



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**Entendimiento de los fenómenos presentes en una polimerización
en emulsión en un proceso semi-continuo: Validación
experimental de un modelo matemático**

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

PRESENTA

Emilia Ximena Beltrán Ramírez



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

VOCAL: Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SECRETARIO: Profesor: FRANCISCO LOPEZ SERRANO RAMOS

1er. SUPLENTE: Profesor: REYNALDO SANDOVAL GONZALEZ

2° SUPLENTE: Profesor: ANGEL ENRIQUE CHAVEZ CASTELLANOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE POLÍMEROS. EDIFICIO D. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Francisco López-Serrano Ramos

SUSTENTANTE (S):

Emilia Ximena Beltrán Ramírez

Resumen

Después de una investigación bibliográfica de las diferentes propuestas de modelado para el proceso de polimerización en emulsión en los últimos diez años, se escogió un modelo del proceso de polimerización semi-continuo para describir la evolución de las variables mínimas del sistema: conversión y número de partículas. Para determinar los parámetros correspondientes se realizó una polimerización de metacrilato de metilo (MMA) en condiciones ávidas de monómero a tres diferentes velocidades de dosificación de monómero.

En este trabajo de tesis se evalúa el modelo matemático de Pérez-García y col. (2013) para la polimerización en emulsión de un proceso semi-continuo y los resultados se comparan con datos experimentales del proceso de polimerización en emulsión obtenidos aquí.

Abstract

Regarding the different proposals for modeling the emulsion polymerization process in the last ten years, a model for the semi-continuous polymerization (Pérez-García et al., 2013), was chosen. In this work, the resulting model parameters were evaluated polymerizing methyl methacrylate (MMA) at three different monomer feed rates at starving monomer conditions at 60°C. It was found that: (i) a 0-1 type kinetics prevails, (ii) the experimental evolution of conversion was well predicted (iii) a coagulation mechanism does exist, (iv) the particle size increased when monomer feed rate decreased and (v) the experimental average number of particles reached a maximum and then decreased after the surfactant was depleted. However, the average number of particles and average number of radicals were not described adequately by the model.

Índice

0. Introducción	1
1. Objetivo	3
2. Antecedentes	4
3. Resumen de modelos relacionados	11
3.1 Modeling of Differential Microemulsion Polymerization for Synthesizing Nanosized Poly(methyl methacrylate) Particles. Guangwei He, Quinmin Pan, Garry L. Rempel. (2007)	11
3.2 Semibatch Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate with a Neat Monomer Feed. Shahriar Sajjadi, Michael Yianneskis (2003)	14
3.3 Modeling composite emulsion polymerization kinetics. Deon De Wet-Roos, Johannes H. Knoetze. (2012)	18
4. Modelo evaluado	20
5. Parte experimental	23
5.1 Materiales	23
5.2 Equipo	23
5.3 Procedimiento	24
5.3.1 En lotes	24
5.3.2 Semi-continuo	25
6 Resultados y Análisis	26
6.1 Cinética de reacción	26
6.2 Tamaño de partícula	28
6.3 Resultados del modelo comparados con resultados experimentales	32

7. Conclusiones	41
8. Bibliografía	43

Índice de tablas y figuras.

Tabla 5.1.1. Receta que se repitió en cada experimento.	23
Tabla 6.3.1. Valores de los parámetros usados en este modelo.	32
Tabla.6.3.2 Valores de los parámetros ajustados para cada velocidad de dosificación de monómero.	37
Tabla.6.3.3. Valores de los parámetros ajustados para cada velocidad de dosificación de monómero antes de la coagulación.	40
Fig. 2.1. Intervalos de una “típica” polimerización en emulsión. Tomada de Gilbert, 1995.	4
Fig. 2.2. Tomada de Gilbert, 1995. Eventos que pueden ocurrir al disociarse el iniciador.	6
Fig. 6.1.1. Equipo montado con sistema reaccionando.	25
Fig. 6.1.2. a) viales con muestra e hidroquinona. b) viales que muestran cualitativamente el avance de la reacción.	26
Fig. 6.1.1. Avance de la conversión X en función del tiempo en la polimerización de MMA en un proceso por lotes a 60°.	27
Fig. 6.1.2. Avance de la conversión en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación	28
Fig. 6.2.1. Aumento en el tamaño de partícula en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación.	29
Fig. 6.2.2 a) tamaño de partícula a los 20 min. b) tamaño de partícula a los 40 min del experimento con velocidad de adición 1.78 g/min. c) tamaño de partícula a los 10 min. d) tamaño de partícula a los 25 min del experimento con velocidad de adición 0.89 g/min.	30
e) tamaño de partícula a los 10 min. f) tamaño de partícula a los 25 min del experimento con velocidad de adición 1.33 g/min.	31
Fig. 6.2.3. Aumento en el tamaño de partícula en función de la conversión a diferentes velocidades de dosificación:	31
Fig. 6.3.1. Avance de la conversión en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación	33
Fig. 6.3.2. Densidad del número de partícula adimensional en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación.	35
Fig.6.3.3 a) número promedio de radicales en función del tiempo con una velocidad de dosificación de 1.78 g/min, b) número promedio de radicales en función del tiempo con una velocidad de dosificación de 33 g/min y 0.89 g/min.	36
Fig.6.3.4. Avance de la conversión en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación	38
Fig. 6.3.5. Densidad del número de partícula adimensional en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación.	39
Fig. 6.3.6. Número promedio de radicales en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación: a) 1.78 g/min y 1.33 g/min, b) 0.89 g/min.	40

Abreviaturas

CMC concentración micelar crítica (mol/L)

MMA metacrilato de metilo

Nomenclatura

A_p área de superficie de una partícula de polímero (cm²)

a_s área de cobertura del emulsificante (Å²)

c constante de velocidad de terminación entre dos radicales que residen en una partícula (1/Ls)

f eficiencia del iniciador

F_m la velocidad de adición de monómero (g/min)

k velocidad de radicales que salen de una partícula (1/L s)

k_c constante de velocidad de coagulación de partículas (L/ mol s)

k_{cm} constante de captura de radicales por micelas (1/s)

k_{cp} constante de velocidad de captura de un radical por partículas de polímero (L/ mol s)

k_e constante de salida de radicales de las partículas (1/s)

k_{eq} constante de equilibrio del monómero entre las micelas y la fase acuosa

k_d constante de velocidad de descomposición del iniciador (mol/L s)

k_{des} constante de velocidad de desorción de radicales (mol/L s)

k_p constante de velocidad de propagación (mol/L s)

M concentración total de monómero (mol/L)

M_{aq} concentración de monómero en la fase acuosa (mol/L)

m_m masa de monómero (g)

M_{mic} es la cantidad de monómero en las micelas

M_p concentración de monómero en las partículas (mol/L)

$M_{sin\ reaccionar}$ es la cantidad de monómero sin reaccionar en el sistema

$m_{sólidos}$ masa de sólidos (g)

M_T moles agregadas de monómero al sistema (mol).

M_w peso molecular de monómero (g/mol)

$M_{wemulsificante}$ peso molecular del emulsificante (g/mol)

N_0 número de partículas que no contienen radicales (1/L)

N_1 número de partículas que contienen un radical (1/L)

n número promedio de radicales en la partícula (-)

N_A Número de Avogadro (1/mol)

N_d concentración de gotas de monómero (mol/L).

n_{agg} número de agregación micelar (-)

n_M^0 moles de monómero iniciales en la fase continua (mol/L)

N_p número de partículas en el sistema (1/L)

N_{pa} concentración adimensional de partículas en el sistema (-)

N_{pmax} Número máximo de partículas por experimento (1/L)

R concentración total de radicales en la fase acuosa (mol/L)

R_{c-1} concentración de radicales con una longitud crítica menos uno en la fase acuosa (mol/L)

R_i rapidez de descomposición del iniciador (mol/L s)

r_p radio de partícula (cm)

S masa del emulsificante (g)

S_{total} es la concentración total de emulsificante (mol /L)

S_{CMC} la concentración de emulsificante (mol/L)

V volumen del sistema (L)

V_w volumen de agua (L)

ρ número promedio de radicales que entran a una partícula (1/s)

ρ_m densidad del monómero (g/cm³)

ρ_p densidad del polímero (g/cm³).

β factor de ajuste

Φ_m la fracción volumen de monómero en la partícula

Φ_p la fracción volumen de polímero en la partícula

0. Introducción

La polimerización en emulsión es un proceso químico ampliamente usado para formar látex de polímero con propiedades coloidales y fisicoquímicas varias. Los ingredientes involucrados en esta polimerización heterogénea, por radicales libres, son: agua, monómeros poco solubles en agua, el iniciador que es soluble en agua, y el emulsificante. El emulsificante forma partículas estables de látex que tienen de 100 a 700 nm; la reacción se lleva a cabo dentro de estos nanoreactores dispersos en la fase acuosa (Thickett y Gilbert, 2007; Chern, 2006).

La polimerización en emulsión es una técnica ampliamente usada en la industria para multitud de aplicaciones como: hules sintéticos, termoplásticos, recubrimientos (pinturas y adhesivos), ligantes, modificadores reológicos, estándares para calibración de instrumentos (Chern, 2006), pruebas de inmunodiagnos, apoyos poliméricos para la purificación de proteínas y sistemas de suministro de fármacos (Niemeyer, 2001). Cuenta con ventajas técnicas: El uso de agua como medio de dispersión es ambientalmente amigable, comparado con los solventes orgánicos, y permite una excelente remoción de calor en el curso de la polimerización. La segregación de radicales entre las partículas hinchadas de monómero durante la reacción, reduce la probabilidad de la terminación bimolecular, lo que resulta en altas velocidades de polimerización y la ausencia de reacciones significativas de transferencia de cadena produce pesos moleculares más altos que los normalmente alcanzados en solución (Chern, 2008).

A pesar de estas ventajas y la relativa simplicidad del proceso, la polimerización en emulsión comprende mecanismos de la polimerización por radicales libres combinados con fenómenos coloidales. El entendimiento de los eventos de nucleación, formación y estabilización de las partículas poliméricas entre la fase acuosa, gotas de emulsificante y las partículas hinchadas de monómero nos permite conocer el mecanismo básico involucrado en este proceso (Vafa, 2010).

El diseño experimental propone minimizar el número de parámetros ajustables en cualquier experimento, que permitan determinar el mecanismo de cualquier

proceso mientras otros factores son controlados, por ejemplo: calcular el número de radicales controlando la concentración de iniciador. El modelado cuantitativo de sistemas complejos, fijando parámetros para ajustar a un número limitado de sistemas de datos, puede ser usado para una extrapolación semi-cuantitativa y una interpolación en los sistemas relacionados con este tipo de polimerizaciones. (Gilbert 1995).

Los mecanismos que gobiernan el proceso son sensibles a pequeños cambios en las condiciones iniciales y no se pueden predecir enteramente con principios básicos, no obstante el modelado del sistema es completamente análogo si se imponen condiciones que ajusten el sistema experimentalmente; así la predicción cuantitativa de estos sistemas analizados se puede realizar con una confiabilidad aceptable (Thickett, 2007). Es por ello que el presente trabajo de tesis pretende evaluar un modelo con los mínimos parámetros por ajustar y un adecuado control de variables que explique los mecanismos fundamentales básicos involucrados en la polimerización en emulsión.

En base a lo anterior se han establecido los siguientes objetivos.

1. Objetivo

Determinar los parámetros mínimos necesarios para el cálculo de conversión y tamaño de partícula de una polimerización en emulsión en un proceso semi-continuo.

Validar un modelo de polimerización en emulsión que permita describir las variables: conversión, tamaño de partícula y número promedio de radicales.

Hacer una experimentación en proceso semi-continuo con MMA a régimen hambriento, para obtener datos puntuales de conversión y tamaño de partícula respecto al tiempo, para la validación del modelo matemático.

2. Antecedentes

Teóricamente una reacción de polimerización en emulsión por lotes presenta tres intervalos distintos, como se muestra en la figura 2.1. En el intervalo I es donde la formación de partículas toma lugar y están presentes las gotas no emulsionadas de monómero y emulsificante en torno de micelas; este intervalo es conocido como nucleación. El intervalo II ocurre al terminar la formación de partículas, es un período donde sólo existen partículas de latex, la densidad del número de partículas y el crecimiento de las partículas por propagación, en presencia de gotas de monómero, permanece constante. Como la difusión de monómero de una gota a una partícula es rápida en la escala de tiempo en la polimerización, las gotas actúan como reservas de monómero, que aseguran la concentración de monómero en una partícula sea esencialmente constante. El Intervalo III comienza cuando las gotas de monómero desaparecen, donde es polimerizado el monómero restante contenido en las partículas (Odian, 1997).

