

**ESTUDIO TEORICO-EXPERIMENTAL DE LA
POLIMERIZACION EN MICROEMULSION**

TESIS QUE PRESENTA

EDUARDO MENDIZABAL MIJARES

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

ENERO DE 1998

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis Dr. Jesús Álvarez Calderón y Jorge E. Puig Arévalo, quienes con sus consejos y apoyo me impulsaron a realizar este trabajo

A la Universidad Autónoma Metropolitana

A la Universidad de Guadalajara

A mi esposa e hijos

INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 2. FUNDAMENTOS.....	11
2.1. SURFACTANTES.....	12
2.2. ESTRUCTURAS QUE FORMAN LOS SURFACTANTES EN SOLUCION	13
2.2.1. Micelas	15
2.2.2. Cristales Líquidos	18
2.2.3. Vesículas	20
2.4.4 Emulsiones.....	22
2.3 MICROEMULSIONES.....	22
2.3.1. Estructuras de las microemulsiones.....	25
2.4. PROCESOS DE POLIMERIZACION	27
2.4.1. Polimerización en masa	27
2.4.2. Polimerización en solución	29
2.4.3 Polimerización en suspensión	30
2.4.4 Polimerización en emulsión	31
CAPITULO 3. POLIMERIZACION EN MICROEMULSION	34
3.1. ANTECEDENTES	35
3.2. PARTICULAS DE MICROLATEX	39
3.3. PESO MOLECULAR	43
3.4. VELOCIDAD DE POLIMERIZACION	43
3.5. CONCENTRACION DE MONOMERO	46
3.6. TEMPERATURA	47
3.7. INICIADOR	49
3.8. ELECTROLITO	51
3.9. ALCOHOL	53
3.10. COPOLIMERIZACION	56
3.11. RESUMEN	56

CAPITULO 4. REVISION DE LOS MODELOS CINETICOS DE	
POLIMERIZACION EN EMULSION Y MICROEMULSION ..	58
4.1. POLIMERIZACION EN EMULSION	59
4.2. POLIMERIZACION EN MICROEMULSION	69
CAPITULO 5. MODELADO DE LA POLIMERIZACION EN	
MICROEMULSION	72
5.1. HIPOTESIS	74
5.2. ESQUEMA CINETICO	75
5.2.1. Fase acuosa	75
5.2.2. Partículas de microlátex	77
5.3. GENERACION DE PARTICULAS.....	78
5.3.1. Nucleación micelar	78
5.3.2. Nucleación homogénea	79
5.4. BALANCE DE MATERIALES	80
5.4.1. Agua	80
5.4.2. Surfactante	80
5.4.3. Iniciador	80
5.4.4. Radicales en la fase acuosa	81
5.4.5. Partículas	82
5.4.6. Monómero	83
5.4.7. Gotas de microemulsión	85
5.4.8. Volumen promedio de partícula	86
5.4.9. Número promedio de cadenas	
poliméricas por partícula	86
5.4.10. Peso molecular promedio en número	87
5.4.11. Efecto del aumento de viscosidad en	
las partículas.....	87
5.5. SOLUCION NUMERICA DEL SISTEMA DE ECUACIONES	90
CAPITULO 6. EXPERIMENTACION	94
6.1. MATERIALES Y REACTIVOS	95
6.2. DILATOMETRIA	95
6.3. TAMAÑO DE PARTICULA	98

6.4. PESOS MOLECULARES	98
CAPITULO 7. RESULTADOS Y DISCUSION	100
7.1. ANALISIS DE SENSIBILIDAD A LOS PARAMETROS CINETICOS Y FISICOQUIMICOS	101
7.1.1. Constante de descomposición del iniciador	101
7.1.2. Concentración de iniciador	103
7.1.3. Constante de desorción	103
7.1.4. Constante de captura de radicales por partícula	106
7.1.5. Constante de captura por las gotas de microemulsión	108
7.1.6. Constante de velocidad de propagación en la fase acuosa	112
7.1.7. Tamaño crítico de radicales.....	112
7.1.8. Fracción en volumen de polímero en la partícula cuando existen gotas de microemulsión.....	113
7.2. COMPARACION DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES	115
7.2.1. Estireno	115
7.2.1.1. Iniciador V-50	116
7.2.1.2. Iniciador KPS	127
7.3 COMPARACION DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES TOMADOS EN ESTE TRABAJO	
7.3.1. Estireno	133
7.3.2. Metacrilato de butilo	137
7.2.3. Metacrilato de metilo y metacrilato de hexilo	144
CAPITULO 8. CONCLUSIONES	154
CAPITULO 9. RECOMENDACIONES	158

BIBLIOGRAFIA	160
APENDICE A. Nomenclatura	169
APENDICE B. Número de colisiones	172



CAPITULO I

INTRODUCCION

Como preámbulo a la identificación y formulación del objetivo de esta tesis, en este capítulo se presenta un panorama general de la polimerización en microemulsión, mencionando la importancia de los microlatices obtenidos mediante esta técnica y sus aplicaciones actuales y futuras. Se indican también las ventajas y desventajas que ofrece este proceso de polimerización sobre otros procesos, resaltando los problemas que se tienen que resolver para que este proceso sea utilizado a nivel industrial. Se hace una reseña crítica del estado del arte en el modelado de la polimerización en microemulsión a fin de dar a conocer el marco de referencia del cual se partió para el desarrollo del modelo propuesto en esta tesis. Por último, se indican las aportaciones más importantes de este trabajo. La principal de ellas es el desarrollo de un modelo que permite predecir el comportamiento cinético de la polimerización en microemulsión de monómeros insolubles o poco solubles en agua. Con éste, se pueden llevar a cabo experimentos numéricos confiables para determinar el efecto de la variación de condiciones de operación. La determinación mediante análisis numérico del efecto de las condiciones de reacción, facilitará la optimización del proceso de polimerización en microemulsión, lo cual constituye un paso importante para utilizar este proceso a nivel industrial. El modelo que aquí se reporta permite además discriminar entre los posibles mecanismos de nucleación. Al final de la introducción se indica también la forma en que se encuentra organizada esta tesis.

INTRODUCCION

Los polímeros son uno de los materiales más importantes de nuestra época. Por ejemplo, el consumo de materiales ferrosos ha sido sobrepasado por el consumo de plásticos, por lo que estos tiempos pueden ser considerados como la "era del plástico" (Moore and Kline, 1984). Puesto que mediante la selección adecuada del monómero o monómeros de partida y del proceso de polimerización, se pueden obtener polímeros con una diversidad de propiedades físicas y químicas, los polímeros encuentran un sinnúmero de aplicaciones en la vida moderna. Estas aplicaciones incluyen empaques y películas para proteger alimentos, materiales para la construcción de casas, muebles, automoviles, ropa y materiales para uso médico. Además, constantemente se están encontrando nuevos usos para los polímeros (Moore and Kline, 1984).

Para obtener un polímero con determinadas propiedades, se tiene que hacer una selección adecuada del monómero (o monómeros) y del proceso de polimerización. Los procesos más utilizados en la actualidad a nivel industrial para producir polímeros son la polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión (O dian, 1981; Rodríguez, 1983; Moore and Kline, 1984).

Sin embargo, debido a que la demanda de estos materiales se incrementa cada día, así como a la necesidad de que tengan mejores propiedades, existe un fuerte interés en desarrollar nuevos polímeros o mejorar los procesos de síntesis. Un proceso novedoso es la polimerización en microemulsión. Este proceso permite obtener látex con partículas de tamaño muy pequeño (< 50 nm), distribución de tamaños de partícula relativamente estrecha, polímeros de alto peso molecular (similar a los obtenidos en polimerización en emulsión), y

partículas con estructuras y formas únicas (Dunn, 1988; Candau, 1992; Puig, 1996). Los microlatices obtenidos mediante polimerización en microemulsión tienen baja viscosidad, son transparentes o translúcidos y presentan una gran estabilidad, lo que permite su almacenaje por largos periodos de tiempo sin que se pierdan sus propiedades. Por estas razones, este método de polimerización tiene un gran potencial en aplicaciones industriales, médicas y biológicas. De un punto de vista práctico, si se disminuye el costo de producción y se incrementa la cantidad de sólidos, la polimerización en microemulsión puede llegar a ser un método alternativo a nivel industrial a la polimerización en emulsión

El interés por la polimerización en microemulsión se inició a principios de la década de los ochenta como una extensión de los estudios que se efectuaron sobre el empleo de las microemulsiones en la recuperación terciaria del petróleo (Candau, 1987). En una aplicación típica, los microlatices de poliacrilamida han sido utilizados para la recuperación terciaria del petróleo a nivel laboratorio con buenos resultados y se han concedido patentes para esta aplicación (Candau et al., 1984; Durand et al., 1987). En otra aplicación importante, los polímeros preparados a base de acrilamida y sintetizados mediante polimerización en microemulsión son muy utilizados para flocular sólidos presentes en suspensiones acuosas (Thomas and Wang, 1987). Estos permiten la sedimentación rápida de las partículas pequeñas que normalmente son difíciles de eliminar o recobrar. Los polímeros de acrilamida de ultra elevado peso molecular, que solamente pueden ser producidos mediante el proceso de polimerización en microemulsión (Candau et al., 1985), podrían ser más efectivos en aglomerar las partículas que los polímeros obtenidos por emulsión o por solución.

Otras posibles aplicaciones de los microláticos son la microencapsulación y la liberación de fármacos, el

recubrimiento de superficies, los adhesivos, la fotografía, las emulsiones, lubricación, etc. (Suzawa et al., 1982; Bernand et al, 1982; Candau, 1987; Nustad et al., 1990). La gran estabilidad y el pequeño tamaño de partícula de estos microlatices permiten un manejo más seguro y una liberación más eficiente que la que se obtiene actualmente con látex preparados mediante polimerización en emulsión. Los microlatices también pueden ser utilizados para la inmovilización de anticuerpos y en la encapsulación de células (Cadic et al., 1990), para estudios de difusión en reacciones fotoquímicas (Atik and Thomas, 1982) y para producir materiales porosos en ultrafiltración así como polímeros conductores (Candau, 1987). Utilizando la polimerización secuencial de monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos en interfases de microemulsiones se han obtenido materiales compuestos y mezclas (Haque and Qutubuddin, 1989). Otro empleo importante que podrían tener los microlatices preparados por polimerización en microemulsión, sería como sustitutos de látex preparados mediante polimerización en emulsión, especialmente en aquellas aplicaciones donde la estabilidad de los látex es un problema.

La polimerización en microemulsión presenta varias ventajas sobre otros procesos de polimerización los cuales se enlistan enseguida:

(i) 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 del disolvente.

(ii) La velocidad de polimerización es mucho mayor que las que se obtienen mediante los otros procesos.

iii) Se pueden obtener pesos moleculares grandes y velocidades de reacción elevadas simultáneamente.

(iv) 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.

(v) 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.

(vi) 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 pueden enlistar.

(i) El polímero sólo puede obtenerse mediante la coagulación del microlátex, separación, lavado y secado.

(ii) El polímero contiene un gran número de impurezas (surfactante, iniciador, cosurfactante), las cuales es necesario remover.

Considerando las ventajas y desventajas anteriores,, antes de que este proceso pueda ser utilizado a escala industrial, es necesario superar ciertas dificultades inherentes al proceso. Por ejemplo, la alta concentración de surfactante que hay que utilizar combinada con la baja concentración de polímero que se produce en la polimerización en microemulsión, hace que el producto sea muy caro. De ahí que sea necesario optimizar el proceso, esto es, incrementar la relación polímero/surfactante y la relación monómero/fase continua.

Además de optimizar las cantidades de producto final en este tipo de polimerización, es importante poder predecir las características de las partículas y de los polímeros como

función de las condiciones de reacción. Sin embargo, para llevar a cabo la optimización y la predicción de propiedades, se requiere de un conocimiento de todas las etapas de la reacción. Por ello, es necesario contar con un modelo cinético adecuado de la polimerización en microemulsión. Esto permitiría facilitar el estudio teórico-experimental de la importancia relativa de las diferentes variables involucradas en la polimerización en microemulsión. Esta información sería además de gran ayuda para el diseño, escalamiento, operación y optimización del proceso, lo cual posibilitaría reparar materiales con características deseadas.

En la literatura solamente se han reportado dos modelos matemáticos para la polimerización en microemulsión (Guo *et al.*, 1992 a,b; Morgan *et al.*, 1997). El modelo de Guo *et al.*, fué desarrollado para el caso específico de la polimerización en microemulsión de estireno en un sistema de cuatro componentes (agua, surfactante, cosurfactante y estireno). En este modelo se supone que la nucleación ocurre en las gotas de microemulsión, de forma similar a lo que ocurre en polimerización en emulsión cuando se considera nucleación micelar. El modelo incluye la posibilidad de generación continua de partículas durante toda la reacción y para ello se considera que al desaparecer las gotas de microemulsión, la nucleación puede continuar por entrada de un radical a lo que se denominó "micelas mixtas", es decir micelas formadas por surfactante, alcohol y algunas moléculas de monómero. A bajas conversiones, el modelo de Guo *et al.* concuerda con los datos experimentales, pero a altas conversiones predice un número mayor de partículas y un grado de conversión mayor que los datos experimentales (Figura 1.1). Guo *et al.* (1992a) reportan datos experimentales de la velocidad de reacción como función del tiempo de reacción, donde se muestra que sólo existen las dos etapas de reacción que caracterizan la polimerización en microemulsión. Sin embargo, no se reportan las velocidades de reacción que se obtienen con el modelo.

El modelo de Guo *et al.* predice un número promedio de radicales por partícula mucho menor a 0.5, donde 0.5 es el valor encontrado para la

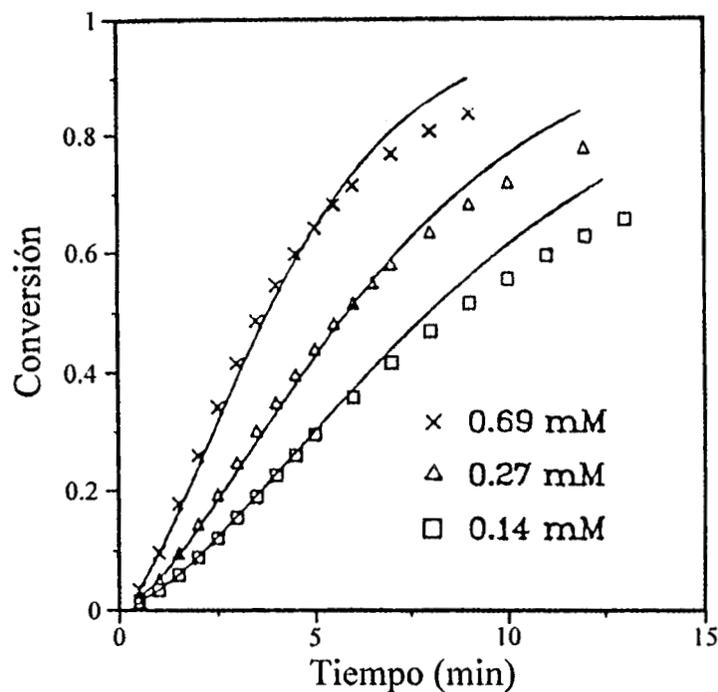


Figura 1.1 Comparación de curvas de conversión contra tiempo de reacción obtenidas con el modelo de Guo contra datos experimentales para la polimerización en microemulsión de estireno a 70 °C iniciada con diferentes concentraciones de KPS (Guo *et al.*, 1992b).

polimerización de estireno en emulsión. El menor número de radicales por partícula se atribuye a que la velocidad de desorción de radicales monoméricos de las partículas es muy grande, alrededor del 95% de los radicales generados por transferencia de cadena a monómero son desorbidos.

El modelo de Morgan *et al.* es relativamente simple, en él se supone que la constante de velocidad de captura de los radicales por las partículas y por las micelas tiene el mismo valor. Además, se asume que todos los radicales que se generan dentro de las partículas por transferencia de

monómero son desorbidos y que los radicales se mantienen activos durante toda la reacción, esto es, no existe reacción de terminación de radicales. El modelo de Morgan et al. predice los datos cinéticos de la polimerización en microemulsión del metacrilato de hexilo. Sin embargo, este modelo no predice el número de partículas, ni el tamaño de partícula ni el peso molecular del polímero y, además, por las consideraciones tan drásticas que hace, su utilidad para describir, estudiar y analizar los efectos de los diferentes parámetros cinéticos en la polimerización en microemulsión es muy reducida.

De lo anterior es claro que los dos modelos existentes para la polimerización en microemulsión tienen bastantes limitaciones. Es decir, poder comprender, predecir y optimizar el proceso de polimerización en microemulsión, se requiere un modelo matemático más completo que los anteriores. Este modelo debe de considerar todos los posibles eventos y reacciones que pueden ocurrir y, además, debe ser capaz de interpretar los resultados experimentales, predecir el comportamiento cinético y las características del microlátex (tamaño de partícula, número de cadenas por partícula) como función de las variables físicas que se pueden modificar (temperatura, concentración de monómero, etc.). El contar con un modelo con estas características permitiría dilucidar la importancia de los mecanismos de reacción y la forma en que éstos afectan a la polimerización en microemulsión. Además, el poder simular el efecto de cambio en las condiciones de reacción, facilitaría la optimización del proceso, lo cual sería un paso importante para lograr su uso a nivel industrial.

En esta tesis se desarrolló un modelo que reúne los requisitos arriba mencionados, lo cual lo hace una herramienta muy útil para ayudar a comprender los diferentes aspectos mecanísticos de la polimerización en microemulsión y, que además, permite simular mediante experimentos numéricos el efecto de cambiar condiciones de operación. El

modelo parte de las teorías desarrolladas para la polimerización en emulsión y microemulsión y considera todos los eventos y mecanismos de reacción posibles. El modelo desarrollado en esta tesis permite describir la polimerización de monómeros con diferente solubilidad en agua, en microemulsiones en las que la fase continua es el agua, (microemulsiones tipo o/w) durante todas las etapas de reacción, incluyendo conversiones altas. Este modelo es aplicable a sistemas ternarios (agua/surfactante/monómero) y puede ser extendido para predecir la polimerización de microemulsiones de más de tres componentes. A diferencia de los modelos de Guo et al. y el de Morgan et al., el modelo es capaz de predecir correctamente el comportamiento de la velocidad de reacción y el número de partículas como función del grado de conversión. Además, se puede discriminar entre los posibles mecanismos de nucleación.

En este trabajo se analiza el efecto de variar la temperatura, concentración de iniciador, constante de captura de radicales por gotas de microemulsión y partículas sobre la cinética de la polimerización en microemulsión.

Con el modelo desarrollado en esta tesis se determinaron cinéticos para la polimerización en microemulsión del estireno, del metacrilato de butilo, del metacrilato de metilo y del metacrilato de hexilo como: (1) la constante de captura de radicales por partículas; (2) la constante de captura de radicales por micelas; (3) la constante de desorción de radicales monoméricos de partículas; y (4) la constante de velocidad de propagación en la fase acuosa. Los valores de estos parámetros cinéticos no se encuentran reportados en la literatura para la polimerización en microemulsión o existe una gran dispersidad en los pocos valores reportados. Se encontró que nucleación homogénea juega un papel muy importante en la generación de partículas aún en el caso de la polimerización de monómeros poco solubles en agua como el estireno. El modelo predice que la conversión a la cual

ocurre el máximo de la velocidad de reacción depende principalmente de la fracción de monómero en las partículas en equilibrio con el agua saturada con monómero. Este modelo también predice un número de radicales menor a 0.5, aunque la proporción de radicales que se desorben es menor que la calculada con el modelo de Guo *et al.* (1992a). El modelo, además, permite predecir el peso molecular promedio del polímero como función de la conversión.

El trabajo está organizado como sigue: en el capítulo 1 se presenta un panorama general de la polimerización en microemulsión. También se mencionan los antecedentes que existen sobre el modelado de la polimerización en microemulsión y se describen las características principales del modelo desarrollado. En el capítulo 2 se mencionan algunos fundamentos y aspectos básicos. En este capítulo también se hace una breve descripción de los diferentes procesos de polimerización. En el capítulo 3 se presenta una reseña crítica de la información experimental que se encuentra reportada en la literatura sobre la polimerización en microemulsión. En el capítulo 4 se hace una revisión de los modelos cinéticos de la polimerización en emulsión y microemulsión. En el capítulo 5 se desarrolla un modelo matemático para la polimerización en microemulsión. Se presentan los balances de materia de las diferentes especies involucradas y se obtiene el conjunto de ecuaciones algebraicas y diferenciales que permiten describir el comportamiento cinético de la polimerización en microemulsión y por último se menciona el método de solución del sistema de ecuaciones. En el capítulo 6 se describen los métodos experimentales utilizados y en el capítulo 7 se presentan los resultados de las simulaciones del modelo desarrollado incluyendo un análisis de sensibilidad paramétrica y se comparan las simulaciones con datos experimentales de la polimerización en microemulsión de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y metacrilato de hexilo.

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS

En este capítulo se definen y se describen los surfactantes, se presenta su clasificación, sus usos y las estructuras que pueden formar en solución. Se hace una descripción de las emulsiones y como se forman. Se definen las microemulsiones, como se forman y las posibles estructuras que pueden presentar. Se hace una descripción de los procesos de polimerización más comúnmente utilizados a nivel industrial y se mencionan sus aplicaciones, ventajas y desventajas.

FUNDAMENTOS

2.1. SURFACTANTES.

Los surfactantes (también llamados agentes tensoactivos) son sustancias anfifílicas que reducen la tensión superficial de las fases en las que se encuentran disueltos (Adamson, 1977). Su estructura química consta de una o más cadenas hidrocarbonadas unidas a un grupo polar. Al grupo polar se le denomina "cabeza" y a la cadena hidrocarbonada "cola" (Figura 2.1). Generalmente la parte no polar es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada.

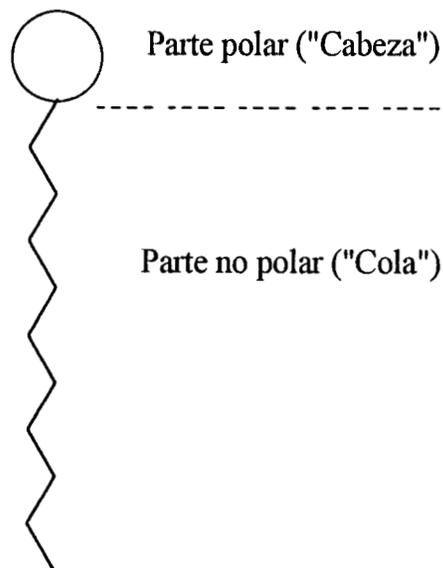


Figura 2.1 Representación de una molécula anfifílica

De la estructura química del surfactante se puede apreciar que sus moléculas tienen un carácter dual: la parte hidrocarbonada es hidrofóbica mientras que la cabeza polar es hidrofílica. Debido a esta dualidad, las moléculas de surfactante tienden a adsorberse en interfases agua-aceite o aire-agua, ya que este proceso es más favorable que la disolución completa en alguna de las fases. Como resultado

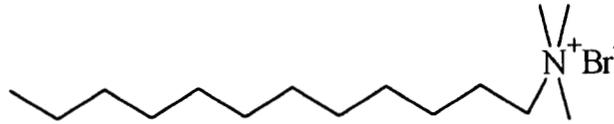
de este proceso, se forma una capa molecular entre las dos fases, la cual provoca una reducción en la tensión interfacial. Laughlin (1978) define a un surfactante como una molécula de carácter anfifílico, esto es, una molécula que posee un grupo hidrofóbico y otro hidrofílico unidos por un enlace covalente por lo cual se abate la tensión superficial y que además, en presencia de agua puede formar agregados coloidales tales como micelas o cristales líquidos. Esta definición descarta a los alcoholes, aminas y otros anfifílicos de cadena corta, ya que aunque estas sustancias son adsorbidas en las interfases y abaten la tensión interfacial, no forman micelas ni cristales líquidos.

Según la naturaleza del grupo polar, los surfactantes se dividen en iónicos y no iónicos. Los surfactantes iónicos se clasifican a su vez de acuerdo al grupo (o grupos) con carga que forma parte de la molécula, en aniónicos y catiónicos. Los surfactantes no iónicos son sustancias donde el grupo polar no tiene carga. Estos compuestos son estables a cambios de pH. Ejemplos de estos compuestos son alcoholes etoxilados.

Los surfactantes también se pueden clasificar de acuerdo al número de grupos no polares, esto es, de una cola y de doble cola. La figura 2.2 muestra las estructuras de algunos surfactantes comúnmente empleados.

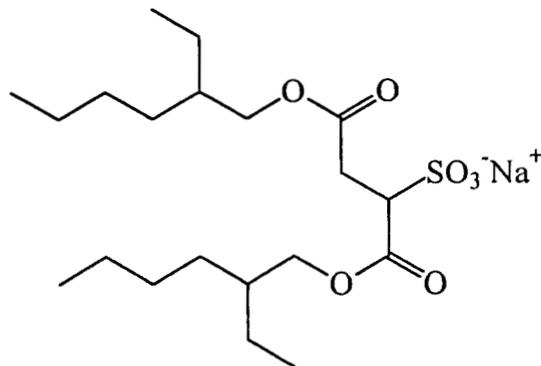
2.2. ESTRUCTURAS QUE FORMAN LOS SURFACTANTES EN SOLUCION.

Los surfactantes pueden formar una gran variedad de estructuras fluídas multimoleculares en presencia de agua, aceite u otro disolvente. En agua, la mayoría de los surfactantes, cuando se encuentran a temperaturas superiores a la temperatura de Kraft y a concentraciones mayores que la concentración micelar crítica (CMC), forman agregados moleculares en equilibrio termodinámico llamados micelas (Tamamushi and Watanabe, 1980). Algunos surfactantes de



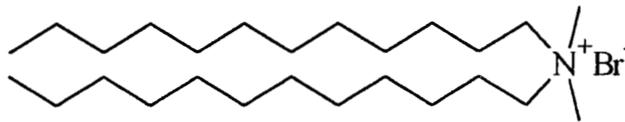
Bromuro de didoceciltrimetilamonio (DTAB)

Surfactante catiónico de una cola



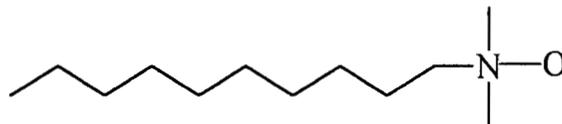
di-2 etilhexilsulfosuccionato de sodio (AOT)

Surfactante aniónico de doble cola



Bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB)

Surfactante catiónico de doble cola



Oxido de decildimetilamina

Surfactante no iónico

Figura 2.2 Estructuras de algunos surfactantes comúnmente empleados

doble cola (por ejemplo, fosfolípidos) forman a bajas concentraciones en agua, cristales líquidos laminares y agregados cerrados llamados vesículas, pero no forman micelas

(Tausk, et al, 1976; Franses, 1979). A concentraciones mayores, los surfactantes pueden formar una amplia variedad de estados líquidos cristalinos o mesofases, tales como las mesofases hexagonal, laminar y cúbicas (Gray and Winsor, 1974; Ekwall, 1975). En disolventes orgánicos, los surfactantes pueden formar micelas invertidas (Eicke, 1977; Kertes, 1977) y fases líquidas cristalinas (Ekwall and Stenius, 1975; Skoulios, 1978). Bajo ciertas condiciones, los surfactantes pueden solubilizar cantidades apreciables de agua e hidrocarburos para formar microemulsiones, aunque la presencia de un codisolvente o cosurfactante (por ejemplo, un alcohol de cadena corta) es a menudo requerida (Hoar and Sculman, 1943; Friberg, 1971, Prince, 1977).

2.2.1. Micelas.

Debido a su carácter anfifílico, los surfactantes tienden a adsorberse en las interfases aire-agua y agua-aceite. Las moléculas se orientan de tal modo que su parte polar se mantiene en contacto con moléculas de agua mientras que su parte hidrocarbonada tiende a separarse de las moléculas de agua (Figura 2.3). Este comportamiento es más favorable termodinámicamente que la disolución completa del surfactante en cualquiera de las dos fases. A bajas concentraciones de surfactante en agua, las moléculas del surfactante tienden a adsorberse en la interfase agua-aire, causando una disminución de la tensión interfacial. Si continúa adicionándose surfactante, la tensión sigue disminuyendo hasta que se alcanza una concentración en donde la interfase se satura y ya no es posible que la tensión interfacial disminuya más. La adición de más surfactante ya no altera el valor de la tensión interfacial. A la concentración de surfactante donde este fenómeno ocurre, se le llama la concentración micelar crítica (CMC). A esta concentración, el surfactante tiende a asociarse para formar micelas (Figura 2.3).

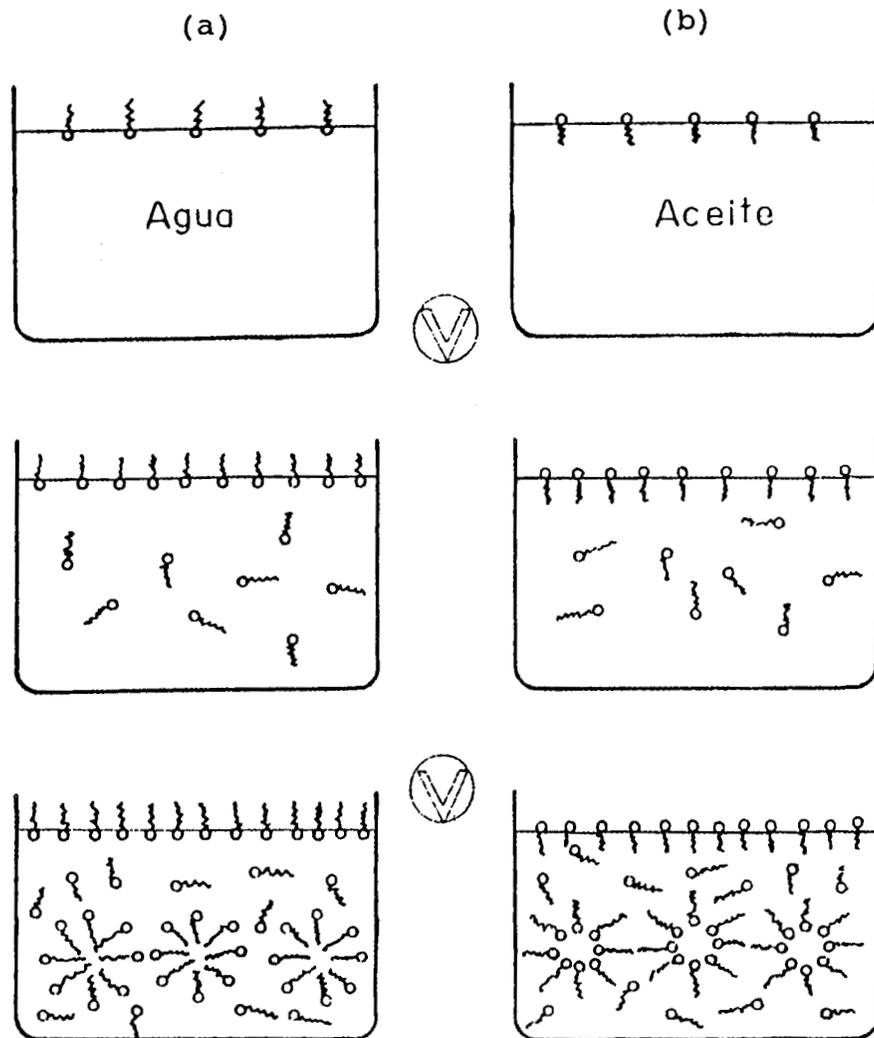


Figura 2.3 Efecto de aumentar la concentración de surfactante. (a) micelas directas; (b) micelas invertidas

Las micelas son definidas como agregados coloidales, cerrados, cooperativos, topológicamente ordenados y en equilibrio termodinámico, formados por moléculas de surfactante (Franses, 1979). El ordenamiento topológico consiste en que cuando el medio continuo es agua, las partes polares están orientadas hacia el exterior de las micelas mientras que las cadenas hidrofóbicas están orientadas hacia el interior formando el núcleo de la misma. Cuando el medio continuo es un disolvente no polar, las micelas tienen una estructura invertida, es decir los grupos polares están

orientados hacia el centro en tanto que las cadenas hidrofóbicas están orientadas hacia el exterior en contacto con el disolvente no polar. La figura 2.4 muestra una estructura micelar.

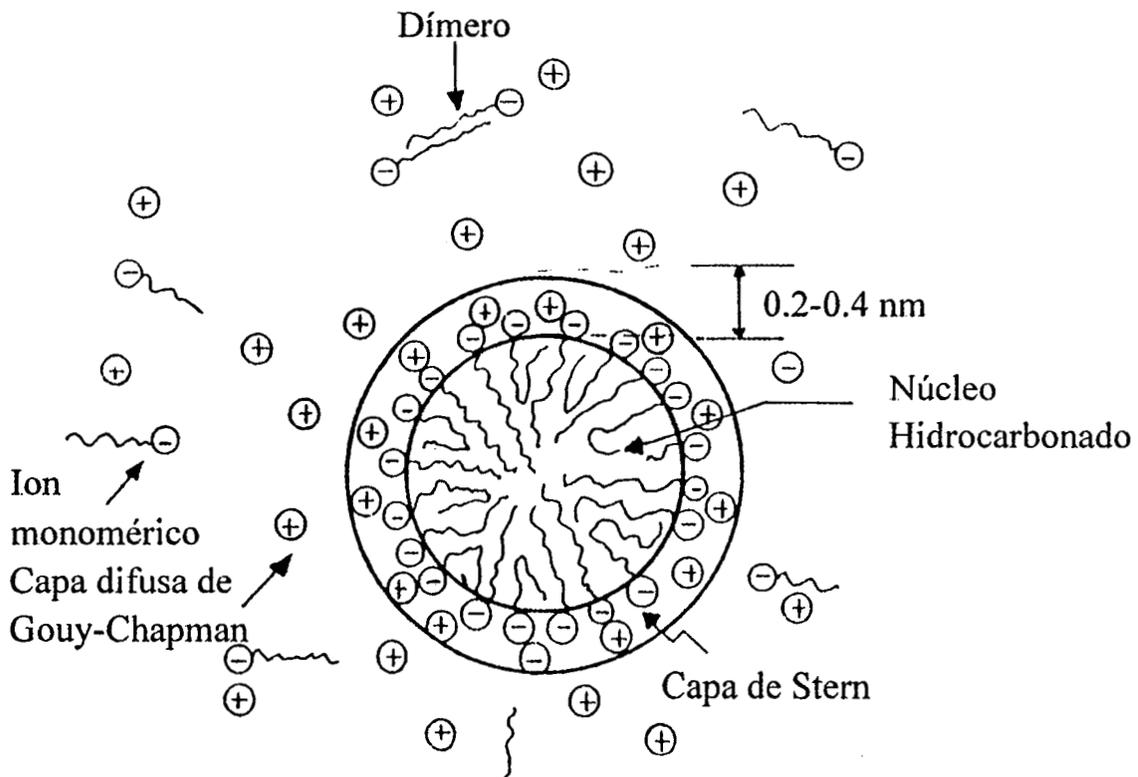


Figura 2.4 Estructura de una micela directa (Puig, 1982)

La tensión interfacial no es la única propiedad que cambia en forma abrupta a concentraciones cercanas a la CMC. Cuando se gráfica una propiedad física como la conductividad de la solución (cuando el surfactante es iónico), la tensión superficial, la presión osmótica o la turbidez en función de la concentración de surfactante, se observa una discontinuidad la cual es causada por la formación incipiente de agregados micelares (Hiemenz, 1978). En la figura 2.5 se

muestran gráficas de algunas propiedades fisicoquímicas en función de la concentración de surfactante.

Debido a que las micelas son capaces de solubilizar en su interior sustancias no polares o englobar partículas sólidas de carácter hidrofóbico, las soluciones micelares tienen una gran cantidad de aplicaciones, entre las que se pueden citar, la detergencia, la catálisis de reacciones químicas por el incremento en la velocidad de transferencia de masa entre fases, la solubilización de las grasas por los jugos biliares del cuerpo humano debido a la formación de micelas, etc. (Murrell and Boucher, 1982).

A concentraciones de surfactante ligeramente mayores que la CMC, las micelas son esféricas (Hartley, 1977). Cuando se incrementa la concentración de surfactante, las micelas tienden a cambiar a una forma cilíndrica o lamelar (Winsor, 1968; Mazer *et al.*, 1976; Mittal, 1977), aunque también pueden adoptar la forma de discos (Kaler, 1982). Un incremento mayor de la concentración de surfactante conduce a una transición de fases, esto es de una solución micelar el sistema se transforma en una mesofase, también llamada cristal líquido (Laughlin, 1978).

2.2.2 Cristales Líquidos

Los cristales líquidos son un estado de la materia que se caracteriza por tener propiedades intermedias entre un sólido cristalino y un líquido amorfo, (Gray and Winsor, 1974). Friedel (1952) propuso el nombre de mesofase para estos sistemas. La formación de cristales líquidos puede ser inducida por un cambio de temperatura o por la adición de disolventes. Cuando los cristales líquidos se forman por un cambio en la temperatura, se les llama cristales líquidos termotrópicos. Cuando la formación de los cristales líquidos ocurre por la adición de un disolvente, se les denomina cristales líquidos liotrópicos.

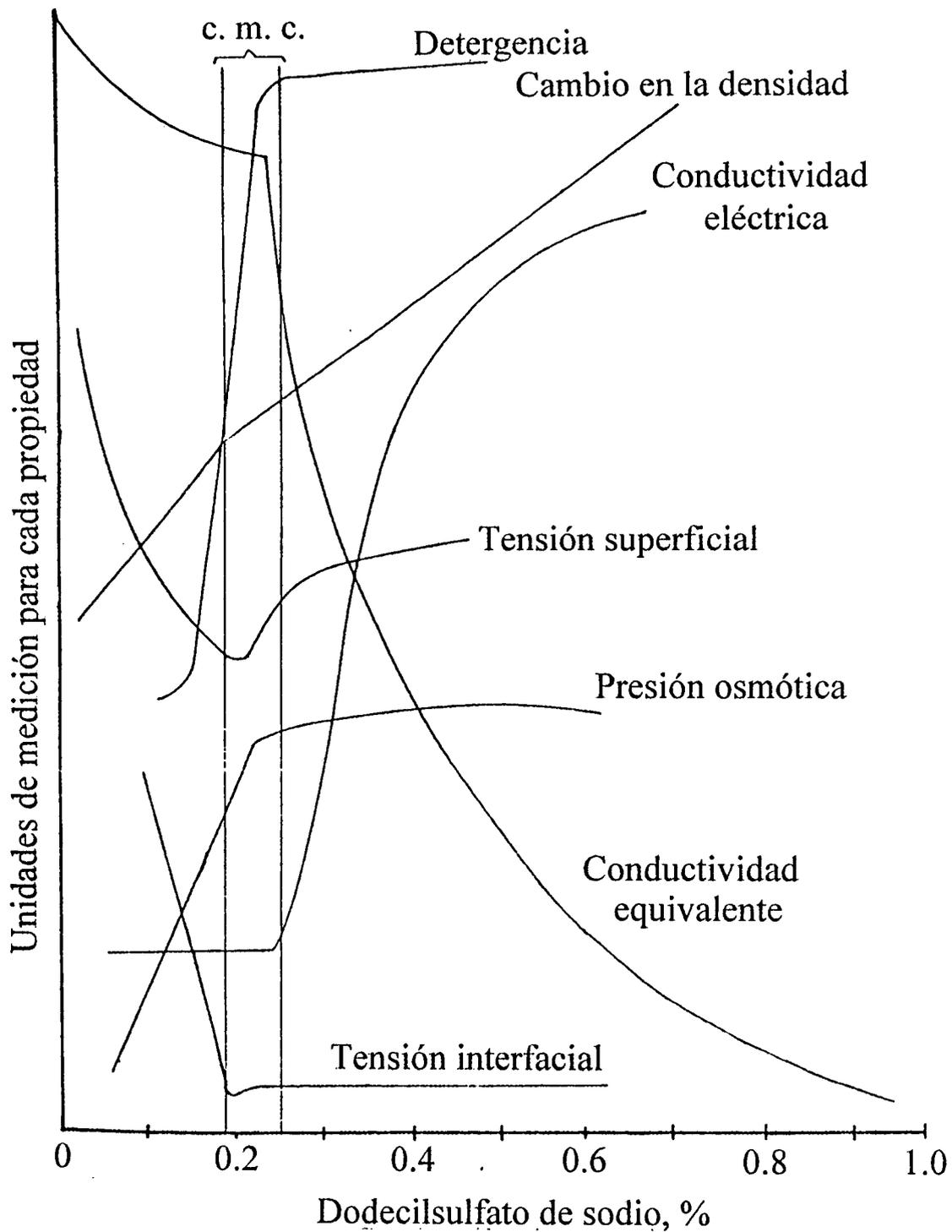


Figura 2.5 Variación de algunas propiedades fisicoquímicas como función de la concentración de surfactante (Puig, 1982).

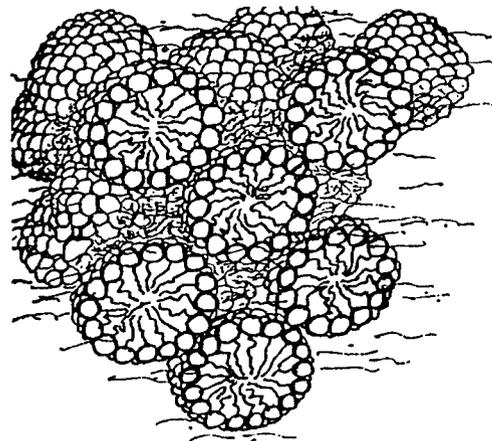
Las fases líquidas cristalinas liotrópicas más comunes

son la laminar, la hexagonal y las cúbicas (viscoso-isotrópicas) (Hasson *et al*, 1960; Luzzati *et al*, 1968; Gray and Winsor, 1974). Una representación esquemática de estas fases se presenta en la figura 2.6. Cuando la concentración de surfactante se incrementa en sistemas bifásicos agua-surfactante, normalmente se observa la siguiente secuencia: solución molecular de surfactante, solución isotrópica micelar, fase hexagonal, fase laminar, fase hexagonal invertida y fases con bajo contenido de agua (sólido cristalino o fundido) (Scriven, 1977).

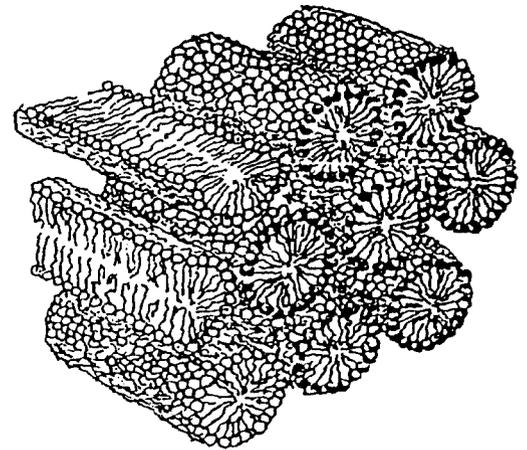
2.2.3. Vesículas.

Otras formas de agregación de los surfactantes son las liposomas y las vesículas, las cuales se forman usualmente mediante una dispersión adecuada de sistemas agua-fosfolípidos de doble cola. En estos agregados, el surfactante se organiza en forma de capas laminares concéntricas con regiones acuosas entre ellas (Franses *et al*, 1980). Estas dispersiones son muy heterogéneas y contienen partículas suspendidas que varían en tamaño desde las decenas de nanómetros hasta varias micras en diámetro (Franses, 1979). Cuando se someten a ultrasonido, las dispersiones de liposomas se disgregan en partículas más pequeñas, unilamelares y esféricas, que se denominan vesículas (Huang, 1969; Huang and Thompson, 1974; Franses *et al.*, 1980). Estas partículas esferoidales tienen diámetros entre 20 y 30 nm y consisten de una bicapa formada por moléculas de surfactante conteniendo agua.

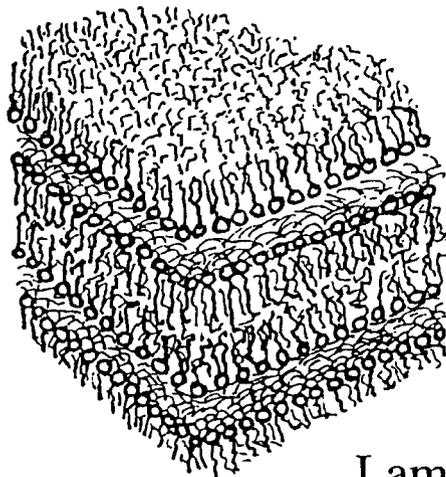
Aunque pueden permanecer cinéticamente estables por semanas y a veces por meses, las vesículas convencionales no



Cúbica



Hexagonal



Laminar

Figura 2.6 Estructuras típicas de cristales líquidos liotrópicos (Puig, 1982).

son agregados en equilibrio termodinámico por lo que lentamente regresan al estado de cristales líquidos (Franses *et al.*, 1982; Puig, 1982).

2.2.4. Emulsiones.

Las emulsiones son dispersiones de una fase líquida en forma de gotitas en otra fase líquida que se denomina fase continua. Las dos fases son insolubles entre sí y, por lo general, presentan una apariencia blanca lechosa. Se pueden preparar emulsiones con un amplio intervalo de viscosidades, desde emulsiones con viscosidad semejante a la del agua hasta emulsiones muy viscosas como la mayonesa. Las emulsiones son termodinámicamente inestables (aunque pueden ser cinéticamente estables), por lo que se debe tener cuidado al manejarlas o almacenarlas. Las emulsiones se pueden clasificar como emulsiones tipo aceite en agua (o/w) o agua en aceite (w/o). En las emulsiones aceite en agua, la fase continua es el agua por lo que son conductoras de la electricidad y presentan propiedades semejantes a las del agua (viscosidad, calor específico, etc.). En cambio, las emulsiones tipo w/o son malas conductoras de la electricidad debido a que la fase continua es un líquido orgánico.

Para preparar las emulsiones es necesaria una gran cantidad de energía mecánica para dispersar uno de los líquidos en el otro en forma de gotas. Esta energía se utiliza para aumentar el área interfacial y se puede proporcionar mediante agitación mecánica, ultrasonido, burbujeo de aire, etc.). Para facilitar la formación de las emulsiones e incrementar su estabilidad normalmente se les adiciona un agente emulsificante, el cual tiene como función disminuir la tensión interfacial.

2.3. MICROEMULSIONES.

Las microemulsiones son fases fluidas, microestructuradas, isotrópicas y termodinámicamente estables, que consisten de dos fluidos inmiscibles entre sí (por ejemplo, agua y aceite) y agentes tensoactivos (Langevin, 1980). Debido a que el tamaño de las gotas de la

fase dispersa es menor que la longitud de onda de la luz visible, las microemulsiones son transparentes o traslucidas y por lo tanto se considera que el sistema es "unifásico". Las microemulsiones se conocen desde hace mucho tiempo, pero como consecuencia de la crisis del petróleo, se generó un gran interés en estudiarlas en más detalle (Mark and Bikales, 1987).

La primera microemulsión utilizada comercialmente fue preparada por George Rodawald en 1928 (Shah, 1971), quien encontró que una mezcla de agua y cera derretida dan lugar a una solución de color gris opalescente. La opalescencia está asociada con el tamaño de las partículas de cera dispersas en el agua, cuyos diámetros oscilan entre 10 y 100 nm. Estos tamaños de partícula son tan pequeños que permiten que una película aplicada al piso se aglutine en una película uniforme al secarse, la cual refleja la luz dando el aspecto de un piso pulido. El concepto de microemulsión fue propuesto por Hoar y Schulman (1943).

