



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

COPOLIMERIZACIÓN DE MICROEMULSIÓN,
UNA PROPUESTA DE MODELO MATEMÁTICO.

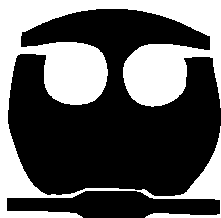
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

CARLOS ALBERTO HORTA ÁNGELES



MÉXICO, D. F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**TÍTULO DE LA TESIS:
COPOLIMERIZACIÓN DE MICROEMULSIÓN,
UNA PROPUESTA DE MODELO MATEMÁTICO.**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

CARLOS ALBERTO HORTA ÁNGELES



MÉXICO D. F.

2009



Jurado asignado:

Presidente	Prof. Joaquín Palacios Alquisira.
Vocal	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
Secretario	Prof. Francisco López-Serrano Ramos.
1er. Suplente	Prof. Ángel Enrique Chávez Castellanos.
2do. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa.

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

Asesor del tema: Dr. Francisco López-Serrano Ramos _____

Sustentante: Carlos Alberto Horta Ángeles _____



Agradecimientos

A Jesucristo nuestro salvador, quien me dio las oportunidades, las vivencias y las personas que me han rodeado y apoyado hasta estos momentos.

A mis padres Juan y Lucia, a mi hermana Alejandra quienes me apoyan incondicionalmente y sin ellos no hubiera sido posible este trabajo.

A mis primos Aarón y Martha que me apoyaron y a mis sobrinos Tamara, Alan y Kimberly.

A mis sinodales el Dr. Palacios y al Mtro. Uresti, que aceptaron revisar y aportar sus conocimientos en mi tesis.

Al Dr. López-Serrano por aceptar ser mi asesor, por su paciencia y su asesoría para realizar este trabajo.

A mis profesores Federico, Miguel, Jesús, Marco, Ángel, Mayo, Jorge, Martín H., Javier, Rosendo, Martín R. y León por transmitir de manera contundente y eficaz sus conocimientos sin hacer distingo alguno.

A mis amigos del CCH-Sur Rafael, Irwing, Saraí, Tania, Eliana, Xanath, Isaac, Miguel, Ari, Edgar y José, a mi amigo de la primaria Ernesto; por los momentos que viví al lado de ellos y por su gran amistad.



A mis amigos de la facultad Job, Omar, Manuel, Rodolfo, Oscar, Paulina, Miguel, Elizabeth, Francisco P., José, Gerardo, Luis, Francisco A., Arturo, Jacobo G., Lilian, Lucia, Velia, Alejandro, Esteban, César, Liliana, Angélica, Jesús, Ana, Carlos I., Cecilia, Carlos V., Ileana, Christopher, Metztlí, Estefanía, Eliana, Augusto, Marco, Gil, Jair, Jacobo S., Eduardo e Isabel por compartir su tiempo conmigo y por tolerarme.

A la UNAM por darme los conocimientos que ahora poseo y por ser sin duda alguna la mejor Universidad de este país.



Índice

Abreviaturas	1
Abreviaturas griegas.....	3
I. Introducción.....	4
II. Emulsión, antecedente de la Microemulsión.....	7
II. Objetivos.....	13
IV. Modelos cinéticos previos	15
V. Modelos Matemáticos para Homo y Copolimerización.....	24
Modelo cinético de Homopolimerización	24
Teoría de Morton	28
Balance de materia para el monómero en las micelas.....	31
Modelo cinético de Copolimerización	35
VI. Planteamiento y solución del problema.....	40
Para homopolimerización	41
Para copolimerización.....	42
VII. Resultados	44
Caso de homopolimerización.....	44
Caso de Copolimerización	51
VIII. Conclusiones.....	59
IX. Trabajo futuro.....	62
Referencias bibliográficas.....	63
Apéndice A	66
Apéndice B	76
Apéndice C	84



Abreviaturas

f es el factor de eficiencia del iniciador.

f_1 es la fracción mol de alimentación del monómero 1.

F_1 es la fracción mol del monómero 1 en el copolímero.

I es la concentración del iniciador, mol L⁻¹.

k es el coeficiente de salida de radicales de las partículas activas, s⁻¹.

k_{cm} es el coeficiente de rapidez aparente de captura de radicales por las micelas, L mol⁻¹ s⁻¹.

k_{cp} es el coeficiente de rapidez aparente de captura de radicales por las partículas, L mol⁻¹ s⁻¹.

k_d es el coeficiente de rapidez de desorción de radicales monoméricos de las partículas, s⁻¹.

k_{di} es la constante de rapidez de descomposición del iniciador, s⁻¹.

k_m es el coeficiente de rapidez con el que las micelas se encuentran con las partículas activas, L s⁻¹.

k_p es el coeficiente de rapidez de propagación en las partículas, L mol⁻¹ s⁻¹.

k_{p11} y k_{p22} son los coeficientes de homopropagación, L mol⁻¹ s⁻¹.

k_{pa} es el coeficiente de rapidez de propagación en la fase acuosa, L mol⁻¹ s⁻¹.

k_{pcop} es el coeficiente global de copolimerización, L mol⁻¹ s⁻¹.

k_{tw} es el coeficiente de rapidez de terminación en la fase acuosa, L mol⁻¹ s⁻¹.



M_0 es la concentración inicial del monómero, mol L⁻¹.

M_a es la concentración de monómero en agua, mol L⁻¹.

N_0 es la concentración de partículas sin cadenas en propagación, part L⁻¹.

N_1 es la concentración de partículas con una cadena en propagación, part L⁻¹.

N_{0t} es la concentración del total de partículas con cero cadenas en propagación, L⁻¹.

N_{1t} es la concentración del total de partículas con una cadena en propagación, L⁻¹.

N_{av} es el número de Avogadro.

N_m es la concentración de micelas, part L⁻¹.

N_{m0} es la concentración inicial de micelas, part L⁻¹.

P es la suma de las concentraciones de radicales en la fase acuosa, mol L⁻¹.

P_c es la concentración de radicales en la fase acuosa con tamaño crítico, mol L⁻¹.

R es la constante de los gases ideales, J mol⁻¹ K⁻¹.

r_1 y r_2 son los cocientes de reactividad, los cuales están involucrados en el modelo último.

r_u es el radio de la partícula no hinchada, nm.

T es la temperatura, K.

x es el avance de la reacción.

x_m es la fracción de consumo de micelas.

x_t es el avance de la reacción de copolimerización.



Abreviaturas griegas

γ es la tensión interfacial entre las partículas y la fase acuosa, N m^{-2} .

ρ es el coeficiente de entrada de radicales de la fase acuosa a las partículas, s^{-1} .

ρ_{cop} es la densidad del copolmero, g L^{-1} .

ρ_m es el coeficiente de rapidez con el que las micelas capturan radicales de la fase acuosa, s^{-1} .

ρ_{mon} es la densidad del monómero, g L^{-1} .

ρ_p es la densidad del polímero, g L^{-1} .

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

χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins.



I. Introducción

Los polímeros son macromoléculas compuestas por una gran cantidad de pequeñas moléculas, a estas pequeñas moléculas individuales se les conoce como monómeros. La característica principal de los compuestos poliméricos es que tienen pesos moleculares en un intervalo de 10^4 a 10^6 gramos por mol (Odian, 2004).

La síntesis de un polímero se puede llevar a cabo por dos mecanismos, polimerización por pasos y polimerización por adición. La polimerización por pasos ocurre en una reacción gradual entre los grupos funcionales de los monómeros formando moléculas cada vez más grandes, mientras que la polimerización por adición es iniciada generalmente por un reactivo llamado iniciador, el cual forma una especie activa que reacciona con una molécula de monómero, formando moléculas de monómero con centros activos, la polimerización ocurre por la adición sucesiva de estos centros activos con otras moléculas de monómero provocando una reacción en cadena (Odian, 2004).

Los procesos por los cuales se sintetiza un polímero son diversos. En los procesos se crean las condiciones para que los mecanismos se puedan efectuar. Los procesos que favorecen el mecanismo de polimerización por adición son en los que se forman emulsiones o microemulsiones, donde están presentes dos fases inmiscibles y agentes tensoactivos (Odian, 2004).



Durante la última década ha aumentado la importancia de fabricar polímeros de tamaño microscópico ($> 10^{-9}$ m), el proceso de polimerización por microemulsión permite obtener polímeros de este tamaño (Zhang et al., 2005).

Las microemulsiones son termodinámicamente estables, la mezcla entre la fase acuosa, orgánica, emulsificante y coemulsificante es espontánea y no requiere de una agitación vigorosa (Capek et al., 1999). Las microemulsiones donde la fase continua es la acuosa, se les conoce como microemulsiones de aceite en agua (o/w), si la fase continua es la orgánica, se le denomina microemulsión inversa o de agua en aceite (w/o). La polimerización por el proceso de microemulsión produce partículas de látex con un tamaño menor a los 50 nm de diámetro, mientras que las partículas obtenidas por el proceso convencional de emulsión tienen diámetros menores a los 400 nm (Sanghvi et al., 2000).

El proceso de polimerización por microemulsión, al igual que en el caso de emulsión, comienza por la disolución de un agente emulsificante en agua (fase continua), el cual forma estructuras esféricas llamadas micelas, luego se adiciona el monómero (fase dispersa, insoluble en agua), sin embargo en el caso de la microemulsión la cantidad de emulsificante es unas 10 a 15 veces mayor que en el caso de emulsión, por lo que el monómero sólo se reparte entre las micelas y una cantidad extremadamente pequeña queda sin ser emulsificada. Luego se agrega un iniciador soluble en agua, el cual empieza a descomponerse y genera radicales libres, los cuales entran a las micelas hinchadas para reaccionar con el monómero que está dentro de ellas y así iniciar la reacción de polimerización. Una vez que la



reacción de polimerización inicia, a estas micelas se les denomina partículas. Una vez iniciada la reacción, el monómero dentro de las partículas es rápidamente consumido, pero el monómero de las otras micelas hinchadas es transferido hacia las partículas para mantener la reacción. La reacción de polimerización termina dentro de una partícula cuando entra otro radical o cuando se transfiere el radical activo a un monómero y el nuevo radical generado sale de la partícula (Mendizábal, 2003).

El proceso en el que se polimeriza un solo monómero se le llama homopolimerización. La polimerización también se puede llevar a cabo mediante una mezcla de distintos monómeros para formar un producto polimérico con distintas estructuras en la cadena de polímero. La polimerización simultánea entre dos o más monómeros distintos se le llama copolimerización (O'dian, 2004).



II. Emulsión, antecedente de la Microemulsión

El modo de formar tanto una emulsión como una microemulsión para la síntesis de un polímero son muy similares ya que se conforman de los mismos elementos, pero en el producto obtenido como en el planteamiento matemático existen diversas diferencias. Una de las diferencias más significativas entre la polimerización en microemulsión y en emulsión es que en la polimerización en emulsión se considera que se llevan a cabo tres intervalos, las características de cada intervalo son (Schork et al., 2005):

Intervalo I. En este intervalo se lleva a cabo la nucleación de partículas, y esta nucleación se produce cuando los radicales formados en la fase acuosa se propagan, entrando en las micelas o formando en la fase continua cadenas lo suficientemente grandes para precipitar y formar partículas primarias, las cuales pueden permanecer hasta obtenerse una población de partículas estable. Este intervalo se completa con conversiones de monómero entre 2 y 10 %, representado en la figura 1 (Shork et al., 2005).

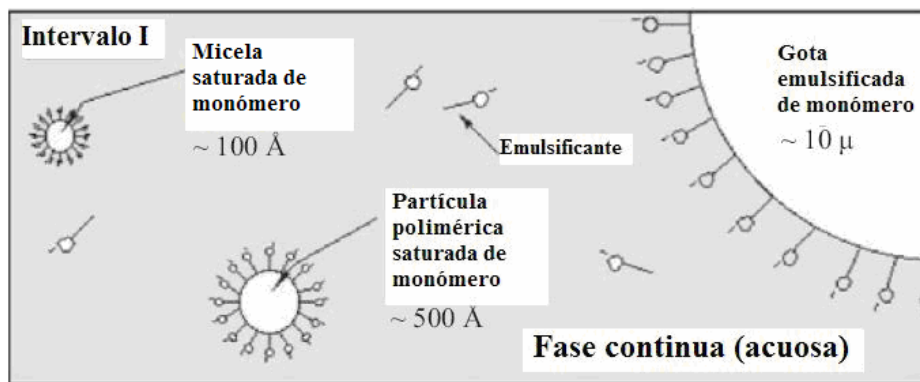


Figura 1. Representación del intervalo I en una emulsión (Schork et al., Adv Polym Sci, 2005).



Intervalo II. Al acabar la nucleación de partículas comienza el intervalo II. Muchas teorías desarrolladas suponen que el número de partículas es constante y comienzan a crecer debido a la formación de cadenas de polímero como se muestra en la figura 2 (Shork et al., 2005).

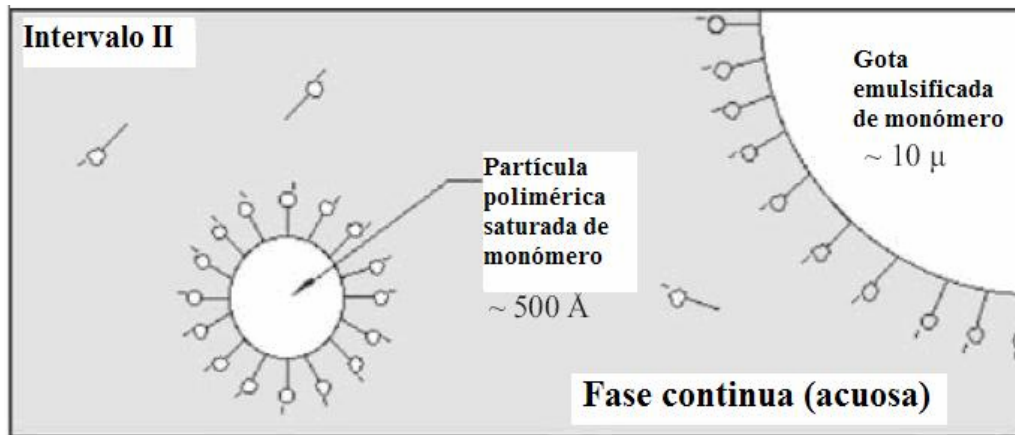


Figura 2. Representación del intervalo II en una emulsión (Schork et al., Adv Polym Sci, 2005).

Intervalo III. El inicio del intervalo III se presenta al haber un decremento de la concentración de monómero, en este intervalo se llevan a cabo el efecto gel debido al aumento de la viscosidad y termina la reacción, figura 3 (Shork et al., 2005).

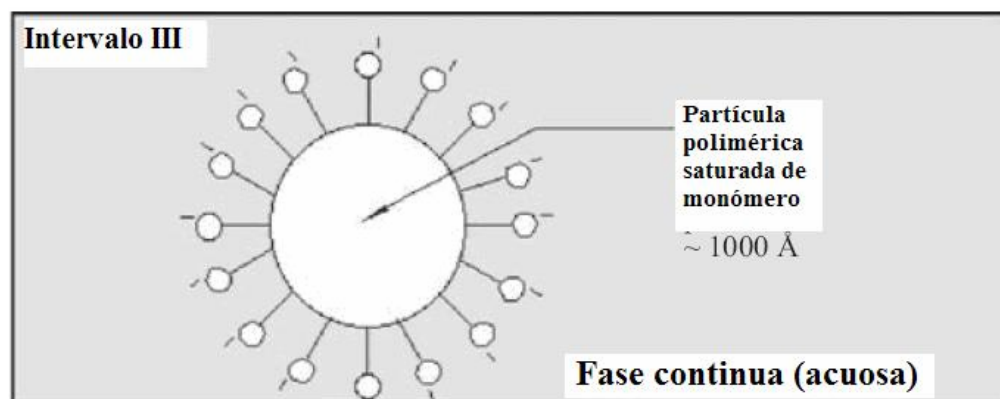


Figura 3. Representación del intervalo III en una emulsión (Schork et al., Adv Polym Sci, 2005).

En el mecanismo de polimerización por microemulsión se han detectado comúnmente dos intervalos de rapidez de reacción, primeramente la rapidez de formación de polímero aumenta rápidamente respecto al tiempo de reacción y después esta rapidez disminuye de manera constante, de manera que no hay un intervalo en el que se genere el crecimiento considerable de partículas poliméricas como se muestra en la figura 4 (Mendizábal et al., 1998).