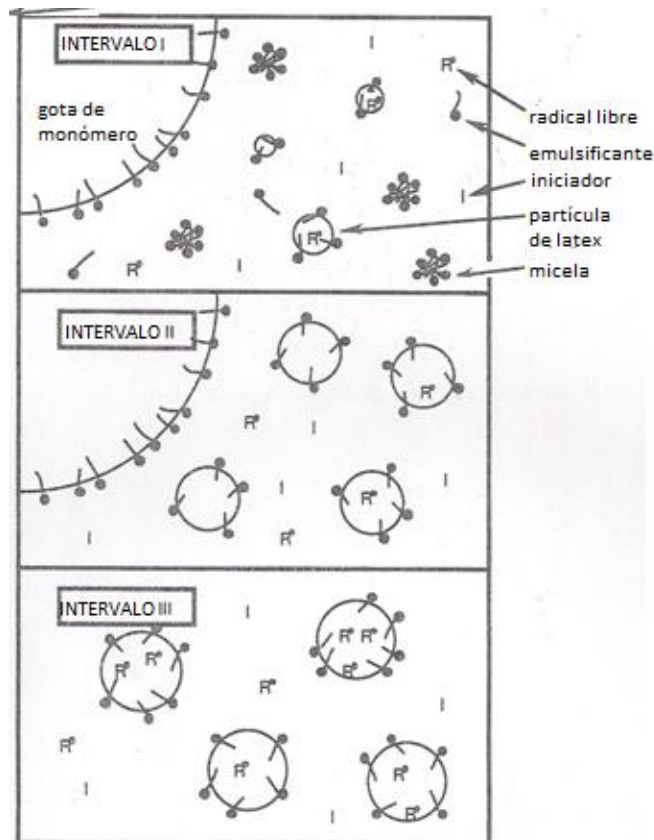


Fig. 2.1. Intervalos de una "típica" polimerización en emulsión. Tomada de Gilbert, 1995.

El mecanismo de nucleación micelar depende de la entrada (fig. 2.1) y salida (fig. 2.2) de radicales, descritos a continuación:

La entrada de radicales, es el fenómeno en el cual es absorbido un oligómero de suficiente tamaño por las partículas de látex: Los iniciadores usados en los sistemas de polimerización en emulsión son solubles en agua, los radicales son fragmentados del iniciador y se propagan en la fase acuosa; una vez que suficientes unidades de monómero se adicionan a estos radicales derivados del iniciador producen un oligómero de superficie activa (Chern, 2006). Una cadena con una cantidad definida de unidades de monómero unidas a un radical de iniciador, es la superficie activa que puede iniciar el proceso de entrada a una micela.

Cuando el monómero no es soluble en agua son necesarias pocas unidades del mismo para dar actividad a un radical; en el caso de MMA se requiere agregar mayor número de unidades de monómero para generar una superficie activa (Gilbert y Thickett., 2007).

La velocidad de entrada es representada por el coeficiente de pseudo-primer orden ρ que significa el número promedio de radicales entrando a una partícula de latex por unidad de tiempo (1/L s).

La salida de radicales es el proceso inverso a la captura de radicales en la fase acuosa por las partículas de látex, es la desorción o salida de radicales. En el caso de un monómero hidrofóbico, la salida de radicales puede ocurrir solamente por los radicales monoméricos generados por transferencia ya que tienen una mayor solubilidad en la fase acuosa. La desorción de un radical no representa una disminución en la actividad de radicales en el sistema, como se muestra en la figura 3.2, en el proceso los radicales se enfrentan con distintos destinos (Gilbert, 1995).

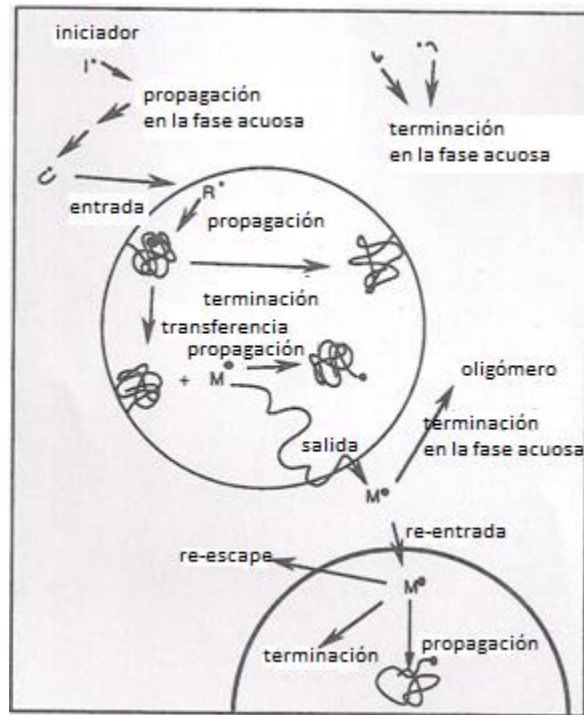


Fig.2.2. Eventos que pueden ocurrir al disociarse el iniciador. Tomada de Gilbert, 1995.

La etapa de formación de partículas es regida por el transporte de moléculas de monómero y los radicales en la fase acuosa, las reservas de monómero en las gotas emulsificadas de monómero, las partículas de polímero y la interfase creada por el emulsificante. Al depender el número de partículas de la concentración de emulsificante, ocurren variaciones cerca de la concentración micelar crítica (CMC): la nucleación micelar predomina cuando el emulsificante excede la CMC y la nucleación homogénea debajo de ella (O'dian, 1997).

En las polimerizaciones de MMA predomina la nucleación micelar (Gilbert, 1995). Sea cual sea el mecanismo de formación dominante, el proceso se detendrá cuando sean generadas suficientes partículas para capturar la entera población de radicales con superficies activas, producto de la adición de suficientes unidades de monómero a un radical derivado de la descomposición del iniciador, la probabilidad de capturar estas especies es tan alta que se vuelve imposible formar nuevas partículas.

El límite 0-1 significa que la entrada de un segundo radical a una partícula, que ya contiene una cadena creciendo, da como resultado una terminación bimolecular “instantánea”. Por ello, la partícula de polímero tendrá uno o cero radicales. Ninguna partícula contiene más de una cadena creciendo y el promedio de radicales por partícula (n) es menor a $1/2$. Este sistema genera una buena aproximación porque considera sólo estos eventos cinéticos (Gilbert 1995):

- a. La entrada a una partícula de látex que no contiene radicales da origen una partícula que contiene un radical
- b. La entrada a una partícula que contiene un radical da origen una partícula que no contiene radicales
- c. La salida de una partícula que contiene un radical da origen una partícula sin radicales

El tratamiento cuantitativo de la polimerización en emulsión está basado en el propuesto por Smith y Ewart en 1948 (Odian, 1997). Estos autores toman en cuenta los eventos cinéticos: entrada, salida de radicales y terminación bimolecular. Así se consideran dos ecuaciones para el balance de población:

$$\frac{dN_0}{dt} = \rho(N_1 - N_0) + kN_1 \quad 2.1$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho(N_0 - N_1) + kN_1 \quad 2.2$$

$$n = N_1 \quad 2.3$$

En el primer balance N_0 (1/L) es el número de partículas que no contienen radicales y en el segundo balance N_1 (1/L) es el número de partículas que contienen un radical.

El número promedio de radicales por partícula es:

$$n = \sum_{n=1}^{\infty} nN_n \quad 2.4$$

En el caso que el sistema no sea 0-1 el balance de especies para la evolución de las partículas que contienen n radicales respecto al tiempo N_n :

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho[N_{n-1} - N_n] + k[(n+1)N_{n+1} - nN_n] + c[(n+2)(n+1)N_{n+2} - n(n-1)N_n] \quad 2.5$$

En el que ρ (1/s) es el coeficiente de rapidez de pseudo primer orden para la entrada de la fase acuosa, k (1/s) el coeficiente de rapidez de pseudo primer orden para la desorción de radicales de una partícula de latex por un radical libre y c (1/s) el coeficiente de rapidez de pseudo primer orden para la terminación bimolecular entre dos radicales libres que residen en una partícula.

Existe una limitación en la ecuación 2.5 de balance de radicales porque implica que la pérdida de radicales por terminación puede ser descrita en términos de un simple coeficiente de rapidez c . Este coeficiente depende de muchas variables incluyendo el grado de polimerización y el número de radicales por partícula.

La mayoría de los casos de polimerización en emulsión son explicados con esta cinética (0-1) donde existe un radical creciendo o ninguno, ecuaciones 2.1 y 2.2; $n=0.5$ (O'dian, 1997) que considera despreciable la desorción de radicales comparada con la velocidad de absorción (entrada) o no ocurre y el tamaño de partícula es muy pequeño para contener más de un radical.

En un proceso por lotes de polimerización en emulsión, la velocidad de crecimiento de partícula es controlada por la difusión de monómero de las gotas de monómero al polímero. En un proceso semi-continuo esta velocidad puede ser controlada por la velocidad de adición de monómero, el control de esta velocidad también permite contener el sistema en régimen hambriento (Sajjadi, 2003).

La rapidez de una polimerización en emulsión se define como la rapidez de consumo de monómero (Gilbert 1995) donde el producto de la concentración de monómero M (mol/L), la concentración total de radicales R y una constante de la velocidad de propagación k_p (mol/Ls) la representa así:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][R] \quad 2.6$$

La concentración total de radicales R (mol/L) considera la concentración total de partículas N_p (1/L) y el número promedio de radicales n por partícula, así:

$$R = \frac{N_p}{N_A} n \quad 2.7$$

En una emulsión donde la polimerización sólo se lleva a cabo dentro de las partículas, la conversión total de monómero se representa como:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p [M] N_p}{n_m^0 N_A} n \quad 2.8$$

De la ecuación 2.8 podemos considerar A como una constante; el número inicial de moles de monómero por unidad de volumen de la fase continua n_m^0 (mol/L), la constante de propagación, la concentración de monómero y la concentración total de radicales para calcular la conversión como en la ecuación 2.9.

$$\frac{dx}{dt} \equiv An \quad 2.9$$

La determinación de coeficientes de rapidez requiere datos precisos para conocer la conversión fraccional de monómero como una función de tiempo.

La rapidez de polimerización en un sistema 0-1 es a menudo constante después del período de formación cuando sólo existen partículas de látex. Suponiendo constantes los valores de ρ , k y que no hay regreso de los radicales que han salido, la evolución de n se puede expresar como:

$$n = \frac{\rho}{2\rho + k} + \left(n_0 - \frac{\rho}{2\rho + k} \right) e^{-(2\rho+k)t} \quad 2.10$$

Donde n_0 representa el valor de n a $t=0$

Por lo tanto la conversión a cualquier tiempo es:

$$x(t) - x_0 = \frac{A}{2\rho + k} \left\{ \rho t + \left(n_0 - \frac{\rho}{2\rho + k} \right) (1 - e^{-(2\rho+k)t}) \right\} \quad 2.11$$

Donde x_0 indica la conversión fraccional a $t=0$

Las polimerizaciones en proceso semi-continuo ofrecen una flexibilidad operacional además del control de la composición de polímero, la morfología y el tamaño de la partícula.

La literatura es basta en cuanto a la generación de modelos cimentados en la teoría de Hawkins (1947) y Smith-Ewart (1948), tanto, que previo a la elaboración de este proyecto de tesis se realizó una investigación limitada a diez años antes concerniente con el modelado matemático de los sistemas de polimerización emulsión.

El modelado matemático es una metodología útil para mejorar el entendimiento y operación de los procesos de polimerización. Un buen modelo de proceso se puede usar para: Predecir la influencia de las condiciones de operación, guiar la selección y optimización de condiciones de operación, realizar estudios de diseño y seguridad, así como para entender y optimizar el control de proceso (Matyjaszewski y Davis, 2002).

Aunque la meta sea la perfecta descripción del proceso, el intento conduce a menudo conduce a conocimientos valiosos que pueden ayudar al proceso y desarrollo de producto, escalamiento y optimización. El alcance y nivel de detalle del modelado está dictado por su aplicación.

Los siguientes resúmenes presentados son de artículos que modelan sistemas de polimerización en emulsión y aportan con sus resultados aciertos en las suposiciones de modelado o restricciones a considerar para los modelos.

