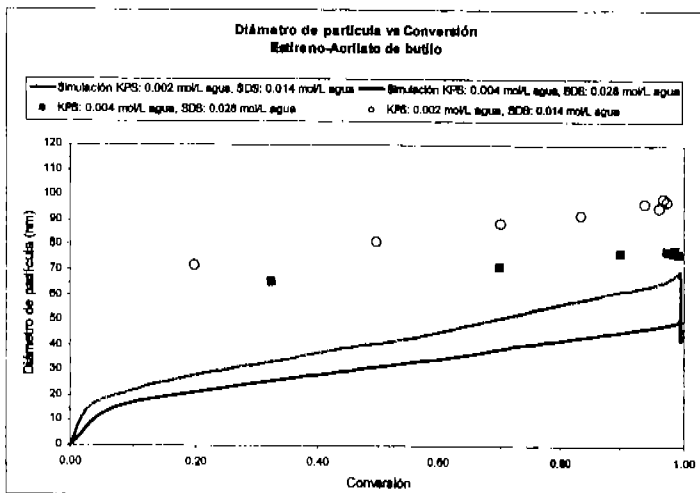


Figura 4.2.17. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 70°C 30/70 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

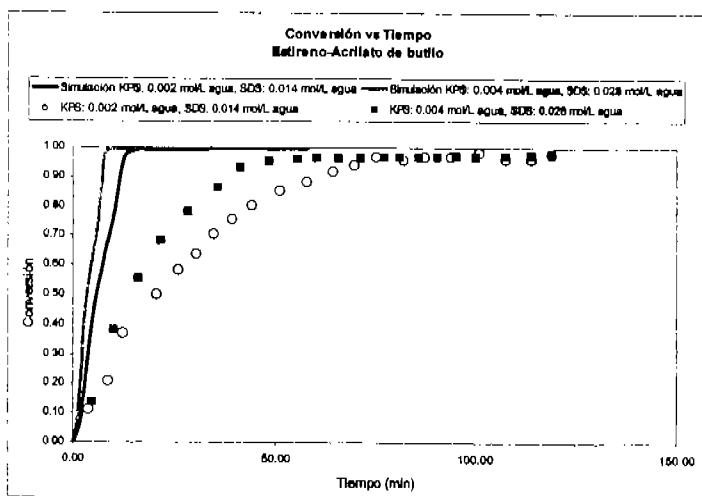


Figura 4.2.18. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 70°C 30/70 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

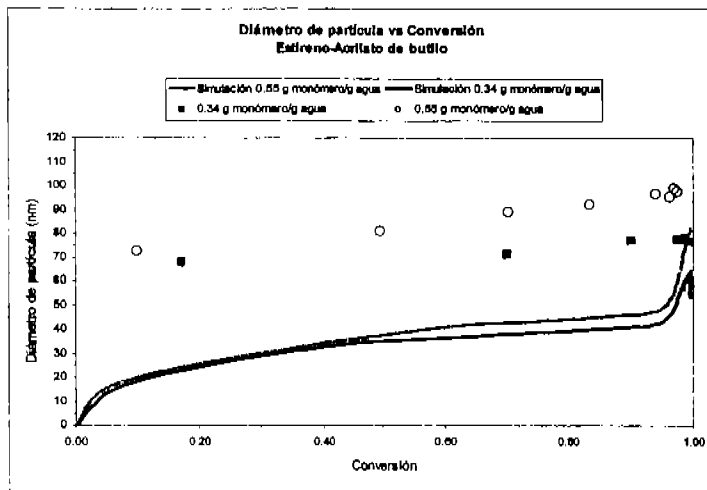


Figura 4.2.19. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB)

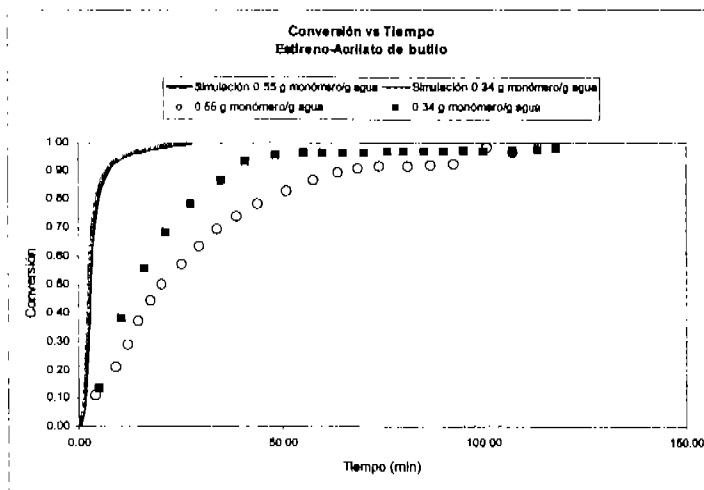


Figura 4.2.20. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB)

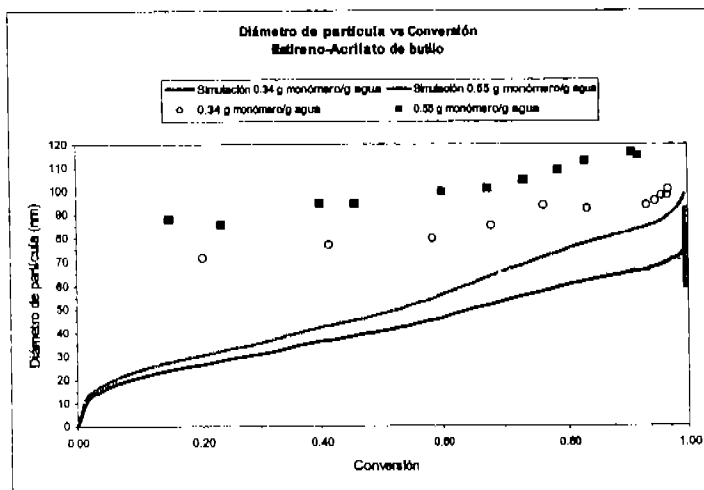


Figura 4.2.21. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 30/70 %mol estireno/%mol AB)

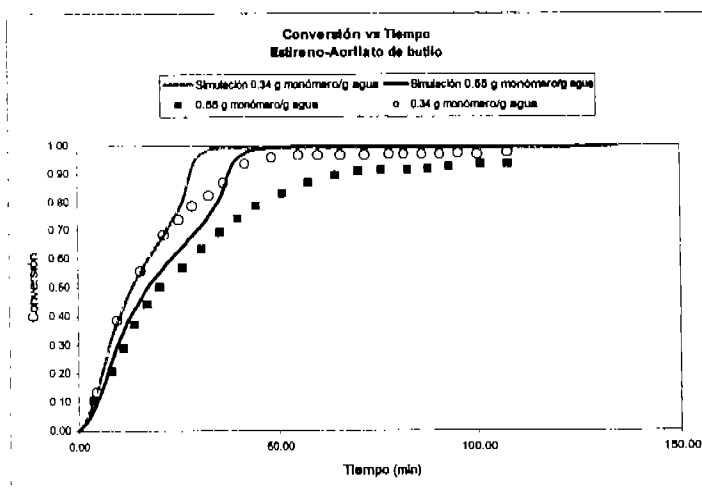


Figura 4.2.22. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 30/70 %mol estireno/%mol AB)

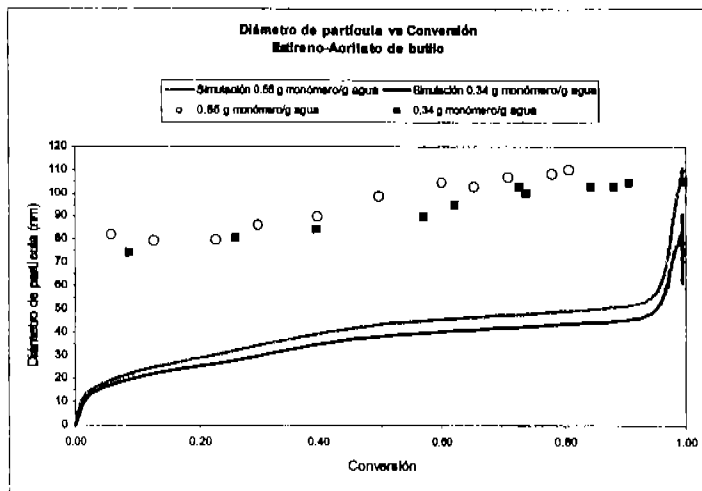


Figura 4.2.23. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB)

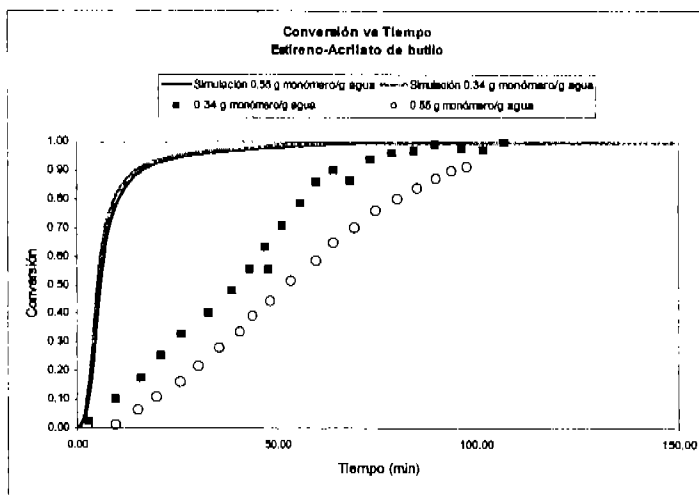


Figura 4.2.24. Simulación de polimerización en emulsión de AB-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB)

4.3. Estireno/Ácido acrílico (E/AA)

El tercer sistema estudiado es la copolimerización en emulsión de Estireno/Ácido Acrílico (E/AA). Este sistema no ha sido muy estudiado, en la literatura. En la Tabla 4.3.1 se muestran los estudios realizados en este sistema.

Tabla 4.3.1. Referencias de copolimerización de E/AA¹⁶

Referencia	Aportación
Ceska (1974) ¹¹⁴ Gullot (1990) ¹¹⁵	Estudios sobre la copolimerización libre de emulsificante Estudios sobre la constante cinética de propagación y las relaciones de reactividad con monómeros carboxílicos
Lange y Poehlein (1992-1993) ¹¹⁶	Estudios de copolimerización con ácidos carboxílicos

En las gráficas de las Figuras 4.3.1 a 4.3.18, las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4.3.2 Se deben tomar en cuenta ciertas consideraciones para modelar el sistema de E/AA, ya que no es adecuado usar el modelo de partición, debido a la total solubilidad en agua del ácido acrílico. Sin embargo, para modelar este sistema con grandes diferencias en solubilidades, es suficiente con usar una aproximación simple que considere composiciones similares. La desorción de radicales y la terminación en fase acuosa no son despreciables, debido a la alta solubilidad del ácido acrílico. Otro factor a considerar es la alta rapidez de nucleación homogénea.

Tabla 4.3.2. Datos de condiciones experimentales de E/AA⁶

Temperatura (g/H ₂ O)	E/AA* %mol/%mol	I** mol/LH ₂ O	E*** mol/LH ₂ O	Mon/Agua gMon/g H ₂ O
70	95/05	0.002	0.014	0.34
70	70/30	0.002	0.014	0.34
60	95/05	0.002	0.028	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.34
70	95/05	0.004	0.028	0.34
70	70/30	0.004	0.014	0.34
60	95/05	0.004	0.014	0.34
60	70/30	0.004	0.028	0.34
60	95/05	0.002	0.014	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.55
60	70/30	0.002	0.028	0.34
70	70/30	0.002	0.014	0.55

*Estireno/Ácido acrílico

**Iniciador

***Emulsificante

Los ácidos carboxílicos pueden alterar la rapidez de polimerización, debido al gran número de partículas generadas a través de la nucleación homogénea y un incremento en la rapidez de desorción, que es favorecida por la alta solubilidad en agua del ácido

acrílico. El sistema E/AA presenta el más bajo diámetro de partícula entre todos los sistemas analizados en esta tesis, cerca de 50 nm, debido al incremento del número de partículas por la alta solubilidad del ácido acrílico en agua, como se puede observar en las simulaciones de diámetro de partícula, Figura 4.3.1.

Las simulaciones realizadas para este sistema presentan marcadas diferencias con los datos experimentales, debido a la solubilidad de los monómeros, mientras que el estireno es casi insoluble en la fase acuosa, y el ácido acrílico es totalmente soluble, por lo que la nucleación y partición son críticos en este sistema.

En general, estos experimentos se realizaron con mayor proporción de estireno en comparación con el ácido acrílico. Las simulaciones y los datos experimentales presentan las mismas tendencias, para varias condiciones experimentales, éstas demuestran que a mayor cantidad de iniciador y emulsificante el tamaño de partícula aumenta, debido a la alta solubilidad del ácido acrílico y la relación de monómero/agua y temperatura no afecta el diámetro de partícula. Las simulaciones no convergen a altas conversiones o tiempos largos, probablemente se a la competencia entre nucleación homogénea y micelar, por la diferencia en solubilidades de los monómeros.

En las figuras 4.3.1, 4.3.3, 4.3.5, 4.3.7, 4.3.9, 4.3.11, 4.3.13, 4.3.15, 4.3.17 se muestran las gráficas de tamaño de partícula para el sistema AA/E en varias condiciones experimentales. En ellas se observan las simulaciones y datos experimentales de esta propiedad. En general, estos experimentos se realizaron con mayor proporción de estireno, en comparación con el ácido acrílico. Las simulaciones y los datos experimentales presentan las mismas tendencias, para varias condiciones experimentales, éstas demuestran que a mayor cantidad de iniciador y emulsificante el tamaño de partícula aumenta, debido a la alta solubilidad del ácido acrílico y la relación de monómero/agua y temperatura no afecta el diámetro de partícula. Las simulaciones no convergen a altas conversiones o tiempos largos, probablemente debido a la competencia entre nucleación homogénea y micelar, por la diferencia en solubilidades de los monómeros.

La conversión a través del tiempo del sistema AA/E se muestra en las Figuras 4.3.2, 4.3.4, 4.3.6, 4.3.8, 4.3.10, 4.3.12, 4.3.14, 4.3.16, 4.3.18, comprendiendo varias condiciones experimentales.

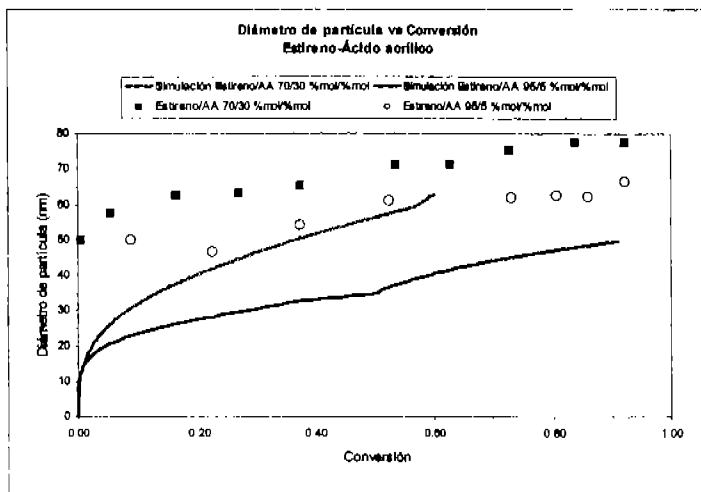


Figura 4.3.1. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

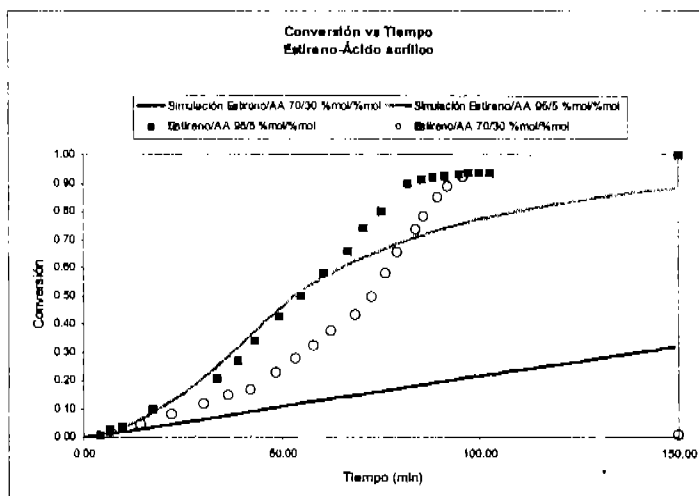


Figura 4.3.2. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

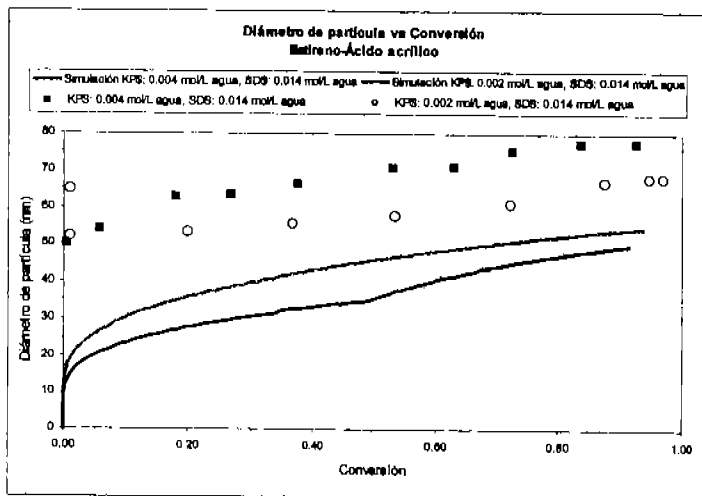


Figura 4.3.3. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (95/5 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

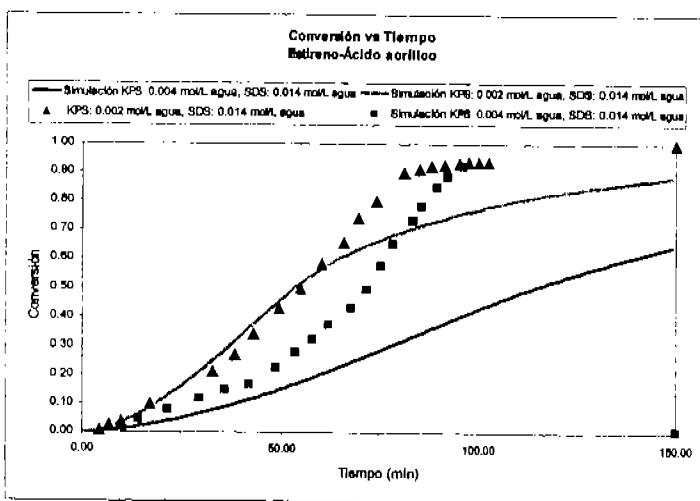


Figura 4.3.4. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (95/5 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