Entre las principales aplicaciones de las microemulsiones se pueden mencionar: fluidos lubricantes para utilizarse en procesos de corte de metales, inhibidores de la corrosión, mejoradores de la eficiencia de combustión, recuperación mejorada del petróleo, medios para reacciones fotoquímicas y enzimáticas, la fabricación de productos para la limpieza, como aerosoles para uso agrícola, productos de belleza y cosméticos, microsistemas para suministrar fármacos en forma local y controlada, en reacciones químicas, así como para preparar sistemas conteniendo partículas muy pequeñas o para obtener polímeros con tamaños y formas que no se pueden obtener por otros medios (Cordes, 1973; Fendler, 1975; Prince, 1977; Shah and Schechter, 1977; Candau; 1987; 1992; Leung et al., 1988; Dunn, 1989; Puig, 1996).

En la tabla 2.1 se muestran algunas diferencias entre emulsiones y microemulsiones.

Tabla 2.1 Comparación entre una emulsión y una microemulsión

EMULSION	MICROEMULSION
Dos fases	Una fase
Termodinámicamente inestable	Termodinámicamente estable
Monómero disperso en gotas	Monómero disperso en micelas (gotas de microemulsión) u otra microestructura
Concentraciones de monómero de hasta 50%	Concentraciones de monómero no mayor de 8% cuando la microemulsión es del tipo o/w
Gotas de monómero con tamaños de alrededor de 1,000 nm	Gotas de microemulsión con tamaños de alrededor de 3-6 nm cuando la estructura es del tipo o/w o w/o

La diversidad de aplicaciones de las microemulsiones se debe a que tienen características muy especiales (Prince, 1977; Robb, 1980; Mittal and Fendler, 1982; Mittal and Lindman, 1984; Degiorgo and Corti, 1985; Shah, 1985; Friberg and Bothorel, 1987) como son:

(i) Estabilidad termodinámica que garantiza la reproducibilidad de su formulación y de almacenamiento por largos períodos.

(ii) Microestructura que genera una enorme área interfacial y un contacto íntimo entre los dominios acuoso y oleíco.

(iii) Transparencia que permite estudiar e inducir procesos mediante espectrofotometría.

(iv) Baja viscosidad que facilita su transporte y mezclado.

(v) Dominios molecularmente ordenados que facilitan el

control de la difusión y el transporte molecular de especies disueltas entre los dominios acuoso y oleíco

2.3.1. Estructuras de las microemulsiones.

El término "fase microestructurada" indica que una microemulsión posee estructura a nivel microscópico; esta característica permite distinguir a una microemulsión de una solución molecular. La baja viscosidad y la isotropía de las microemulsiones permite diferenciarlas de los cristales líquidos liotrópicos, los cuales son fases microestructuradas anisotrópicas de alta viscosidad, formadas con agua, aceite y agentes tensoactivos. Su estabilidad termodinámica, su formación espontánea y su transparencia les permite diferenciarlos de las emulsiones. Las microemulsiones pueden adoptar una gran variedad de microestructuras organizadas como las que se muestran en la Figura 2.7 (Mittal and Mukerjee, 1977; Prince, 1977; Scriven, 1977; Robb, 1980; Degiorgo and Corti, 1985; Shah, 1985; Friberg and Bothorel, 1987).

La microestructura más común es aquella en la que el componente de menor concentración (sea agua o el compuesto insoluble en agua) se encuentra en la forma de gotas esferoidales dispersas en el componente de mayor concentración. Las gotas se encuentran separadas del medio dispersante por una película de surfactante. En este caso se dice que se forman microemulsiones tipo aceite en agua (o/w) o agua en aceite (w/o), dependiendo si el aceite o el agua es la fase dispersa (Figura 2.7). A medida que se incrementa la concentración del componente minoritario, la curvatura de la película interfacial de surfactante tiende a cero y las gotas tienden a juntarse y fusionarse en tubos interconectados para formar estructuras bicontinuas (Figura 2.7). A esta transición se le denomina transición percolativa (Lagues et al., 1978; 1980). Otras estructuras han sido propuestas para las microemulsiones que contienen

cantidades apreciables de agua y aceite con altas concentraciones de surfactante. Entre éstas se encuentran la estructura laminar (Mysels and Mukerjee, 1979) y la estructura rombododecahédrica (Ninham et al., 1984; Rushforth et al., 1986).

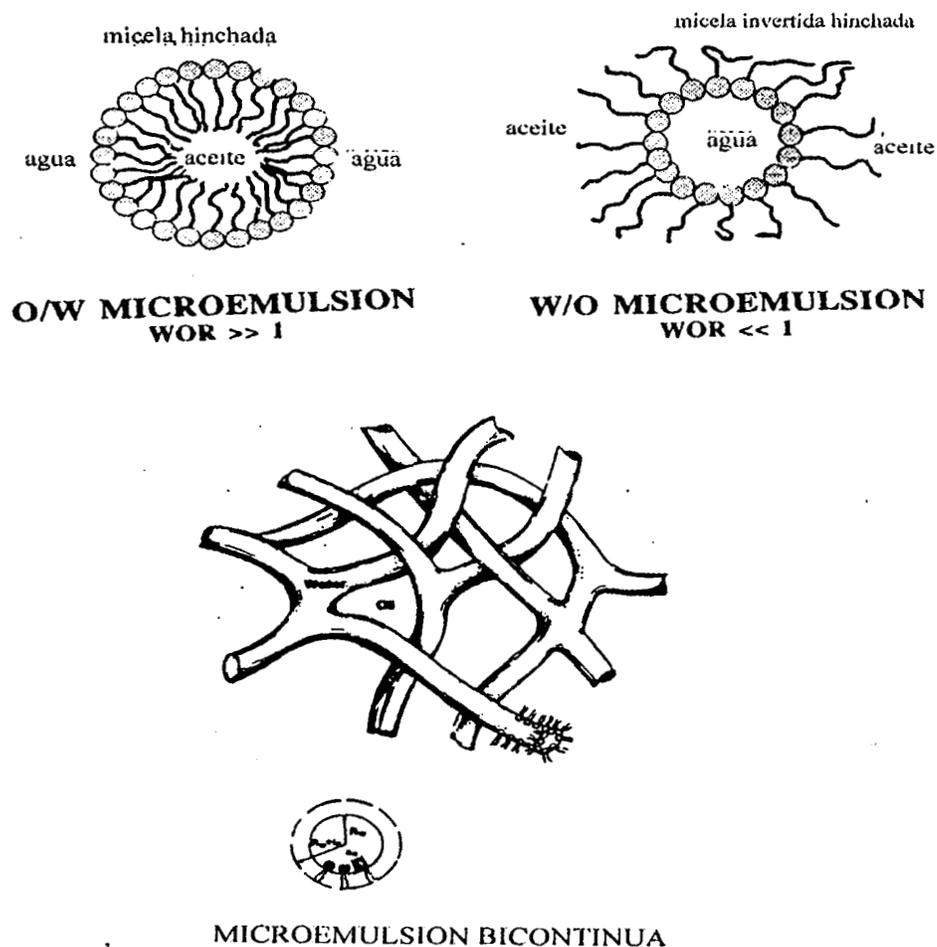


Figura 2.7 Estructuras de microemulsiones (Mittal and Mukerjee, 1977).

La estructura que adopta una microemulsión está controlada por la curvatura de la película interfacial (Ninham et al., 1984; Chen et al., 1986), la cual a su vez, está determinada por el balance entre las fuerzas repulsivas

de los grupos polares del surfactante en la interfase y las fuerzas atractivas tipo van der Waals entre las colas hidrocarbonadas, las cuales pueden ser incrementadas por la presencia del aceite que forma la microemulsión.

El parámetro (obtenido mediante argumentos geométricos) que controla la curvatura se denomina el parámetro efectivo del surfactante, V/al_c , donde V es el volumen ocupado por cada cadena, a es el área interfacial de la cabeza y l_c es la longitud de la cadena hidrocarbonada (Mitchel et al., 1985). Las diferentes estructuras que se pueden presentar, dependiendo del valor del parámetro efectivo del surfactante se muestran en la Figura 2.8. Cuando el valor de este parámetro es menor que $1/3$, la curvatura de la interfase es positiva y se forman micelas normales hinchadas con aceite. Cuando V/al_c es muy cercano a 1, la curvatura de la interfase tiende a cero y se forman estructuras tubulares o laminares (bicontinuas). Cuando el valor de V/al_c es mayor que 1, se forman estructuras inversas con curvatura negativa, esto es, micelas invertidas hinchadas con agua. De ahí que la curvatura de la interfase y, por lo tanto, la microestructura de la microemulsión, puedan variarse utilizando hidrocarburos de diferente longitud o grado de ramificación, mezclas de surfactantes con diferente valor de V/al_c , cosurfactantes, electrolitos, etc. (Mitchel et al., 1985).

2.4 PROCESOS DE POLIMERIZACION

Los procesos más importantes para producir polímeros a nivel industrial son: polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión (O dian, 1981; Rodríguez, 1983; Moore and Kline, 1984).

2.4.1 Polimerización en masa

La polimerización en masa es el proceso de polimerización más simple ya que involucra el menor número

posible de componentes (monómero e iniciador). Aunque es posible iniciar la reacción de polimerización sin la presencia de un iniciador, mediante un aumento de la temperatura para que el mismo monómero genere radicales

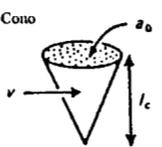
Lípido	Parámetro crítico de empaquetamiento $v/a_0 l_c$	Forma de empaquetamiento	Estructuras
Lípidos de una cola (surfactante) con cabeza grande	$< 1/3$	Cono 	Micela esférica 
Lípidos de una cola con cabeza pequeña	$1/3-1/2$	Cono truncado 	Micela cilíndrica 
Lípidos de doble cola con cabeza grande	$1/2-1$	Cono truncado 	Bicapas flexible, vesícula 
Lípidos de doble cola con cabeza grande	~ 1	Cilindro 	Bicapas plana 
Lípidos de doble cola con cabeza pequeña	> 1	Cono truncado invertido 	Micela invertida 

Figura 2.8. Estructuras de microemulsiones.

libres, es común agregar un catalizador o iniciador para acelerar la velocidad de reacción. Este proceso presenta algunos inconvenientes porque la polimerización de monómeros

vinílicos es una reacción altamente exotérmica y, por lo tanto, es necesario remover rápidamente el calor generado para evitar un incremento en la temperatura del reactor. El calor es removido a través de las paredes del reactor o mediante condensación del agua. Sin embargo, a medida que se forma el polímero, la viscosidad del medio aumenta por lo que la agitación no es suficiente para mantener un sistema homogéneo. Además, bajo estas circunstancias, el calor sólo puede ser transferido por conducción, por lo que la remoción del calor se dificulta ya que los polímeros son malos conductores de calor. Esto ocasiona la presencia de una aceleración de la velocidad de reacción en algunas zonas del reactor dando como resultado un producto heterogéneo (con una amplia distribución de pesos moleculares). Otro inconveniente de este proceso es la posibilidad de que quede monómero remanente atrapado en el polímero, debido a que el mezclado no es homogéneo y a que la temperatura en el reactor no es uniforme. Por estos motivos, cuando se quiere llevar a cabo una polimerización mediante este proceso, se requiere que el reactor tenga una relación área/volumen elevada para facilitar la eliminación del calor. Ejemplos de este proceso son la fabricación de laminas de poli(metacrilato de metilo), así como la fabricación de poliestireno y polietileno que se lleva a cabo en reactores tubulares continuos.

Las ventajas que tiene este proceso son que se obtiene mayor cantidad de producto por unidad de volumen de reactor así como un producto muy puro. La pureza del polímero es muy importante en algunas aplicaciones ópticas y electrónicas (O'dian, 1981; Moore and Kline, 1984).

2.4.2. Polimerización en solución.

Para disminuir los problemas de control de la temperatura en el reactor, se puede agregar un disolvente al sistema de reacción. El disolvente evita que se incremente la viscosidad del medio, lo que facilita la agitación del sistema y, por lo tanto, la transferencia de calor. El disolvente debe ser

miscible con el monómero y con el polímero y, además, debe ser fácil de separar del polímero.

Este proceso tiene las desventajas de que : los disolventes típicos para la mayoría de los monómeros son inflamables y tóxicos por lo que se tienen que manejar con mucho cuidado, además, el uso de disolventes incrementa el costo de operación y la cantidad de producto por unidad de volumen de reactor disminuye mucho. En cuanto el producto final, este no tiene la pureza del polímero obtenido por polimerización en masa ya que es muy difícil y costoso eliminar el disolvente (Odian, 1981; Moore and Kline, 1984).

2.4.3. Polimerización en suspensión.

Otra forma de evitar los problemas de control de la temperatura durante la reacción es mediante polimerización en suspensión (Rodríguez, 1983; Moore and Kline, 1984; Alvarez et al., 1994; Puig and Mendizábal, 1996).

En este proceso el monómero (o monómeros) se dispersa y se suspende en forma de gotas mediante una fuerte agitación mecánica en una fase acuosa en la cual el monómero y el polímero son prácticamente insolubles (Moore and Kline, 1984; Puig and Mendizábal, 1996). Las gotas de monómero son polimerizadas mientras la dispersión se mantiene por medio de una agitación continua. Para evitar la coalescencia de las gotas, se agregan agentes de suspensión, los cuales pueden ser polímeros orgánicos solubles en agua o compuestos inorgánicos en forma de polvo muy fino insoluble en el medio continuo, aunque también se pueden agregar pequeñas cantidades de un agente tensoactivo (Puig and Mendizábal, 1996). Los iniciadores que se utilizan son generalmente solubles en la fase monomérica. El producto final tiene la forma de esferas, perlas o gránulos irregulares. Las desventajas de este proceso son que si se detiene la agitación a conversiones entre 20 y 70%, se puede originar un desastre ya que el polímero se puede aglomerar. Cuando esto ocurre, la limpieza del reactor es muy difícil, costosa y

tardada. La cantidad de producto por unidad de volumen de reactor es mucho menor que para la polimerización en masa y la pureza del producto no es muy alta. Sin embargo, la temperatura es fácil de regular y el tamaño de las partículas al final de la reacción también se puede controlar. Además, el polímero resultante puede ser fácilmente separado por filtración o por decantación (Schildkennetch, 1956; Rodriguez, 1983; Moore and Kline, 1984; Puig and Mendizábal, 1996).

2.4.4. Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión es un proceso que se utiliza para producir hules sintéticos así como polímeros vinílicos y acrílicos. El producto final de la polimerización en emulsión es un látex, el cual es una dispersión estable de partículas poliméricas en agua. La polimerización en emulsión es un proceso muy utilizado a nivel industrial para producir polímeros debido a la facilidad de control de la reacción y, porque en contraste a las polimerizaciones en solución, masa y suspensión, se pueden obtener simultáneamente pesos moleculares grandes y velocidades de reacción rápidas (Piirma, 1980; Gilbert, 1995).

Un sistema de polimerización en emulsión típico consiste de agua, un monómero (o monómeros) insoluble en agua, un agente tensoactivo y un iniciador soluble en agua. Al inicio de la reacción, la mayor parte del monómero se encuentra disperso en forma de gotas cuyos tamaños fluctúan entre 1 y 10 μm en la fase acuosa. Al final de la reacción, el producto es un látex, esto es, una dispersión de partículas poliméricas de tamaño coloidal dispersas en agua. Estas partículas tienen diámetros del orden de 1000 a 4000 Å (O dian, 1981; Rodriguez, 1983; Gilbert, 1995). Este tipo de productos puede ser utilizado como base para la preparación de adhesivos, pinturas u otros tipos de recubrimientos, o

bien, el polímero puede ser separado, lavado y secado para luego ser procesado por los métodos convencionales de transformación de plásticos (extrusión, inyección, etc.).

El proceso de polimerización en emulsión tiene varias ventajas sobre otros procesos de obtención de polímeros. Los problemas de disipación de calor y de uniformidad de agitación son mucho menores que para el caso de polimerización en masa o en solución. Se pueden obtener pesos moleculares grandes y altas velocidades de reacción en forma simultánea, lo que no es posible en la mayoría de los otros procesos de polimerización (O'dian, 1981; Rodríguez, 1983; Gilbert, 1995).

Al inicio de la polimerización en emulsión, el sistema consiste de micelas hinchadas con monómero, gotas de monómero, surfactante libre y monómero disueltos en agua (figura 2.9).

A medida que la reacción transcurre, se forman partículas conteniendo polímero y monómero, las micelas desaparecen y las gotas de monómero disminuyen de tamaño y eventualmente desaparecen. Al final de la reacción, sólo hay partículas poliméricas dispersas en un medio acuoso, esto es, un látex. Aunque la cinética de polimerización en emulsión ha sido estudiada extensivamente, muchos aspectos mecanísticos permanecen sin entenderse completamente. En especial, es necesario elucidar el mecanismo de formación de las partículas poliméricas y de entrada de radicales en las partículas. La comprensión del mecanismo de nucleación permitiría la determinación de forma más exacta del número de partículas presente en el sistema y, por lo tanto, de la velocidad de reacción.

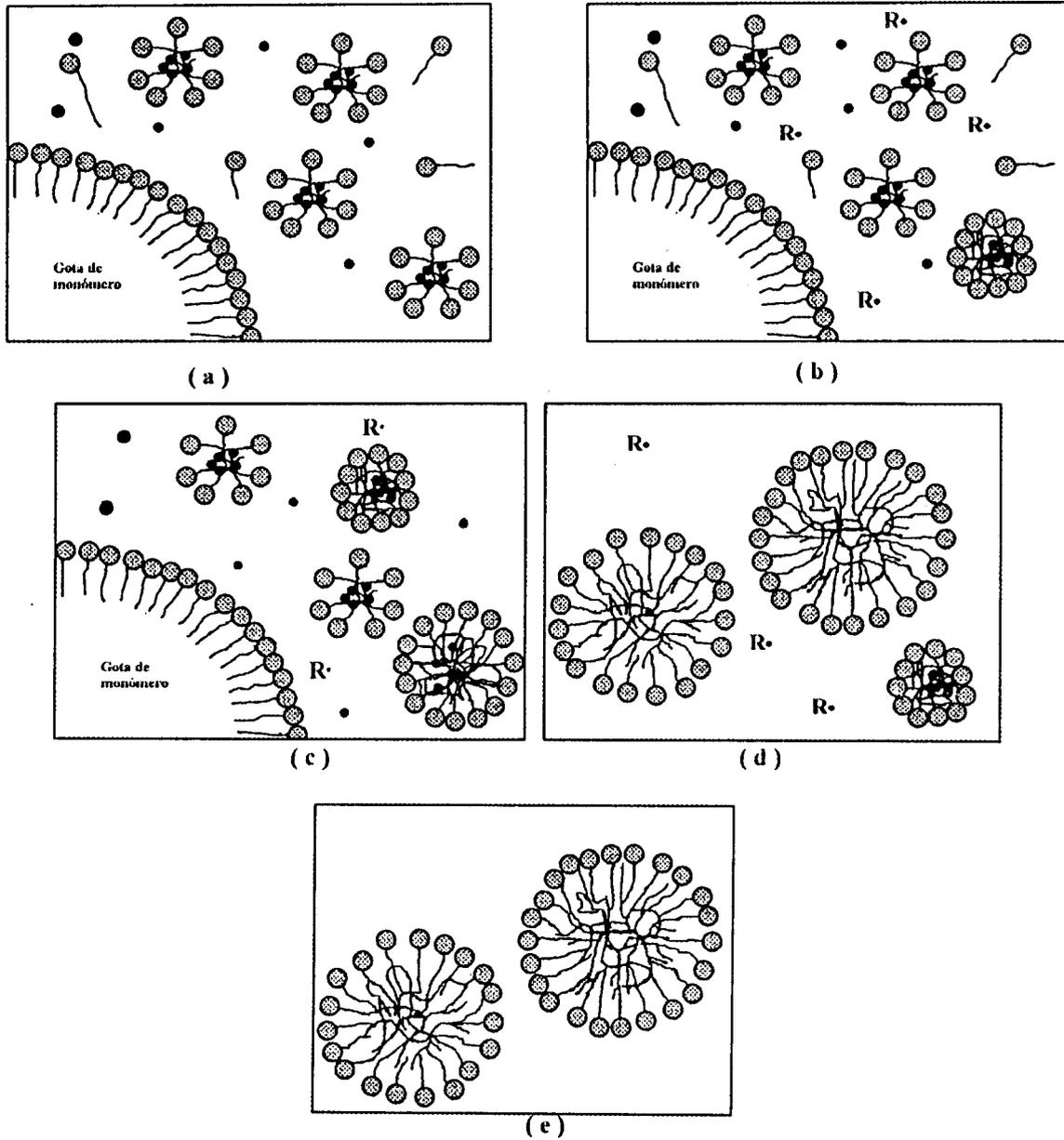


Figura 2.9 Ilustración de la teoría de Harkins para el mecanismo de polimerización en emulsión. a) sistema antes de la polimerización, b) inicio de la reacción, c) desaparición de micelas; d) desaparición de gotas de monómero; e) terminación de la reacción.

CAPITULO 3

POLIMERIZACION EN MICROEMULSION.

Como un marco de referencia a ser utilizado en el modelado de la polimerización en microemulsión, (parte central de esta disertación) en este capítulo se presenta una reseña crítica de la información experimental que se encuentra reportada en la literatura sobre la polimerización en microemulsión. Esta información se organizó de tal manera que fácilmente se puede inferir el efecto de las diferentes variables (temperatura, concentración y tipo de iniciador, concentración de monómero, etc.) sobre la cinética de polimerización, características de las partículas y polímeros producidos. Además, al final del capítulo, se hace un resumen de las características principales que presenta este tipo de polimerización.

POLIMERIZACION EN MICROEMULSION.

3.1 ANTECEDENTES

La polimerización en microemulsión es un método relativamente nuevo que permite producir látex con tamaños de partícula muy pequeños (< 50 nm) y polímero de alto peso molecular ($> 1'000,000$ g/mol) con altas velocidades de reacción (Dunn, 1988; Candau, 1992; Puig, 1996).

El primer reporte acerca de la polimerización en microemulsión fue hecho por Stoffer y Bone (1980). Estos autores reportaron la polimerización de acrilato de metilo (MA) o metacrilato de metilo (MMA) en una microemulsión del tipo agua en aceite (w/o) y encontraron que la cinética del proceso era similar a la de una polimerización en solución. Este comportamiento, que difiere del comportamiento típico de una polimerización en microemulsión se debió a que por la alta concentración de alcohol utilizada, la reacción se llevó a cabo en la fase continua de la microemulsión.

Atik y Thomas (1981; 1982) fueron los primeros en reportar la formación de microlátices monodispersos con partículas esféricas del orden de 20 a 40 nm de diámetro. Estos autores efectuaron la polimerización de estireno y de estireno-divinilbenceno en microemulsiones tipo o/w utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio como emulsificante y hexanol como co-emulsificante. Sin embargo estas soluciones micelares sólo contenían alrededor de 2% de estireno, por lo que no pueden considerarse propiamente como microemulsiones. Los microlátices preparados por Atik y Thomas permanecieron estables aún después de ser diluidos por debajo de la concentración micelar crítica del emulsificante. Jayakrishnan y Shah (1984) polimerizaron estireno y metacrilato de metilo en microemulsiones tipo o/w formadas con Aerosol MA-80, Pluronic L-31, agua y monómero; estos autores indicaron que el polímero precipitaba durante la reacción cuando se utilizaban concentraciones de monómero

mayores del 5%.

Johnson y Gulari (1984) estudiaron la polimerización en microemulsión de estireno utilizando dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactante y 1-pentanol como co-surfactante. En estas microemulsiones, la concentración de estireno variaba del 5 al 7.5%. Estos autores encontraron que el sistema se volvía inestable durante la polimerización. La precipitación del polímero, cuando se utiliza un alcohol de cadena corta como cosurfactante, se puede explicar en base a la incompatibilidad entre el polímero y el alcohol. Estos autores reportaron que la precipitación del polímero se evitó mediante la dilución del sistema con una solución salina.

Kuo et al. (1987) prepararon microlátices de poliestireno a partir de microemulsiones estabilizadas con SDS y pentanol. La reacción fue iniciada fotoquímicamente empleando concentraciones de estireno del 4 al 5%. Aunque el pentanol es incompatible con el poliestireno, las microemulsiones permanecían transparentes durante todo el transcurso de la reacción; no obstante se requería de la presencia de tolueno en la fase dispersa para que el sistema permaneciera estable. Sin el tolueno, el sistema reaccionante se desestabilizaba durante la reacción y el poliestireno precipitaba. Las gotas iniciales de la microemulsión tenían un tamaño entre 10 y 30 nm mientras que las partículas del microlátices tenían tamaños que fluctuaban entre 30 y 60 nm con un índice de polidispersidad de 1.05 a 1.08. El polímero obtenido tenía pesos moleculares del orden de 10^5 g/mol

Cuando se utiliza butil cellosolve, butil carbitol o compuestos similares como cosurfactante (Gan et al., 1983; Haque and Qutubuddin, 1988; 1993), la estabilidad del sistema se incrementa y es posible polimerizar mayores concentraciones de estireno sin que se precipite el polímero formado. Este incremento en la estabilidad se debe a la solubilidad mutua del poliestireno con los compuestos

mencionados (Gan et al., 1983).

Schauber y Riess (1989) reportaron la polimerización en microemulsiones tipo o/w de metacrilato de ciclohexilo utilizando 1-pentanol como surfactante. En este estudio se obtuvieron microlátices estables conteniendo del 5 al 10% en peso de polímero. Guo et al. (1992b) estudiaron la polimerización de estireno en microemulsiones tipo o/w utilizando cuatro componentes (agua, SDS, 1-pentanol y estireno) y obtuvieron sistemas estables utilizando concentraciones de estireno menores al 6%.

Todos los trabajos mencionados hasta este punto, sobre polimerización en microemulsiones o/w, se realizaron en sistemas formados con cuatro o cinco componentes (surfactantes, agua, monómero, alcohol y/o hidrocarburo), además del iniciador. Sin embargo, la presencia del cosurfactante dificulta el entendimiento del proceso de polimerización en microemulsión ya que el cosurfactante puede actuar como agente de transferencia de cadena, cambiar la distribución de las diferentes especies entre los medios continuo y disperso, modificar los procesos de transferencia de masa y disminuir la estabilidad del sistema por la desorción de surfactante de las partículas. Además, si la concentración de monómero es relativamente alta ($> 6\%$) y el cosurfactante es un alcohol de cadena corta, se puede producir una separación de fases debido a que el cosurfactante no es un buen disolvente del polímero e induce su precipitación (Gan et al., 1993).

Con el propósito de facilitar el entendimiento de los mecanismos de reacción en la polimerización en microemulsión y por el interés de obtener microlátices estables con mayor contenido de sólidos, a principios de esta década se iniciaron estudios de polimerización en microemulsiones o/w conteniendo sólo tres componentes, esto es, agua, monómero y surfactante. El primer reporte en la literatura acerca de la polimerización en microemulsiones de tres componentes fue

hecho por Pérez-Luna et al. (1990). Estos autores polimerizaron estireno en microemulsiones estabilizadas con bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) utilizando persulfato de potasio como iniciador y obtuvieron látex con apariencia azulosa, los cuales han permanecido estables por varios años. Estos látex contenían hasta un 8% en peso de poliestireno. Posteriormente otros investigadores han estudiado la polimerización de estireno en microemulsiones de tres componentes y han reportado látex estables con partículas muy pequeñas (< 50 nm) (Larpent and Tadros, 1991; Antonietti et al., 1991; Puig et al., 1993; Gan et al., 1994a). Gan et al. (1994) polimerizaron microemulsiones conteniendo hasta 10% de estireno y obtuvieron microlátices estables. Otros monómeros también han sido polimerizados en microemulsiones de tres componentes y se han obtenido microlátices estables con tamaños de partícula pequeños. Texter et al. (1992) y Full et al. (1992) reportaron la polimerización de metacrilato de tetrahidrofurfurilo en microemulsiones de tres componentes (Aerosol OT/agua/monómero) iniciada con KPS. La polimerización en microemulsiones de tres componentes de metacrilato de metilo (Rodríguez-Guadarrama et al., 1993; Arellano, 1994; Gan et al., 1994b), de acrilato de butilo (Escalante et al., 1996) de 1,3-butadieno (Moscoso, 1996) y de acetato de vinilo (López et al., 1997) también han sido reportadas.

Como se mencionó anteriormente, el bajo contenido de sólidos (polímero) de los microlátices que se obtienen mediante polimerización en microemulsión es un problema que necesita ser resuelto para que este proceso sea utilizado a nivel industrial. Entre algunos intentos para resolver este problema se encuentran los de Gan et al. (1994a) quienes reportaron la polimerización del estireno en una microemulsión tipo Winsor I (microemulsiones en equilibrio con un exceso de fase oleíca) formada con DTAB, agua y estireno. En sus experimentos utilizaron un iniciador soluble en agua (KPS) o uno insoluble en agua (AIBN). La

polimerización tiene lugar únicamente en la fase microemulsión. La fase oleíca (estireno) en exceso sólo actúa como depósito de monómero, lo que permite polimerizar una mayor cantidad de estireno (hasta un 15% en peso) sin perder la estabilidad y obtener microlátices conteniendo partículas con diámetros de hasta 50 nm. Rabelero *et al.* (1997) reportaron la obtención de microlátices de poliestireno con un alto contenido de polímero (alrededor del 40% en peso) mediante un novedoso sistema de adición semicontinua de monómero. Los microlátices finales fueron estables con tamaños de partícula cercanos a los 40 nm. Este método también se ha utilizado con éxito en la producción de látex de poli(metacrilato de metilo) y de poli(acrilato de butilo) con altos contenidos de sólidos (Rabelero *et al.*, 1996).

3.2 PARTICULAS DE MICROLATEX

Las técnicas comúnmente utilizadas para la determinación del tamaño de partícula en los microlátices son la dispersión cuasielástica de luz y la microscopía electrónica de transmisión. Con estas técnicas se ha encontrado que los microlátices que se obtienen en polimerización en microemulsión contienen partículas con tamaños que van desde 20 hasta 50 nm (Atik and Thomas, 1982; Kuo *et al.*, 1987; Nikitina *et al.*, 1989,; Perez-Luna *et al.*, 1990; Puig *et al.*, 1993; Gan *et al.*, 1994a; López *et al.*, 1995; Escalante *et al.*, 1996). También se ha reportado que los látex son más bien monodispersos con índices de polidispersidad (I_p) de 1.05 a 1.15, (Figura 3.1) y que el tamaño promedio de partícula prácticamente no cambia o aumenta muy poco durante el transcurso de la reacción (Perez-Luna, *et al.*, 1990; Guo *et al.*, 1992a; Puig *et al.*, 1993; Gan *et al.*, 1994a,; Escalante *et al.*, 1996; Full *et al.*, 1996).

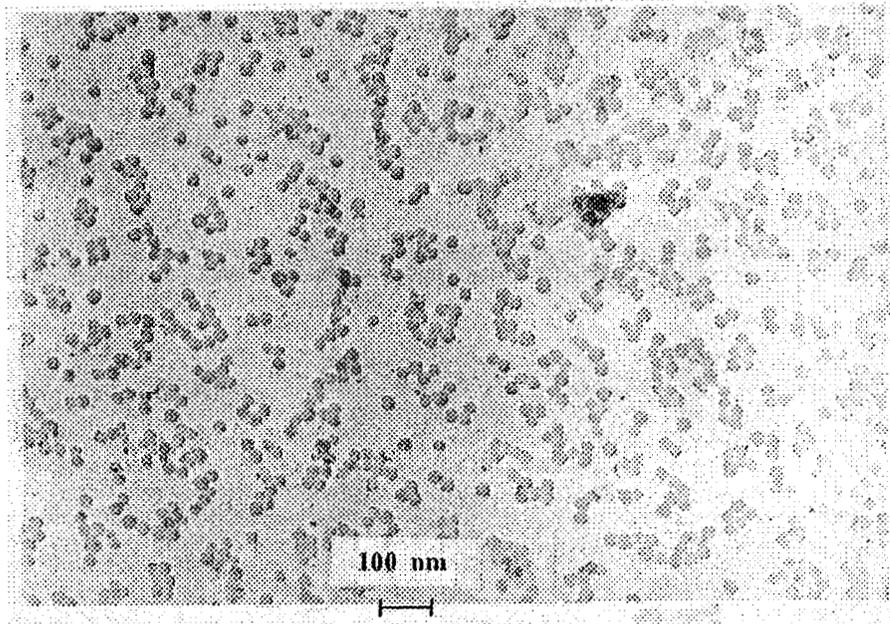


Figura 3.1 Microfotografía de partículas de poliestireno obtenido por polimerización en microemulsión (Pérez-Luna et al., 1990).

La figura 3.2 muestra una gráfica de la evolución del tamaño de partícula como función del tiempo de reacción para la

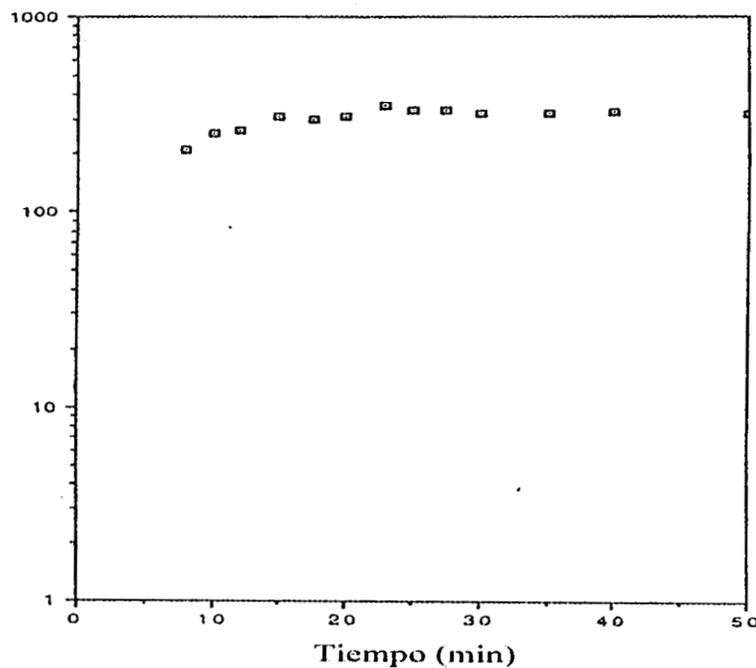


Figura 3.2 Evolución del tamaño de partícula como función del tiempo de reacción (Pérez-Luna et al., 1990)

polimerización en microemulsión del estireno a 40 °C. Aquí se puede observar que el tamaño de partícula se incrementa al inicio de la reacción y después permanece constante. La constancia en el tamaño de partícula durante la reacción y la relativa monodispersidad de los materiales sugiere la generación continua de partículas durante el transcurso de la reacción.

Aunque la mayoría de los reportes indican que se obtienen microlátices monodispersos, algunos investigadores han reportado látex con distribuciones de tamaño de partícula bimodales en polimerización en microemulsión. Nikitina et al. (1989) polimerizaron estireno o acetato de vinilo en microemulsiones formadas con el surfactante no iónico, poli(óxido de etileno)octil-fenol. Utilizaron un iniciador soluble y uno insoluble en agua. Estos autores reportaron que obtuvieron partículas con distribuciones de tamaño tipo bimodal. La mayor parte de las partículas tenían un tamaño promedio cercano a 100 nm y el resto de las partículas (2 al 4%) tenían tamaños del orden de 20 a 30 nm. Se sugirió entonces que las partículas de menor tamaño pudieron haberse formado mediante la polimerización del monómero solubilizado en las micelas y que el tamaño tan grande de las partículas que se encuentran en mayor proporción se puede deber a que la polimerización se efectuó en una emulsión y no en una microemulsión. Johnson y Gulari (1987) también reportaron microlátices con distribuciones de tamaño de partícula bimodales en la polimerización del estireno en microemulsiones del tipo o/w, iniciadas con persulfato de potasio o AIBN.

Los pocos reportes existentes sobre la evolución del número de partículas con la conversión para la polimerización en microemulsión indican que el número de partículas se incrementa en forma continua durante la reacción (Candau, 1985; Carver et al., 1989; Guo et al., 1992b; Gan et al., 1994a; Escalante et al., 1996) (Figura 3.3), lo que indica

que el proceso de nucleación es continuo. Aunque todos coinciden en que el número de partículas aumenta durante la reacción, no existe un consenso sobre el mecanismo de nucleación. Guo et al. (1992a) suponen que la nucleación es de tipo micelar, la cual ocurre al entrar radicales en las gotas de microemulsión o en las "micelas mixtas", las cuales consisten de surfactante, cosurfactante y unas pocas moléculas de monómero .

El tamaño de partícula tan pequeño que se obtiene en una polimerización en microemulsión, causa que la velocidad de desorción de los radicales monoméricos sea mucho mayor que la que se presenta en polimerización en emulsión (Guo et al., 1992b). Esto ocasiona que el número promedio de radicales

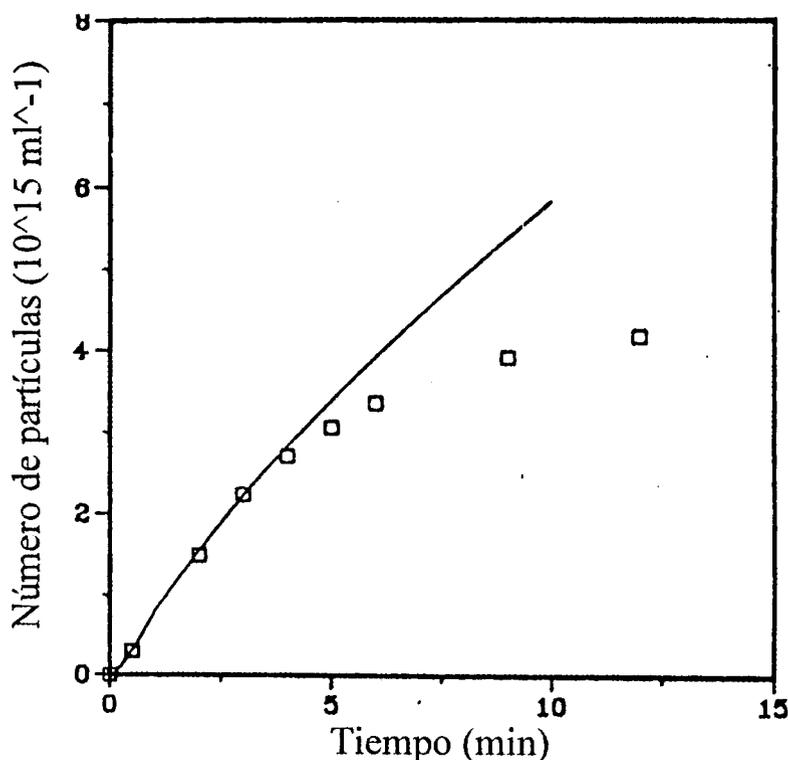


Figura 3.3 Evolución de la densidad en número de partículas como función del tiempo de reacción. Calculada (—); experimental (□) (Guo et al., 1992a).

por partícula sea menor que 0.5 (Mann *et al.*, 1991, Guo *et al.*, 1992b, Gan *et al.*, 1994a), aun para el caso de la polimerización de monómeros poco solubles en agua como es el caso del estireno. En la polimerización en emulsión de este monómero, el número promedio de radicales por partícula es de 0.5 (Gilbert, 1995).

3.3 PESO MOLECULAR

Una de las características de la polimerización en microemulsión es que se obtienen polímeros de alto peso molecular, generalmente arriba de 10^6 g/mol (Kuo *et al.*, 1987; Perez-Luna *et al.*, 1990; Candau, 1992; Puig *et al.*, 1993; Gan *et al.*, 1994a; López *et al.*, 1995; Escalante *et al.*, 1996). Los pesos moleculares que se obtienen en polimerización en microemulsión son similares a los que se obtienen mediante polimerización en emulsión y sugieren que el mecanismo principal de terminación de crecimiento de cadena es por reacciones de transferencia de cadena a monómero (Puig, 1996).

3.4. VELOCIDAD DE POLIMERIZACION

Otra de las características de la polimerización en microemulsión tipo o/w es que sólo presenta dos intervalos en la velocidad de reacción (Gan *et al.*, 1991; 1993; Guo *et al.*, 1992a; Full *et al.*, 1992; Puig *et al.*, 1993; Rodriguez-Guadarrama *et al.*, 1993). La Figura 3.4 muestra el comportamiento de la velocidad de reacción en una polimerización en emulsión y en una polimerización en microemulsión.

Aquí se puede observar que en el caso de polimerización en microemulsión no se presenta el intervalo de velocidad constante que se observa en polimerización en emulsión. En el primer intervalo en polimerización en microemulsión, la velocidad de reacción se incrementa continuamente hasta llegar a una velocidad máxima. En esta etapa, la velocidad

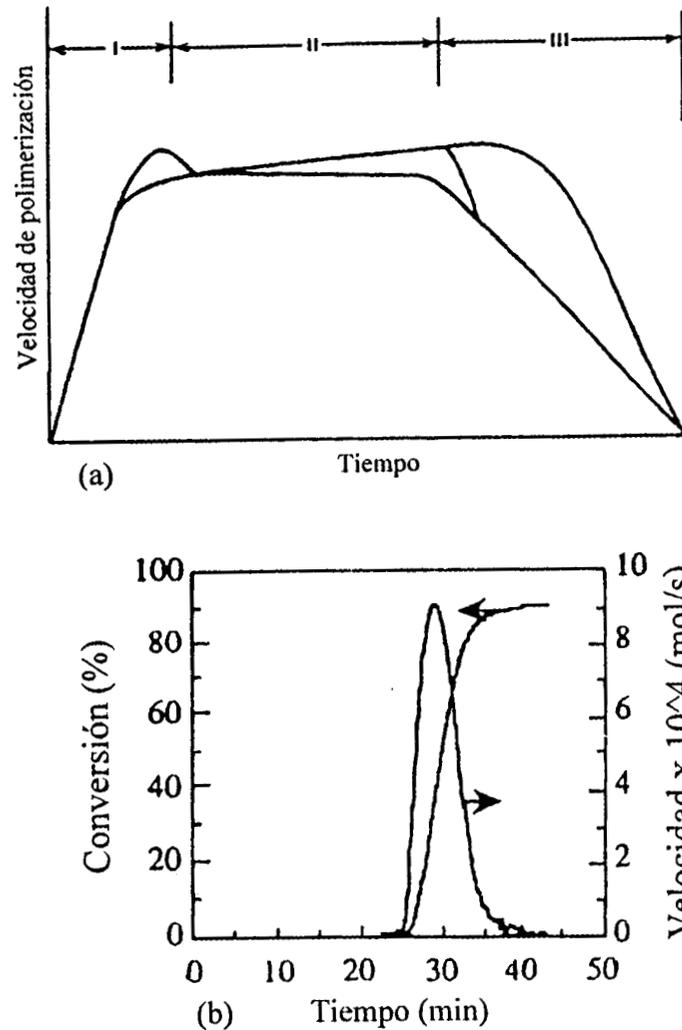


Figura 3.4 Comparación del comportamiento cinético entre (a) polimerización en emulsión (Odian, 1981) y (b) polimerización en microemulsión (full et al., 1992).

se incrementa debido a la generación continua de partículas y a que la concentración de monómero en los sitios activos se mantiene constante debido al transporte de monómero desde las gotas no iniciadas hacia las partículas. El máximo en la velocidad de reacción para el caso del estireno (Figura 3.5) se presenta a conversiones alrededor del 20% (Gan et al, 1991; 1993; Guo et al 1992a; Puig et al., 1993). Cuando las

gotas de microemulsión desaparecen ya sea por la entrada de un radical, con lo cual las gotas se convierten en partículas, o por la difusión de monómero hacia los sitios reaccionantes, la velocidad de reacción disminuye; esto marca el inicio del segundo intervalo. La velocidad de

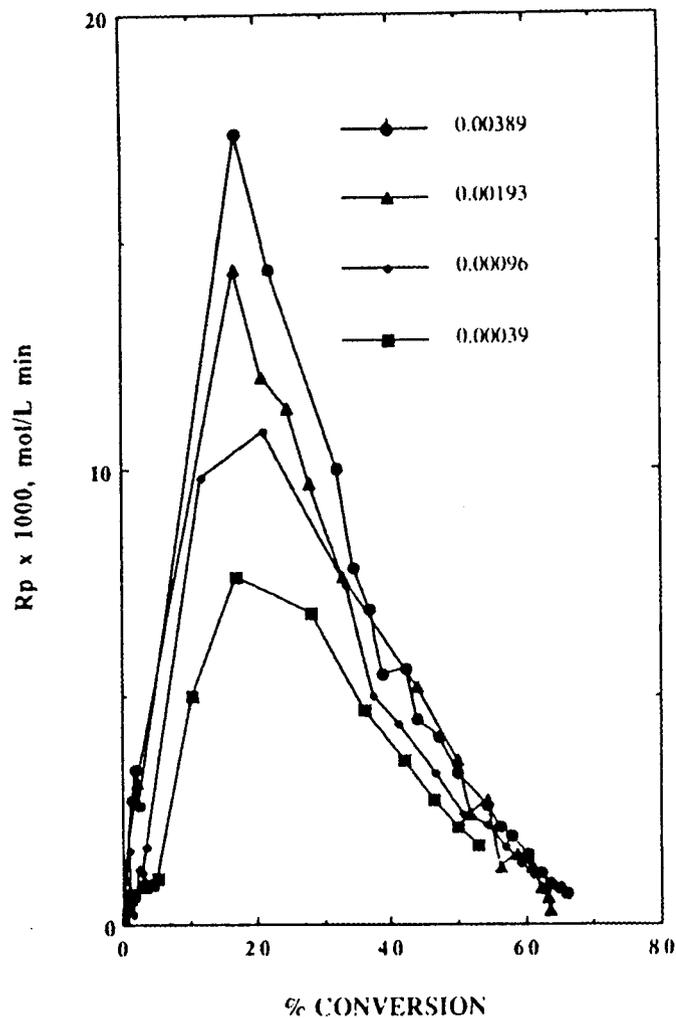


Figura 3.5 Velocidad de reacción como función de la conversión para la polimerización a 60 °C de una microemulsión (14.1% DTAB/ 79% agua/ 6% estireno) utilizando diferentes concentraciones del iniciador KPS (concentraciones de iniciador están dadas en mol/mol de estireno). (Puig et al., 1993)

polimerización es directamente proporcional a la

concentración de monómero (O'dian 1981, Rodríguez, 1983), por lo que al desaparecer la fuente de monómero (las gotas), la concentración de monómero en los sitios reaccionantes también disminuye; ocasionando una disminución en la velocidad de reacción. Debido al gran exceso de surfactante puede haber nucleación de partículas en este segundo intervalo (Guo et al., 1992a; Bleger et al., 1994).