3. Resumen de modelos publicados

No obstante haberse consultado varios modelos (Coen y col., 2004; Ramos y Forcada, 2006; Thickett y Gilbert, 2007; Vafa y col., 2010) se encontró que estos eran repetitivos en la demostración de algunos de sus procedimientos. Los modelos presentados fueron seleccionados porque se estiman adecuados para la explicación y representación del trabajo.

3.1 Trabajo de He y col. 2007. Modeling of Differential Microemulsion Polymerization for Synthesizing Nanosized Poly(methyl methacrylate) Particles.

Este artículo desarrolla un modelo para la microemulsión diferencial de la polimerización de metil metacrilato MMA.

Estos autores proponen que la polimerización puede llevarse a cabo en ausencia de emulsificantes y sin necesidad de micelas; dicho proceso describe que los radicales formados en la fase acuosa reaccionan con el monómero disuelto en agua y cuando alcanzan una cierta longitud precipitan de la fase acuosa y polimerizan.

Efectúan las siguientes suposiciones para simplificar razonablemente el tratamiento matemático.

- i. Las partículas de polímero son esféricas
- ii. Las partículas de polímero contienen cero un radical libre
- iii. El monómero en las partículas de polímero está en equilibrio con el monómero en la fase acuosa.
- iv. En el proceso se adopta pseudo estado estacionario de los radicales libres.
- v. El volumen de partícula es igual al volumen de monómero más el volumen de polímero
- vi. La reactividad de los radicales es independiente del grado de polimerización
- vii. No consideran el efecto de colisiones

La conversión de monómero la calculan de acuerdo a esta definición:

$$x = \frac{\frac{1}{V_w} \int_0^t F_m dt - [M]}{\frac{1}{V_w} \int_0^t F_m dt} \quad 3.1.1$$

En donde conocemos F_m como la velocidad de dosificación de monómero (g/min), $[M]$ la concentración total de monómero en el sistema (mol/L) y V_w . volumen de agua (L).

La concentración de monómero total en el sistema la representan como:

$$\frac{d[M]}{dt} = -R_p + \frac{F_m}{V_w} \quad 3.1.2$$

En donde el balance de rapidez de polimerización R_p lo definen como:

$$R_p = k_p M_p N_1 + k_{pw} M_{aq} R \quad 3.1.3$$

La k_p es la constante de velocidad de propagación (L/mol s), M_p es la concentración de monómero en las partículas (mol/L), N_1 el número de partículas que contienen un radical (1/L), k_{pw} la constante de propagación en la fase acuosa (L/mol s), M_{aq} la concentración de monómero en la fase acuosa (mol/L).

La concentración total de radicales en la fase acuosa R (mol/L), la calculan como:

$$R = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4k_{tw}(R_I + k_{des} N_1)}}{2k_{tw}} \quad 3.1.4$$

El valor de A es:

$$A = k_{cp} N + k_{cm} N_d \quad 3.1.5$$

k_{tw} es la constante de rapidez para la terminación en la fase acuosa (L/ mol s), k_{cm} es la constante de rapidez de la captura de radicales por una micela hinchada de monómero (L/mol s), k_{cp} es la rapidez de captura de un radical por partículas de polímero (L/ mol s) y k_{des} es el coeficiente de rapidez de desorción de un radical de monómero de una partícula de polímero.

Las partículas de polímero dejarán de crecer si los radicales libres se difunden de las partículas de polímero que contienen radicales libres o si los radicales libres en agua entran en las partículas que contienen radicales libres. Las partículas de polímero desaparecen si los radicales libres de la fase acuosa entran en ellas. El balance de nucleación en la fase acuosa y en las micelas se puede escribir como:

$$\frac{dN}{dt} = k_{pw} R_{c-1} M_{aq} + k_{cm} R N_d \quad 3.1.6$$

En la ecuación 3.1.6 R_{c-1} es la concentración de radicales con una longitud crítica en la fase acuosa (mol/L), N_d la concentración de gotas de monómero (mol/L).

El crecimiento de volumen total de las partículas de polímero (L/s) es determinado por la conversión de monómero por nucleación homogénea y se muestra de la siguiente manera:

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{(k_p M_p N_1 + k_{pw} R_{c-1} [M]_w) V_w M_m}{\rho_p \Phi_p} \quad 3.1.7$$

Donde ρ_p es la densidad del polímero (g/cm³), M_w es peso molecular del monómero (g/mol) y Φ_p la fracción volumen de polímero en la partícula

La concentración micelar la calculan así:

$$N_d = \frac{[S]_{total} - [S]_{CMC}}{n_{agg}} - \frac{A_p}{a_s N_A V_w n_{agg}} \quad 3.1.8$$

En esta ecuación $[S]_{total}$ es la concentración total de emulsificante (mol /L) y $[S]_{CMC}$ la concentración de emulsificante (mol/L), n_{agg} el número promedio de agregación de emulsificante en una micela, a_s el área cubierta por una monocapa de moléculas de emulsificante (Å²) y N_A el número de Avogadro.

El área de superficie de una partícula de polímero A_p la representan como:

$$A_p = (36\pi V_w N_A)^{1/3} N_p^{1/3} V_p^{1/3} \quad 3.1.9$$

Donde V_p es el volumen de la partícula (L).

En la polimerización en microemulsión el monómero es distribuido entre la fase acuosa, las micelas hinchadas con monómero y las partículas de polímero. El balance es:

$$M_{\text{sin reaccionar}} = [M]_p V_p + [M]_w V_w + M_{\text{mic}} \quad 3.1.10$$

$$M_{\text{mic}} = N_d V_w K_{eq} [M]_w \quad 3.1.11$$

$$M_{\text{sin reaccionar}} = (1 - x) \int_0^t F_m dt \quad 3.1.12$$

En este balance, $M_{\text{sin reaccionar}}$ es la cantidad de monómero sin reaccionar en el sistema (mol), M_{mic} es la cantidad de monómero en las micelas (mol) y k_{eq} es la constante de equilibrio del monómero entre las micelas y la fase acuosa.

He y col. 2007 reportaron que sólo existe un nucleación homogénea ya que la conversión de monómero es muy alta y la concentración de monómero en la fase acuosa y en las partículas muy baja, también que el tamaño de partícula no cambia con la rapidez de adición de monómero; si la adición es muy rápida habrá gotas de monómero en la mezcla de reacción. Estos autores estimaron el valor de la constante de rapidez de captura de partículas de polímero (k_{cp}) muy alto, lo que significa que una gran cantidad de radicales entra en las partículas de polímero y aumenta su volumen hasta que dejan de crecer; hicieron un cálculo de la cantidad de emulsificante necesario para cubrir el área de las partículas de polímero y su bajo contenido de éste provoca un aumento en el tamaño de partícula.

3.2 Trabajo de Shahriar Sajjadi y Michael Yianneskis (2003). Semibatch Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate with a neat monomer feed.

Este trabajo de investigación explica y predice la dependencia del número de partículas y también la evolución de conversión de monómero con la concentración de emulsificante, e iniciador respecto a la alimentación de monómero en la polimerización en emulsión de metil metacrilato en un proceso semi-continuo a régimen hambriento.

De acuerdo con la teoría de formación de partícula de Smith y Ewart (1948), el número de partículas de polímero generadas en un proceso continuo convencional es:

$$N_p = k \left(\frac{R_I}{\mu} \right)^{2/5} (a_s [S])^{3/5} \quad 3.2.1$$

En donde k es una constante numérica, μ es la rapidez de crecimiento volumétrico por partícula en el intervalo I (cm^3/s), R_I es la rapidez de generación de radicales en la fase acuosa ($\text{mol}/\text{L}\cdot\text{s}$), a_s es el área de adsorción ocupada por una molécula de emulsificante en la superficie de las partículas de polímero (\AA^2) y $[S]$ concentración de emulsificante por unidad de volumen de agua (mol/L)

$$\mu = \frac{k_p \rho_m \phi_m}{N_A \rho_p \phi_p} \quad 3.2.2$$

En la que k_p es la constante de velocidad de propagación ($\text{L}/\text{mol}\cdot\text{s}$), ρ_m la densidad de monómero (g/cm^3), ρ_p densidad de polímero (g/cm^3), ϕ_m la fracción de volumen de monómero y ϕ_p la fracción de volumen de polímero y N_A el número de Avogadro ($1/\text{mol}$).

La polimerización en emulsión en un proceso semi-continuo a régimen hambriento con la alimentación de monómero controlada, es un proceso en el cual el monómero es continuamente agregado al reactor que contiene una solución acuosa de emulsificante e iniciador.

Las principales condiciones para mantener el régimen hambriento son:

- Empezar la polimerización con poco o nada de monómero en la carga inicial del reactor
- Mantener a un nivel bajo la rapidez de adición de monómero

Sajjadi y Yianneskis modelan la nucleación de partículas en régimen hambriento y predice la formación de partículas y rapidez de polimerización. Para ello supone que:

- i La cinética se aproxima a un sistema 0-1. La rapidez de polimerización durante la alimentación es fuertemente controlada por la rapidez de adición de monómero.
- ii La velocidad crecimiento y estructura molecular de las partículas de polímero puede ser controlada con la velocidad de alimentación de monómero.
- iii La rapidez de crecimiento del número de partículas puede aumentar cuando decrece la rapidez de alimentación de monómero.
- vi La concentración de monómero en las partículas de polímero varía con su tamaño.

Para la cinética supuesta el número de partículas en régimen hambriento en un proceso semi-continuo está determinado por:

$$N_p = k(a_s N_A [S]) R_I^{\frac{2}{3}} F_m^{-\frac{2}{3}} \quad 3.2.3$$

En donde F_m es la rapidez de alimentación de monómero (g/min).

La conversión a tiempo t es definida como la relación de peso del polímero formado en el reactor con el monómero total alimentado por el tiempo más la carga inicial.

La conversión instantánea la representa como:

$$x_i = \frac{(F_m t \rho_m + [M]_0 M_w) - [M] M_w}{(F_m t \rho_m + [M]_0 M_w)} \quad 3.2.4$$

$[M]_0$ es el valor inicial de $[M]$ a $t=0$, M es la concentración total de monómero (g/mol), y M_w el peso molecular de monómero (g/mol).

La conversión total es definida como la relación de peso del polímero en el reactor al del monómero total en el sistema y se describe como:

$$x_0 = \frac{(F_m t \rho_m + [M]_0 M_w) x_i}{[M] M_w} \quad 3.2.5$$

$[M]_t$. número total de moles de monómero en el medio por litro de la fase acuosa (mol/L).

La conversión puede incrementar el número promedio de radicales por el control de reacciones de terminación y propagación o por un decremento en la rapidez de desorción de radicales por las partículas de polímero.

$$n = \frac{R_p N_A}{k_p [M]_p N_p} \quad 3.2.6$$

En donde k_p es la constante de rapidez de propagación, $[M]_p$ la concentración de monómero en las partículas de polímero (mol/L), y R_p es la rapidez de polimerización

$$R_p = \frac{N_p n}{V_p N_A} \quad 3.2.7$$

Aquí V_p es el volumen de la partícula de polímero (L) dependiente de la rapidez de alimentación de monómero, definido por la ecuación.

$$V_p = \frac{F_m t}{\rho_m} \quad 3.2.8$$

En la ecuación 3.2.4 $[M]_p$ lo calculan como:

$$[M]_p = \frac{(1 - w_p)}{(1 - w_p + \frac{w_p \rho_m}{\rho_p}) M_w} \quad 3.2.9$$

La relación de peso de polímero para cualquier concentración de monómero w_p (g/cm³) en las partículas de polímero se calcula de la conversión instantánea considerando la cantidad de monómero disuelto en la fase acuosa.

Sajjadi y Yianneskis reportan que cuando la velocidad de agregación es menor se encuentran números mayores de partículas porque establecen un régimen

hambriendo de monómero. El aumento en la cantidad de emulsificante agregado genera partículas que tienen estabilidad durante más tiempo. El monómero MMA es muy soluble en agua y alcanza altos valores para el número promedio de radicales; el tamaño partículas promedio decrece debido a la nucleación y aumenta cuando la nucleación se detiene.

3.3 Trabajo de D. De Wet-Roos y J. H. Knoetze (2012) Modelling composite emulsion polymerization kinetics.

En este trabajo modelan datos cinéticos usando experimentos diseñados para aplicar información basada en el entendimiento de la polimerización en emulsión de estireno y butilacrilato.