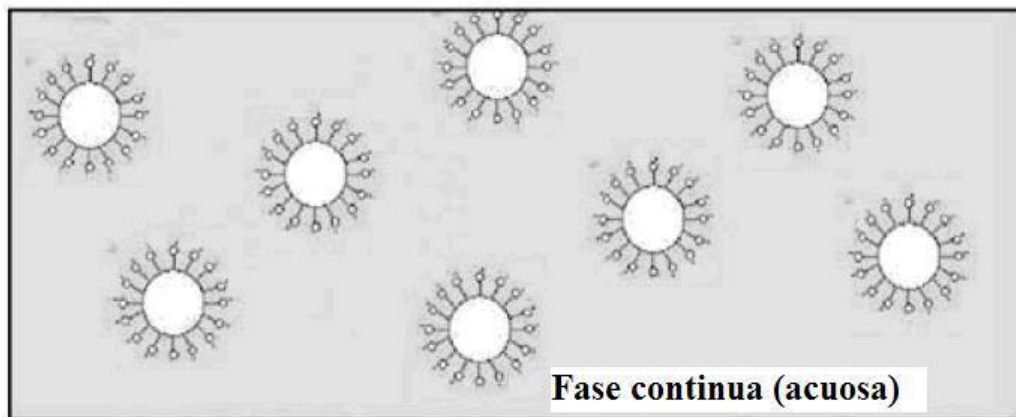


Figura 4. Representación de partículas presentes en una microemulsión (Schork et al., Adv Polym Sci, 2005).

La polimerización por microemulsión presenta varias ventajas sobre otros procesos de polimerización, dichas ventajas se mencionan a continuación (Mendizábal, 2003):

- Facilidad de control de la temperatura de reacción. Las reacciones de polimerización por radicales libres generan una gran cantidad de calor, esto es, son altamente exotérmicas. Sin embargo, el calor generado es absorbido por el agua (que es un buen conductor del calor) y transferido hacia las paredes del reactor donde se tienen chaquetas de enfriamiento.

En los casos en que esto no es suficiente, es posible controlar la temperatura mediante enfriamiento por condensación y reflujo de un disolvente que no participa en la reacción.

- La velocidad de polimerización es mucho mayor que las que se obtienen mediante los otros procesos.
- Se pueden obtener altos pesos moleculares y velocidades de reacción elevadas simultáneamente.
- El producto que se obtiene es un microlátex de baja viscosidad que puede ser manejado más fácilmente que si fuera un sólido o una solución muy viscosa.
- Puesto que el peso molecular que se obtiene es muy grande ($> 10^6$ g/mol) es posible obtener pesos moleculares menores con mucha facilidad mediante el uso de agentes de transferencia de cadena.
- Debido a que, en el caso de las microemulsiones tipo aceite en agua (o/w), el medio continuo es agua, los problemas de seguridad asociados con el disolvente y de contaminación ambiental se reducen drásticamente.

Las desventajas de la polimerización en microemulsión también se mencionan (Mendizábal, 2003):

- El polímero sólo puede obtenerse mediante la coagulación del microlátex, separación, lavado y secado.
- El polímero contiene un gran número de impurezas (emulsificante, iniciador, coemulsificante), las cuales es necesario remover.



El proceso en el que se polimeriza un solo monómero se le llama homopolimerización. La polimerización también se puede llevar a cabo mediante una mezcla de monómeros para formar un producto polimérico con distintas estructuras en la cadena de polímero. Si se polimerizan dos o más monómeros simultáneamente se le llama copolimerización (O'dian, 2004).

El planteamiento de los fenómenos que ocurren en una polimerización por microemulsión han generado distintas controversias, pero las evidencias experimentales permiten aceptar o descartar las distintas propuestas que se han hecho. Los principales fenómenos que caracterizan a una polimerización por microemulsión son:

Nucleación Homogénea

En esta etapa el iniciador se descompone para formar especies activas (radicales), las cuales reaccionan con el monómero que no ha sido emulsificado, esta reacción genera radicales de monómero o radicales oligoméricos, que al reaccionar entre sí aumentan su tamaño hasta alcanzar un tamaño crítico para poder colisionar y entrar a través de una micela (Mendizábal et al., 1998).

Nucleación Micelar

Cuando los radicales oligoméricos alcanzan un tamaño crítico, este tipo de radicales entran a gotas de microemulsión para formar partículas que aumentan de tamaño a lo largo de la reacción. Coexisten dos tipos de partículas, las partículas con cero cadenas en propagación y con una cadena en propagación, las últimas son partículas activas que participan directamente en la conversión del resto de monómero a polímero (Mendizábal et al., 1998).



Debido a que la mayor parte de monómero se encuentra en las gotas de microemulsión y/o en las partículas, es de suma importancia conocer el reparto de monómero tanto en las gotas como en las partículas. Una teoría que permite conocer la cantidad de monómero en las partículas mediante su tamaño es la teoría de Morton et al. (1954), dicha teoría es el resultado de plantear el equilibrio termodinámico (potencial químico del monómero) entre la fase acuosa, la fase orgánica y la interacción entre el polímero y el monómero.





II. Objetivos

Mediante la evidencia experimental reportada en otros trabajos (Guo et al., 1992; Capek et al., 1996; Mendizábal et al., 1998) se construyeron dos modelos cinéticos tanto de homopolimerización como de copolimerización. Los objetivos que se plantearon en este trabajo se resumen en los siguientes puntos:

- Completar el modelo de homopolimerización en microemulsión desarrollado por López (2007) incorporando la formación de radicales en la fase acuosa y describir el reparto de monómero en las partículas utilizando la teoría de Morton et al. (1954).
- Desarrollar un modelo de copolimerización sencillo, es decir que contengan pocas ecuaciones y pocos parámetros a ajustar, aunque también se pretende que este modelo tenga sentido físico.
- Corroborar que el modelo último para el caso de copolimerización es adecuado cuando se usan dos monómeros (Velasco, 2008).
- Corroborar que con el método Integro-Diferencial es posible obtener información adicional, tales como la formación de radicales con una cadena en propagación (mediante el planteamiento seudomásico) y la rapidez de reacción para los casos de homopolimerización y copolimerización.



Un objetivo secundario que se pretende lograr es que los modelos cinéticos presentados en este trabajo proporcionen información que corroboren la evidencia experimental que se ha publicado anteriormente, tales como la evolución de las partículas activas, el reparto de monómero tanto en las partículas como en las micelas y la evolución del tamaño de partícula. Además de corroborar la información experimental, se pretende reducir el número de parámetros involucrados en el modelo y que las ecuaciones planteadas tengan significado físico.



IV. Modelos cinéticos previos

El planteamiento matemático para la cinética de una reacción de homopolimerización por microemulsión es relativamente nuevo. Alrededor de la década de 1980 se comenzó a desarrollar este proceso para obtener un homopolímero. Uno de los pioneros en el modelado de este proceso fue Guo et al. (1992 a), ellos desarrollaron un modelo termodinámico, mediante el equilibrio de potenciales químicos de las especies involucradas (monómero, polímero, surfactante, cosurfactante y agua), el cual permite conocer la fracción volumétrica de dichas especies en cada fase para el sistema estireno (STY)/1-pentanol/dodecil sulfato de sodio (SDS). Las evidencias experimentales deducidas por el modelo termodinámico son:

- La evolución de la concentración de monómero en la partícula es lineal decreciente con respecto a la conversión.
- El número total de partículas aumenta de manera exponencial conforme aumenta la conversión.
- El fin del crecimiento de cadenas en las partículas poliméricas se le atribuyó a la reacción de transferencia de cadena al monómero.
- La rapidez de desorción de radicales de monómero provenientes de pequeñas partículas ocurre de manera instantánea.



Con estas evidencias experimentales se formuló un modelo cinético (Guo et al., 1992 b) que describe la evolución de la conversión hasta un 40 %, pero que al rebasar ese porcentaje de conversión, el modelo sobrepasa a los datos experimentales de conversión y del número de partículas.

Nomura et al. (1997) propusieron modelo muy similar al desarrollado por Guo et al. (1992 b), la diferencia consiste en que prácticamente todos los radicales formados en la fase acuosa entran a las micelas saturadas de monómero volviéndose partículas hidrofóbicas y la entrada y salida de radicales de las partículas es despreciable. Este modelo sobreestima los valores de conversión cuando esta rebasa el 20 %.

Morgan et al. (1997) polimerizaron hexil-metacrilato (C_6MA) con el fin de evitar efectos difusivos, debido a que la temperatura de transición vítrea (T_g) es menor que la temperatura de la reacción, con estas condiciones experimentales desarrollaron un modelo cinético que se caracteriza por suponer que la rapidez de formación de radicales es constante y que la concentración de monómero en la partícula era lineal decreciente con respecto a la conversión. Ese modelo comienza a sobreestimar los valores de conversión cuando esta alcanza un 39 % (López, 2007).

De Vries et al. (2001) realizaron el estudio cinético de polimerización con los monómeros n-butil-metacrilato (nC_4MA), ter-butil-metacrilato (tC_4MA), hexil-metacrilato (C_6MA) y estireno ($C_6H_5C_2H_3$). El modelo cinético que propusieron es básicamente el mismo que el de Morgan et al., solo que la partición de monómero en la partícula la propusieron decreciente con la conversión pero no lineal sino que el decremento es de



manera potencial. Este modelo sobrestima los valores iniciales de conversión y los subestima cuando la conversión alcanza aproximadamente el 39 %.

Mendizábal et al. (1998) trabajaron con el sistema STY/dodecil-trimetil-amonio (DTAB)/Vazo-50. El modelo cinético fue desarrollado mediante la evidencia experimental encontrada por Guo et al. y efectuando las siguientes hipótesis:

- Las pequeñas partículas poliméricas contienen solamente una cadena en propagación en cualquier tiempo (sistema 0-1).
- El monómero presente en las partículas, en las micelas y en la fase acuosa están en equilibrio porque la difusión de monómero a las partículas no es un proceso limitante.
- La distribución inicial de las micelas es monodispersa.
- Todas las partículas pueden formarse por medio de la nucleación micelar y/o homogénea.
- Se presenta un pseudo estado estacionario para la formación de radicales en la fase acuosa.
- Todas las partículas existentes son esféricas.
- El monómero de las micelas que no se han transformado en partículas y el monómero no emulsificado actúa como reserva.



Este modelo describe de manera satisfactoria la evolución de la conversión, también proporciona el tamaño de partícula, el peso molecular y el número de partículas.

Para tomar en cuenta la reducción de la rapidez de propagación a altas conversiones, proponen una dependencia exponencial del coeficiente de propagación con la conversión. Mediante la teoría de Morton (Morton et al., 1954; Gilbert, 1995) obtienen la concentración de monómero en la partícula y la cantidad de monómero que está en las micelas, que se calcula mediante un balance de materia global sobre el monómero. Ellos concluyeron que la entrada de radicales a partículas es algunos órdenes de magnitud más grande que la correspondiente a micelas y que la constante de propagación en la fase acuosa es dos veces más grande que la de polimerización en masa de estireno.

He et al. (2006) estudiaron la polimerización por microemulsión del estireno, aunque el proceso no se llevó a cabo en un reactor por lotes (batch), como en los otros casos, sino en un reactor semi-continuo, es decir que hay suministro de monómero al reactor, pero no una salida de producto. Para la construcción de este modelo supusieron las siguientes simplificaciones:

- Las partículas poliméricas son esféricas.
- Las nanopartículas poliméricas solo deben tener un radical libre (sistema 0-1).
- El monómero contenido en las partículas poliméricas está en equilibrio con el monómero que no está emulsificado.



- Se supone un pseudo estado estacionario para la formación de radicales libres en la fase acuosa.
- El volumen de partícula es igual al volumen de monómero más el volumen de polímero.
- La reactividad de los radicales es independiente de su grado de polimerización.
- El efecto de las colisiones no es considerado (encuentro entre partículas con radicales libres y micelas).

Este modelo proporciona el avance de la reacción de manera satisfactoria, describe el tamaño de partícula, el número total de radicales, la concentración de monómero en la partícula y la concentración de monómero en las micelas. Para conocer la concentración de monómero en la partícula, utiliza una correlación potencial en la cual involucra la concentración de monómero que no está emulsificado (Gilbert, 1995). Utiliza una relación de equilibrio (Sajjadi, 2003) para conocer la cantidad de monómero presente en la micela a través de la concentración de monómero no emulsificado. Debido a que analiza el efecto de la presencia del emulsificante, concluye que el aumento de emulsificante disminuye el tamaño de la partícula.

Con las propuestas y evidencias experimentales proporcionadas por diversos artículos, López-Serrano et al. (2008) mediante el tratamiento integro-diferencial de los datos experimentales (López-Serrano et al., 2004), construyeron un modelo cinético sencillo que contempla diversos fenómenos que ocurren en la homopolimerización por microemulsión con una cantidad mínima de parámetros a ajustar. Las consideraciones que supusieron son las siguientes:



- Balances diferenciales de especies con cero o una cadena en propagación (sistema 0-1), con la posibilidad de coagulación.
- Se supone pseudo estado estacionario para la formación de radicales en la fase acuosa.
- Se propone una conversión de micelas a partículas, ya que no se reporta la evolución de las micelas con respecto del tiempo.
- La concentración de monómero decrece potencialmente con respecto a la conversión.

Este modelo describe de manera satisfactoria la evolución de la conversión, aunque sobreestima el tamaño de partícula. Concluye que la generación de partículas no es lineal respecto del tiempo, solo se presenta la entrada de radicales a las micelas, la salida de radicales desde la partícula, el monómero presente en las micelas se difunde hacia las partículas activas, no se presenta coagulación entre partículas, existe una relación inversa entre el coeficiente de difusión de radicales y el tamaño de partícula y la solubilidad del monómero afecta la salida de radicales monoméricos.

En cuanto al caso de copolimerización, se han publicado pocos modelos matemáticos para la cinética de estas reacciones. Capek et al. (1996) estudiaron la influencia de los iniciadores polares y semi-polares para el sistema acrilonitrilo (AN)/butil-acrilato (BA), usando como iniciador polar el peroxi-disulfato de amonio (AP) y como iniciador semi-polar el peróxido de dibenzoilo (DBP), ellos concluyeron que la rapidez de reacción depende del tipo de iniciador, la rapidez es mayor si se usa el AP, el bajo número de radicales por partícula y la baja rapidez de la copolimerización por microemulsión es atribuida a la desorción de radicales monoméricos de las partículas poliméricas.



Sanghvi et al. (2000) estudiaron la copolimerización del sistema STY/AN/persulfato de potasio (KPS). Adaptando para el caso de copolimerización el modelo matemático desarrollado por Morgan et al., suponiendo que la rapidez de formación de radicales con una cadena en propagación era constante, propone una relación constante entre cada monómero y considera que el coeficiente de propagación de copolimerización es constante. Concluyen que la rapidez de copolimerización tiene una fuerte dependencia con la concentración inicial del iniciador, el número de partículas permanece constante a lo largo de la polimerización y su tamaño al principio se incrementa, pero después permanece constante. Este modelo cinético sobreestima los valores de conversión cuando esta llega a un valor del 60 %.

Ovando-Medina et al. (2005) estudiaron el sistema acetato de vinilo (VAc)/butilacrilato (BuA), usando KPS como iniciador y SDS como emulsificante, también utilizaron los datos experimentales reportados en el sistema estudiado por Sanghvi et al. (2000) y compararon los resultados de los dos modelos cinéticos. Al igual que en homopolimerización, en este modelo se consideran los fenómenos de nucleación micelar y nucleación homogénea con más de otras consideraciones que se hacen en el caso de copolimerización:

- El reactor esta perfectamente mezclado.
- Las partículas poliméricas contienen solo un radical (sistema 0-1).
- Las partículas se generan por nucleación micelar y homogénea.
- El monómero esta en equilibrio termodinámico con cada fase (Guo et al., 1992 a).



- El monómero que no fue iniciado en las micelas, sirve como monómero de reserva.
- El número crítico de unidades monoméricas para la precipitación de un radical de oligómero es independiente de su composición.
- El modelo terminal es válido (Mayo-Lewis).

Este modelo cinético reproduce de manera satisfactoria la conversión global, además de proporcionar también la conversión de cada monómero. Concluyen que la presencia de cada monómero influye de manera significativa en la rapidez de reacción, generando así controversia con respecto a lo dicho por Sanghvi et al. (2000).

Los distintos modelos cinéticos propuestos tanto para homopolimerización como para copolimerización presentan claras desventajas, ya sea que matemáticamente sean muy complicados, que los fenómenos supuestos para desarrollar el modelo no posean un estricto significado físico o que contengan una gran cantidad de parámetros. Otra complicación importante, es la falta de información experimental para poder construir un modelo, ya que no se puede obtener información de la evolución de radicales o de la evolución de las partículas, que de poder obtenerse de manera experimental, facilitaría tanto la comprensión de los fenómenos que ocurren como la construcción de un modelo cinético eficaz. Mediante la metodología integro-diferencial (López-Serrano et al., 2004) se puede obtener información adicional a partir de las derivadas de las medidas experimentales. En este trabajo se utilizará dicha metodología para poder conocer la evolución de partículas con una cadena en propagación, utilizando también el modelo seudomásico.



Los modelos cinéticos de homopolimerización mas recientes mencionados en este capítulo (Mendizábal et al., 1998; He et al., 2006; López-Serrano et al., 2008) se presentan en el apéndice A, también se describen algunas diferencias y similitudes con respecto a los modelos propuestos en este trabajo. Para el caso de la copolimerización solo se mostrarán los modelos publicados (Sanghvi et al., 2000; Ovando-Medina et al., 2005) y también se anexan en el apéndice A.