3.5. CONCENTRACION DE MONOMERO.

La velocidad de reacción y la conversión aumentan conforme se incrementa la concentración inicial de monómero en la microemulsión (Figura 3.6) (Perez-Luna et al., 1990; Gan et al., 1993; Rodriguez-Guadarrama et al., 1993; Escalante et al., 1996). Este comportamiento es diferente al observado en una polimerización en emulsión, donde un aumento en la concentración de monómero no ocasiona un incremento en la velocidad de reacción (Gilbert, 1995). En una polimerización en emulsión, al aumentar la cantidad de monómero se incrementa el tiempo en que se puede mantener la velocidad de reacción constante, pero no se incrementa la velocidad de reacción ya que no se crean nuevos sitios de reacción (partículas). Lo anterior se debe a que el número de partículas está determinado por la cantidad de surfactante e iniciador que existe en el sistema (Piirma, 1982; Gan et al., 1992; Gilbert, 1995). Gan et al. (1992) reportaron una dependencia de la velocidad de reacción en la concentración de monómero de $M^{1.0}$ para la polimerización de estireno en microemulsiones de 4 componentes utilizando SDS como surfactante y butilcarbitol como cosurfactante. Pérez-Luna et al. (1990) reportaron una dependencia similar para la polimerización de estireno en microemulsiones de tres componentes estabilizada con DTAB. En la polimerización del metacrilato de metilo en microemulsiones ternarias, Rodríguez-Guadarrama et al. (1993) reportaron una dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de monómero

de $M^{1.3}$. El incremento en la velocidad de reacción se debe a

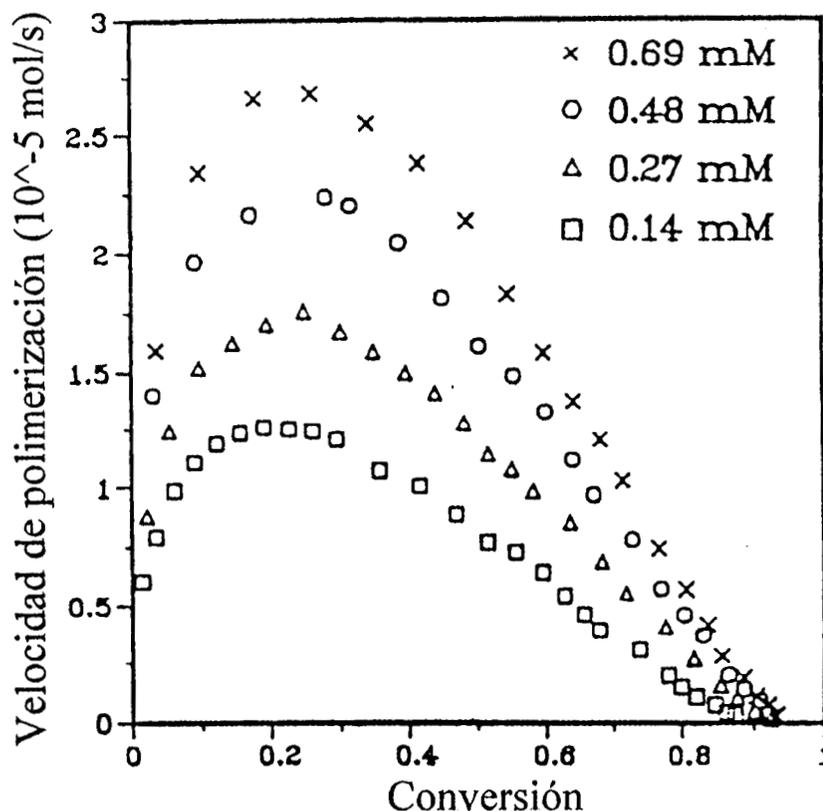


Figura 3.6 Velocidad de reacción como función de la conversión para la polimerización de estireno a 70 °C en una microemulsión de cuatro componentes utilizando diferentes concentraciones del iniciador KPS (Guo et al., 1992a)

que al aumentar la concentración de monómero, se producen un mayor número de gotas iniciales de microemulsión, lo que incrementa la probabilidad de generación de sitios de reacción. Además, la generación de partículas continúa a lo largo de la reacción debido al exceso de surfactante.

3.6. TEMPERATURA.

Como es de esperarse, en forma independiente del monómero o del tipo de iniciador utilizado, al aumentar la temperatura de reacción, la velocidad de polimerización se

incrementa (Figura 3.7) (Guo et al., 1989; Gan et al.; 1992; Rodríguez-Guadarrama et al., 1993; Escalante et al., 1996).

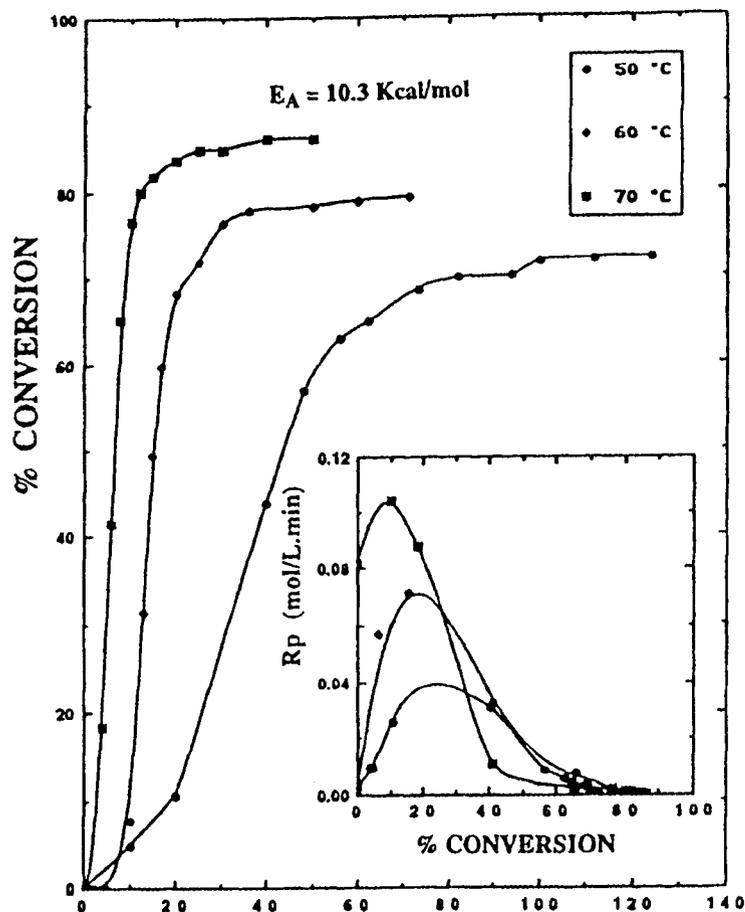


Figura 3.7 Curvas de conversión a diferentes temperaturas como función del tiempo para la polimerización en microemulsión a 60 °C de MMA/DTAB/agua iniciada. Inserto: velocidad de polimerización como función de la conversión. (Rodríguez-Guadarrama et al., 1993)

Este incremento en la velocidad de reacción se debe a que al aumentar la temperatura, el iniciador se descompone más rápidamente y la constante de propagación se incrementa, por lo que la velocidad de propagación aumenta. La conversión final también aumenta con la temperatura; este incremento es más importante cuando la reacción se lleva a cabo a una temperatura cercana a la temperatura de transición

vítrea del polímero que se está formando. También se puede observar que la conversión a la cual se presenta R_{pmax} disminuye al aumentar la temperatura. Esto se debe a que de acuerdo a la ecuación:

$$\phi + \ln(1-\phi) + \chi\phi^2 - \ln\left(\frac{M_a}{M_a^*}\right) = \frac{-2\gamma}{\rho M R T r} \quad (3.1)$$

el valor de ϕ disminuye al aumentar la temperatura y por lo tanto la cantidad de monómero en equilibrio en las partículas aumenta con la temperatura causando que las gotas de microemulsión se agoten a conversiones menores, lo que a su vez ocasiona que R_{pmax} se presente también a conversiones menores.

3.7 INICIADOR.

Al aumentar la concentración de iniciador, la velocidad de reacción y la conversión final aumentan (Guo *et al.*, 1989; Puig *et al.*, 1993; Rodríguez-Guadarrama *et al.*, 1993; Gan *et al.*, 1994a; Escalante *et al.*, 1996). Este incremento se debe a que al aumentar la concentración de iniciador en el sistema reaccionante, se genera una mayor cantidad de radicales libres. La figura 3.8 muestra como aumenta la velocidad de reacción al aumentar la concentración de iniciador en el caso de la polimerización a 60 °C de estireno en una microemulsión de tres componentes (Puig *et al.*, 1993).

Varios investigadores han reportado que la carga de los radicales libres generados por el iniciador puede tener una gran influencia en la velocidad de polimerización (Gan *et al.*, 1992; Puig *et al.*, 1993; Rodríguez-Guadarrama *et al.*, 1993; Full *et al.*, 1996). Esto se ha atribuido al llamado "efecto de la jaula electrostática", el cual es causado por las interacciones electrostáticas entre los radicales libres cargados y la superficie de las gotas y partículas (Friend and Alexander, 1968). Si la carga del radical y del

surfactante son de signo opuesto, los radicales pueden ser atrapados dentro de la doble capa eléctrica de las gotas, lo cual disminuye la probabilidad de que puedan iniciar la polimerización. En cambio, cuando el radical y el surfactante tienen cargas con el mismo signo, los radicales

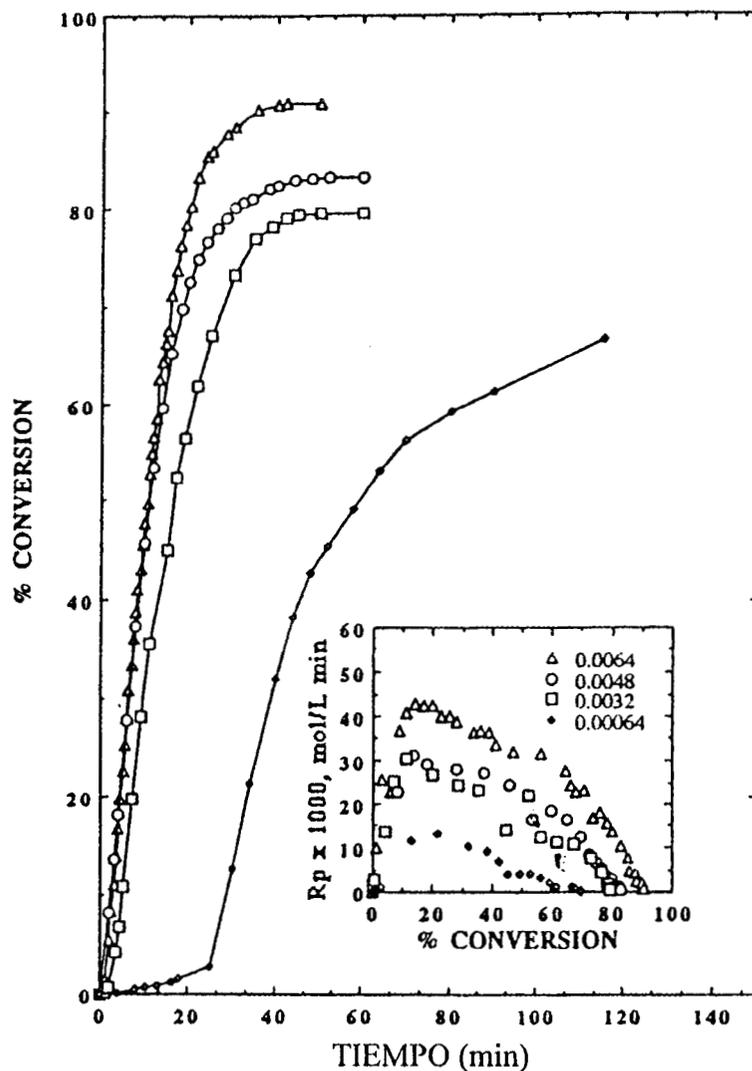


Figura 3.8 Curvas de conversión a diferentes concentraciones de iniciador como función del tiempo para la polimerización en microemulsión a 60 °C de 14.1% DTAB/ 79.9% agua/ 6% estireno usando como iniciador AIBN. Inserto: velocidad de polimerización como función de la conversión. (Puig et al., 1993)

son repelidos de las gotas, por lo que pueden reaccionar con

las moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa para formar oligómeros hasta que éstos alcanzan el tamaño crítico que les permite entrar a las partículas o a las gotas para continuar la reacción ahí. Otro efecto relacionado con las interacciones de los radicales generados por el iniciador y el surfactante es la reacción de transferencia de cadena entre los iones bromuro de ciertos surfactantes catiónicos (CTAB y DTAB) muy utilizados para preparar microemulsiones de tres componentes y los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generados por el iniciador KPS, lo cual disminuye la concentración de radicales libres que pueden iniciar la reacción de polimerización (Arellano, 1994; Full et al., 1996). La figura 3.9 muestra curvas de conversión contra tiempo para la polimerización en microemulsión de estireno iniciada con tres diferentes tipos de iniciador: AIBN, el cual se descompone en radicales sin carga, KPS, el cual genera radicales con carga negativa y V-50, el cual al descomponerse da como producto radicales de carga positiva. Debido a que los radicales producidos por el KPS se ven atrapados por el surfactante catiónico (DTAB), la reacción es más rápida cuando se utiliza V-50 que cuando se utiliza KPS (figura 3.9).

3.8. ELECTROLITO

Cuando se agrega un electrolito a una microemulsión se reduce la región unifásica y se induce la formación de cristales líquidos (Puig et al., 1992). El efecto de agregar electrolitos en la polimerización de estireno en microemulsiones formadas con DTAB fue reportado por Arellano (1994) y Full et al. (1996). Estos autores encontraron que al aumentar la concentración del electrolito, la estabilidad de los microlátices no se afectaba, pero el peso molecular, el tamaño de las partículas, la conversión y la velocidad de reacción disminuían (Fig. 3.10). Penbos et al. (1983) y Maxwell et al. (1991) demostraron que en la polimerización en

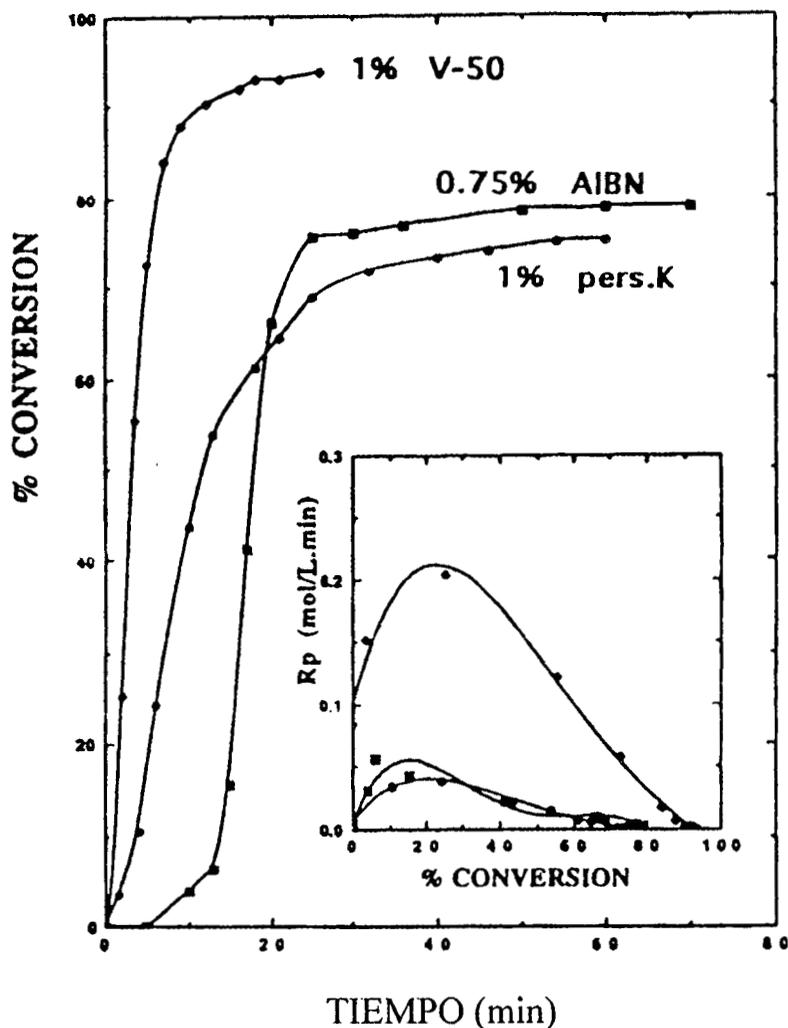


Figura 3.9 Conversión como función del tiempo de reacción para la polimerización a 60 °C en microemulsiones formadas por MMA/DTAB/agua usando diferentes iniciadores. Inserto: velocidad de polimerización como función de la conversión (Rodríguez-Guadarrama *et al.*, 1993).

emulsión la velocidad de entrada de los radicales a las partículas dependía de la concentración de monómero en la fase acuosa. Por lo tanto, en la polimerización en microemulsión al agregar electrolitos, la velocidad de reacción disminuye como una consecuencia de la disminución de la concentración de monómero en la fase acuosa debido al llamado "efecto salino". La presencia de 1.0 M de KBr o de NaCl reduce la solubilidad del estireno en agua en un 50%

(Full et al. 1996).

3.9 ALCOHOL

Los alcoholes tienen una gran influencia en la polimerización en microemulsión. Debido a que los alcoholes de cadena corta son poco compatibles con la mayoría de los

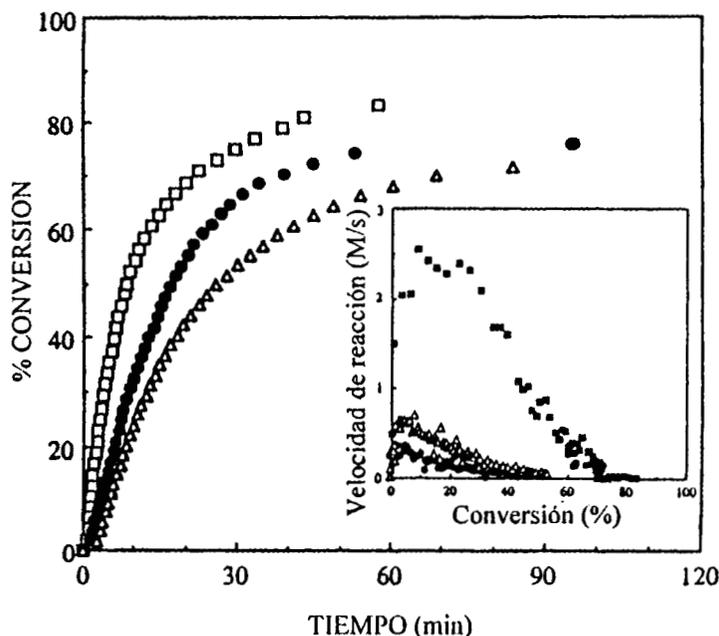


Figura 3.10 Curvas de conversión como función del tiempo para la polimerización en microemulsión a 60 °C de DTAB/estireno/ solución salina. Las concentraciones de electrólito fueron: 0.0 M KBr (\square); 0.25 M KBr (\bullet); 0.50 M KBr (Δ). Inserto: velocidad de polimerización como función de la conversión. (Full et al., 1996).

polímeros, pueden causar la precipitación de éstos cuando se utilizan como cosurfactantes, especialmente a concentraciones relativamente altas de monómero (> 5%) (Jayakrishnan and Shah, 1982; Johnson and Gulary, 1984). Gan et al. (1993) estudiaron la polimerización de estireno en microemulsiones estabilizadas con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), en

las que utilizaron como cosurfactantes 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, el 2-(2-etoxietoxi)etanol o el 2-(2-butoxietoxi)etanol. Ellos reportan que no se presentaron diferencias apreciables en la velocidad de reacción con los diferentes cosurfactantes. Sin embargo, las energías de activación global y los pesos moleculares dependían del tipo y concentración de alcohol usado. Estos autores sugieren que las diferencias en los pesos moleculares no se puede explicar simplemente por la diferencia en los valores de las constantes de transferencia de cadena a los alcoholes, sino que se deben en parte a la modificación en la fluidez de la interfase de las gotas de microemulsión por la presencia de los cosurfactantes, lo cual afecta la velocidad de terminación de los radicales en las partículas.

Delgado (1994) reportó que la velocidad de polimerización del estireno en microemulsiones estabilizadas con DTAB disminuía cuando se utilizaban como cosurfactantes alcoholes de cadena corta (figura 3.11). Sin embargo, el peso molecular y el tamaño de las partículas no se modificaban por la presencia del alcohol, lo cual indica que las reacciones de transferencia de cadena a dichos alcoholes no es importante. Por otro lado, la conversión a la cual se alcanza R_{pmax} disminuye al agregar el alcohol. Esto se debe a que la presencia del alcohol el cual es un mal disolvente del polímero, disminuye la fracción en volumen de polímero en la partícula (ϕ), que es el único parámetro que afecta significativamente el valor de conversión al cual R_{pmax} ocurre (Mendizábal et al., 1997). Delgado (1994) también encontró que al aumentar la concentración de alcohol la velocidad de reacción disminuía (Figura 3.12) y adjudican esta disminución en la velocidad de reacción al incremento en la rigidez de la interfase micelar al aumentar la concentración de cosurfactante en la interfase.

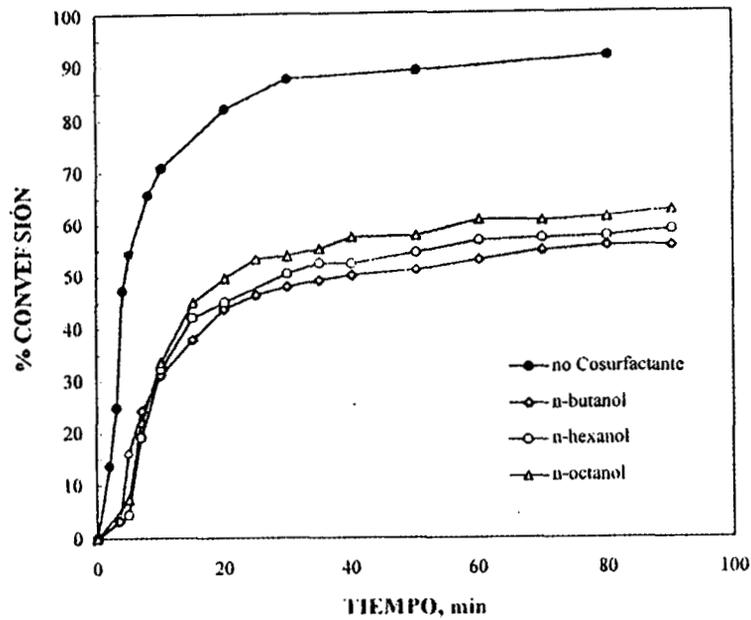


Figura 3.11 Efecto de la longitud de cadena del cosurfactante sobre la velocidad de reacción en la polimerización en microemulsión de estireno a 60 °C (Delgado, 1995).

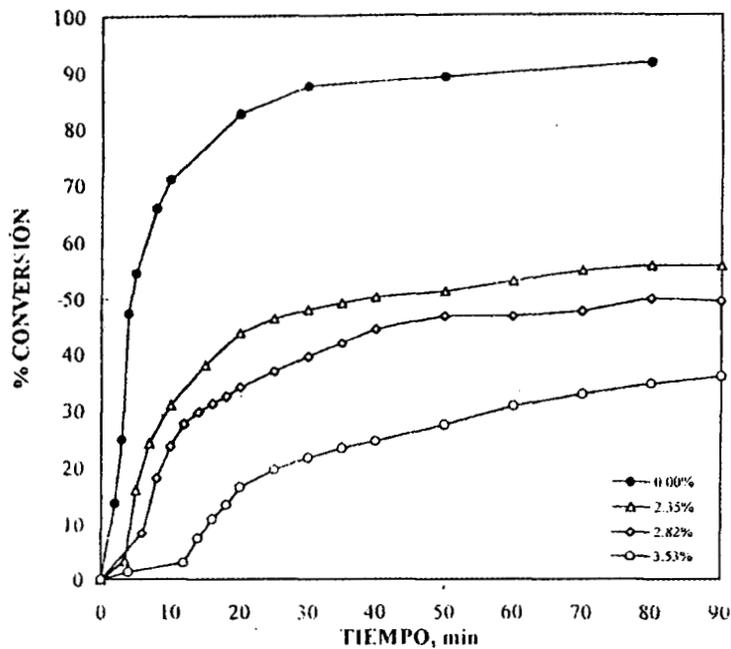


Figura 3.12 Conversión contra tiempo para la polimerización de estireno a 60 °C iniciada con V-50 para diferentes concentraciones del cosurfactante, n-butanol (Delgado, 1995)

3.10. COPOLIMERIZACIÓN.

También se han realizado estudios de reacciones de copolimerización en microemulsión. Antonietti, et al. (1992) estudiaron la funcionalización de estireno en microemulsiones pseudoternarias (agua/mezcla de surfactantes/monómeros). Los comonómeros utilizados fueron ésteres del ácido metacrílico y reportan que obtuvieron microemulsiones estables con tamaños de partícula menores a 50 nm. Mendizábal et al. (1995) reportaron la copolimerización de estireno y acrilonitrilo utilizando una microemulsión estabilizada con DTAB en donde se obtuvieron partículas con diámetro menores a 60 nm y pesos moleculares mayores a 1×10^6 g/mol. Cuando se utilizó KPS como iniciador, las conversiones finales y la velocidad de reacción eran menores que con AIBN. Esta diferencia en conversiones se explicó en términos del "efecto de jaula electrostática". Macías et al. (1992), estudiaron el efecto del tipo de iniciador sobre la cinética de la reacción en la copolimerización de N-metilolacrilamida y estireno en microemulsiones estabilizadas con DTAB. Estos autores encontraron que la presencia de la N-metilolacrilamida aumenta la extensión de la región unifásica comparada con la del sistema DTAB/H₂O/estireno así como la velocidad de reacción. También encontraron que cuando se utiliza un iniciador que al descomponerse produce radicales cargados negativamente, la velocidad de reacción es menor que cuando se emplea uno que se descompone en radicales catiónicos "efecto de jaula electrostática". Un fenómeno interesante en esta reacción es que la N-metilolacrilamida se incorpora al copolímero prácticamente sólo al inicio y al final de la reacción. Esto se explica en base a la elevada solubilidad en agua de la N-metilolacrilamida.

3.11. RESUMEN

De la revisión bibliográfica se concluye que la polimerización en microemulsión, presenta las siguientes

características:

- (i) Altas velocidades de reacción, similares a las que se reportan en polimerización en emulsión.
 - (ii) Polímeros con pesos moleculares elevados ($> 1 \times 10^6$ g/mol).
 - (iii) Látices formados con partículas muy pequeñas (< 60 nm), las cuales generalmente son monodispersas
 - (iv) Los microlátices obtenidos son usualmente estables. Sin embargo, la presencia de alcoholes de cadena corta puede causar su inestabilidad.
 - (v) Se observan dos intervalos en la velocidad de reacción. En el primer intervalo, la velocidad de reacción aumenta constantemente hasta llegar a un valor máximo para luego pasar al segundo intervalo donde la velocidad de reacción disminuye en forma continua.
 - (vi) Generación continua de partículas a lo largo de la reacción.
 - (vii) La velocidad de reacción depende de la concentración de monómero, iniciador, electrólito y temperatura.
 - (viii) El modo dominante de terminación de crecimiento de la cadena polimérica es mediante reacciones de transferencia de cadena a monómero.
-

CAPITULO 4

REVISION DE LOS MODELOS CINETICOS DE POLIMERIZACION EN EMULSION Y MICROEMULSION.

En este capítulo se hace una revisión de los modelos cinéticos que existen en la literatura para la polimerización en emulsión y para la polimerización en microemulsión. Se parte desde la primera teoría de polimerización en emulsión (Harkins, 1947) y su tratamiento cuantitativo (Smith and Ewart, 1948), la teoría de Gardon, hasta las modernas teorías que consideran diferentes formas de generación de partículas: nucleación homogénea (Fitch and Tsai, 1971) nucleación por agregados coloidales (Feeny *et al.*, 1984); así como modelos que incluyen la desorción y reabsorción de radicales (Ugelstad *et al.*, 1969; Litt *et al.*, 1970; Harada *et al.*, 1971; Nomura *et al.*, 1971). Finalmente se hace un análisis y discusión de los dos únicos modelos reportados en la literatura para la polimerización en microemulsión (Guo *et al.*, 1992 a,b y Morgan *et al.*, 1997).

REVISION DE LOS MODELOS CINETICOS DE POLIMERIZACION EN EMULSION Y MICROEMULSION.

La polimerización en emulsión y la polimerización en microemulsión presentan muchas similitudes, por lo que el conocimiento y la comprensión de los modelos existentes para la polimerización en emulsión es fundamental para el desarrollo de un buen modelo para la polimerización en microemulsión.

4.1 POLIMERIZACION EN EMULSION

Puesto que los fenómenos físicos y químicos que gobiernan la polimerización en emulsión y en microemulsión son muy parecidos, la revisión de las teorías propuestas para la polimerización en emulsión permite tener un marco de referencia para el modelado de la polimerización en microemulsión. La primera teoría sobre polimerización en emulsión fue propuesta por Harkins (1947) y el primer tratamiento cuantitativo de este proceso fue desarrollado por Smith y Ewart (1948). Esta teoría, con algunas modificaciones, sigue siendo la base de los modelos que se han desarrollado para la polimerización en emulsión. La teoría de Harkins (1947) se puede resumir en lo siguiente:

- (i) Al inicio de la polimerización en emulsión, el sistema consiste de micelas hinchadas con monómero, gotas de monómero emulsificado, surfactante libre y monómero disuelto en agua (Figura 4.1a).
 - (ii) El iniciador se descompone en radicales libres en la fase acuosa, los cuales son capturados por las micelas para iniciar la polimerización del monómero solubilizado en ellas. Una vez que un radical entra
-

en una micela, ésta se convierte en una partícula viva conteniendo polímero.

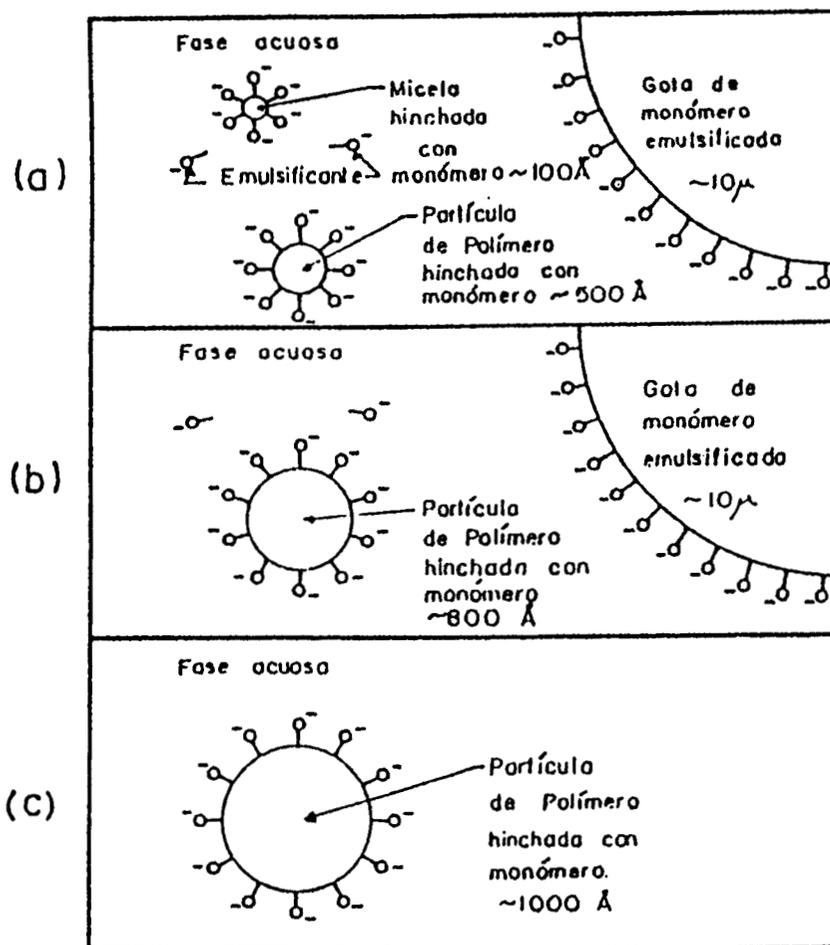


Figura 4.1. Esquema del modelo de Harkins para la polimerización en emulsión: (a) inicio de la polimerización; (b) desaparición de micelas; (c) terminación de la reacción.

- (iii) El monómero se difunde desde las gotas de monómero hacia el interior de las partículas de polímero a través de la fase acuosa, lo cual permite mantener la reacción. A medida que las partículas crecen, éstas son estabilizadas (contra la coagulación) mediante la adsorción de surfactante de las micelas,

- (iv) Las micelas desaparecen ya sea por la absorción de radicales para convertirse en partículas, o por la migración de su surfactante hacia las partículas que crecen. Una vez que las micelas desaparecen, no puede haber creación de nuevas partículas (figura 4.1b).
- (v) Las partículas continúan creciendo hasta que un segundo radical entra y termina la reacción de polimerización. Un tercer radical puede reiniciar la polimerización; luego la entrada de otro radical puede terminar otra vez la reacción, y así sucesivamente hasta que todo el monómero se convierte en polímero.
- (vi) El producto final de la polimerización en emulsión es un látex, esto es, una dispersión de partículas poliméricas de tamaño coloidal en agua (Figura 4.1c)

Cuando la polimerización en emulsión se lleva a cabo en un reactor por lotes normalmente muestra tres intervalos en la velocidad de polimerización (Figura 4.2).

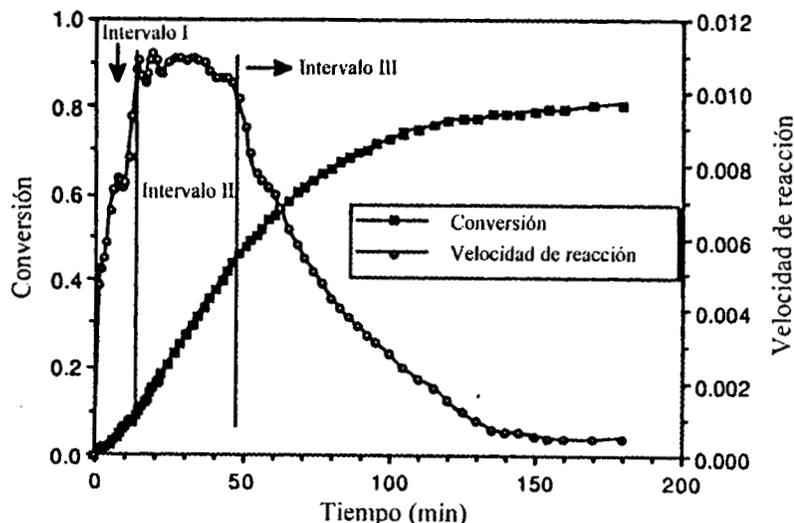


Figura 4.2 Intervalos de la polimerización en emulsión. (Gilbert, 1995).

En el intervalo I, al cual se le denomina etapa de iniciación, ocurre la nucleación de las partículas por el proceso de entrada de radicales en las micelas. A este tipo de nucleación se le conoce como nucleación micelar. En este intervalo, la velocidad de reacción aumenta uniformemente. Las micelas inactivas ceden surfactante para estabilizar a las partículas que se están formando. Al final de este período, todo o casi todo el surfactante ha sido adsorbido por las partículas, las cuales están compuestas de polímero y monómero, lo que ocasiona que las gotas de monómero se vuelvan inestables y puedan coalescer si se interrumpe la agitación. El intervalo I es el más corto y termina al alcanzarse una conversión de entre 2 y 15%. Cuando el monómero es algo soluble en agua (por ejemplo, metacrilato de metilo), también se pueden generar partículas mediante nucleación homogénea (Piirma, 1976).

El intervalo II, también conocido como etapa de propagación, se inicia al terminarse la nucleación de partículas y concluye cuando las gotas de monómero desaparecen. Este período se caracteriza porque la velocidad de reacción es prácticamente constante debido a que no se generan nuevas partículas y a que la concentración de monómero dentro de ellas se mantiene constante. Lo anterior se debe a que el monómero que es consumido dentro de las partículas por reacciones de propagación es rápidamente reemplazado por monómero que es transferido por difusión desde las gotas de monómero a través de la fase acuosa.

El intervalo III o etapa de terminación, inicia al desaparecer las gotas de monómero emulsificado. En esta etapa la velocidad de reacción disminuye en forma continua ya que la concentración de monómero dentro de las partículas disminuye al no haber una fuente que permita mantener la concentración constante dentro de las partículas reaccionantes.

El modelo de Smith-Ewart (1948) predice que el número de

partículas (N) es una función de la concentración de iniciador (I) y de surfactante (S) según la siguiente expresión:

$$N \propto (I)^{0.4} (S)^{0.6} \quad (4.1)$$

Este modelo también predice que la velocidad de reacción (R_p) y la longitud de cadena promedio (X_n) están dados por

$$R_p \propto N (I)^{0.4} (S)^{0.6} \quad (4.2)$$

$$X_n \propto N (S)^{0.6} (I)^{-0.4} \quad (4.3)$$

Es evidente al examinar estas ecuaciones, que es posible aumentar la velocidad de reacción y el peso molecular simultáneamente mediante un incremento en la concentración de surfactante. En la teoría de Smith y Ewart se considera que las partículas continúan creciendo hasta que otro radical entra y termina la reacción y que no existe desorción de radicales de las partículas (Caso II). De ahí que en promedio una de cada dos partículas contendrá un radical libre, esto es, el número promedio de radicales por partícula (\bar{n}) es 0.5. De ahí que la velocidad de reacción queda:

$$R_p = \frac{k_p M N}{2} \quad (4.4)$$

El modelo de Smith-Ewart describe adecuadamente la polimerización en emulsión de estireno y de otros monómeros poco solubles en agua (O'dian, 1981). Sin embargo, otros autores han encontrado que para monómeros tales como el metacrilato de metilo la dependencia del número de partículas en (I) y (S) no corresponde a los sugeridos por el modelo de

Smith-Ewart. De ahí que esta teoría ha sido modificada por varios investigadores (Gardon, 1970; Harada *et al.*, 1971, 1972)

En el modelo propuesto por Gardon (1970), se asume que la velocidad de absorción de radicales es proporcional a la superficie de la partícula. Si el número promedio de radicales en las partículas es 0.5, el modelo de Gardon predice una ecuación idéntica a la de Smith-Ewart. Sin embargo, si se supone que la terminación mutua entre dos radicales dentro de una partícula ocurre a una velocidad finita (no en forma instantánea), la conversión (x) en la segunda etapa de la velocidad de reacción está dada por la siguiente expresión:

$$x = A t^2 + B t \quad (4.5)$$

donde B es la velocidad de polimerización, la cual está dada por una expresión idéntica a la que se presenta en el modelo de Smith-Ewart y A es una constante que depende de parámetros físicos y cinéticos así como del hinchamiento de la partícula en el equilibrio. En el modelo de Gardon no existe un período de velocidad constante a menos que el valor de B sea mucho mayor que el de A , lo que conduce a predicciones similares a la del modelo de Smith-Ewart, esto es, un período de velocidad de reacción constante.

Harada *et al.* (1972) desarrollaron un modelo empleando balances de materia para las especies involucradas (radicales, surfactante, número de partículas, etc.). El modelo de Harada *et al.* presenta una expresión para la velocidad de propagación similar a la propuesta por Smith y Ewart (1948) con la diferencia de que el número promedio de radicales por partículas (\bar{n}) puede variar entre 0 y 1. En su modelo, estos autores introdujeron un factor, ϵ , al cual

denominaron "factor efectivo" que es proporcional al cociente entre la velocidad de absorción de radicales por las partículas y la velocidad de absorción de radicales por las micelas.

Ya que una solución analítica del modelo de Harada *et al.* (1972) no es posible, estos autores calcularon dos casos especiales. En uno de ellos (caso I), ϵ es muy pequeño, lo que implica que casi todos los radicales son capturados por las micelas y se obtiene la misma ecuación para el número de partículas que en el modelo de Smith-Ewart. En el otro caso (caso II), se considera que ϵ es muy grande, lo que significa que los radicales son capturados preferentemente por las partículas. Para este caso, Harada *et al.* (1972) obtuvieron que:

$$N \propto (I)^{2/7} (S)^{5/7} \quad (4.6)$$

Entonces el modelo de Smith-Ewart, el de Gardon, y el caso I del modelo de Harada *et al.* (1972) predicen un incremento monotónico en la velocidad de reacción para el primer intervalo de la reacción hasta llegar a un valor máximo, para luego disminuir rápidamente y mantenerse constante durante el segundo intervalo. Experimentalmente este comportamiento no se ha observado. El caso II de Harada *et al.* (1972) predice también un incremento constante de la velocidad de reacción hasta el final de la etapa I, para después presentar un intervalo de velocidad constante. Sin embargo, el modelo tiene sus inconvenientes ya que el valor de ϵ no puede ser determinado independientemente y no permite la posibilidad de que ocurra el efecto de autoaceleración o efecto gel.

La teoría de Harkins requiere que cada radical que sea capturado por una partícula polimérica, inicie la

polimerización o que la termine. Entonces la posibilidad de desorción de radicales de las partículas no es considerada. Cuando se considera la posibilidad de desorción de radicales, el modelo de Smith-Ewart y todos los otros modelos basados en él ya no se pueden emplear. Por esta razón se han propuesto varios modelos que incluyen desorción y reabsorción de radicales (Ugelstad *et al.*, 1969; Litt *et al.*, 1970; Harada *et al.*, 1971; Nomura *et al.*, 1971). Nomura *et al.* (1976) encontraron que la desorción de radicales modifica la relación entre el número de partículas y la concentración de iniciador y surfactante de acuerdo a:

$$N \propto (I)^{1-a} (S)^a \quad (4.7)$$

donde a se incrementa de 0.6 a 1 al aumentar la proporción de radicales que se desorben. La mayoría de los investigadores coinciden en que la desorción de radicales es importante en el caso de la polimerización en emulsión de monómeros con elevada solubilidad en agua como el acetato de vinilo. Cabe hacer notar que la presencia de agentes de transferencia incrementa el valor de la constante de desorción de radicales.

Debido a que la formación de partículas ha sido observada en la ausencia de micelas, Fitch y Tsai (1971) propusieron que los radicales en la fase acuosa reaccionan con el monómero disuelto en el agua para formar un oligómero. Cuando los oligómeros que se forman alcanzan una cierta longitud de cadena (tamaño crítico), se hacen insolubles en la fase acuosa y precipitan. Sin embargo al precipitar adsorben surfactante, y de esa manera se forman nuevas partículas. Fitch y Tsai (1971) denominaron nucleación homogénea a esta forma de nucleación. Actualmente existe consenso de que este mecanismo de reacción es el principal modo de iniciación para monómeros con alta solubilidad en

agua y que juega un papel secundario con monómeros poco solubles en agua (Roe, 1986)

En polimerización en emulsión es generalmente aceptado que el sitio principal de las reacción de propagación son las partículas de látex hinchadas con monómero (Blackley, 1975; Piirma, 1976; Gilbert, 1995). Sin embargo, queda la pregunta de como los radicales generados por un iniciador soluble en agua son transferidos de la fase acuosa a la fase orgánica. Priest (1952) sugirió que la adición de moléculas de monómero al radical libre primario era necesaria para que éste pudiera ser compatible con el medio orgánico y pudiera introducirse en una micela o en una partícula. El tipo de surfactante utilizado (aniónico, catiónico o sin carga), en conjunción con el tipo de carga del radical generado también debe ser un factor importante en el mecanismo de entrada de radicales. Se han propuesto algunos modelos para explicar la entrada de los radicales en las partículas. Uno de ellos propone que la entrada de los radicales en las partículas depende de la frecuencia de colisiones entre los radicales oligoméricos con las partículas (Gardon, 1968). A este modelo se le llama modelo de entrada colisional y predice que la velocidad de entrada de los radicales es proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula. Otro modelo propone que la especie que entra a las partículas puede ser una cadena polimérica de suficiente grado de polimerización o un agregado de moléculas más pequeñas. Este modelo, conocido como modelo de entrada coloidal, también predice que la velocidad de entrada es directamente proporcional al tamaño de las partículas (Feeny et al., 1984). Otro modelo más propone que la entrada de los radicales a las partículas es un proceso controlado por difusión y predice que esta velocidad de entrada es proporcional al diámetro de la partículas (Fitch et al., 1975).

Se ha reportado que el valor experimental de la constante de captura de radicales por las partículas en polimerización en emulsión, k_{cp} , se encuentra entre 5×10^8 y

$5 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \text{ s}^{-1}$ (Penboss et al., 1986). El modelo que considera que la entrada de los radicales en las partículas depende de la frecuencia de choques predice que k_{cp} es del orden de 10^{18} a $10^{19} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo cual es muchos ordenes de magnitud mayor que el valor experimental (Guo et al., 1992a). El modelo colisional (Napper and Gilbert, 1990), el cual propone que la difusión es el mecanismo que controla la velocidad de entrada a las partículas, predice valores para k_{cp} del orden de 10^{12} a $10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \text{ s}^{-1}$ (Guo et al., 1992a) valores que también son mucho mayores que los valores experimentales.

Más recientemente se ha propuesto un mecanismo que considera que la propagación de los radicales en la fase acuosa es el paso determinante en la velocidad de entrada de los mismos (Morrison et al., 1989). Sin embargo, debido a que estos procesos pueden depender del tipo de monómero, surfactante o iniciador, no ha sido posible llegar a una conclusión generalizada sobre los mecanismos de nucleación y de entrada de radicales a las partículas y micelas.

Sin embargo, a pesar de que existen cientos de artículos y patentes relacionados con el proceso de polimerización en emulsión, todavía hay muchos aspectos sobre los mecanismos de nucleación y de entrada de radicales a las partículas que no han sido comprendidos completamente. Esto se debe a que es necesario tomar en cuenta un gran número de mecanismos razonables para la formación de partículas, el lugar de iniciación etc. De ahí que los modelos teóricos normalmente contienen más parámetros que los que pueden ser obtenidos a partir de los datos experimentales y, por lo tanto, es necesario hacer suposiciones para interpretar dichos datos. En especial es necesario entender los mecanismos de formación de partículas de látex, de la entrada de radicales en la partícula así como de las reacciones de propagación y terminación. Esta falta de comprensión se debe, en parte, a que las emulsiones no son sistemas termodinámicamente

estables, lo que ocasiona que la distribución de tamaños de las micelas y de las gotas de monómero dependan de la velocidad de agitación, tipo de propela, etc. En contraste, las microemulsiones son fases termodinámicamente estables y transparentes, por lo que se garantiza que en una formulación a presión y temperatura constantes, la distribución inicial de tamaños de las gotas de microemulsión sea siempre la misma independientemente del tipo de agitación. De ahí que el estudio de la cinética y el modelado de la polimerización en microemulsión podría permitir un mejor entendimiento de los mecanismos de nucleación y de entrada de radicales en las partículas.

4.2 POLIMERIZACION EN MICROEMULSION

Solamente dos modelos matemáticos para la polimerización en microemulsión han sido reportados en la literatura (Guo *et al.*, 1992 a,b; Morgan *et al.*, 1997). El modelo de Guo fue desarrollado para un sistema de cuatro componentes (agua, surfactante, cosurfactante y estireno). En este modelo se supone que la nucleación ocurre en las gotas de microemulsión. Sin embargo, estos autores encontraron que el látex final tenía un número muy pequeño de cadenas poliméricas por partícula y que las gotas de microemulsión desaparecen a conversiones alrededor del 4%. De ahí que para explicar el pequeño número de cadenas por partícula Guo *et al.* (1992a) sugieren que debe haber una nucleación continua de partículas durante toda la reacción y que al desaparecer las gotas de microemulsión, la nucleación puede continuar por entrada de un radical a lo que ellos denominaron "micelas mixtas", es decir, micelas formadas por surfactante, alcohol, y algunas moléculas de monómero. El número de estas micelas mixtas es del mismo orden de magnitud al del número inicial de gotas de microemulsión y disminuye poco a lo largo de la reacción. Estos autores también reportaron que la constante de captura de los radicales por las gotas de microemulsión,

microemulsión, k_{cm} , o por las micelas mixtas era menor que la constante de captura por las partículas, k_{cp} y explican que el valor de k_{cm} sea menor que k_{cp} debido a que el potencial ξ de la capa interfacial de la superficie de las gotas de microemulsión es muy alto, lo cual dificulta la entrada de los radicales. También reportan que el número promedio de radicales por partícula es menor a 0.5, lo cual atribuyen a que la velocidad de desorción de radicales monoméricos de las partículas es muy grande (alrededor del 95% de los radicales generados por transferencia de cadena a monómero eran desorbidos). El modelo de Guo *et al.* concuerda con los datos experimentales a bajas conversiones, pero a altas conversiones predice un número mayor de partículas y una velocidad de reacción más alta que los datos experimentales (figura 4.3).