Suponen los mecanismos de una polimerización en emulsión convencional

- i. La polimerización en la fase acuosa no es un mecanismo dominante
- ii. La nucleación micelar es el mecanismo dominante de formación de partículas.

La conversión en una polimerización en emulsión, está dada por:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M_p \sum_{i=1,2,3} n_i N_p}{n_m^0 N_A} \quad 3.3.1$$

En donde k_p es la constante de propagación (L/mol s), M_p la concentración de monómero en las partículas (mol/L), n el promedio de radicales dentro de la partícula, N_p el número total de partículas por unidad de volumen (1/L), n_m^0 el número inicial de moles de monómero presentes (mol/L) y N_A el número de Avogadro.

Suponen que todo el monómero estará en las partículas y la concentración cambiará de acuerdo a:

$$M_p = M_{p0}(1 - x) \quad 3.3.2$$

En esta ecuación M_{p0} es la concentración inicial de monómero (mol/L).

Una aproximación del número de partículas por unidad de volumen está dada por:

$$N_p = \frac{m_m + m_{sólidos}}{\frac{4}{3}\pi r_p^3 \rho_p} \quad 3.3.3$$

Donde m_m es la masa de monómero (g), r_p el radio de la partícula (cm^3) y ρ_p la densidad del polímero (g/cm^3).

Paralelo a la conversión describen el balance de radicales combinando los casos donde hay uno o más radicales en una partícula. Cuando el iniciador es soluble en agua utilizan este balance:

$$\frac{dn_1}{dt} = \rho - \beta k_e - 2\beta cn^2 \quad 3.3.4$$

La ρ representa la constante de velocidad de entrada (1/s), k_e la constante de salida de radicales (1/s), c la constante de terminación de pseudo-primer orden (1/s) y β un factor de ajuste determinado por:

$$\beta = \frac{k_e x}{k_e + [k_p * M_{p0}(1 - x)]} \quad 3.3.5$$

Los autores concluyen que las constantes estimadas que se encontraron en este trabajo requieren de mayor refinamiento: la constante de salida no toma en cuenta todos los eventos que pueden sucederle a un radical cuando deja la partícula. Existe la nucleación micelar que fue supuesta como evento dominante. Un emulsificante con un elevado peso molecular influye negativamente en la conversión predicha con la ecuación 3.3.1.

Los anteriores modelos presentan similitudes en los fenómenos que consideran presentes en el sistema de polimerización en emulsión. Un modelo que tome en cuenta los mismos fenómenos, explica y aporta información de la misma polimerización; por esa razón este trabajo de tesis evalúa un modelo publicado con datos experimentales propios.

4. Modelo evaluado.

De los modelos anteriores podemos generalizar las suposiciones que se consideran en este modelo de García-Pérez y col. (2013) evaluado:

- i. Que las partículas tenían forma esférica.
- ii. Los volúmenes son aditivos.
- iii. El valor de radicales promedio correspondía a un límite 0-1(Odian, 1997)
- iv. Un sistema ávido de monómero (Sajjadi, 2006).
- v. Existe nucleación micelar y homogénea. (Coen y col., 2013)

La conversión de monómero se puede escribir como:

$$x = \frac{(MV)_0 + \frac{F_m t}{M_w} - MV}{M_w} \quad 4.1$$

En un proceso semi-continuo:

$$\frac{1}{V} \frac{dMV}{dt} = -\frac{k_p M_p n N_p}{N_A} + \frac{F_m}{VM_w} \quad 4.2$$

Donde k_p es la constante de propagación del monómero (L/mol s), M_p la concentración de monómero en las partículas (mol/L), n el número promedio de radicales en la partícula, N_p la concentración total de partículas (1/L), F_m la velocidad de adición de monómero (g/min), M_w el peso molecular de monómero (g/mol), N_A el número de Avogadro (1/L) y V el volumen en el sistema (L).

El cambio de volumen en el sistema se supone aditivo y tomando en cuenta la contracción, se representa con la ecuación:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{F_m}{\rho_m} + (M_T)M_w \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_m} \right) \frac{dx}{dt} \quad 4.3$$

En donde M_T son las moles agregadas de monómero al sistema (mol), ρ_m la densidad del monómero (g/cm³) y ρ_p la densidad del polímero (g/cm³).

La variación de la conversión de monómero respecto al tiempo se conoce con la ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M_p N_p V}{M_T N_A} n \quad 4.4$$

El número promedio de radicales en las partículas y en las micelas, que considera la captura de radicales por las micelas y partículas, la salida de radicales de las partículas, la nucleación homogénea, la velocidad de coagulación y el incremento en el volumen es representado con la ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = k_{cm} \frac{m}{N_p} + k_{cp} (1 - 2n) - nk_e + k_p \frac{M_{aq} R_{c-1} N_A}{N_p} - \frac{2k_c N_p n^2}{N_A} - \frac{n}{V} \frac{dV}{dt} \quad 4.5$$

Donde k_{cm} es la constante de entrada de las micelas (1/s), k_c la constante de entrada a las partículas (L/mol s), k_e es la constante de salida de radicales de una partícula (1/s), M_{aq} la concentración de monómero en la fase acuosa (mol/L) y R_{c-1} la concentración crítica de radicales menos 1 en la fase acuosa (mol/L) y N_p las partículas de polímero en el sistema (1/L).

Para calcular el número de partículas N_p en el sistema se toma en cuenta la formación de micelas, la formación de partículas en la fase acuosa, la coagulación que pudiera presentarse y el cambio de volumen en el sistema.

$$\frac{dN_p}{dt} = k_{cm} m + k_p M_{aq} R_{c-1} N_A - \frac{k_c}{N_A} N_p^2 - \frac{N_p}{V} \frac{dV}{dt} \quad 4.6$$

Para conocer la concentración micelar; m (mol/L) está la ecuación:

$$m = \left(\frac{S}{V M_{wemulsificante}} - \frac{4\pi r_p^2 N_p}{N_A a_s} - CMC \right) \frac{N_A}{n_{agg} N_{pmax}} \quad 4.7$$

En la que S es la masa del emulsificante (g), $M_{wemulsificante}$ el peso molecular del emulsificante (g/mol), a_s el área de cobertura del emulsificante (cm²), CMC la concentración micelar crítica (mol/L), n_{agg} el número de agregación micelar y N_{pmax} el número máximo de partículas por experimento.

Para encontrar el radio de partícula se despejó r_p (cm) del balance que representa la ecuación 3.3.3.

$$r_p = \left(\frac{3(MV)_0 x m_m}{4\pi \rho_p N_p V} \right)^{1/3} \quad 4.8$$

En la ecuación 4.8, m_m representa la masa de monómero (g).

Los autores concluyen que las predicciones hechas por el modelo pueden describir el proceso con bastante precisión la evolución de la conversión, número de partículas, número promedio de radicales y el cambio en el volumen. La entrada de radicales es dependiente del tamaño de partícula, no existe terminación en la fase acuosa y existe coagulación porque no es suficiente el emulsificante para cubrir la superficie de la molécula.

Para ilustrar la eficiencia de este modelo se realizó una polimerización de metacrilato de metilo (MMA) en el laboratorio a régimen hambriento, fijando los componentes de la preparación y modificando la velocidad de adición de monómero en cada experimento, en espera de datos puntuales de conversión y tamaño de partícula respecto al cambio de tiempo.

5. Parte Experimental

Aquí se describe el proceso que se llevó a cabo para polimerizar MMA en emulsión con un régimen hambriento, así mismo, la cantidad de reactivos usados en cada corrida.

5.1. Materiales

En la polimerización en emulsión de Metil Metacrilato en un proceso semi-continuo se emplearon los siguientes reactivos: Metil metacrilato (99% Sigma – Aldrich), Dodecil sulfato de sodio (90% R&D Sigma – Aldrich polvo), (Persulfato de amonio ACS Reactivo Baker ® J.T. Baker cristal), Bicarbonato de sodio (100.1% J.T. Baker ® ACS polvo), Hidroquinona (99% Sigma Aldrich cristal) y Agua desionizada. En las cantidades señaladas en la tabla 5.1.1.

Tabla 5.1.1. Receta que se repitió en cada experimento.

		Peso (g)	moles	% moles
Disolvente	Agua	320	17.7777778	95.63
Monómero	Metacrilato de metilo	80	0.79904115	4.30
Emulsificante	SDS	2	0.00694444	0.04
Iniciador	Persulfato de amonio	1	0.00438212	0.02
Buffer	Bicarbonato de sodio	0.1	0.00119038	0.006

5.2. Equipo

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de 500 ml con chaqueta, una bomba de dosificación dual marca Cole Parmer modelo EW74900-10 115 VAC y un Tacómetro marca Testo $\pm 0.02\%$, se determinó el avance de la reacción con un Analizador de Humedad marca OHAUS modelo MB 35 160°C y un Analizador de

Tamaño de Partícula marca Malvern modelo Zetasizer Nano. Para ilustrar el tamaño de partícula se sirvió de unas micrografías obtenidas con un Microscopio de Dispersión electrónica JEOL modelo JEM-2010.

Se emplearon los reactivos y equipo del Laboratorio de Polímeros, el Analizador de Tamaño de partícula del Laboratorio F-002 y el Microscopio de Dispersión electrónica de la Facultad de Química UNAM.

5.3. Procedimiento

Inicialmente se realizaron experimentos en lotes para observar el avance de la reacción presentado en la figura 6.1.1 y determinar los tiempos en los que el sistema no contara con un exceso de monómero para reaccionar.

5.3.1 En lotes.

El procedimiento para polimerizar MMA por lotes consistió en disolver el emulsificante con el buffer en agua desionizada y posteriormente se burbujeó esta solución unos minutos con N_2 ; previamente se estableció la temperatura del reactor en $60^\circ C$, cuando fue alcanzada y se mantuvo estable; la solución anterior junto con el monómero fueron agregados al reactor donde comenzaron a agitarse a 43.1 rpm. Todos los reactivos fueron ocupados en las mismas cantidades indicadas en la tabla 5.1.1. Por último se agregó el iniciador y se tomaron muestras de 1.5 a 2 g, mismos que se agregaron a viales con 0.02 g de hidroquinona al 1% en intervalos de tiempo regulares hasta que no hubo cambios significativos en la conversión.

Con el tiempo de reacción conocido se establecieron tres tiempos para trabajar a régimen hambriento y observar el comportamiento del sistema. Se usó una bomba de dosificación para adicionar el monómero al reactor a diferentes velocidades por repetición.

5.3.2 Semi-continuo.

El emulsificante con el buffer fueron disueltos en agua desionizada y se burbujeó N_2 unos minutos. Cuando el reactor alcanzó una temperatura de 60°C la mezcla burbujeada fue puesta en el reactor junto con el iniciador agitándose a 43.1 rpm. El monómero comenzó a dosificarse, como se muestra en la figura 5.3.2.1 con la velocidad de adición establecida, y del reactor se tomaron muestras de 1.5 a 2 g en intervalos de tiempo regulares y se pusieron en viales que contenían 0.02 g hidroquinona al 1% para inhibir la reacción, mismos que se muestran en las figuras 5.3.2.2 a) y 5.3.2.2 b).



Fig. 5.3.2.1 Equipo montado con sistema reaccionando.



Fig. 5.3.2.2 a) viales con muestra e hidroquinona. b) viales que muestran cualitativamente el avance de la reacción

El mismo procedimiento fue duplicado para cada rapidez de adición de monómero fijada como se describe en los resultados.

6. Resultados y Análisis

En esta parte se reportan los efectos de la velocidad de dosificación de monómero (MMA) sobre la cinética de reacción, el tamaño de partícula y el número promedio de radicales en el sistema.

6.1. Cinética de reacción

La gravimetría es una técnica analítica cuantitativa para la evolución de una reacción basada en una diferencia de pesos; la cual, consiste en colectar una muestra del reactor, detener inmediatamente la reacción en la muestra y pesarla, posteriormente secar la muestra hasta alcanzar un peso constante (Santos y col., 2008).

Los valores de conversión fueron determinados por gravimetría. Cada muestra fue puesta en el analizador de humedad y con el porcentaje de sólidos fue calculada la conversión con el balance:

$$x = \frac{\%sólidos * masa\ total - masa\ sólidos}{masa\ monómero} \quad 6.1.1$$

En el proceso por lotes se alcanzaron conversiones altas en poco tiempo, en la figura 6.1.1 se muestran los valores experimentales de dos corridas con el mismo

procedimiento por lotes, con los cuales se determinó la velocidad de dosificación para la misma cantidad de monómero a agregar en los procedimientos para un proceso semi-continuo.