V. Modelos Matemáticos para Homo y Copolimerización

Los dos modelos cinéticos presentados a continuación contemplan la evolución de especies químicas que intervienen en el sistema tales como micelas, partículas en propagación y partículas apagadas (sin cadenas en propagación), apegándose a la evidencia experimental.

Modelo cinético de Homopolimerización

Este modelo esta basado en el modelo planteado por López-Serrano et al. (2008) solo que aquí además se contempla la formación de radicales en la fase acuosa y se toma en cuenta la teoría de Morton et al. (1954) para el reparto de monómero en las partículas.

Las consideraciones hechas para el planteamiento de este modelo en un reactor por lotes son las siguientes:

- Solo existen partículas con cero (N_0 , partículas no reactivas) o con una cadena en propagación (N_1 , partículas activas). A esto se le conoce como sistema 0-1.
- Se supone el pseudo estado estacionario para la formación de radicales en la fase acuosa y dichos radicales difieren en tamaño hasta alcanzar el tamaño crítico.



- Solo radicales de tamaño crítico pueden entrar tanto a las micelas llenas de monómero como en las partículas.
- Las micelas que no se transformen en partículas son una fuente de monómero (monómero de reserva).
- La geometría de las partículas es completamente esférica.
- La teoría de Morton es válida mientras haya monómero de reserva.
- El coeficiente de propagación (k_p) se mantiene constante a lo largo de toda la reacción.

Dadas las consideraciones anteriores el modelo cinético de homopolimerización es el siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M_p N_1}{M_o N_{Av}} + \frac{k_{pa} M_a (P - P_c)}{M_o} \quad (1)$$

$$\frac{dN_m}{dt} = -k_{cm} P_c N_m - k_m N_m N_1 \quad (2)$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_{di} I \quad (3)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = k_{cp} P_c (N_o - N_1) - kN_1 + k_{cm} P_c N_m - 2k_c N_1^2 \quad (4)$$

$$\frac{dN_o}{dt} = k_{cp} P_c (N_1 - N_o) + kN_1 + \frac{k_{cm} P_c N_1}{N_{Av}} + k_c (N_1^2 - N_o^2 - N_1 N_o) \quad (5)$$



$$P = \sqrt{\frac{2 f k_{dt} I + \frac{k N_1}{N_{av}} - \frac{k_{cm} N_m + k_{cp} (N_0 + N_1)}{N_{Av}} P_c}{2 k_{tw}}} \quad (6)$$

$$P_c = \frac{\frac{k_{cm} N_m + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{Av}} + k_{tw} P - \sqrt{\left(\frac{k_{cm} N_m + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{Av}} + k_{tw} P\right)^2 + 4 k_{tw} (k_{pa} M_a P_{c-1})}}{-2 k_{tw}} \quad (7)$$

Las condiciones iniciales de las ecuaciones diferenciales son:

$$t = 0 \rightarrow x = 0, \quad N_m = N_{m0}, \quad I = I_0, \quad N_1 = 0, \quad N_0 = 0$$

La ecuación (1) describe la rapidez de reacción. El primer término del lado derecho involucra la reacción entre el número de partículas activas (N_1, L^{-1}) y a la concentración de monómero en la partícula ($M_p, mol L^{-1}$), también están involucrados el coeficiente de propagación en las partículas (k_p), la concentración inicial de monómero ($M_0, mol L^{-1}$) y el número de Avogadro ($N_{av}, part mol^{-1}$). El segundo término de la ecuación contempla la reacción entre la concentración de monómero en la fase acuosa con los radicales que se forman en la fase acuosa, donde P ($mol L^{-1}$) es la suma de todas las concentraciones de los distintos tamaños de radicales formados, P_c ($mol L^{-1}$) es la concentración de radicales con tamaño crítico y k_{pa} es el coeficiente de propagación en la fase acuosa.



La ecuación (2) representa la evolución de las micelas (N_m, L^{-1}) a lo largo de la reacción. El primer término representa la colisión con los radicales de tamaño crítico $(P_c, mol L^{-1})$, donde k_{cm} es el coeficiente de rapidez con que las micelas capturan radicales de tamaño crítico. Mientras que el segundo término representa la reacción con las partículas activas (N_1, L^{-1}) y k_m es el coeficiente de rapidez de captura de partículas activas. Debido a que no se reportan datos de la evolución de las micelas, se propone la fracción de consumo (x_m) y un número inicial de micelas formadas (N_{m0}, L^{-1}) generando un cambio de variable en las ecuaciones donde está involucrada esta variable:

$$N_m = N_{m0}(1 - x_m) \quad (8)$$

La ecuación (3) solo indica la descomposición del iniciador $(I, mol L^{-1})$ donde k_{di} coeficiente de descomposición, el cual afecta directamente a las ecuaciones (6) y (7), las cuales serán descritas mas adelante.

Las ecuaciones (4) y (5) describen la evolución de partículas con cero cadenas en propagación (N_0, L^{-1}) y con una cadena en propagación (N_1, L^{-1}) . En estas ecuaciones se involucran reacciones con los radicales de tamaño crítico (P_c) y el coeficiente de rapidez de captura de estos radicales (k_{cp}) , la aportación de la reacción entre las micelas (N_m) , los radicales con tamaño crítico (P_c) , el coeficiente de rapidez (k_{cm}) descrito anteriormente y la coagulación de partículas $(k_c, L s^{-1})$.



Las ecuaciones algebraicas (6) y (7) son el resultado de suponer el pseudo estado estacionario para la evolución de estas especies químicas. Aunque existen más ecuaciones involucradas, solo se muestran las más significativas, en el apéndice B se presentan las ecuaciones para P , P_c y los demás tamaños de radicales.

Teoría de Morton

La teoría de Morton surge de realizar un balance de equilibrio termodinámico para el potencial químico, donde se contempla la interacción monómero-polímero y la interacción monómero-fase acuosa (Morton et al., 1954), mediante esta teoría se puede conocer la fracción volumétrica del polímero en la partícula (ϕ), como lo muestra la ecuación (9):

$$\ln(1 - \phi) + \chi \phi^2 + \phi + \frac{2 M_w \gamma \phi^{1/3}}{RT \rho_{mon} r_u} = 0 \quad (9)$$

donde ϕ es la fracción volumétrica de polímero, χ es el parámetro adimensional de interacción de Flory-Huggins, γ es la tensión interfacial entre el monómero y el agua ($N m^{-2}$), r_u es el radio de partícula no hinchada (m), M_w es el peso molecular del monómero ($g mol^{-1}$), ρ_m es la densidad del monómero $kg m^{-3}$, R es la constante de los gases ($J mol^{-1} K^{-1}$) y T es la temperatura (K).



La evolución del radio de partícula no hinchada (r_u) se puede conocer con respecto de la conversión realizando un balance de masa sobre una partícula y suponiendo que la partícula es esférica:

$$r_u = \left(\frac{3 M_0 x M_w}{4 \pi \rho_p N_t} \right)^{1/3} \quad (10)$$

En la ecuación (10) M_0 es la concentración de monómero cargada al reactor, M_w es la masa molecular del monómero, ρ_p es la densidad del polímero y $N_t (= N_0 + N_1)$ es el número total de partículas.

Una vez conocida la evolución del radio de partícula no hinchada y el valor de todos parámetros involucrados en la ecuación (9), se puede conocer la fracción volumétrica del polímero (ϕ). Teniendo la evolución de ϕ respecto de r_u , se puede obtener la concentración de monómero en la partícula mediante el siguiente balance de materia:

$$M_p = \frac{\rho_m}{M_w} (1 - \phi) \quad (11)$$

El sistema de ecuaciones (9) y (11) es difícil de resolver matemáticamente, ya que la ecuación (9) es una ecuación implícita para ϕ , por esta razón se pretende usar una correlación que permitiera describir la evolución de M_p de manera explícita:

$$M_p = \frac{M_s r_u}{r_m + r_u} \quad (12)$$



La ecuación (12) es conocida como “Modelo de Rapidez del Incremento de Saturación” (MRIS), donde M_s y r_m son parámetros ajustables. La evolución de la teoría de Morton y la ecuación MRIS se comparan en la figura 5:

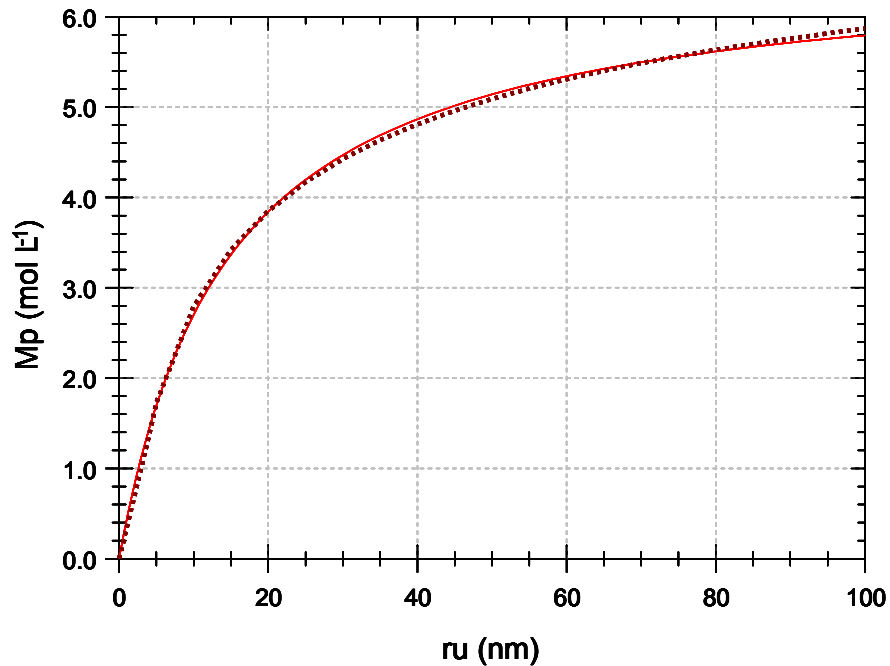


Figura 5. Evolución de la concentración de monómero en la partícula respecto del radio de partícula no hinchada. ---- Teoría de Morton, — Ec. MRIS, para estireno-poliestireno a 60°C

Los valores de los parámetros de las ecuaciones (9) y (11), para el sistema estireno-poliestireno se presentan en la tabla 1:

Tabla 1.
Valores de los parámetros de la ecuación de Morton (Morton et al, 1954)

Parámetro	Valor
χ (adim)	0.43
γ (N m ⁻¹)	0.0327
M_w (kg mol ⁻¹)	0.1040
ρ_{mon} (kg m ⁻³)	878
R (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	8.314
T (K)	333.15

Mientras que los valores de la ecuación (12), para el sistema estireno-poliestireno se encuentran en la tabla 2:

Tabla 2.
Valores de la ecuación de Modelo de Rapidez del Incremento de Saturación
(Valores ajustados en este trabajo)

Parámetro	Valor
M_s (mol L ⁻¹ nm ⁻¹)	6.3440
r_m (nm)	12.9610

Balance de materia para el monómero en las micelas

Debido a que en otros modelos cinéticos se ha propuesto que la evolución de la concentración de monómero en las partículas (M_p) decrece linealmente con la conversión, en este trabajo se pretende probar la teoría de Morton mientras haya monómero suministrado por las micelas y un balance de materia cuando el monómero de reserva se agote.

Como se ha visto en las publicaciones (Guo et al., 1992 a) la evolución del monómero en las partículas decrece a lo largo de la conversión, sin embargo se ha notado que en conversiones bajas esta concentración de monómero aumenta y luego decrece (Tauer et al., 2000). Esto se debe a que al principio de la reacción no hay partículas por lo que M_p es igual a la concentración de monómero en las micelas, en un lapso corto de tiempo comienzan a formarse las partículas donde hay monómero, también a estas partículas se les suministra monómero, el cual proviene de las micelas que no reaccionaron, en este periodo se pretende utilizar la ecuación de Morton. Al agotarse el monómero de las micelas, el monómero de

las partículas se consume y es entonces cuando se utiliza un balance de materia para obtener a M_p .

Haciendo un balance global de materia sobre el monómero, podemos involucrar la evolución el monómero que presente en distintas fases, tales como el monómero en la partícula (M_p), el monómero que se encuentra en las micelas (M_{mic}) y el monómero cargado al reactor que se transforma en polímero (xM_0):

$$M_0 = xM_0 + M_p V_p (N_1 + N_0) + M_{mic} \quad (13)$$

Debido a que se desconoce la variación de monómero en la micela, se pretende conocer tal evolución utilizando la ecuación (13), ya que los demás términos sí se conocen.

$$M_{mic} = M_0 (1 - x) - M_p V_p (N_1 + N_0) \quad (14)$$

Para obtener el volumen de partícula (L) se utilizó la siguiente ecuación:

$$V_p = \frac{M_w M_0 x}{\rho_p (N_1 + N_0)} \quad (15)$$

Utilizando la ecuación (15) el balance de materia sobre el monómero queda del siguiente modo:

$$M_{mic} = M_0 (1 - x) - \left(\frac{M_w M_0 x}{\rho_p} \right) M_p \quad (16)$$



Mientras la ecuación (16) sea mayor a cero, se utiliza la ecuación de Morton para describir el reparto de monómero en la partícula (M_p). Cuando la ecuación (16) es igual a cero, solo se despeja a M_p .

$$M_p = \frac{(1-x)\rho_p}{M_w x} \quad (17)$$

El condicional que se usa se presenta en la figura 6:

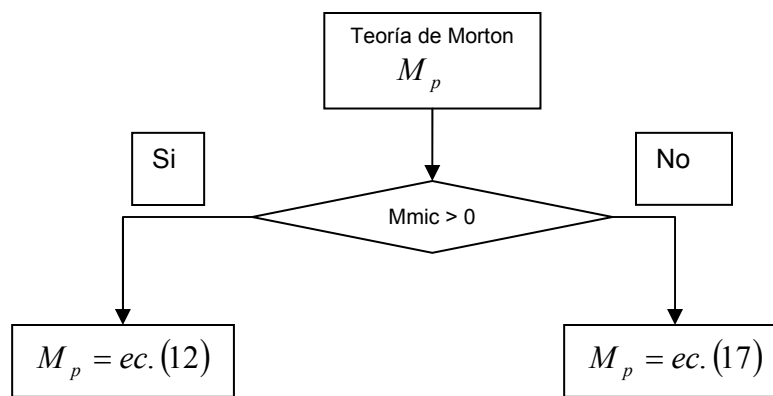


Figura 6. Condicional para conocer a M_p

El modelo presentado anteriormente muestra una seria desventaja, la diferencia de magnitud de las variables involucradas es bastante radical, por ejemplo los valores de conversión de monómero (x) y de la fracción de consumo de las micelas (x_m) varían en una escala de cero a uno, mientras que los valores de N_0 y N_1 varían de cero a aproximadamente 10^{15} partículas por litro. Por esta razón se normalizaron las variables más grandes, generando únicamente cambios de variable en las ecuaciones anteriormente planteadas. Estas nuevas variables son las siguientes:

$$A = \frac{k_p}{M_0 N_{av}} N_1 \quad y \quad B = \frac{k_p}{M_0 N_{av}} N_0$$

Donde M_0 es la concentración inicial de monómero y N_{av} es el número de Avogadro.

Con estas nuevas variables, no es tan grande la diferencia de magnitud entre las variables involucradas, lo que facilita de manera significativa la resolución numérica del sistema.

Con la definición de las nuevas variables, el modelo queda del siguiente modo:

$$\frac{dx}{dt} = M_p A + \frac{k_{pa} M_a (P - P_c)}{M_0} \quad (18)$$

$$\frac{dx_m}{dt} = (1 - x_m) \left(k_{cm} P_c + \frac{k_m M_0 N_{av} A}{k_p} \right) \quad (19)$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_{dl} I \quad (20)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_{cp} P_c (B - A) - k A + \frac{k_{cm} P_c M_0 N_{av} N_{m0} (1 - x_m)}{k_p} - \frac{2 k_c M_0 N_{av} A^2}{k_p} \quad (21)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_{cp} P_c (A - B) + k A + \frac{k_{cm} P_c A}{N_{Av}} + \frac{M_0 N_{av} k_c (A^2 - B^2 - AB)}{k_p} \quad (22)$$

$$P = \sqrt{\frac{2 f k_{dl} I + \frac{k M_0 A}{k_p} - \theta P_c}{2 k_{tw}}} \quad (23)$$

$$P_c = \frac{\theta + k_{tw} P - \sqrt{(\theta + k_{tw} P)^2 + 4 k_{tw} (k_{pa} M_a P_{c-1})}}{-2 k_{tw}} \quad (24)$$



$$r_u = \left(\frac{A_{cK} x}{A + B} \right)^{1/3} \quad (25)$$

Donde

$$\theta = \frac{k_{cm} N_{m0} (1 - x_m) + \frac{k_{cp} M_0 N_{av} (B + A)}{k_p}}{N_{Av}} \quad \text{y} \quad A_{cK} = \frac{3 M_w k_p}{4 \pi \rho_p N_{av}}$$

Las condiciones iniciales de las nuevas variables para las ecuaciones diferenciales son:

$$t = 0 \rightarrow x = 0, \quad x_m = 0, \quad I = I_0, \quad A = 0, \quad B = 0$$

Con este modelo propuesto se pretende reproducir datos experimentales de conversión, tamaño de partículas, el número de partículas con cero o una cadena en propagación. Comparando más adelante las similitudes, diferencias, ventajas y desventajas con los distintos modelos propuestos anteriormente (López, 2007; He et al., 2006; Mendizábal et al., 1998).