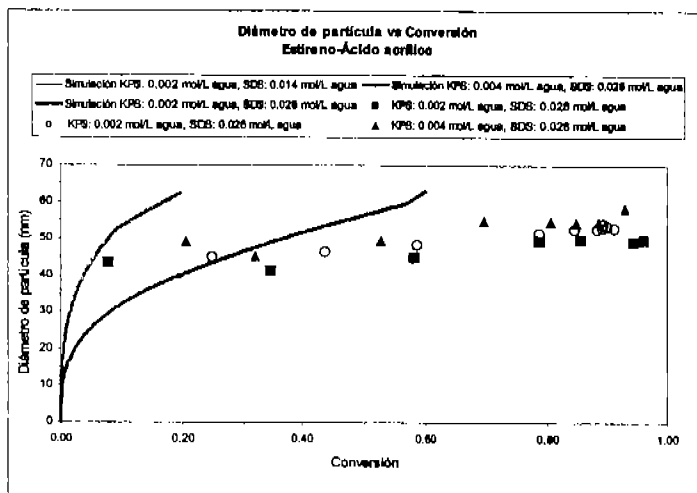


Figura 4.3.5. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (70/30 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

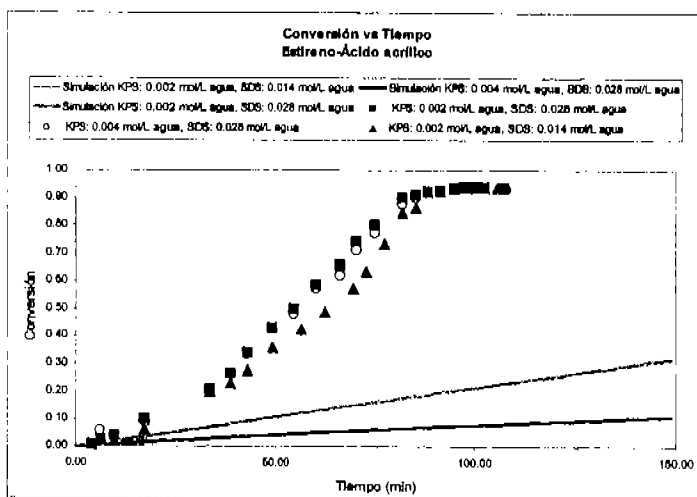


Figura 4.3.6. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (70/30 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

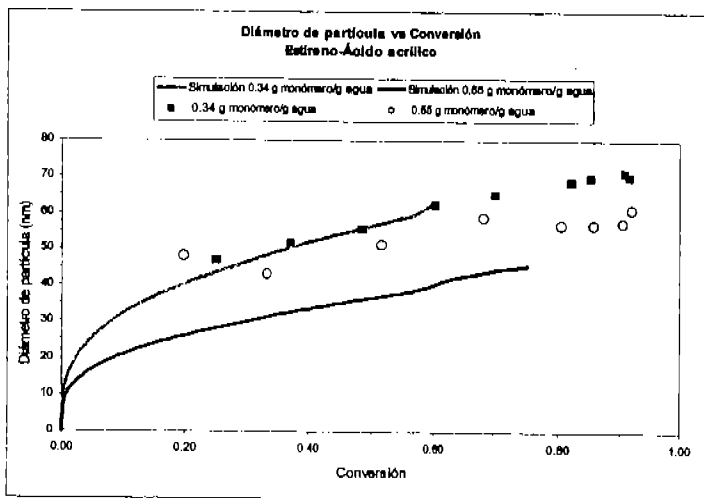


Figura 4.3.7. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AA)

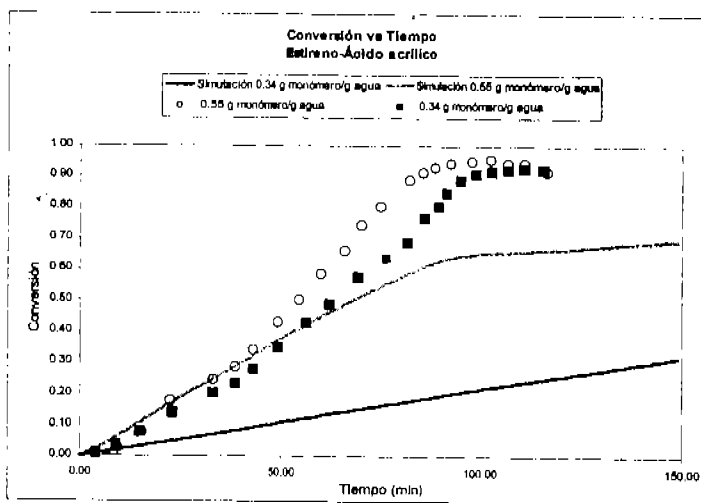


Figura 4.3.8. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AA)

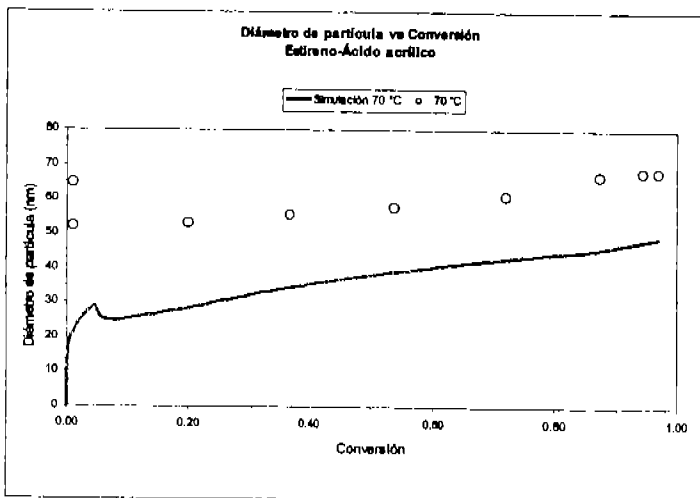


Figura 4.3.9. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 95/5 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

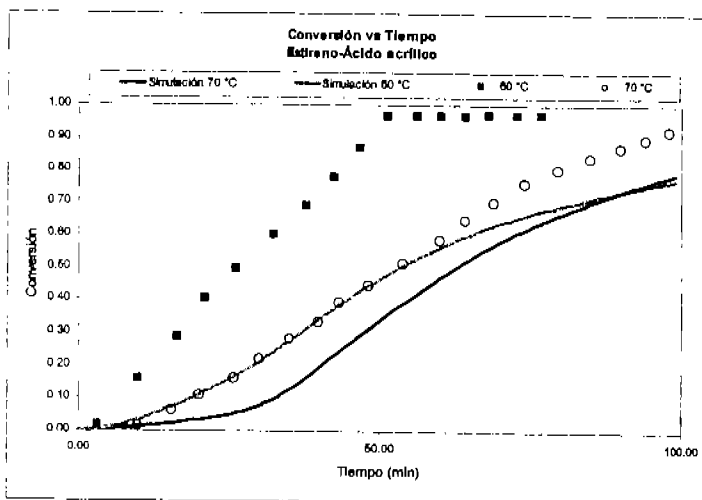


Figura 4.3.10. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 95/5 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

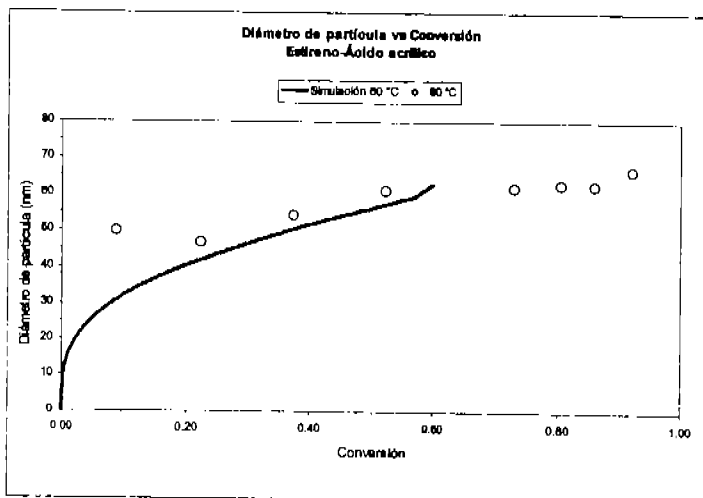


Figura 4.3.11. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

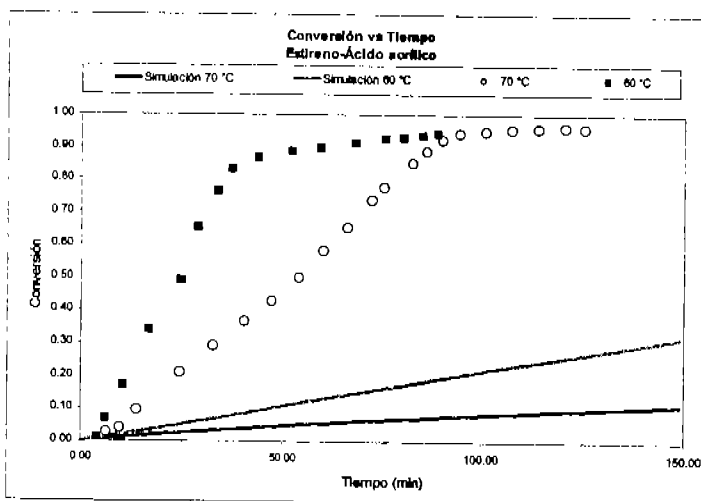


Figura 4.3.12. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

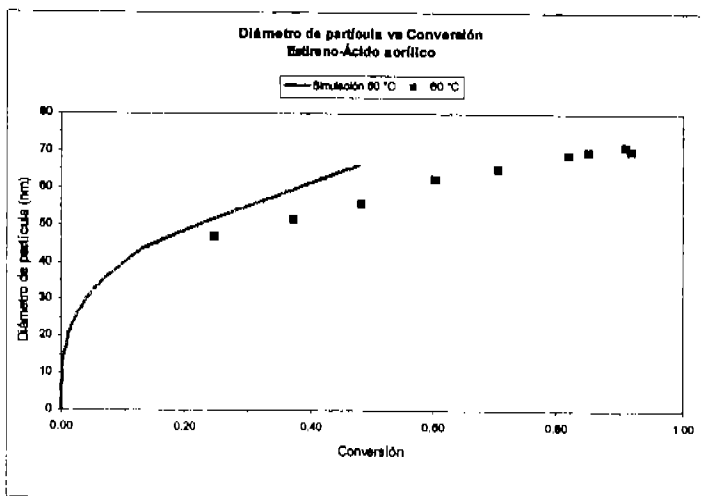


Figura 4.3.13. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AA, 0.55 g monómero/g agua)

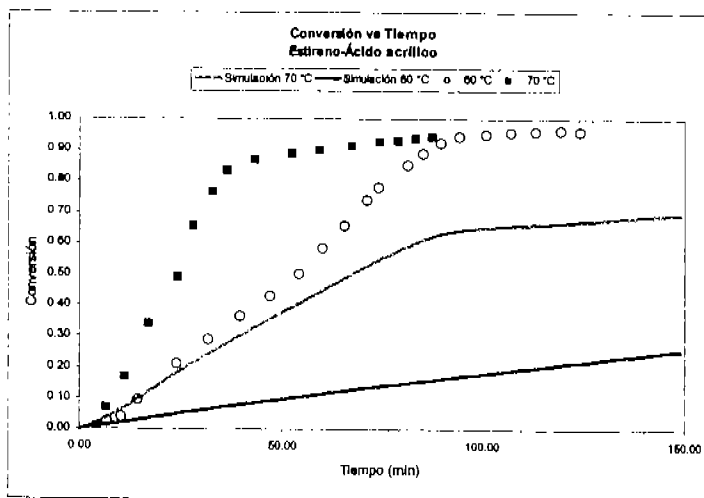


Figura 4.3.14. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AA, 0.55 g monómero/g agua)

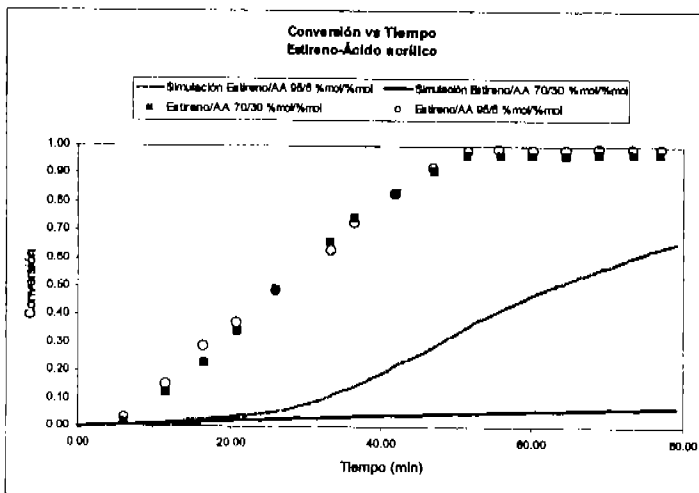


Figura 4.3.15. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

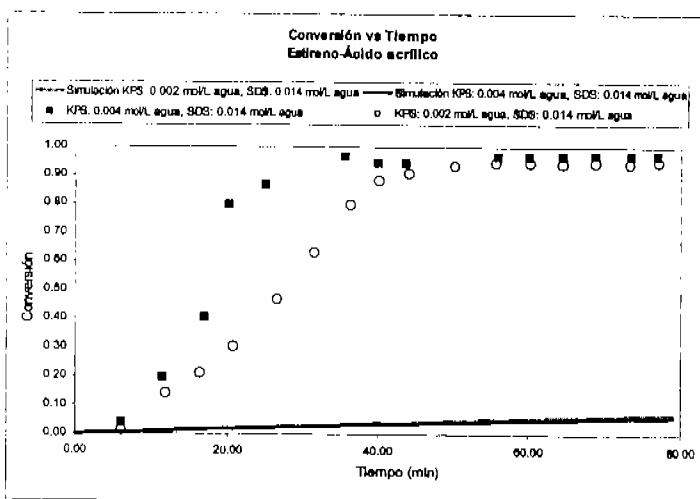


Figura 4.3.16. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 70°C (70/30 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

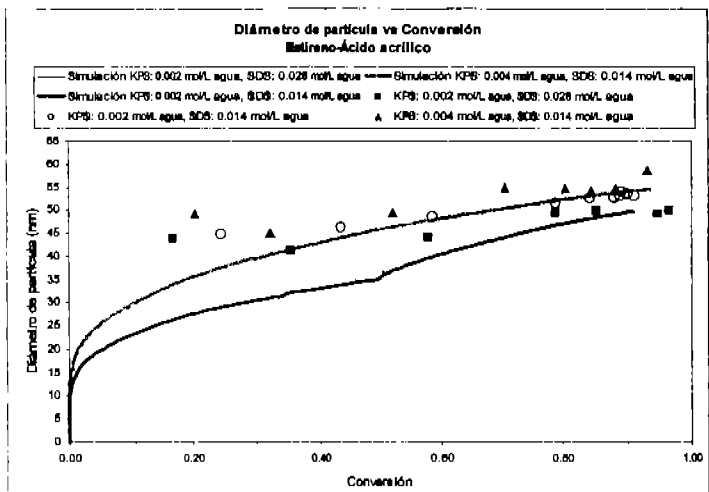


Figura 4.3.17. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (95/5 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

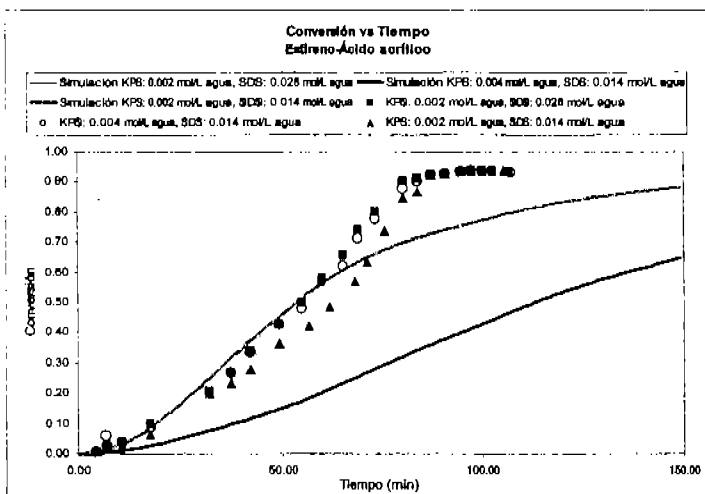


Figura 4.3.18. Simulación de polimerización en emulsión de AA-Estireno 60°C (95/5 %mol estireno/%mol AA, 0.34 g monómero/g agua)

En general, los experimentos se realizaron con mayor proporción de estireno en comparación con el ácido acrílico. Las simulaciones y los datos experimentales presentan las mismas tendencias, para varias condiciones, éstas demuestran que a mayor cantidad de iniciador, emulsificante, cantidad de monómeros y cantidad de estireno y menor temperatura aumenta ligeramente la conversión, como se mencionó anteriormente, debido a la alta solubilidad del ácido acrílico. A diferencia del sistema AB/E, altas conversiones se alcanzan a tiempos altos.

Como se comentó, las simulaciones no convergen a altas conversiones o tiempos largos, probablemente debido a la competencia entre nucleación homogénea y micelar, por la diferencia en solubilidades de los monómeros.

4.4. Metacrilato de metilo/Acrilato de butilo (MMA/BA)

El cuarto sistema estudiado en esta tesis es la copolimerización en emulsión de Metacrilato de metilo/Acrilato de butilo (MMA/BA). Este sistema tampoco ha sido muy estudiado en la literatura. En la Tabla 4.4.1. se muestran los estudios realizados sobre este sistema.

Tabla 4.4.1. Referencias de copolimerización de MMA/BA¹⁷

Referencia	Aportación
Dube y Penlidis (1995) ^{17,118}	Datos experimentales en sistema tipo lotes, Incluyenco datos de composición de los copolímeros
Araujo et al. (2001) ¹⁴	Datos experimentales en sistema tipo lotes

Las condiciones experimentales usadas en las simulaciones de las Figuras 4.4.1 a 4.4.26 se muestran en la Tabla 4.4.2.

En todas las simulaciones, Figuras 4.4.1 a 4.4.26, se observan los comportamientos provocados por la estructura de red o contenido de gel, debido al acrilato de butilo. Es decir, se observan mínimos en las gráficas de conversión contra tiempo en las Figuras 4.4.2, 4.4.8, 4.4.10, 4.4.12, 4.4.14, 4.4.16, 4.4.18 y 4.4.24, cuando existe mayor cantidad de acrilato de butilo. La conversión aumenta con la cantidad de emulsificante, la cantidad de monómero, la cantidad de iniciador y menor temperatura. La conversión no se ve afectada por la relación de monómeros.

En general, las simulaciones de tamaños de partícula no concuerdan con los datos experimentales, Figuras 4.4.1, 4.4.3, 4.4.5, 4.4.7, 4.4.9, 4.4.11, 4.4.13, 4.4.15, 4.4.17, 4.4.19, 4.4.21, 4.4.23 y 4.4.25. Esta propiedad sólo se ve afectada por el Iniclador y emulsificante; a menor cantidad de ambos, el diámetro de partícula es mayor.