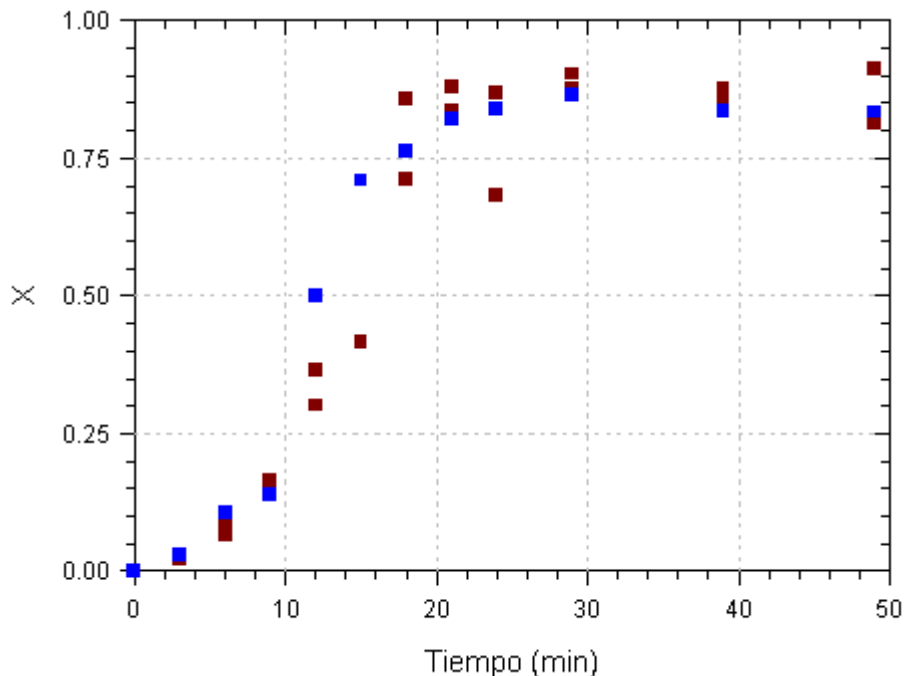


Fig. 6.1.1. Avance de la conversión X en función del tiempo en la polimerización de MMA en un proceso por lotes a 60° . ■ Experimento, ■ repetición.

Como en ambos experimentos por lotes la reacción alcanzó una conversión mayor a 90% constante en 45 minutos, se decidió que los tiempos de dosificación de los experimentos en proceso semi-continuo fueran establecidos a partir de 45 minutos.

La figura 6.1.2 muestra que la primera velocidad de dosificación determinada fue fijada en 1.78 g/min, alcanzó una conversión de 89%. La segunda velocidad de alimentación de monómero se fijó en 1.33 g/min y su mayor conversión fue 96%. Por último se realizó un experimento agregando el monómero durante 90 minutos a una velocidad de 0.89 g/min del cual su r conversión fue de 93%.

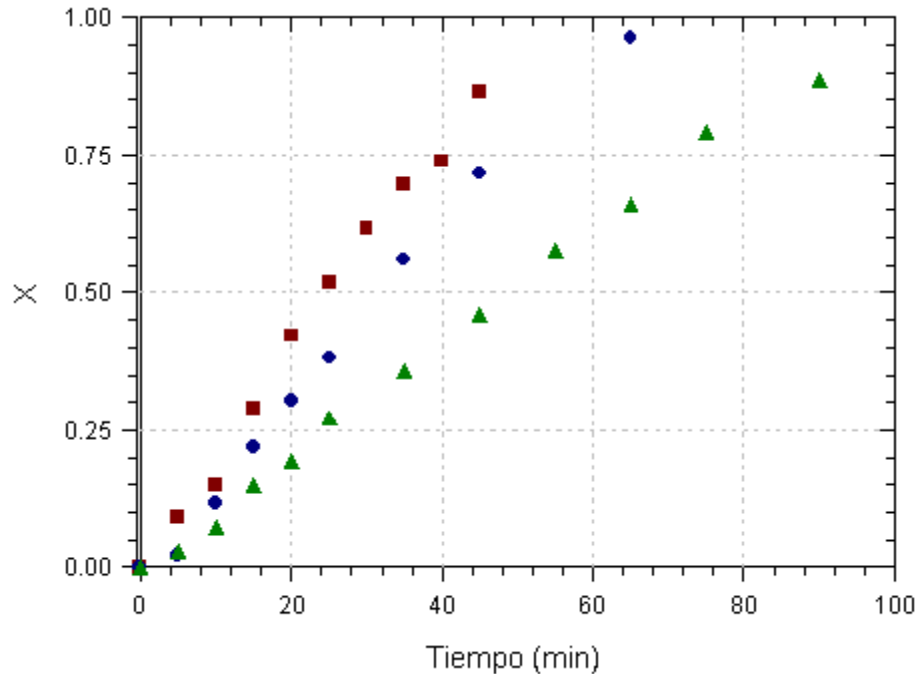


Fig. 6.1.2. Avance de la conversión en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación: 1.78 g/min, ■ 1.33 g/min, ● 0.89 g/min ▲ a 60°C.

La conversión global del sistema guarda una relación lineal con el tiempo de dosificación de monómero patente mientras más dura este tiempo, en los experimentos. Mientras más lenta es la rapidez de adición aumenta la conversión de monómero a polímero de manera lineal como resultado de mantener un sistema a régimen hambriento donde se espera que todo el monómero reaccione de acuerdo con el modelo de Sajjadi y Yianneskis (2003).

6.2. Tamaño de partícula

La caracterización del tamaño de partícula fue posible por el fenómeno de dispersión de luz adicional a los cambios de densidad e índice de refracción presente en las soluciones.

El tamaño de partícula fue determinado con el analizador de tamaño de partícula Zetasizer Nano de la marca Malvern. Las muestras fueron diluídas 0.1mg/1L cuando no estaban en condiciones de turbidez necesarias para que el haz de luz del equipo pudiera incidir sobre ellas.

Los resultados de diámetro de partícula respecto al tiempo, de la figura 6.2.1, indican que para la primera corrida, con velocidad de 1.78 g/min, el tamaño se mantuvo constante durante la mayor parte del experimento a diámetros menores a 40 nm y al final de la adición de monómero hubo un aumento en el diámetro que continuó menor a 50 nm. En la segunda velocidad, 1.33 g/min, los diámetros fueron menores a 30 nm la mitad del tiempo de alimentación de monómero y aumentaron la segunda mitad del experimento hasta 100 nm. En el tercer experimento, con velocidad de 0.89 g/min el diámetro fue constante de 20 nm la mitad del tiempo y aumenta regularmente hasta el final de la adición de monómero, alcanzando tamaños de partícula de casi 110 nm.

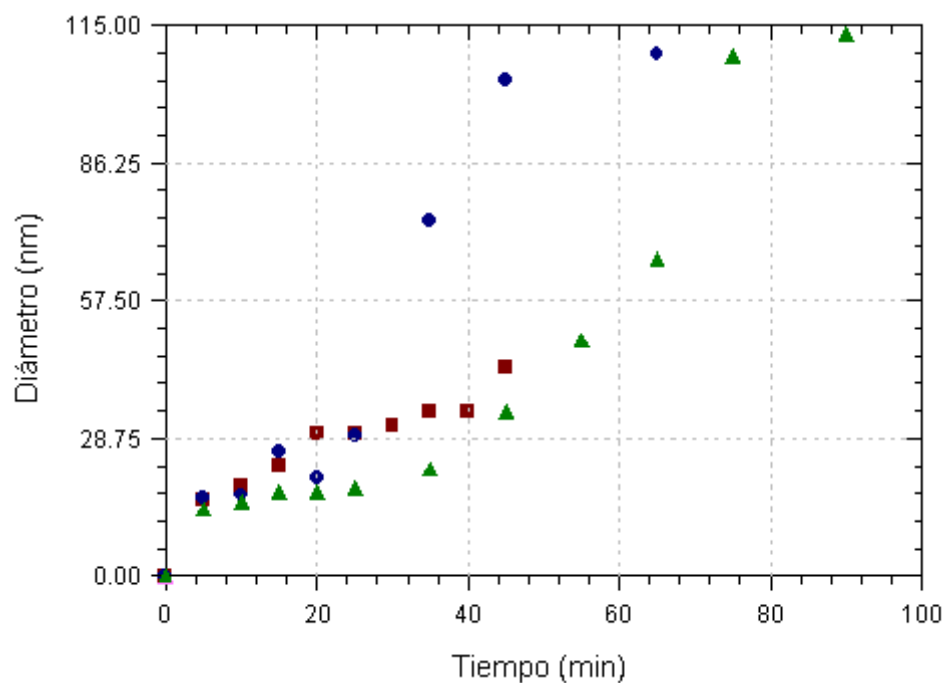
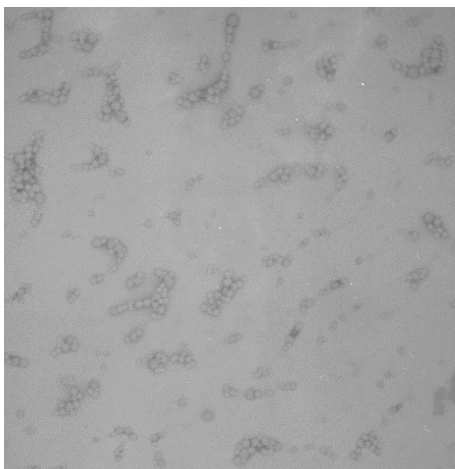


Fig. 6.2.1. Aumento en el tamaño de partícula en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación: ■ 1.78 g/min, ● 1.33 g/min, ▲ 0.89 g/min a 60°C.

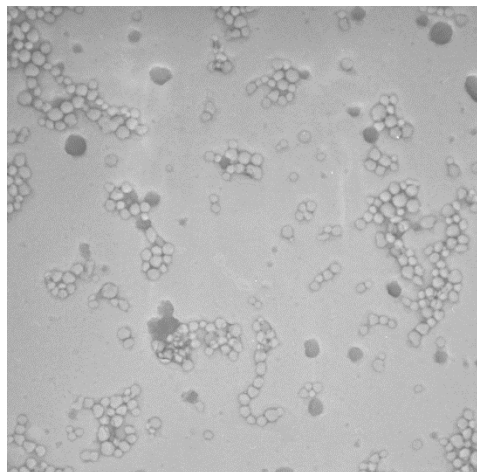
De las tres corridas se observó que el tamaño de partícula se mantiene constante, la mitad del tiempo con cada velocidad; menor a 30 nm y mayor a 20 nm, para aumentar rápidamente cuando está por terminar el monómero agregado. También, mientras menor es la velocidad de dosificación, las partículas mantienen su

tamaño constante por más tiempo y alcanzan diámetros de partícula muy elevados.

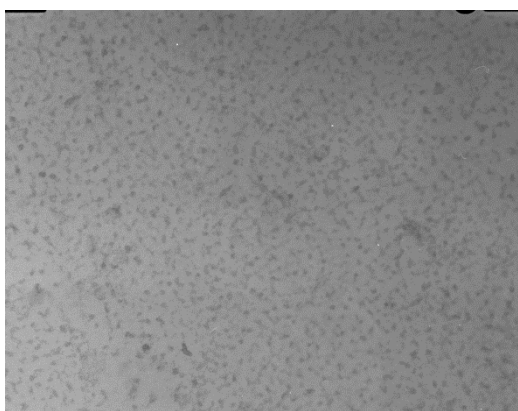
La morfología de estas partículas puede verse en las micrografías 6.2.2 a) - f) obtenidas del microscopio electrónico, las cuales muestran pequeñas esferas en los tiempos que los diámetros se mantuvieron constantes. La escala es de 200 nm en las figuras a) – c) y e), 50 nm en las figuras d) y f).



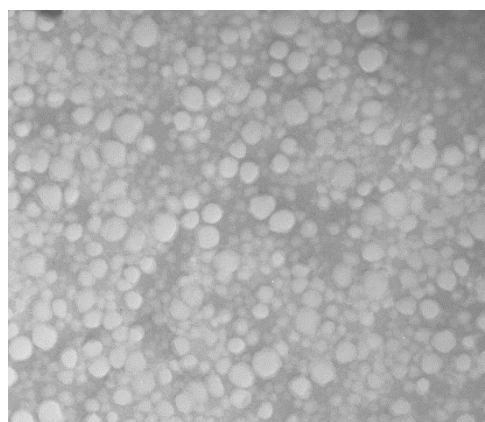
6.2.2 a) tamaño de partícula a los 20 min. experimento con velocidad de adición 1.78 g/min.