Modelo cinético de Copolimerización

El modelo desarrollado en este trabajo proviene de la extensión del modelo desarrollado por López-Serrano et al. (2008) para el caso de una mezcla de dos monómeros. Uno de los problemas de modelar para el caso de copolimerización es cuantificar la participación de cada monómero, sin embargo existen modelos que permiten conocer la participación con la que contribuye cada monómero con respecto de su fracción molar de alimentación.



Para el desarrollo del modelo cinético de copolimerización se hacen las siguientes suposiciones:

- Solo se contemplan dos tipos de partículas, con cero (N_{0t}, L^{-1}) o con una cadena en propagación (N_{1t}, L^{-1}) sin importar su composición.
- La evolución de la conversión global depende de N_{1t} y del coeficiente global de propagación (k_{pcop}), el cual depende de la fracción molar de los monómeros (modelo terminal).
- Se contempla la evolución de micelas (N_m).
- Las partículas son esféricas.

Debido a la enorme diferencia de los valores que hay entre las variables participantes, se propone una fracción de consumo de micelas (x_m) y que el coeficiente de propagación (k_{pcop}) depende de la composición de los monómeros.

Se definen las siguientes variables:

$$A_t = \alpha k_{pcop} N_{1t}, \quad B_t = \alpha k_{pcop} N_{0t} \quad y \quad N_m = N_{mo} (1 - x_m)$$

Donde

$$\alpha = \frac{M_{p0mez}}{M_{0mez} N_{av}}$$

M_{p0mez} es la concentración inicial de la mezcla de monómeros en la partícula, M_{0mez} es la concentración de la mezcla cargada al reactor y N_{av} es el número de Avogadro.



Con las suposiciones hechas y la definición de estas variables, el modelo cinético para copolimerización queda del siguiente modo:

$$\frac{dx_t}{dt} = (1 - x_t) A_t \quad (26)$$

$$\frac{dx_m}{dt} = (1 - x_m) \left(\rho_m + \frac{k_m}{\alpha k_{pcop}} A_t \right) \quad (27)$$

$$\frac{dA_t}{dt} = \rho (B_t - A_t) - k A_t + \alpha k_{pcop} \rho_m N_{m0} (1 - x_m) - \frac{2k_c}{\alpha k_{pcop}} A_t^2 + \frac{\alpha A_t}{k_{pcop}} k_{pcop}(t) \quad (28)$$

$$\frac{dB_t}{dt} = \rho (A_t - B_t) + k A_t + \frac{2k_c}{\alpha k_{pcop}} (A_t^2 - B_t^2 - A_t B_t) + \frac{\alpha B_t}{k_{pcop}} k_{pcop}(t) \quad (29)$$

$$\frac{df_1}{dt} = \frac{f_1 - F_1}{1 - x_t} (1 - x_t) A_t \quad (30)$$

$$k_{pcop}(t) = k_{pcop}(f_1) \frac{f_1 - F_1}{1 - x_t} (1 - x_t) A_t \quad (31)$$

Donde

$$F_1 = \frac{r_1 f_1 + f_1 (1 - f_1)}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 (1 - f_1) + r_2 (1 - f_1)^2} \quad (32)$$

$$k_{pcop}(f_1) = -\frac{k_{p11} k_{p22} (k_{p22} r_1 + k_{p11} (r_2 - 2)) r_2 - (r_1 + r_2 - 2) (2 f_1 k_{p11} r_2 + (k_{p22} r_1 - k_{p11} r_2) f_1^2)}{(f_1 k_{p22} r_1 - f_1 k_{p11} r_2)^2} \quad (33)$$

La ecuación (26) describe la rapidez global de reacción, donde x_t es la conversión global y A_t es la representación del número normalizado de partículas activas multiplicado por el coeficiente global de propagación (k_{pcop}). El término del lado derecho de la ecuación es consecuencia de suponer que la concentración de



la mezcla de monómeros en la partícula decrece linealmente con la conversión global ($M_{pm} = M_{p0mez} (1 - x_t)$).

La evolución de la fracción de consumo de micelas esta representada en la ecuación (27), donde se contempla la captura de radicales provenientes de la fase acuosa (ρ_m, s^{-1}) y el encuentro con las partículas activas ($k_m, L s^{-1}$).

Las ecuaciones (28) y (29) representan la evolución del número normalizado de partículas con cero (B_t, s^{-1}) o con una cadena en propagación (A_t, s^{-1}) multiplicado por el coeficiente global de propagación (k_{pcop}). En estas ecuaciones de involucra la entrada de los radicales de la fase acuosa a las partículas mediante el coeficiente de rapidez de entrada (ρ, s^{-1}), el aporte de la captura de los radicales de la fase acuosa hecha por las micelas mediante un coeficiente de captura (ρ_m, s^{-1}), la coagulación de las partículas ($k_c, L s^{-1}$). En ambas ecuaciones aparece la suma de un término que involucra a k_{pcop} , recordando que k_{pcop} depende de la fracción de entrada de monómero (f_1) y su evolución es tomada en cuenta.

Debido a que no se conoce una función que describa la dependencia de la fracción acumulada de alimentación (f_1) respecto del tiempo, se empleó el balance de materia de Skeist para un monómero (O dian, 2004), este balance permite conocer la evolución de f_1 con respecto a x_t . Esta dependencia permite obtener la ecuación (30), la cual describe la variación de f_1 respecto del tiempo.



La ecuación (31) la variación de k_{pcop} respecto del tiempo. El uso del modelo terminal permite conocer la dependencia de la composición que tiene el copolímero (F_1) respecto de f_1 (ec. (32)) y también la variación de k_{pcop} (ec. (33)).

En la ecuación (32) como en la (33) se emplean los cocientes de reactividad (r_1 y r_2) y se definen de la siguiente forma:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad y \quad r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}$$

donde k_{p11} y k_{p22} se considera que son los coeficientes de propagación para el caso de homopolimerización de cada monómero, mientras que k_{p12} y k_{p21} son los coeficientes de propagación para el caso de la reacción entre una cadena con composición final de monómero 1 que reacciona con el monómero 2 o una cadena de composición final de monómero 2 que reacciona con monómero 1, respectivamente.

Mediante este modelo cinético de copolimerización se pretenden reproducir datos de conversión global contra tiempo cuando se emplean acrilonitrilo (AN) y butilacrilato (BuA) como monómeros (Capek et al., 1996).



VI. Planteamiento y solución del problema

Una parte importante de este trabajo es ajustar los parámetros involucrados en los modelos matemáticos a una serie de datos recopilados de conversión contra tiempo. Desafortunadamente son pocas las variables que se pueden obtener mediante medición experimental, lo que dificulta el propósito de ajustar parámetros. Sin embargo existe un método que permite obtener información adicional a través de los datos de conversión contra tiempo, este método se conoce como “Método Integro-diferencial”.

El método integro-diferencial es la conjugación de los métodos integral y diferencial. El método integral consiste en resolver las ecuaciones que describan el comportamiento de los datos experimentales de conversión contra tiempo con un regreso, es decir integrando. El método diferencial consiste en obtener la derivada de los datos de conversión contra tiempo. A esta derivada se le conoce como rapidez, la cual es comparada con una ecuación de rapidez planteada (López-Serrano et al., 2008).

Los pasos para aplicar el método integro-diferencial a una serie de datos es el siguiente:

- Suavizado de datos: En este paso se obtiene una función continua que describe los datos experimentales.
- Obtención de la segunda medida experimental: A partir de la función continua de datos suavizados, se obtiene la derivada de los mismos.
- Uso de los datos.



Debido a que se analizan distintos casos, el uso de los datos arrojados por el método integro-diferencial varía. La manera en que se usaron estos datos se describe a continuación para cada caso.

Para homopolimerización

Recordando la ecuación (18) y suprimiendo el término que contempla la conversión en la fase acuosa, podemos inferir el comportamiento del número normalizado de partículas activas (A) de la siguiente manera:

$$\frac{dx}{dt} = M_p A \rightarrow A = \frac{\frac{dx}{dt}}{M_p} \quad (34)$$

Con el suavizado de datos de conversión contra tiempo, se obtiene el comportamiento de la rapidez de reacción $\left(\frac{dx}{dt}\right)$. La evolución de la concentración de monómero en las partículas (M_p) se puede conocer mediante los datos de conversión y de radio de partícula no hinchada (r_u), recordando las ecuaciones (12), (16), (17) y la figura 6.

Los pasos para obtener de manera inferida la medida de A son los siguientes:

- Suavizar datos experimentales de x vs t y obtener a $\frac{dx}{dt}$.
- Ajustar una ecuación a valores experimentales de r_u vs t ó x .

- Conociendo la tendencia de r_u y de x , se puede obtener la evolución de M_p por medio de la teoría de Morton y el balance sobre el monómero en las micelas. El balance permitirá conocer el momento en el que se acabe el monómero de reserva y comience a disminuir M_p con respecto a la conversión.
- Usar la ecuación (34) para conocer la evolución de A .

Con datos experimentales de x contra t y valores inferidos de A (una medida adicional), se pretende facilitar el ajuste de los parámetros que conforman el modelo cinético para el caso de homopolimerización.

Para copolimerización

Mediante la ecuación (25) y los datos obtenidos de conversión global (x_t) contra tiempo se pretende obtener la evolución de A_t de la siguiente forma:

$$\frac{d x_t}{d t} = (1 - x_t) A_t \rightarrow A_t = \frac{\frac{d x_t}{d t}}{1 - x_t} \quad (35)$$

Al igual que en homopolimerización, con el suavizado de los datos experimentales de x_t se obtiene la evolución de $\frac{d x_t}{d t}$. Los pasos para obtener a

A_t son:

- Suavizar datos de x_t contra t .
- Obtener los valores de rapidez de reacción global $\left(\frac{d x_t}{d t}\right)$.
- Utilizar la ecuación (35) para conocer a A_t .



Con la información experimental e inferida se facilita el ajuste de parámetros pertenecientes al modelo cinético desarrollado en este trabajo. Aunque en los modelos presentados hay más variables, es importante aprovechar al máximo la información experimental, por lo que se aprovecharon al máximo infiriendo más medidas que puedan ser útiles para el ajuste de los modelos presentados anteriormente.

Con datos de x , x_t , A_{inf} y de A_{tinf} el ajuste de parámetros será más confiable, generando menos incertidumbre en los parámetros y dando una reproducción aceptable de los datos experimentales. Las ecuaciones empleadas para suavizar los datos se presentan más adelante en el apéndice C.

La solución de los modelos matemáticos como del sistema de ecuaciones para suavizar y el ajuste de parámetros fueron resueltos mediante el uso del programa de computadora llamado Scientist, este programa utiliza en el método Stiff para la solución numérica de ecuaciones diferenciales.

Para el ajuste de los parámetros involucrados se usaron los valores reportados de parámetros similares como valores iniciales, como se verá más adelante, algunos parámetros fueron fijados, es decir que no fueron ajustados, otros no variaron de manera significativa con respecto a los valores publicados y algunos parámetros tuvieron un valor totalmente diferente al valor publicado.



VII. Resultados

Caso de homopolimerización

Utilizando el método integro-diferencial, se muestra el suavizado de datos de conversión contra tiempo en la figura 7 (apéndice B):

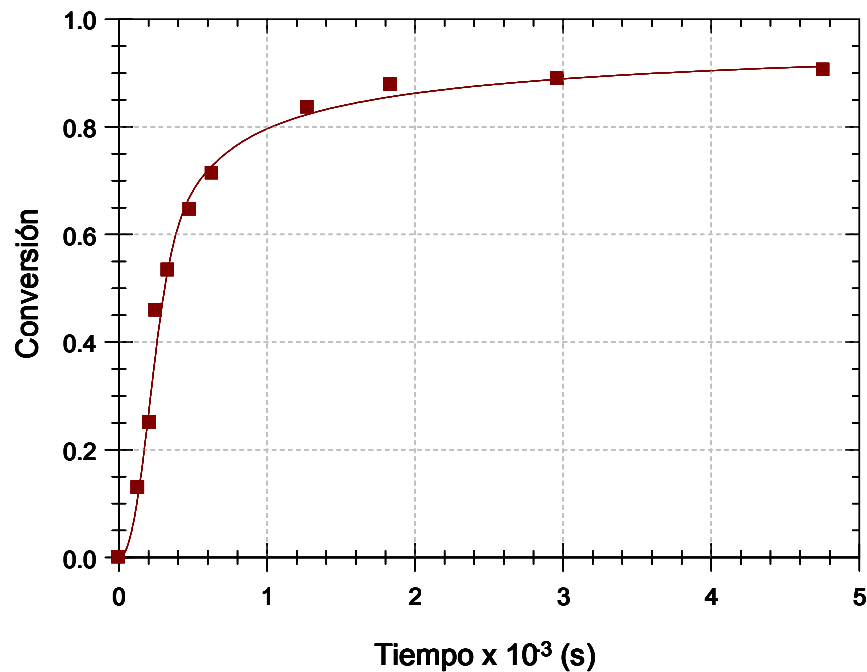


Figura 7. Comparación entre la evolución de la conversión experimental y suavizada respecto del tiempo, para estireno. ■ Datos exp. (Mendizábal et al., 1998), — Suavizado

En la figura 7 muestra un resultado satisfactorio de los datos experimentales de conversión contra tiempo presentados por Mendizábal et al. (1998), donde se sintetizó poliestireno a 60° C. Gracias al suavizado de datos se pudo obtener la rapidez de reacción, y con esta información se obtuvo la tendencia de la concentración normalizada de partículas con una cadena en propagación (A) respecto del tiempo.

Otra serie de datos experimentales que se necesitó ajustar una ecuación para poder conocer la tendencia de A fueron los datos de r_u contra x y se muestran en la figura 8:

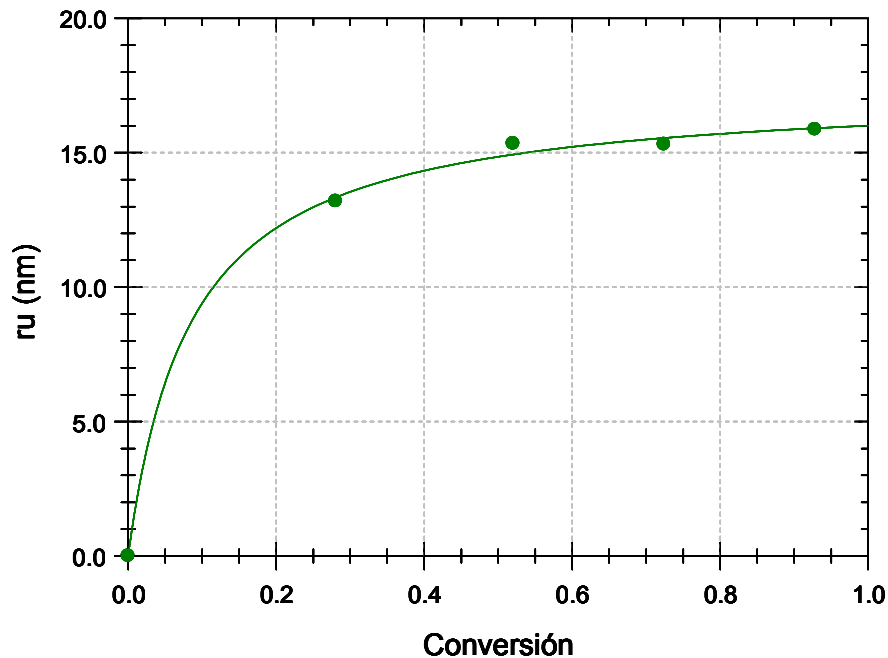


Figura 8. Comparativo entre la evolución del radio de partícula no hinchada experimental y ajustada contra conversión, para poliestireno. ● Datos exp. (Mendizábal et al., 1998), — Suavizado

Con los datos suavizados de conversión y ajustando la ecuación (C.5, apéndice C) a los datos de r_u , se puede obtener la evolución de la concentración normalizada de las partículas con una cadena en propagación. Sin embargo también se necesitó utilizar el balance de masa sobre el monómero en las micelas para poder inferir a la concentración de monómero en las partículas (M_p), de esta manera se obtuvo la figura 9:

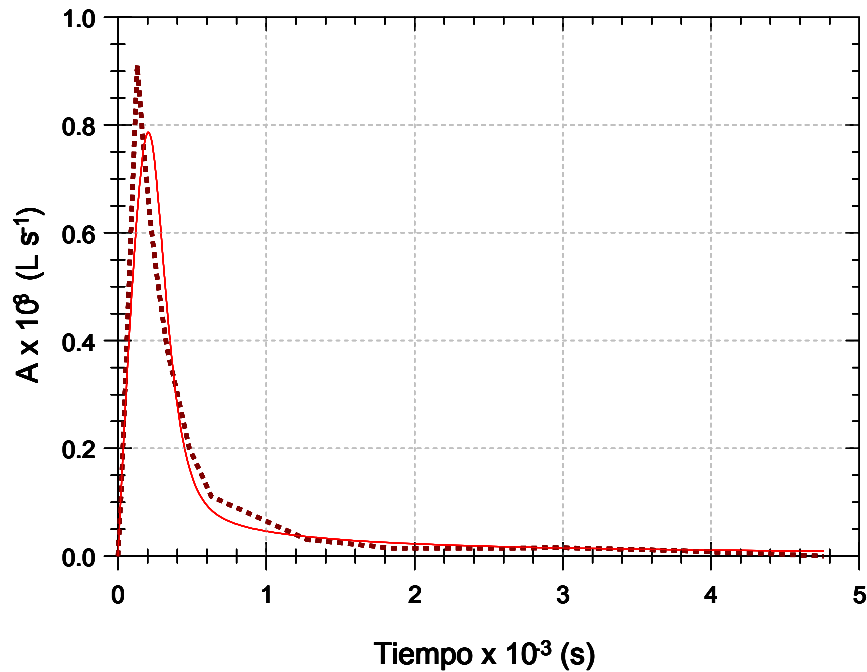


Figura 9. Comparación de la concentración normalizada inferida y obtenida del modelo de radicales con una cadena en propagación. $\cdots A$ (inferida), $— A$ (modelo)

Los datos de conversión experimentales y reproducidos por el modelo se presentan a continuación en la figura 10:

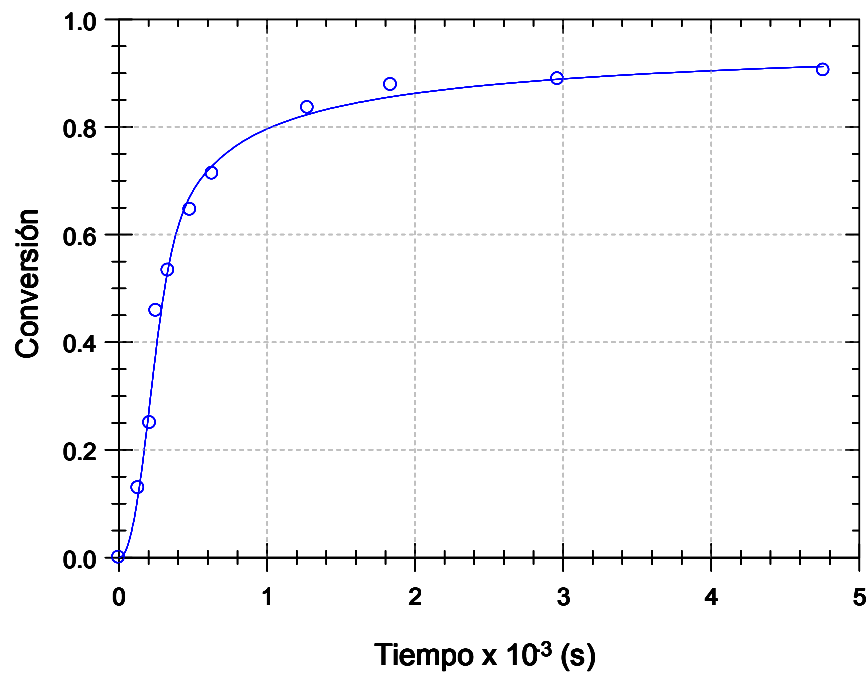


Figura 10. Comparación de la conversión experimental y obtenida del modelo de estireno respecto del tiempo. \circ Datos exp. (Mendizábal et al., 1998), $—$ Modelo

El modelo describe de manera satisfactoria los datos de conversión, además de que este modelo puede dar más información cuantitativa útil, tales como la evolución de los radicales en la fase acuosa, de las micelas y de la concentración de monómero en la partícula.

La figura 11 muestra los datos reportados y simulados del tamaño de partícula con respecto de la conversión:

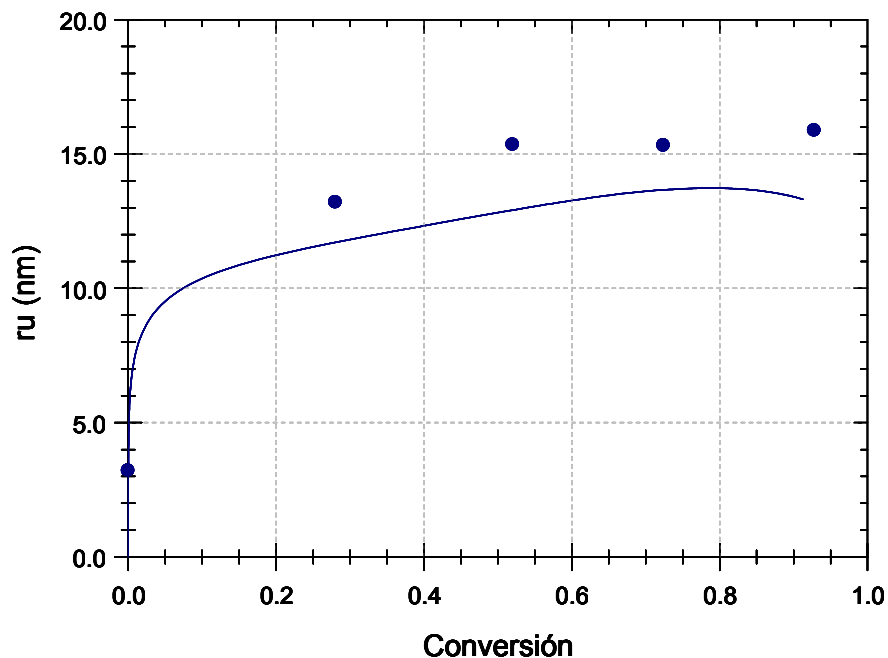


Figura 11. Comparativo del radio de partícula no hinchada experimental y obtenido del modelo respecto de la conversión. • Datos exp. (Mendizábal et al., 1998), — Modelo

Los datos simulados describen de manera aceptable la evolución del tamaño de partícula, si bien no describen de manera satisfactoria, la tendencia es muy parecida. Una explicación que puede responder a esta diferencia, es que los resultados simulados no toman en cuenta el hinchamiento de la partícula, lo que provoca que el estimado sea menor que el tamaño experimental reportado.

La evolución de la concentración de monómero en la partícula con respecto a la conversión se muestra en la figura 12:

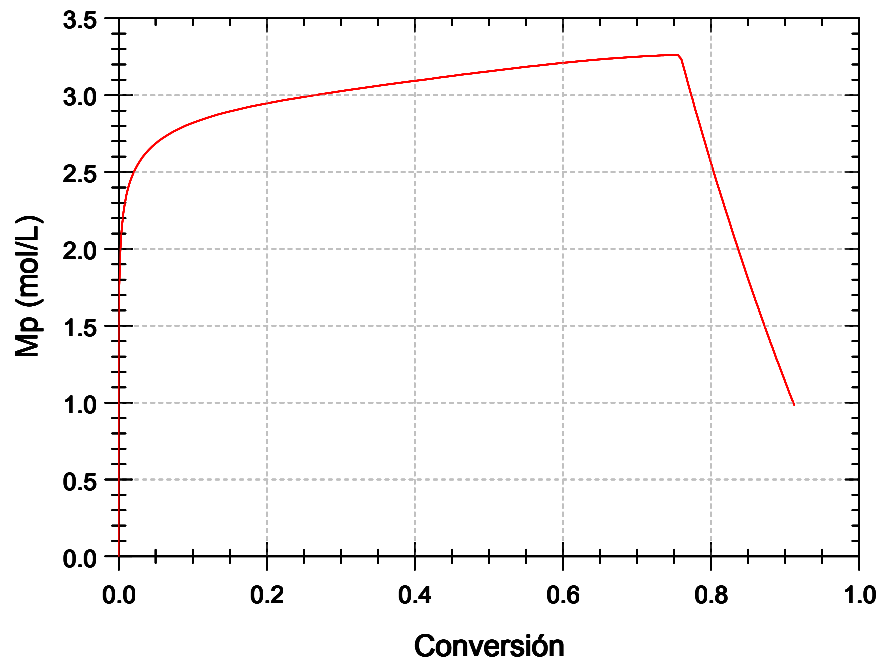


Figura 12. Evolución de la concentración de monómero en la partícula respecto de la conversión, obtenida del modelo. — M_p

Aunque esta simulación no pudo ser comparada con datos experimentales, debido a que estos no fueron reportados, la figura 12 representa una tendencia con sentido físico de la evolución de M_p . El cambio significativo de pendiente cuando la conversión tiene un valor aproximado de 0.75, se debe a que el monómero de reserva que hinchaba a las partículas se terminó (acabando la influencia de la teoría de Morton sobre M_p), lo que provocó el consumo del monómero presente en las partículas.

La evolución de la suma de los radicales (P) y de radicales con tamaño crítico (P_c) se muestran en la figura 13:

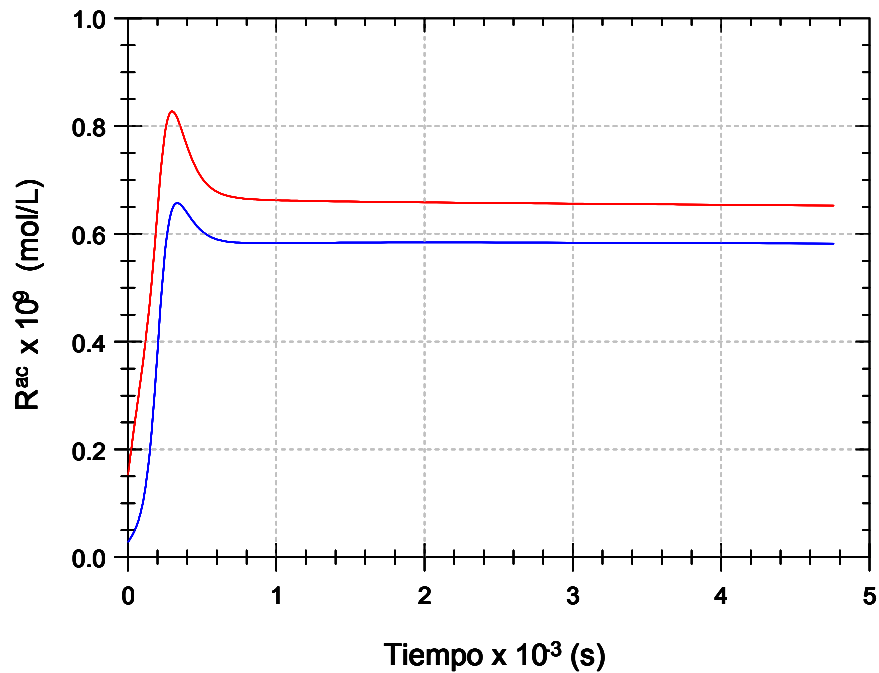


Figura 13. Evolución de la suma de todos los tamaños de radicales y de radicales con tamaño crítico en la fase acuosa, obtenidas del modelo. — P , — P_c

La figura 13 muestra que estos radicales permanecen constantes a lo largo del tiempo, esto puede deberse a que se presenta una relación de equilibrio entre los radicales que colisionan con las micelas y los radicales que salen de las partículas activas.

Los parámetros que se utilizaron para el modelo desarrollado en este trabajo tuvieron que ser ajustados, ya que los valores reportados en otros trabajos no reproducían de manera aceptable los datos experimentales de conversión ni los datos inferidos.

En la tabla 3 se muestra el valor de cada parámetro que fue ajustado para los datos experimentales (Mendizábal et al., 1998):

Tabla 3
Comparación entre los valores de los parámetros ajustados y los reportados.

Parámetro	Valor ajustado	Valor reportado	Referencia
k_m (L part ⁻¹ s ⁻¹)	6.1541×10^{-20}	1.74×10^{-20}	López, 2007
k (s ⁻¹)	1.5192×10^{-2}	2.14×10^{-3}	López, 2007
k_{cm} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	75424	2000	Mendizábal et al., 2000
k_{cp} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0	2.4×10^5	Mendizábal et al., 2000
N_{m0} (part L ⁻¹)	8.7138×10^{20}	1.0×10^{20}	López, 2007

En la tabla 4 se presentan los parámetros cuyos valores reportados en otros trabajos fueron usados sin sufrir ajuste alguno, el caso de k_p se debió a que han reportado valores muy similares en otros trabajos y los otros parámetros son de variables que no dependían de la evolución de la conversión o de las partículas, tales como la evolución del iniciador y la reacción del monómero en la fase acuosa.

Tabla 4
Valores fijados de los parámetros

Parámetro	Valor	Referencia
k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	341	Mendizábal et al., 2000; de Vries et al., 2000
k_{dl} (s ⁻¹)	6×10^{-6}	Mendizábal et al., 2000
I_0 (mol L ⁻¹)	2.7×10^{-4}	Mendizábal et al., 2000
k_{pa} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	18755	Mendizábal et al., 2000
k_{rw} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3.7×10^9	Mendizábal et al., 2000

Caso de Copolimerización

El suavizado de los datos de conversión global se muestra en la figura 14:

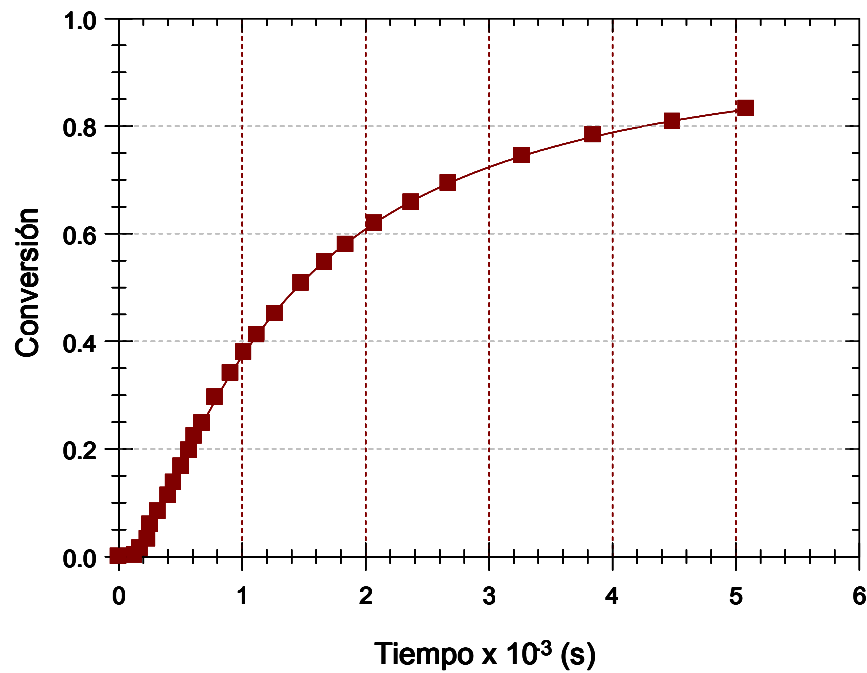


Figura 14. Evolución de la conversión global experimental y el suavizado respecto del tiempo, para el sistema AN-BuA. ■ Datos exp. (Capek et al., 1996), — Suavizado

La figura 14 muestra una representación satisfactoria de los datos de conversión global de copolímero, cabe mencionar que las mismas ecuaciones de suavizado fueron utilizadas tanto para el caso de homopolimerización como el de copolimerización. Una vez obtenido el suavizado de datos de conversión global, se obtuvo el comportamiento de la rapidez de reacción y se infirió la evolución de la concentración normalizada del total de partículas con una cadena en propagación (A_t) con respecto del tiempo.