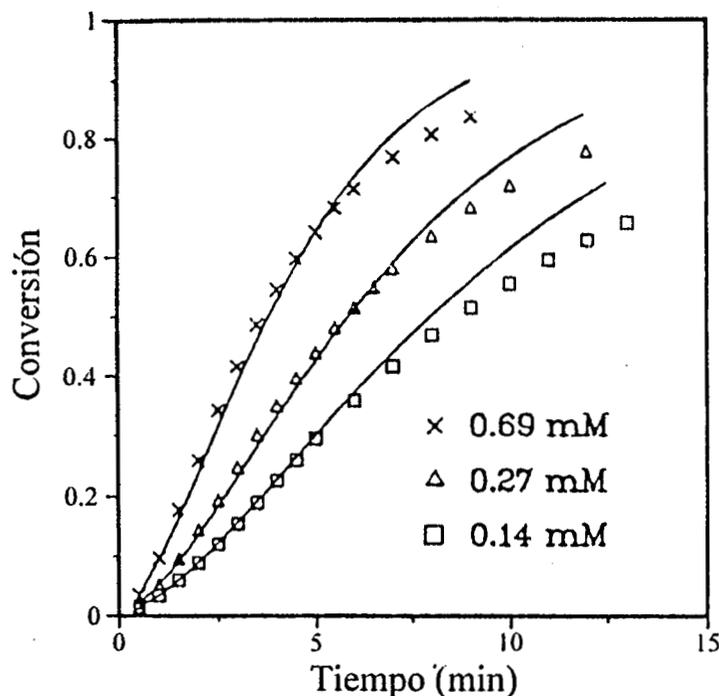


Figura 4.3 Comparación de curvas de conversión contra tiempo de reacción obtenidas con el modelo de Guo *et al.* (1992a) contra datos experimentales para la polimerización en microemulsión de estireno a 70 °C iniciada con diferentes concentraciones de KPS.

Morgan *et al.* (1997) presentan un modelo para la polimerización en microemulsión de metacrilato de hexilo, el cual tiene como característica principal el ser un modelo muy simple. En este modelo se supone que la constante de velocidad de captura de los radicales por las partículas y por las micelas tiene el mismo valor. Además, supone que todos los radicales que se generan dentro de las partículas por transferencia a monómero son desorbidos y que los radicales se mantienen activos durante toda la reacción, esto es, no existen reacciones de terminación de radicales.

Este modelo predice muy bien los datos experimentales de la conversión y velocidad de reacción de la polimerización en microemulsión del metacrilato de hexilo. Sin embargo, el modelo no predice la densidad en número de partículas, ni el tamaño de las partículas ni el peso molecular del polímero. El modelo de Morgan *et al.* Predice que R_{pmax} ocurre a la misma conversión independientemente del monómero utilizado, hecho que no se confirma experimentalmente, ya que dependiendo del monómero utilizado se han reportado diferentes valores de conversión a la cual R_{pmax} ocurre. Además, por las consideraciones que hace su utilidad para describir, estudiar y analizar el efecto de los diferentes parámetros cinéticos de la polimerización en microemulsión es muy reducida.

CAPITULO 5

MODELADO DE LA POLIMERIZACION EN MICROEMULSION

En este capítulo se desarrolla el modelo matemático para la polimerización en microemulsión. Se inicia el capítulo indicando las características y capacidades del modelo, enseguida se plantean las hipótesis de que se parte para el desarrollo de dicho modelo. Se muestra el esquema cinético de la polimerización en microemulsión y se efectúan los balances de materia de las diferentes especies involucradas en las reacciones y eventos que ocurren tanto en la fase acuosa como en las partículas. Se deducen entonces las ecuaciones que permiten describir el comportamiento cinético de la polimerización en microemulsión. Al final del capítulo se hace una discusión sobre las ecuaciones utilizadas y los métodos matemáticos así como de los problemas que se presentan en la resolución del sistema de ecuaciones.

MODELADO DE LA POLIMERIZACION EN MICROEMULSION

Como se discutió en el capítulo anterior, los modelos existentes en la literatura sobre polimerización en microemulsión presentan algunas limitantes que les restan utilidad como herramientas para analizar el efecto de los diferentes parámetros cinéticos. De ahí que en este trabajo se desarrolló un modelo más completo que los anteriores. En el modelo se consideran todos los eventos y mecanismos de reacción posibles. Además, debido a que los fenómenos físicoquímicos que gobiernan la polimerización en emulsión y la polimerización en microemulsión son muy parecidos, las teorías desarrolladas para el modelado de la polimerización en emulsión se utilizan como base para el modelado de la polimerización en microemulsión. El modelo permite describir la polimerización en microemulsiones en las que la fase continua es el agua, esto es microemulsiones tipo o/w, durante todas las etapas de reacción incluyendo conversiones altas. Este modelo es aplicable a sistemas ternarios (agua/surfactante/monómero) y puede ser extendido para predecir la polimerización de microemulsiones de más de tres componentes. A diferencia de otros modelos, el modelo aquí generado es capaz de predecir en forma simultánea el comportamiento de la velocidad de reacción, peso molecular y tamaño de partícula como función del grado de conversión. Una de las características de este modelo que le permite predecir mejor la cinética de polimerización en microemulsión, es la inclusión de la posibilidad de generación de partículas mediante nucleación homogénea, lo cual se incluyó al considerar que por la gran cantidad de surfactante presente en el sistema, los oligómeros que alcanzan su tamaño crítico en la fase acuosa pueden ser estabilizados por el exceso de surfactante para formar una nueva partícula. El modelo predice la evolución de la conversión, tamaño promedio de partícula, número de partículas,

número promedio de cadenas por partícula, número promedio de radicales por partícula y peso molecular del polímero.

5.1 HIPOTESIS

En el desarrollo del modelo se hicieron las siguientes suposiciones: (1) Debido a su tamaño reducido, las partículas sólo pueden tener un radical creciendo en su interior o ninguno. Al entrar un radical a una partícula que ya contenga otro radical, ambos se destruyen mutua e instantáneamente (sistema 0,1); (2) Puesto que la difusión de monómero es mucho más rápida que la velocidad con que se consume por la reacción de propagación, el monómero en las partículas se encuentra en equilibrio con el monómero disuelto en la fase acuosa y con el monómero en las gotas de microemulsión; (3) Al inicio de la reacción, las gotas de microemulsión son esféricas y tienen el mismo tamaño, (4) Las partículas son esféricas; (5) Las gotas de microemulsión que no han sido iniciadas sirven de fuente de monómero para alimentar las partículas que están reaccionando; (6) La desorción de radicales de las partículas es posible debido al número tan pequeño de cadenas poliméricas presentes por partícula y se considera que sólo los radicales monoméricos pueden hacerlo; y (7) La reacción se lleva a cabo a temperatura constante.

Las suposiciones anteriores también fueron consideradas en los modelos de Guo *et al.* (1992 a,b). Y Morgan *et al.* (1995). Sin embargo, en el modelo presente, además de las suposiciones anteriores, se considera la posibilidad de nucleación homogénea debido a la gran cantidad de surfactante presente en el sistema y analizando la dinámica del sistema se asume que la concentración de radicales libres en la fase acuosa se encuentra en estado pseudoestacionario

5.2. ESQUEMA CINETICO.

La polimerización en microemulsión es un proceso complejo ya que, además de las reacciones químicas, ocurren diferentes eventos tanto en la fase acuosa como en las partículas. Por lo tanto es necesario efectuar balances de materia de las diferentes especies involucradas tanto en la fase acuosa como en las partículas, para obtener las ecuaciones que describan el comportamiento cinético de la polimerización en microemulsión. Con el objeto de facilitar el seguimiento de las ecuaciones en el apéndice A se incluye la nomenclatura utilizada.

5.2.1 Fase acuosa. En la fase acuosa ocurren las siguientes reacciones:

Iniciación



Propagación:



Terminación:



y los siguientes eventos:

Desorción de radicales de las partículas:



Captura de radicales por las gotas de microemulsión:



Captura de radicales por las partículas:



Generación de partículas inactivas:



Generación de partículas activas:



En estas ecuaciones M_a es la concentración de monómero en la fase acuosa; R^\bullet es la concentración de radicales primarios; k_I es la constante de descomposición del iniciador; I es la concentración de iniciador; P_i y P_c son, respectivamente, las concentraciones de radicales de tamaño i y de tamaño crítico (ésto significa que cuando se adiciona una molécula mas de monómero para tener un tamaño p_{c+1} , el oligómero precipita) en la fase acuosa; N_d , N_0 y N_1 representan las concentraciones de gotas de microemulsión, partículas inactivas y de partículas activas, respectivamente; k_i , k_{pw} y k_{tw} son las constantes de iniciación, propagación y terminación en la fase acuosa respectivamente; k_{cm} es la constante de captura de radicales por las gotas de microemulsión; k_{cp} es constante de captura de radicales por las partículas; y k_d es la constante de desorción de radicales monoméricos de las partículas.

5.2.2 Partículas de Microlátex. Los sitios principales donde se llevan a cabo las reacciones de polimerización son las partículas, donde los siguientes eventos pueden ocurrir:

Propagación



Terminación por captura de un radical



Terminación por transferencia de cadena a monómero



Aquí M es la concentración de monómero en las partículas, $M_{i\bullet}$ es la concentración de radicales de tamaño i en las partículas y M_i es la concentración de polímero muerto de tamaño i en las partículas; k_p , k_t y k_{tm} son las constantes de velocidad de propagación, de terminación y de transferencia de cadena a monómero, respectivamente.

5.3 GENERACION DE PARTICULAS

5.3.1 Nucleación Micelar. En este trabajo la expresión "nucleación micelar" se refiere al evento en el cual un radical de la fase acuosa entra a una gota de microemulsión para generar una partícula activa. Al inicio de la reacción se tiene una concentración de gotas de microemulsión por mililitro de agua del orden de 10^{18} (ver apéndice B) mientras que la concentración de radicales en la fase acuosa por mililitro es del orden de 10^{12} . Utilizando la teoría del movimiento Browniano (Feeney *et al.*, 1984), se obtiene que ocurren alrededor de 10^{29} choques por mililitro por segundo entre radicales y gotas de microemulsión. Si todos los choques fueran efectivos, esto es, que el radical penetrara en las gotas de microemulsión y creciera (formación de partícula), las gotas de microemulsión se agotarían instantáneamente si la velocidad de generación de radicales fuese suficiente. Sin embargo, a las concentraciones y temperaturas utilizadas en polimerización en microemulsión, la velocidad de generación de radicales no es tan alta para que ocurra esto (O'dian, 1981). Aún así, si todos los choques fueran efectivos, la velocidad de reacción sería mucho más rápida que la reportada experimentalmente y la concentración de radicales en la fase acuosa prácticamente sería cero. Por lo tanto, para explicar que la velocidad es mucho menor que la esperada por el número de choques se puede pensar que los radicales antes de reaccionar con monómero dentro de la gota de microemulsión son desorbidos y/o que existe una barrera que dificulta la entrada de radicales a las gotas de microemulsión. Esta barrera puede deberse al surfactante que se encuentra sobre la superficie de las gotas de

microemulsión y que debe de ser desplazado para que pueda penetrar el radical. También puede deberse a la presencia de la doble capa eléctrica (potencial ζ) que rodea a las gotas de microemulsión. Para tomar en cuenta esta barrera y la posibilidad de que no todos los radicales que entran a las gotas de microemulsión producen partícula por ser desorbidos antes de crecer, en el modelo se incluye la constante de captura de radicales por las gotas de microemulsión, por lo que la expresión para la velocidad de generación de partículas por nucleación micelar ψ_m está dada por:

$$\psi_m = \rho_m N_d = k_{cm} P N_d \quad (5.14)$$

donde ρ_m es la velocidad de absorción de radicales por las gotas de microemulsión y $P = \sum_{i=1}^{\infty} P_i$.

5.3.2 Nucleación homogénea. En este modelo se propone que las partículas también se pueden generar mediante nucleación homogénea, ya que el gran exceso de surfactante presente en el sistema puede hacer posible la estabilización de los oligómeros que precipitan en la fase acuosa. La nucleación homogénea se define aquí como el evento en el cual un radical primario reacciona con suficiente monómero en la fase acuosa para producir un radical oligomérico mayor al tamaño crítico (P_{c+1}). Cuando el radical oligomérico precipita, absorbe monómero y surfactante para formar una partícula activa. La velocidad de generación de partículas por nucleación homogénea (ψ_H) esta dada por:

$$\psi_H = k_{pw} P_c M_a \quad (5.15)$$

Cuando dos radicales se terminan mutuamente en la fase acuosa y producen una partícula con un número de unidades monoméricas tal que el polímero tiene un tamaño mayor que el tamaño crítico, éste precipita y adsorbe surfactante y monómero para formar una partícula, la cual nace inactiva. La velocidad de generación de partículas inactivas está dada por:

$$\psi_0 = k_{tw} \sum_{i=1}^c P_i \sum_{j=c-i+1}^c P_j \quad (5.16)$$

5.4 BALANCE DE MATERIALES.

5.4.1 Agua. El volumen de agua permanece constante durante toda la reacción. De ahí que no es necesario hacer un balance de esta especie

5.4.2 Surfactante. Al inicio de la reacción, la estabilización de las partículas generadas se logra mediante la adsorción de surfactante proveniente de las gotas de microemulsión. Debido a que las gotas de microemulsión son más pequeñas y su número es mucho mayor que el de las partículas de látex que se producen en la reacción, siempre existe un exceso de surfactante en la polimerización en microemulsión (Full et al., 1996). Por ello no es necesario realizar un balance de surfactante durante la reacción. En cambio, en la polimerización en emulsión la concentración de surfactante es usualmente la necesaria para estabilizar las partículas producidas por lo que en este caso si se requiere hacer un balance de surfactante (Gilbert, 1995).

5.4.3 Iniciador. La velocidad de generación de radicales primarios por la descomposición térmica del iniciador es:

$$\frac{dR\bullet}{dt} = 2fk_1I \quad (5.17)$$

donde f es la eficiencia del iniciador.

5.4.4 Radicales en la fase acuosa. El balance de material para los radicales de tamaño 1 en la fase acuosa es:

$$\frac{dP_1}{dt} = 2fk_1I + \frac{k_d N_1}{N_{av}} - \frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{av}} P_1 - k_{pw} M_a P_1 - 2k_{tw} P_1 P \quad (5.18)$$

El primer término en el lado derecho de la ecuación (5.18) representa la generación de radicales libres; el segundo término indica la desorción de radicales monoméricos de las partículas activas; el tercer término considera la desaparición de radicales libres debido a su captura por las gotas de microemulsión y las partículas, aquí, $N = N_0 + N_1$, es el número total de partículas; el cuarto y quinto términos representan, respectivamente, la desaparición de radicales de tamaño 1 por propagación para producir un radical de tamaño 2 y por terminación con otro radical para producir una partícula inactiva.

Los balances de población para radicales de tamaño i están dados por:

$$\frac{dP_i}{dt} = k_{pw} M_a P_{i-1} - \frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{av}} P_i - k_{pa} M_a P_i - 2k_{tw} P_i P \quad \text{para } 2 \leq i \leq c \quad (5.19)$$

Los términos del lado derecho de la ecuación (5.19) representan, respectivamente, la generación de oligómeros de tamaño i por propagación, desaparición por captura de radicales de tamaño i

por micelas y por partículas, y la desaparición de radicales de tamaño i por propagación y por terminación con otros radicales.

5.4.5 Partículas. La velocidad total de generación de partículas reactivas (ψ) es igual a la suma de la velocidad de nucleación micelar y homogénea.

$$\psi = \psi_m + \psi_H \quad (5.20)$$

Dos tipos de partículas coexisten en la polimerización en microemulsión, partículas inactivas (N_0), las cuales contienen cadenas de polímero muerto y monómero, y partículas activas (N_1), que contienen monómero y un radical que se encuentra creciendo por reacción de propagación, aunque también pueden tener moléculas de polímero muerto.

Antes de que la reacción se inicie no existen partículas en el sistema, pero tan pronto como la reacción se inicia se empiezan a formar. Cuando se llega a una conversión de monómero a polímero de alrededor de 1%, ya se tienen alrededor de 10^{14} partículas por mililitro. Este número sigue aumentando durante la reacción hasta alcanzar al final de la reacción un valor del orden de 10^{15} partículas por mililitro (Apéndice B). Utilizando la teoría del movimiento Browniano (Feeney et al., 1984), se calcula que cuando se tiene una conversión del 1%, ocurren alrededor de 10^{23} choques por mililitro por segundo entre radicales y partículas. Si cada choque diera como resultado la entrada de un radical a una partícula, la conversión de monómero a polímero dentro de las partículas sería prácticamente cero, ya que antes de que adicionara el radical monómero sería terminado por la entrada de otro radical. Puesto que el sitio principal donde se lleva a cabo la reacción de polimerización son las partículas y como el peso molecular del polímero es muy grande, debe de existir una barrera que obstaculiza la entrada de

radicales a las partículas. Para considerar esta barrera en nuestro modelo se incluye la constante de captura de radicales por partícula (k_{cp}). Con esta consideración los balances de población para los radicales libres en la fase acuosa son

$$\frac{dN_0}{dt} = -k_{cp} P N_0 + (k_d + k_{cp} P) N_1 + \psi_0 - k_c (N_0^2 + 2 N_0 N_1 - N_1^2) \quad (5.21)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = k_{cp} P (N_0 - N_1) - k_d N_1 + \psi - 2 k_c N_1^2 \quad (5.22)$$

donde el último término del lado derecho en las ecuaciones (5.21) y (5.22) representa la velocidad de coagulación de partículas y k_c es la constante de velocidad de coagulación.

La velocidad de reacción está dada por:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M N_1 + k_{ps} M_1 P}{M_0 N_{wv}} \quad (5.23)$$

donde x es el la fracción de monómero que se convierte a polímero y M_0 es la concentración inicial de monómero.

5.4.6 Monómero. Cuando un radical entra a una gota de microemulsión o a una partícula, el monómero que contienen la gota o la partícula es consumido rápidamente por la reacción. Por lo tanto, para mantener el equilibrio termodinámico, las moléculas de monómero en las gotas de microemulsión no iniciadas o en las partículas inactivas se difunden a través de la fase acuosa hacia las partículas reaccionantes.

Mientras haya gotas de microemulsión, la concentración de monómero en la fase acuosa es constante e igual a su solubilidad

en agua. En este caso, la concentración de monómero en las partículas activas es casi constante y puede ser calculada igualando el potencial químico del monómero en la fase acuosa con el del monómero en las partículas. Este último puede ser calculado mediante la teoría de Flory-Huggins (Flory, 1953) empleando el termino de energía interfacial sugerido por Ugestald et al. (1983). La ecuación resultante que permite estimar la concentración de monómero dentro de las partículas es:

$$\phi + \ln(1-\phi) + \chi\phi^2 - \ln\left(\frac{M_a}{M_a^*}\right) = \frac{-2\gamma}{\rho MRTr} \quad (5.24)$$

Aquí ϕ es la fracción en volumen de polímero en la partícula, 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, M_a^* es la concentración de saturación del monómero en el agua y T es la temperatura absoluta y r es el radio de la partícula.

Debido al tamaño tan pequeño de las partículas en la polimerización en microemulsión la concentración de monómero en equilibrio en las partículas ϕ depende del tamaño de partícula (figura 5.1).

Cuando las gotas de microemulsión desaparecen, la concentración de monómero en la fase acuosa disminuye a medida que la reacción procede. Esta concentración puede ser calculada resolviendo la ecuación del equilibrio termodinámico junto con los balances de materiales. El balance de materiales para el monómero está dado por:

$$M_d = M_0(1-x) - M_a V_w - M V_p N_p \quad (5.25)$$

donde M_d es el contenido total de monómero en las gotas de microemulsión a cualquier tiempo, V_w es el volumen total de agua y M_0 es la concentración inicial de monómero.

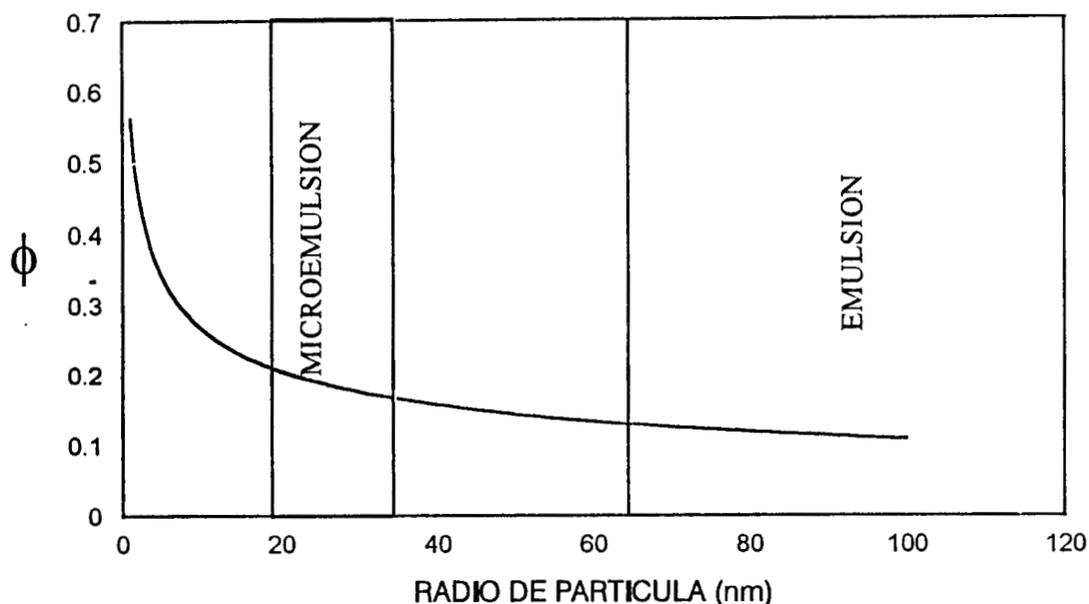


Figura 5.1 Variación de ϕ como función del radio de la partícula. Calculado con la ecuación 5.24 para el sistema estireno-poliestireno.

5.4.7 Gotas de microemulsión. Antes de que se inicie la reacción, con la excepción del monómero disuelto en la fase acuosa, todo el monómero se encuentra dentro de las gotas de microemulsión. Una vez que la reacción inicia, los radicales generados por la descomposición térmica del iniciador reaccionan con moléculas de monómero disuelto en la fase acuosa y luego pueden ser capturados por las gotas de microemulsión para producir partículas activas. Por lo tanto, la velocidad de desaparición de las gotas está dada por:

$$\frac{dN_d}{dt} = -\rho_m N_d \quad M_d \geq 0 \quad (5.26)$$

Sin embargo, al mismo tiempo que algunas gotas de microemulsión se convierten en partículas activas al capturar un radical, otras sirven como fuente de monómero para mantener la reacción en las partículas activas. Por lo tanto la ecuación (5.26) es válida sólo hasta aquella conversión donde M_d se hace cero. Esto es:

$$N_d = 0 \quad \text{cuando} \quad M_d = 0 \quad (5.27)$$

5.4.8 Volumen promedio de partícula. El volumen promedio de partícula (V_{part}) puede ser determinado mediante:

$$V_{part} = \frac{V_p}{N\phi} \quad (5.28)$$

donde V_p es el volumen total de polímero formado.

5.4.9 Número promedio de cadenas poliméricas por partícula.

La velocidad de generación de cadenas poliméricas esta dada por:

$$\frac{dN_c}{dt} = k_{cp} P N_0 + (k_{um} M - k_d) N_1 + \psi + \psi_0 \quad (5.29)$$

El numero promedio de cadenas poliméricas por partícula a cualquier tiempo se puede obtener resolviendo la ecuación (5.29)

para N_c y luego dividiendo el resultado entre el numero total de partículas, N .

5.4.10 Peso molecular promedio en número

El peso molecular promedio en número, \overline{M}_n , puede ser obtenido dividiendo el segundo momento de la distribución de las cadenas poliméricas (monómero convertido a polímero) entre el primer momento (número de cadenas poliméricas)

$$\overline{M}_n = \frac{M_0 x}{N_c / N_w} M_w \quad (5.30)$$

5.4.11 Efecto del aumento de viscosidad en la partícula.

En este modelo se toma en cuenta el efecto "Trommsdorff", el cual consiste en una disminución de la movilidad de las moléculas al aumentar la viscosidad dentro de las partículas causada por el avance de la reacción. Esta disminución de la movilidad de las moléculas se puede deber a restricciones en la movilidad de la cadena y/o a la movilidad del segmento terminal y ocasiona que los valores de las constantes de terminación, propagación y transferencia a monómero se vean reducidas. Sin embargo, en el caso de la polimerización en microemulsión, la terminación por la entrada de otro radical es un evento muy poco probable, ya que predomina la terminación por transferencia de cadena. Debido a ésto, sólo es necesario considerar el efecto del incremento de la viscosidad sobre k_p y k_{tm} . Para considerar la disminución de la movilidad de las moléculas con la conversión y , por lo tanto, la disminución de las velocidades de terminación y de propagación, se han sugerido diferentes modelos fisicoquímicos. Aunque muchos de los modelos existentes reproducen la cinética de polimerización aún a conversiones elevadas para reacciones específicas, a la fecha no existe un modelo aceptado universalmente. North y Reed (1962) demostraron

que la velocidad de reacción era inversamente proporcional a la viscosidad de la solución aún a bajas conversiones. Diferentes modelos han sido propuestos para predecir la disminución de las constantes cinéticas con la conversión (Ross and Laurance, 1976; Cardenas and O'Driscoll, 1976; 1977; Marten and Hamielec, 1979; Tulig and Tirrel, 1982). Todos estos modelos proponen una dependencia en la concentración de polímero y/o en el peso molecular. Esta dependencia se define de diferentes formas pero se requiere de parámetros ajustables que sólo pueden ser obtenidos a partir de datos experimentales. Duerksen y Hamielec (1967) proponen una expresión que depende de la conversión, la cual se obtuvo mediante regresión lineal.

Para modelar la disminución en las velocidades de reacción debido al aumento de viscosidad del medio, dos teorías han sido propuestas, la teoría del volumen libre (Balke y Hamielec, 1973) y la teoría de enredamiento de moléculas (Cardenas y O'Driscoll; 1976;1977).

Los modelos que utilizan la teoría del volumen libre para predecir la disminución de las constantes de terminación y propagación son modificaciones de la ecuación de Doolittle que relaciona la viscosidad del sistema con el volumen libre. Balke y Hamielec (1973) demostraron que existe una relación entre el valor de k_t y el logaritmo del volumen libre. Martin y Hamielec (1979) propusieron la siguiente ecuación para predecir el cambio de k_p con conversión:

$$\frac{k_p}{k_{p0}} = \exp\left[-B\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{fc}}\right)\right] \quad (5.31)$$

donde B es un parámetro de ajuste, v_f es el volumen libre y v_{fc} es el volumen libre crítico, valor donde se inician los problemas de difusión.

El modelo que considera enredamiento de las moléculas da lugar a la siguiente expresión (Biesenberger y Sebastian, 1983):

$$\frac{k_p}{k_{p0}} = [1 + (c_1 g_1 - 1) \exp(-c_2 g_2)] \quad (5.32)$$

donde $c_1 g_1$ y $c_2 g_2$ dependen en una forma complicada de la conversión y de parámetros de ajuste. Aunque las teorías de volumen libre y de enredamiento se basan en modelos físicos diferentes, ambos predicen que la constante de terminación y de propagación dependen en forma exponencial de la conversión. La teoría de reptación, la cual también ha ganado aceptación (Genes, 1976; Tulig y Tirrell 1981; Coyle et al., 1985; Tirrel et al., 1985; Hanley, 1985), sugiere una dependencia en el peso molecular de las constantes aunque también requiere parámetros de ajuste.

Debido a que todos los diferentes modelos propuestos para predecir la cinética de reacción requieren parámetros de ajuste, y a que el volumen libre es proporcional a la cantidad de monómero sin reaccionar $(1-x)$, Fabian y Mo (1983) proponen una nueva forma de la ecuación de Doolittle. La forma de la ecuación propuesta por Fabian y Mo requiere de sólo un parámetro de ajuste por lo que es más conveniente que la ecuación de Martin y Hamielec (1973) que requiere de dos parámetros de ajuste. La ecuación de Fabian y Mo ha demostrado su utilidad para predecir el comportamiento cinético de la polimerización del metacrilato de metilo y del estireno (Mendizábal et al., 1989). La ecuación de Fabian y Mo fue empleada en esta tesis y tiene la forma:

$$k_p = k_{p0} \exp\left(-\frac{c_p x}{1-x}\right) \quad (5.33)$$

donde k_{p0} es la constante de propagación a bajas conversiones y c_p es un parámetro de ajuste.

5.5. SOLUCION NUMERICA DEL SISTEMA DE ECUACIONES.

El sistema de ecuaciones diferenciales del modelo no es lineal ; además, debido a la gran diferencia entre los eigenvalores, el sistema es muy rígido, por lo que cuando se utilizan métodos de integración como el Runge-Kutta, se presentan problemas de inestabilidad a menos que se utilice un paso de integración muy pequeño lo cual hace el tiempo de cómputo demasiado largo. Sin embargo, en este esquema, un mecanismo de reacción rápido (generación de radicales y crecimiento de partículas) coexiste con un mecanismo lento (progreso de la reacción), lo cual se aprovecha para simplificar el sistema de ecuaciones a integrar.

Ya que el tiempo de vida característico de los radicales es mucho más corto que el tiempo de reacción, la suposición del estado pseudoestacionario para los radicales en la fase acuosa es válida. La suposición del estado pseudoestacionario no implica un número invariante de radicales. Para demostrar esto emplea la definición exacta del estado pseudoestacionario (O'Malley, 1991): si se tiene un sistema dinámico compuesto de s subsistemas acoplados, y cada subsistema tiene una constante de tiempo dominante (tiempo de relajación o la inversa de la parte real del eigenvalor más lento, si el sistema es lineal) λ_i , la constante de tiempo dominante del sistema dinámico global es $\Lambda = \min\{\lambda_1 \dots \lambda_s\}$. Por lo tanto se dice que la dinámica del subsistema i está en estado cuasiestacionario con respecto a la dinámica del sistema entero si $\lambda_i \gg \Lambda$. Esto es equivalente a decir que el sistema i es mucho más rápido que el sistema total (dominado por la dinámica más lenta). Esto no significa que el estado del subsistema i en estado cuasiestacionario permanecerá invariante con el tiempo, pero tendrá la dinámica lenta heredada del proceso dinámico dominante en el proceso. Haciendo uso del estado pseudoestacionario, las ecuaciones diferenciales (5.18) y (5.19) se igualan a cero y se obtiene un conjunto de c ecuaciones algebraicas:

$$P_1 = \frac{2fk_d I + \frac{k_d N_i}{N_{AV}}}{\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{AV}} + k_{pa} M_a + 2k_{tw} P} \quad (5.34)$$

$$P_2 = \frac{k_{pa} M_a P_1}{\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{AV}} + k_{pa} M_a + 2k_{tw} P} \quad (5.35)$$

.....

$$P_c = \frac{k_{pa} M_a P_{c-1}}{\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{AV}} + k_{pa} M_a + 2k_{tw} P} \quad (5.36)$$

Examinando las ecuaciones anteriores se puede obtener una forma general para determinar la concentración de radicales de tamaño i en la fase acuosa:

$$P_i = \beta \alpha^i \quad 1 \leq i \leq c \quad (5.37)$$

donde :

$$\beta = \left(\frac{2fk_d I + \frac{k_d N_i}{N_{AV}}}{k_{pa} M_a} \right) \quad (5.38)$$

y

$$\alpha = \frac{k_{pa} M_a}{\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{AV}} + k_{pa} M_a + 2k_{tw} P} \quad (5.39)$$

Después de igualar a cero las ecuaciones de balance de materia para los radicales de tamaño 1 a tamaño c (ecuaciones 5.18 y 5.19) y se suman para toda i , se obtiene una ecuación algebraica para la concentración total de radicales libres en la fase acuosa, P :

$$P = \frac{-\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{AV}} \pm \sqrt{\left(\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{AV}}\right)^2 + 8 k_{tw} \left(\frac{k_d N_1}{N_{AV}} + 2 f k_1 I - k_p M_a P_c\right)}}{4 k_{tw}} \quad (5.40)$$

Con estas simplificaciones y la suposición de que no existe coagulación, el sistema a resolver ya no presenta rigidez y consiste de las siguientes ecuaciones diferenciales que representan la dinámica lenta del sistema:

$$\frac{dI}{dt} = k_1 I \quad (5.41)$$

$$\frac{dN}{dt} = \psi + \psi_0 \quad (5.42)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -k_{cp} P N_0 + (k_d + k_{cp} P) N_1 + \psi_0 \quad (5.21)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M N_1 + k_{ps} M_s P}{M_w N_w} \quad (5.23)$$

$$\frac{dN_d}{dt} = -\rho_m N_d \quad M_d \geq 0 \quad (5.26)$$

$$\frac{dN_c}{dt} = k_{cp} P N_0 + (k_{um} M - k_d) N_1 + \psi + \psi_0 \quad (5.29)$$

Las ecuaciones algebraicas que representan la dinámica rápida del sistema son:

$$\phi + \ln(1-\phi) + \chi \phi^2 - \ln\left(\frac{M_a}{M_a^*}\right) = \frac{-2\gamma}{\rho M R T r} \quad (5.24)$$

$$M_d = M_0 (1-x) - M_a V_w - M V_p N_p \quad (5.25)$$

$$P_i = \beta \alpha^i \quad 1 \leq i \leq c \quad (5.37)$$

$$P = \frac{-\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{AV}} \pm \sqrt{\left(\frac{k_{cm} N_d + k_{cp} N}{N_{AV}}\right)^2 + 8 k_{tw} \left(\frac{k_d N_1}{N_{AV}} + 2 f k_1 I - k_p M_a P_c\right)}}{4 k_{tw}} \quad (5.40)$$

El sistema anterior se resolvió utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Para encontrar los parámetros cinéticos k_d , k_{cp} , k_{cm} y/o k_{pw} se utilizó un método de prueba y error. Para ello se asumieron valores de los parámetros cinéticos y se efectuó la simulación. Posteriormente los datos experimentales de conversión, tamaño de partícula, número de cadenas por partícula y peso molecular del polímero, se compararon con los datos generados en la simulación. Este procedimiento se siguió hasta obtener una correspondencia adecuada entre los datos experimentales y los del modelo.

CAPITULO 6

EXPERIMENTACION

En este capítulo se describen el origen y la pureza de los reactivos utilizados y el procedimiento que se siguió para purificar los monómeros y el iniciador. Se presenta también el procedimiento para preparar las microemulsiones, así como la técnica seguida para eliminar los gases de la solución. Se hace una descripción de la técnica que se utilizó para seguir la cinética de la reacción (dilatometría) así como de los métodos utilizados para la caracterización de las partículas (dispersión cuasielástica de luz) y de los polímeros (cromatografía de permeación en gel).

EXPERIMENTACION

6.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Como surfactante se utilizó el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) de Tokio Kasei con una pureza mayor al 99%. El estireno, el metacrilato de metilo, el metacrilato de butilo y el metacrilato de hexilo fueron adquiridos de Aldrich con una pureza mayor del 98%. Para eliminar el inhibidor, estos monómeros se pasaron a través de una columna empacada DHR-4 (Scientific Polymer Products). El iniciador, hidrocloreuro de 2,2'azobis (2-amidinopropano) (V-50) de Wako Chem., fue purificado mediante recristalización. Como inhibidor de la reacción se utilizó hidroquinona (Productos Químicos Monterrey) con una pureza mayor al 99.5%. Se utilizó agua bidestilada con una conductividad menor a 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, adquirida de Productos Selectropura. Se utilizó nitrógeno grado cromatográfico de Infra de Occidente como atmósfera inerte para eliminar el oxígeno del sistema. Tetrahidrofurano grado HPLC de Merck fue empleado como fase móvil para determinar los pesos moleculares por cromatografía líquida de exclusión de tamaños.

Para preparar las microemulsiones, el agua bidestilada se enfrió a 1°C y se le burbujeó nitrógeno por espacio de dos horas para eliminar el oxígeno disuelto. Luego, bajo atmósfera de nitrógeno, se dejó que se alcanzara la temperatura ambiente y con esta agua libre de oxígeno se prepararon las soluciones.

6.2 DILATOMETRIA

La conversión se siguió mediante dilatometría. En esta técnica se aprovecha que la densidad del polímero es mayor que la de su monómero, por lo que el volumen total de la reacción disminuye a medida que el monómero se transforma en

polímero. Este cambio en volumen puede ser medido utilizando un dilatómetro (Gilbert, 1995), con el se mide la disminución en la altura del líquido en un capilar a medida que transcurre la conversión de monómero a polímero. Si se conoce el diámetro del capilar y se asume que el cambio de volumen es directamente proporcional a la conversión, ésta se puede determinar a partir del cambio de altura del capilar. Para llevar a cabo la polimerización en el dilatómetro, se disolvió el surfactante en agua y la solución resultante se introdujo en el dilatómetro (figura 6.1). El dilatómetro ya cargado con la solución se pasó a un baño de agua a la temperatura de reacción ($\pm 0.1^\circ \text{C}$) y con agitación. Antes de agregar el monómero y el iniciador, fue necesario eliminar el nitrógeno disuelto ya que la aparición de burbujas de nitrógeno durante el transcurso de la reacción conduce a errores en los cálculos de la conversión. Para asegurar que el nitrógeno fue completamente eliminado de la solución, ésta se dejó bajo agitación a la temperatura de reacción y se observó continuamente el dilatómetro para detectar si se formaban burbujas. Si después de 20 minutos no se apreciaba formación de burbujas, se agregaba el monómero, el cual había sido previamente burbujeado con nitrógeno por dos horas y sometido a vacío con agitación para eliminar el nitrógeno disuelto. Un minuto después de haber agregado el monómero (el cual es tiempo suficiente para que el sistema se torne transparente nuevamente) se agregó la cantidad necesaria de iniciador disuelto en agua. Después de agregar el iniciador, se midió la altura inicial en el capilar con un catetómetro y se activó un cronómetro para contar el tiempo de reacción. El dilatómetro consistía de un matraz de 20 mL de fondo redondo con un tubo en la parte inferior el cual se utilizaba para inyectar el monómero y el iniciador, y un capilar de 1 mm de diámetro y de 20 cm de longitud en la parte superior (Figura 6.1). El puerto de inyección tenía un séptum que permitía introducir líquido mediante una jeringa. El cambio en la altura del líquido en el capilar fue medido como

función del tiempo de reacción con el catetómetro. Al final de la reacción se tomó una muestra del reactor y se le agregó inhibidor para detener la reacción. De esta muestra, una parte se utilizó para medir el tamaño de las partículas y el peso molecular del polímero. Del resto se tomaron 5 mL, se pesaron y se pasaron a una estufa de vacío a 40 °C para

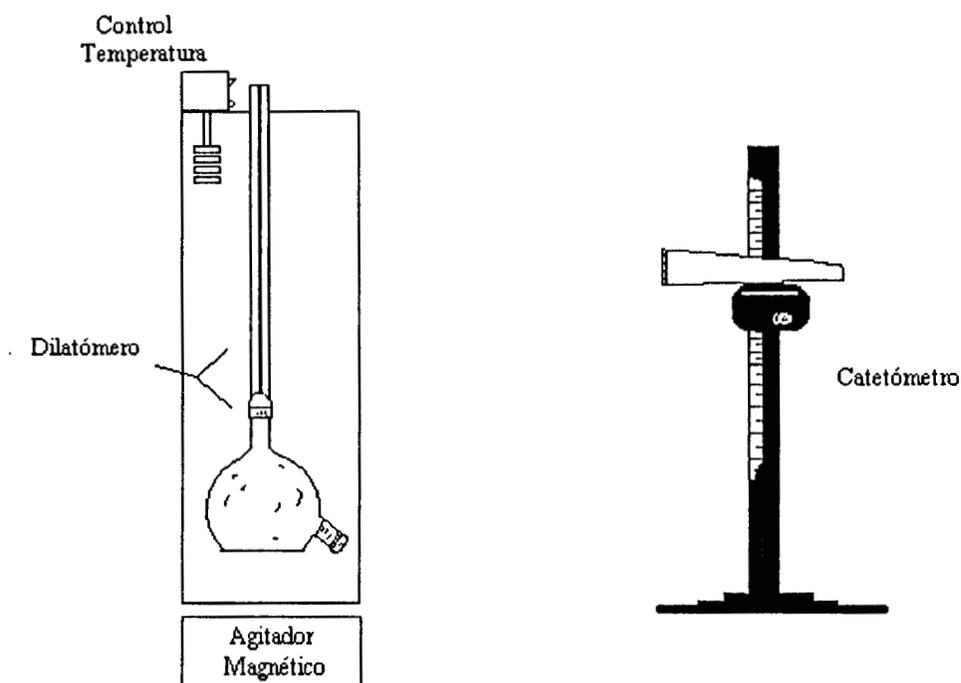


Figura 6.1 Dilatómetro.

eliminar el agua. Una vez que la muestra estaba totalmente seca, se determinó la cantidad de polímero obtenido mediante un balance de materia, ya que el DTAB y el inhibidor no se evaporan por ser sólidos a las condiciones de secado. Para hacer el balance de materia se consideró que el látex era homogéneo y que la muestra era representativa, por lo que se le restó el peso correspondiente de surfactante y de inhibidor. La conversión final fue comparada con la conversión calculada por el cambio de altura del capilar.

Como la diferencia entre estas conversiones fue menor del 3%, el comportamiento de la mezcla polímero-monómero se consideró ideal por lo que se pueden utilizar los datos de dilatometría de manera confiable.

6.3 TAMAÑO DE PARTICULA

Los tamaños de partícula se midieron en un equipo de luz cuasielástica (QLS) Malvern 4700 equipado con un láser de He-Ne ($\lambda = 664$ nm). La magnitud del vector de dispersión, $q = (4\pi n/\lambda_0) \sin(\theta/2)$, se midió a un ángulo de dispersión, θ , de 90° . Aquí n es el índice de refracción y λ_0 es la longitud de onda de la luz. Los datos de intensidad se analizaron mediante el método de cumulantes para determinar la velocidad promedio de decaimiento, $\langle \Gamma^2 \rangle (= q^2 D)$, donde D es el coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión se calculó mediante la ley de Stokes suponiendo que la viscosidad del medio es igual a la viscosidad del agua. Para minimizar interacciones entre partículas, los látices fueron diluidos de 100 a 1000 veces con agua bidestilada y filtrada con filtros de tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ de diámetro, antes de efectuar las mediciones de QLS.

6.4 PESOS MOLECULARES

Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos fueron medidos en un cromatógrafo de líquidos Perkin Elmer LC-40 equipado con detectores de índice de refracción y de dispersión de luz multiángulo Dawn-F (Wyatt Technologies). Se utilizaron tres columnas en serie con intervalos de separación de 1×10^3 a 2×10^7 g/mol. Para determinar los pesos moleculares, las muestras de polímero se lavaron 10 veces con agua a 50°C para eliminar el surfactante, el inhibidor y el iniciador. Enseguida se sometieron a un

proceso de diálisis durante 48 horas a 50 °C para eliminar el surfactante remanente. Después el polímero se secó y se pesaron 0.02 g, los cuales se disolvieron en 5 mL de THF. Una vez que la muestra estaba completamente disuelta, la disolución se pasó a través de filtros de 0.05µm de diámetro de poro para retirar cualquier impureza. Se tomaron 0.1 mL de la solución filtrada y se inyectaron al cromatógrafo de líquidos. Las curvas obtenidas se trataron mediante programas comerciales de tratamiento de datos, ASTRA Y EASI, para evaluar los pesos moleculares absolutos de los polímeros.

CAPITULO 7

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se hace un análisis de sensibilidad paramétrica con el modelo desarrollado para determinar la importancia de los diferentes parámetros cinéticos y fisicoquímicos. Del análisis de sensibilidad se encontró que la conversión a la cual ocurre el máximo de la velocidad de reacción depende principalmente de la fracción en volumen de polímero en la partícula (ϕ). También se estudió el efecto de variar la concentración de iniciador, el tamaño crítico del radical para precipitación, k_d , k_{cp} , k_{cm} y k_{tw} sobre la cinética de polimerización en microemulsión. También se efectuaron simulaciones de la polimerización en microemulsión utilizando diferentes tipos de nucleación. Las simulaciones se compararan con datos experimentales de polimerización en microemulsión de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y metacrilato de hexilo con lo que se obtienen los valores de las constantes de propagación en la fase acuosa, y las constantes de captura de radicales por partículas y gotas de microemulsión que permiten la mejor concordancia entre los datos experimentales y las simulaciones.

RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 ANALISIS DE SENSIBILIDAD A LOS PARAMETROS CINETICOS Y FISICOQUIMICOS

Para poder determinar la importancia relativa de los parámetros cinéticos y termodinámicos del modelo desarrollado en esta disertación, se presenta en esta sección un análisis de sensibilidad paramétrica basada en el modelo.