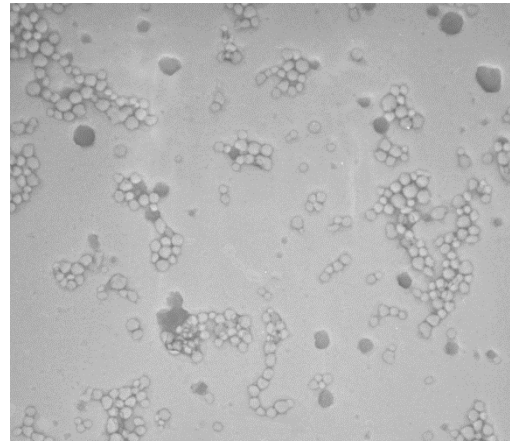
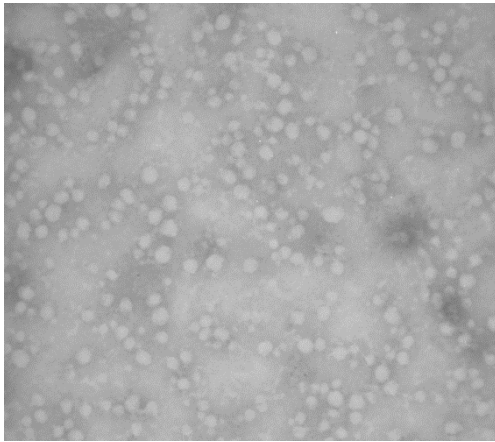
b) tamaño de partícula a los 40 min del



6.2.2 c) tamaño de partícula a los 10 min. experimento con velocidad de adición 0.89 g/min.



d) tamaño de partícula a los 25 min del



6.2.2 e) tamaño de partícula a los 10 min. experimento con velocidad de adición 1.33 g/min.

f) tamaño de partícula a los 25 min del

La figura 6.2.3 muestra la relación entre el avance de conversión y el diámetro de partícula. Cuando la velocidad es mayor es posible mantener un diámetro constante, pero cuando disminuye como en los experimentos que duraron 60 minutos; se alcanza una mayor conversión pero no se mantiene el diámetro de la partícula. La menor velocidad trabajada, durante 90 minutos, tuvo diámetros de partícula constantes a bajos valores de conversión.

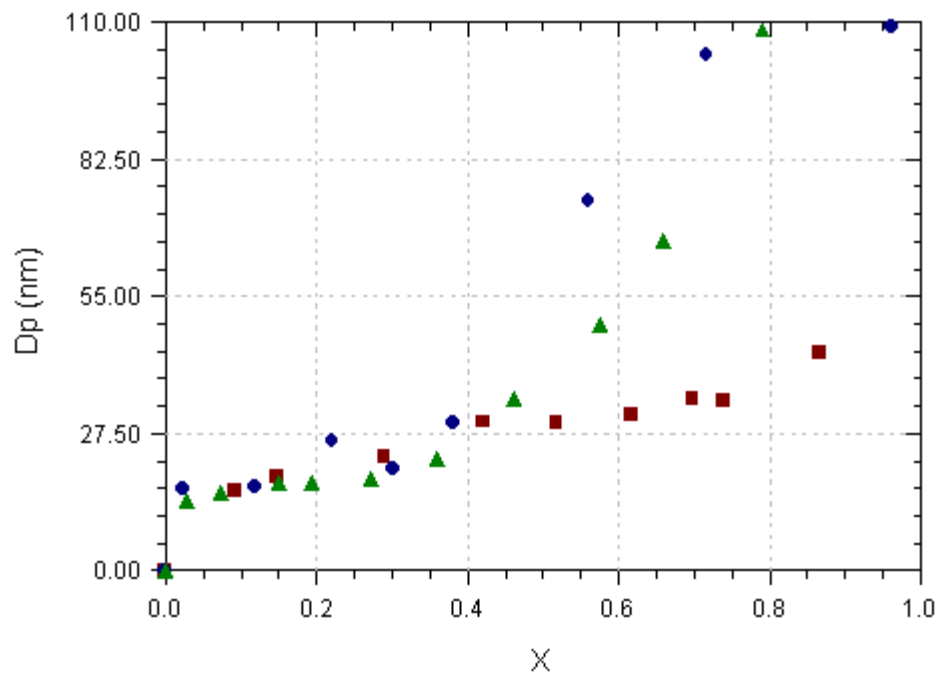


Fig. 6.2.3. Aumento en el tamaño de partícula en función de la conversión a diferentes velocidades de dosificación: ■ 1.78 g/min, ● 1.33 g/min, ▲ 0.89 g/min a 60°C.

A valores altos de conversión el diámetro de partícula en la mayor velocidad no pasa de 50 nm, mientras que para las velocidades más bajas, después de la mitad de conversión, el diámetro de partícula se duplica, hasta llegar a casi 100 nm. Esto es debido a que las partículas encuentran dificultad en mantener su estabilidad conforme la conversión aumenta; aumentan su tamaño para conservar el área total de las partículas (Chern, 2008).

He y col. (2007) mencionan que la relación de monómero y emulsificante no es suficiente en la mezcla de polimerización, la poca cobertura de las partículas de polímero con el emulsificante ocasiona el aumento de tamaño de partícula durante el proceso de polimerización debido a la colisión de partículas.

Los parámetros estimados a razón del modelo, descritos en la siguiente parte, aclaran el motivo de las altas conversiones a bajas velocidades y el aumento de tamaño de partícula a altas conversiones.

6.3 Resultados del modelo comparados con los resultados experimentales.

En esta parte los resultados del modelo de Pérez-García y col. (2013) se comparan y se muestra el mejor ajuste generado entre ellos para conocer el valor de los parámetros desconocidos en el sistema.

Existen otros parámetros usados en el modelo que si son conocidos, señalados junto con los valores que se les dieron para calcular el modelo en la Tabla 6.3.1.

Tabla 6.3.1. Valores de los parámetros usados en el modelo de Pérez-García y col., 2013

Parámetro	Valor
k_p ($l\ mol^{-1}\ s^{-1}$) (Principles of Polymerization, 4 th ed.)	5.15×10^3
k_t ($l\ mol^{-1}\ s^{-1}$) (Principles of Polymerization, 4 th ed.)	2.55×10^7
ρ_m ($g\ cm^{-3}$) (Polymer Handbook 4 th ed.)	$0.9659 - 1.2129 \times 10^{-3}(\text{Temp}^\circ\text{C}) + 1.6813 \times 10^{-6}(\text{Temp}^\circ\text{C})^2 - 1.0164 \times 10^{-8}(\text{Temp}^\circ\text{C})^3$
ρ_p ($g\ cm^{-3}$) (Polymer Handbook 4 th ed.)	1.178
$M_{wemulsificante}$ ($g\ mol^{-1}$) (Pérez-García, 2013)	288
CMC ($mol\ L^{-1}$) (Pérez-García, 2013)	0.008
As (m) (Pérez-García, 2013)	4.50×10^{-7}
nagg (Pérez-García, 2013)	64
M_{aq} ($mol\ L^{-1}$) (He, 2007)	0.15

El modelo fue aplicado a la polimerización en emulsión de MMA en un proceso semi-continuo a 60 °C.

En la figura 6.3.1 se comparan los resultados experimentales de conversión ajustados con la ecuación 4.4 del modelo.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M_p N_p V}{M_T N_A} n$$

En donde se observan mejores ajustes a medida que la velocidad va disminuyendo, siendo así el mejor ajuste para la velocidad de adición de 0.89 g/min y los valores que no son tan cercanos al modelo corresponden a la velocidad de 1.78 g/min.

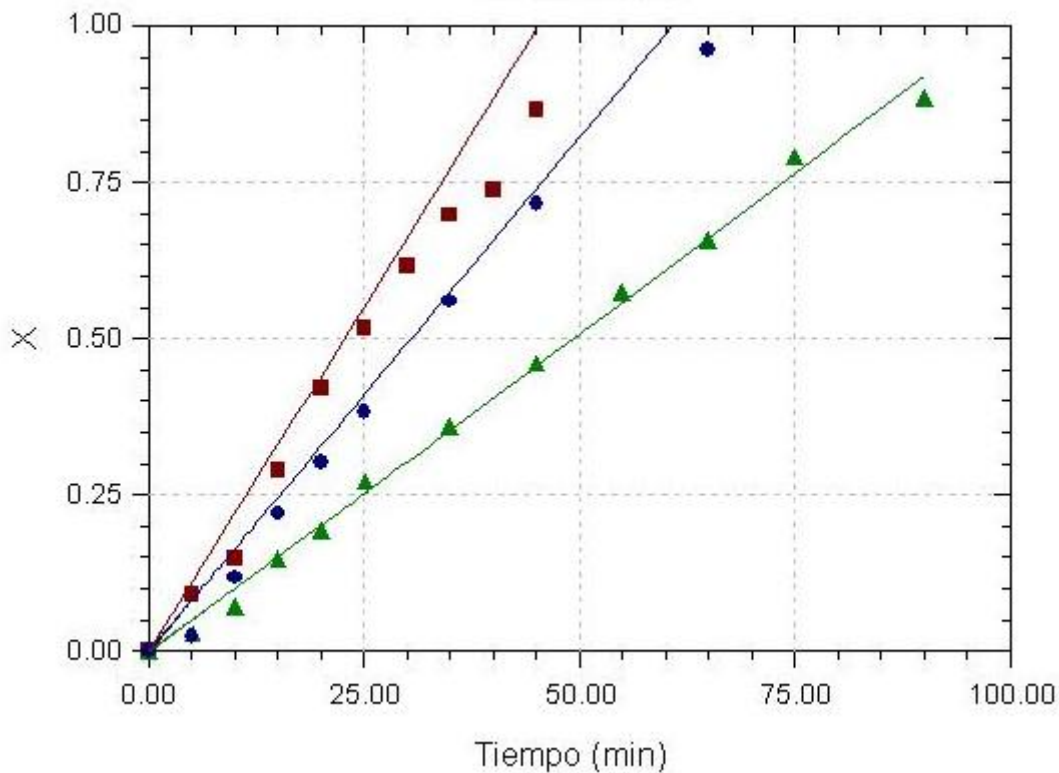


Fig. 6.3.1. Avance de la conversión en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación: ■ 1.78 g/min, ● 1.33 g/min, ▲ 0.89 g/min a 60°C. El ajuste hecho con el modelo está representado con líneas continuas.

La predicción del modelo respecto a la conversión del sistema es acertada. Como ya se ha mencionando, la velocidad de alimentación de monómero es controlada

para mantener el sistema en régimen hambriento y asegurar la máxima conversión con el mayor número de partículas (Sajjadi, 2007).

El número de partículas de polímero en el sistema fue calculado con la ecuación (Coen y col., 2004):

$$N_p = \frac{\text{masa total}}{\text{masa de 1 partícula}} = \frac{(MV)_0 x M_m}{\rho_p \frac{4\pi r_p^3}{3}} \quad 6.1$$

En la figura 6.3.2 se reportan de acuerdo a:

$$N_{pa} = \frac{N_p}{N_{pmax}} \quad 6.2$$

El ajuste del modelo para el número adimensional de partículas representado en la figura 6.3.2 predice un rápido crecimiento de partículas en las tres velocidades de adición de monómero, para mantenerse constante casi de inmediato cuando el experimento se llevó a cabo durante 45 minutos y quince minutos después del inicio, en los experimentos de 60 y 90 minutos. Experimentalmente, la velocidad de dosificación establecida para 45 minutos aparenta tener un número constante de partículas; los valores adimensionales fluctúan entre 1 y 0.75 en su mayoría, no así las velocidades establecidas en 1.33 g/min y 0.89 g/min que parecen alcanzar un número máximo de partículas para luego decrecer.