Los valores inferidos de A_t permitieron ajustar los parámetros involucrados en el modelo cinético de copolimerización. La comparación de estas dos variables se presenta en la figura 15:

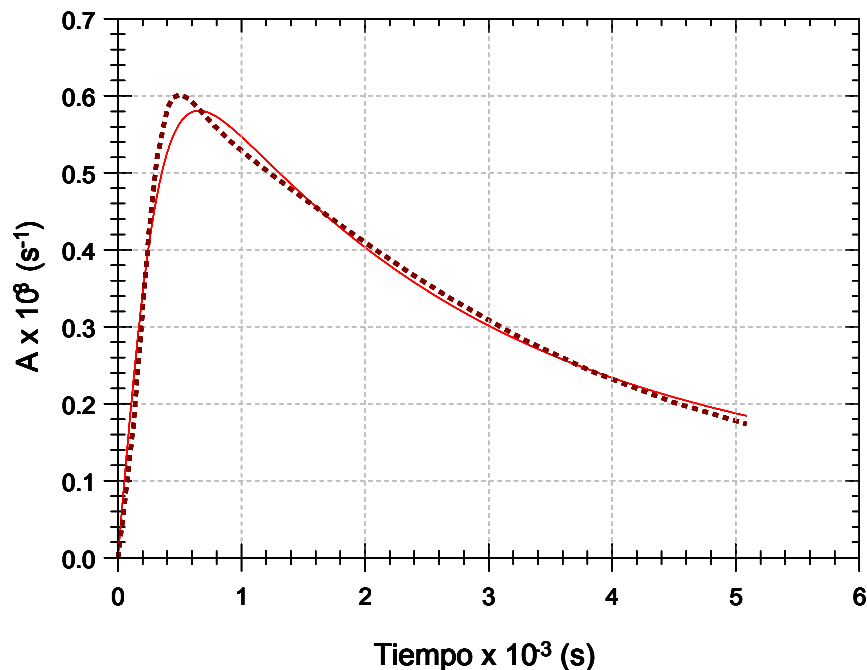


Figura 15. Comparativo entre la evolución de la concentración inferida del total de partículas activas y de la concentración obtenida del modelo respecto del tiempo, donde el coeficiente de propagación de copolimerización está involucrado. $\cdots A_t$ (inferida), $— A_t$ (modelo)

El modelo cinético reprodujo de manera excelente la evolución de esta variable, donde esta involucrado el coeficiente de propagación del sistema. La figura 16 muestra la evolución de la concentración del total de las partículas con una cadena en propagación:

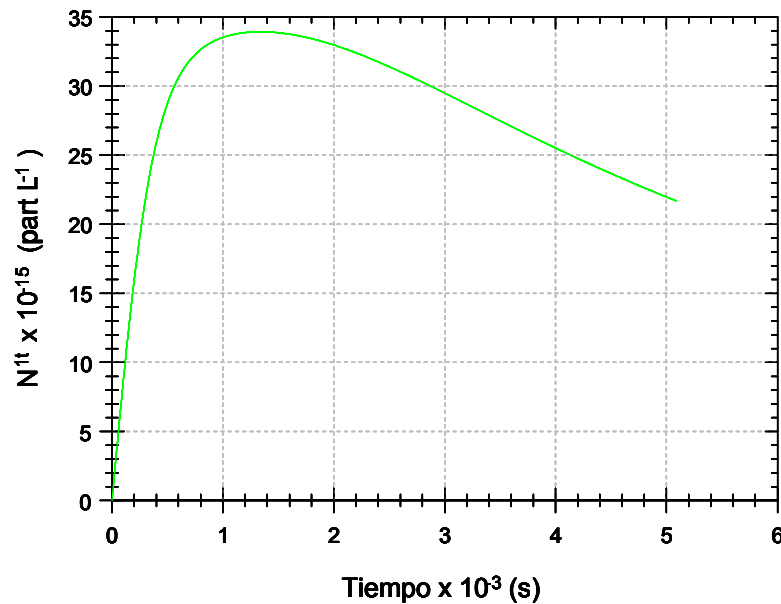


Figura 16. Evolución de la concentración total de radicales con una cadena en propagación, donde el coeficiente de propagación de copolimerización no está involucrado

Los datos de conversión global descritos por el modelo están representados en la figura 17:

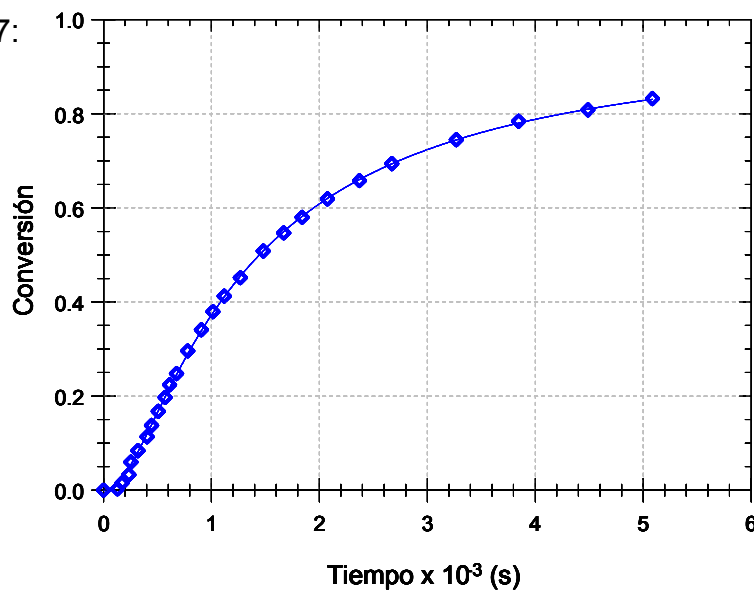


Figura 17. Comparación entre la conversión global experimental y la obtenida del modelo.
 ◇ Datos exp. (Capek et al., 1996), — Modelo

Al igual que el suavizado de datos, la reproducción de la conversión mediante el modelo es excelente, sin olvidar que para llegar a estos resultados se empleó el modelo último para conocer la aportación de cada monómero para que se lleve a cabo la síntesis del copolímero. También fue indispensable el uso del planteamiento hecho por Skeist, ya que permitió plantear de manera matemática la variación de la fracción mol acumulada de un monómero con respecto a la conversión global, y en consecuencia también permitió deducir matemáticamente la evolución del coeficiente de propagación de copolimerización.

Hay que recordar que la variación de la fracción mol de alimentación para el acrilonitrilo (f_1) proviene del planteamiento hecho por Skeist (Odián, 2004), donde también se utilizó el modelo último. La evolución de la fracción mol de alimentación con respecto a la conversión global se representa en la figura 18:

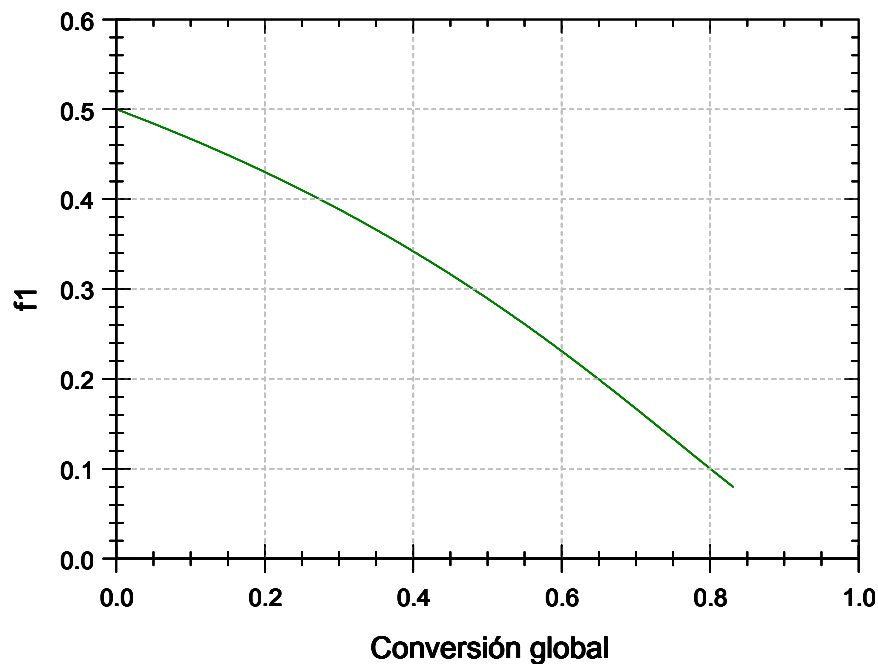


Figura 18. Comportamiento de la fracción mol de AN respecto de la conversión global.

— f_1 vs x_t

Utilizando la definición de la fracción mol de alimentación, se pueden obtener la conversión de cada monómero:

$$f_1 = \frac{M_{01}(1-x_1)}{(M_{01} + M_{02})(1-x_t)} \quad (36)$$

$$f_2 = 1 - f_1 = \frac{M_{02}(1-x_2)}{(M_{01} + M_{02})(1-x_t)} \quad (37)$$

definiendo a f_{01} de la siguiente manera:

$$f_{01} = \frac{M_{01}}{M_{01} + M_{02}} \quad (38)$$

Despejando tanto a x_1 como a x_2 de las ecuaciones (36), (37) y (38), las conversiones quedan definidas de la siguiente manera:

$$x_1 = 1 - (1-x_t) \frac{f_1}{f_{01}} \quad (39)$$

$$x_2 = 1 - (1-x_t) \frac{1-f_1}{1-f_{01}} \quad (40)$$



La representación gráfica de la conversión de cada monómero se muestra en la figura 19.

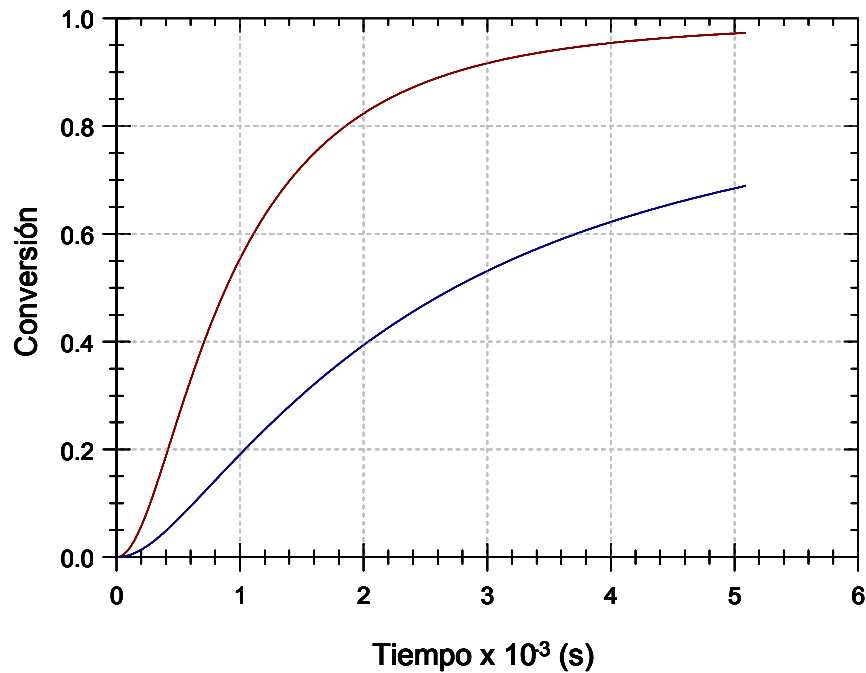


Figura 19. Evolución de la conversión de cada monómero respecto del tiempo.
— x de AN, — x de BuA

Una manera de obtener el radio de partícula es planteando un balance de masa sobre una partícula, suponiendo también que la geometría de la partícula es esférica se obtiene la siguiente ecuación:

$$r_u = \left(\frac{\alpha_K k_{pcop}}{A_t + B_t} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (41)$$

Donde

$$\alpha_K = \frac{3(M_{01} M_{w1} x_1 + M_{02} M_{w2} x_2) M_{p0mez}}{4\pi \rho_{cop} N_{av} (M_{01} + M_{02})}$$

La comparación entre el tamaño de partícula experimental y el obtenido por la ecuación (41) esta representada en la figura 20:

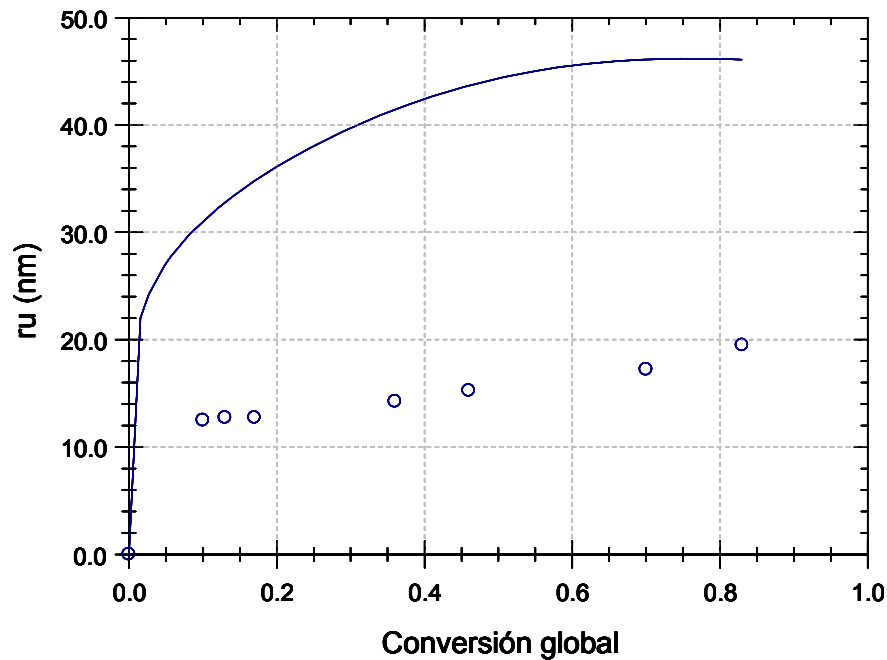


Figura 20. Evolución del radio de partícula no hinchada experimental y descrito por la ec. (41) respecto de la conversión. \circ Datos exp. (Capek et al., 1996), — Ec. (41)

La figura 20 muestra claramente que la ecuación planteada para obtener el tamaño de partícula (ec. (41)) sobreestima el valor experimental. Esta sobreestimación puede ser originada por la falta de una variable, ya que el valor simulado es aproximadamente cuatro veces mayor que el experimental, aunque la tendencia es muy similar.

Debido a que el modelo de copolimerización presentado en este trabajo es muy distinto a los publicados, no hay manera de comparar el valor de los parámetros. En la tabla 5 se muestran los valores utilizados (Capek et al., 1996).

Tabla 5.
Parámetros reportados y utilizados en el modelo (Capek et al., 1996)

Parámetro	Valor
k_{p11} (L mol ⁻¹ s ⁻¹ , de AN)	5000
k_{p22} (L mol ⁻¹ s ⁻¹ de BuA)	1360
ρ_{cop} (g L ⁻¹)	1450
M_{01} (mol L ⁻¹)	0.5522
M_{02} (mol L ⁻¹)	0.5522
M_{p0mez} (mol L ⁻¹)	5.8000
M_{wAN} (g mol ⁻¹)	53.1000
M_{wBuA} (g mol ⁻¹)	128
r_1 (adimensional)	1.08
r_2 (adimensional)	0.816

El valor de los parámetros ajustados para este caso se encuentran en la tabla 6:

Tabla 6.
Parámetros ajustados a datos experimentales (Capek et al., 1996)

Parámetro	Valor
ρ_m (s ⁻¹)	2.1917 x 10 ⁻⁵
k_m (L part ⁻¹ s ⁻¹)	1.0529 x 10 ⁻¹⁹
ρ (s ⁻¹)	0
k (s ⁻¹)	2.9493 x 10 ⁻⁴
k_c (L part ⁻¹ s ⁻¹)	0

VIII. Conclusiones

Los modelos cinéticos de homopolimerización y copolimerización desarrollados en este trabajo cumplieron el propósito de reproducir los datos experimentales de conversión y la evolución de las partículas, esto se debe a la posibilidad que ofrece el método integro-diferencial de inferir información a partir de las derivadas de los datos experimentales.

El modelo propuesto por López-Serrano et al. (2008) es matemáticamente mas sencillo y práctico que otros modelos, en cuanto a la cantidad de ecuaciones y de parámetros se refiere. A pesar de ser un modelo sencillo, tiene sustento físico, es decir que fue desarrollado en base a la evidencia experimental recopilada en otros trabajos, aunque recurrió a utilizar un parámetro empírico ajustable. No hubo problemas significativos al ampliar dicho modelo para contemplar la formación de radicales en la fase acuosa (en homopolimerización) o usarlo para el caso de copolimerización.

El objetivo en este trabajo de utilizar ecuaciones con sentido físico, se cumplió de manera exitosa, ya que en el caso de homopolimerización, solo se usó una ecuación empírica ajustable a la teoría de Morton, por la dificultad matemática de resolverla. El modelo puede dar información útil a lo largo de la síntesis de un homopolímero, por ejemplo la evolución de la concentración de monómero en la partícula o el momento en que se acaba el monómero de reserva.



Una diferencia significativa entre el modelo de Mendizábal et al. (1998) y el de He et al. (2006), con respecto al modelo presentado en este trabajo, es que ambos proponen que todos los tamaños de radicales formados en la fase acuosa pueden entrar a las micelas, mientras que en el modelo desarrollado en este trabajo se supuso que solo entran radicales con tamaño crítico a las micelas.

Otra diferencia importante es que Mendizábal et al. (1998) utiliza la teoría de Morton en todo momento, es decir que la concentración de monómero en la partícula no llega a decrecer respecto de la conversión. He et al. (2006) utiliza una correlación para conocer la concentración de monómero en la partícula con respecto a la concentración de monómero en la fase acuosa.