7.1.1 Constante de descomposición del iniciador.

La constante de velocidad de descomposición del iniciador (k_I) puede variar como consecuencia de un cambio en la temperatura de reacción o por un cambio de iniciador. La Figura 7.1 muestra el efecto de variar k_I sobre la cinética de polimerización. En esta figura se observa que al aumentar el valor de k_I , la reacción es más rápida debido a que se producen más radicales libres por unidad de tiempo. Este comportamiento ha sido reportado en la literatura. Puig *et al.* (1993) reportaron que cuando se utiliza una concentración molar de KPS equivalente a la de V-50 en la polimerización en microemulsión de estireno, la velocidad de reacción disminuye en forma notable. La explicación de este comportamiento es que el KPS se descompone mas lentamente que el V-50, por lo que produce un menor número de radicales libres dando como resultado que se formen menos partículas y, como consecuencia, el número de partículas activas disminuye. Como la velocidad de reacción depende directamente del número de partículas activas, ésta es menor cuando disminuye k_I (inserto en la Figura 7.1). En el inserto también se observa que la velocidad de reacción presenta dos intervalos. Este comportamiento es típico de la polimerización en microemulsión Guo *et al.*, 1992a; Puig, 1996). Sin embargo, a pesar de que la velocidad de reacción aumenta al aumentar k_I , el máximo en la velocidad de reacción (R_{pmax}) aparece a la misma conversión

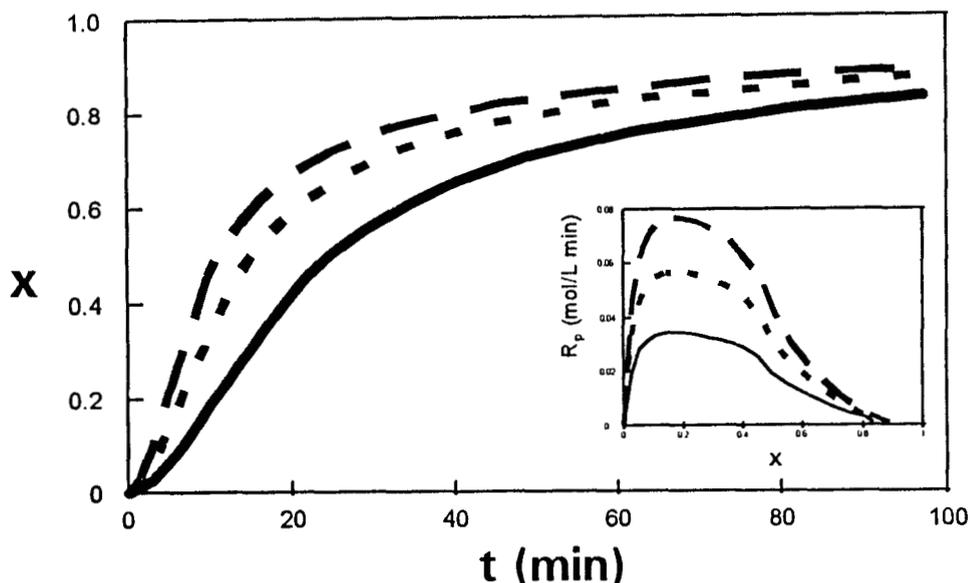


Figura 7.1 Conversión contra tiempo para diferentes valores de k_I : (—) $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; (- - -) $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; (- · - ·) $6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

(inserto en Figura 7.1). Por otro lado la variación en k_I no afecta apreciablemente el peso molecular del polímero debido a que el número tan grande de partículas que existe en una polimerización en microemulsión reduce notablemente la probabilidad de que un radical entre a una partícula activa para terminar el crecimiento de cadena. De ahí que el tamaño que alcanzan las moléculas es controlado principalmente por reacciones de transferencia de cadena a monómero (Gilbert, 1995; Puig, 1996; Full et al., 1996). Por lo tanto, a diferencia de lo que sucede en la polimerización en masa, solución o suspensión en un proceso por cargas (Odian, 1981), el peso molecular del polímero formado en polimerización en microemulsión casi no varía con la conversión (Figura 7.2). Este comportamiento ha sido reportado en la polimerización en microemulsión de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acetato de vinilo etc. (Rodríguez-Guadarrama et al. 1993; Puig et al., 1993; Escalante et al., 1996; Lopez et al., 1997).

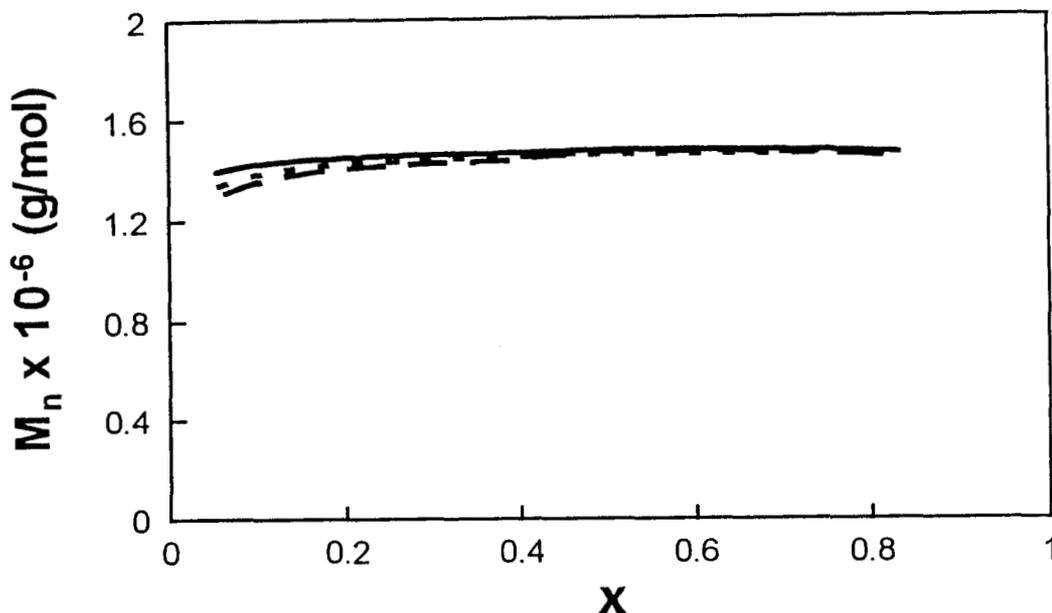


Figura 7.2 Peso molecular contra conversión para diferentes valores de k_I : (—) $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; (- - -) $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; (— — —) $6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

7.1.2 Concentración de iniciador.

Al efectuar simulaciones aumentando la concentración de iniciador se encontró un efecto similar al de aumentar el valor de k_I , ya que en ambos casos se genera un mayor flujo de radicales y, por lo tanto, una mayor velocidad de reacción. El efecto de la concentración de iniciador ha sido reportado por varios investigadores (Guo *et al.*, 1989; Puig *et al.*, 1993; Rodríguez-Guadarrama *et al.*, 1993; Escalante *et al.*, 1996; López *et al.*, 1997) los cuales reportan un incremento en la velocidad de reacción al aumentar la concentración de iniciador.

7.1.3 Constante de desorción

En polimerización en microemulsión, las reacciones de transferencia de cadena a monómero para producir una cadena polimérica muerta, generan radicales monoméricos dentro de las partículas (Gilbert, 1995; Puig, 1996; Full *et al.*, 1996). Ya

que las partículas que se obtienen en polimerización en microemulsión son muy pequeñas, al generarse un radical por transferencia de cadena a monómero, la probabilidad de que escape es mucho mayor que para el caso de polimerización en emulsión. Guo et al. (1992a) demostraron que la proporción de radicales que pueden escapar es muy alta, aún para el caso de radicales formados a partir de monómeros poco solubles en agua tal como el estireno. Cuando la constante de velocidad de desorción (k_d) aumenta, los radicales monoméricos tienen una mayor probabilidad de escapar de las partículas antes de reaccionar con más monómero para iniciar una nueva cadena polimérica dentro de la partícula. Puesto que la velocidad de reacción depende del número de partículas activas y como el número de éstas disminuye al aumentar k_d , consecuentemente, la velocidad de reacción disminuye (Figura 7.3). Sin embargo, la conversión a la cual ocurre R_{pmax} no se ve afectada (inserto en Figura 7.3).

Una mayor probabilidad de salida de radicales también ocasiona que a una conversión dada, las partículas tengan en promedio un número menor de cadenas poliméricas por partícula (Figura 7.4); sin embargo, el peso molecular es similar ya que éste está controlado principalmente por k_{tm} . El peso molecular podría verse afectado por un aumento en k_d sólo como consecuencia de que se incrementara grandemente el número de radicales en la fase acuosa y que esto ocasionara un número mucho mayor de cadenas terminadas por la entrada de un radical a una partícula activa. Sin embargo, un número mayor de partículas se genera al aumentar k_d debido al mayor número de radicales que son desorbidos de las partículas, ya que dichos radicales pueden iniciar reacción en otras gotas o partículas (Figura 7.5). Sin embargo debido a que en promedio, el número de cadenas poliméricas por partícula se reduce al aumentar k_d , su tamaño es menor (Figura 7.6). La poca variación en el tamaño de las partículas con la conversión se debe a la desorción de radicales y como el número de partículas inactivas que existen en el

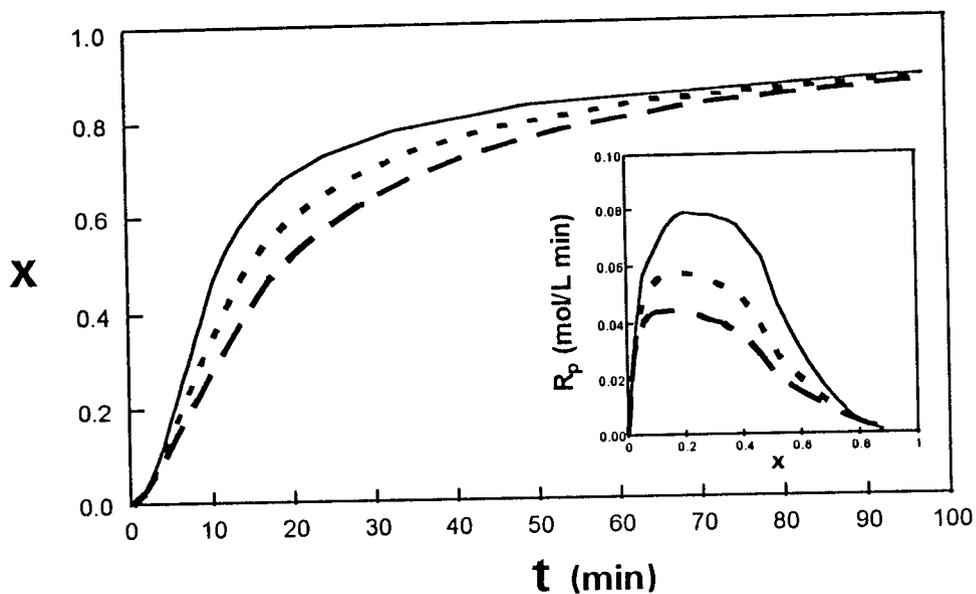


Figura 7.3 Conversión contra tiempo para diferentes valores de k_d : (—) $0.15 k_{tm} M$; (- - -) $0.25 k_{tm} M$; (- · -) $0.35 k_{tm} M$.

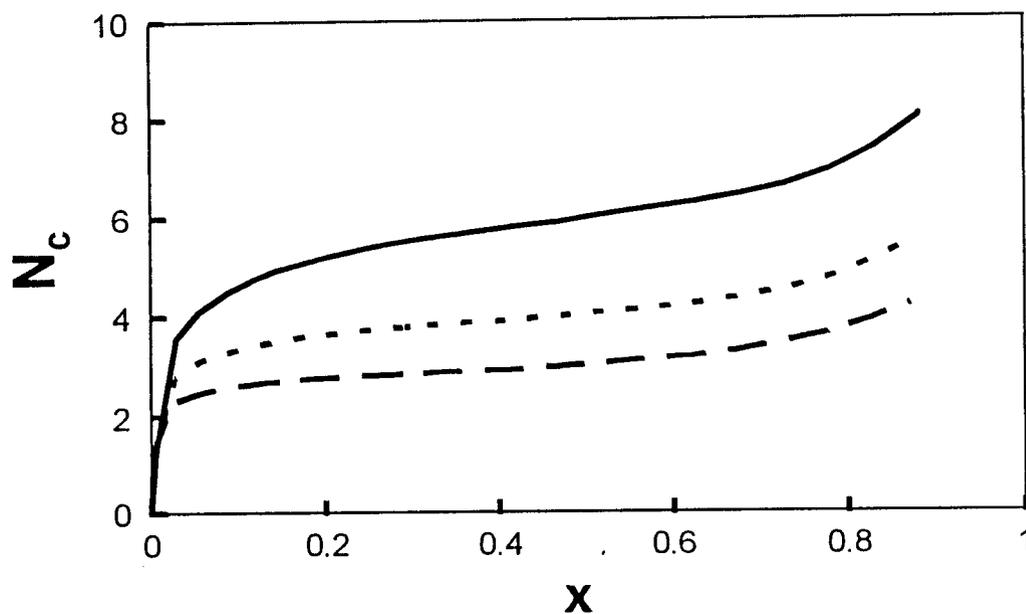


Figura 7.4 Número promedio de cadenas por partícula contra conversión para diferentes valores de k_d : (—) $0.15 k_{tm} M$; (- - -) $0.25 k_{tm} M$; (- · -) $0.35 k_{tm} M$.

sistema es muy grande, la entrada de un segundo o tercer radical en las partículas activas no es muy probable.

7.1.4 Constante de captura de radicales por partícula.

Dos de los parámetros más importantes en polimerización en microemulsión y en polimerización en emulsión son la constante de captura de radicales por gotas de microemulsión (o micelas), k_{cm} , y la constante de captura de radicales por las partículas, k_{cp} (Guo et al., 1992a; Puig, 1996). En la etapa de nucleación (etapa I), la mayoría de los radicales son capturados por las gotas de microemulsión para formar una partícula o reaccionan con las moléculas de monómero presentes en la fase acuosa y crecen hasta alcanzar un tamaño crítico. Una vez que los radicales oligoméricos tienen el tamaño crítico, precipitan y adsorben surfactante y monómero para convertirse en partículas. Dado que el número de partículas generadas en la etapa I es mucho menor que el de las gotas de microemulsión, la mayoría de los radicales son capturados por las gotas de microemulsión, por lo que un cambio en el valor de k_{cp} tiene muy poco efecto sobre la cinética de reacción en esta etapa. Sin embargo, en la etapa II, la cual inicia al desaparecer las gotas de microemulsión, un incremento en el valor de k_{cp} resulta en una mayor probabilidad de captura de radicales por las partículas. Por lo tanto, el número de partículas generadas por nucleación homogénea disminuye en la etapa II, por lo cual el número de partículas es menor al final de la reacción (Figura 7.7). Además, como las moléculas de polímero (cuyo peso molecular es aproximadamente el mismo ya que éste no se ve afectado por un cambio en el valor de k_{cp}) se encuentran distribuidas entre menos partículas, éstas deben ser más grandes (Figura 7.8) y deben contener un mayor número de cadenas poliméricas (Figura 7.9). También conforme k_{cp} aumenta, el número total de partículas activas aumenta, por lo que aumenta la velocidad de reacción; sin embargo, la conversión a la

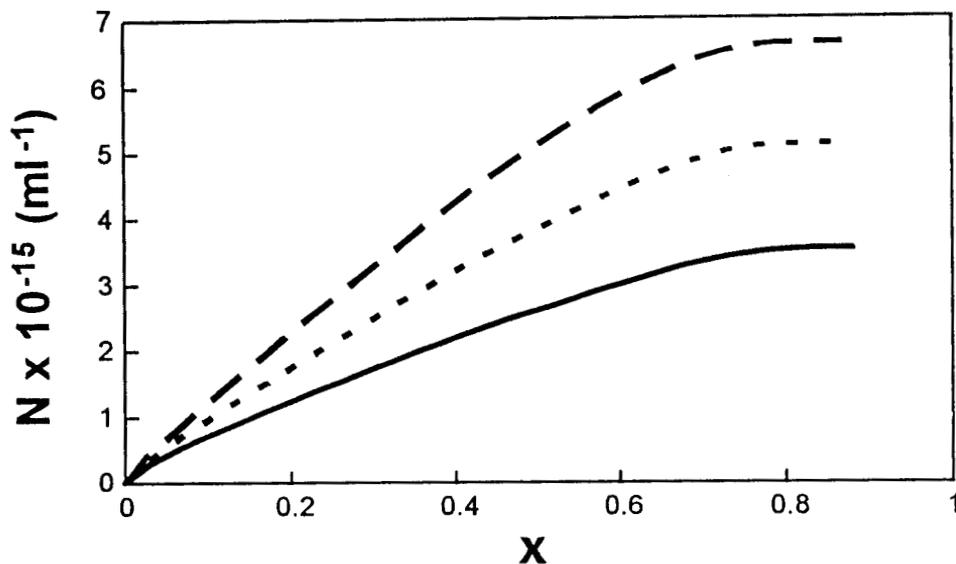


Figura 7.5 Densidad en número de partículas contra conversión para diferentes valores de k_d : (—) $0.15 k_{tm} \text{ M}$; (· · ·) $0.25 k_{tm} \text{ M}$; (— · —) $0.35 k_{tm} \text{ M}$.

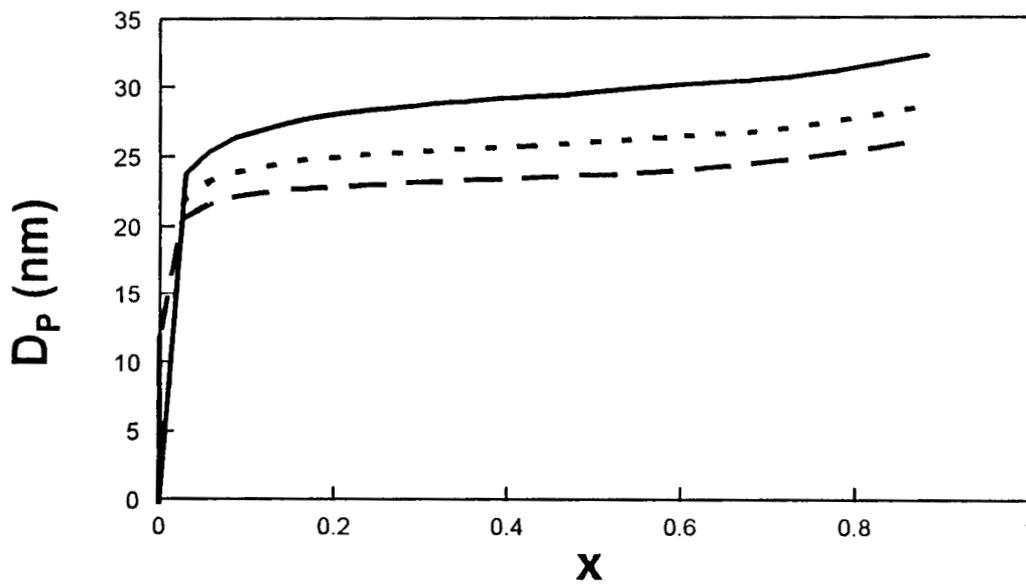


Figura 7.6 Diámetro promedio de las partículas contra conversión para diferentes valores de k_d : (—) $0.15 k_{tm} \text{ M}$; (· · ·) $0.25 k_{tm} \text{ M}$; (— · —) $0.35 k_{tm} \text{ M}$.

cual ocurre R_{pmax} permanece prácticamente constante. El peso molecular del polímero casi no cambia al aumentarse el valor de k_{cp} ya que, debido a la densidad en número tan grande de partículas, la probabilidad de que un radical entre a una partícula activa para terminar el crecimiento de cadena es muy pequeña. Para detectar cambios en el peso molecular, el cual es principalmente controlado por reacciones de transferencia a monómero, sería necesario que k_{cp} fuera cuatro ordenes de magnitud mayor que el valor reportado (Guo et al., 1992a).

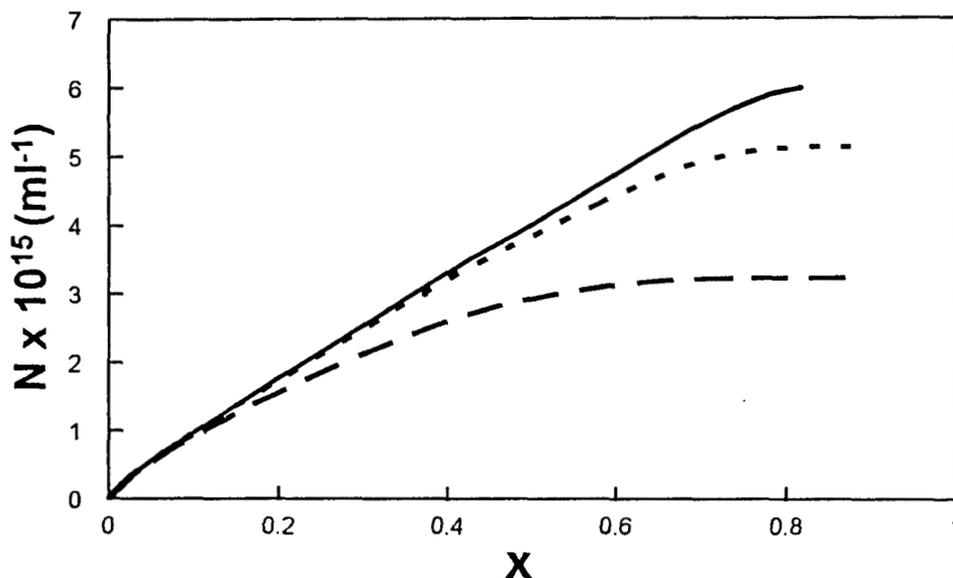


Figura 7.7 Densidad en número de partículas contra conversión para diferentes valores de k_{cp} : 2×10^7 mL/mol s (—); 2×10^8 mL/mol s (- - -); 2×10^9 mL/mol s (— —)

7.1.5 Constante de captura por las gotas de microemulsión

Un aumento en el valor de la relación k_{cm}/k_{cp} indica que en la etapa de nucleación el número de radicales que entran a las gotas de microemulsión se incrementa comparado con los que entran a las partículas. Esto da como resultado que se genere un mayor número de partículas (Figura 7.10) y por lo tanto, que aumente la velocidad de reacción (Figura 7.11). Al generarse más partículas, éstas deben ser necesariamente más pequeñas porque la

concentración total de monómero es la misma al inicio de la reacción (Figura 7.12) y deben contener un menor número de cadenas poliméricas (Figura 7.13).

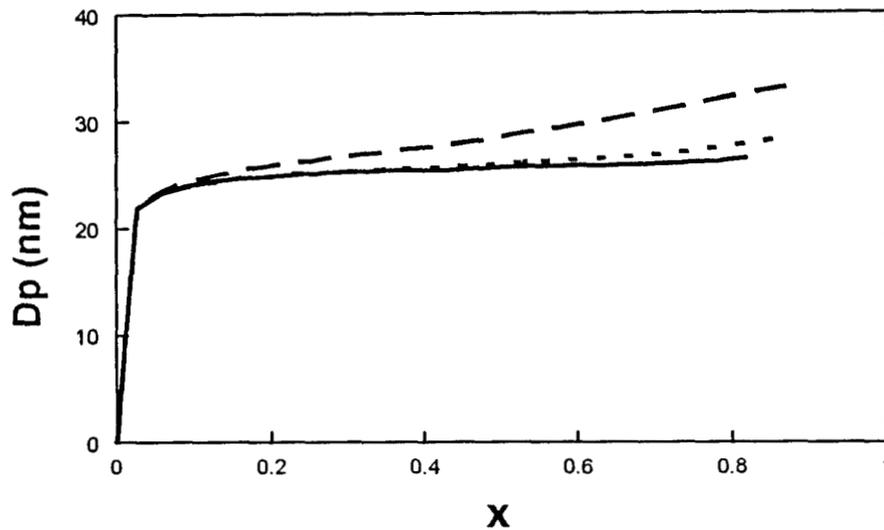


Figura 7.8 Diámetro promedio de las partículas contra conversión para diferentes valores de k_{cp} : (—) 2×10^7 mL/mol s; (- - -) 2×10^8 mL/mol s; (- - -) 2×10^9 mL/mol s.

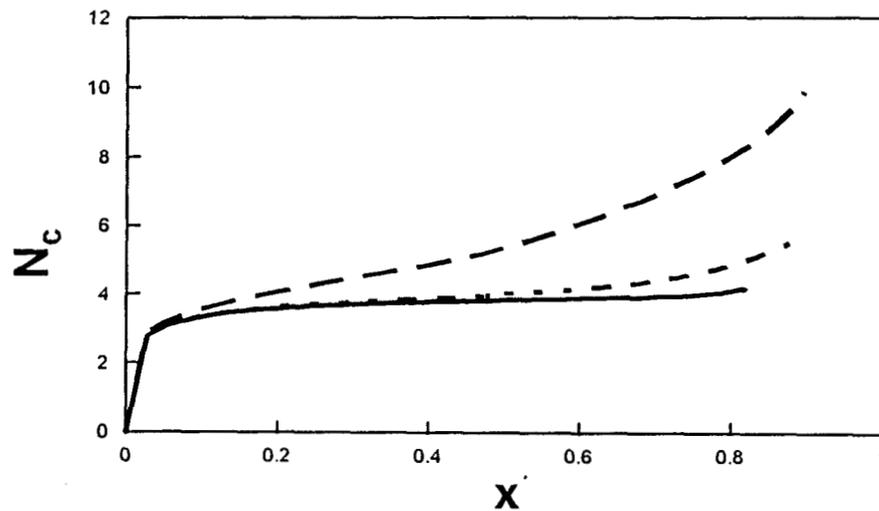


Figura 7.9 Número promedio de cadenas por partícula contra conversión para diferentes valores de k_{cp} : (—) 2×10^7 mL/mol s; (- - -) 2×10^8 mL/mol s; (- - -) 2×10^9 mL/mol s.

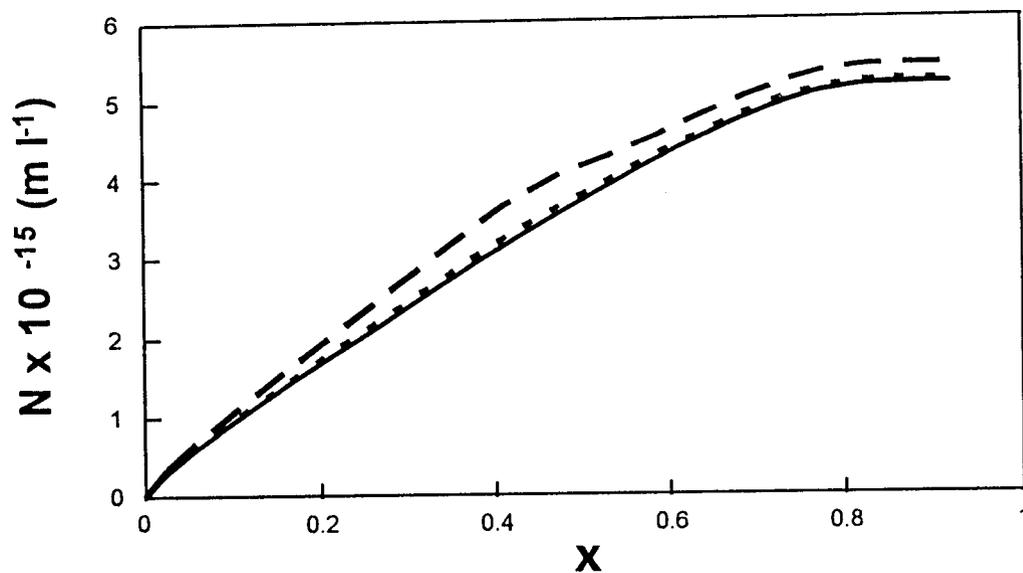


Figura 7.10 Densidad en número de partículas contra conversión para diferentes valores de k_{cm} : (—) 1×10^5 mL/mol s; (---) 1×10^6 mL/mol s; (- - -) 1×10^7 mL/mol s.

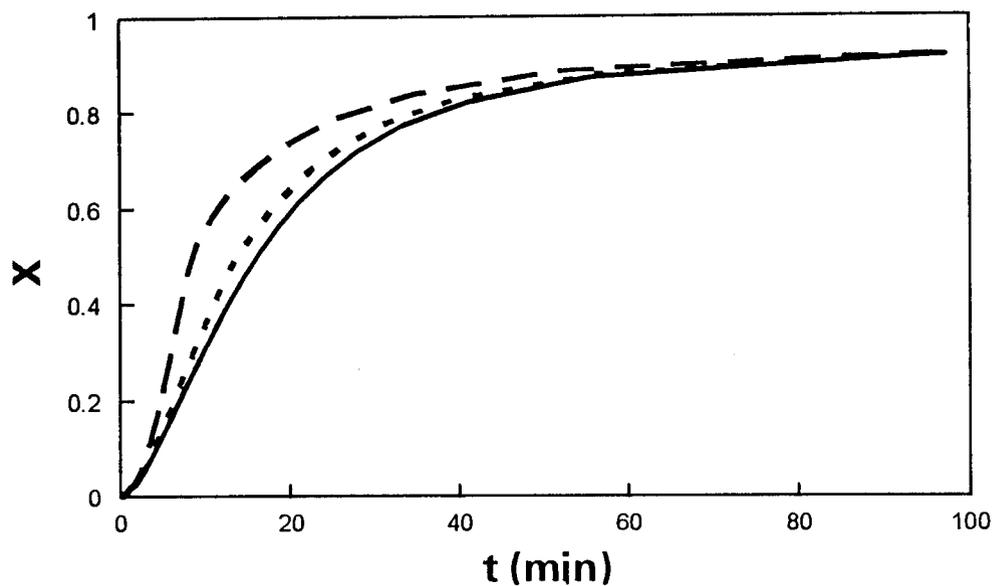


Figura 7.11 Conversión contra tiempo para diferentes valores de k_{cm} : (—) 1×10^5 mL/mol s; (---) 1×10^6 mL/mol s; (- - -) 1×10^7 mL/mol s

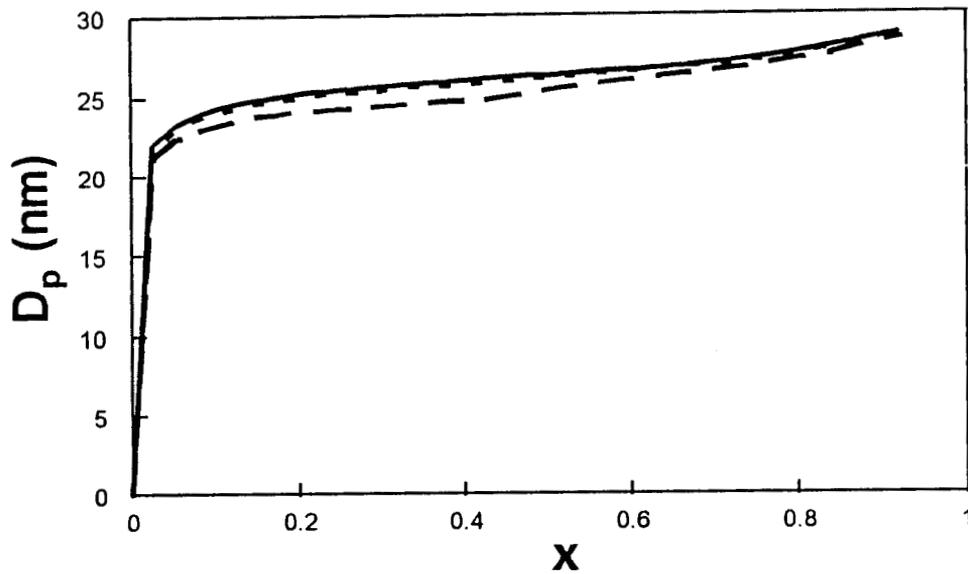


Figura 7.12 Diámetro promedio de las partículas contra conversión para diferentes valores de k_{cm} : (—) 1×10^5 mL/mol s; (- - -) 1×10^6 mL/mol s; (- · -) 1×10^7 mL/mol s

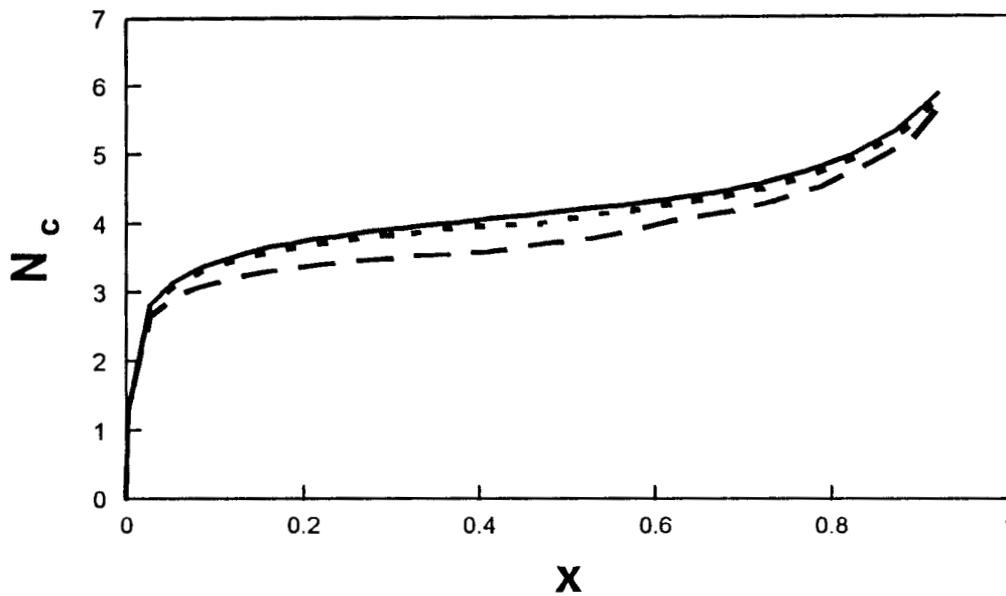


Figura 7.13 Número promedio de cadenas por partícula contra conversión para diferentes valores de k_{cm} : (—) 1×10^5 mL/mol s; (- - -) 1×10^6 mL/mol s; (- · -) 1×10^7 mL/mol s.

7.1.6. Constante de velocidad de propagación en la fase acuosa.

Al aumentar la constante de velocidad de propagación en la fase acuosa (k_{pw}), los radicales crecen más rápidamente, por lo que la probabilidad de que puedan alcanzar su tamaño crítico antes de ser capturados por una partícula, precipitar y de formar una nueva partícula mediante nucleación homogénea se incrementa. Por lo tanto, al aumentar k_{pw} se generan más partículas, lo que da como resultado una velocidad de reacción mayor (Figura 7.14) y un menor número promedio de cadenas por partícula (Figura 7.15).

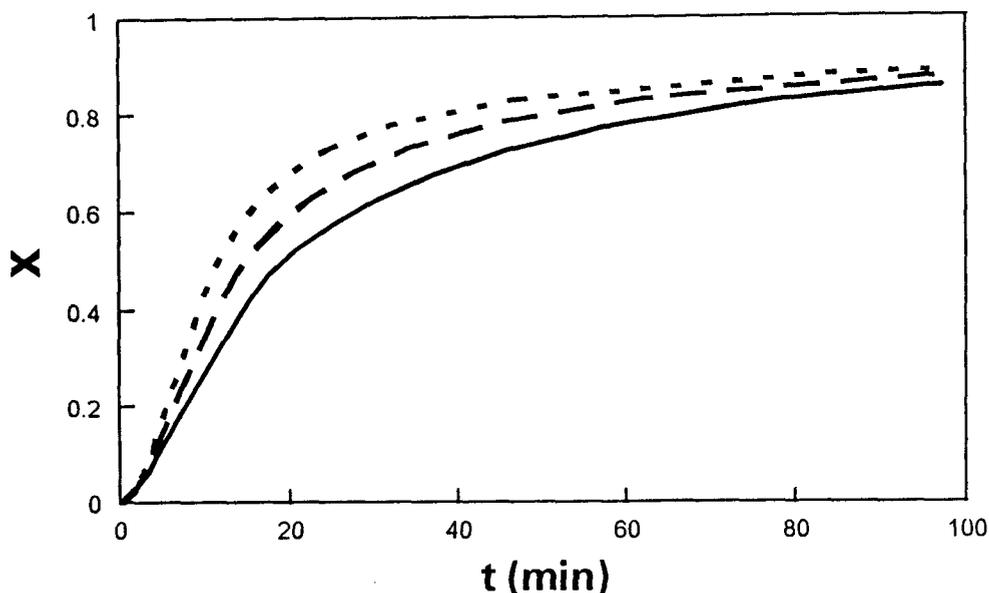


Figura 7.14 Conversión contra tiempo para diferentes valores de k_{pw} : (—) 80 k_p ; (— —) 120 k_p ; (- - -) 160 k_p .

7.1.7 Tamaño crítico de radicales.

Dado que en la literatura se encuentran diferentes valores del tamaño crítico para precipitación para un mismo monómero (Gilbert, 1995), se hizo un análisis de sensibilidad para determinar como este valor afecta en el modelado de la polimerización en microemulsión. Se encontró que el efecto de incrementar el tamaño crítico para precipitación es similar al que se obtiene cuando se disminuye el valor de k_{pw} , ya que en

ambos casos se disminuye la probabilidad de que el oligómero alcance su tamaño crítico y precipite. Por lo tanto, al aumentar el tamaño crítico, se ocasiona una disminución en el número de partículas generadas mediante nucleación homogénea y un aumento en la probabilidad de que un radical sea capturado por una partícula con respecto a que alcance el tamaño crítico para precipitación en la etapa II. La Figura 7.16 muestra que al incrementar el tamaño crítico para precipitación, la velocidad de

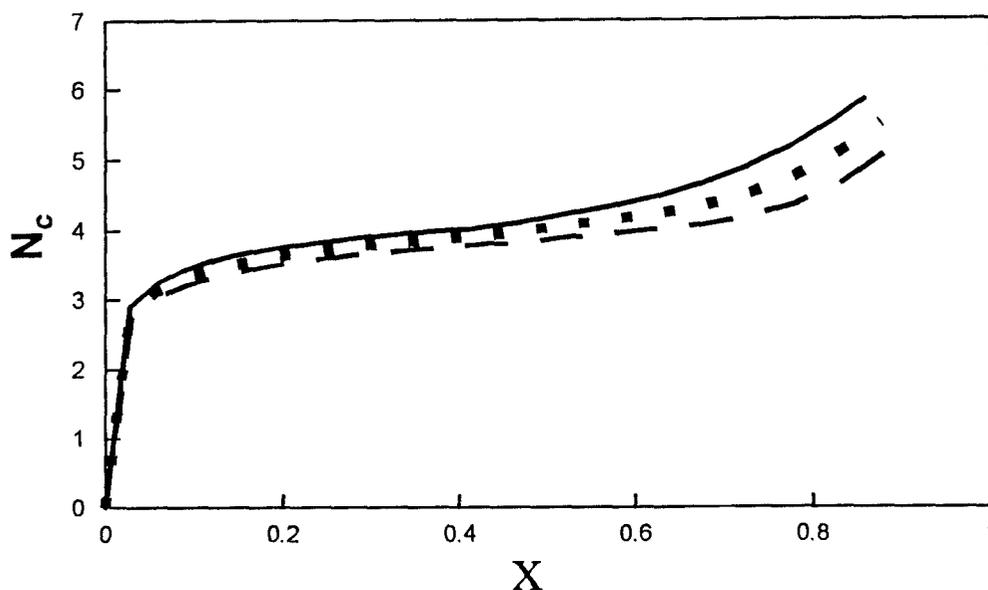


Figura 7.15 Número promedio de cadenas por partícula contra conversión para diferentes valores de k_{pw} : (—) $80 k_p$; (— — —) $120 k_p$; (— — —) $160 k_p$.

reacción disminuye; sin embargo la conversión a la cual R_{pmax} se presenta, no se modifica (inserto en Figura 7.16).

7.1.8. Fracción en volumen de polímero en la partícula cuando existen gotas de microemulsión.

La Figura 7.17 muestra curvas de la velocidad de reacción contra conversión para diferentes valores de la fracción volumen de polímero en la partícula cuando existen gotas de microemulsión

(ϕ). En esta figura se puede observar que al aumentar el valor de ϕ , la conversión a la cual se presenta R_{pmax} aumenta. Un incremento de ϕ indica que en la partícula existe una menor

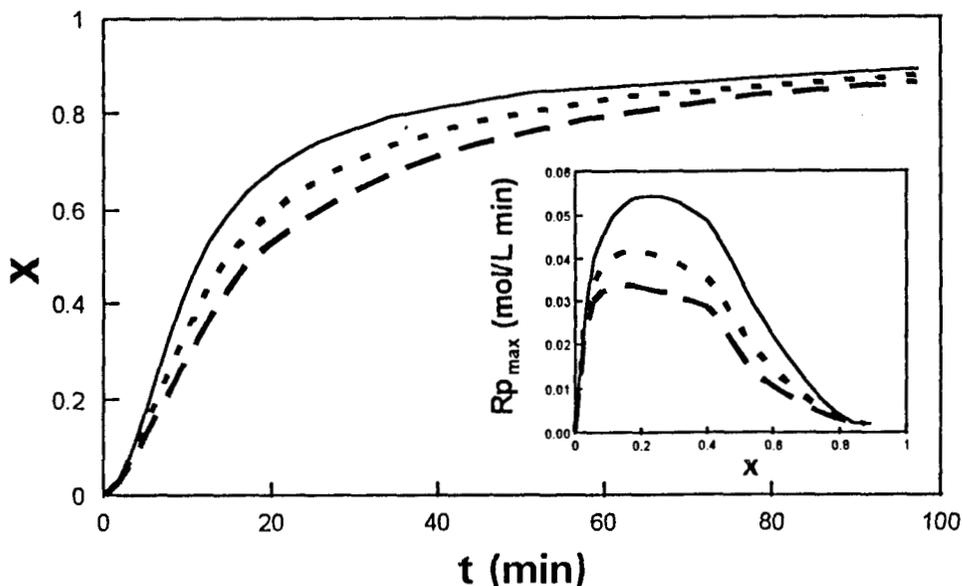


Figura 7.16 Conversión contra tiempo para diferentes valores del tamaño crítico de radicales para precipitación: (—) 4; (---) 5; (- - -) 6..

proporción de monómero en equilibrio, por lo cual las gotas de microemulsión persisten durante mayor tiempo y como la etapa II se inicia cuando las gotas desaparecen, el valor de R_{pmax} se desplaza a valores mayores de conversión. La fracción en volumen de polímero en las partículas (ϕ), es el único parámetro que influye en forma apreciable en el valor de la conversión a la cual ocurre R_{pmax} . Esto es un hallazgo importante, ya que indica que la conversión a la cual R_{pmax} se presenta en polimerización en microemulsión, sólo puede ser modificada apreciablemente cambiando la fracción en volumen de monómero en equilibrio que pueden contener las partículas. Esto se puede lograr, por ejemplo, agregando un cosurfactante o un electrolito para modificar la distribución del monómero en el sistema. Esto

explica porque la conversión en donde R_{pmax} ocurre sea diferente para diferentes monómeros y que sea la misma para un mismo monómero, independientemente de la concentración o tipo de iniciador utilizado.

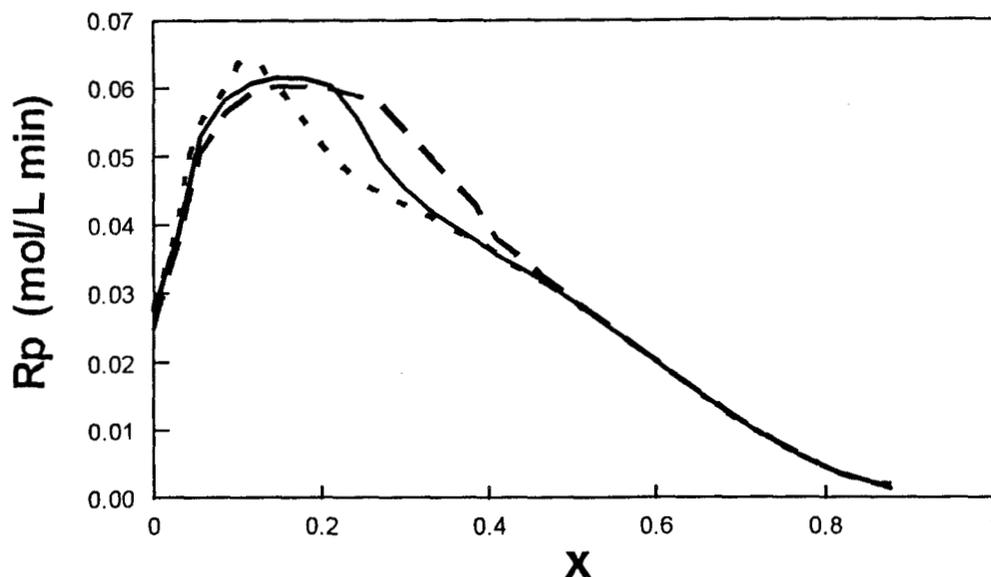


Figura 7.17 Velocidad de reacción contra conversión como función de la fracción en volumen de polímero en la partícula (ϕ): (---) 0.1; (—) 0.2; (— —) 0.3..

7.2 COMPARACION DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES DE LA LITERATURA

7.2.1 Estireno

Las simulaciones fueron comparadas contra datos experimentales obtenidos de la literatura para la polimerización a 60 °C de estireno en microemulsiones de tres componentes preparadas con DTAB e iniciadas con V-50 o KPS (Puig et al., 1993; Delgado, 1994). Estos iniciadores se seleccionaron porque ambos son solubles en agua y por que uno de ellos (V-50) se descompone en radicales libres cargados positivamente mientras que el otro (KPS) se descompone en radicales libres cargados

negativamente, de tal manera que se pueden examinar los efectos de las interacciones electrostáticas entre los radicales libres cargados y las gotas de microemulsión y las partículas, las cuales tienen carga positiva debido al surfactante (DTAB) que se utilizó.

Los parámetros cinéticos y fisicoquímicos requeridos para las simulaciones se tomaron de la bibliografía (Tabla 7.1) con la excepción de k_{cp} y de k_{cm} cuando se efectuó la simulación empleando nucleación micelar, o de k_{pw} cuando se usó nucleación homogénea. Estas constantes se determinaron mediante las simulaciones buscando obtener la mejor concordancia con los datos experimentales. Estas constantes cinéticas se determinaron debido a que no existen modelos para predecir estas constantes de velocidad con suficiente confiabilidad, ni existen valores confiables reportados en la literatura. Valores de las constantes de velocidad de captura de radicales por partículas o por micelas para la polimerización en emulsión calculadas mediante teoría de colisiones, de difusión o coloidal, difieren bastante de los valores experimentales (Penbos et al., 1986; Guo et al., 1992a).

7.2.1.1 Iniciador V-50

Al comparar los resultados experimentales de la polimerización en microemulsión de estireno iniciado con V-50 con las simulaciones (usando los cuatro diferentes casos de nucleación), se encontró que a conversiones altas (> 60%), todas las simulaciones predicen a un tiempo dado una conversión mayor que la experimental. Existen varias posibilidades para explicar este comportamiento. Una es que la velocidad de polimerización se hace más lenta porque disminuye el número de partículas debido a floculación. Sin embargo, el número tan pequeño de cadenas poliméricas por partícula al final de la reacción y la distribución de tamaños de partícula relativamente angosta sugiere que el fenómeno de floculación no se presenta (Puig, et

al., 1993; Full et al., 1996). Además, la floculación de partículas es importante únicamente a conversiones entre 30 y 60%, ya que a estas conversiones las partículas son muy pegajosas. A mayores conversiones, las partículas se hacen mas rígidas por lo que la floculación es menos probable.

Parámetro	valor	Referencia
k_{tm}/k_p	7×10^{-5}	Bandrup and Immergut, 1989
k_p	210 L/mol·s	Katime, 1994
P_c	5	Gilbert, 1995
χ	0.43	Morbidelli et al., 1983
Ma^*	3.27×10^{-3} mol/L	Guo et al., 1992
k_{tw}	3.7×10^9 L/mol s	Maxwell et al., 1991

Tabla 7.1. Valores de los parámetros cinéticos y fisicoquímicos utilizados en las simulaciones.

La disminución en la velocidad de reacción también se puede deber a que una disminución de la constante de propagación dentro de las partículas. Al aumentar la conversión, la concentración de monómero en las partículas disminuye, por lo que la viscosidad del medio se incrementa, causando una disminución en la movilidad del polímero y del monómero. Esto origina que la velocidad de propagación sea menor (Hayden and Melville, 1960). Varios modelos se han propuesto para predecir la reducción en las constantes de velocidad de terminación y de propagación con la conversión. En el capítulo 5 (sección 5.4.11) se justifica el uso de la siguiente ecuación para considerar la disminución de k_p :

$$k_p = k_{p_0} \exp \left(-\frac{C_p x}{1-x} \right) \quad (5.30)$$

Aquí k_{p_0} es la constante de propagación a bajas conversiones y C_p es una constante que depende de las condiciones de reacción. Para la polimerización de estireno a 60 °C se utilizó un valor de 0.4 para C_p .