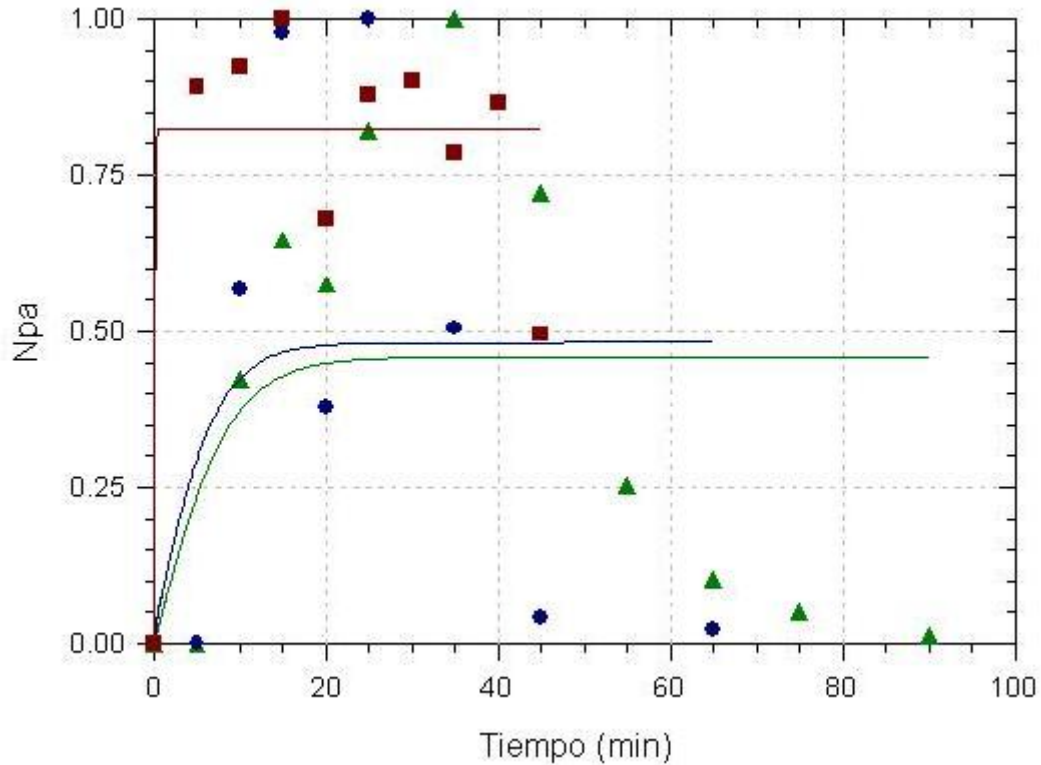


Fig. 6.3.2. Densidad del número de partícula adimensional en función del tiempo a diferentes velocidades de dosificación: ■ 1.78 g/min, ● 1.33 g/min, ▲ 0.89 g/min. El ajuste hecho con el modelo está representado con líneas continuas.

El decremento en el número de partículas indica el tiempo en el que la cantidad de emulsificante no fue suficiente para conservar la estabilidad de las partículas en el sistema y degeneró en una coagulación (He y col, 2003), lo cual se aprecia en los valores tan disímiles en órdenes de magnitud de la constante de coagulación respecto de la constante de captura por micelas en la tabla 6.3.2; las partículas crecen a través de los radicales dentro de la partícula y si no son estables coloidalmente, crecen por medio de la coagulación (Coen y col., 2004).

El número promedio de radicales inferido de los resultados experimentales mostrado en las figuras 6.3.3 a) y b) fue determinado con la ecuación:

$$n = \frac{dx}{dt} \frac{M_T N_A}{k_p M_p N_p V} \quad 6.3$$

Los valores obtenidos con esa ecuación se llamaron número de radicales promedio experimental, los cuales son constantes la primera mitad de las

velocidades más bajas, 1.33 g/min y 0.89 g/min para después aumentar su número; el modelo predice un crecimiento del número promedio de radicales al principio de la adición de monómero que se vuelve constante cinco minutos después a la velocidad más alta 1.78 g/min y en las corridas que duraron 60 y 90 minutos el número promedio de radicales decrece inmediatamente para volverse constante y de un valor similar al de los experimentos que duraron 45 minutos.

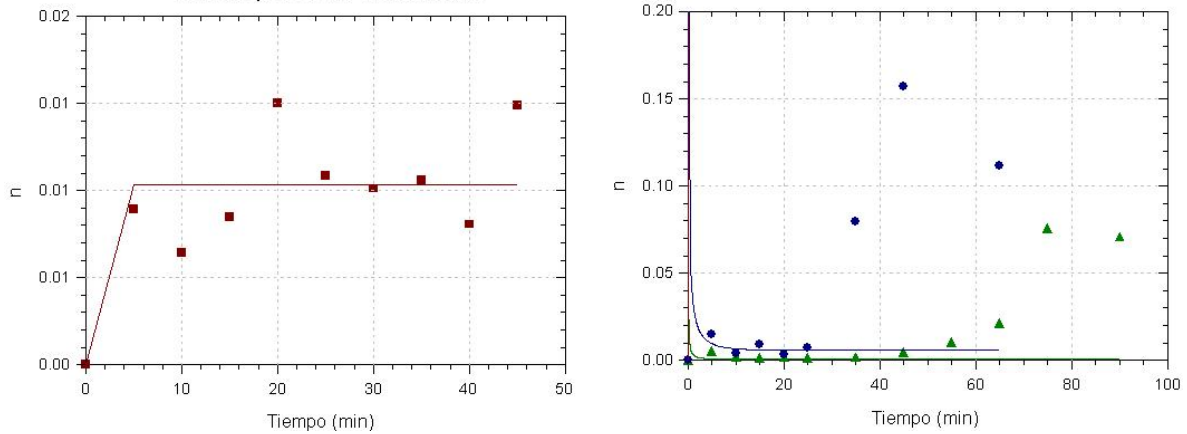


Fig.6.3.3 a) número promedio de radicales en función del tiempo con una velocidad de dosificación de 1.78 g/min. b) número promedio de radicales en función del tiempo con una velocidad de dosificación de 1.33 g/min, 0.89 g/min. El ajuste hecho del modelo está representado con líneas continuas.

Tanto los resultados experimentales inferidos como los resultados predichos por el modelo, del número promedio de radicales son mucho menores a 0.5: corroboran un cinética del tipo 0-1 (Thickett y Gilbert, 2007), el polímero contiene cero o un radical a un tiempo dado. Inicialmente es generado un elevado número de radicales en la fase acuosa que se propaga y reacciona con el monómero agregado disminuyendo ese número.

A lo largo de la reacción las constantes de captura por las partículas (k_{cp}) y salida de radicales de las partículas (k_e) son determinantes en el comportamiento del número promedio de radicales (n).

Las ecuaciones del modelo evaluado requieren la estimación de cinco parámetros desconocidos: la constante de captura por las micelas y partículas k_{cm} y k_{cp} , la constante de salida de radicales de las partículas k_e , la concentración de radicales

en la fase acuosa menos $1 R_{c-1}$ y la constante de coagulación de partículas k_c . Mismos que fueron determinados con el ajuste del modelo a los datos experimentales.

Tabla.6.3.2 Valores de los parámetros ajustados para cada rapidez de dosificación de monómero.

	1.78 g/min	1.33 g/min	0.89 g/min
$k_{cm} [s^{-1}]$	0.981256996	1.06721432	0.009208987
$k_{cp} [s^{-1}]$	6.96E-19	6.72E-16	2.63E-16
$k_e [s^{-1}]$	639.011162	23.3384158	285.5402407
$R_{c-1} [mol L^{-1}]$	1.96E-27	2.33E-29	1.87E-29
$k_c [m^3 s^{-1}]$	4.83082E+24	1.64587E+23	1.46726E+23

De las tres variables del sistema: conversión, número de partículas y número promedio de radicales, que se presentan para determinar los parámetros de los mecanismos controlantes del sistema: nucleación micelar, coagulación de partículas y cambio en el volumen, en cada corrida no fue posible hacer un ajuste para el número de partículas y promedio de radicales después de la tercera parte del tiempo de dosificación de monómero, que es cuando las partículas aumentan su tamaño para mantenerse estables; coagulan cuando la conversión avanza y disminuye el número de partículas. El modelo supone que después de generarse las partículas, llegarán a un tamaño que se mantendrá durante la reacción junto con el número de partículas generado, mientras aumenta la conversión.

Como en el modelo de Pérez-García y col. (2013) no hay nucleación homogénea por el valor cercano de a 0 de la concentración de radicales en la fase acuosa menos $1 R_{c-1}$, y existe coagulación en el sistema por el alto valor de k_c pero a diferencia de los resultados encontrados por ese modelo la rapidez de captura por las micelas k_{cm} es, en órdenes de magnitud, mucho más grande que la rapidez de captura por las partículas k_{cp} .

Se generó un ajuste a tiempos cortos para cada velocidad: 15 minutos en la velocidad de 1.78 g/min, 25 minutos para la velocidad de 1.33 g/min y 35 minutos

para cuando se dosificó monómero a 0.89 g/min. Las figuras 6.3.4-6 muestran los resultados de considerar datos hasta donde las partículas dejan de ser estables.

La figura 6.3.4 muestra el ajuste con el modelo a tiempos cortos para la conversión.

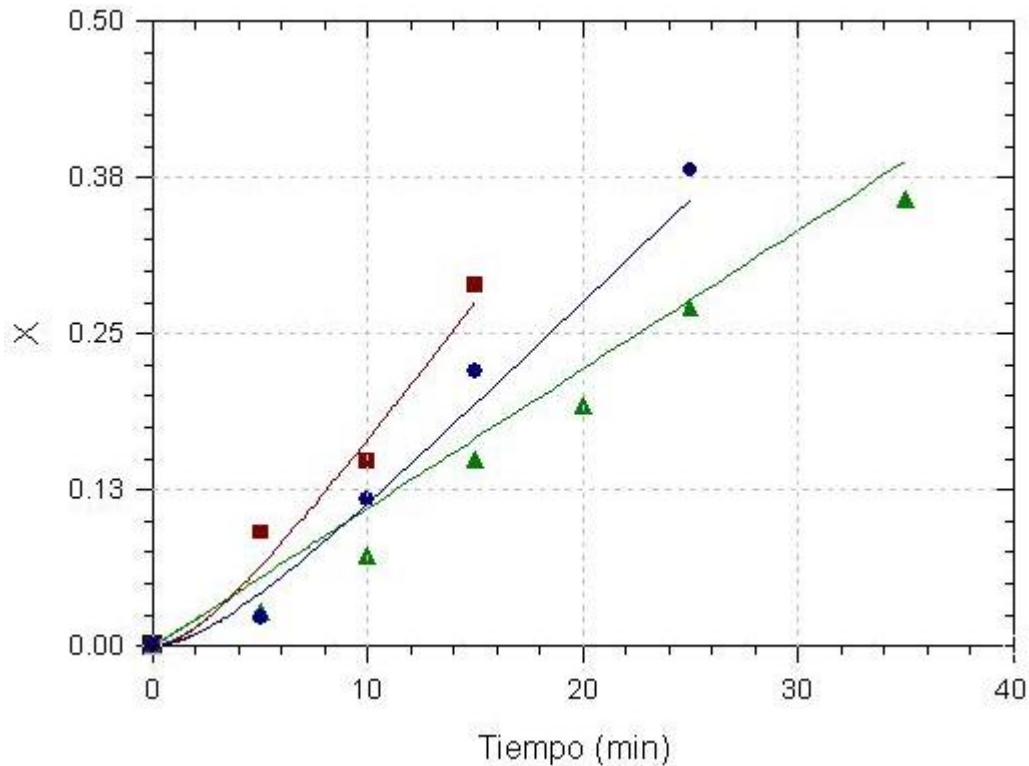


Fig. 6.3.4. Avance de la conversión en función del tiempo a tiempos cortos para diferentes velocidades de dosificación: ■ 1.78 g/min, ● 1.33 g/min, ▲ 0.89 g/min. El ajuste hecho con el modelo está representado con líneas continuas.

Se observó un mejor ajuste de conversión para el experimento cuya rapidez de adición de monómero fue 1.78 g/min, en relación a las velocidades de dosificación más lentas (1.33 g/min y 0.89 g/min). El ajuste de la figura 6.3.1 respecto de la figura 6.3.4, es mejor también para la velocidad más rápida.

Para los tres experimentos hay un mejor ajuste como se ve en la figura 6.3.5, hasta el momento en que el número de partículas decrece y la velocidad de adición para el experimento que duró 45 minutos sigue mostrando una tendencia a ser constante.