Tabla 4.4.2. Datos experimentales de MMA/BA^o

Temperatura (g/H ₂ O)	MMA/BA [*] %mol/%mol	I ^{**} mol/LH ₂ O	E ^{***} mol/LH ₂ O	Mon/Agua gMon/g H ₂ O
70	30/70	0.002	0.014	0.34
70	70/30	0.002	0.014	0.34
60	30/70	0.002	0.028	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.34
70	30/70	0.004	0.028	0.34
70	70/30	0.004	0.014	0.34
60	30/70	0.004	0.014	0.34
60	70/30	0.004	0.028	0.34
60	30/70	0.002	0.014	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.55
60	30/70	0.002	0.028	0.55
60	70/30	0.002	0.028	0.34
70	70/30	0.002	0.014	0.55

*Metacrilato de metilo/Acrilato de butilo

**Iniclador

***Emulsificante

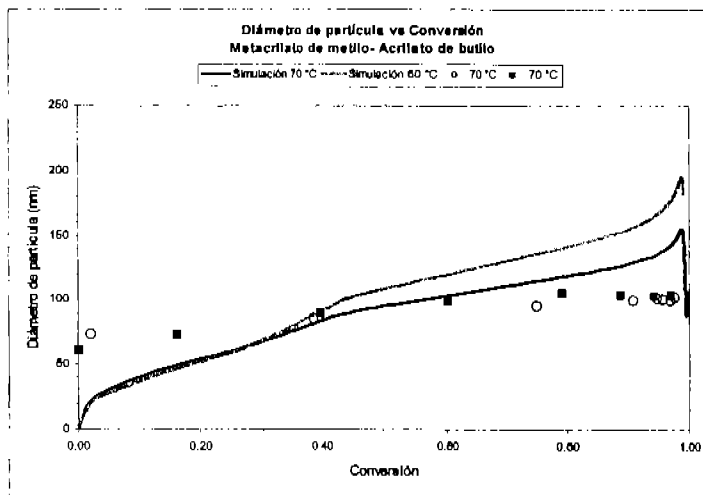


Figura 4.4.1. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

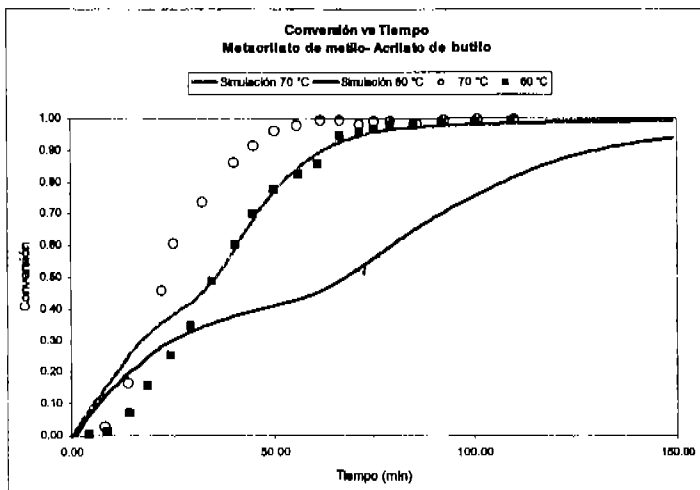


Figura 4.4.2. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

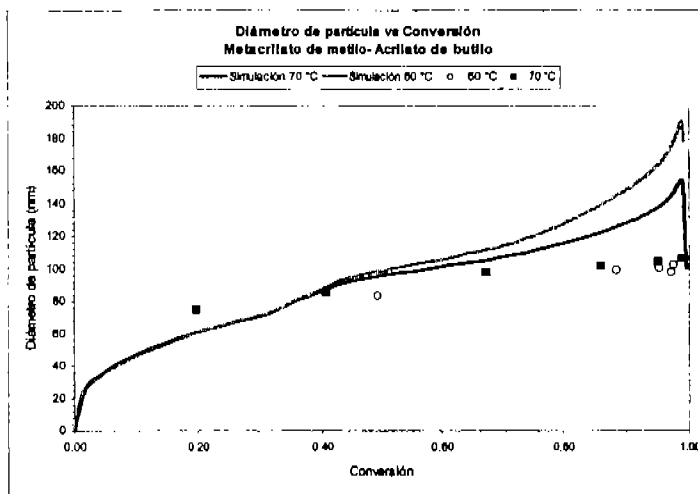


Figura 4.4.3. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

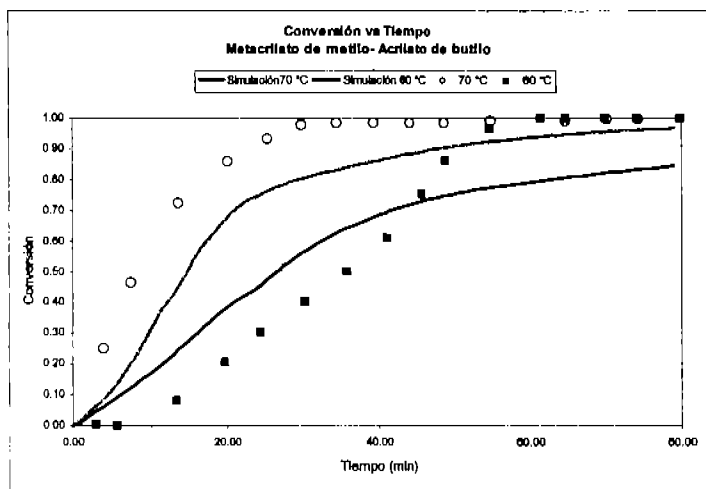


Figura 4.4.4. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

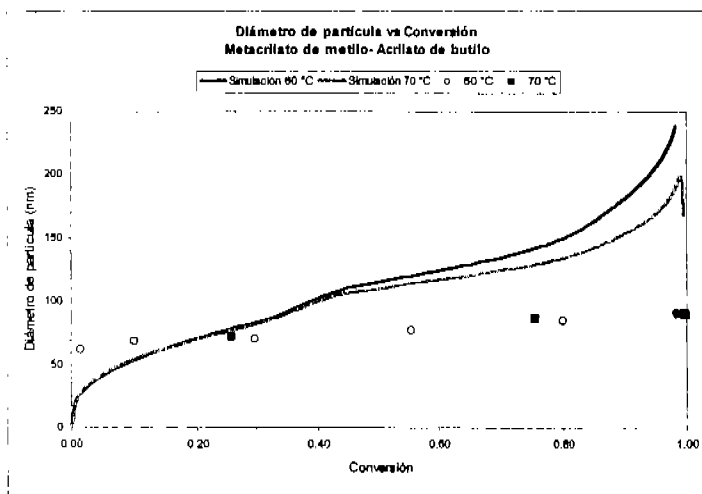


Figura 4.4.5. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

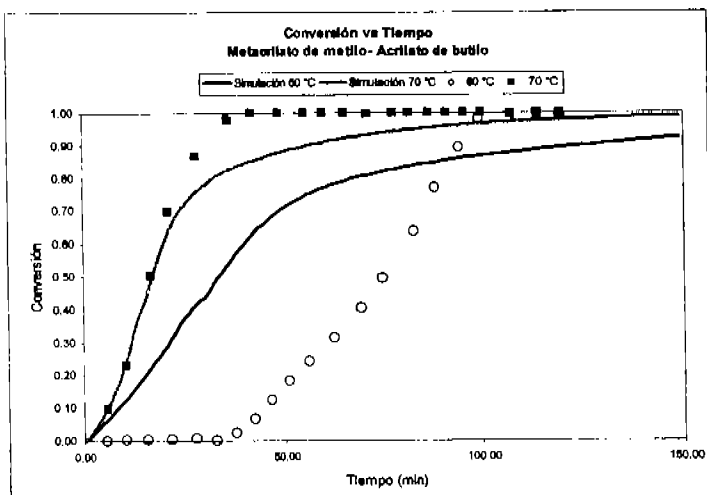


Figura 4.4.6. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.55 g monómero/g agua)