En la Figura 7.18 se comparan los resultados de las cuatro simulaciones con los datos experimentales de conversión contra tiempo para la polimerización de estireno utilizando como iniciador V-50. A bajas conversiones, la simulación que considera nucleación micelar continua, predice correctamente los datos experimentales, sin embargo, a conversiones altas predice una conversión mayor que la experimental. En el caso de nucleación micelar continua, se considera que después de que desaparecen las gotas de microemulsión el exceso de surfactante permite la formación de micelas conteniendo algunas moléculas de monómero, lo cual ocurre a conversiones relativamente bajas; estas micelas sirven como centros de nucleación de la misma manera que las gotas de microemulsión. Como además se considera que la densidad en número de micelas es similar a la densidad en número de gotas de microemulsión inicialmente presentes, la simulación predice que se genera un elevado número de partículas (Figura 7.19), y como la velocidad de propagación es proporcional al número de partículas la simulación predice que a conversiones altas la reacción de polimerización es más rápida que la experimental (Figura 7.18). Resultados similares fueron reportados por Guo *et al.* (1992a) con un modelo que considera nucleación micelar continua. Las otras tres simulaciones reproducen bastante bien los datos experimentales de conversión durante toda la reacción (Figura 7.18). Tanto la simulación que considera nucleación homogénea como la que considera una

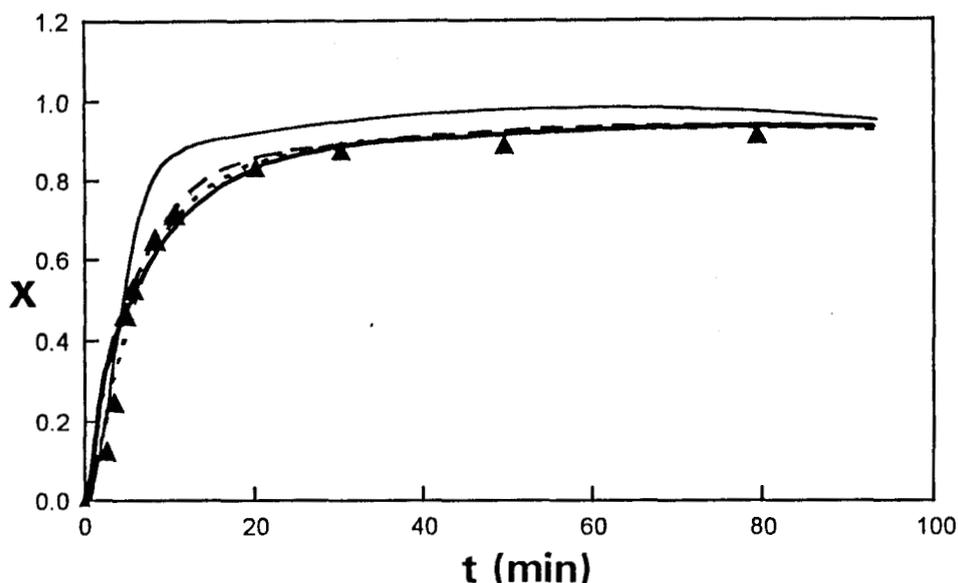


Figura 7.18 Comparación de datos experimentales de conversión contra tiempo con las diferentes simulaciones para la polimerización de estireno en microemulsión de tres componentes e iniciada con V-50: (▲) experimental; (---) homogénea; (—) micelar continua; (- - -) micelar; (—) homogénea + micelar.

combinación de nucleación homogénea y nucleación micelar predicen bastante bien la densidad en número de partículas encontrado experimentalmente (Figura 7.19). Sin embargo, debido a que existe un número muy grande de gotas de microemulsión en la primera etapa de la reacción, es muy poco probable que la nucleación pueda ser sólo homogénea en esta etapa. La simulación que considera nucleación micelar no continua, predice un número menor de partículas que las otras simulaciones, ya que al desaparecer las gotas de microemulsión se considera que no es posible generar nuevas partículas. Sin embargo, a pesar de predecir una densidad en número de partículas menor que las otras simulaciones, la velocidad de reacción predicha con esta simulación es similar a la que se obtiene con las simulaciones que consideran nucleación homogénea y una combinación de

nucleación homogénea y micelar (Figura 7.18) debido a que se utilizó un valor mayor de la constante de captura de radicales por partícula.

La densidad en número de partículas como función de la conversión se muestra en la Figura 7.19. El valor de la densidad en número de partículas, N , se estimó a partir de los datos de conversión y del tamaño promedio de partícula (medido por QLS), haciendo la suposición de que todas las partículas tienen el

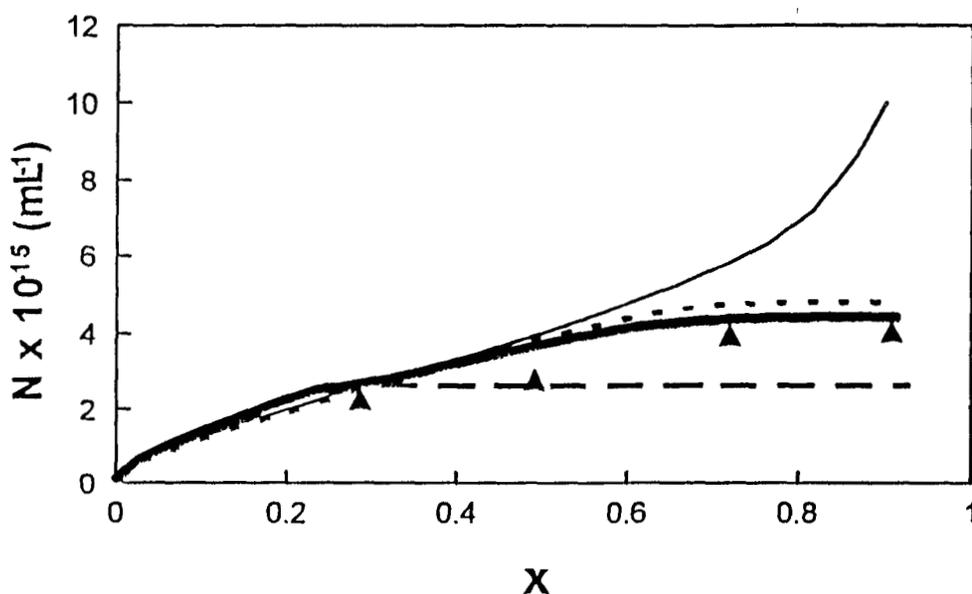


Figura 7.19 Densidad en número de partículas como función de la conversión para la polimerización de estireno en microemulsión de tres componentes e iniciada con V-50: (▲) experimental; (---) homogénea; (—) micelar continua; (- · -) micelar; (—) homogénea + micelar.

mismo tamaño. A conversiones bajas no se pudieron comparar las predicciones con datos experimentales debido a que los tamaños de partícula no pudieron ser medidos por las razones que se exponen posteriormente.

Un resultado importante que se encontró al hacer las simulaciones fue que en todos los casos, el valor de la constante

de velocidad de captura de radicales por las partículas (k_{cp}) que permite el mejor ajuste de los datos experimentales, es varios órdenes de magnitud mayor que el valor de la constante de captura por las gotas de microemulsión (k_{cm}) (Tabla 7.2). Guo et al. (1992a) también reportaron que el valor de k_{cp} (4×10^9 $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$) era mucho mayor que k_{cm} (5.5×10^5 $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$); estos autores sugieren que el valor de k_{cm} es mucho más pequeño debido a que el potencial ζ de la capa interfacial de la superficie de las gotas de microemulsión es muy elevado, lo cual dificulta la entrada de los radicales. Otro factor que también puede ocasionar esta gran diferencia en valores entre las constantes de captura por las partículas y las gotas de microemulsión es que las gotas de microemulsión son casi diez veces más pequeñas que las partículas poliméricas (Delgado 1994; Full et al., 1996).

Parámetro $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$	homogéneo	micelar no continuo	micelar- homogéneo	micelar continuo
k_{cm}	0	25×10^5	15×10^5	25×10^5
k_{cp}	2×10^8	1×10^9	2×10^8	1×10^9
k_{pw}	110 k_p	k_p	90 k_p	k_p

Tabla 7.2. Valores de las constantes cinéticas para la polimerización en microemulsión del estireno obtenidos mediante simulaciones.

En la Figura 7.20 se comparan los valores experimentales de los diámetros promedio de partícula libre de monómero con los obtenidos mediante las simulaciones. Se puede observar que los valores experimentales de tamaño de partícula (medidos con dispersión cuasielástica de luz) permanecen casi constantes. Sólo se obtuvieron datos de tamaño de partícula para conversiones mayores al 20%, ya que a bajas conversiones los microlátices

contienen mucho monómero emulsificado, por lo que al diluirse con agua para hacer mediciones con QLS, pierden su estabilidad y las partículas se aglomeran. Además, como consecuencia de la dilución de las muestras, las moléculas de monómero se difunden de las partículas hacia la fase acuosa para mantener el equilibrio termodinámico, por lo que los tamaños de partícula que han sido reportados por esta técnica tales como los que se muestran en la Figura 7.20, corresponden a partículas de polímero libres de monómero. La microscopía electrónica de transmisión, que es la otra técnica comúnmente utilizada para medir el tamaño de las partículas de microlátex, también reporta los tamaños de las partículas libres de monómero, ya que éste es eliminado de las partículas al hacer la preparación y observación (al vacío) de la muestra.

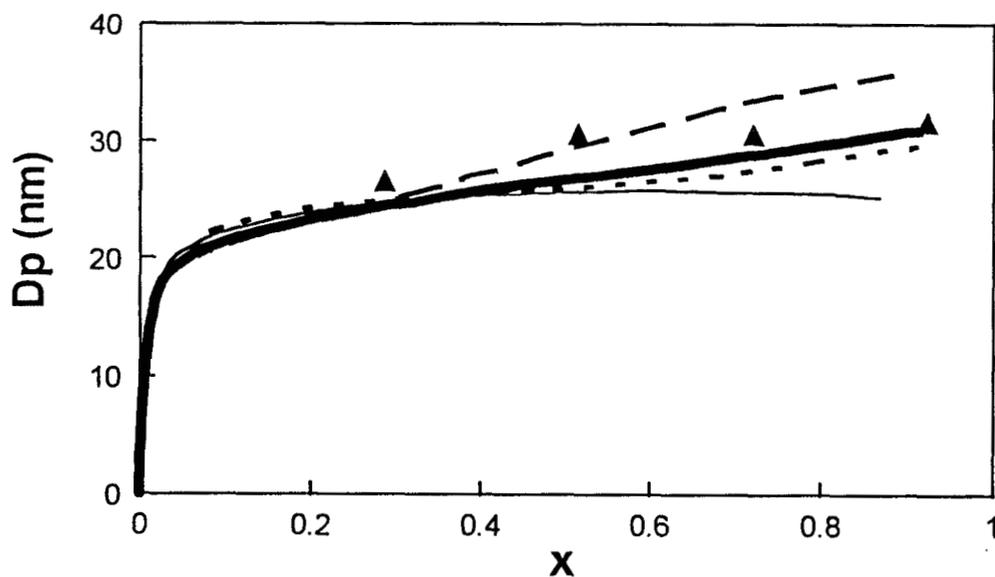


Figura 7.20 Diámetro promedio de partícula libre de monómero como función de la conversión para la polimerización de estireno en microemulsión de tres componentes e iniciada con V-50: (▲) experimental; (---) homogénea; (—) micelar continua; (— —) micelar; (— —) homogénea + micelar.

A bajas conversiones, en forma independiente del tipo de nucleación utilizada, la evolución del tamaño de las partículas

es muy parecida (Figura 7.20). Esto es, al inicio de la reacción, las partículas crecen rápidamente para luego mantenerse prácticamente constantes. Al comparar el comportamiento de la evolución del tamaño de partícula para conversiones mayores al 20%, se observa que en el caso de la nucleación micelar no continua, las partículas crecen más rápidamente y el tamaño final de las partículas es mucho mayor que el medido en forma experimental. Esto se debe a que después de que las gotas de microemulsión desaparecen (a conversiones entre 20 y 25%), no se generan más partículas y, por lo tanto, todo el polímero que se forma después de la desaparición de las gotas de microemulsión forma parte de las partículas ya existentes. En las otras simulaciones, se considera que existe generación de partículas durante toda la reacción, por lo que se tiene un menor número de cadenas poliméricas por partícula dando como resultado partículas de menor tamaño. En la Figura 7.20 se puede observar que la simulación que considera una combinación de nucleación micelar y nucleación homogénea es la que mejor predice el tamaño promedio de partícula final. También se puede observar que el tamaño de partícula no cambia mucho con la conversión. Esto se debe a que por el número tan grande de partículas, la entrada de más de un radical a una partícula es poco probable y, además, si entra un segundo o un tercer radical a una partícula inactiva, por el valor relativamente grande de la constante de desorción, no se generan muchas cadenas poliméricas dentro de las partículas.

La Figura 7.21 muestra los pesos moleculares promedio en número obtenidos experimentalmente y mediante las simulaciones. Como se puede observar, tanto los pesos moleculares experimentales como los obtenidos mediante las simulaciones permanecen prácticamente constantes a lo largo de la reacción. Como ya se mencionó esto se debe a que la entrada de un segundo radical en una partícula activa no es un evento frecuente, por lo que el mecanismo que controla el crecimiento de la cadena debe ser la transferencia de cadena a monómero (Rodríguez-Guadarrama *et al.*, 1993; Full *et al.*, 1996; Escalante *et al.*, 1996). Tanto

la simulación que considera el mecanismo de nucleación micelar continua como la que considera nucleación micelar no continua predicen un peso molecular ligeramente inferior al de las otras dos simulaciones. Esto se debe a que al considerar un valor más grande de k_{cp} , (Tabla 7.2), la posibilidad de que entre un radical a una partícula activa se incrementa ligeramente. Cuando entra un radical a una partícula activa, debido al tamaño tan pequeño de las partículas, el crecimiento de la cadena termina en forma instantánea. En este caso la cadena no crece al tamaño que lo haría si la terminación fuera por transferencia de cadena a monómero. Por otro lado, el margen de error que se tiene en la determinación de los pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en gel ($\pm 10\%$) es tal que se puede considerar que las cuatro simulaciones predicen en forma aceptable la evolución de los pesos moleculares en este proceso.

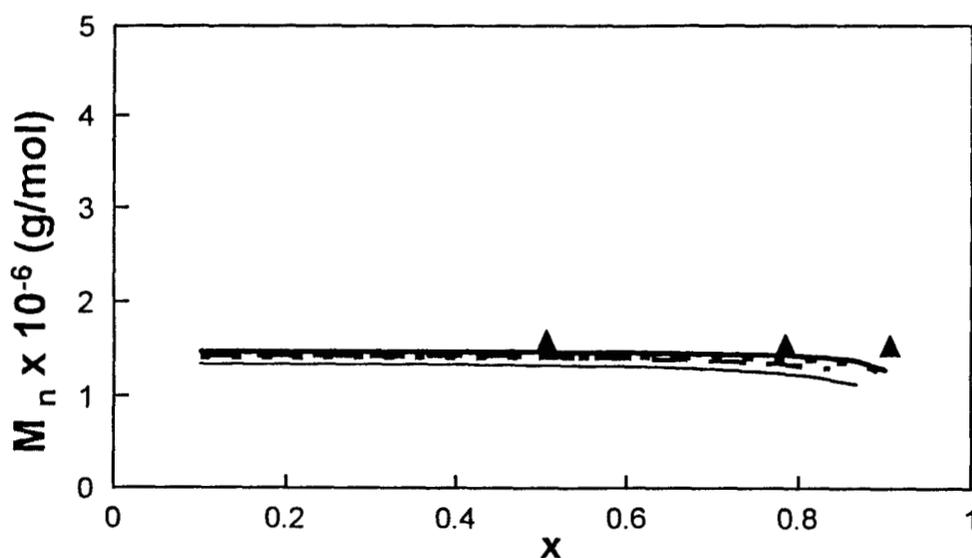


Figura 7.21 Peso molecular como función de la conversión para la polimerización de estireno en microemulsión de tres componentes e iniciada con V-50: (\blacktriangle) experimental; (· · ·) homogénea; (—) micelar continua; (— —) micelar; (— — —) homogénea + micelar.

En la Figura 7.22 se presenta la evolución del número promedio de cadenas poliméricas por partícula con la conversión. Aquí se puede observar que el número promedio de cadenas poliméricas por partícula encontrado experimentalmente es menor a 7. Esto es típico del proceso de polimerización en microemulsión de monómeros insolubles en agua (Puig, 1996). El número tan pequeño de cadenas por partícula se debe probablemente a que la velocidad de entrada de radicales a las partículas es mucho menor que la velocidad de nucleación micelar o de nucleación homogénea, y a la relativamente alta velocidad de desorción ($0.25 k_{tm} M$) de los radicales monoméricos producidos por transferencia de cadena a monómero. En comparación, la velocidad de desorción en la polimerización en emulsión del estireno es prácticamente nula

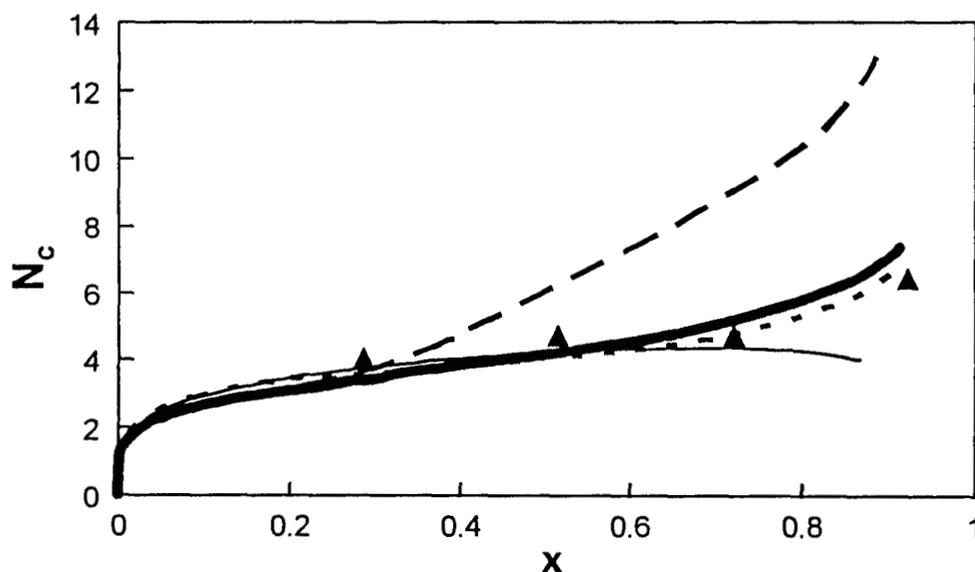


Figura 7.22 Número promedio de cadenas por partícula como función de la conversión para la polimerización de estireno en microemulsión de tres componentes e iniciada con V-50: (▲) experimental; (---) homogénea; (—) micelar continua; (— — —) micelar; (—▲—) homogénea + micelar.

(Piirma, 1982), por lo que los radicales formados por transferencia de cadena a monómero permanecen en las partículas, donde pueden iniciar nuevas cadenas poliméricas, dando

como resultado que el número de cadenas poliméricas por partícula sea mucho mayor (> 100).

Las simulaciones muestran un rápido (casi instantáneo) aumento en el número de cadenas poliméricas por partícula al inicio de la reacción (Figura 7.22). Luego, el número de cadenas por partícula sólo se incrementa ligeramente con la conversión, con la excepción del caso en que se considera nucleación micelar no continua, la cual predice un continuo aumento en el número de cadenas por partícula debido a la suposición de que no se generan nuevas partículas después de que las gotas de microemulsión desaparecen, por lo que los radicales sólo pueden entrar en las partículas existentes produciendo un número mayor de cadenas poliméricas. Las simulaciones que consideran nucleación homogénea y la combinación de nucleación micelar y homogénea predicen un número de cadenas por partícula similar al obtenido experimentalmente, mientras que la simulación que considera nucleación micelar continua subestima el número promedio de cadenas poliméricas.

El número promedio de radicales por partícula (\bar{n}) también fue calculado (Figura 7.23) y se encontró que en todas las simulaciones, prácticamente durante toda la reacción \bar{n} es menor que 0.5 y que además, disminuye con la conversión, aunque a conversiones altas se incrementa. El incremento en el número promedio de radicales por partícula a conversiones elevadas se debe a que la velocidad de propagación disminuye por lo que las partículas permanecen activas más tiempo. En polimerización en emulsión del estireno, el valor reportado de \bar{n} es cercano a 0.5, valor que corresponde al caso II de Smith-Ewart (Blackley, 1975). Guo *et al.* (1992a) también reportaron valores de \bar{n} menores a 0.5 en la polimerización de estireno en microemulsiones de cuatro componentes. En la polimerización en microemulsión del estireno, se obtienen valores de \bar{n} menores a 0.5 debido a que la velocidad de desorción de radicales es significativa (comparada con la reportada para la polimerización en emulsión de este mismo

monómero, la cual es prácticamente cero) y a que el número de partículas que se generan en el sistema es muy grande.

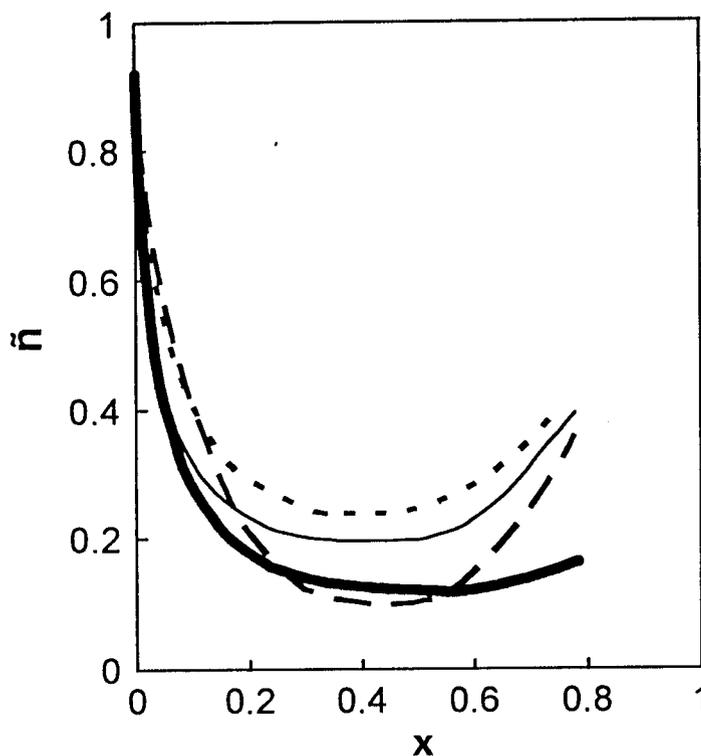


Figura 7.23 Número promedio de radicales por partícula como función de la conversión para la polimerización de estireno en microemulsión de tres componentes e iniciada con V-50: (— · — ·) homogénea; (—) micelar continua; (— —) micelar; (—) homogénea + micelar.

7.2.1.2 Iniciador KPS.

Cuando se utiliza KPS como iniciador, a un tiempo dado la conversión experimental es mucho menor que la que se obtiene cuando se utiliza V-50 (Figuras 7.18 y 7.24). Esto puede deberse a que la velocidad de descomposición del KPS ($k_I = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) (Bandrup and Immergut, 1989) es menor a la del V-50 ($k_I = 3.22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) (Wako, 1987). Las simulaciones para la polimerización en microemulsión iniciada con KPS, fueron realizadas utilizando los

mismos parámetros cinéticos que para la simulación de la polimerización iniciada con V-50 empleando el valor de la k_1 del iniciador correspondiente en las simulaciones. Sin embargo, la velocidad de reacción predicha fue mucho mayor que la experimental. Esto indica que otros efectos están presentes, los cuales afectan la cinética de reacción. Estos efectos pueden ser, la transferencia de cadena de los radicales libres $SO_4^{\bullet-}$ a los iones Br^- del DTAB (Blackley, 1975; Neta et al., 1988); la velocidad de descomposición del KPS disminuye conforme el pH de la solución disminuye, debido a la reacción de hidrólisis del KPS (Morgan et al., 1997) y el "efecto de jaula electrostática" que se presenta por la atracción entre los radicales libres del KPS y las moléculas ionizadas de DTAB que se encuentra rodeando las gotas de microemulsión y las partículas (Rodríguez-Guadarrama et al., 1993). En la polimerización en microemulsión, el "efecto de jaula electrostática" se hace presente debido a la gran cantidad de surfactante que existe en el sistema. En cambio, en polimerización en emulsión, este efecto no juega un papel importante debido a que la cantidad de surfactante es mucho menor por lo que el número de radicales que pueden ser inmovilizados por el surfactante es muy reducido y no afecta apreciablemente la cinética de reacción. La disminución de la velocidad de reacción por causa del "efecto de jaula electrostática" ha sido reportada en la polimerización en microemulsión por varios autores (Puig et al., 1993; Rodríguez-Guadarrama et al., 1993). La transferencia de cadena de los radicales $SO_4^{\bullet-}$ a los iones Br^- del DTAB (Blackley, 1975; Neta et al., 1988), la disminución del pH y el "efecto de jaula electrostática" ocasionan una disminución en el número de radicales libres disponibles para iniciar la reacción. De ahí que todos estos efectos se pueden agrupar y considerar que ocasionan una disminución en la eficiencia del iniciador. Considerando que la eficiencia del iniciador disminuye por alguna de las causas mencionadas, se encontró que utilizando un valor de 0.13 para la eficiencia del iniciador KPS se obtenía una buena

correspondencia entre los valores experimentales y los obtenidos mediante simulación .

En la Figura 7.24 se comparan las curvas de conversión contra tiempo obtenidas mediante simulación contra la curva experimental para la polimerización de estireno iniciada con KPS. De la misma manera que en el caso de la polimerización de estireno iniciada con V-50, las cuatro simulaciones a bajas conversiones predicen bastante bien los datos de conversión

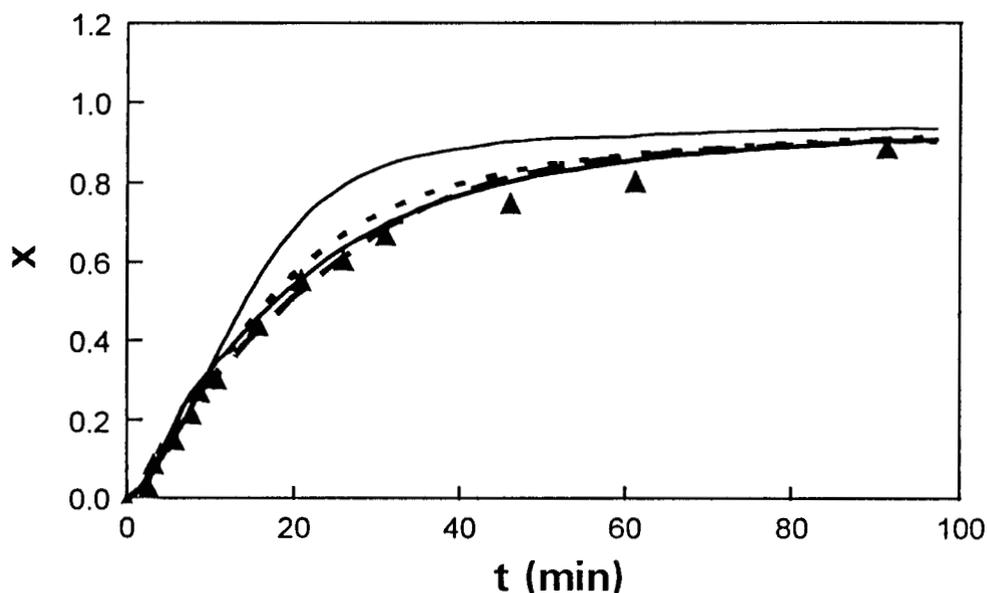


Figura 7.24 Conversión contra tiempo de reacción para la polimerización de estireno a 60 °C en microemulsión de tres componentes, iniciada con KPS: (▲)experimental; (- - -) homogénea; (—) micelar continua; (- - -) micelar; (——) homogénea + micelar.

contra tiempo de reacción. A conversiones medias y altas la simulación que considera nucleación micelar continua predice una conversión mucho mayor que la experimental. Las otras tres simulaciones concuerdan con los datos experimentales a conversiones medias y altas.

La densidad en número de partículas como función de la

conversión se muestra en la Figura 7.25. Aquí se puede apreciar que debido a que no se generan nuevas partículas después del 20% de conversión, la simulación que considera nucleación micelar no continua predice una densidad en número de partículas menor que la experimental. La simulación que considera nucleación micelar continua predice una densidad en número de partículas similar a la obtenida experimentalmente. Sin embargo, debido a que esta simulación sobrestima la conversión (Figura 7.24), este mecanismo de nucleación no puede ser correcto. Las simulaciones que consideran nucleación homogénea y una combinación de nucleación

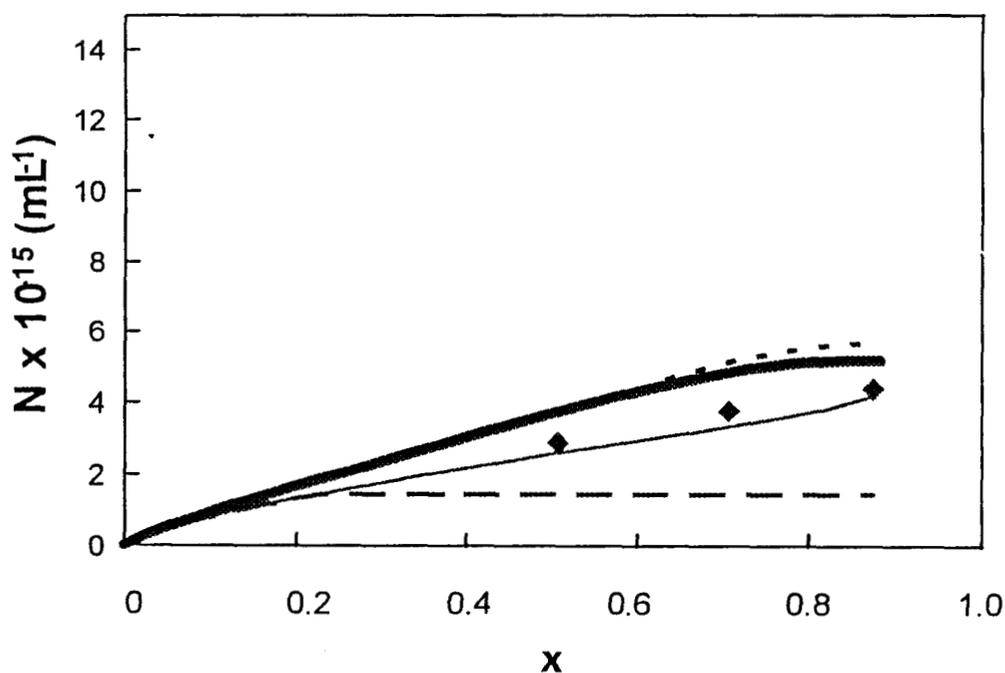


Figura 7.25 Densidad en número de partículas contra conversión para la polimerización de estireno a 60 °C en microemulsión de tres componentes, iniciada con KPS: (◆)experimental; (---) homogénea; (—) micelar continua; (—) micelar; (—) homogénea + micelar.

homogénea y micelar también predicen de manera aceptable la evolución experimental de la densidad en número de partículas,

pero, como ya se había mencionado en la discusión de la polimerización iniciada con V-50, debido al gran número de gotas de microemulsión que existen al inicio de la reacción, la nucleación micelar debe de ser importante en la etapa I de reacción. De ahí que se descarta que en la etapa I, la generación de partículas se lleve a cabo únicamente mediante nucleación homogénea. La Figura 7.26 compara la evolución experimental del diámetro de partícula con la conversión con las curvas obtenidas mediante simulación para la polimerización de estireno iniciada con KPS. En las cuatro simulaciones, el diámetro de partícula se incrementa rápidamente al inicio de la reacción pero luego sólo aumenta ligeramente a lo largo de la reacción. La simulación que considera nucleación micelar no continua, muestra un mayor incremento que las demás en el tamaño de la partícula después de un 20% de conversión ya que a partir de ésta conversión todo el monómero que se transforma en polímero se incorpora en las partículas ya presentes. En las otras simulaciones, debido a que se considera que se continúan

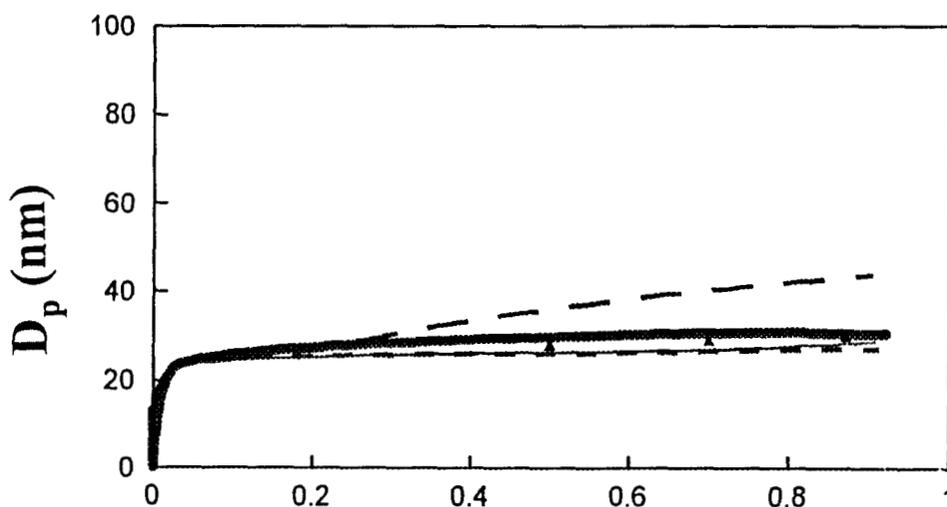


Figura 7.26 Diámetro promedio contra conversión para la polimerización de estireno a 60 °C en microemulsión de tres componentes, iniciada con KPS: (◆)experimental; (- - -) homogénea; (—) micelar continua; (— —) micelar; (— —) homogénea + micelar.

generando partículas durante toda la reacción, el incremento del tamaño de partícula es menor. Con la excepción de la nucleación micelar no continua, las otras simulaciones predicen bien los valores experimentales.

La Figura 7.27 muestra que, con la excepción de la simulación que considera nucleación micelar no continua, el número promedio de cadenas por partícula que predicen las simulaciones es similar al obtenido experimentalmente.

En la Figura 7.28 se muestra que los pesos moleculares obtenidos experimentales y los predichos con las simulaciones son muy parecidos y que prácticamente no cambian con la conversión. Cuando la polimerización es iniciada con KPS, los pesos moleculares son ligeramente menores que los obtenidos con V-50 debido a que el KPS tiene una velocidad de descomposición y eficiencia menor que el V-50. Por esta razón, cuando se usa KPS en lugar de V-50, se generan menos partículas, por lo que la

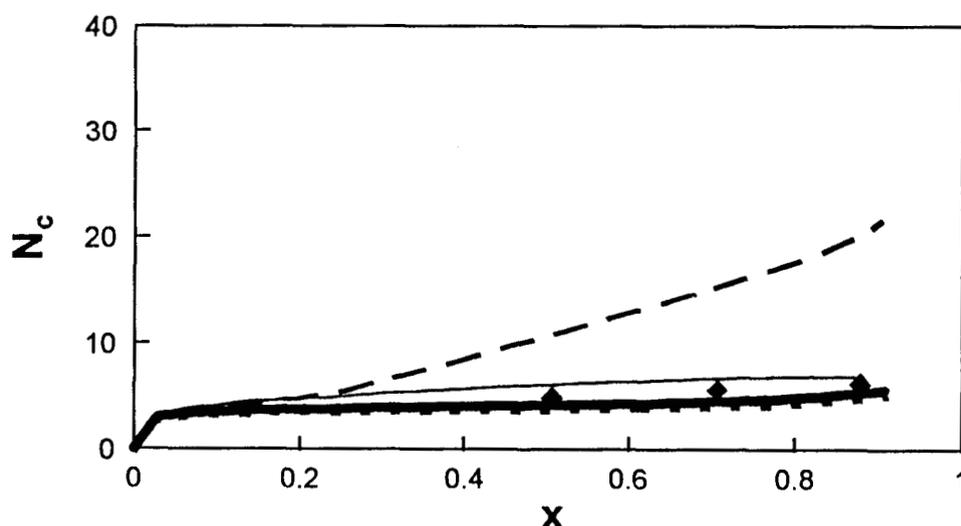


Figura 7.27 Número promedio de cadenas por partícula contra conversión para la polimerización de estireno a 60 °C en microemulsión de tres componentes, iniciada con KPS: (◆) experimental; (---) homogénea; (—) micelar continua; (- · - ·) micelar; (—) homogénea + micelar

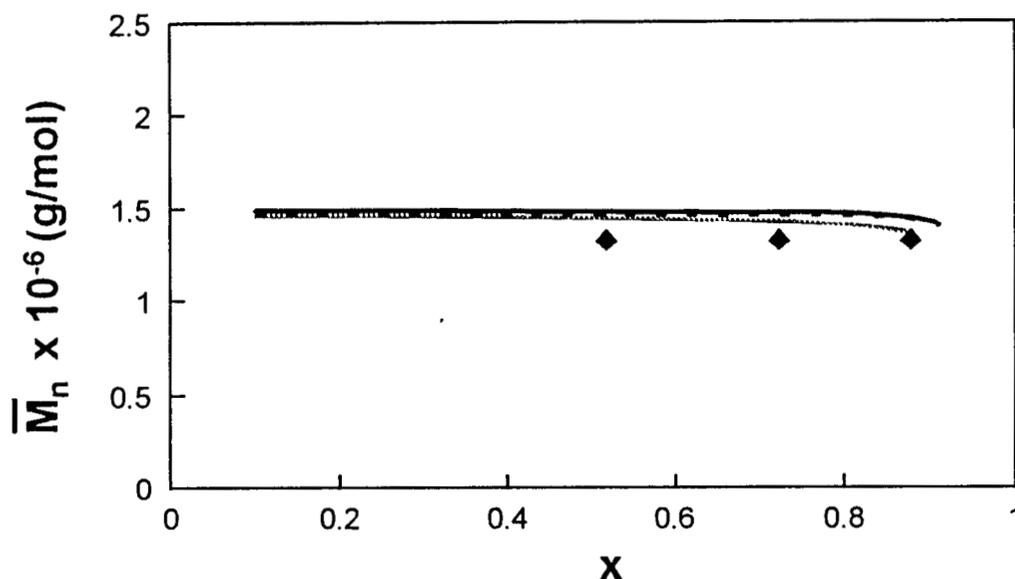


Figura 7.28 Pesos moleculares promedio en número contra conversión para la polimerización de estireno a 60 °C en microemulsión de tres componentes, iniciada con KPS: (♦) experimental; (— — —) homogénea; (—) micelar continua; (— — —) micelar; (—) homogénea + micelar.

7.3 COMPARACION DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES TOMADOS EN ESTE TRABAJO

7.3.1 Estireno

Con los datos experimentales reportados en la literatura no se pudieron obtener curvas de velocidad de reacción, debido a que dichos datos fueron obtenidos utilizando la técnica de gravimetría. Cuando la reacción es muy rápida esta técnica no permite tomar un número grande de muestras, por lo que el número de datos y el intervalo de tiempo entre ellos no son los adecuados para determinar en forma confiable la derivada de las curvas de conversión contra tiempo (velocidad de reacción). Para obtener la velocidad de reacción en forma confiable es necesario contar con un buen número de datos de conversión contra tiempo y, además, que estos datos sean obtenidos a intervalos de tiempo muy

cortos, especialmente al inicio de la reacción cuando ésta es muy rápida. Para poder comparar las curvas experimentales de velocidad de reacción con las simulaciones se siguió el progreso de la polimerización mediante dilatometría. Esta técnica permite obtener un número elevado de datos a intervalos cortos, aún en reacciones muy rápidas como es el caso de la polimerización en microemulsión.

En las Figuras 7.29 y 7.30 se comparan con simulaciones los datos experimentales de conversión contra tiempo para la polimerización en microemulsión de estireno, iniciada con diferentes concentraciones de V-50 obtenidos mediante dilatometría. En las simulaciones se consideró que las partículas eran generadas mediante una combinación de nucleación homogénea y micelar no continua y se utilizaron los mismos parámetros cinéticos obtenidos anteriormente mediante simulación para la polimerización en microemulsión de estireno. En estas figuras se puede observar una buena correspondencia de los datos experimentales de conversión con las simulaciones a las dos concentraciones de iniciador utilizadas (1% y 0.5% de V-50). La concordancia entre el modelo y los datos experimentales indica que el modelo es capaz de predecir el comportamiento cinético al cambiar la concentración de iniciador.

En las Figuras 7.31 y 7.32 se muestran las curvas de velocidad de reacción contra conversión obtenidas experimentalmente y por simulación. A pesar de que las curvas experimentales y simuladas de conversión contra tiempo coinciden casi completamente (Figuras 7.29 y 7.30), la correspondencia entre las derivadas no es tan buena. Esto se debe a que al calcular una derivada los errores se amplifican, por lo que se puede considerar que la simulación predice adecuadamente el comportamiento experimental de la velocidad de reacción. De hecho la comparación de datos experimentales de la velocidad de reacción con datos obtenidos por simulación es una mejor medida de la bondad de ajuste de un modelo que la comparación de datos de conversión contra tiempo.

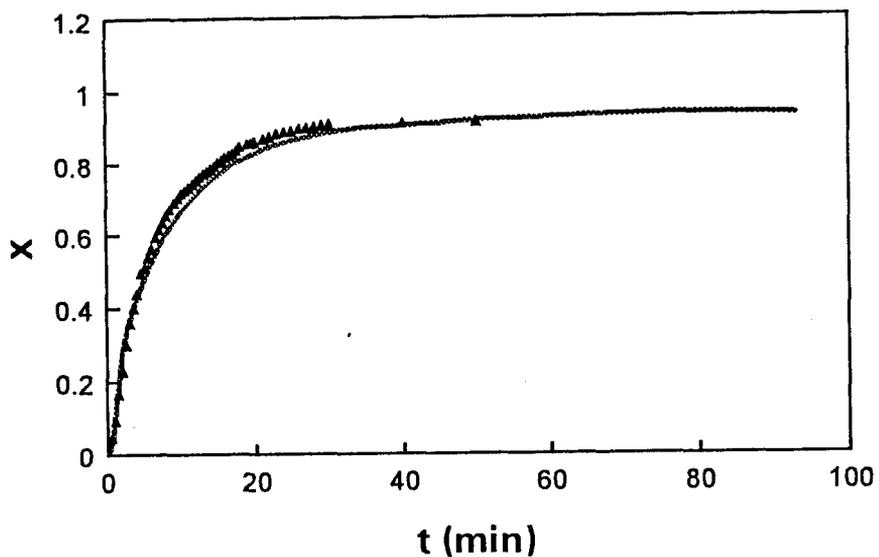


Figura 7.29 Conversión contra tiempo de reacción para la polimerización a 60 °C de microemulsiones compuestas de 14.1% DTAB/79.9%agua/6%estireno utilizando V-50 como iniciador (1% en peso con respecto al monómero): (—) modelo; (▲) experimental.

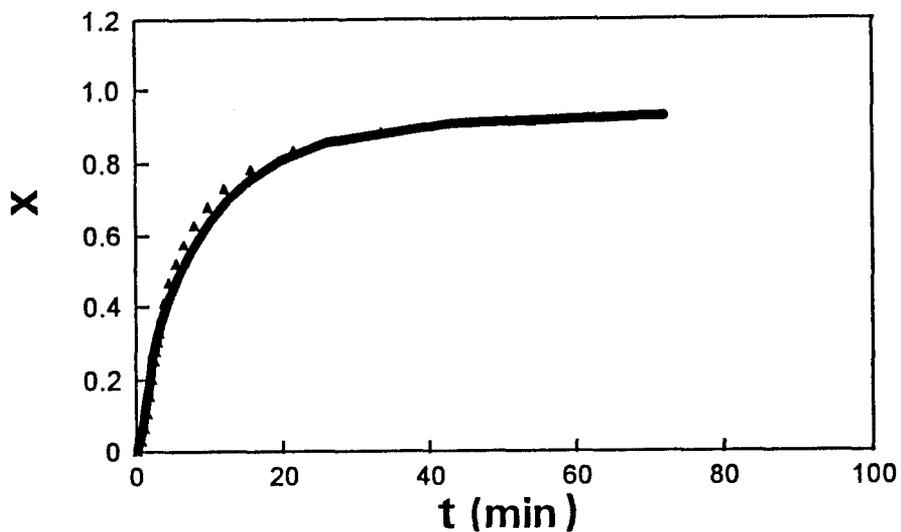


Figura 7.30 Conversión contra tiempo de reacción para la polimerización a 60 °C de microemulsiones compuestas de 14.1% DTAB/79.9 %agua/6% estireno utilizando V-50 como iniciador (0.5% en peso con respecto al monómero): (—) modelo; (▲) experimental.

En la Tabla 7.3 se comparan los valores de tamaño de partícula y de peso molecular obtenidos experimentalmente y por la simulación y se puede observar que las simulaciones predicen adecuadamente los datos experimentales.

Iniciador %	diámetro (nm)		M_n (gm/mol)	
	experimental	simulación	experimental	simulación
1.0	31	31	1'400,000	1'370,000
0.5	31	30	1'390,000	1'430,000

Tabla 7.3 Comparación de los diámetros de partícula y pesos moleculares al final de la reacción de polimerización en microemulsión de estireno iniciada con V-50.

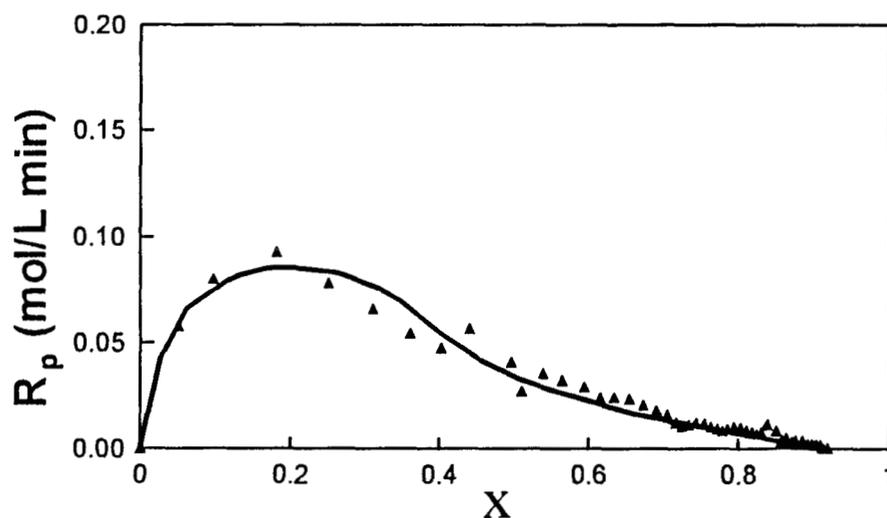


Figura 7.31 Velocidad de polimerización como función de la conversión para la polimerización a 60 °C de microemulsiones compuestas de 14.1% DTAB/79.9%agua/6%estireno utilizando V-50 como iniciador (1% en peso con respecto al monómero): (—) modelo; (▲) experimental.