Mendizábal et al. (1998) calculan la cantidad de monómero presente en las micelas mediante un balance de materia, donde involucra la variación de la concentración de monómero alimentado al reactor, la variación de la concentración de monómero en la fase acuosa y la concentración de monómero en la partícula mediante Morton. Mientras que He et al. (2006) proponen una relación de equilibrio físico entre el monómero en la fase acuosa y el presente en las micelas mediante una constante de equilibrio.

Para el caso de copolimerización, los modelos mencionados difieren mucho del presentado en este trabajo, sin embargo el modelo desarrollado aquí es mas práctico y sencillo que el propuesto por Ovando-Medina et al. (2005), pero mas completo que el propuesto por Sanghvi et al. (2000).



La evidencia experimental publicada por Capek et al. (1996) dice que se llega a presentar la coagulación entre partículas, el modelo de copolimerización presentado no obtiene un valor numérico significativo para el coeficiente de rapidez de coagulación. Velasco (2008) concluye que el modelo último es el más adecuado para el caso de un copolímero, lo cual también se concluye en este trabajo.



IX. Trabajo futuro

El trabajo futuro para este trabajo consiste en utilizar el modelo cinético de homopolimerización para la síntesis de otros polímeros, distintas condiciones de temperatura, diferentes tipos y concentraciones de iniciadores y contemplar la influencia de la composición sobre el coeficiente de propagación en la partícula, ya que en este trabajo se consideró como constante.

En el caso de copolimerización consiste en usar la teoría de Morton, una regla de mezclado (utilizando la fracción mol de alimentación y el modelo último) y un balance de materia sobre el monómero para describir el reparto de monómero en la partícula.

Ambos modelos cinéticos consideran que la reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes (reactor batch), pero en este tipo de reactores se obtienen conversiones bajas. Como ya se han realizado reacciones semicontinuas, los modelos cinéticos serán extendidos para reacciones semicontinuas.



Referencias bibliográficas

[1] Capek Y., Juranicova V., (1996). On Kinetics of Microemulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Acrylonitrile. *J. Polym. Sci.*, **34**, pp 575-585.

[2] de Vries R., Co C., Kaler E. (2001). Microemulsion Polymerization. 2. Influence of Partitioning, Termination and Diffusion Limitations on Polymerization Kinetic. *Macromolecules*, **34**, pp 3233-3244.

[3] Gilbert R. (1995). *Emulsion Polymerization, a Mechanistic Approach*. Academic Press Limited , WBC Book Manufacturers Limited, London.

[4] Guo J., Sudol E., Van der Hoff J., El-Aasser M. (1992). Partitioning Behavior and Thermodynamic Model for Styrene O/W Microemulsion. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. Ed.*, **30**, pp 703-712.

[5] He G., Pan Q., Rempel G. (2006). Differential Microemulsion Polymerization of Styrene: A Mathematical Kinetic Model. *J. App. Polym. Sci. Part A. Polym.* **105**, pp 2129-2137.

[6] López E., “Modelado matemático de la Polimerización en Microemulsión utilizando medidas experimentales y sus derivadas”. Tesis, F. Q., UNAM. 2007. [7] López-Serrano F., Puig J., Álvarez J. (2004). Integrodifferential Approach to the Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios. *Ind. Eng. Chem.*, **43**, pp 7361-7372.



- [8] López-Serrano F., López J., Mendizábal E., Puig J., Álvarez J. (2008). Modeling Assessment of Microemulsion Polymerization. *Ind. Eng. Chem.*, **47**, pp 8161-8171.
- [9] López-Serrano F., López J., Mendizábal E., Puig J., Álvarez J. (2008). Microemulsion Polymerization Based on the Experimental Conversion Trend and its Derivative. *Macromol. Symp.*, **271**, pp 94-98.
- [10] López-Serrano F., López J., Puig J., Álvarez J. (2008). Microemulsion Polymerization: Building a Model Using the Experimental Conversion and its Derivative. *Rev. Mex. de Ing. Química*, **7**, pp 79-87.
- [11] Mendizábal E., Flores E., López-Serrano F. (1998). On the Modeling of Microemulsion Polymerization. *Eur. Polym. J.*, **34** (3/4), pp 411-420.
- [12] Morgan J., Lusvardi K., Kaler E., El-Aasser M. (1997). Kinetics and Mechanism of Microemulsion Polymerization of Hexyl Methacrylate. *Macromolecules*, **30**, pp 1897-1905.
- [13] Morton M., Kaizerman S., Altier M. (1954). Swellin of Latex Particles. *J. Colloid Interface Sci.*, **9**, pp 300-312.
- [14] Odian G. (2004). *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons (ed), 4a edn, Academic Press, New York, pp 467-468 y 513-515.
- [15] Ovando-Medina V., Mendizábal E., Peralta R. (2005). Kinetics modelling of microemulsion copolymerization. *Polymer Bulletin*, **54**, pp 129-140.



- [16] Sanghvi P., Patel A., Gopalkrishnan K. (2000). Reactivity Ratios and Sequence Distribution of Styrene-Acrylonitrile Copolymers Synthesized in Microemulsion Medium. *Eur. Polym. J.*, **36**, pp 2275-2288.
- [17] Sanghvi P., Pokhriyal N., Hassan P., Devi S. (2000). Kinetics and mechanism of styrene-acrylonitrile copolymerization in micro-emulsion. *Polymer International*, **49**, pp 1417-1425.
- [18] Schork F., Luo Y., Smulders W., Russum J., Butté A., Fontenot K. (2005). Miniemulsion Polymerization. *Adv Polym. Sci.*, **175**, 129-255.
- [19] Shi Y., Wu Y., Hao J., (2005). Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile with n-Butanol as the Cosurfactant. *Colloid & Surfaces*, **262**, pp 191-205.
- [20] Tauer K., Kaspar H., Hassan P., Antonietti M. (2000). Equilibrium swelling of colloidal polymeric particles with water-insoluble organic solvents. *Colloid Polym. Sci.*, **278**, pp 814-820.
- [21] Velasco J., "Evaluación de cocientes de reactividad mediante el Método Integro-Diferencial". Tesis, F. Q., UNAM. 2008.



Apéndice A

En este apéndice se muestran los modelos publicados y utilizados para el desarrollo en este trabajo del modelo cinético de homopolimerización:

Mendizábal et al. (1998)

$$\frac{d x}{d t} = \frac{k_p M N_1 + k_{pa} M_a P}{M_0 N_{av}} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d N_1}{d t} = k_{cm} P(N_0 - N_1) - k_d N_1 + \psi \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{d N_0}{d t} = -k_{cm} P N_0 + (k_d + k_{cm} P) N_1 + \psi_0 \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{d N_c}{d t} = k_{cp} P N_0 + (k_{tm} M - k_d) N_1 + \psi + \psi_0 \quad (\text{A.4})$$

$$-\frac{d N_d}{d t} = \rho_m N_d \quad (\text{A.5})$$

$$-\frac{d I}{d t} = 2 f k_1 I \quad (\text{A.6})$$

$$\ln(1 - \phi) + \chi \phi^2 + \phi - \ln\left(\frac{M_a}{M_a^*}\right) = \frac{2 \gamma}{\rho_m M_w R T r} \quad (\text{A.7})$$

$$M = M_0 (1 - x) - M_a - M_d \quad (\text{A.8})$$

$$P = \frac{\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{Av}} - \sqrt{\left(\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{Av}}\right)^2 + 8 k_{ta} \left(\frac{k_d N_1}{N_{av}} + 2 f k_1 I - k_{pa} M_a P_c\right)}}{4 k_{ta}} \quad (\text{A.9})$$



Donde:

I y k_1 son la concentración y la constante de rapidez de descomposición del iniciador.

$N (= N_0 + N_1)$ es la concentración en número total de partículas, siendo N_0 y N_1 la concentración de partículas con cero y una cadena en propagación, respectivamente.

P es la suma de las concentraciones de radicales en la fase acuosa.

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

N_d es la concentración de micelas.

N_c es la concentración de cadenas poliméricas.

x es el avance de la reacción.

ψ_0 es la velocidad de generación de partículas inactivas.

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

k_{cm} y k_{cp} son los coeficientes de rapidez aparentes de captura de radicales por las micelas y las partículas, respectivamente.

k_{pa} y k_p son los coeficientes de rapidez de propagación en la fase acuosa y en las partículas, respectivamente.

k_d es el coeficiente de rapidez de desorción de radicales monoméricos de las partículas.

k_{im} es el coeficiente de rapidez para reacciones de transferencia de cadena a monómero.



k_{ta} es el coeficiente de rapidez de terminación en la fase acuosa.

M_0 es la concentración inicial del monómero.

N_{av} es el número de Avogadro.

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

χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins.

γ es la tensión interfacial entre las partículas y la fase acuosa.

ρ es la densidad molar del monómero.

R es la constante de los gases ideales.

r es el radio de la partícula.

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

T es la temperatura en unidades absolutas.

f es el factor de eficiencia del iniciador.

He et al. (2006)

$$x = \frac{\frac{1}{V_w} \int_0^1 M_{cargado} dt - [M]_s}{\frac{1}{V_w} \int_0^1 M_{cargado} dt} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{d[M]_s}{dt} = -k_p [M]_p N_1 - k_{pw} [M]_w [R^*]_w + \frac{M_{cargado}}{V_w} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -k_{cp} [R^*]_w N_0 + (k_{des} + k_{cp} [R^*]_w) N_1 \quad (\text{A.12})$$



$$\frac{dN}{dt} = k_{pw} [R_{c-1}^*]_w [M]_w + k_{cm} [R^*]_w N_d \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{(k_p [M]_p N_1 + k_{pw} [R_{c-1}^*]_w [M]_w)}{\rho_p \phi_p} \quad (\text{A.14})$$

$$-\frac{dI}{dt} = 2f k_1 I \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{[M]_w}{[M]_w^*} = \left(\frac{[M]_p}{[M]_p^*} \right)^a \quad (\text{A.16})$$

$$(1-x) \int_0^t M_{cargado} dt = [M]_p V_p + [M]_w V_w + M_{mic} \quad (\text{A.17})$$

$$M_{mic} = N_d K_{eq} [M]_w V_w \quad (\text{A.18})$$

$$N_d = \frac{[S]_{total} - [S]_{CMC}}{N_{agr}} - \frac{A_p}{S_a N_A V_w N_{agr}} \quad (\text{A.19})$$

$$A_p = (36 \pi N_A V_w N)^{\frac{1}{3}} V_p^{\frac{2}{3}} \quad (\text{A.20})$$

$$[R^*]_w = \frac{-k_{cp} N - k_{cm} N_d - \sqrt{(k_{cp} N + k_{cm} N_d)^2 + 4k_{tw} (2f k_1 I + k_{des} N_1)}}{2k_{tw}} \quad (\text{A.21})$$

Donde:

I y k_1 son la concentración y la constante de rapidez de descomposición del iniciador.

$N (= N_0 + N_1)$ es la concentración en número total de partículas, siendo N_0 y N_1 las concentraciones de partículas con cero y una cadena en propagación, respectivamente.



$[R^*]_w$ es la suma de las concentraciones de radicales en la fase acuosa.

$[R_{c-1}^*]_w$ es la suma de las concentración de radicales en la fase acuosa sin involucrar a la concentración de radicales con tamaño crítico.

N_d es la concentración de micelas.

$M_{cargado}$ es la cantidad de monómero alimentada al reactor por unidad de tiempo (mol s^{-1}).

$[M]_s$ es la concentración de monómero en el reactor.

x es el avance de la reacción.

$[M]_w$, $[M]_p$ y M_{mic} son las concentraciones de monómero en la fase acuosa, en las partículas y en las micelas, respectivamente.

V_w y V_p son el volumen de la fase acuosa y de una partícula, respectivamente.

ϕ_p es la fracción en volumen del polímero en la partícula.

ρ_p es la densidad del polímero.

k_{cm} y k_{cp} son los coeficientes de rapidez aparentes de captura de radicales por las micelas y las partículas poliméricas, respectivamente.

k_{pw} y k_p son los coeficientes de rapidez de propagación en la fase acuosa y en las partículas, respectivamente.

k_{des} es el coeficiente de rapidez de desorción de radicales monoméricos de las partículas.

k_{tw} es el coeficiente de rapidez de terminación en la fase acuosa.



$[M]_w^*$ y $[M]_p^*$ son las concentraciones de saturación en la fase acuosa y en la partícula, respectivamente

a es un parámetro adimensional ajustable.

K_{eq} es una relación de equilibrio entre el monómero presente en la fase acuosa y el que está en las micelas.

A_p es la superficie generada por las partículas poliméricas.

$[S]_{total}$ y $[S]_{CMC}$ son las concentraciones de surfactante utilizado en el experimento y el necesario para presentarse la concentración micelar crítica, respectivamente.

N_{agr} es la cantidad promedio de docecil-sulfato de sodio presente en una micela.

S_a es el área cubierta por una monocapa de partículas de surfactante.

N_A es el número de Avogadro.

López-Serrano et al. (2008)

$$\frac{dx}{dt} = (1 - x)^b A \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{dx_m}{dt} = (1 - x_m) \left(\rho_m + \frac{k_m M_0 N_{av} A}{k_p C_{p0}} \right) \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{dA}{dt} = \rho(B - A) - k A + \frac{\rho_m M_0 N_{av} N_{m0} (1 - x_m)}{k_p C_{p0}} - \frac{2k_c M_0 N_{av} A^2}{k_p C_{p0}} \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{dB}{dt} = \rho(A - B) + k A + \frac{M_0 N_{av} k_c (A^2 - B^2 - AB)}{k_p C_{p0}} \quad (\text{A.25})$$

$$A = \frac{k_p C_{p0}}{M_0 N_{av}} N_1 \quad y \quad B = \frac{k_p C_{p0}}{M_0 N_{av}} N_0$$



Donde:

x es el avance de reacción.

x_m es la conversión de micelas.

B y A representan a las concentraciones normalizadas de partículas con cero o con una cadena en propagación, respectivamente.

N_0 y N_1 son las concentraciones de partículas con cero y una cadena en propagación, respectivamente.

M_0 y C_{p0} son las concentraciones iniciales de monómero en el reactor y en la partícula, respectivamente.

k_p es el coeficiente de propagación en la partícula.

ρ_m y ρ son los coeficientes de entrada de radicales en las micelas y en las partículas, respectivamente.

k_m es el coeficiente de rapidez de reparto de monómero y surfactante de micelas hacia la partícula.

k_c es el coeficiente de rapidez de coagulación entre partículas.

N_{av} es el número de Avogadro.

Los modelos cinéticos de copolimerización publicados se presentan a continuación:

Sanghvi et al. (2000)

$$\frac{df}{dt} = (1-f)\sqrt{-2A \ln(1-f)} \quad (\text{A.26})$$



$$A = \frac{k_p C_0 \rho_0}{M_0} \quad (\text{A.27})$$

$$\rho_0 = 2k_d f' [I] \quad (\text{A.28})$$

$$k_p = \left[\frac{k_{22}}{r_2} + \frac{r_1}{k_{11}} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \right] \left[\left(r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \right) f_1 + \left(r_2 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) f_2 \right] \quad (\text{A.29})$$

Donde:

f es el avance global de reacción.

k_p es el coeficiente de propagación de copolimerización.

$[M_1]$ y $[M_2]$ son la concentración del monómero uno y el monómero dos.

r_1 y r_2 son los cocientes de reactividad, los cuales están involucrados en el modelo último.

f_1 y f_2 son las fracciones mol de alimentación de cada monómero.

$[I]$ y k_d son la concentración de iniciador (en este modelo se considera constante)

y la constante de rapidez de descomposición del iniciador, respectivamente.

f' es la eficiencia con la que se forman radicales del iniciador.

M_0 y C_0 son las concentraciones de la mezcla de monómeros alimentado al reactor y en la partícula, respectivamente.