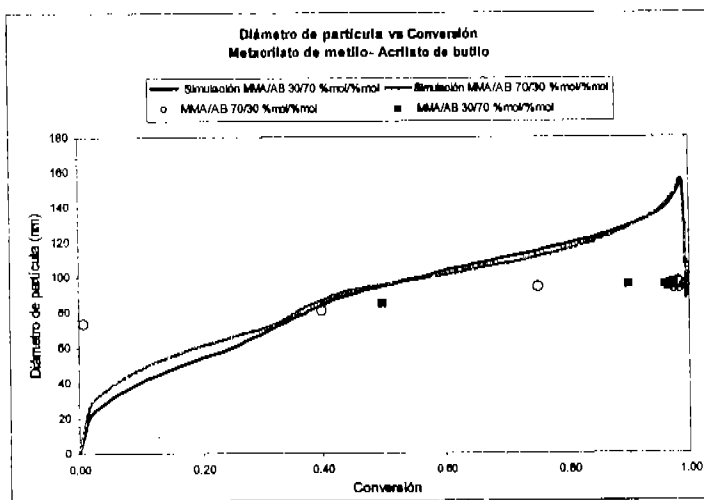


Figura 4.4.7. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

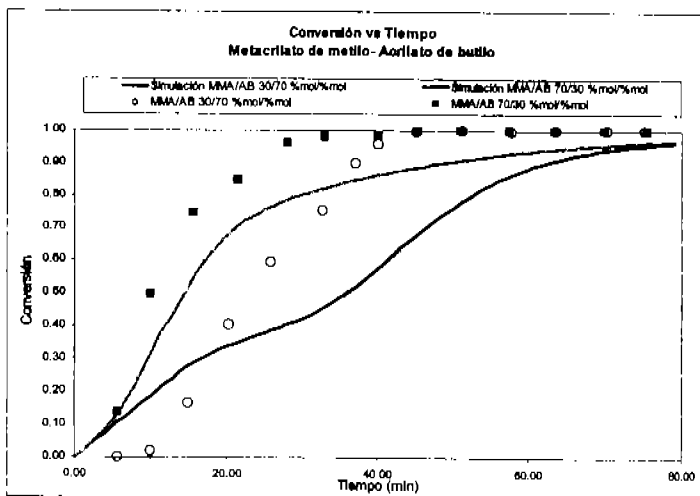


Figura 4.4.8 Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

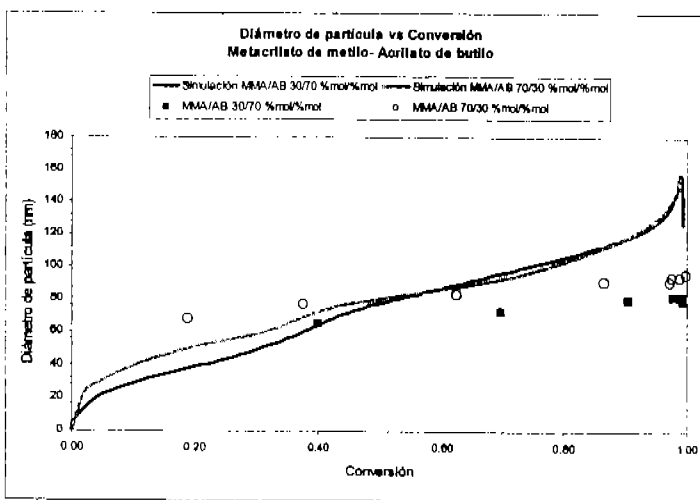


Figura 4.4.9. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

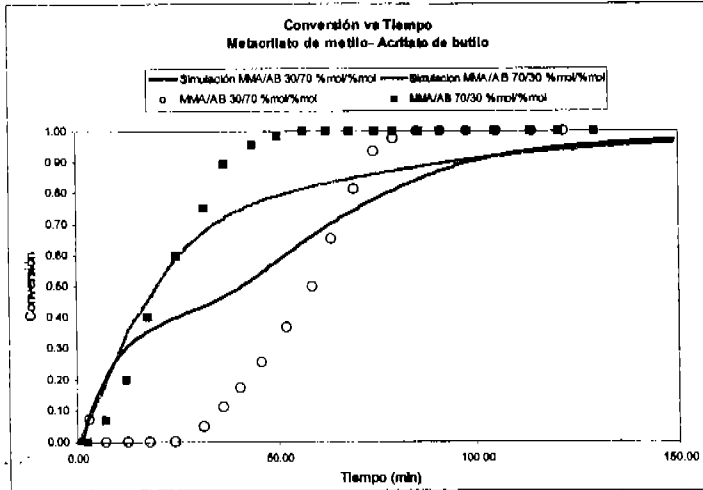


Figura 4.4.10. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

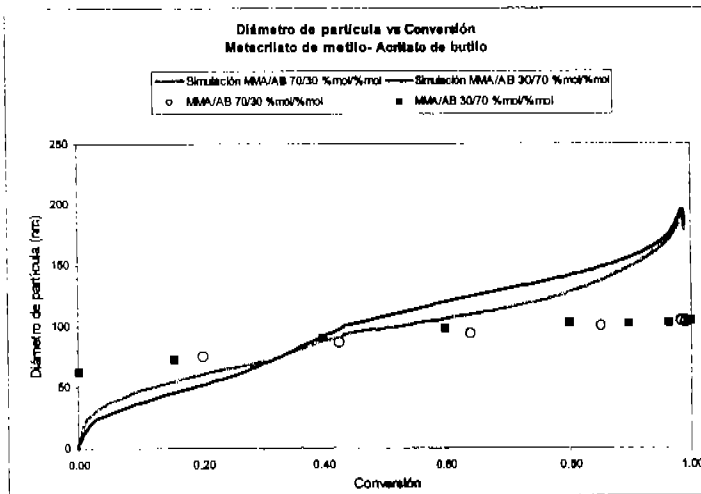


Figura 4.4.11. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

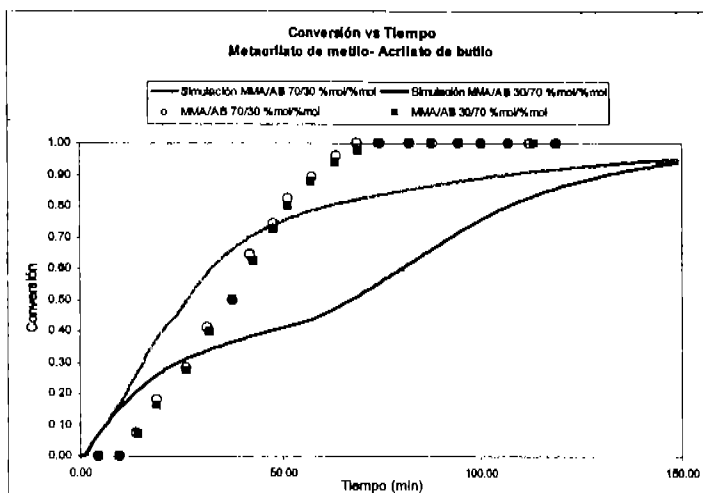


Figura 4.4.12. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

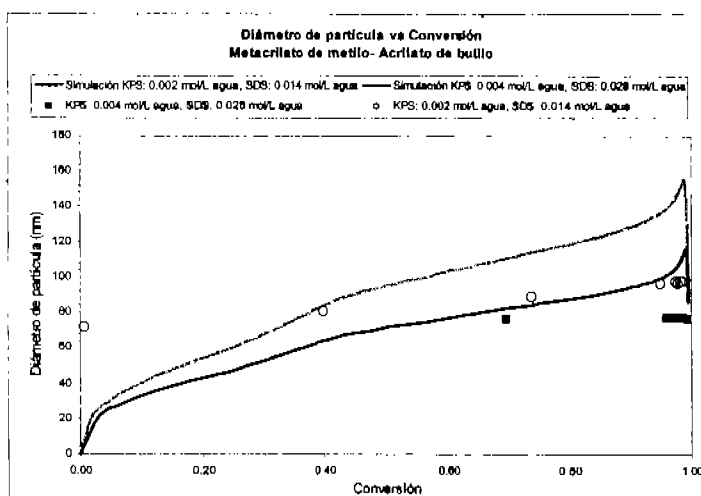


Figura 4.4.13. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

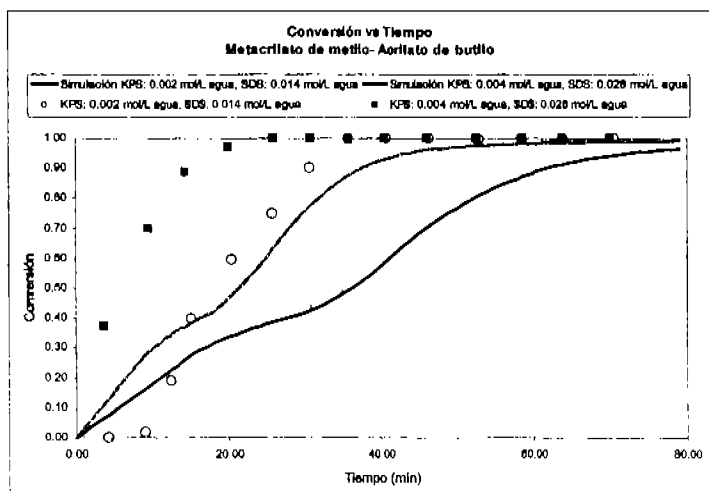


Figura 4.4.14. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

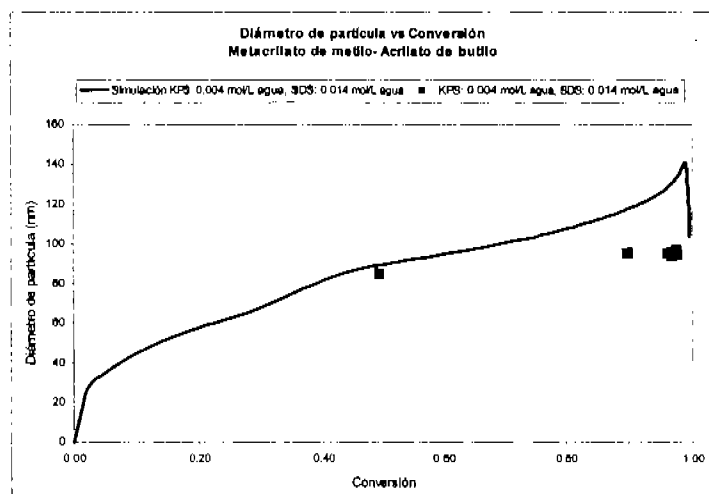


Figura 4.4.15. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

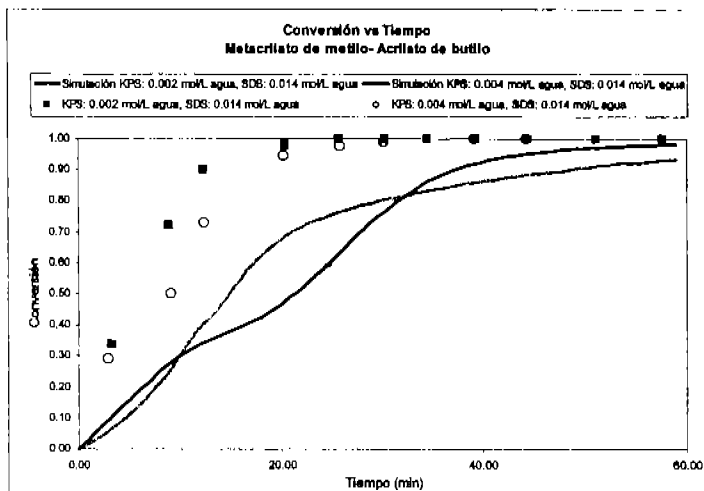


Figura 4.4.16. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

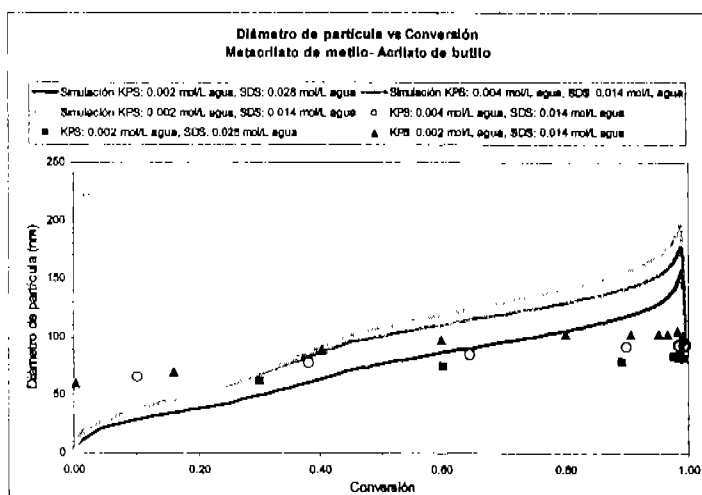


Figura 4.4.17. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

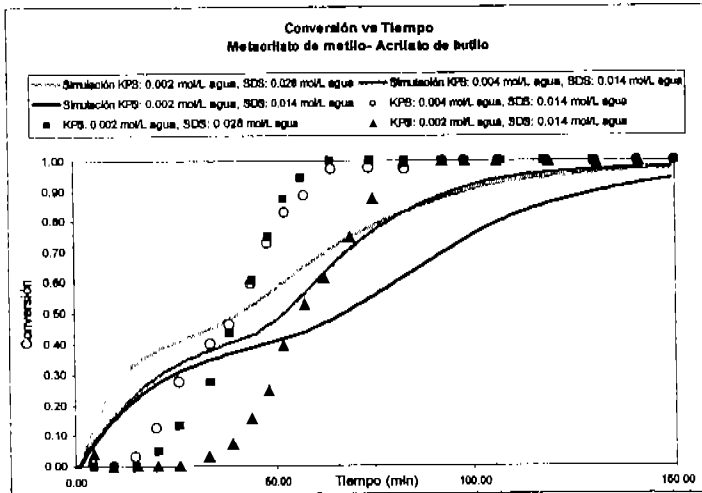


Figura 4.4.18. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

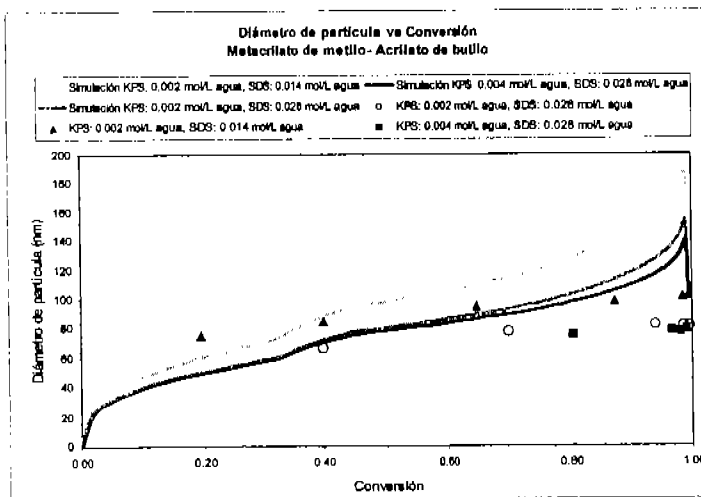


Figura 4.4.19. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

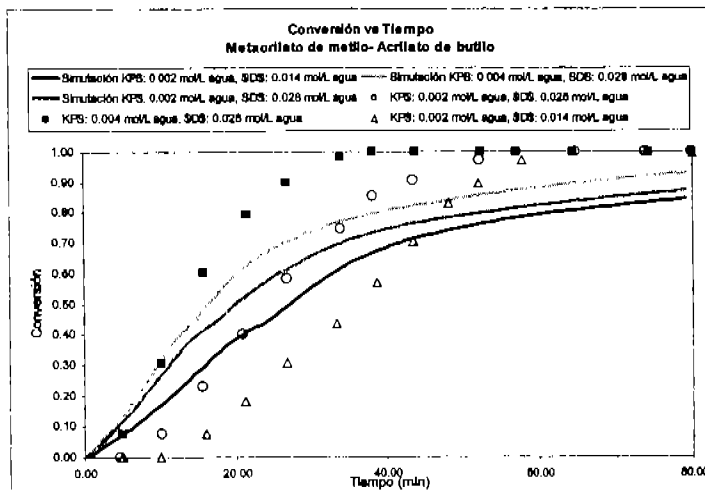


Figura 4.4.20. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

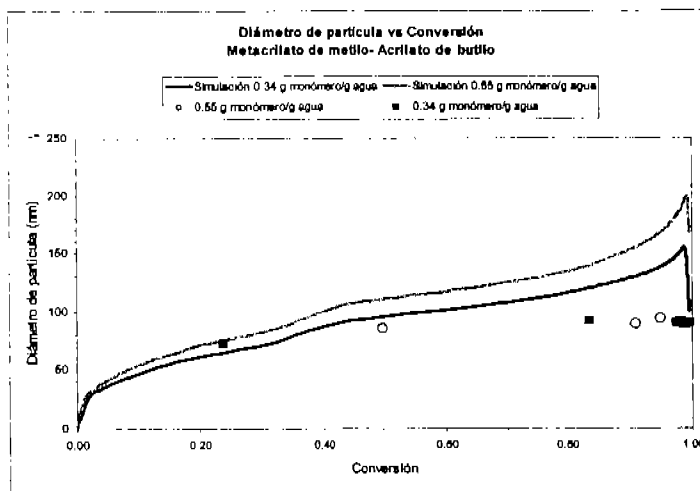


Figura 4.4.21. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AB)

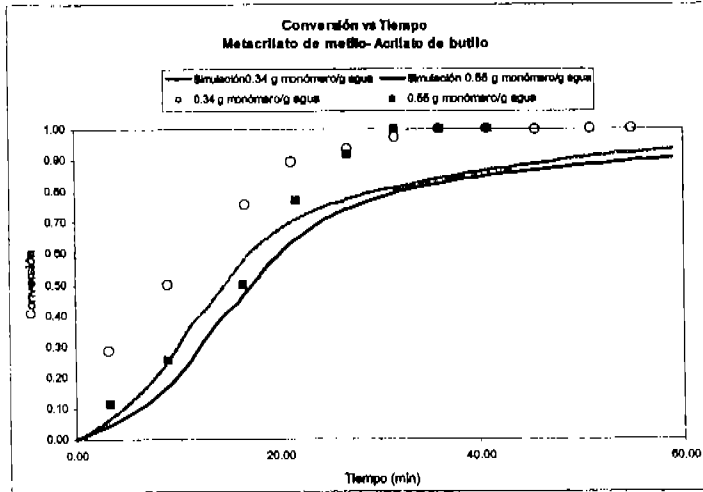


Figura 4.4.22. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AB)

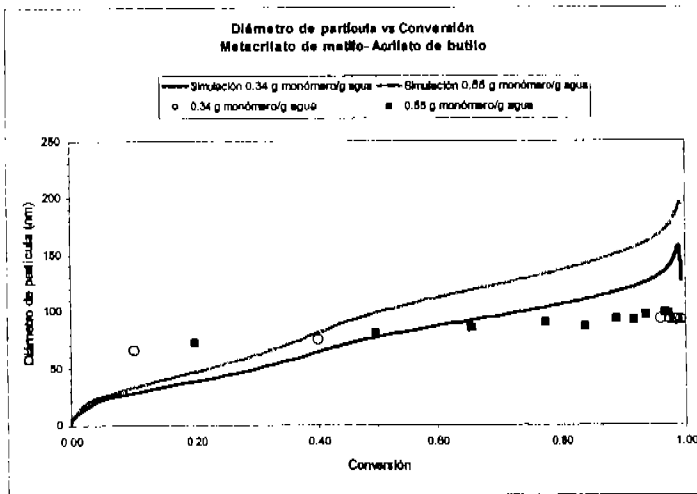


Figura 4.4.23. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AB)

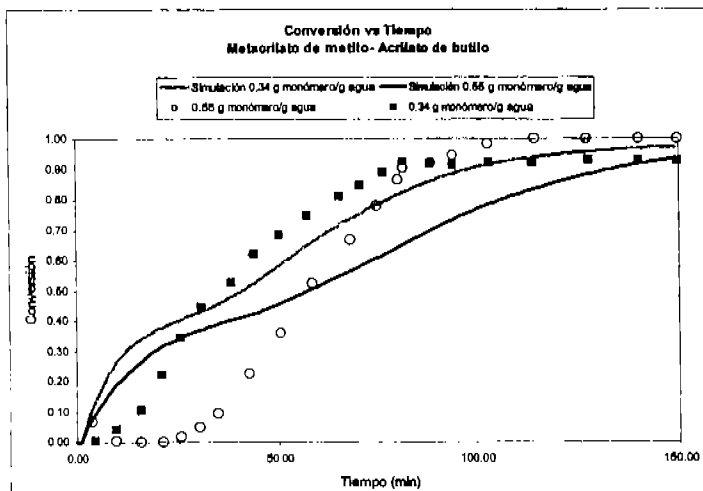


Figura 4.4.24. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AB)

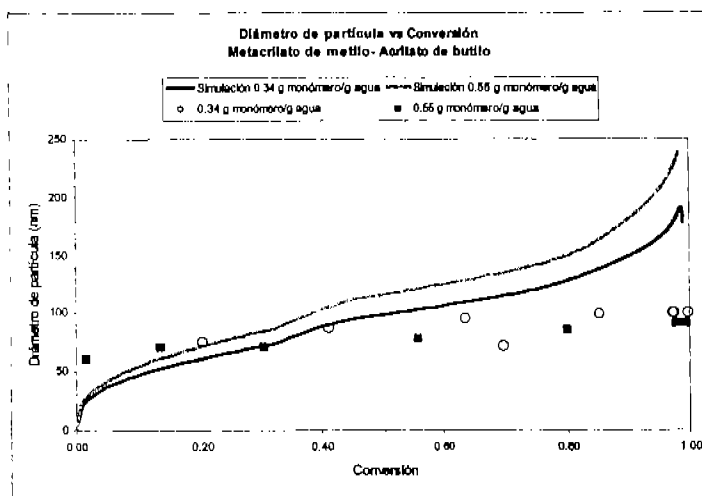


Figura 4.4.25. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AB)

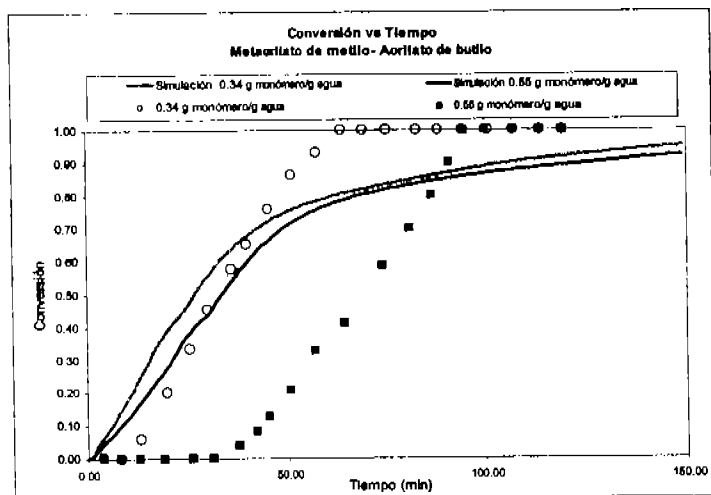


Figura 4.4.26. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AB 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AB)

Se reporta en la literatura¹⁷ que en este sistema se observa que los dos monómeros tienen relaciones de reactividad muy cercanas, por lo que la reacción procede muy homogéneamente en cuanto a composición, aunque por la solubilidad del MMA, se podría esperar cierta composición cambiante, enriquecida al inicio con MMA. El metacrilato de metilo tiene más alta solubilidad en fase acuosa, lo que afecta el coeficiente de partición. El coeficiente de difusión efectiva de los monómeros en las partículas de polímero, disminuye cuando la temperatura aumenta o cuando la concentración de metacrilato de metilo disminuye, en sistemas con acrilato de butilo. La posible explicación para este fenómeno es la promoción de la formación de gel debido a las reacciones de polimerización causadas por la presencia de acrilato de butilo, aunado al hecho de que esas reacciones son también promovidas con las altas temperaturas. Este polímero con estructura de red se obtiene debido a la reacción de transferencia de cadena al polímero y a la existencia de terminación por combinación.

El aumento del contenido de gel puede aumentar la viscosidad, haciendo que los coeficientes de difusión de los monómeros en las partículas de polímero disminuyan. El contenido de gel es mayor en sistemas con acrilato de butilo. Para sistemas con

temperatura constante y bajo contenido de MMA, los coeficientes de difusión del MMA disminuyen debido a su solubilidad en agua.

La formación de gel es mayor a temperaturas altas y alto contenido de acrilato de butilo; este parámetro representa un valor crítico para el volumen libre del medio de reacción en las partículas.

Al observar las simulaciones y los datos experimentales de las curvas de conversión vs. tiempo (Figuras 4.4.2, 4.4.4 y 4.4.6) se aprecia que la temperatura promueve la reacción. Así mismo, al tener mayor cantidad de MMA, la conversión aumenta más rápidamente (Figuras 4.4.8, 4.4.10 y 4.4.12). El iniciador también promueve la reacción (Figuras 4.4.14 y 4.4.16); en cambio, las cantidades de emulsificante y agua no afectan la conversión (Figuras 4.4.18 y 4.4.20). El diámetro de partícula sólo se ve afectado por el iniciador, cuyo aumento provee una disminución del tamaño de partícula.

4.5. Metacrilato de metilo/Acetato de vinilo (MMA/AV)

El quinto sistema estudiado en esta tesis es la copolimerización en emulsión de Metacrilato de metilo/Acetato de vinilo (MMA/AV). Este sistema tampoco ha sido muy estudiado en la literatura. En la Tabla 4.5.1 se muestran los estudios realizados en este sistema.

Tabla 4.5.1. Referencias de copolimerización de MMA/AV¹⁷

Referencia	Aportación
Dube y Penlidis (1995) ^{117,118}	Datos experimentales en sistema tipo lotes, Incluyenco datos de composición de los copolímeros
Araujo et al. (2001) ¹⁴	Datos experimentales en sistema tipo lotes
Urretabizkaia et al. (1993) ¹¹⁹	Monitoreo por calorimetría de la copolimerización en emulsión
Canegallo et al. (1993) ¹²⁰	Monitoreo en línea de homo-y co-polimerización

Las condiciones experimentales usadas en las Figuras 4.5.1 a 4.5.16 se muestran en la Tabla 4.5.2.

En este sistema se observa que los dos monómeros tienen muy diferentes relaciones de reactividad y por lo tanto el sistema presenta composición heterogénea. Este sistema es difícil de modelar, particularmente lo que concierne al efecto de la concentración del emulsificante sobre la conversión y el tamaño de partícula. Además, la cinética de polimerización para este sistema no es bien entendida aún.

Tabla 4.5.2. Datos experimentales de MMA/AV^o

Temperatura (g/H ₂ O)	MMA/AV [*] %mol/%mol	I ^{**} g/LH ₂ O	E ^{***} mol/LH ₂ O	Mon/Agua gMon/g H ₂ O
70	30/70	0.002	0.014	0.34
70	70/30	0.002	0.014	0.34
60	30/70	0.002	0.028	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.34
80	30/70	0.004	0.028	0.34
70	70/30	0.004	0.014	0.34
60	30/70	0.004	0.014	0.34
60	70/30	0.004	0.028	0.34
60	30/70	0.002	0.014	0.34
60	70/30	0.002	0.014	0.55
60	30/70	0.002	0.028	0.55
80	70/30	0.002	0.028	0.34
70	70/30	0.002	0.014	0.55

*Metacrilato de metilo/Acetato de vinilo

**Iniciador

***Emulsificante

La tendencia en copolímeros ricos en acetato de vinilo es la obtención de polímero reticulado (alrededor de 30 – 40 % de contenido de gel). Los altos contenidos de acetato de vinilo y altas temperaturas favorecen la formación de gel, lo cual impedirá la difusión de radicales poliméricos al disminuir el coeficiente de difusión. La CMC, depende de la composición del copolímero y de la temperatura.

Lo complejo de este sistema son los efectos difusionales por las reacciones de terminación (efecto de autoaceleración) y la propagación. Existen dos regiones bien definidas en las curvas de conversión contra tiempo. Este comportamiento es debido a la amplia diferencia de reactividad para MMA y AV. Cuando la polimerización de acetato de vinilo llega a ser predominante, el número de partículas disminuye, debido a la alta rapidez de transferencia de monómero y la baja rapidez de desorción de radicales AV.

Por lo complicado del sistema, la concordancia entre los perfiles simulados y los datos experimentales es más pobre. También es posible que los parámetros cinéticos de copolimerización (coeficientes de reactividad) disponibles en Emulpoly para este sistema fueran estimados burdos, ya que nuestra versión de Emulpoly es de 1996, y el estudio exhaustivo de Gao y Penlidis⁷, en el que mejoraron y actualizaron Emulpoly es de principios de este siglo (2000-2002).