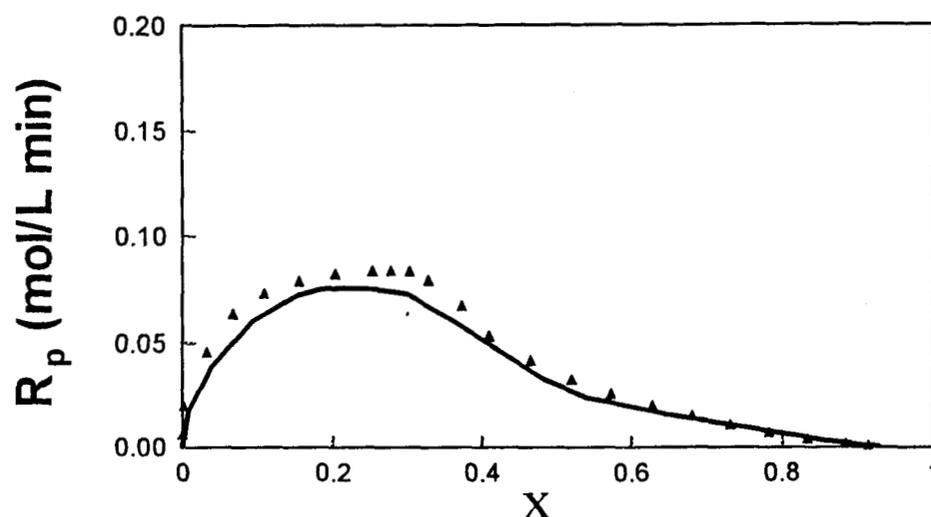


Figura 7.32 Velocidad de polimerización como función de la conversión para la polimerización a 60 °C de microemulsiones compuestas de 14.1% DTAB/79.9%agua/6%estireno utilizando V-50 como iniciador (0.5% en peso con respecto al monómero): (—) modelo; (▲) experimental.

Al comparar los datos experimentales de la polimerización en microemulsión de estireno iniciada con V-50 o KPS con las simulaciones se observa que la simulación que mejor predice el comportamiento cinético es una combinación de nucleación micelar y homogénea. La proporción de partículas generadas en la etapa I por nucleación micelar es un poco más alta que el 50%. Una vez que las gotas de microemulsión desaparecen, todas las nuevas partículas son generadas por nucleación homogénea.

7.3.2 METACRILATO DE BUTILO

Para la obtención de los parámetros cinéticos de la polimerización en microemulsión del metacrilato de butilo se utilizaron datos experimentales de la polimerización de este monómero en microemulsiones de tres componentes (14.1% DTAB/ 9.9% agua/6% BMA) iniciada con V-50(1% con respecto al peso del monómero) (Escalante et al., 1995). Los parámetros cinéticos y

fisicoquímicos utilizados en las simulaciones para este sistema se muestran en la Tabla 7.4

Parámetro	valor	Ref.
K_{tm}/k_p	6×10^{-5}	Escalante et al. 1996
k_p	830 L/mol·s	Gilbert, 1995
Tamaño crítico	5	Estimado ^a
ϕ	0.4	Gilbert, 1995
Ma^*	2.5×10^{-3} mol/L	Gilbert, 1995
k_{tw}	3.7×10^9 L/mol s	Estimado ^b

Tabla 7.4. Valores de los parámetros cinéticos y fisicoquímicos utilizados en las simulaciones para la polimerización del BMA.

- a) Debido a que el HMA tiene una solubilidad en agua parecida a la del estireno y a que el tamaño crítico para precipitación depende de la solubilidad del monómero en el agua, se utilizó para el HMA un valor de 5 unidades que es el tamaño crítico para precipitación del estireno (Gilbert, 1995).
- b) Este valor es cercano al esperado si se considera que el mecanismo de terminación esta controlado por difusión (Maxwell et al., 1991).

En las simulaciones se consideró que la formación de partículas se debe a una combinación de nucleación micelar y homogénea. Los otros tres tipos de mecanismos de nucleación, i.e., nucleación micelar continua, nucleación micelar no continua y nucleación homogénea no fueron examinados porque como se demostró en la sección 7.2.1 la combinación de nucleación micelar y homogénea es la que mejor predice los datos experimentales. Las constantes cinéticas y el parámetro C_p que daban el mejor ajuste entre los datos experimentales y la simulación se muestran en la tabla 7.5.

Parámetro cm ³ /mol·s	valor
k _{cm}	1 x 10 ⁵
k _{cp}	1 x 10 ⁹
k _{pw}	150 k _p
C _p	0.30

Tabla 7.5. Valores de las constantes cinéticas para la polimerización en microemulsión del metacrilato de butilo obtenidos mediante simulaciones.

Al comparar los valores de las constantes cinéticas del BMA (Tabla 7.5) con los valores obtenidos para las mismas constantes cinéticas en la polimerización en microemulsión del estireno (Tabla 7.2) se puede apreciar que la constante de captura de radicales por las gotas de microemulsión, k_{cm} , para el metacrilato de butilo es menor que la del estireno. De aquí se puede concluir que la nucleación micelar tiene menor importancia en la polimerización del metacrilato de butilo. Aunque la constante de velocidad de propagación del metacrilato de butilo es alrededor de cuatro veces mayor que la del estireno para poder obtener mediante simulación una buena correspondencia con la curva experimental de conversión tan rápida que presenta el metacrilato de butilo, se requiere que la constante de captura por partículas sea mayor que para el caso del estireno.

Utilizando el valor del diámetro de partícula y el peso molecular del polímero obtenidos experimentalmente, se calculó que en promedio existen 1.3 moléculas de polímero por partícula. Este número tan pequeño de cadenas por partícula sólo se puede obtener si la constante de desorción es muy grande ($0.80 k_{tm} M$). Este valor es cuatro veces mayor que el obtenido en la polimerización

en microemulsión del estireno ($0.2 k_{tm} M$). En la simulación de la polimerización de metacrilato de butilo se utilizó un valor de la constante C_p de 0.30.

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos para la polimerización en microemulsión del metacrilato de butilo se procedió a efectuar simulaciones a diferentes condiciones de reacción. La Figura 7.33, muestra datos experimentales de conversión contra tiempo para tres concentraciones de iniciador (V-50) y las curvas obtenidas mediante simulación. Al disminuir la concentración de iniciador se disminuye la velocidad de generación de radicales y, por lo tanto, la velocidad de reacción disminuye. Este comportamiento se observa tanto en las curvas obtenidas por simulación como en las curvas experimentales. La correspondencia de los datos experimentales con las simulaciones es bastante buena, lo que demuestra la bondad del modelo.

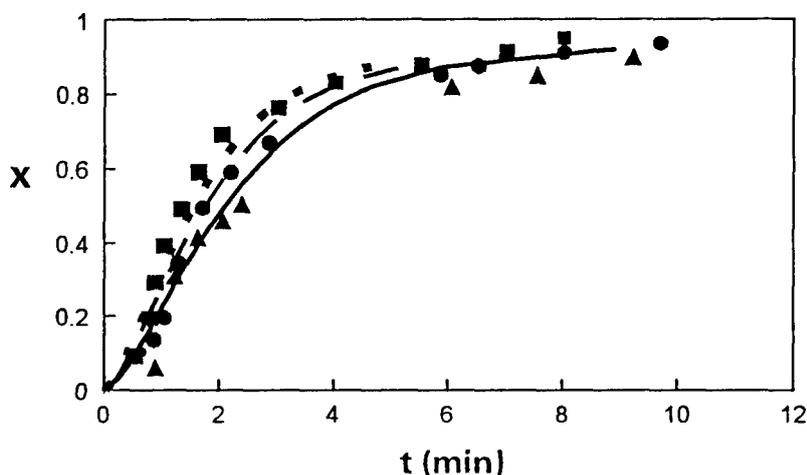


Figura 7.33 Conversión contra tiempo para la polimerización a $60^{\circ}C$ de 14.1% DTAB/79.9% agua/ 6%BMA utilizando diferentes concentraciones del iniciador V-50. (■, - - - -) 1.0%; (●, - -) 0.75%; (▲, —) 0.5%. Las líneas corresponden a las simulaciones y los símbolos a los datos experimentales

En la Figura 7.34 se presentan las curvas de variación del tamaño de partícula como función de la conversión a diferentes concentraciones de iniciador. Al inicio de la reacción, el diámetro promedio de las partículas se incrementa rápidamente en las simulaciones, para después sólo mostrar un incremento pequeño. Las partículas son muy pequeñas y en promedio contienen 1.3 moléculas de polímero. Al incrementarse la concentración de iniciador las simulaciones predicen un pequeño decremento en el diámetro de partícula porque se generan más partículas, aunque en la Figura 7.34 por ser tan pequeño el decremento, no se aprecia. Los valores experimentales son bastante cercanos a los valores obtenidos mediante simulación para las diferentes concentraciones de iniciador utilizadas.

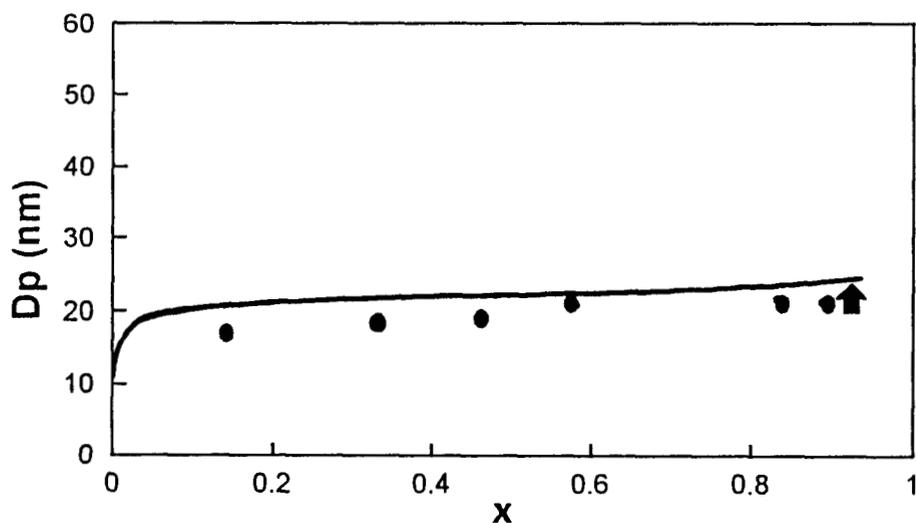


Figura 7.34 Diámetro promedio de partícula como función de la conversión para la polimerización a 60 °C de microemulsiones compuestas de 14.1% DTAB/79.9%agua/6%BMA utilizando diferentes concentraciones del iniciador V-50. (■, ----) 1.0%; (●, —) 0.75%; (▲, —) 0.5%. Las líneas corresponden a las simulaciones y los símbolos a los datos experimentales.

La Figura 7.35 compara los pesos moleculares obtenidos experimentalmente con los obtenidos mediante las simulaciones. El peso molecular permanece prácticamente constante durante la reacción. Al incrementarse la concentración de iniciador, el peso molecular del polímero disminuye muy ligeramente por lo que las simulaciones prácticamente coinciden en una sola curva. Esto se debe a que, como ya se ha mencionado, el mecanismo determinante del tamaño de las cadenas poliméricas es la transferencia de cadena a monómero, por lo que un incremento en la concentración de iniciador sólo causa un incremento muy pequeño en la probabilidad de entrada de un radical a una partícula activa (este evento termina prematuramente el crecimiento de la cadena polimérica). Los pesos moleculares experimentales fueron reportados solamente para las conversiones finales y son muy parecidos a los obtenidos mediante las simulaciones.

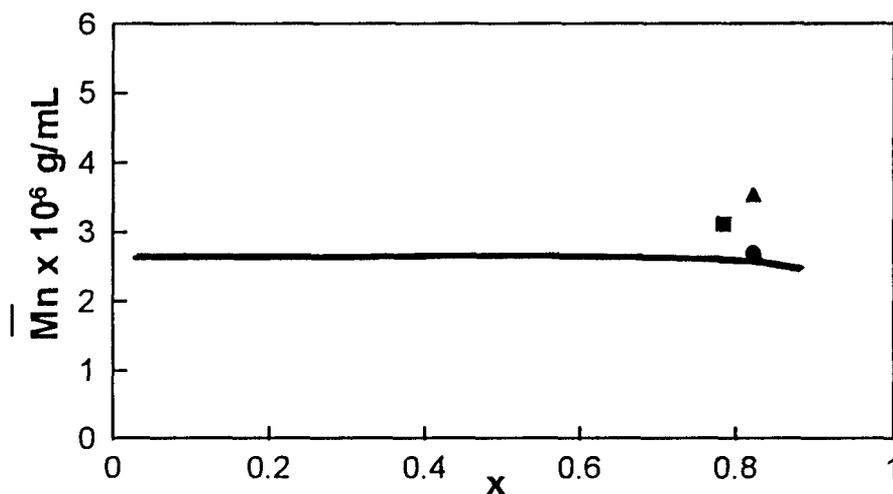


Figura 7.35 Peso molecular como función de la conversión para la polimerización a 60 °C de microemulsiones compuestas de 14.1%DTAB/79.9%agua/6%BMA utilizando diferentes concentraciones del iniciador V-50. (■, ----) 1.0%; (●, —) 0.75%; (▲, —) 0.5%. Las líneas corresponden a las simulaciones y los símbolos a los datos experimentales

En la Figura 7.36 se muestra la evolución del número promedio de radicales por partícula. El número promedio de radicales por partícula disminuye rápidamente de un valor de 1 que se tiene al inicio de la reacción a un valor menor de 0.5. Las partículas que se forman inicialmente tienen todas un radical, sin embargo rápidamente lo pierden y se vuelven inactivas, mientras tanto, se están generando nuevas partículas activas que a su vez también rápidamente se convierten en partículas inactivas. Debido al número tan grande de gotas de microemulsión, la probabilidad de entrada de un radical a una partícula inactiva es pequeña por lo que en promedio las partículas tienen menos de 0.5 radicales. Como es de esperarse al disminuir la concentración de iniciador, el número promedio de radicales por partícula disminuye.

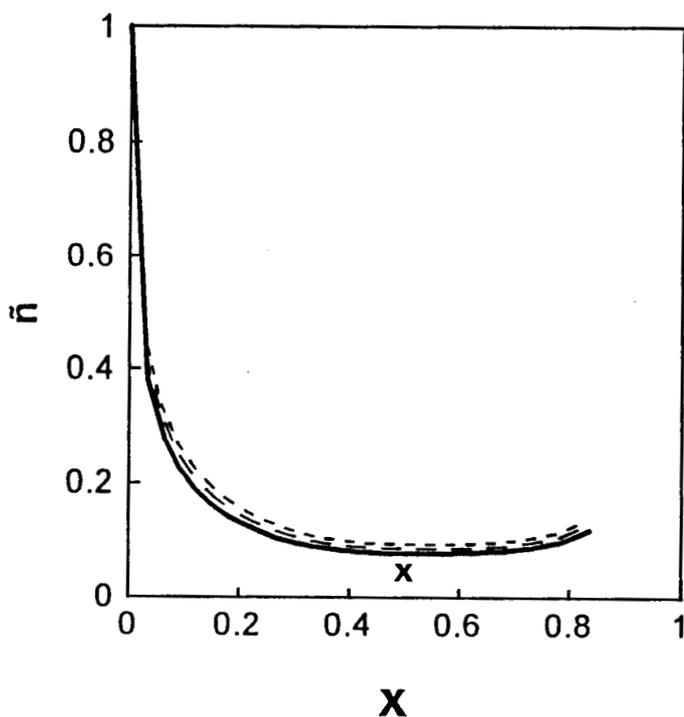


Figura 7.36. Número promedio de radicales por partícula contra conversión a 60 °C de microemulsiones compuestas de 14.1% DTAB/79.9%agua/ 6%BMA utilizando diferentes concentraciones del iniciador V-50. (-----) 1.0%; (— —) 0.75%; (—) 0.5%

En la Figura 7.37 se comparan los datos de conversión contra tiempo para diferentes concentraciones iniciales de metacrilato de butilo, con curvas de conversión obtenidas mediante simulación. En estas polimerizaciones se utilizó una concentración de V-50 de 1% con respecto a la concentración de monómero. Como se puede observar en la Figura 7.37, las simulaciones predicen en forma bastante aceptable los datos experimentales. En esta figura también se puede observar que la conversión que se obtiene a un tiempo dado se incrementa al aumentar la concentración inicial de monómero. Esto se debe a que al tener inicialmente más monómero, se forma un mayor número de gotas de microemulsión y, por lo tanto, se incrementa la velocidad de generación de partículas; además, como se mantiene la relación iniciador/monómero, se generan un mayor número de radicales por unidad de tiempo al haber una mayor concentración de iniciador. Al graficar la velocidad de reacción predicha por el modelo como función de la conversión (Figura 7.38) se observa en forma más evidente el efecto de la concentración inicial de monómero. y se puede observar que la velocidad de reacción depende de la concentración de monómero. Dependencias similares han sido reportadas para la polimerización de otros monómeros (Gan et al., (1992); Perez Luna et al., (1990). La velocidad de reacción experimental no se pudo obtener porque el número de datos no era suficiente.

7.3.3 METACRILATO DE METILO Y METACRILATO DE HEXILO

Las predicciones del modelo se compararon contra datos experimentales de la polimerización en microemulsión de dos monómeros que son semejantes químicamente pero tienen diferente solubilidad en agua: metacrilato de metilo (0.15 mol/L de agua) y metacrilato de hexilo (0.0025 mol/L de agua). Los datos de conversión en función del tiempo se obtuvieron mediante dilatometría. En las Figuras 7.39 y 7.40 se comparan respectivamente datos experimentales de la polimerización en

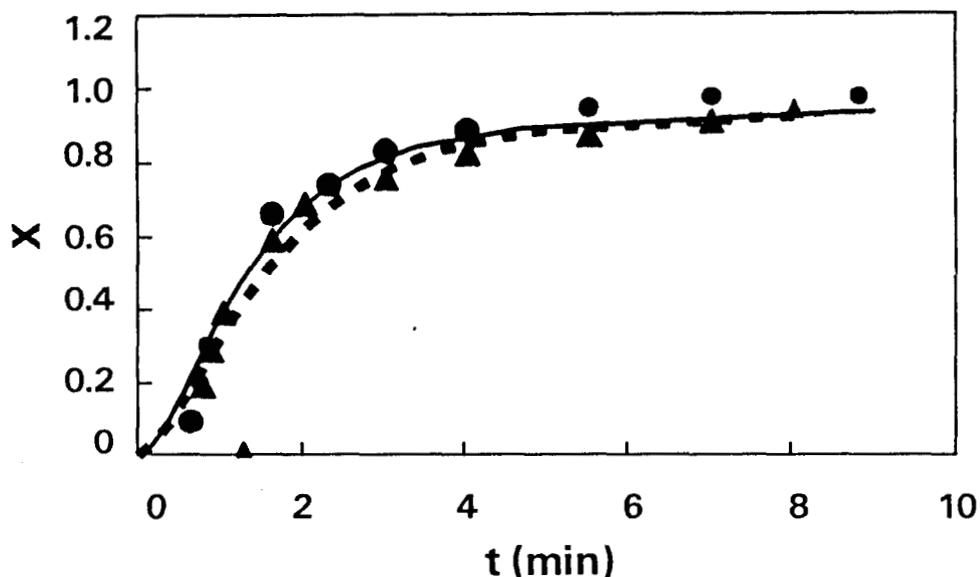


Figura 7.37 Conversión como función del tiempo para la polimerización a 60 °C de microemulsiones con una relación agua/DTAB de 79.9/14.1 utilizando diferentes concentraciones del monómero BMA y una concentración de iniciador V-50 de 1% en peso con respecto al monómero (●,—) 8% BMA ; (▲,— —) 6% BMA. Las líneas corresponden a las simulaciones y los símbolos a los datos experimentales.

microemulsión del metacrilato de metilo y del metacrilato de hexilo con datos obtenidos mediante simulación considerando que el mecanismo de formación de partículas es mediante una combinación de nucleación micelar y nucleación homogénea. Los otros tres tipos de mecanismos de nucleación, i.e., nucleación micelar continua, nucleación micelar no continua y nucleación homogénea no fueron examinados porque como se demostró en la sección 7.2.1 la combinación de nucleación micelar y homogénea es la que mejor predice los datos experimentales. En las Figuras 7.39 y 7.40 se puede observar que las simulaciones predicen bastante bien los datos experimentales durante toda la reacción.

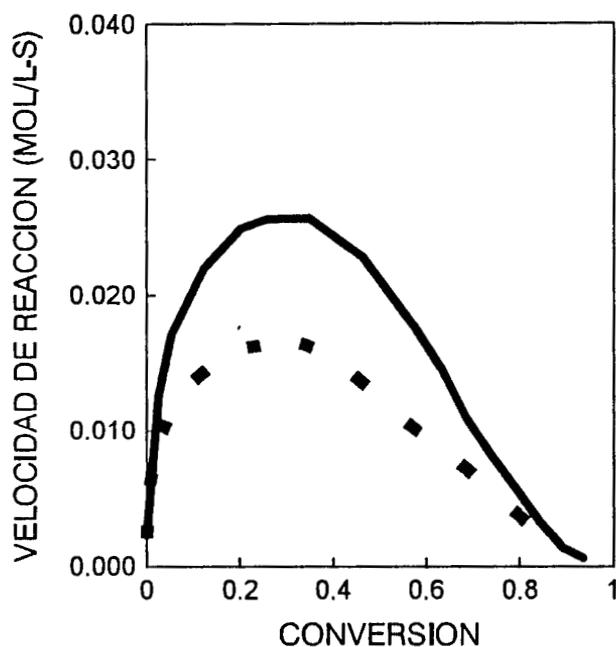


Figura 7.38 Simulación de la velocidad de reacción como función de la conversión para la polimerización a 60 °C de microemulsiones con una relación agua/DTAB de 79.9/14.1 utilizando diferentes concentraciones del monómero BMA y una concentración de iniciador V-50 de 1% en peso con respecto al monómero. (—) 8% BMA ; (—♦—) 6%.

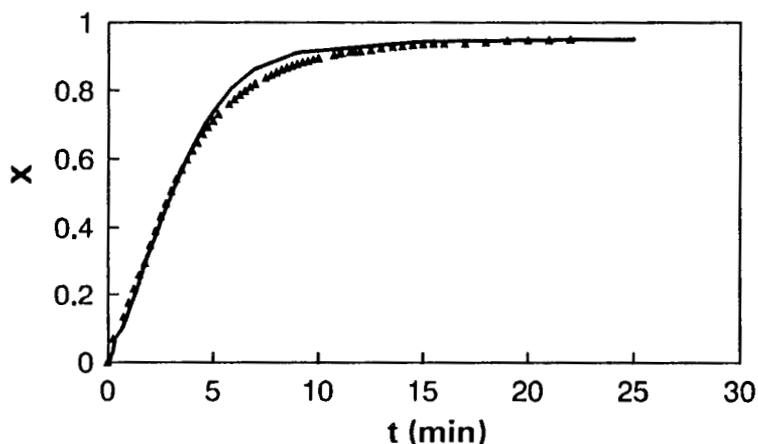


Figura 7.39 Conversión contra tiempo para la polimerización a 60 °C de 6.6% DTAB/87.4%agua/ 6% MMA iniciada con V-50 (1% en peso con respecto al monómero). (—) modelo; (▲) experimental.

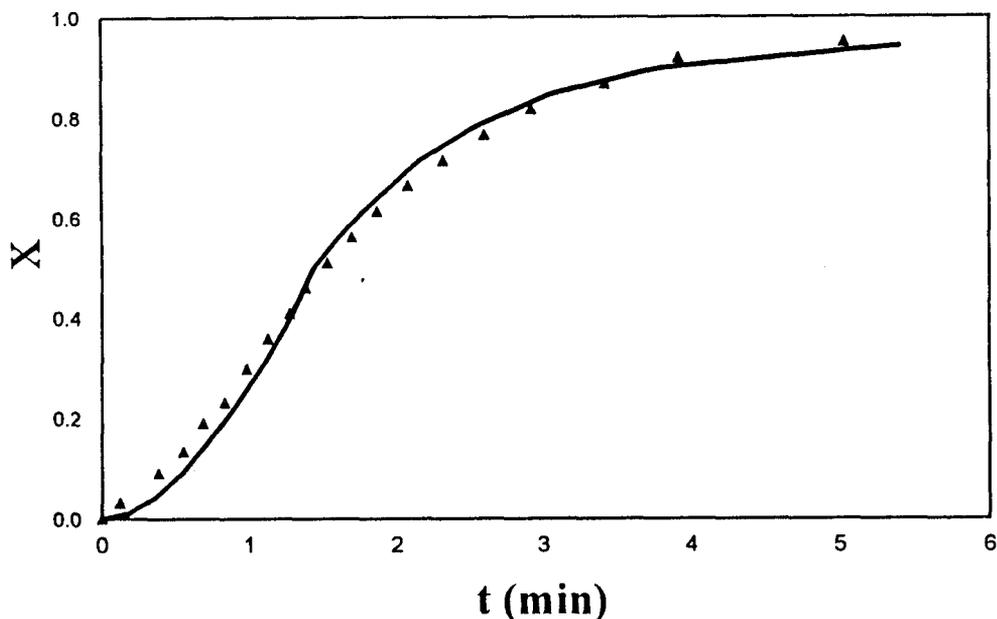


Figura 7.40 Conversión contra tiempo para la polimerización a 60 °C de 14.7% DTAB/83.3%agua/ 4% HMA iniciada con V-50 (1.5% en peso con respecto al monómero). (—) modelo; (▲) experimental

Estos resultados indican que el modelo es bastante general, ya que puede predecir la cinética de reacción de la polimerización en microemulsión de monómeros con diferente solubilidad en agua (HMA, MMA) y diferente estructura química (ST, BMA). En la polimerización del MMA se llega a una conversión del 90% en aproximadamente siete minutos de reacción, mientras que en la polimerización del HMA se obtiene la misma conversión aproximadamente en cuatro minutos. La mayor velocidad de conversión del HMA se debe a que la constante de propagación del HMA (995 L/mol s) es mayor que la del MMA (650 L/mol s). Los parámetros cinéticos y fisicoquímicos utilizados en las simulaciones se muestran en las tablas 7.6 y 7.7.

Parámetro	valor	Ref.
k_{tm}/k_p	8×10^{-5}	Brandrup and Immergut, 1989
k_p	650 L/mol·s	Gilbert, 1995
Tamaño crítico	10	Gilbert, 1995
ϕ	0.37	Gilbert, 1995
M_a^*	0.15 mol/L	Maxwell et al., 1991
k_{tw}	3.7×10^9 L/mol s	Maxwell et al., 1991

Tabla 7.6. Valores de los parámetros cinéticos y fisicoquímicos utilizados en las simulaciones de la polimerización en microemulsión del MMA

Parámetro	Valor	Referencia
k_{tm}/k_p	4.5×10^{-5}	Estimado ^a
k_p	995 L/mol·s	Morgan et al., 1996
Tamaño crítico	5	Estimado ^b
ϕ	0.39	Morgan et al., 1996
M_a^*	2.5×10^{-3} mol/L	Estimado ^c
k_{tw}	3.7×10^9 L/mol s	Estimado ^d

Tabla 7.7. Valores de los parámetros cinéticos y fisicoquímicos utilizados en las simulaciones en la polimerización en microemulsión del HMA

a) Se utilizó el valor que se obtiene al extrapolar los valores de k_{tm}/k_p del MMA y del BMA

- b) Debido a que el HMA tiene una solubilidad en agua parecida a la del estireno y a que el tamaño crítico para precipitación depende de la solubilidad del monómero en el agua, se utilizó para el HMA un valor de 5 unidades que es el tamaño crítico para precipitación del estireno (Gilbert, 1995).
- c) Al no haber reportes en la literatura de la solubilidad del HMA en agua, en las simulaciones se utilizó la solubilidad en agua del BMA.
- d) Este valor es cercano al esperado si se considera que el mecanismo de terminación está controlado por difusión (Maxweell et al., 1991).

Las constantes cinéticas y el parámetro C_p que dieron el mejor ajuste con los datos experimentales para la polimerización en microemulsión del MMA y del HMA, se reportan en las tablas 7.8 y 7.9, respectivamente.

Ya que los valores de ϕ de ambos monómeros son muy parecidos (Tablas 7.6 y 7.7) y, como se demostró en la sección 7.1, este parámetro determina la posición de R_{pmax} , la conversión a la cual R_{pmax} ocurre es parecida (cercana a 0.38 de conversión). Las conversiones a la cual ocurre R_{pmax} son muy diferentes al valor (0.20) encontrado en la polimerización en microemulsión del estireno (Figura 7.32).

Las constantes de desorción del HMA y del MMA son mayores ($0.6 k_{tm}M$) que para el estireno ($0.2 k_{tm} M$). En la polimerización en emulsión, en donde se obtienen partículas mayores que en polimerización en microemulsión se ha reportado que con el MMA existe desorción de radicales, mientras que con estireno, la desorción de radicales es prácticamente inexistente (Piirma, 1982; Gilbert, 1995). Basándose en estos reportes se puede inferir que además del tamaño de las partículas, la estructura química del monómero es otro factor importante para determinar la facilidad de desorción de los radicales de las partículas. En los metacrilatos, la alta polaridad del grupo carbonilo probablemente facilita la desorción de los radicales.

En las Figuras 7.41 y 7.42 se puede observar que las curvas de velocidad de reacción vs. conversión predichas con el modelo

concuerdan con las curvas experimentales y que la velocidad es mayor para el HMA.

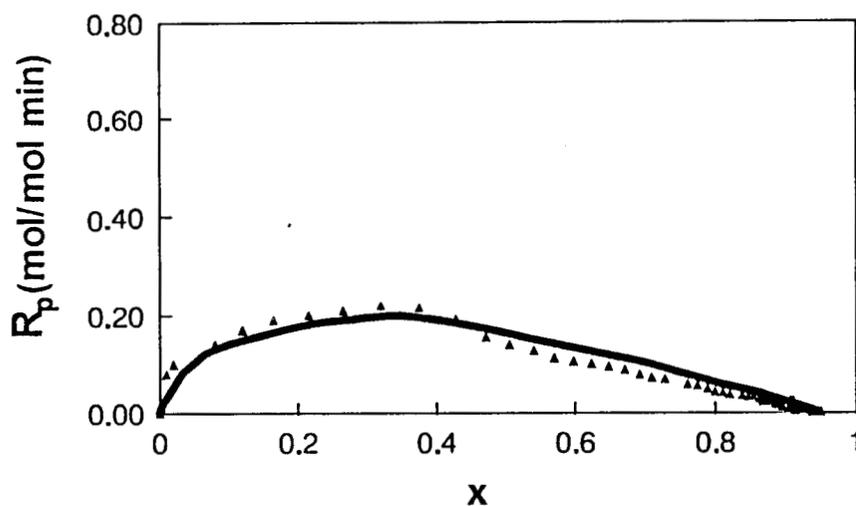


Figura 7.41 Velocidad de reacción contra conversión para la polimerización a 60 °C de 6.6% DTAB/87.4%agua/6% MMA iniciada con V-50 (1% en peso con respecto al monómero); (\blacktriangle) experimental; (—)teórica.

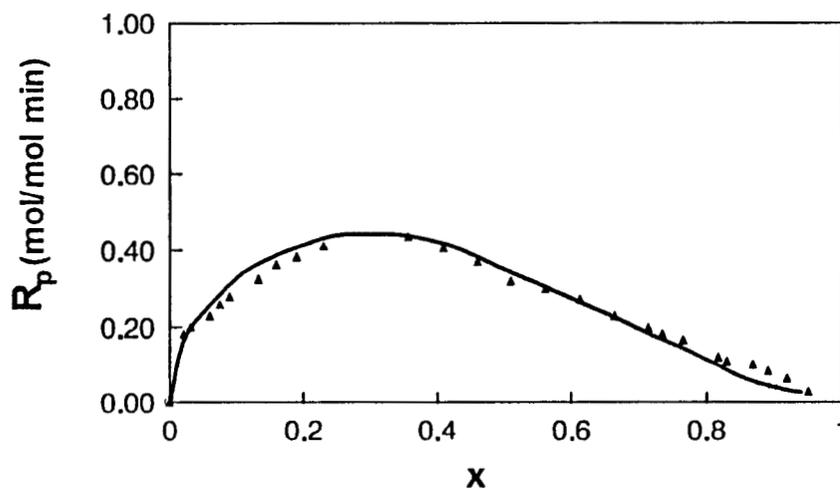


Figura 7.42 Velocidad de reacción contra conversión para la polimerización a 60 °C de 14.7% DTAB/83.3%agua/ 4% HMA iniciada con V-50 (1.5 % en peso con respecto al monómero); (\blacktriangle) experimental; (—)teórica.

Al examinar las tablas 7.8 y 7.9 se puede observar que la constante de captura de radicales por las gotas de microemulsión es menor para el MMA, el cual es más soluble en agua que el HMA, Esto es congruente con reportes de polimerización en emulsión

Parámetro cm ³ /mol·s	valor
k _{cm}	1 x 10 ⁵
k _{cp}	1 x 10 ⁹
k _{pw}	3 kp M
C _p	0.30

Tabla 7.8. Valores de las constantes cinéticas para la polimerización en microemulsión del MMA obtenidos mediante simulaciones.

donde la nucleación homogénea se favorece al aumentar la solubilidad del monómero en agua (Gilbert, 1995). La explicación de que la constante de captura de radicales por las micelas sea mayor para el HMA que para el MMA, puede ser debido a que los radicales del HMA son menos solubles en agua que los del MMA, los primeros tienen una mayor tendencia a trasladarse de la fase acuosa a la fase orgánica, que los radicales del MMA.

Al comparar las tablas 7.8 y 7.9, se puede observar que la constante de propagación en la fase acuosa es mayor para el HMA que para el MMA. Esto se debe a que por su mayor compatibilidad con el agua, el radical del MMA puede ser estabilizado mejor que el radical del HMA, por lo que su reactividad es menor. Sin embargo, a pesar de que el radical del MMA es más estable que el radical del HMA, su velocidad de propagación es mayor porque su concentración en la fase acuosa es dos ordenes de magnitud mayor que la del HMA.

Parámetro cm ³ /mol·s	valor
k _{cm}	5 x 10 ⁶
k _{cp}	1 x 10 ⁸
k _{pw}	150 kp M
C _p	0.30

Tabla 7.9. Valores de las constantes cinéticas para la polimerización en microemulsión HMA obtenidos mediante simulaciones del HMA.

En la tabla 7.10 se muestran los diámetros promedio de partícula, pesos moleculares y número promedio de cadenas por partícula, al final de la reacción para los polímeros de HMA y MMA. Como se puede observar el modelo predice en forma confiable los tamaños de partícula, los pesos moleculares del polímero y número promedio de cadenas por partícula.

Monómero	N _c		diámetro nm		peso molecular M _n	
	exp.	simul.	exp.	simul.	exp.	simul.
HMA	2.2	1.8	30	28	3'400,000	3'900,000
MMA	5.1	4.1	29	26	1'480,000	1'340,000

Tabla 7.10 Comparación de los diámetros de partícula y pesos moleculares obtenidos experimentalmente y por simulación al final de la reacción de polimerización en microemulsión de HMA y MMA iniciada con V-50.

En la Tabla 7.10 también se puede observar que el número de cadenas por partícula es mayor para el MMA debido a que su constante de captura de radicales por partículas es mayor que la del HMA. Sin embargo, la constante de transferencia a monómero del HMA (4.5×10^{-5} L/mol s) es menor que para el MMA (8×10^{-5}) por lo que el peso molecular del poli(metacrilato de hexilo) es

del HMA (4.5×10^{-5} L/mol s) es menor que para el MMA (8×10^{-5}) por lo que el peso molecular del poli(metacrilato de hexilo) es mucho mayor que el del poli(metacrilato de metilo) (Tabla 10), dando como resultado que al final de la reacción las partículas de ambos polímeros presentan un tamaño similar.

CAPITULO 8

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El modelo desarrollado en este trabajo para la polimerización en microemulsión tipo o/w, predice en forma adecuada la conversión, velocidad de reacción, tamaño de partícula, peso molecular del polímero y número promedio de cadenas por partícula a 60°C. Lo anterior como función de la conversión para monómeros con diferente solubilidad en agua (HMA, MMA) y diferente estructura química (ST, BMA) así como a diferentes condiciones de reacción.

Los resultados de este trabajo indican que una combinación de nucleación micelar y homogénea reproducen mejor los datos experimentales. En la polimerización en microemulsión la nucleación homogénea es posible aun para monómeros con muy poca solubilidad en agua, como es el caso del estireno y el metacrilato de hexilo, por que la gran cantidad de surfactante presente permite la estabilización de los radicales cuando éstos alcanzan su tamaño crítico y precipitan. Esto no ocurre en la polimerización en emulsión de monómeros con muy poca solubilidad en agua, ya que todo el surfactante se utiliza para la estabilización de las partículas.

El modelo predice que la conversión a la cual ocurre el máximo de la velocidad de reacción depende principalmente del parámetro ϕ . Esta importante conclusión fue confirmada experimentalmente en este trabajo, ya que al utilizar monómeros con diferente valor de ϕ se observó que la conversión a la cual ocurre R_{pmax} se desplazaba de acuerdo a lo que predecía el modelo. Al aumentar el valor de ϕ la conversión a la cual se observa R_{pmax} aumenta. El R_{pmax} para el estireno que tiene un valor de ϕ cercano a 0.2, se presentó alrededor del 20% de conversión y para los

metacrilatos que presentan valores de ϕ cercanos a 0.4, el R_{pmax} se observó alrededor del 38% de conversión.

Se encontró con los monómeros estudiados, independientemente de su solubilidad en agua, que las constantes de desorción de radicales de las partículas eran elevadas. Además, se encontró que el HMA y el MMA tenían valores de la constante de desorción similares y que éstas eran mayores que la constante de desorción del estireno, por lo que se puede concluir que la estructura química del monómero juega también un papel muy importante en la facilidad de desorción de los radicales de las partículas. En cambio, la solubilidad en agua del monómero tiene un efecto mucho menor.

La alta velocidad de desorción de radicales y la generación de partículas por nucleación homogénea son características que sólo se presentan en polimerización en emulsión de monómeros con mayor solubilidad en agua. Esto indica que la gran cantidad de surfactante presente en polimerización en microemulsión modifica el mecanismo de reacción.

Se encontró que al aumentar la solubilidad del monómero en agua, el principal efecto sobre la cinética de reacción era que disminuía la constante de captura micelar, lo que indica que se favorece la nucleación micelar. Esto es congruente con los reportes en polimerización en emulsión donde la nucleación homogénea se favorece al aumentar la solubilidad del monómero en agua (Gilbert, 1995).

Con este modelo es posible predecir el efecto de variar las condiciones de reacción sobre la cinética y características de las partículas, lo cual es un paso importante para poder optimizar este proceso y lograr que pueda ser viable a escala industrial.

Este modelo es una herramienta que puede ser muy útil para la mejor comprensión de los fenómenos inherentes en la polimerización en microemulsión.

CAPITULO 9

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

Se requiere continuar los estudios utilizando otros monómeros con mayor solubilidad en agua como el acetato de vinilo y el acrilonitrilo y diferentes condiciones de reacción (temperatura, iniciación fotoquímica, controlador de peso molecular etc.), para tener un panorama más general del proceso de polimerización en microemulsión. Además, puesto que se encontró que los valores de las constantes de captura de radicales por las partículas y por las gotas de microemulsión obtenidos mediante las simulaciones, dependen del valor experimental del diámetro promedio de las partículas, se recomienda en estudios posteriores determinar dicho diámetro también mediante microscopía electrónica para tener un valor mas confiable de este parámetro.

BIBLIOGRAFIA

- Alvarez J.C. and Hernández, M. *Chem. Eng. Sci.* **49**, 99 (1994)
- Antonietti, M., W. Bremser, D. Muschenborn; C. Rosenauer and B. Schupp, *Macromolecules* **24**, 6636 (1991).
- Arai, K., and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan.* **9**, 302 (1976).
- Arellano J., M.S. Thesis, Universidad de Guadalajara, México (1994).
- Atik, S.S. and Thomas J.K., *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 4279 (1981).
- Atik, S.S. and Thomas J.K. *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 5868 (1982).
- Bernard, A.M., D. Moreau and R.R. Lauwerys, *Clin. Chem.* **28**, 1167 (1982).
- Biesenberger J.A. and D.H. Sebastian, *Principles of Polymerization Engineering*, John Wiley, New York (1983)
- Blackley, D.C. "*Emulsion Polymerization: Theory and Practice*" Applied Science, London (1975)
- Bleger, F., A.K. Murthy, F. Pla, and E.W. Kaler, *Macromolecules* **27**, 2559 (1994)
- Brandrup, A. and E.H. Immergut, "*Polymer Handbook*"., Wiley Interscience, New York (1989).
- Cadic, Ch., B. Dupuy, Ch. Baquez and C. Ducassou, *Innov. Tech. Biol. Med.* **11**, 412 (1990).
- Candau, F., Y.S. Leong, N. Koholer and F. Dawnans, *French Patent* (to CNRS-IFP) #2254895 (1984).
- Candau, F., Y.S. Leong and R.M. Fitch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **23**, 193 (1985).
- Candau, F. in "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*". H. Mark, N. Bikales, W. Vanderhoff, E.B. Overberger and G. Menges, (Eds), **Vol 9**, p.215, Wiley, New York. (1987).
- Candau, F. in "*Polymerization in Organized Media*", C. M. Paleos (Ed.), Gordon Breach Sci., Philadelphia (1992)
-

- Cardenas J.FN. and K.F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **14**, 883 (1976)
- Cardenas J.FN. and K.F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **15**, 2097 (1977)
- Carver, M.T., E.Hirsh, J.C. Wittmann, R.W. Fitch and F. Candau, *J.Phys.Chem.* **93**, 4867 (1989).
- Chen, S.J., D.F. Evans, B.W. Ninham, J.D. Mitchell, F.D. Blum and S.J. Pickup, *J. Phys. Chem.* **90**, 842 (1986).
- Cordes, E., "Reaction Kinetics in Micelles", Plenum Press, New York (1973).
- Coyle, D.J., T.J. Tulig and M. Tirrell, *I&EC Fund.* **24**, 343 (1985).
- Degiorgo, V. and M. Corti, "Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions," Elsevier, New York (1985).
- Delgado, S., M.S. Thesis, Universidad de Guadalajara, México (1995).
- Doolittle, A.K. and B. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **31**, 1164 (1959)
- Duerkesen, J.H.and A.E. Hamielec, *AIChE J.* **13**, 1081 (1967).
- Dunn, A. S. in "Comprehensive Polymer Science", G.C. Eastwood, A. Ledwith, P. Sigwaalt (Eds.), Pergamon, New York (1988).
- Durand, J.P., D. Nicolas, F. Dawnans, F. Candau, *French Patents (to IFP)* No.2565623 and No.2565592 (1987).
- Escalante, J.I.,L.A. Rodríguez-Guadarrama, E. Mendizábal, J.E. Puig, R.G. López and I. Katime, *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 1313 (1996).
- Fabian E. and Y. Mol, *Amer. Control Conf.* San Francisco, CA, 146 (1983).
- Feeny, P.J., D.H. Napper and R.G. Gilbert, *Macromolecules* **17**, 2520 (1984).
- Fendler, J.H. and E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York (1975).
- Fendler, J.H., "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley, New York (1982).
-

- Fitch, R.M., and C.H. Tsai, in "Polymer Colloids", R.M. Fitch, (Ed.) Plenum Press New York. (1971).
- Fitch, R.M. and L.B. Shih, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **56**, 1 (1975).
- Franses, E.I., Y. Talmon, L.E. Scriven, H.T. Davis and W.G. Miller, *J. Colloid Interf. Sci.* **86**, 449(1982b).
- Franses, E.I., "Phase Behavior and Interfacial Tension Studies of Surfactant Systems", Ph.D. Thesis, University of Minnesota (1979).
- Franses, E.I., J.E. Puig, Y. Talmon, W.G. Miller, L.E. Scriven and H.T. Davis, *J. Phys. Chem.* **84**, 1547 (1980).
- Friberg, S. and Bothorel P., "Microemulsions: Structure and Dynamics," CRC Press, Boca Raton, Fla. (1987).
- Friend, J.P. and A.E. Alexander, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **6**, 1833 (1968).
- Full, A.P., E.W. Kaler, J. Arellano and J.E. Puig, *Macromolecules* **29**, 2764 (1996).
- Full, A.P., J.E. Puig, L.U. Gron, E. W. Kaler, J.R. Minter, T.H. Mourey and J. Texter, *Macromolecules* **25**, 5157 (1992).
- Gan, L.M., C.H. Chew, I. Lye and E.J. Friberg, *J. Macromolec. Sci., Chem.* **A19**, 739 (1983).
- Gan, L.M., C.H. Chew, I. Lye and T. Imae, *Polym. Bull.* **25**, 193 (1991).
- Gan, L.M., C.H. Chew and I. Lye, *Makromol. Chem.* **193**, 1249 (1992).
- Gan, L.M., C.H. Chew, K.C. Lee, C.K.I. Lye, L. Ma and G. Li, *Polymer* **34**, 3861 (1993).
- Gan, L.M., C.H. Chew, K.C. Lee and S.C. Ng, *Polymer*, **35**, 2659 (1994a).
- Gan, L.M., N. Lian, C. Chew and G.Z. Li, *Langmuir* **10**, 2197 (1994).
- Gardon, J.L., *J. Polym. Sci. A-1*, **6**, 623 (1968).
- Gardon, J.L., *Rubb. Chem Technology* **43**, 74 (1970).
- Gennes de, P.G., *Macromolecules* **9**, 587 (1976).
-

- Gilbert, G. R. "Emulsion Polymerization" Academic Press, New York (1995).
- Gray, G.W. and P.A. Winsor, "Liquid Crystals and Plastic Crystals" Vols 1,2, Ellis Horwood, Chichester (1974).
- Guo, J.S., M.S. El-Aasser and J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.. Polym. Chem. Ed.* **27**, 291 (1989).
- Guo, J.S., E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff. and M.S. El-Aasser, *J. of Polym. Sci.: Polym. Chem, Ed.* **30**, 691 (1992a).
- Guo, J.S.,. E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff. and M.S. El-Aasser, *J. of Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **30**, 703 (1992b).
- Haque, E.and S. Qutubuddin, *J. of Polym. Sci. Poly. Lett. Ed.* **26**, 429 (1988).
- Harada, M., M. Nomura, W. Eguchi and S. Ngata, *J. Chem. Eng. Jpn.* **4**, 54 (1971).
- Harada, M., M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi and S. Ngata, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 81 (1972).
- Harkins, W.D., *J.Am. Chem. Soc.* **69**, 1428 (1947).
- Hartley , G.S., in "Micellization, solubilization and Microemulsions" Vol 1, K.L. Mittal (Ed.)Plenum Press, New York (1977) p23
- Hasson, F., H. Mustacchi and V. Luzzati, *Acta Cryst.* 13668 (1960)
- Hayden, P.and H.W. Melville, *J. Polym. Sci.* **43**, 201 (1960).
- Hiemenz, P.C. "Principles of Colloids and Surface Chemistry" Marcel Dekker, New York (1978).
- Hoar, J.P and J.H. Schulman, *Nature* **152**, 102 (1943).
- Holderoft, S. and J.E. Guillet, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **28**, 1823 (1990)
- Huang C. and T.E. Thompson *Biomembranes* 32, 485 (1974).
- Huang, C. *Biochemistry*, **8**, 334(1969)
- Jayakrishnan, A. and D.O. Sha, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **22**, 31(1984).
- Johnson, P. L. and E. Gulari, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22**, 3967(1984).
-