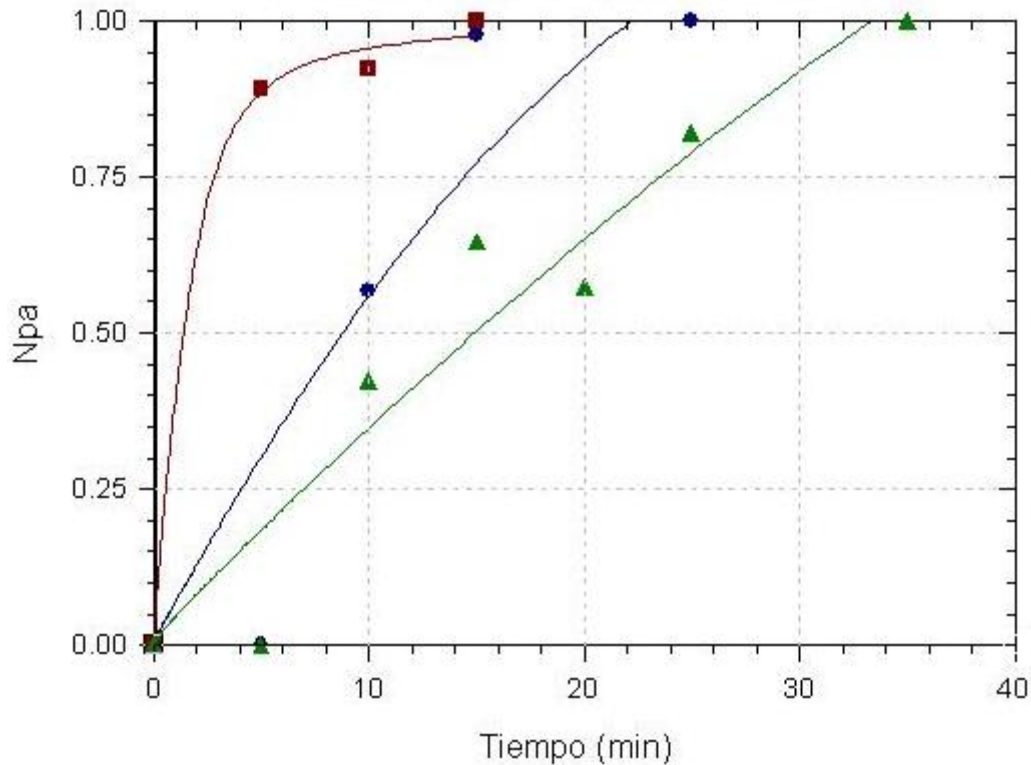


Fig. 6.3.5. Densidad del número de partícula adimensional en función del tiempo a tiempos cortos para diferentes velocidades de dosificación: ■ 1.78 g/min, ● 1.33 g/min, ▲ 0.89 g/min. El ajuste hecho con el modelo está representado con líneas continuas.

El ajuste de número de partículas adimensional es más cercano a los valores experimentales cuando se toman en cuenta las mismas velocidades de adición de monómero pero en menor tiempo para cada corrida.

En el ajuste mostrado en la figura 6.3.6 a) y b) el promedio de radicales aumenta como los valores inferidos de los datos experimentales; crece de inmediato desde el principio de la reacción hasta alcanzar un máximo, pero la tendencia difiere pues decrece en el modelo hecho con el ajuste y en los valores inferidos de los datos experimentales se mantiene constante sólo en la más lenta velocidad de dosificación.

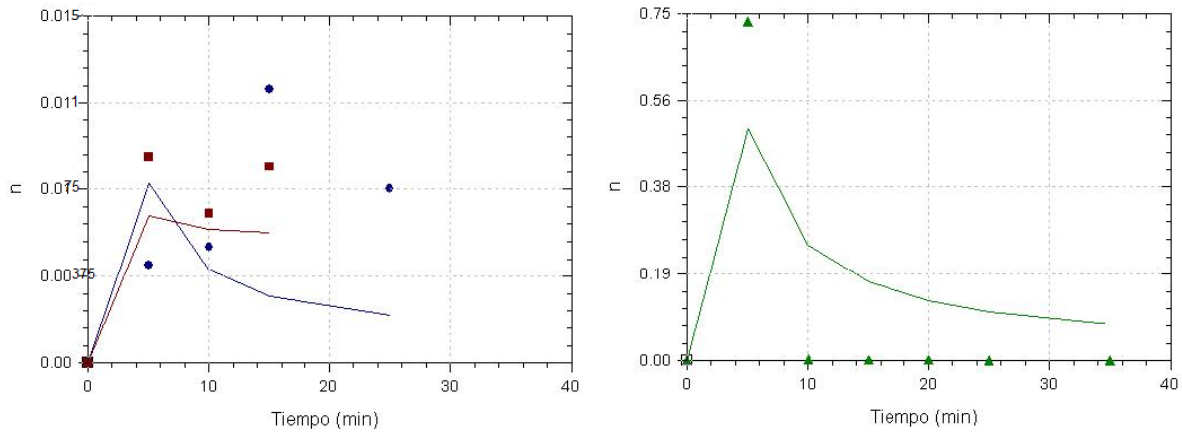


Fig.6.3.6 a) número promedio de radicales en función del tiempo a tiempos cortos para una velocidad de dosificación \blacksquare 1.78 g/min b) número promedio de radicales en función del tiempo a tiempos cortos para una velocidad de dosificación \bullet 1.33 g/min, \blacktriangle 0.89 g/min. El ajuste hecho del modelo está representado con líneas continuas.

Al tener presente la falta de una tendencia en los valores inferidos de los experimentos que duraron 45 y 60 minutos, durante los tiempos cortos indicados; la figura 6.3.6 b) revela un mejor ajuste en comparación con la figura 6.3.3 b).

Determinando que en el proceso hubo coagulación y no existió nucleación homogénea, los parámetros encontrados para los fenómenos presentes en cada velocidad fueron los que se presentan en la tabla 6.3.2:

Tabla. 6.3.2. Resultados del ajuste de parámetros antes de la coagulación.

	1.78 g/min	1.33 g/min	0.89 g/min
$k_{cm} [s^{-1}]$	0.004810428	0.001444564	0.001154283
$k_{cp} [s^{-1}]$	0	0	0
$k_e [s^{-1}]$	124.609596	48.0592941	0.760478636
$R_{c-1} [mol L^{-1}]$	0	0	0
$k_c [m^3 s^{-1}]$	3.93198E+23	2.23848E+22	6.25714E+21

A medida que la velocidad de alimentación de monómero aumenta, la rapidez de los fenómenos de formación de micelas, salida de radicales de las partículas y coagulación de las partículas es cada vez mayor.

7. Conclusiones

Se utilizó un modelo de polimerización en emulsión que pronostica el comportamiento de las variables: conversión, número de partículas y número promedio de radicales con sólo cinco parámetros que toman en cuenta los fenómenos de: velocidad de entrada de radicales a las micelas y a las partículas, la velocidad de salida de los radicales, nucleación homogénea y la velocidad de coagulación (Pérez-García, 2013).

La investigación bibliográfica generalizó las suposiciones en torno a la polimerización en emulsión de MMA específicamente y permitió comparar la descripción de los fenómenos presentes en ella con los resultados encontrados en este trabajo.

Se realizaron experimentos a con tres distintas velocidades de adición de monómero en los que se obtuvieron altos porcentajes de conversión y tamaños de partícula menores a treinta nanómetros. Los diámetros de partícula en las tres velocidades no permanecen hacia la tercera parte del tiempo por carecer de suficiente o un segundo emulsificante (Moraes, 2010); el tamaño de partícula aumenta cuando avanza la conversión.

Se observó que a mayores velocidades de adición el número de partículas se puede mantener constante pero a menores velocidades se generan menos radicales y su número promedio no fluctúa tanto como a mayores velocidades. El tiempo de adición minimiza el tamaño de partícula; cuando el tiempo decrece la partículas aumentan su tamaño (Hui, 2011) y aumenta la conversión.

Se encontró un adecuado ajuste del valor de la constante de salida de radicales que corresponde a un número promedio de radicales, $n < 0.5$; se comprobó así, que los valores de esta variable son menores cuando las partículas son pequeñas y el comportamiento de los radicales en el sistema corresponden a una cinética de límite 0-1 (O dian, 1997); (Sajjadi, 2006).

Se encontraron valores de parámetros con variables mínimas en el sistema y se estableció que los fenómenos imperantes en la polimerización en emulsión de MMA realizada fueron: la velocidad de captura por micelas, salida de radicales de las partículas y coagulación (k_{cm} , k_e y k_c respectivamente), ya que no existió nucleación homogénea ni terminación de radicales en la fase acuosa.

Adicional al ajuste de los resultados experimentales con el modelo de Pérez-García y col., se realizó un nuevo ajuste para las mismas velocidades de dosificación de monómero, pero a menor tiempo para cada corrida y con ello se comprobó la falta de radicales libres en las partículas de polímero que generaran partículas activas, es decir, en crecimiento razón del valor ≈ 0 de k_{cp} .

Una propuesta de trabajo futuro sería aumentar la cantidad de emulsificante para mantener el tamaño de partícula (<30 nm) o agregar emulsificante al tiempo observado de desestabilización de las partículas (25-30 min) y seguir el avance de la reacción, o calcular previamente la relación de tamaño de partícula respecto a la concentración de emulsificante antes de llevar a cabo la experimentación para evitar un exceso de emulsificante en el sistema.

8. Bibliografía

Brandup J., Immergut E. H., Grulke E. A. Polymer Handbook, 4th edition.

Chern Chorng – Shyan, Principles and Applications of Emulsion Polymerization, John Wiley Sons, New Jersey, 2008.

Chorng-Shyan, Chern. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Progress in Polymer Science, 2006. 31 pp. 443-486.

Coen Emma M., Peach Sara, Morrison Bradley R., Gilbert Robert G. First-principles calculation of particle formation in emulsion polymerization: pseudo-bulk systems. Polymer, 2004. 45 pp. 3595–3608.

De Wet-Roos Deon, Knoetze Johannes H., Modeling composite emulsion polymerization kinetics International Journal of Chemical Kinetics, 2012. 45 pp. 101–117.

Gilbert Robert G., Emulsion polymerization: a mechanistic approach, Academic Press, London, 1995.

Guangwei He, Qinmin Pan, Rempel Garry L. Modeling of Differential Microemulsion Polymerization for Synthesizing Nanosized Poly(methyl methacrylate) Particles. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007, 46, pp.1682–1689.

Matyjaszewski Krzysztof, P. Davis, Thomas. Handbook of Radical Polymerization. Wiley & Sons, Inc. 2002.

Moraes Raul P., Hutchinson Robin A., McKenna Timothy F.L. The Production of Highpolymer to Surfactant Microlatexes. Journal of Polymer Science, 2010. 48 pp.48-54.

Niemeyer Christof M. Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science. *Angewante Chemie*, 2001. 40 pp. 4128-4158.

Odian George, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons Inc., fourth edition, 1997.

Pérez-García María G., Pérez-Carrillo Lourdes A., Mendizábal Eduardo, Puig Jorge E., López-Serrano Francisco. Modeling the semicontinuous heterophase polymerization for synthesizing poly(n-butyl methacrylate) nanoparticles. Aceptado marzo 2013. *Macromolecular Reaction Engineering*.

Ramos Jose, Forcada Jacqueline. Modeling the emulsion polymerization of amino-functionalized latex particles *Polymer*, 2006. 47 pp. 1405–1413

Sajjadi Shahriar, Yianneskis Michael. Semibatch Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate with a Neat Monomer Feed. *Polymer Reaction Engineering*, 2003. 11 pp. 715-736.

Sajjadi Shahriar Formation of nanoparticles by monomer-starved semibatch emulsion polymerization. *Langmuir*, 2007. 23 pp.1018-1024.

Santos J. C., Lopes C. N., Reis M. M, Giudici R., Sayer C., Machado R. A. F. Araújo P. H. H., Comparison of Techniques for the Determination of Conversion During Suspension Polymerization Reactions *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2008. 25 pp. 399 – 407.

Smith, W. V.; Ewart, Kinetics of Emulsion Polimerization. *J. Chem Phys*, 1948. , 16, 592.

Thickett Stuart C., Gilbert Robert G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, 2007. 48 pp. 6965-6991.

Vafa, Ehsan;Shahrokhi, Mohammad;Abedini, Hossein. Inferential Closed-Loop Control of Particle Size and Molecular Weight. *Polymer Engineering and Science*, 2010. pp. 2306.

Wang Hui, Pan Qinmin, Rempel Garry L. Micellar nucleation differential microemulsion polymerization. *European Polymer Journal*,2011.47 pp. 973-980.

Yuan Liang, Wang Yun, Pan Maozhi, Rempel Garry L., Pan Quinmin. Synthesis of poly (methyl methacrylate) nanoparticles via differential microemulsion polymerization. *European Polymer Journal*, 2013 49 pp. 41-48.