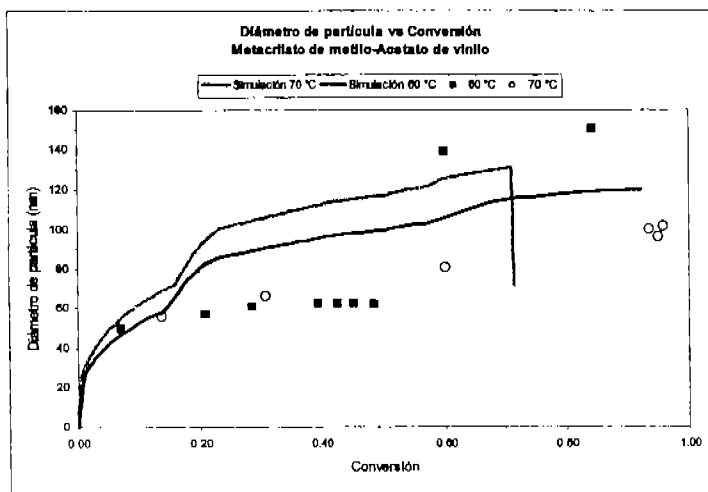


Figura 4.5.1. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

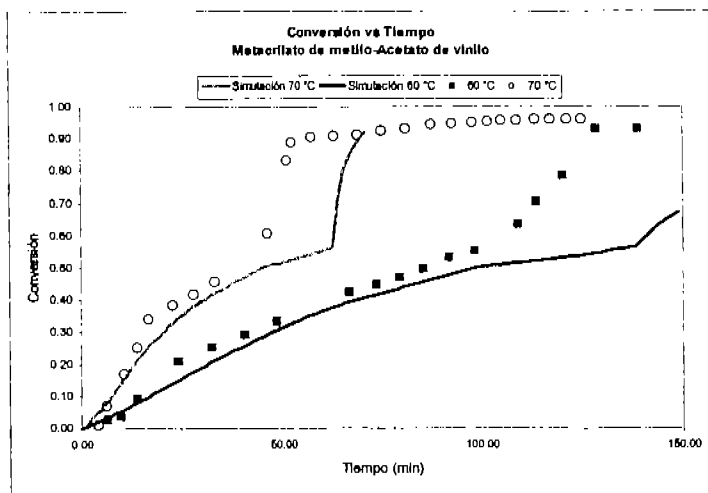


Figura 4.5.2. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

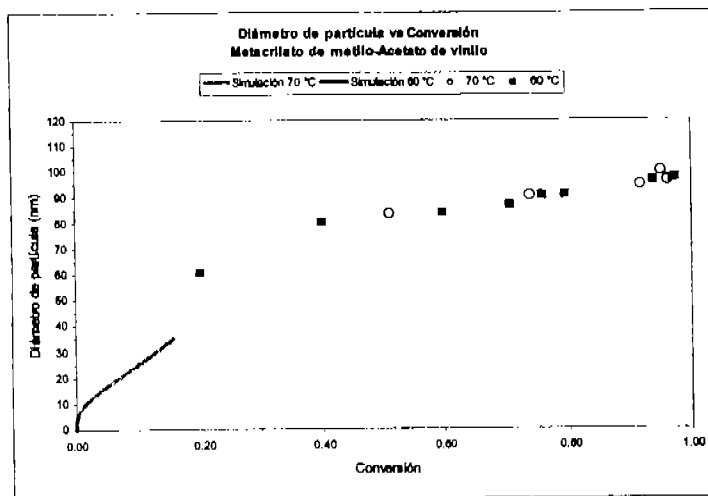


Figura 4.5.3. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

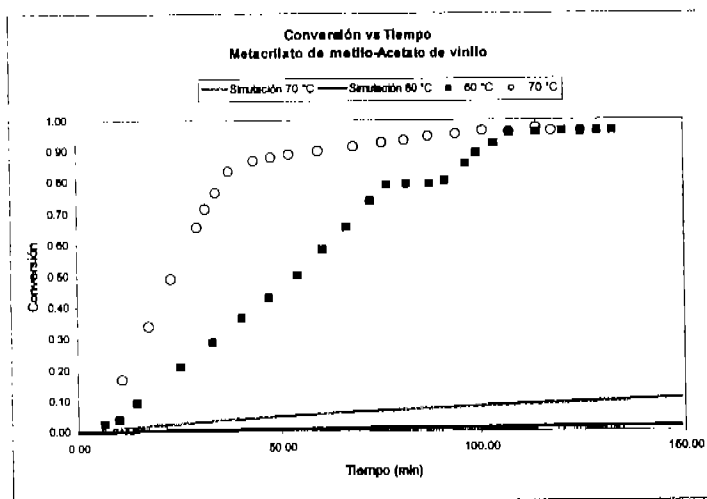


Figura 4.5.4. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

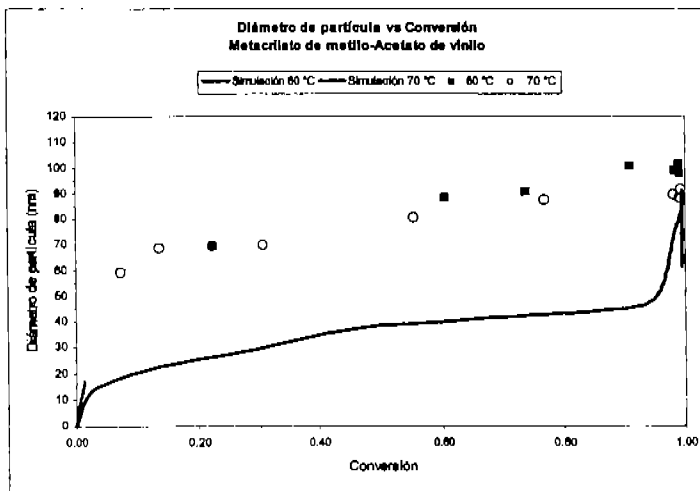
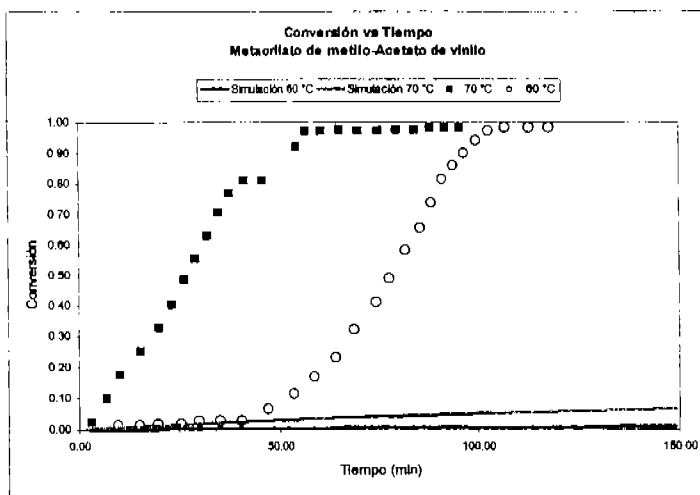


Figura 4.5.5. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)



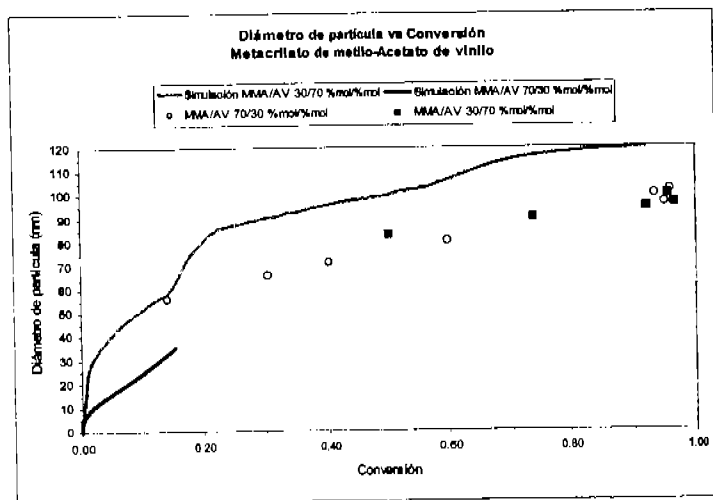


Figura 4.5.7. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

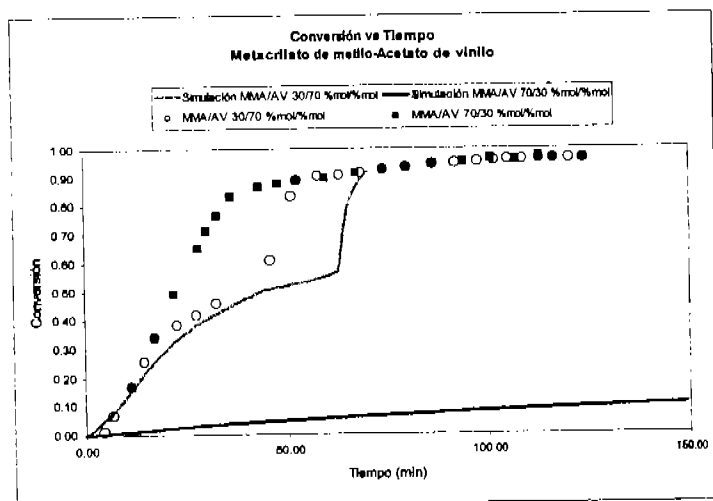


Figura 4.5.8. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

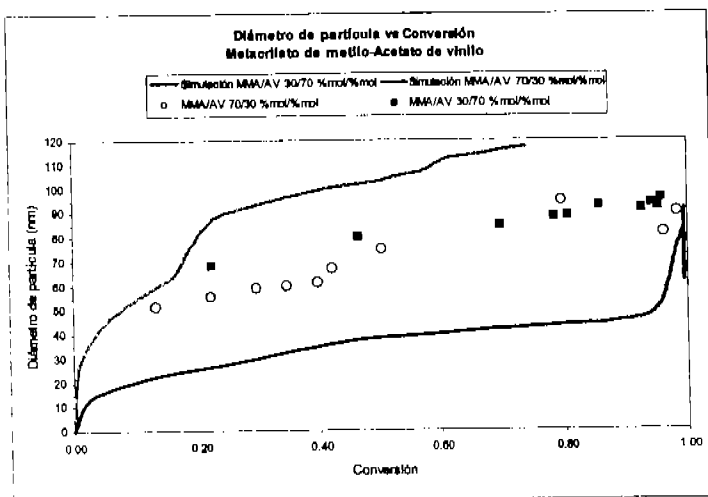


Figura 4.5.9. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

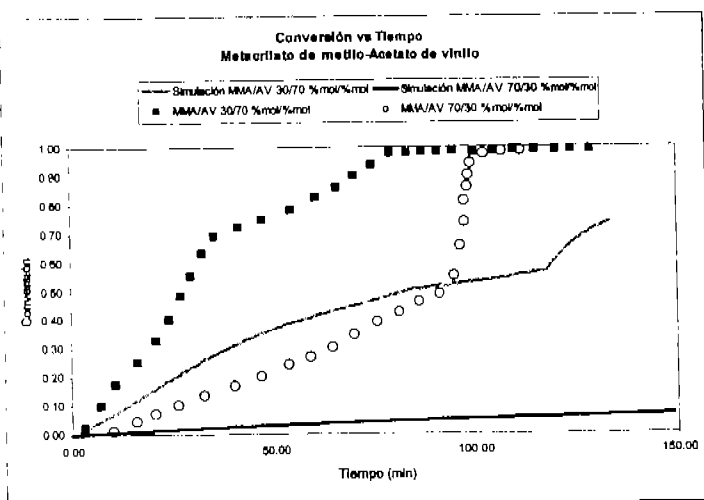


Figura 4.5.10. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

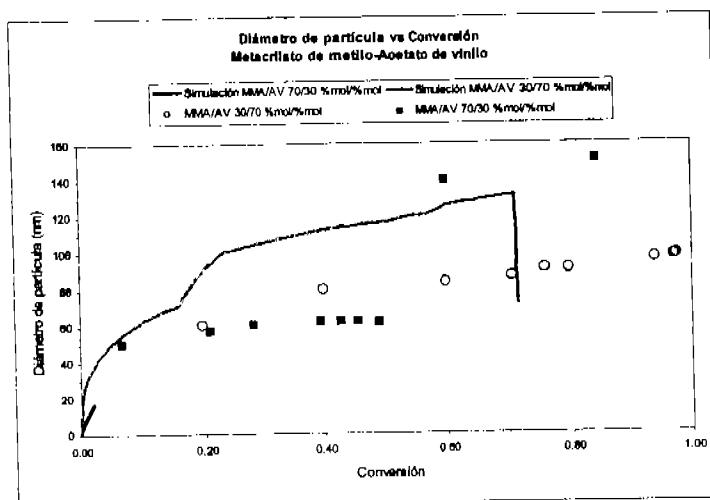


Figura 4.5.11. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.004 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

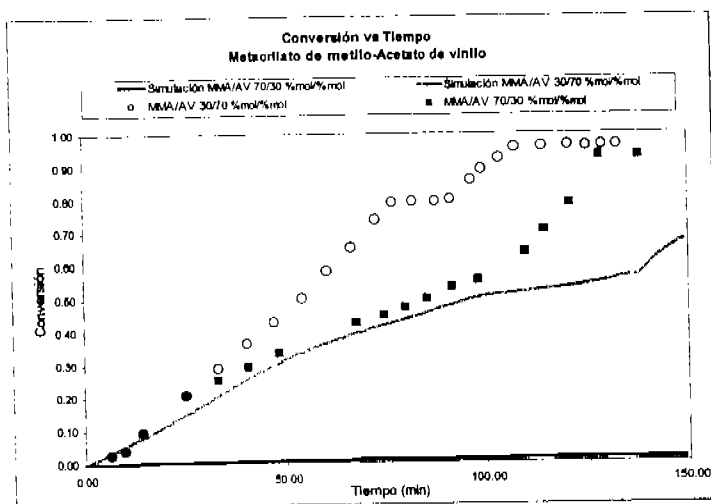


Figura 4.5.12. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.004 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

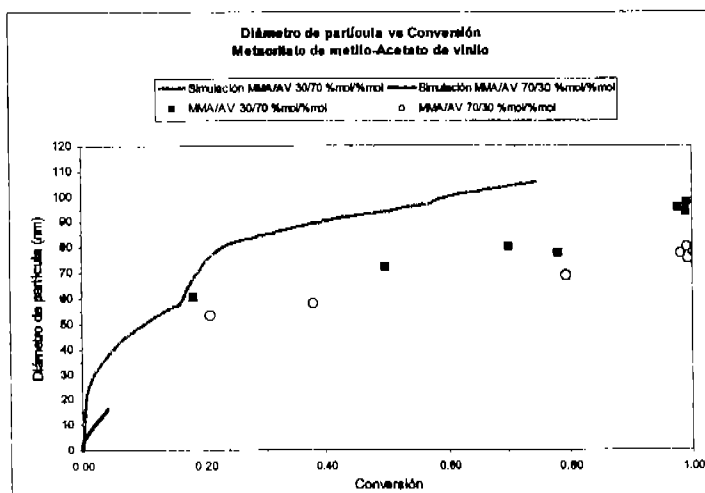


Figura 4.5.13. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.004 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

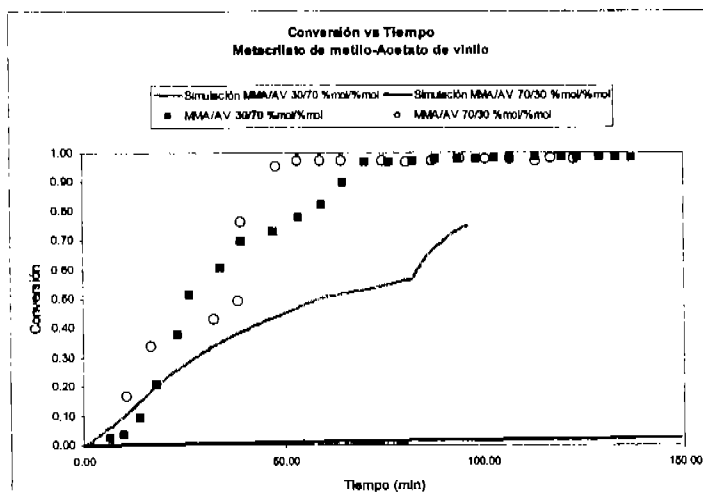


Figura 4.5.14. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.004 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 0.34 g monómero/g agua)

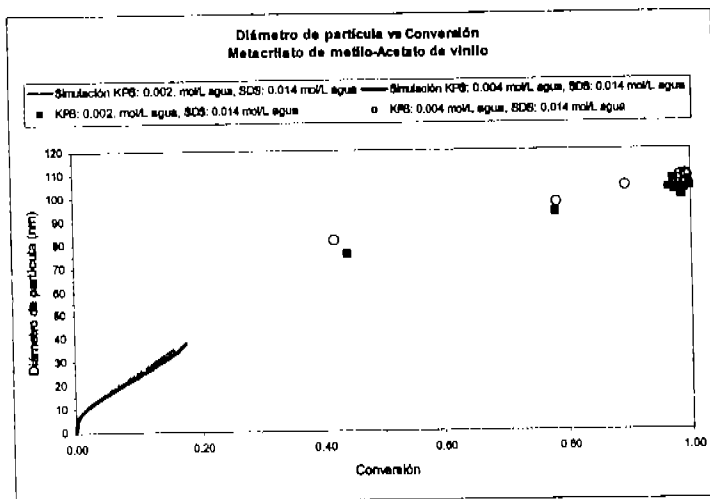


Figura 4.5.15. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

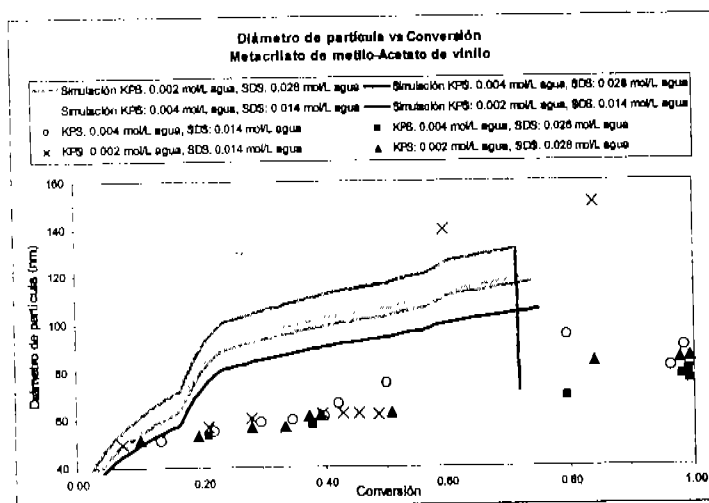


Figura 4.5.16. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (30/70 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

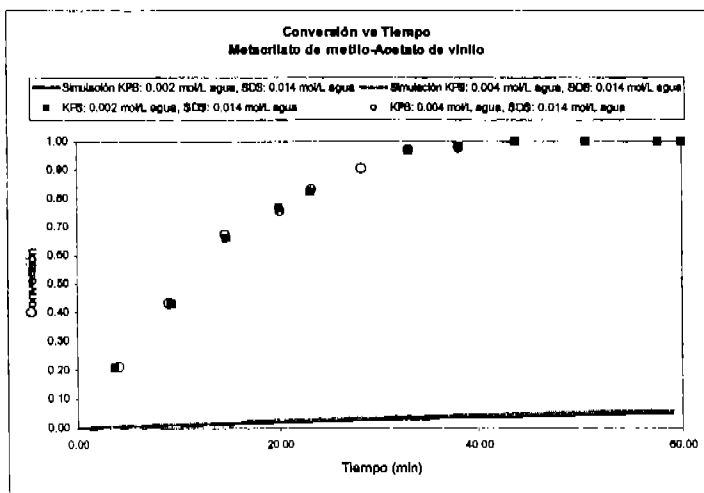


Figura 4.5.17. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 70°C (70/30 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

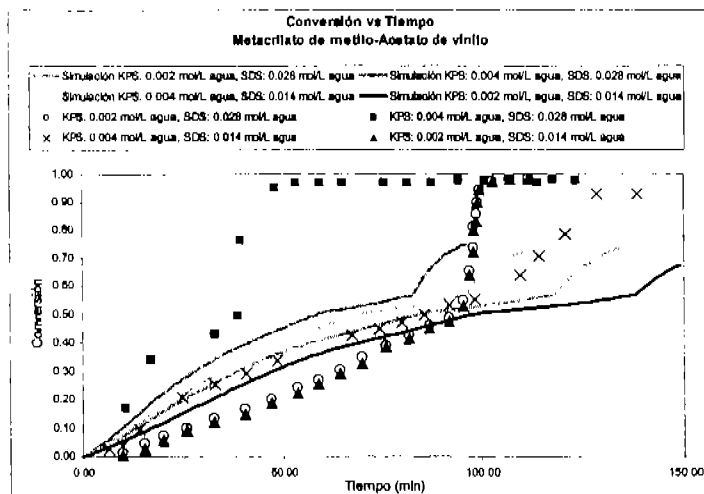


Figura 4.5.18. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (30/70 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