Ovando-Medina et al. (2005)

$$\frac{d x_A}{d t} = \frac{\left(\frac{1}{1 + \alpha} \right) (k_{pAA} M_{Ap} + k_{pAB} M_{Bp}) N_1 / N_{av} + (k_{pwAA} P_A + k_{pwBA} P_B) M_{Aw}}{M_{A0}} \quad (\text{A.30})$$

$$\frac{d x_B}{d t} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) (k_{pBB} M_{Bp} + k_{pBA} M_{Ap}) N_1 / N_{av} + (k_{pwBB} P_B + k_{pwAB} P_A) M_{Bw}}{M_{B0}} \quad (\text{A.31})$$



$$\frac{d N_1}{d t} = (k_{dA} + k_{dB})N_1 + (N_0 - N_1)(k_{pA} P_A + k_{pB} P_A) + \frac{d N_H}{d t} + \frac{d N_m}{d t} \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{d N_H}{d t} = (k_{pwAA} M_{Aw} + k_{pwAB} M_{Bw})P_{cA} + (k_{pwBB} M_{Bw} + k_{pwBA} M_{Bw})P_{cB} \quad (\text{A.33})$$

$$\frac{d N_m}{d t} = (k_{cmA} P_A + k_{cmB} P_B)N_d \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{d N}{d t} = \frac{d N_H}{d t} + \frac{d N_m}{d t} \quad (\text{A.35})$$

$$\frac{d P_{1i}}{d t} = 2k_I f I + \left(k_{di} \frac{N_1}{N_{av}} \right) - \left(\frac{k_{cmi} N_d + k_{cpi} N}{N_{av}} + k_{pii} M_{iw} + k_{pij} M_{jw} + 2k_{twii} P_i + k_{twij} P_j \right) P_{1i} \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{d P_{ni}}{d t} = k_{pwii} M_{iw} P_{n-1i} + k_{pwji} M_{iw} P_{n-1j} - \left(\frac{k_{cmi} N_d + k_{cpi} N}{N_{av}} + k_{pii} M_{iw} + k_{pij} M_{jw} + 2k_{twii} P_i + k_{twij} P_j \right) P_{ni} \quad (\text{A.37})$$

Donde $2 \leq n \leq c$

$$\frac{d I}{d t} = -k_I I \quad (\text{A.38})$$

$$N = N_1 + N_0 \quad (\text{A.39})$$

$$\alpha = \frac{N_{1B}}{N_{1A}} = \frac{k_{pAB} M_{Bp}}{k_{pBA} M_{Ap}} \quad (\text{A.40})$$

Donde:

x_A y x_B son la conversión del monómero A y el monómero B, respectivamente.

N , N_0 y N_1 son la concentración en número total de partículas, concentraciones de partículas con cero y una cadena en propagación, respectivamente.

N_H y N_m son las concentraciones de partículas generadas por la nucleación homogénea y partículas generadas por la nucleación micelar, respectivamente.



P_{1i} y P_{ni} son las concentraciones de radicales en la fase acuosa con tamaño uno y tamaño n hasta llegar al tamaño crítico c , respectivamente.

P_i y P_j son la suma de las concentraciones de todos los tamaños de radicales en la fase acuosa.

Los subíndices i y j indican el monómero que está participando.

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

M_{ip} es la concentración del monómero i en la partícula.

k_{pwAA} y k_{pwBB} son los coeficientes de propagación entre los mismos monómeros en la fase acuosa.

k_{twAA} y k_{twBB} son los coeficientes de terminación entre los radicales de monómeros en la fase acuosa.

k_{pwAB} y k_{pwBA} son los coeficientes de propagación entre monómeros distintos en la fase acuosa.

k_{pAA} y k_{pBB} son los coeficientes de propagación entre los mismos monómeros.

k_{pAB} y k_{pBA} son los coeficientes de propagación entre monómeros distintos.

k_{cmi} y k_{cpi} son los coeficientes de rapidez aparentes de captura de radicales por las micelas y las partículas de cada monómero, respectivamente.

k_{di} es el coeficiente de rapidez de desorción de radicales de monómero i de las partículas.

En este modelo cinético el modelo último se supone como válido.



Apéndice B

Obtención de la expresión para P

Como se ha definido anteriormente, P es la suma de todos los radicales en la fase acuosa de tamaño 1 hasta el tamaño crítico, definiendo la rapidez de formación de cada tamaño de partícula, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dP_1}{dt} = 2fk_d I - k_{pa} M_a P_1 + k \frac{N_1}{N_{av}} - k_{tw} P_1 P - k_{tw} P_1^2 \quad (\text{B.1})$$

En la ecuación (B.1), se considera que los radicales de iniciador son de ese tamaño, la salida de partículas con una cadena en propagación (N_1) contribuye al aumento de este tipo de radicales y la desaparición de estos radicales se debe a su reacción con el monómero disuelto en la fase acuosa, con todos los radicales de distinto tamaño y consigo mismo.

$$\frac{dP_i}{dt} = k_{pa} M_a P_{i-1} - k_{pa} M_a P_i - k_{tw} P_i P - k_{tw} P_i^2 \quad (\text{B.2})$$

La ecuación (B.2) es válida para tamaños que van desde $2 \leq i \leq c - 1$, ya que en este rango de tamaños, se considera que los radicales provenientes del iniciador no participan directamente sobre este tipo de radicales, solo se forman cuando los radicales de un grado menor reaccionan con el monómero presente en la fase acuosa y se consumen cuando reaccionan con el monómero, con todos los radicales y con ellos mismos.

$$\frac{dP_c}{dt} = k_{pa} M_a P_{c-1} - \frac{k_{cm} N_{m0} (1 - x_m) + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{av}} P_c - k_{tw} P_c P - k_{tw} P_c^2 \quad (\text{B.3})$$



La rapidez de formación de los radicales con tamaño suficiente o crítico para entrar tanto en las micelas como reaccionar con partículas con una o con cero cadenas en propagación que hayan salido, esta representada por la ecuación (B).3, donde estos radicales se forman si los radicales con un tamaño menor reaccionan con el monómero presente en la fase acuosa y desaparecen al igual que los otros radicales con tamaño inferior.

Para la síntesis de poliestireno, se considera que el tamaño crítico de los radicales es de 5, por lo que se deducirá a P con cinco tipos de radicales en la fase acuosa. La definición de P se expresa matemáticamente del siguiente modo:

$$P = \sum_{i=1}^c P_i \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{dP}{dt} = \sum_{i=1}^c \frac{dP_i}{dt} \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{dP_1}{dt} = 2fk_d I - k_{pa} M_a P_1 + k \frac{N_1}{N_{av}} - k_{tw} P_1 P - k_{tw} P_1^2$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_{pa} M_a P_1 - k_{pa} M_a P_2 - k_{tw} P_2 P - k_{tw} P_2^2$$

$$\frac{dP_3}{dt} = k_{pa} M_a P_2 - k_{pa} M_a P_3 - k_{tw} P_3 P - k_{tw} P_3^2 \quad +$$

$$\frac{dP_4}{dt} = k_{pa} M_a P_3 - k_{pa} M_a P_4 - k_{tw} P_4 P - k_{tw} P_4^2$$

$$\frac{dP_c}{dt} = k_{pa} M_a P_4 - \frac{k_{cm} N_{m0} (1 - x_m) + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{av}} P_c - k_{tw} P_c P - k_{tw} P_c^2$$

$$\sum_{i=1}^c \frac{dP_i}{dt} = 2fk_d I + k \frac{N_1}{N_{av}} - \frac{k_{cm} N_{m0} (1 - x_m) + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{av}} P_c - k_{tw} P \sum_{i=1}^c P_i - k_{tw} \sum_{i=1}^c P_i^2$$



Teniendo definida la evolución de P respecto del tiempo y suponiendo el seudo estado estacionario, es decir, que la formación de estos radicales ocurre tan rápido, que no contribuyen de manera significativa en el tiempo de reacción, y que las concentraciones son tan bajas que se puede asumir que la suma de los cuadrados de las concentraciones de los radicales es igual al cuadrado de P , se tiene que:

$$0 = 2f k_d I + k \frac{N_1}{N_{av}} - \frac{k_{cm} N_{m0} (1 - x_m) + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{av}} P_c - 2k_{tw} P^2 \quad (\text{B.6})$$

De esta ecuación (B.6), se despeja a P , quedando la siguiente ecuación:

$$P = \sqrt{\frac{2f k_d I + k \frac{N_1}{N_{av}} - \frac{k_{cm} N_{m0} (1 - x_m) + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{av}} P_c}{2k_{tw}}} \quad (\text{B.7})$$

Suponiendo también el seudo estado estacionario para todos los diferentes tamaños de radicales y despejando la correspondiente P_i , se tiene lo siguiente:

$$0 = 2f k_d I - k_{pa} M_a P_1 + k \frac{N_1}{N_{av}} - k_{tw} P_1 P - k_{tw} P_1^2$$

$$P_1 = \frac{k_{pa} M_a + k_{tw} P - \sqrt{(k_{pa} M_a + k_{tw} P)^2 + 4k_{tw} \left(2f k_d I + \frac{k N_1}{N_{av}} \right)}}{-2k_{tw}} \quad (\text{B.8})$$

$$0 = k_{pa} M_a P_1 - k_{pa} M_a P_2 - k_{tw} P_2 P - k_{tw} P_2^2$$

$$P_2 = \frac{k_{pa} M_a + k_{tw} P - \sqrt{(k_{pa} M_a + k_{tw} P)^2 + 4k_{tw} (k_{pa} M_a P_1)}}{-2k_{tw}} \quad (\text{B.9})$$

$$0 = k_{pa} M_a P_2 - k_{pa} M_a P_3 - k_{tw} P_3 P - k_{tw} P_3^2$$

$$P_3 = \frac{k_{pa} M_a + k_{tw} P - \sqrt{(k_{pa} M_a + k_{tw} P)^2 + 4k_{tw}(k_{pa} M_a P_2)}}{-2k_{tw}} \quad (\text{B.10})$$

$$0 = k_{pa} M_a P_3 - k_{pa} M_a P_4 - k_{tw} P_4 P - k_{tw} P_4^2$$

$$P_4 = \frac{k_{pa} M_a + k_{tw} P - \sqrt{(k_{pa} M_a + k_{tw} P)^2 + 4k_{tw}(k_{pa} M_a P_3)}}{-2k_{tw}} \quad (\text{B.11})$$

$$0 = k_{pa} M_a P_4 - \frac{k_{cm} N_{m0} (1 - x_m) + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{Av}} P_c - k_{tw} P_c P - k_{tw} P_c^2$$

$$P_c = \frac{\frac{k_{cm} N_m + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{Av}} + k_{tw} P - \sqrt{\left(\frac{k_{cm} N_m + k_{cp} (N_1 + N_0)}{N_{Av}} + k_{tw} P\right)^2 + 4k_{tw}(k_{pa} M_a P_4)}}{-2k_{tw}}$$

(B.12)

Planteamiento de Skeist

Para conocer la dependencia de la fracción mol de alimentación (f_1) respecto del tiempo, Skeist propuso un balance de materia, donde la mezcla de monómeros ($M = M_1 + M_2$) rica en monómero uno alimentado ($M f_1$) menos el monómero uno que todavía no reacciona $(M - dM)(f_1 - df_1)$ es igual a la mezcla de monómero rica en monómero uno que se convirtió en copolímero ($F_1 dM$), donde F_1 es la fracción de monómero uno en el copolímero.

$$M f_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM \quad (\text{B.13})$$

Desarrollando algebraicamente, considerando que la multiplicación de $dM df_1$ es prácticamente cero, se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{df_1}{dM} = \frac{F_1 - f_1}{M} \quad (\text{B.14})$$



Recordando que $M = M_0(1 - x_t)$, donde $M_0 (= M_{01} + M_{02})$ es la cantidad inicial de la mezcla de monómeros y x_t es la conversión de la mezcla de monómeros o la conversión global, se obtiene una ecuación diferencial útil para conocer la dependencia de f_1 respecto de la conversión global:

$$\frac{df_1}{dx_t} = \frac{f_1 - F_1}{1 - x_t} \quad (\text{B.15})$$

Coefficiente de propagación de copolimerización

Una manera de obtener una expresión que permita conocer la evolución del coeficiente de propagación conforme cambia la composición de los monómeros, es mediante la utilización del modelo último, aunque el planteamiento de la rapidez de reacción se hace en base a la mezcla de monómeros:

$$-\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = k_{pcop} ([M_1] + [M_2])([M_1^*] + [M_2^*]) \quad (\text{B.16})$$

En la ecuación (B.16), $[M_1]$ y $[M_2]$ son las concentraciones de monómero uno y dos que aun no reacciona, respectivamente. Mientras que $[M_1^*]$ y $[M_2^*]$ representan a las cadenas en propagación con composición final de monómero uno y dos respectivamente.

Deduciendo la rapidez de desaparición del monómero 1:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{p11} [M_1^*][M_1] + k_{p21} [M_2^*][M_1] \quad (\text{B.17})$$



Donde k_{p11} y k_{p21} son los coeficientes de propagación entre el monómero uno con la cadena en propagación con composición final del monómero uno y con la cadena en propagación con composición final del monómero dos, respectivamente.

Dividiendo la ecuación (B.17) entre la ecuación (B.16), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d[M_1]}{d([M_1] + [M_2])} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{pcop}([M_1] + [M_2])([M_1^*] + [M_2^*])} \quad (\text{B.18})$$

Para eliminar la concentración de las cadenas en propagación, se considera el pseudo estado estacionario entre las cadenas en propagación que reaccionan con el monómero distinto a su composición final ($k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2]$).

Usando las definiciones de fracción de alimentación $\left(f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}\right)$, de

composición del copolímero $\left(F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}\right)$, de los cocientes de reactividad

$\left(r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}\right)$, mediante el álgebra y despejando k_{pcop} se obtiene la

siguiente expresión:

$$k_{pcop} = \frac{r_1 f_1^2 + 2 f_1 (1 - f_1) + (1 - f_1)^2 r_2}{\left(r_1 \frac{f_1}{k_{p11}} + r_2 \frac{1 - f_1}{k_{p22}}\right)} \quad (\text{B.19})$$



Deducción matemática de la evolución de A_t y B_t

Recordando la normalización del número de partículas con una cadena en propagación y que el coeficiente global de propagación (k_{pcop}) no es constante a lo largo de la reacción:

$$A_t = \alpha k_{pcop} N_{1t} \quad (\text{B.20})$$

Donde

$$\alpha = \frac{M_{p0mez}}{M_{0mez} N_{Av}}$$

Derivando la ecuación (B.20) se obtiene la expresión (B.21):

$$\frac{dA_t}{dt} = \alpha \frac{d}{dt} (k_{pcop} N_{1t}) \rightarrow \frac{dA_t}{dt} = \alpha \left(k_{pcop} \frac{dN_{1t}}{dt} + N_{1t} \frac{dk_{pcop}}{dt} \right) \quad (\text{B.21})$$

y despejando de la ecuación (B.21) la derivada de N_{1t} respecto del tiempo queda:

$$\frac{dN_{1t}}{dt} = \frac{1}{\alpha k_{pcop}} \frac{dA_t}{dt} - \frac{A_t}{k_{pcop}^2} \frac{dk_{pcop}}{dt} \quad (\text{B.22})$$

De igual manera recordando al número normalizado de partículas con cero cadenas en propagación B_t :

$$B_t = \alpha k_{pcop} N_{0t} \quad (\text{B.23})$$

Obteniendo la derivada de la ecuación (B.23) respecto del tiempo, se obtiene:

$$\frac{dB_t}{dt} = \frac{1}{\alpha k_{pcop}} \frac{dB_t}{dt} - \frac{B_t}{k_{pcop}^2} \frac{dk_{pcop}}{dt} \quad (\text{B.24})$$



Por otro lado, utilizando las expresiones para la evolución de N_{1t} y la evolución de N_{0t} respecto del tiempo:

$$\frac{dN_{1t}}{dt} = \rho(N_{0t} - N_{1t}) - kN_{1t} + \rho_m N_m - 2k_c N_{1t}^2 \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{dN_{0t}}{dt} = \rho(N_{1t} - N_{0t}) + kN_{1t} + k_c(N_{1t}^2 - N_{0t}^2 - N_{1t}N_{0t}) \quad (\text{B.26})$$

Sustituyendo tanto a N_{1t} por A_t como a N_{0t} por B_t en las ecuaciones (B.25) y (B.26) y utilizando las ecuaciones (B.22) y (B.24) se obtienen las ecuaciones del modelo cinético de copolimerización.

$$\frac{dA_t}{dt} = \rho(B_t - A_t) - kA_t + \alpha k_{pcop} \rho_m N_m - \frac{2k_c}{\alpha k_{pcop}} A_t^2 + \frac{\alpha A_t}{k_{pcop}} \frac{dk_{pcop}}{dt} \quad (\text{B.27})$$

$$\frac{dB_t}{dt} = \rho(A_t - B_t) + kB_t + \frac{2k_c}{\alpha k_{pcop}} (A_t^2 - B_t^2 - A_t B_t) + \frac{\alpha B_t}{k_{pcop}} \frac{dk_{pcop}}{dt} \quad (\text{B.28})$$



Apéndice C

El sistema ecuaciones diferenciales que se utilizaron para el suavizado de datos de conversión tanto de homopolimerización como de copolimerización son:

$$\frac{dx}{dt} = C_1 (1 - x_e + k_h) n \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{dn}{dt} = k_e \exp(k_f t_e) + (k_g + k_h t_e) n^2 \quad (\text{C.2})$$

$$C_1 = k_a + k_b t_e + k_c \exp(k_d t_e) \quad (\text{C.3})$$

$$C.I.: t = 0, x_e = 0, n = 0 \quad (\text{C.4})$$

Donde:

x_e es la conversión experimental.

t_e es el tiempo de reacción.

$k_a, k_b, k_c, k_d, k_f, k_g$ y k_h son parámetros ajustables a los datos.

La ecuación ajusta da a una serie de datos de D_p vs x (Mendizábal et al., 1998) es:

$$D_p = \frac{t_h x}{x + t_l} \quad (\text{C.5})$$

Donde t_h tiene el valor de 34.735 nm y t_l tiene el valor de 0.08467.