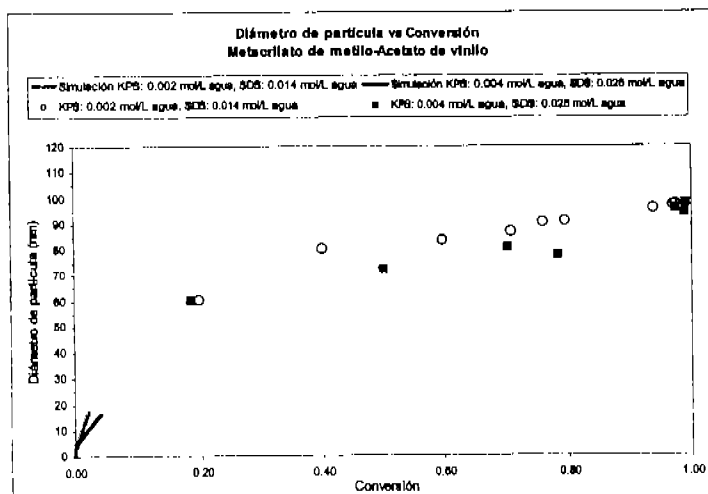


Figura 4.5.19. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (70/30 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

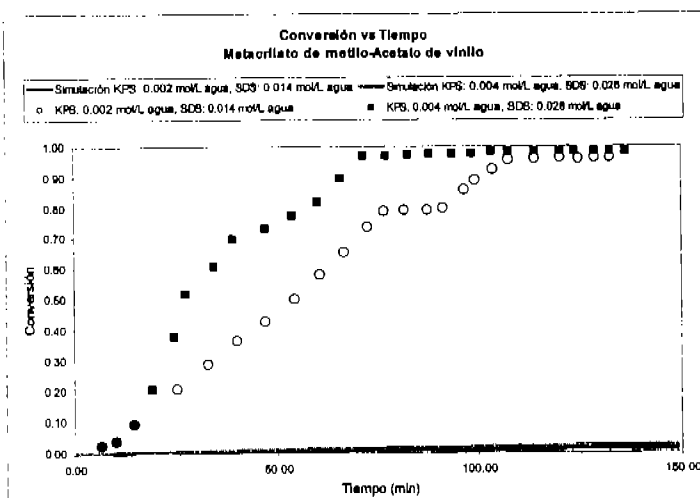


Figura 4.5.20. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (70/30 %mol MMA/%mol AV, 0.34 g monómero/g agua)

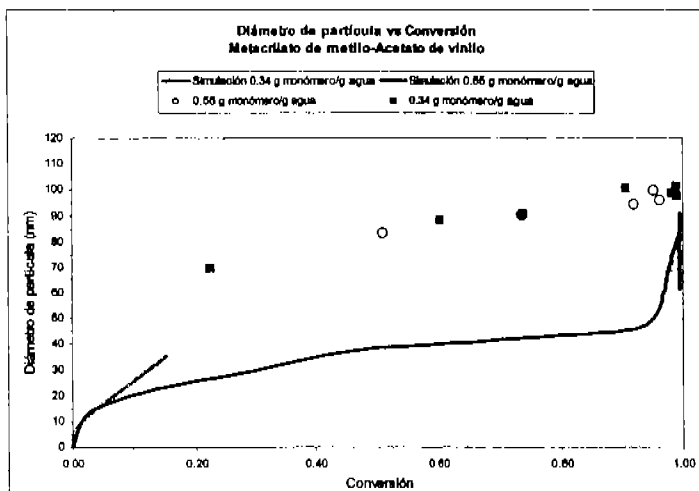


Figura 4.5.21. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AV)

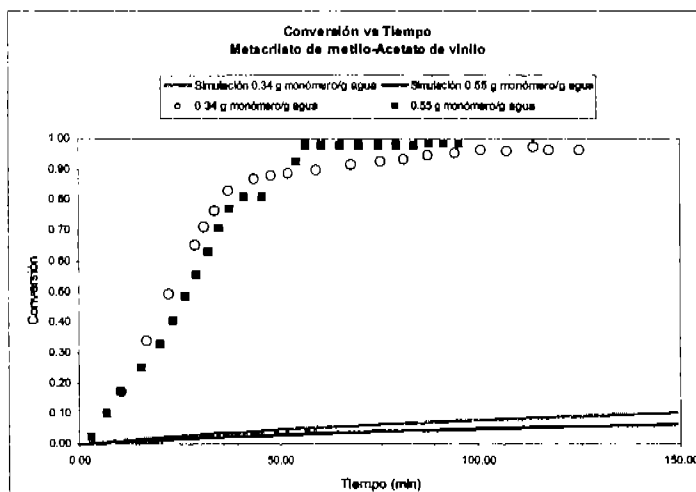


Figura 4.5.22. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 70°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AV)

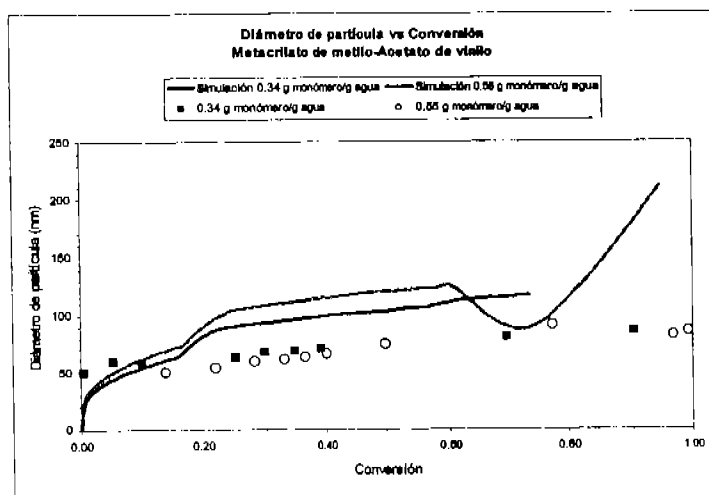


Figura 4.5.23. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AV)

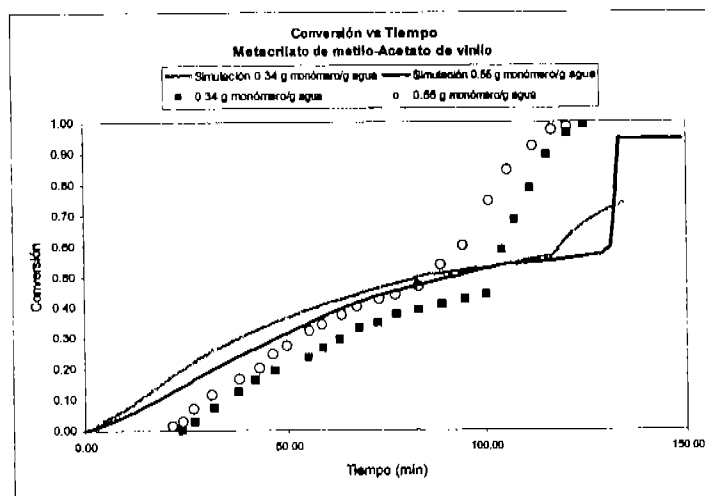


Figura 4.5.24. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.028 mol/L de agua, 30/70 %mol MMA/%mol AV)

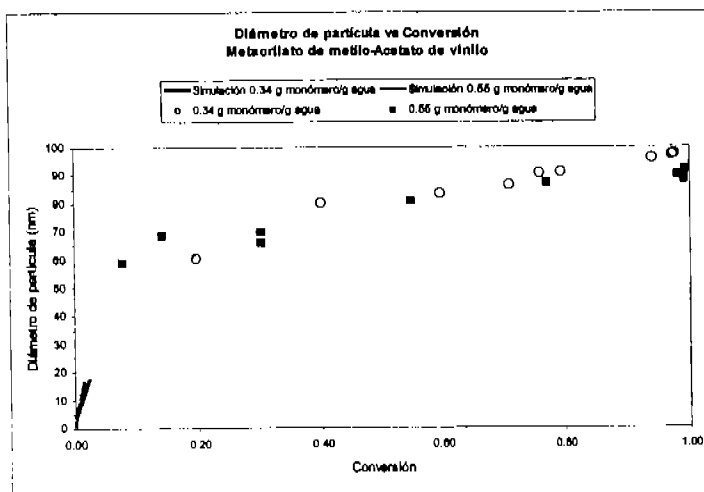


Figura 4.5.25. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AV)

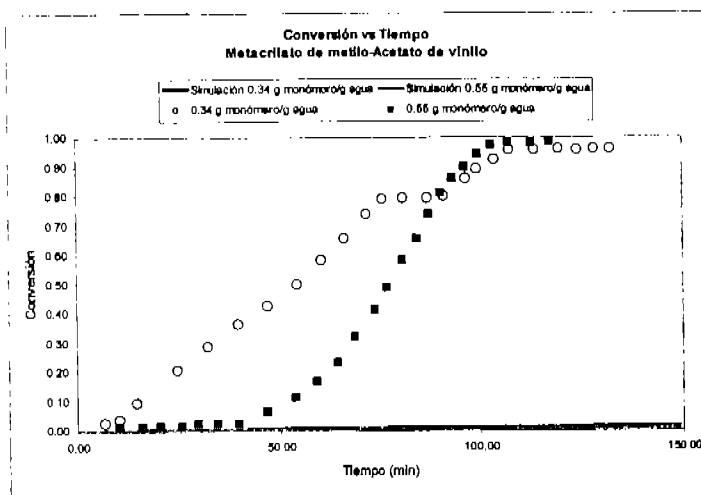


Figura 4.5.26. Simulación de polimerización en emulsión de MMA-AV 60°C (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol MMA/%mol AV)

En las Figuras 4.5.1, 4.5.3, 4.5.5, 4.5.7, 4.5.9, 4.5.11, 4.5.13, 4.5.15, 4.5.17, 4.5.19, 4.5.21, 4.5.23, 4.5.25 se muestran las simulaciones y datos experimentales para el tamaño de partícula del sistema MMA/AV. Las simulaciones difieren de los datos experimentales, debido al efecto de autoaceleración, aumento del tamaño de partícula a

conversiones altas, provocado por el acrilato de butilo; este efecto de autoaceleración se ve reflejado por las simulaciones en esta propiedad a conversiones altas, donde se observa un incremento en el tamaño de la partícula, además se presenta aumento en el tamaño de partícula en las simulaciones a altas conversiones, probablemente debido a que el simulador ya no converge y sobrestima algún parámetro.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En la historia de la humanidad, siempre se ha buscado la manera de simplificar el trabajo, y más aun tratándose de problemas químicos, siendo esto un motivo para buscar la forma de realizar pruebas teóricas para después llevarlas a la forma experimental. Es así como surge la idea de los simuladores, los cuales son de gran ayuda para predecir las propiedades de los copolímeros. Aunque en este trabajo sólo se presentan simulaciones de algunas propiedades de los sistemas estudiados, es importante mencionar que se requieren diseñar copolímeros con propiedades deseadas de T_g , cristalinidad, MFFT (Temperatura mínima de formación de película), tamaño de partícula, propiedades químicas, propiedades mecánicas, etc. También, es posible evaluar diversas políticas de dosificación de monómeros, iniciadores y emulsificantes, temperatura de entrada para aumentar productividad y para mejorar calidad del producto.

El simulador reducirá el número de los experimentos en laboratorio y planta necesarios para el desarrollo de producto, y procesos de polimerización. EL simulador es una herramienta importante, pues ahorra dinero a la industria. Por tal motivo es importante conocer el funcionamiento y verificar la utilidad de los simuladores.

Este trabajo consistió en evaluar el poder predictivo de una versión temprana del simulador Emulpoly en algunos sistemas de copolimerización que cubren un amplio rango de comonómeros, con solubilidades y relaciones de reactividad similares o muy diferentes. En general, el simulador Emulpoly, basado en el modelo desarrollado por Gao y Penlidis⁷, tiene amplia aplicabilidad, en sistemas que no presentan formación de ramificaciones o entrecruzamiento

Los sistemas estudiados fueron: Estireno/Metacrilato de metilo (E/MMA), Estireno/Acrilato de butilo (E/AB), Estireno/Ácido acrílico (E/AA), Metacrilato de metilo/Acrilato de butilo (MMA/AB) y Metacrilato de metilo/Acetato de vinilo (MMA/AV). En general, se simularon la conversión, tamaño de partícula y en el sistema (E/MMA) la composición del polímero.

En general, para el (E/MMA) el modelo funciona muy bien, ya que es un sistema muy conocido. Todos los demás sistemas tienen sus limitaciones, sobre todo (MMA/AV), que

es un sistema muy complejo por sus diferentes solubilidades y reactividades. Para el tamaño de partícula no se obtuvieron muy buenos resultados.

Hay tres aspectos que pueden explicar las discrepancias observadas:

- (1) La versión de Emulpoly usada en este trabajo (Versión 1.10) es una versión temporal del paquete, que corresponde a la de Inicios de los 90 del siglo XX. La última versión de Emulpoly, la cual tiene implementados todos los modelos y consideraciones descritas en Gao y Penlidis⁷, entre los que resulta el modelado de nucleación de partículas, es más reciente, de principios de este siglo (2000-2002).
- (2) La versión usada de Emulpoly era una versión de prueba (demo), que no tenía implementados todas las opciones del paquete. Es posible que algunos parámetros de la base de datos tuvieran valores de prueba, o sólo valores de orden de magnitud, previo a los extensos estudios de estimación de parámetros que desarrolló el grupo de Penlidis en la década de los 90's.
- (3) Los programas de simulación de polimerización en emulsión del grupo de Penlidis no tienen incorporados aún modelos adecuados para entrecruzamiento, aspecto importante en el caso de acrilato de butilo y acetato de vinilo, los cuales pueden entrecruzarse debido a las reacciones de transferencia de cadena al polímero y terminación por combinación.
- (4) Las suposiciones de Gao y Penlidis⁷ se limitan a sistemas sin formaciones de ramificaciones y entrecruzamiento

Este estudio puede ser ampliado y mejorado en investigaciones futuras. La autora recomienda lo siguiente:

- (1) Comprar y evaluar la versión más reciente de Emulpoly, lo cual permitirá tener acceso documentado a la base de datos.
- (2) Desarrollar e incorporar a Emulpoly modelos adecuados de entrecruzamiento.
- (3) Complementar los estudios experimentales de mediciones de peso molecular y contenido de gel.
- (4) Estudiar la microestructura de los copolímeros formados.
- (5) Conocer la manera de obtener partículas de copolímeros con estructuras definidas: núcleo-coraza, núcleo-coraza invertido, partículas ocluidas, etc.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ureta B.E. *Polímeros. Estructura, Propiedades y Aplicaciones*. Ed. Limusa, 1996.
2. Angulo S., J.L. *Caracterización Fisicoquímica de Polímeros*. Ed. Limusa, 1994.
3. Raimond B.S. *Introducción a la química de los polímeros*. Ed. Reverté, 1995.
4. Herrera, O.J., Olayo, R. On The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Above CMC I. A Mathematical Model. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 38, 2201-2222, 2000.
5. Herrera, O. J., Olayo, R. On The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Above CMC. II. Comparison with Experimental Results. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 2219-2231, 2000.
6. Araujo, O. *Copolymerization and Terpolymerization in Emulsion: Experimental Work and Studies of Process Mathematical Modeling Related Aspects*. Ph. D. Thesis, Escuela Politécnica, Universidad de Sao Paulo, Brasil, 1997.
7. Gao, J. and Penlidis, A. Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 403-535, 2002.
8. Challa G. *Polymer Chemistry and Introduction*. Ed. Ellis. Horwood, 1993.
9. Ungelstad, J., Hansen, F.K. Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerization *Rubber Chemistry and Technology*. 49, 536-609, 2000.
10. Bassett, D.R. and Hamillec, A.E. *Emulsion Polymers and Emulsion polymerization*. ACS Symposium, Series 165, American Chemical Society, 1981.
11. Moad, G. and Soloman D.H. *The Chemistry of free Radical Polymerization*. Ed. Pergamon, Great Britain, 1995.
12. Erbil, H.Y. *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers*. Ed. CRC Press LCC, United States of America, 2000.
13. Gilbert, R.G. *Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach*. Ed. Academic Press, Great Britain, 1995.
14. Araujo, O., Giudici, R., Saldívar, E. and Harmon, R., Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems. I. Experimental Results. *Journal Applied Polymer Science*, 79, 2360-2379, 2001.
15. Saldívar, E., Araujo, O., Giudici, R. and Carlos, L.B. Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems. II. Styrenics. *Journal Applied Polymer Science*, 79, 2380-2397, 2001.

16. Saldívar, E., Araujo, O., Giudici, R., Carlos, L.B. Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems. III. Acrylics. *Journal Applied Polymer Science*, 84, 1320-1338, 2002.
17. Barclay, B.R., Penlidis, A. and Gao, J. Modelling and Simulation of Multicomponent Emulsion Polymerization. *Polymer Reaction Engineering*, 11, 4, 737-814, 2003.
18. Pilrma, Irja. *Emulsion Polymerization*. Ed. Academic Press, 1982.
19. Asua, J.M., Adams M.E., Sudol ED. A new approach for the estimation parameters in emulsion polymerization systems. I. Homopolymerization under zero-one conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 39:1183-1213, 1990.
20. Harkins, W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 69:1428, 1947.
21. Smith, W.V., Ewart, R.H., Kinetics of emulsion polymerization. *J. Chem. Phys.* 16:592, 1948.
22. Gardon, J.L. Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory. *J. Polym. Sci. Chem.*, 6:623-641, 1968.
23. Gardon, J.L. Emulsion polymerization. II. Review of Experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory. *J. Polym. Sci. Chem.*, 6:643-664, 1968.
24. Gardon, J.L. Emulsion polymerization. III. Theoretical prediction of the effects of slow termination rate within latex particles. *J. Polym. Sci. Chem.*; 6:623-641, 1968.
25. Gardon, J.L. Emulsion polymerization. IV. Experimental verification of the theory based on slow termination rate within latex particles. *J. Polym. Sci. Chem.*, 6:687-710, 1968.
26. Gardon, J.L. Emulsion polymerization. V. Lowest theoretical limits of the ratio k_t/k_p . *J. Polym. Sci. Chem.*, 6:687-710, 1968.
27. Harada, M., Nomura, M., Kojima, H., Eguchi, W., Nagata, S. Rate of emulsion polymerization of styrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 16:811-833, 1972.
28. Ugelstad, J., Hansen, F.K. Kinetics and mechanism of emulsion polymerization. *Rubber Chem. Technol.*; 49:536-609, 1976.
29. Min, K.W., Ray, W.H. On the mathematical modeling of emulsion polymerization reactors. *J. Macromol. Sci., Rev. Makromol. Chem.*, C11:177-255, 1974.
30. Alexander, A.E., Napper, D.H. Emulsion polymerization. In: Jensen DP, editor. *Progress in polymer science*. Oxford: Pergamon Press, p. 145-195 1971.
31. Gilbert, R.G., Napper, D.H. The direct determination of kinetic parameters in emulsion polymerization systems. *J. Macromol. Sci., Rev. Makromol. Chem. Phys.*, C23:127-186, 1983.

32. Gilbert, R.G. Emulsion polymerization: a mechanistic approach. New York: Academic Press, 1995.
33. Ballard, M.J., Gilbert, R.G., Napper, D.H. Improved Methods for solving the Smith-Ewart equations in the steady state. *J. Polym. Sci. Lett.*; 19:533-537, 1981.
34. Broadheadm, T.O., Hamielec, A.E., MacGregor, J.F. Dynamic modeling of the batch, semi-batch and continuous production of styrene/butadiene copolymers by emulsion polymerization. *Makromol. Chem. Sci.*, 10/11:105-108, 1985.
35. Richards, J.R., Congallids, J.P., Gilbert, R.G. Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. *ACS Symp. Ser.*, 404:360-378, 1989.
36. Dougherty, E.P. The SCOPE dynamic model for emulsion polymerization. I. Theory. *J. Appl. Polym. Sci.*; 32:3051-3078, 1986.
37. Dougherty, E.P. The SCOPE dynamic model for emulsion polymerization. II. Comparison with experiment and applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, 32:3079-3095 1986
38. Dubé, M.A., Penilds, A., Mutha, R.K., Cluett, W.R. Mathematical modelling of emulsion copolymerization of acrylonitrile/butadiene. *Ind. Engng. Chem. Res.*, 35:4434-4448, 1996.
39. Forcada, J., Asua, J.M. Modeling of unseeded emulsion copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Chem.*, 28:987-1009, 1990.
40. Forcada, J., Asua, J.M. Emulsion copolymerization of styrene and methyl methacrylate. II. Molecular weights. *J. Polym. Sci. Chem.*, 29:1231-1242, 1991.
41. Giannetti, E., Storti, G., Morbidelli, M. Emulsion Polymerizations. II. Kinetics, molecular weight distributions, and polymer microstructure of emulsion copolymers. *J. Polym. Sci. Chem.*, 26:2307-2343, 1988.
42. Giannetti, E. Emulsion polymerizations. 3. Theory of emulsion copolymerization kinetics. *Macromolecules*, 22:2094-2192, 1989.
43. Gullot, J. In: Reichert, K.H., Gelseler, W., editors. Emulsion polymerization high conversion polymerization polycondensation. New York: Huthing & Wepf, p. 147-164, 1986.
44. Hamielec, A.E., MacGregor, J.F. Latex reactor principles: design, operation, and control. In: Piirma, I., editor. Emulsion Polymerization. New York: Academic Press, p. 319-355, 1982.

45. Hamielec, A.E., MacGregor, J.F., Penlidis, A. Multicomponent free-radical polymerization batch, semi-batch and continuous reactors. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 10/11:521-570, 1987.
46. Hamielec, A.E., MacGregor, J.F., Penlidis, A. Modeling copolymerizations-control of composition, chain microstructure, molecular weight distribution, long chain branching and crosslinking. In: Reichert, K.H., Geiseler, W., editors. *Polymer reaction engineering*. Berlin: Springer-Verlag, p. 21-27, 1983.
47. Lichti, G., Gilbert, R.G., Napper. Theoretical predictions of the particle size and molecular weight distributions in emulsion polymerization. In: Pllrma, I., editor. *Emulsion polymerization*. New York: Academic Press, p. 94-144, 1982.
48. Lin, C., Ku, H.C., Chiu, W.Y. Simulation model for the emulsion copolymerization of acrylonitrile and styrene in azeotropic composition. *J. Appl. Polym. Sci.*; 26:1327, 1981.
49. Mead, R.N., Poehlein, G.W. Emulsion copolymerization of styrene-methyl acrylate and styrene-acrylonitrile in continuous stirred reactor tanks. 1. *Int. Engng. Chem. Res.*, 28:51, 1988.
50. Mead, R.N., Poehlein, G.W. Free-radical transport from latex particles. *J. Appl. Polym. Sci.*, 38:105-122, 1989.
51. Morrison, B.R., Casey, B.S., Lack, I., Leslie, G.L., Sangster, D.F., Gilbert, R.G., Napper, D.H. Free radical exit in emulsion polymerization. II. Model discrimination via experiment. *J. Polym. Sci. Chem.*, 32:631-649 1994.
52. Min, K.W., Ray, W.H. Structure frame work for modeling emulsion polymerization. *ACS Symp. Ser.*, 24:359-366, 1976.
53. Nomura, M., Kubo, M., Fujita, K. Kinetics of emulsion copolymerization. III. Prediction of the average numbers of radicals per parcel in an emulsion copolymerization system. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28:2767-2776, 1983.
54. Nomura, M., Yamamoto, K., Horie, I., Fujita, K. Kinetics of emulsion copolymerization. II. Effect of free radical desorption on the rate of emulsion copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 27:2483-2501, 1982.
55. Nomura, M., Horie, I., Kubo, M. Kinetics and mechanism of emulsion copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 37:1029-1050, 1989.

56. Nomura, M., Fujita, K. On the prediction of the rate of emulsion copolymerization and copolymer composition. *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11:25-42, 1985.
57. Penlidis, A., Hamielec, A.E., MacGregor, A.E. Dynamic modeling of the continuous emulsion polymerization of vinyl chloride. *J. Vinyl Technol.*, 6:134-142, 1984.
58. Penlidis, A., MacGregor, J.F., Hamielec, A.E. A theoretical and experimental investigation of the batch emulsion polymerization of vinyl acetate. *Polym. Proc. Engng.*, 3:185-218, 1985.
59. Penlidis, A., MacGregor, J.F., Hamielec, A.E. Dynamic modeling of emulsion polymerization reactors. *AIChE J.*, 31:881-889, 1985.
60. Penlidis, A., MacGregor, J.F.; Hamielec, A.E. Mathematical modeling of emulsion polymerization reactors: a population balance approach and its applications. *ACS Symp. Ser.*, 313:219-240, 1986.
61. Rawlings, J.B., PhD Thesis. Department of Chemical Engineering, University of Wisconsin, 1985.
62. Richards, J.R., Congaldis, J.P., Gilbert, R.G. Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. *J. Appl. Polym. Sci.*, 37:2727-2756, 1989.
63. Rawlings, J.B., Ray, W.H. The modeling of batch and continuous emulsion polymerizations reactors. Part I. Model formulation and sensitivity to parameters. *Polym. Engng. Sci.*, 28: 237-256, 1988.
64. Rawlings, J.B., Ray, W.H. The modeling of the batch and continuous emulsion polymerization reactors. Part II: Comparison with experimental data from continuous stirred tank reactors. *Polym. Engng. Sci.*, 28:257-274, 1988.
65. Saldívar, E., Dafniotis, P.; Ray, W.H. Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. J. Model Formulation and application to reactors operating with micellar nucleation. *J. Macromol. Sci: Rev. Makromol. Chem.*, 38:207-325, 1998.
66. Storti, G., Morbidelli, M., Carra, S. *Comput. Appl. Polym. Sci. II ACS Symp. Ser.*, 404:79-402, 1989.
67. Storti, G., Polotti, G., Cociani, M., Morbidelli, M. Molecular weight distribution in emulsion polymerization. I. The homo-polymer case. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 30:731-50, 1992.
68. Urretabizkaia, A., Asua, J.M. High solids content emulsion terpolymerization of vinyl polymerization of vinyl acetate, methyl methacrylate, and butyl acrylate. I. Kinetics. *J. Polym. Sci. Chem.*, 32:1761-1778, 1994.

69. Urretabzkala, A., Arzamendi, G., Unzué, M.J., Asua, J.M. High solids content emulsion terpolymerization of vinyl acetate, methyl methacrylate, and butyl acrylate. II. Open loop composition control. *J. Polym. Sci. Chem.*, 32:1779-1788, 1994.
70. Anderson, H.M., Proctor, S.I. Redox Kinetics of the peroxydisulfate-iron-sulfoxalate system. *J. Polym. Sci.*, A3:2343, 1965.
71. Hansen, F.K., Ugelstad, J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 16:1953-1979, 1978.
72. Fitch, R.M., Tsai, C.H. Particle formation in polymer colloids. III. Prediction of the number of particles by a homogeneous nucleation theory. In: Fitch, R.M., editor. *Polymer colloids*. New York: Plenum Press, p. 73-102, 1971.
73. Fitch, R.M., Tsai, C.H. Homogeneous nucleation of polymer colloids. IV. The role of the soluble oligomeric radicals. In: Fitch, R.M., editor. *Polymer colloids*. New York: Plenum Press, p. 103-116, 1971.
74. Hansen, F.K., Ugelstad, J. Particle formation mechanism. In: Piirma, I., editor. *Emulsion polymerization*. New York: Academic Press, p 51-92, 1982.
75. Dougherty, E.P. The SCOPE dynamic model for emulsion polymerization. I. Theory. *J. Appl. Polym. Sci.*, 32:3051-3078, 1986.
76. Song, Poehlein. Particle formation in emulsion polymerization: particle number at steady-state. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A25:1587-1632, 1988.
77. Dickinson, R.G. PhD Thesis. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, 1976.
78. Barret, K.E.J. *Dispersion polymerization in organic media*. New York: Wiley, 1975.
79. Fitch, R.M., Shih, L.B. Emulsion polymerization: kinetics of radical capture by the particle. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 56:1-11, 1975.
80. Priest, W.J. Particle growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate. *J. Phys. Chem.* 56:1077-1083, 1952.
81. Napper, D.H., Alexander, A.E. Polymerization of vinyl acetate in aqueous media. Part II. The Kinetic behavior in the presence of low concentration of added soaps. *J. Polym. Sci.*, 61:127, 1962.
82. Fitch, R.M. Latex particle nucleation and growth. In: Basset, D.R., Hamielec, A.E., editors. *Emulsion polymers and emulsion polymerization*. Washington, DC: American Chemical Society, p. 1-29, 1981.

83. Hawket, B.S., Napper, D.H., Gilbert, R.G. Radical capture efficiencies in emulsion polymerization. *J. Polym. Sci. Chem.*, 19:3173-3179, 1981.
84. Maxwell, I.A., Morrisson, B.R., Napper, D.H.; Gilbert, R.G. Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization. *Macromolecules*, 24:1629, 1991.
85. Kshirsagar, R.S., Poehlein, G.W. Radical entry into particles during emulsion polymerization of vinyl acetate. *J. Appl. Polym. Sci.* 54:909-921, 1994.
86. Yeliseyeva, V.I., Zuikov, A.V. Interfacial phenomena in emulsion polymerization of polar monomers. In: Pllrma, I., Gardon, J.L., editors. *Emulsion polymerization*. ACS Symp. Ser, 24:62-81, 1982.
87. Penboss, I.A., Napper, D.H., Gilbert, R.G. Styrene emulsion polymerization. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 79:1257-1271, 1983.
88. Arbina, L.L., Barandlaran, M.J., Gugliotta, L.M., Asua, J.M. Emulsion polymerization: particle growth kinetics. *Polymer*, 37:5907-5916, 1996.
89. Morton, M., Kaizerman, S., Altier, M.W. Swelling of the latex particles. *J. Colloid Sci.*, 9:300-312, 1954.
90. Guillot, J. Some thermodynamic aspects in emulsion copolymerization. *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/1:235-264, 1985.
91. Flory, P.J. *Principles of polymer chemistry*. New York: Cornell University press, 1953.
92. Huggins, M.L. *Physical chemistry of high polymers*. New York: Wiley, 1958.
93. Gardon, J.L. Emulsion polymerization. VI. Concentration of monomers in latex particles. *J. Polym. Sci. Chem.* 6:2859-2879, 1968.
94. Harvey, Leonard. Thermodynamics of equilibrium copolymerization in solution bulk copolymerization. *Macromolecules*, 5:698, 1972.
95. Dimitratos, Y.N. Ph D Thesis. Department of Chemical Engineering, Lehigh University, 1989.
96. Harada, M., Nomura, M., Eguchi, W., Nagata, S. Studies of the effect of polymer particles on emulsion polymerization. *J. Chem. Engng. Jpn.*, 4:54-60, 1972.
97. Nomura, M., Harada, M., Nakagawara, K., Eguchi, W., Nagata, S. The role of polymer in particles in the emulsion polymerization of vinyl acetate. *J. Chem. Engng. Jpn.*, 4:160-166, 1971.
98. Nomura, M., Harada, M., Eguchi, W., Nagata, S. In: Pllrma, I., Gardon, J.L., editors. *Emulsion polymerization*. New York: Academic Press, p. 102-121, 1976.

99. Nomura, M., Harada, M. Rate coefficient for radical desorption in emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 26:17-26, 1981.
100. Asua, J.M., Sudol, E.D., El-Asser, M.S. Radical desorption in emulsion polymerization. *J. Polym. Sci. Chem.*, 27:3903-3913, 1989.
101. Adams, M.E., Napper, D.H., Gilbert, R.G., Sangster, D.F. Free radical exit for latex particles. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 82:1979, 1986.
102. Ugelstad, J., Mork, P.C., Dahl, P., Rangnes, P. A kinetic investigation of the emulsion polymerization of vinyl chloride. *J. Polym. Sci. C.*, 27:49-68, 1960.
103. Friis, N., Nyhagen, L. A kinetic study of the emulsion polymerization of vinyl acetate. *J. Polym. Appl. Polym. Sci.*, 17:2311-2327, 1973.
104. Kiparissides, C., MacGregor, J.F., Hamielec, A.E. Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate. Part I. Experimental studies. *Can. J. Chem. Engng.*, 58:48-55, 1980.
105. Kiparissides, C., MacGregor, J.F., Hamielec, A.E. Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate. Part II. Parameter simulation and estimation. *Can. J. Chem. Engng.*, 58:56-64, 1980.
106. Kiparissides, C., MacGregor, J.F., Hamielec, A.E. Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate. Part III. Detection of reactor performance by turbidity-spectra and liquid exclusion chromatography. *Can. J. Chem. Engng.*, 58:65-71, 1980.
107. Pollok, M.J., MacGregor, J.F., Hamielec, A.E. Computer applications in applied polymer science. *ACS Symp.*, p. 197, 1981.
108. Friis, N., Hamielec, A.E. Kinetics of vinyl chloride and acetate emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 19:97-113, 1975.
109. Paul, C.H. *Polymer Chemistry. The basic concepts.* Marcel Dekker, INC., New York and Basel, p. 424, 1984.
110. Chrastova, V., Durackova, S., Mrenina, J., Cernakova, L. Emulsifier and initiator effects on the emulsion copolymerization of styrene with butyl acrylate. *Chem. Pap.*, 2:140-144, 1999.
111. Barudio, I., Guillot, J., Febotte, G. Efficiency of mercaptan chain transfer agents in emulsion copolymerizations. I. Influence on kinetics and microstructure. Modeling of radical desorption. *J. Polym. Sci. Chem.*, 36:157-168, 1997.

112. Cruz, M.A., Palacios, J., García, R.A., Ruiz, L.M., Ríos, L. Copollmerisation en emulsion styrene-acrylate de butyl en reacteru ferme. *Macromol. Chem. Suppl.*, 10/11:87-103, 1985.
113. Ozdeger, E., Sudor, E.D., El-Aasser, M.S., Klein, A. Role of the nonionic surfactat triton X-405 in emulsion polymerization kinetics. *Chem. Eng. J.*, 34:1-9, 1987.
114. Ceska, G.W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 427, 1974.
115. Guillot, J. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 35/36, 269-289, 1990.
116. Lange, D.M., Poehlein, G.W. *Polym. Reac. Eng.*, 1(1), 41-73, 1992-1993.
117. Dube, M.A., Penlidis, A. A systematic approach to the study of multicomponent polymerization kinetics: the butyl acrylate/methyl methacrylate/vinyl acetate example: I. Bulk copolymerization. *Polymer.*, 36(3):587-598, 1995a.
118. Dube, M.A., Penlidis, A. A systematic approach to the study of multicomponent polymerization kinetics: the butyl acrylate/methyl methacrylate/vinyl acetate example: III. Emulsion homopolymerization and copolymerization in a pilot plant reactor. *Polymer. Int.*, 37:235-248, 1995b.
119. Urretabizkala, A., Sudor, E.D., El-Aasser, S., Asua, J.M. Calorimetric monitoring of emulsion copolymerization reactions. *J. Polym. Sci. Chem.*, 31:2907-2913, 1993.
120. Canegallo, S., Storti, G., Morbidelli, M., Carra, S. Densimetry for online conversión monitoring in emulsion homo- and copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 47:961-979, 1993.

APÉNDICE A: PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN CON EL SIMULADOR EMULPOLY⁷

Cada simulación que se muestra en el documento se realizó con un procedimiento de simulación que se lleva a cabo en el simulador Emulpoly, en un ambiente amigable de pantallas, fácil de usar (ambiente DOS). A continuación se muestra un ejemplo de cómo se realiza una simulación con este programa.

El simulador Emulpoly, consta de dos archivos principales: uno que es el simulador propiamente dicho y el otro es la base de datos, la cual contiene toda la información necesaria de parámetros físicos y cinéticos para monómeros, iniciadores, emulsificantes, etc.

En cada pantalla se muestran las instrucciones y comandos, como se observa en las Figura A.1 a la Figura A.4.

La primera pantalla que aparece al abrir el programa del simulador es la que se muestra en la Figura A.1, donde aparecen la presentación del simulador y sus características.

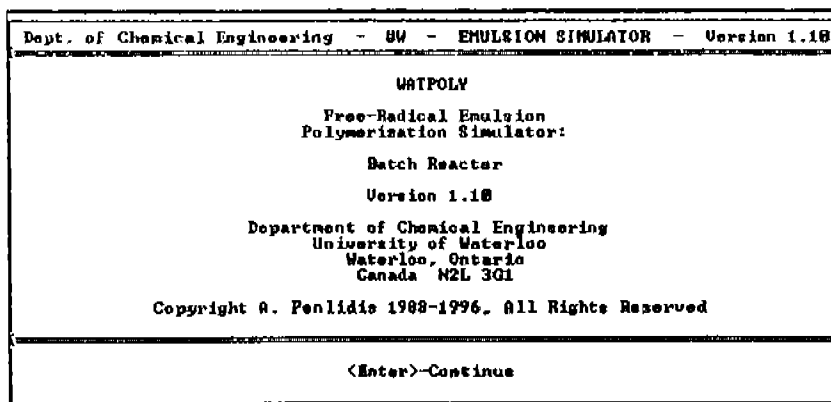


Figura A.1. Pantalla de presentación del programa

Al presionar la tecla *enter* aparece la siguiente pantalla, Figura A.2, que es la pantalla principal y presenta la formulación de la reacción, que es la carga inicial en el reactor. Es

decir, se suministra en esta pantalla el tipo, cantidad y unidades de: monomero(s), emulsificante(s), iniciador, agente reductor, agua, Inhibidor y otros. Después de suministrar esta información, con las funciones *F1*, *F2*, *F3* y *F10* aparecen las siguientes pantallas:

Dept. of Chemical Engineering - UW - WATPOLY Simulator - Version 1.10			
Reaction Formulation (Initial Reactor Charge)			
Monomer 1	: Styrene	Amount	: 223.00000 g
Monomer 2	: Butyl Acrylate	Amount	: 117.40000 g
Initiator	: Potassium Persulphate	Amount	: 0.000000 g
Oxy. Agent	: Fe2+/H2O2	Amount	: 0.000000 g
Reducing Agent	: SPS/PMHF	Amount	: 0.000000 g
Solvent	: Water	Amount	: 1.00000 L
Emulsifier 1	: SDS	Amount	: 0.01400 mol/L
Emulsifier 2	: SDS	Amount	: 0.00000 g
CTA	: Mercapto propionic	Amount	: 0.000000 g
Inhibitor	: DFPH	Amount	: 0.000000 g
CCIA	: COBF	Amount	: 0.000000 g
Entry >>>			
<Arrows>-Cursor <F1>-Go <F2> to <F7>-Other Screens <F10>-Exit			

Figura A.2. Pantalla de formulación de reacción

Con la función *F3* de la Figura A.2 aparece la pantalla que se muestra en la Figura A.3 donde se suministran las condiciones generales de la reacción y modelo a considerar en la reacción. Presionando de nuevo *F3* regresa a la pantalla de la Figura A.2.

Dept. of Chemical Engineering - UW - WATPOLY Simulator - Version 1.10			
Options for Temperature, Control, Mechanisms etc.			
Initial Temperature	70.00	°C	Case Isothermal
Heat Transfer Parameter	1.00000	cal/K ² min	
Simulation End Time	120.0	min	Conversion Limit 0.9950
Numerical Solution Spacing	1.0000	min	Tolerance Parameter 4
Induction Time	0.00	min	Data Path \
Diffusion Controlled Propagation	[]		Future use []
Future use	[]		Seeded Polymerization []
Diffusion Controlled Termination	[]		polymer Tg [Johnston]
Residual Termination Model	[RNG]		
Variable Initiator Efficiency	[]		
Thermodynamic Monomer Partitionning	[]		
SGH for Radicals	[]		
Penultimate Copolymerization Kinetics	[]		
<Space> toggles On [] and Off [] .			
<Arrows>-Move Cursor <F3>-Go Back <F10>-Exit			

Figura A.3. Pantalla de opciones del programa

Con la función *F2* de la Figura A.2 aparece la pantalla que se muestra en la Figura A.4, donde se seleccionan las variables de salida, por ejemplo conversión vs. tiempo, diámetro

de partícula vs. conversión. Presionando de nuevo F2 regresa a la pantalla de la Figura A.2

Dept. of Chemical Engineering - UW - WATPOLY Simulator - Version 1.10					
Output Files <Max 15>	Time	Conu.		Time	Conu.
Conversion Inst. wtx	[]	-	Inst. Copolymer Comp. wtx	[]	[]
Instantaneous Mn	[]	[]	Res. Copolymer Comp. wtx	[]	[]
Instantaneous Mw	[]	[]	Residual Monomer Conc.	[]	[]
Instantaneous PDI	[]	[]	TriFunctional Branching	[]	[]
Accumulated Mn	[]	[]	TetraFunctional Branching	[]	[]
Accumulated Mw	[]	[]	Residual Initiator Conc.	[]	[]
Accumulated PDI	[]	[]	Sequence Length Dist.	[]	[]
Instantaneous MWD	[]	[]	Particle Number	[]	[]
Accumulated MWD	[]	[]	Particle Diameter (A)	[]	[]
Polymerization Rate	[]	[]	Polymer Phase Diameter (A)	[]	[]
Heat Generation	[]	[]	nbar	[]	[]
Reactor Temperature	[]	[]	propagation rate constant	[]	[]
Jacket Temperature	[]	[]	termination rate constant	[]	[]
Reactor Active Volume	[]	[]	reaction diffusion ktrd	[]	[]
[R] in Polymer Particle	[]	[]	desorption rate constant	[]	[]

<Space> toggles On [^] and Off [].

<Arrows>-Move Cursor <F2>-Go Back <F10>-Exit

Figura A.4. Pantalla de datos de salida

Al presionar F1 en la pantalla principal (Figura A.2) comienza la simulación y se genera un archivo, Figura A.5, donde aparecen los datos de las variables que se seleccionaron en la pantalla de la Figura A.4. Por cada variable de salida se genera un archivo diferente.

Archivo Edición Ver Insertar Formato Ayuda	
Arial 12 Occidental	
0.00E+00	0.00E+00
1.00E+00	1.39E-02
2.00E+00	4.16E-02
3.00E+00	9.83E-02
4.00E+00	1.94E-01
5.00E+00	3.49E-01
6.00E+00	4.91E-01
7.00E+00	6.00E-01
8.00E+00	6.76E-01
9.00E+00	7.33E-01
1.00E+01	7.78E-01
1.10E+01	8.06E-01
1.20E+01	8.34E-01
1.30E+01	8.52E-01
1.40E+01	8.68E-01
1.50E+01	8.83E-01
1.60E+01	8.93E-01
1.70E+01	9.03E-01
1.80E+01	9.11E-01
1.90E+01	9.18E-01
2.00E+01	9.24E-01
2.10E+01	9.29E-01

Figura A.5. Datos de variables de salida

Por último, con los datos de la Figura A.5, utilizando un programa de manejo de datos numéricos, se generan el tipo de gráficas que muestran el resultado de la simulación, como se muestra en la Figura A.6. De esta manera se generan las simulaciones mostradas en este documento. Cabe resaltar que Emulpoly cuenta con un tercer archivo, llamado Show.exe, el cual permite visualizar en el monitor los archivos generados por el programa principal. No obstante, en esta tesis se importaron a Excel todos los archivos, para generar las gráficas mostradas.

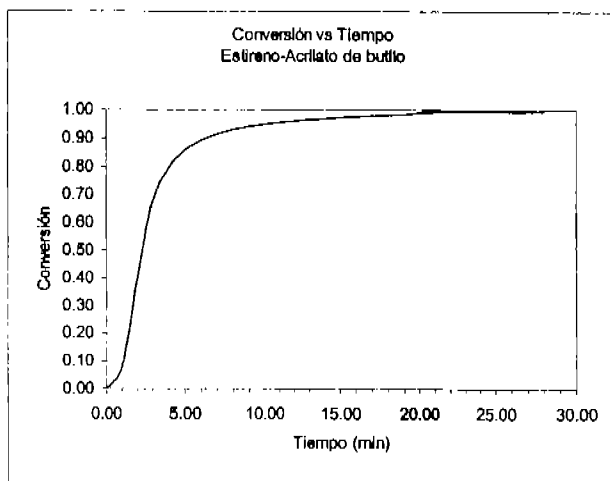


Figura A.6. Simulación de polimerización en emulsión de Acrilato de Butilo-Estireno (KPS: 0.002 mol/L de agua, SDS: 0.014 mol/L de agua, 70/30 %mol estireno/%mol AB, 0.34 g monómero/g agua)

APÉNDICE B: ECUACIONES DEL MODELO

Tabla B.1. Ecuaciones del modelo

Ecuación	Parámetro
$N_p = 0.37 \left(\frac{\rho_p}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5}$	Número de partículas de polímero
$R_p = k_p [M]_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p}$	Rapidez de polimerización
$R_i = 2fk_d [I]_w + k_i \frac{N_{Fe^{2+}}}{V_w} [I]_w$	Rapidez de iniciación por descomposición térmica y redox
$R_c = 4\pi r D_w [R^*]_w F$	Rapidez de captura de un radical
$A_{mic} = ([S]_f - [S]_{cmc}) S_a V_w N_A - A_p - A_{md}$	Área libre micelar disponible para la formación de una micela (para la formación de una partícula vía nucleación micelar)
$A_p = (36\pi N_p)^{1/3} (V_p)^{2/3}$	Área de partículas
$R_c = 4\pi r_p D_w N_p [R^*]_w$	Rapidez total de absorción
$[R^*]_w = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4 \left(R_i + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w) \right) k_{tw}}}{2k_{tw}}$	Concentración total de radicales
$B = k_{cp} N_p / (N_A V_w) + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w + k_{fcta} [CTA]$	Parámetro para el cálculo de la concentración total de radicales
$k_{cm} = N_A 4\pi D_w r_{mic}$	Constantes de rapidez de absorción de radicales por micelas
$k_{cp} = N_A 4\pi D_p r_p$	Constantes de rapidez de absorción de radicales por partículas
$[MIC] = \frac{A_{mic}}{4\pi r_{mic}^2 N_A V_w}$	Concentración micelar
$V_p = \left(\frac{x_c}{\rho_p} + \frac{1-x_c}{\rho_m} \right) N_{m_0} MW_M$	Volumen total de todas las partículas de polímero
$[M]_p = \frac{(1-x)}{(1-x + x\rho_M/\rho_p)} MW_M$	Concentración de monómero en la partícula
$k_{wp} = \frac{[M]_w}{[M]_p}$	Coefficiente de partición

Tabla B.1. (continuación). Ecuaciones del modelo

Ecuación	Parámetro
$\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_{ip} \phi_p^2 + \frac{2\sigma V_m}{RT r_p} = \ln \left(\frac{[M]_w}{[M]_{w,sat}} \right)$	Expresión para el cálculo de la fracción volumétrica del polímero dentro de la partícula
$[M]_w = \frac{N_m - V_p(1 - \phi_p)\rho_m}{V_w} / MW_M$	Concentración de monómero en la fase acuosa
$\rho_{des} = \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w}$	Rapidez de desorción
$k_{des} = k_{fm} [M]_p \frac{K_o}{K_o \bar{n} + k_p [M]_p}$	Constante cinética de desorción
$K_o = \frac{12D_w / m_d d_p^2}{1 + 2D_w / m_d D_p}$	Parámetro para el cálculo de la constante cinética de desorción
$\beta = \frac{k_{pw} [M]_w + k_{rw} [R^*]_w}{k_{pw} [M]_w + k_{rw} [R^*]_w + k_{cp} N_p / (N_A V_w) + k_{cm} [MIC] + k_z [Z]_w}$	Parámetro para el cálculo de la constante cinética de desorción
$D_p = D_{p0} \left(0.0017x + \left(\frac{1-x}{1-0.19x} \right)^2 \right)$	Diámetro de partícula

APÉNDICE C: NOMENCLATURA

A	área total Interfacial (dm^2)
a	coeficiente de partición para radicales de monómero entre la fase acuosa (a es idéntica a m_d)
A_m	área libre micelar disponible para la formación de una micela (para la formación de una partícula vía nucleación micelar) (dm^2)
A_{in}	área de micelas (dm^2)
A_{md}	área superficial total de las gotas de monómero (dm^2)
A_{mic}	área libre micelar disponible para la formación de una micela (para la formación de una partícula vía nucleación micelar, es igual a A_m) (dm^2)
A_p	área total de partículas de polímero (dm^2)
a_s	área superficial ocupada por un gramo de tensoactivo en las micelas y las partículas (dm^2)
$a_{\tau d}$	área de una partícula esférica (dm^2)
B	constante
$[CTA]_w$	la concentración de CTA en agua (mol/L)
CMC	concentración micelar crítica (mol/L)
C_{Mp}	concentración molar de monómero en partículas (mol/L)
C_{MT}	concentración molar total de monómero (mol/L)
$CSTR$	reactor de tanque agitado en continuo
CTA	agente de transferencia de cadena
d_p	diámetro promedio de las partículas de polímero (dm)
D_p	coeficiente de difusión de radicales dentro de las partículas de polímero (dm^2/s)
D_{po}	coeficiente de difusión de radicales en la fase acuosa (dm^2/s)
DSS	dodecil sulfato de sodio
D_w	coeficiente de difusión de los radicales en la fase acuosa (dm^2/s)
f	eficiencia del iniciador
F	factor de eficiencia para la absorción de un radical
F_i	flujo de un reactivo i
$\Delta G_{i,acuosa}$	energía libre de Gibbs de la especie i en la fase acuosa (cal/mol)
$\Delta G_{i,particula}$	energía libre de Gibbs de la especie i en las partículas (cal/mol)
$\Delta G_{i,gota}$	energía libre de Gibbs de la especie i en las gotas de monómero (cal/mol)
I	iniciador
I_o	concentración inicial del iniciador (mol/L)
$[I]_w$	concentración de Inicliador en la fase acuosa (mol/L)
j_{cr}	longitud crítica de cadena más allá de la cual un radical oligomérico precipitará y formará una partícula primaria

k'_p	constante cinética de propagación (re-iniciación) para radicales generados por la reacción de transferencia (L/mol min)
k_{cm}	constante de rapidez para la captura de radicales por micelas (L/mol min)
k_{cp}	constante de rapidez para la captura de radicales por partículas (min ⁻¹)
k_d	constante de rapidez para la descomposición del iniciador (min ⁻¹)
k_{des}	constante de rapidez para la desorción de radicales (min ⁻¹)
k_{desc}	constante de rapidez para la descomposición del iniciador (equivalente a k_d) (min ⁻¹)
k_{fca}	constante cinética de transferencia de cadena a CTAs (solubles en agua) (L/mol min)
k_{fm}	constante cinética de transferencia de cadena al monómero (L/mol min)
k_{mp}	coeficiente de transferencia de masa para los radicales oligoméricos en la fase acuosa
k_o	constante específica de la rapidez de desorción de radicales (L/mol min)
K_o	constante
k_p	constante cinética de rapidez de propagación (L/mol min)
k_p	constante cinética de propagación (L/mol min)
k_{pw}	constante cinética de propagación en la fase acuosa (L/mol min)
k_t	constante de la rapidez de terminación mutua (L/mol min)
k_{tw}	constante cinética de terminación en la fase acuosa (L/mol min)
k_{wp}	relación de la concentración de monómero en la fase acuosa a la concentración de monómero en la fase polímero (coeficiente de partición)
k_z	constante cinética de inhibición (L/mol min)
L	distancia promedio que viaja un radical por difusión en fase acuosa, antes de crecer al tamaño en el cual precipita como partícula primaria
M_i	Monómero i
M^+	catión (Na ⁺ , K ⁺ o NH ₄ ⁺)
m_d	coeficiente de partición, es equivalente a k_{wp}^{-1}
$[MIC]_w$	concentración de micelas en agua (mol/L)
$[M]_p$	concentración de monómero en las partículas de polímero (mol/L)
$[M]_w$	concentración de monómero en agua (mol/L)
MWD	distribución de pesos moleculares
$[M]_{w,sat}$	solubilidad del monómero en la fase acuosa en saturación (mol/L)
n	número de radicales por partícula (referidos por cm ³ de agua)
\bar{n}	número promedio de radicales en partículas (referidos por cm ³ de agua)
$[N_p]$	número total de partículas de polímero (referidos por cm ³ de agua)
N_A	número de Avogadro (6.02 x 10 ²³ moléculas/mol)
N_i	número de moles de una especie i

$[N_i]$	número de partículas por cm^3 de agua, conteniendo i radicales libres
N_m	número de moles de monómero
N_{m0}	número inicial de moles de monómero
N_p	número de partículas en el sistema por unidad de volumen (L^{-1})
$[n_i]$	número total de radicales en partículas (referidos por cm^3 de agua)
$v_{z,t}$	volumen de una partícula al tiempo t , formada en un tiempo τ (L)
pK_a	constante de disociación para un ácido
pK_b	constante de disociación para una base
PM_{inic}	peso molecular del iniciador (g/mol)
PSD	distribución de tamaños de partícula
PSP	persulfato de potasio
r	radio de la micela/partícula (dm)
R	constante de los gases
R^*	fragmento de descomposición del iniciador (radical primario) cuando $j=0$
RA	agente reductor
R_c	rapidez de absorción de radicales (mol/l min)
R_f	rapidez de floculación (mol/l min)
r_i	coeficiente de reactividad del monómero i
R_t	rapidez total de generación de radicales en la iniciación, incluyendo descomposición térmica del iniciador en la fase acuosa y la iniciación redox (mol/l min)
r_{mic}	radio de la micela (dm)
R_o	radical libre altamente reactivo
R_p	rapidez de polimerización (rapidez de transformación de monómero a polímero) (mol/l min)
r_p	radio de partícula (dm)
$[R]_w$	concentración del radical en la fase acuosa
$[R_j^*]_w$	concentración de radicales de longitud de cadena j ($j = 1$ a $j_{cr} - 1$) en fase acuosa (mol/L)
$[R_o^*]_w$	concentración de radicales libres primarios (sin unidades de monómero) en fase acuosa (mol/L)
$[R^*]_{w,capt}$	concentración de radicales libres en la fase acuosa que pueden ser absorbidos (capturados) por las partículas o micelas (mol/L)
$[R^*]_w$	concentración total de radicales (mol/L)
$[R^*]$	concentración de los radicales en fase acuosa (mol/L)
S	tensoactivo disuelto en el agua (g/cm^3 de agua)
$[S]_{cmc}$	concentración micelar crítica (mol/L)
S_a	área cubierta por una molécula simple de emulsificante ($\text{dm}^2/\text{molécula}$)

S_g	tensoactivo adsorbido en las gotas de monómero (g/cm^3 de agua)
S_m	tensoactivo que se encuentra formando micelas (g/cm^3 de agua)
S_o	tensoactivo inicial (g/cm^3 de agua)
S_p	tensoactivo adsorbido en las partículas de polímero (g/cm^3 de agua)
$[S]_I$	concentración total de emulsificante (mol/L)
T	temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
V_F	volumen libre total (L)
$V_{F_{\text{pcrit}}}$	volumen libre de partículas crítico (L)
V_m	volumen molar del monómero l (L)
V_p	volumen total de partículas (L)
V_w	volumen total de agua (L)
x	conversión total
x_c	conversión crítica, en la cual las gotas de monómero desaparecen
$[Z]_W$	concentración de inhibidor soluble en agua (mol/L)
Letras griegas	
β	probabilidad de que un radical monomérico desorbido sufra propagación o terminación en la fase acuosa
δ	constante
μ	rapidez de incremento de volumen de una partícula (mol/L min)
μ_i	potencial químico del monómero l en la fase de partícula de polímero (cal/mol)
$\mu_{m,p}$	energía libre debido a la mezcla (cal/mol)
μ_s	viscosidad superficial de las partículas (mPa/s)
$\mu_{s,p}$	energía libre interfacial debido al incremento de área superficial
ρ	rapidez global de entrada o captura de radicales en todas las N_p partículas (mol/L min)
ρ_{des}	rapidez de desorción (mol/L min)
ρ_i	rapidez de descomposición del iniciador (mol/L min)
ρ_m	densidad de monómero (g/cm^3)
ρ_p	densidad de polímero (g/cm^3)
σ	tensión interfacial (dinas/cm)
Φ_p	fracción en volumen de polímero dentro de la partícula
χ_{ip}	parámetro de interacción entre el monómero i y su homopolímero (coeficiente de interacción)
ϵ	relación de la absorción de un radical entre las micelas y las partículas
v	volumen de una partícula (L)

θ constante

Subíndices

j especie reactiva
i, j tipo monómero
m monómero
p polímero
p partículas de polímero
d gotas de monómero
w fase acuosa

Superíndices

p partículas de polímero
d gotas de monómero