- Kaler, E.W., "Surfactant Microstructure", Ph.D. Thesis, University of Minnesota (1982).
- Katime, I., "Química Física Molecular". Ed. Universidad del País Vasco, Bilbao (1994).
- Kuo, P.L., N.J. Turro, Tsang C.M., M.L. El-Aasser and J.W. Vanderhoff, *Macromolecules* **20**, 1216 (1987).
- Lagues, M., R. Ober and C. Taupin, *J. Phys. Lett.* **39**, L-487 (1978).
- Lagues, M. and C. Sauterey, *J. Phys. Chem.* **84**, 3503 (1980).
- Langevin D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **138**, 259 (1986).
- Larpent, C. and T.F. Tadros *Colloid Polym. Sci.* **269**, 1171 (1991).
- Laughlin, R.G., "Advances in Liquid Crystals", Vol.3, Academic Press, New York, 99 (1978).
- Leung, R., M.J. Hou and D.O. Shah, in "Surfactants in Chemical Process Engineering", D.T. Wasan, M.E. Ginn, D.O. Shah (Eds.) Marcel Dekker, New York (1988).
- Litt, M., R. Patsiga and J. Stannet, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 3607 (1971).
- López, R.G., M.E. Treviño, M. Solís, A. Zaragoza, J.E. Puig, R.D. Peralta, E. Mendizábal, A. Mondragón and V. M. Castaño, in *Polymers: from Polymerization to Properties*, Polytechnica, 67 (1995).
- Luzzati, V.T., A. Gulik-Krzywicki and A. Tardieu, *Nature* **218**, 1031 (1968).
- Macias, E.R., L.A. Rodríguez-Guadarrama, B.A. Cisneros, A. Castañeda, E. Mendizábal, J.E. Puig, *Colloids and Surfaces*, **A: 103**, 119 (1995).
- Mann, R.A., R.G. Gilbert, D.H. Napper and D. F. Sangster, *Symposium on Supramolecular Assemblies*, Inter. Chemical Congress of Pacific Basin Soc. (Honolulu, Hawaii), Dec. 17-22 (1989).
- Mark, H., N. Bikales, W. Vanderhoff, E.B. Overberger and G. Menges, (Eds.) "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol 9, p.718, Wiley, New York, (1987).
-

- Marten, F.L., and A.E. Hamielec, *ACS Symp. Series* **104**, 43 (1979).
- Maxwell, I.A., B.R. Robinson, D.H. Naper and R.G. Gilbert, *Macromolecules* **24**, 1629 (1991).
- Mazer, N.A., G.B. Benedek and C. M. Carey, *J. Phys. Chem.* **80**, 1075 (1976).
- Mendizábal, E., C.F. Jasso and A. Oropeza, *Rev. Plast. Mod. (España)*, **399**, 391 (1989)
- Mendizábal, E., R. Rodríguez-Ruvalcaba, V. Rabelero, J.E. Puig, R. Velázquez and V. Castaño, *Intern. J. Polymeric Mater.* **30**, 167 (1995).
- Mendizábal, E., J. Flores, J.E. Puig, F. López-Serrano, J. Alvarez "On the Modelling of Microemulsion Polymerization" *European Polymer J.* Aceptado para publicación.
- Mitchel, J.D. and B.W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 601 (1985).
- Mittal, K.L., and P. Mukerjee, "Micellization, Solubilization and Microemulsions," Vol.1, K.L. Mittal (Ed.), Plenum Press, New York (1977).
- Mittal, K.L. and E.J. Fendler, "Solution Behavior of Surfactants", Plenum Press, New York (1982).
- Mittal, K.L. and B. Lindman (Eds,) "Surfactants in Solution" Vol.3, Plenum Press, New York (1984) P. 1501.
- Moore, G.R. and D.E. Kline, "Properties and Processing of Polymers for Engineers" Society of Plastics Engineers. Inc. (1984).
- Morgan, J.D., K.M. Lusvardi and E.W. Kaler, *Macromolecules*, **30**, 1897 (1997).
- Morrison, B.R., I.A. Maxwell, R.G. Gilbert and D.H. Napper, *II Int. Symp. On Copolymerization and Copolymers in Dispersed Media*, Lyon, (1989)
- Moscoso .F.J. M.S. Thesis, Universidad de Guadalajara, México, (1996)
- Murrel, J.N. and E.A. Boucher, "Properties of Liquids and Solutions", John Wiley New York (1982).
-

- Mysels, K.J. and P. Mukerjee, *Pure and Appl. Chem.* 51, 1083 (1979)
- Napper, D.H. and R.G. Gilbert, in "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications", F. Candau, and R. H. Ottewill (Eds.), NATO Series C, Vol. 303, Kluwer Academic, Dordrecht (1990), p159.
- Nikitina, S.A., in "Chemistry, Physics and Practical Applications of Surface Active Agents; Proceedings of the 5th International Congress on Detergents", Ediciones Unidas, Barcelona, vol II, part I, p331 (1989)
- Ninham, B.W., S.J. Chen and D.F. Evans, *J. Phys. Chem.* 88, 5855 (1984).
- Nomura, M., M. Harada, K. Nakagawara, W. Eguchi, and S. Nagata, *J. Chem. Eng. Jpn.* 4, 160 (1971).
- Nomura, M., M. Harada, W. Eguchi, and S. Nagata, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 24, 102 (1976).
- North, A. M. and G. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 859 (196)
- Nustad, K., S. Funderud, T. Ellingsen, A. Berge and J. Ugelstad, "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and their Applications, F. Candau and R. Ottewill (Eds.), NATO ASI Series C, no 303 Kluwer, Dordrecht, Boston, London (1990) pp.517-565.
- Odian, G., "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience, New York (1981).
- O'Driscoll K.F., J.M. Dionisio and H. Mahadabi *Polymerization Reactors and Processes*, ACS Symposium Series No 104, American Chemical Society, Washington, D.C.(1979).
- O'Malley, R.E, "Singular Perturbations Methods for Ordinary Differential Equations", Springer-Verlag, New York (1991).
- Penboss, L.A., D.H. Napper and R.G. Gilbert, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 79, 1257 (1983).
- Penboss, L.A., R.G. Gilbert and D.H. Napper, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 82, 2247 (1986).
-

- Pérez Luna, V.H., J.E. Puig, V.M. Castaño, B.E. Rodríguez, A.K. Murthy, and E.W. Kaler, *Langmuir* **6**, 1040 (1990).
- Piirma, I, "*Emulsion Polymerization*", Academic Press, New York, (1982).
- Priest, W.J., *J. Phys. Chem.* **56**, 1077 (1952).
- Prince, L.M., "*Microemulsions*" Academic Press, New York (1977).
- Puig J.E. Ph.D. Thesis, Univeristy of Minnesota 1982.
- Puig, J.E., A.P. Full and E.W. Kaler. *Soc. Plastics Eng. Techn. Papers* **38**, 2587 (1992).
- Puig, J.E., V.H. Pérez-Luna, M. Pérez-González, E.R. Macías, B.E. Rodríguez, E. W. Kaler, *Colloid Polym. Sci.* **271**,114 (1993).
- Puig, J.E., in "*Encyclopedia of Polymeric Materials*", J.C. Salamone (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Vol 6, 4333 (1996).
- Puig, J. E. and E. Mendizábal, in "*Encyclopedia of Polymeric Materials*", J.C. Salamone (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Vol 10, 8215 (1996).
- Rabelero, M., M. Zacarías, E. Mendizábal, J.E. Puig, J.M. Domínguez and I. Katime, *Polym Bull.* **38**, 695 (1997).
- Robb, I.D., "*Microemulsions*" Plenum Press, New York (1980).
- Rodriguez Guadarrama, L.A., M.S. Thesis, Universidad de Guadalajara, México (1992).
- Rodriguez-Guadarrama, L.A., E. Mendizábal, J.E. Puig and E.W. Kaler, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 775 (1993).
- Rodriguez, F., "*Principles of Polymer Systems*", McGraw Hill (1983).
- Ross, R.T. and R.L. Laurance, *AIChE Symp. Ser.* **160**, 74 (1976).
- Rushforth, D.S., L.M. Sánchez-Rubio, K.R. Santos Vidals, E.W. Kaler, R. Cuevas and J.E. Puig, *J. Phys. Chem.* **90**, 6668 (1986).
- Schauber, C. and G. Riess, *Makromol.Chem.* **190**, 725 (1989).
- Schilknecht, C. E. "*Polymer Process*", Wiley-Interscience (1956).
- Scriven, L.E. in "*Micellization, Solubilization and Microemulsion*", Vol 2. , Mittal K.L. (Ed.), Plenum Press, New York, p.877 (1977).
-

- Shah, D.O. and R.M. *Science*, **171**, 483 (1971).
- Shah, D.O. and R.S. Schechter, "Improved Oil Recovery by Surfactants and Polymer Flooding", Academic Press, New York (1977).
- Shah, D.O., "Macro and Microemulsions: Theory and Application," ACS Symposium Series 272, American Chemical Society, Washington, D.C. (1985).
- Smith, W.V. and R.W. Ewart, *J. Chem Phys.* **16**, 592 (1948).
- Smoluchowski M.V., *Physik. Chem.* **92**, 129 (1917).
- Stoffer, J.O. and T. Bone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 2461 (1980).
- Suzawa, T., H. Shirahama and T. Fujimoto, *J. Colloid Interface Sci.* **86**, 144 (1982).
- Tamamushi, B. and N. Watanabe, *Colloid Polym. Sci.* **258**, 174 (1980).
- Texter, J., L. Oppenheimer and J.R. Minter, *Polym. Bull.* **34**, 487 (1992).
- Thomas, W.M. and D.W. Wang in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". H. Mark, N. Bikales, W. Vanderhoff, E.B. Overberger and G. Menges, (Eds.) Vol 1, p.169, Wiley, New York (1987).
- Tirrell M., B. Hanley, S. Balloge and T. Tulig, *Polymer Preprints*, **16**, 299 (1985).
- Tulig T.J. and M. Tirrell, *Macromolecules* **14**, 1501 (1981).
- Ugelstad, J., P.C. Mørk, P. Dahl and P. Rangnes, *J. Polym. Sci. Part C* **27**, 49 (1969).
- Ugelstad, J., M.S. El-Aasser and J.W. Vanderhoff., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **11**, 503 (1973).
- Ugelstad, J., F.K. Hansen and S. Lange, *Makromol, Chem.* **175**, 507 (1974).
- Wako Pure Chemical Industries, *Azo Polymerization Initiator Brochure*, Ltd., Osaka, Japan, (1987)
- Winsor, P.A., *Chem. Rev.*, p.68 (1968).
-

APENDICE A

NOMENCLATURA

a	Area ocupada por la cabeza de surfactante
CMC	Concentración micelar crítica
C_p	Parámetro de ajuste
f	Eficiencia del iniciador
I	Concentración de iniciador
k_{cm}	Constante de captura de radicales por las gotas de microemulsión
k_{cp}	Constante de captura de radicales por las partículas
k_d	Constante de desorción
k_I	Constante de descomposición del iniciador
k_i	Constante de iniciación
k_p	Constante de propagación en las partículas
k_{p0}	Constante de propagación en las partículas a conversiones bajas
k_{pw}	Constante de propagación en la fase acuosa
k_t	Constante de terminación en las partículas
k_{tm}	Constante de transferencia a monómero
k_{tw}	Constante de terminación en la fase acuosa
l_c	Longitud de la cadena de hidrocarburos
M	Concentración de monómero en las partículas
M_0	Concentración inicial de monómero en el sistema
M_a	Concentración de monómero en la fase acuosa
M_a^*	Concentración de saturación de monómero en la fase acuosa

M_d	Monómero presente en las gotas de microemulsión
M_i	Concentración de polímero de tamaño i
$M_{i\bullet}$	Concentración de radicales de tamaño i en las partículas.
M_n	Peso molecular promedio en número del polímero
M_w	Peso molecular del monómero
N	Número total de partículas
N_0	Concentración de partículas inactivas
N_1	Concentración de partículas activas (conteniendo un radical)
N_{av}	Número de Avogadro
N_c	Número promedio de cadenas poliméricas por partícula
N_d	Concentración de gotas de microemulsión
P	Concentración total de radicales en la fase acuosa
P_c	Concentración de radicales de tamaño crítico para precipitación en la fase acuosa
P_i	Concentración de radicales de tamaño i en la fase acuosa
r	Radio de partícula
R_p	Velocidad de reacción
R_{\bullet}	Concentración de radicales primarios (generados por el iniciador)
R_c	Velocidad de coagulación
S	Concentración de surfactante
t	Tiempo de reacción
T	Temperatura
V	Volumen ocupado por la cadena de surfactante

V_p	Volumen de polímero formado
V_{part}	Volumen promedio de las partículas
Z_{AB}	Frecuencia de nuevos choques,
x	Fracción de monómero convertido en polímero
ϕ	Fracción en volumen de polímero en la partícula
ρ_m	Velocidad de absorción de radicales por las partículas
ψ	Velocidad total de generación de partículas activas
ψ_0	Velocidad de generación de partículas inactivas por nucleación homogénea
ψ_H	Velocidad de generación de partículas por nucleación homogénea
ψ_m	Velocidad de generación de partículas por nucleación micelar
χ	Parámetro de interacción de Flory-Huggins
ρ	Densidad molar del polímero
γ	Tensión interfacial entre las partículas y la fase acuosa

APENDICE B

B.1 NUMERO DE COLISIONES.

Para calcular el número de colisiones que ocurren entre elementos de la especie A con elementos de la especie B, se puede utilizar el siguiente procedimiento (Benson, 1960): si una partícula esférica A sin carga se introduce repentinamente en una solución que consiste de partículas esféricas B sin carga, la partícula A chocará con una partícula B debido al proceso de difusión mutua. Inicialmente la distribución de partículas B alrededor de una partícula de A es aleatoria y consiste de partículas de B que no se han encontrado antes con la partícula A. A medida que el tiempo pasa, la partícula A se rodea de un gradiente cuasi-estacionario de partículas B con las cuales ya se ha encontrado una o más veces y de un gradiente de partículas de B que no se ha encontrado antes. Si se supone que los gradientes tienen simetría esférica alrededor de la partícula A, el flujo de nuevas partículas B a través de cualquier superficie esférica, S , de radio r y centrada en la partícula A, es constante en el estado estacionario y está dada por la primera ley de Fick:

$$D_{AB} S \left(\frac{\partial N_B}{\partial r} \right)_S = 4 \pi r^2 D_{AB} \left(\frac{\partial N_B}{\partial r} \right)_S = \text{cte} \quad (\text{B-1})$$

donde D_{AB} es la difusividad de A en el medio, N_B es la concentración de partículas B y r_{AB} es la distancia a la cual las dos partículas se tocan.

Smoluchowsky (1917) resolvió esta ecuación con la consideración de que $N_B = N_{B0}$ a $r = \infty$ y $N_B = 0$ a $r = r_{AB}$. La

solución que da la frecuencia de nuevos choques, Z_{AB} , entre A y B es:

$$Z_{AB} = 4 \pi r_{AB} D_{AB} \quad (B-2)$$

De la teoría de Smoluchowsky, Muller (Feeney et al., 1984) propuso la siguiente ecuación para predecir la velocidad de coagulación entre partículas (R_C):

$$R_C = \frac{3}{4} \frac{k_B T}{\eta W_{ij}} \frac{\left(1 + \frac{r_i}{r_j}\right)^2}{4 \frac{r_i}{r_j}} N_A N_B = \frac{Z_{AB}}{W_{ij}} \quad (B-3)$$

donde T es la temperatura absoluta, k_B es la constante de Boltzmann, r_i es el radio de la partícula i, η es la viscosidad del medio, N_i es la concentración de partículas tipo i, y W_{ij} es la relación de estabilidad cuya recíproca denota la proporción de choques que producen coalescencia.

En la tabla B-1 se muestran las concentraciones típicas encontradas en polimerización en microemulsión y los tamaños de cada una de las especies que interesa conocer el número de sus choques

Especie	radio nm	partículas moléculas/mL
gotas de microemulsión	2	2×10^{18}
monómero disuelto en el agua	0.2	1×10^{18}
partículas de microlátex	16	3×10^{15} (X) $0 < X < 1^*$
radicales en la fase acuosa	0.3	1×10^{12}

*X = grado de conversión

Tabla B-1. Concentraciones y tamaños típicos encontrados en polimerización en microemulsión.

Para hacer el cálculo del número de choques entre las especies de interés se utilizó la ecuación B-3 considerando que el factor W_{ij} es igual a la unidad. Los resultados se muestran en la tabla B-2.

	Choques/mL s
radical polimérico - gotas de microemulsión	3.7×10^{29}
radical polimérico - partícula	3.4×10^{26}
radical polimérico - radical	8.4×10^{22}
radical polimérico- monómero	1.7×10^{29}

Tabla B-2 Frecuencia de Choques entre diferentes especies.



ON THE MODELING OF MICROEMULSION POLYMERIZATION

E. MENDIZÁBAL,¹ J. FLORES,¹ J. E. PUIG*,² F. LÓPEZ-SERRANO³
 and J. ALVAREZ¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jal. 44430, Mexico,
²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Lerma, Edo. de México 52000, Mexico and
³Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F. 09340

(Received 21 November 1996, accepted in final form 18 February 1997)

Abstract—Microemulsion and emulsion polymerization have many similarities but also important differences in reaction kinetics. The large amount of surfactant required in microemulsion polymerization causes a peculiar kinetic behavior (i.e. only two reaction rate periods, continuous generation of particles through the entire reaction and the production of nanoparticles with a narrow particle size distribution), which needs to be understood. These key distinctive features of microemulsion polymerization are explained in terms of the existing framework for the modeling of emulsion polymerization. To reproduce experimental data on microemulsion polymerization of styrene, the model predicts a large desorption rate and the occurrence of both homogeneous and micellar nucleation mechanisms to account for the continuous nucleation of particles. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved

INTRODUCTION

Emulsion polymerization is an important industrial process for producing high-molecular weight colloidal polymer particles dispersed in an aqueous (or organic) medium [1–3]. An alternative process using a homogeneous medium is microemulsion polymerization. In this process, latex containing tiny particles (< 50 nm), each composed of a few macromolecules of high molecular weight (> 10⁶ dalton), can be produced in a routine fashion [4–6]. The potential for medical, biological and industrial applications of microemulsion-made colloidal polymers are enormous [1].

In emulsion and microemulsion polymerization, reactions take place in a large number of isolated loci dispersed in a continuous external phase, i.e. so-called "compartmentalized polymerization" [1]. However, in spite of the similarities between emulsion and microemulsion polymerization, there are, in fact, outstanding differences caused by the larger amount of surfactant typically required in the latter process. In emulsion polymerization there are three reaction rate stages (initiation, propagation and termination) [3]. In microemulsion polymerization only two reaction rate stages are commonly detected: first, the polymerization rate increases rapidly with reaction time and then it decreases steadily [8–12]. Other important differences are that in microemulsion polymerization both particle size and average molecular weight remain fairly constant throughout the reaction, and that the number of polymer chains per latex particle is unusually low (< 5) [10, 13] compared with emulsion polymerization, where

typically the average number of chains per particle is quite large (> 100) [14].

Models for emulsion polymerization have been proposed since the late 1940s [15]. Since then more sophisticated approaches have appeared [16–20]. By contrast, only one paper on the kinetic modeling of microemulsion polymerization has been forwarded [10]. This model developed for four-component microemulsions (water, surfactant, cosurfactant and styrene), assumed that nucleation occurs in the microemulsion droplets. Moreover, a continuous generation of particles throughout the reaction was suggested because of the unusually low number of polymer chains per particle in the final latex. To include the continuous generation of particles, Guo *et al.* [10] proposed that when noninitiated microemulsion droplets—which serve as monomer reservoir—vanish (at around 4% of conversion), mixed micelles of surfactant and alcohol with empty cores and a small amount of monomer at the interface form and become the loci for further micellar nucleation. The number density of these mixed micelles is high (and similar to that of the initial number of microemulsion droplets) and they persist throughout the reaction. They also reported a high desorption rate and a smaller rate constant for radical capture by the microemulsion droplets (or mixed micelles), compared to that by the polymer particles. The model of Guo *et al.* [10] agrees well with their experimental data at low conversions but it overestimates the number density of particles and the reaction rate at high conversions.

In this work, we present a model that describes the time evolution of conversion, average molecular weight, particle size, number density of particles and average number of polymer chains per particle. Since

* To whom all correspondence should be addressed.

the physical phenomena governing emulsion and microemulsion polymerization appear to be quite similar, the existing framework for modeling emulsion polymerization is used here as a basis for the modeling of microemulsion polymerization. In the model, homogeneous nucleation is included because the large amount of surfactant present in microemulsion polymerization makes possible the stabilization of precipitating oligomers even for water-insoluble monomers such as styrene. The model is compared with experimental data for the polymerization at 60° of styrene in three-component microemulsions prepared with dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and initiated with the water-soluble initiator V-50 [12, 13, 21].

THE MODEL

The following assumptions are made: (1) the small-sized polymer particles contain at most one growing radical at any time; (2) monomer in the particles is in equilibrium with monomer in the aqueous phase and in the microemulsion droplets because monomer diffusion into the particles is not a limiting process; (3) initial microemulsion droplet size distribution is monodisperse; (4) particles can be generated by micellar or by homogeneous nucleation; (5) pseudo-steady state approximation for radical population in the aqueous phase is assumed; (6) all existing particles are spherical; and (7) noninitiated microemulsion droplets and nonreacting particles act as a monomer reservoir.

KINETIC SCHEME

Aqueous phase

In the aqueous phase the following reactions can occur.

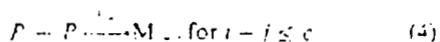
Initiation:



Propagation:



Termination:



The following events can also occur

Radical desorption from particles:



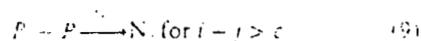
Radical capture by microemulsion droplets:



Radical capture by particles:



Generation of inactive particles:



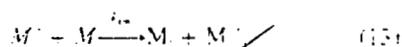
Generation of active particles:



In the above, M is the monomer concentration in the aqueous phase; R^{\cdot} is the concentration of primary radicals; k_i is the initiator decomposition rate constant; I is the concentration of initiator; P_i is the concentration of radicals of size i in the aqueous phase and P is the concentration of radicals of critical size for precipitation; N_i , N and N_i are the concentrations of microemulsion droplets, inactive particles and growing particles, respectively; k_i , k_{i_1} and k_{i_2} are the initiation, propagation and termination rate constants in the aqueous phase, respectively; k_{c_1} and k_{c_2} are the rate constants for radical capture by microemulsion droplets and by particles, respectively; and k_d is the desorption rate constant of monomeric radicals from particles.

Microlatex particles

The main loci for reaction are the particles, where the following events can occur:



where M is the monomer concentration in the particles, M_i^{\cdot} is the concentration of radicals of size i in the particles and M_i is the concentration of dead polymer of size i ; k_p , k_t and k_{tm} are the rate constants for propagation, termination and chain transfer to monomer, respectively.

PARTICLE GENERATION

Micellar nucleation

In this work micellar nucleation is the event in which a radical from the aqueous phase enters a microemulsion droplet to generate a growing particle. The rate of micellar nucleation ν_w is given by:

$$\nu_w = \rho_w N_i = k_{i_1} P N \quad (14)$$

where ρ_w is the micellar absorption rate and $P = \sum_{i=1}^c P_i$.

Homogeneous nucleation

Here homogeneous nucleation is the event in which a primary radical reacts with enough monomer in the aqueous phase to produce an oligomeric radical of size larger than the critical size for precipitation (P_{i_c}). When this oligomeric radical precipitates, it can adsorb surfactant and monomer to form a new growing particle. The rate of particle generation by homogeneous nucleation (ν_h) is given by:

$$\nu_h = k_i P M \quad (15)$$

When two radicals in the aqueous phase mutually terminate each other to produce a polymer particle

which can adsorb more surfactant and monomer. The generation rate of inactive particles is:

$$\psi_0 = k_d \sum P_i \sum P_j / \quad (16)$$

MATERIAL BALANCES

Surfactant

At the beginning of the reaction, the stabilization of the particles being generated is accomplished by adsorption of surfactant from the microemulsion droplets. Because the microemulsion droplets are smaller and their number is much larger than those of the latex particles produced during the reaction, there is always excess surfactant in microemulsion polymerization. For this reason it is not necessary to carry out the surfactant mass balance throughout the reaction. By contrast, the amount of surfactant in emulsion polymerization is barely enough to stabilize the particles produced so a material balance for this species is required [3].

Initiator

The rate of primary radical generation by thermal decomposition of the initiator is

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_d I \quad (17)$$

where f is the initiator efficiency.

Aqueous phase radicals

The material balance for radicals of size 1 in the aqueous phase is:

$$\frac{dP_1}{dt} = 2fk_d I + \frac{k_d N_1}{N_m} - \frac{k_{cm} N_0 + k_{tr} N}{N_m} P_1 - k_{p1} M_1 P_1 - 2k_{t1} P_1 P_1 / \quad (18)$$

The first term in the right-hand side of (18) represents the generation of primary radicals given by (17); the second one is the desorption of monomeric radicals from active particles; the third term accounts for radical disappearance by capture by micelles and by particles— N is the total number of particles ($N = N_0 + N_1$); the fourth and fifth terms indicate the radical disappearance by propagation to produce a radical of size 2 and by termination with another radical, respectively.

Population balances for radicals of size i for $2 \leq i \leq c$, are given by:

$$\frac{dP_i}{dt} = k_{p,i-1} M_i P_{i-1} - \frac{k_{cm} N_0 + k_{tr} N}{N_m} P_i - k_{p,i} M_i P_i - 2k_{t,i} P_i P_i / \quad (19)$$

The terms on the right-hand side of equation (19) represent, respectively, the generation of oligomers of size i by propagation, capture of radicals of size i by micelles and by particles, and disappearance of radicals of size i by propagation and by termination with other radicals.

In this scheme a fast reaction mechanism (radical generation and particle growth) and a slow

mechanism (progress of reaction) coexist. Since the characteristic lifetime of the radicals is much faster than the reaction time, the assumption of pseudo-steady state for the radical population is valid and hence the differential equations given by (18) and (19) can be reduced to c simultaneous algebraic equations which can be solved for P_i ($i = 1, 2, \dots, c$).

Particles

The overall generation rate of reactive particles ψ is given by the sum of micellar and homogeneous nucleations

$$\psi = \psi_0 + \psi_m / \quad (20)$$

Two types of particles coexist in microemulsion polymerization: active particles (N_1), which have a growing radical, and inactive particles (N_0), which only contain dead polymer chains and monomer. The population balances for these species are:

$$\frac{dN_0}{dt} = -k_{cm} P N_0 + (k_d + k_{cm} P) N_1 + \psi_0 \quad (21)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = k_{cm} P (N_0 - N_1) - k_d N_1 + \psi_m / \quad (22)$$

The reaction rate is given by

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p M N_1 + k_{tr} M_1 P}{M_0 N_m} / \quad (23)$$

where x is the extent of reaction and M_1 is the ~~molecular weight of the monomer~~.

INITIAL MONOMER CONCENTRATION Monomer

When a radical enters a microemulsion droplet or a particle, monomer is consumed rapidly by reaction. Hence, monomer from uninitiated microemulsion droplets or from inactive particles diffuses through the aqueous phase to the growing particles to maintain the thermodynamic equilibrium.

As long as uninitiated microemulsion droplets exist, monomer concentration in the aqueous phase is constant and equal to its water solubility. In this case, the concentration of monomer in the reacting particles is also constant and can be calculated by equating the chemical potential of the monomer in the aqueous phase with that of the monomer in the particle. The latter can be obtained with the Flory-Huggins lattice theory of polymer solutions [22] and the interfacial energy term suggested by Ugestald *et al.* [23]. The resulting equation is:

$$\phi - \ln(\phi) - \phi^2 + \chi\phi^2 - \ln\left(\frac{M}{M^*}\right) + \frac{\gamma}{RMT} / \quad (24)$$

where ϕ is the volume fraction of polymer in the particle, χ is the Flory-Huggins interaction parameter, γ is the interfacial tension between particle and aqueous phase, ρ is the monomer molar density, R is the ideal gas constant, r is the particle radius, M^* is the monomer concentration in water at saturation and T is the absolute temperature.

When there are no remaining microemulsion droplets, the concentration of monomer in the aqueous phase diminishes as the reaction proceeds. This concentration can be calculated by solving the

thermodynamic equilibrium and the material balances. The monomer balance is given by:

$$M_t = M_0(1-x) - M_p - M_c \quad (25)$$

where M_t is the total monomer content in the microemulsion droplets at any time and M_0 is the initial monomer concentration.

Microemulsion droplets

Before the reaction, monomer is located mainly inside the microemulsion droplets. Once the reaction begins some of the generated free radicals are captured by the droplets to produce growing particles. Hence, the rate of disappearance of the droplets by capture of radicals is given by

$$\frac{dN_d}{dt} = -\rho_r N_d \quad \text{for } M_t > 0 \quad (26)$$

However, at the same time that some microemulsion droplets become particles by capturing a radical, others are being depleted of monomer to maintain the reaction in the reacting particles. Hence (26) is valid up to conversions where N_d becomes zero by either of the two mechanisms mentioned above.

Average particle volume

The average volume of polymer particles ($V_{p,av}$) can be determined by:

$$V_{p,av} = \frac{V_p}{N_p} \quad (27)$$

where V_p is the total volume of polymer formed.

Number of polymer chains

The generation rate of polymer chains is given by:

$$\frac{dN_p}{dt} = k_{tr} P N_p + (k_{in} M - k_d) N_p + \psi + \psi_c \quad (28)$$

The average number of polymer chains per particle at any reaction time can be obtained by solving (28) for N_p and then dividing by the total number of particles, N .

Average molecular weight

The number-average molecular weight, \bar{M}_n , can be calculated by dividing the second moment of the polymer chain distribution (amount of converted monomer) ~~and~~ the first moment (number of polymer chains): *by*

$$\bar{M}_n = \frac{M_p \times N_p}{N_p \bar{M}_n} \quad (29)$$

RESULTS AND DISCUSSION

The simulations performed here differ only in terms of the type of nucleation mechanism. In the first simulation it is assumed that particles are generated by noncontinuous micellar nucleation, which is considered to be the dominant nucleation mechanism in emulsion polymerization of styrene [14]. Here it is assumed that all the monomer from noninitiated microemulsion droplets is transferred to the active particles to maintain the equilibrium, and that the droplets disappear early in the reaction. After this stage, no further generation of particles occurs. In the

second simulation, a continuous micellar nucleation is employed. Here, even though microemulsion droplets disappear early in the reaction, the excess surfactant can form micelles which can solubilize monomer and which can be the loci for further nucleation. In the third simulation, only homogeneous nucleation is considered. In the last one, a combination of noncontinuous micellar nucleation and homogeneous nucleation is used. Here, micellar nucleation dominates early in the reaction but when the microemulsion droplets vanish, homogeneous nucleation takes over and the particles, after reaching the critical size, precipitate and adsorb surfactant to become the loci for further polymerization.

The kinetic and physicochemical parameters required for the simulations were taken from the literature (Table 1) except for k_{in} and k_t for micellar nucleation or k_{in} for homogeneous nucleation. These three parameters were used as adjustable parameters to obtain the best fit of the experimental data. The reason for this choice is that there are no good models to predict accurately rate constants for radical capture. In fact, values for rate constants for radical capture by micelles and by particles estimated from collisional-entry, diffusive-entry or colloidal-entry models differ substantially from the experimental ones [10, 24].

Before comparing the predictions of the model with experimental data, the importance of the kinetic and of the physicochemical parameters were examined by a sensitivity analysis. Figure 1 depicts the effect of the decomposition rate constant, k_d , on the kinetics of polymerization. Both reaction rate and conversion increases as k_d increases because the flux of free radicals is augmented; this enhances the probability of particle nucleation and of radical capture by particles, which results in faster reaction rates. Plots of reaction rate versus conversion exhibit only two rate intervals, which are characteristic of microemulsion polymerization [6, 10]; however, the maximum in reaction rate ($R_{p,max}$) occurs at the same conversion regardless of the value of k_d (inset in Fig. 1).

Figure 2 shows reaction rate versus conversion as a function of ϕ . This figure shows that increasing the value of ϕ from 0.1 to 0.3 shifts the conversion for $R_{p,max}$ to higher values. In fact, the volume fraction of monomer in the particles, $(1-\phi)$, is the *only* parameter that changes the conversion where $R_{p,max}$ occurs. This is an important result because it implies that the conversion at which $R_{p,max}$ occurs in microemulsion polymerization can be modified only by changing the volume fraction of monomer within the particles, for instance, by adding alcohol cosurfactants that alter the monomer partitioning in

Table 1. Values of kinetic and physicochemical parameters used in the simulations

Parameter	Value	Reference
k_p	1×10^4	22
k_t	210 L/mol·sec	22
Critical size	5	2
ϕ	0.45	18
M^*	3.27×10^{-3} mol/L	10
k_c	5.7×10^{-4} L/mol·sec	24

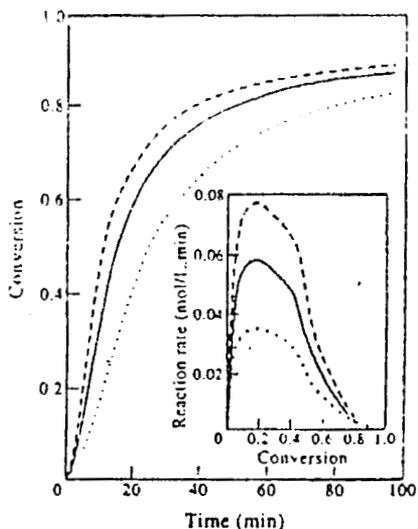


Fig. 1. Conversion as a function of time for different values of k_t : (····) $1 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; (—) $3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; (---) $6 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Inset: polymerization rate as a function of conversion for data shown in the figure.

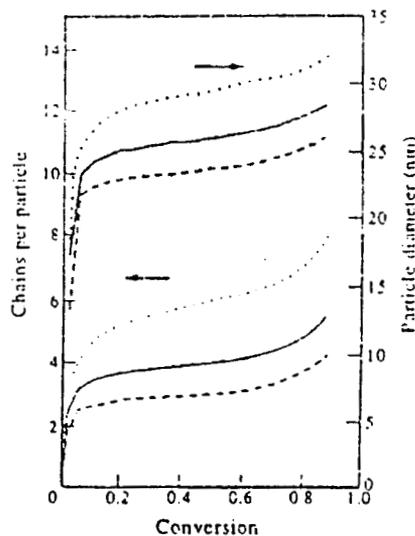


Fig. 3. Particle size and average number of polymer chains per particle as a function of conversion for different values of k_d : (····) $0.15 k_p M$; (—) $0.25 k_p M$; (---) $0.35 k_p M$.

the system. The variation of ϕ , on the other hand, has only a minor effect on other kinetic parameters such as final average particle size and molecular weight.

By the same analysis, it was found that increasing the desorption rate constant (k_d) leads to smaller particle size and smaller average number of polymer chains per particle (Fig. 3). The explanation is that the radicals that are produced within the particles, mainly by chain transfer to monomer [6, 13] have a larger probability for leaving the particles as k_d increases, which should result in a smaller probability of particle growth and of growth of new polymer chains within a particle.

Two important parameters in microemulsion (and emulsion) polymerization are the rate constant for radical capture by microemulsion droplets (or micelles), $k_{t,m}$, and by particles, $k_{t,p}$ [3, 10]. In the nucleation stage most of the radicals are either captured by microemulsion droplets (because their large number) or react with monomer molecules in the aqueous phase and grow up to a critical size to become particles. In this stage few radicals are captured by the particles; hence, changing $k_{t,p}$ affects reaction rate, particle size and average number of chains per particle mainly after the disappearance of microemulsion droplets (Fig. 4). When the

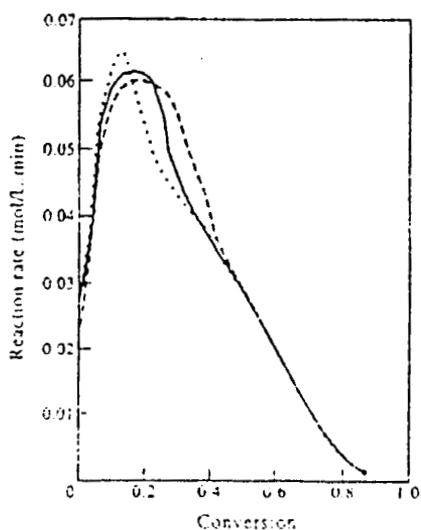


Fig. 2. Polymerization reaction rate as a function of conversion for different values of ϕ : (····) 0.1; (—) 0.2; (---) 0.3.

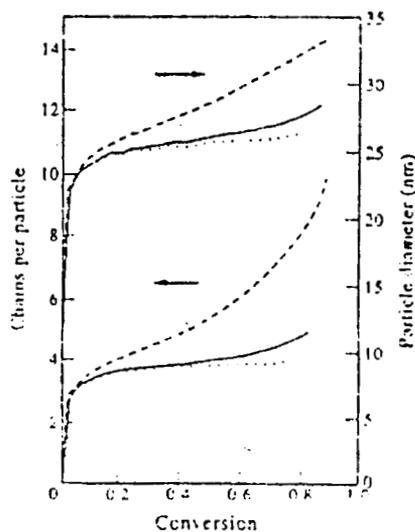


Fig. 4. Particle size and average number of polymer chains per particle as a function of conversion for different values of k_t : (····) $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$; (—) $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$; (---) $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$.

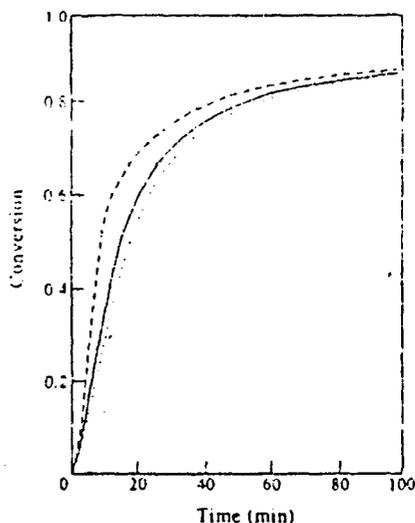


Fig. 5. Conversion as a function of time for different values of k_m : (---) 1×10^3 cm³/mol. sec; (—) 1×10^4 cm³/mol. sec; (-·-) 1×10^5 cm³/mol. sec.

microemulsion droplets have disappeared, increasing k_m raises the probability for radical capture by particles relative to homogeneous nucleation, yielding, as a result, a smaller number of particles and slower reaction rates. Also, and because the polymer molecules have to be distributed among less particles, there should be more polymer chains per particle (Fig. 4). In emulsion and microemulsion polymerization, molecular weight is mainly controlled by chain transfer to monomer [3, 6, 13]. For this reason, polymer size is only a weak function of k_m . Hence, when k_m increases, the number of polymer chains per particle increases but the molecular weight remains about the same, which results in bigger particles (Fig. 4).

Increasing k_m causes micellar nucleation to become the predominant nucleation mechanism. Higher values of k_m/k_p indicate that more radicals enter microemulsion droplets and less radicals penetrate the existing particles. For this reason, more particles are formed, yielding faster reaction rates (Fig. 5).

Figure 6 shows that increasing k_m results in faster reaction rates. The explanation is that the growing radicals in the water phase can reach their critical size and precipitate to form a particle in the aqueous phase before being captured by the particles. This causes an increase in the number of particles which results in faster reaction rates. Also, the number average of polymer chains per particle decreases upon increasing k_m because the polymer molecules are distributed among more particles.

Regardless of the type of nucleation mechanism assumed, all the simulations overpredict the experimental reaction rate at high conversions. The rate of polymerization can slow down as a result of particle flocculation, which reduces the number of particles, or by a reduction of the propagation rate within the reacting particles caused by a decrease in the mobility of monomer within the particles (anti-gel effect).

The low number of polymer chains per particle and the relatively narrow particle size distribution reported in microemulsion polymerization suggest that flocculation is highly unlikely [12, 13]. Furthermore, it is expected that flocculation should be more important at conversions between 30 to 60% where the particles are stickier than at higher conversions.

The propagation rate constant can decrease at high conversions because of the large increase in viscosity within the particles [25]. Several models have been proposed to account for the reduction of propagation and termination rates at high conversions caused by a decrease in the mobility of monomer molecules as the viscosity increases. The increase in viscosity within the reacting particles with conversion depends on reaction temperature, on initiator type and concentration, and on monomer type and concentration [26–29]. Termination reactions in microemulsion polymerization are mainly by chain transfer to monomer, so it is not necessary to account for the decrease in the mutual termination rate of radicals [11, 13, 30]. To take into account the reduction in propagation rate at high conversions, a simple model was used here [29, 31]:

$$k_p = k_{p0} \exp\left(-\frac{c_p x}{1-x}\right) \quad (30)$$

where k_{p0} is the propagation rate constant at low conversions and c_p is a constant parameter. A value of 0.40 was used here for c_p .

Figure 7 compares the experimental and the predicted curves of conversion versus time. The continuous-micellar nucleation model agrees with data at low conversions but overpredicts the experimental curve at high conversions. The overprediction at high conversions with this mechanism can be accounted for by the large number of particles that are predicted (Fig. 9) and by the fact that

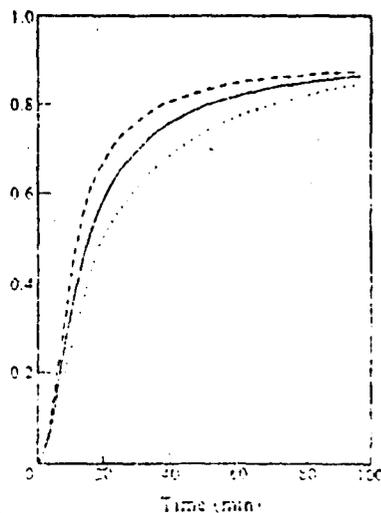


Fig. 6. Conversion as a function of time for different values of k_m : (---) 1×10^3 cm³/mol. sec; (—) 1×10^4 cm³/mol. sec; (-·-) 1×10^5 cm³/mol. sec.

Modeling of microemulsion polymerization

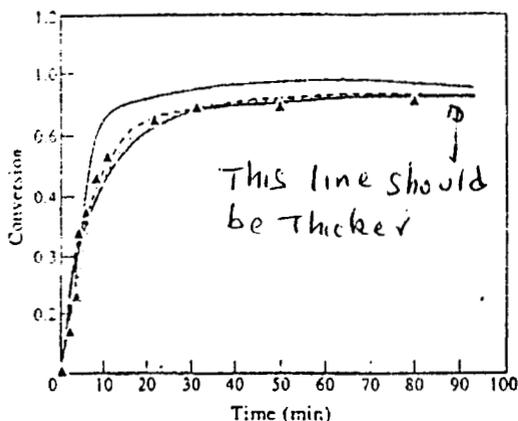


Fig. 7. Comparison of the experimental conversion curve (▲) with predictions of the different simulations for the polymerization of styrene in three-component microemulsions initiated with V-50: (---) homogeneous; (—) micellar continuous; (—) micellar; (· · ·) homogeneous - micellar.

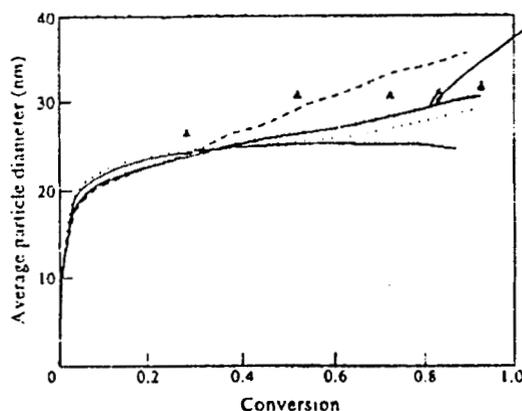


Fig. 8. Comparison of experimental average particle size as a function of time with predictions of the different simulations for the polymerization of styrene in three-component microemulsions initiated with V-50: (---) homogeneous + micellar; (—) micellar continuous; (· · ·) micellar; (—) homogeneous.

propagation rate is proportional to the number of reacting particles in this type of polymerization. Similar results were reported by Guo *et al.* [10]. The other three simulations reproduce the whole experimental curve quite well.

An important result of the simulations is that the best fitting value of the rate constant for radical capture by particles, k_{pc} , is, in all cases, much larger than that by microemulsion droplets, k_{im} (Table 2). Guo *et al.* [10] also reported that k_{pc} ($4 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}$) is much larger than k_{im} ($5.5 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}$) and suggested that the lower value of k_{im} is due to the high ζ -potential of the condensed interfacial layer of the droplets' surface which may hinder radical entry. Another factor that can account for the differences in rate constants for radical capture is that the microemulsion droplets are almost an order of magnitude smaller than the reacting polymer particles [13, 21].

Figure 8 shows the particle size measured by quasi-elastic light scattering (QLS) and the predicted values as a function of conversion. The experimental particle size remains fairly constant although data are limited to conversions higher than 20% because latex samples at low conversions contain large amounts of emulsified monomer and, upon dilution with water to examine them by QLS, they become unstable and the particles agglomerate. Also, and as a consequence of the dilution of the sample for QLS measurements, the monomer molecules diffuse out of the particles into the aqueous phase for thermodynamic reasons, and so the particle sizes reported by this technique and those shown in Fig. 8 correspond to polymer particles

depleted of monomer. Incidentally, transmission electron microscopy (TEM), which is the other reliable technique used to measure particle size, also gives the diameter of monomer-free particles, since the residual monomer is eliminated from the particle by the methods of preparation and of observation of the sample.

The predicted evolution of particle size is quite similar at low conversions regardless of the type of nucleation mechanism assumed (Fig. 8). Particles grow rapidly at early stages of reaction and then more slowly, except with the noncontinuous micellar mechanism, in which continuous growth and an average particle size larger than the experimental values are observed. The reason is that in the noncontinuous micellar mechanism, no more particles are generated after the microemulsion droplets disappear (at conversions of 20–25%) and, hence, the amount of monomer available per particle is larger after this conversion (compared with the other three mechanisms which involve continuous generation of particles throughout the reaction), resulting in larger particles. Of the other three mechanisms, the combined micellar and homogeneous mechanism predicts the final particle size better.

The number density of particles as a function of conversion is shown in Fig. 9. The experimental number density of particles was estimated from the conversion and the \bar{x} -average particle size (measured by QLS) with the assumption that particles are monodisperse. Due to difficulties in measuring particle size at low conversions, as detailed above, experimental data is limited to conversions higher than 20%. Since at the beginning of the reaction there

Table 2. Best fitting values of the adjustable parameters.

Parameter (cm ³ /mol·sec)	Homogeneous	Noncontinuous micellar	Micellar homogeneous	Micellar continuous
k_{pc}	0	25×10^6	15×10^6	25×10^6
k_{im}	2×10^5	1×10^5	2×10^5	1×10^5
k_{tm}	170 s^{-1}	k	90 s^{-1}	k

are no polymer particles, one can infer from the data that the number density of particles must increase rapidly at early stages of the reaction and then more slowly for conversions larger than 20-25%. The nonhomogeneous and the combined (noncontinuous micellar and homogeneous) nucleation mechanisms predict quite well the experimental evolution of the number density of particles. With these two mechanisms, the number density of particles increases monotonically with reaction time because both involve a continuous generation of particles. With the continuous micellar mechanism an increasing number density of particles with time is observed during the whole reaction; it predicts well the number density of particles at low conversions but it largely overestimates values at moderate and high conversions. The noncontinuous micellar simulation, in turn, underestimates the number density of particles at high conversions because of the assumption that no further particles can be generated after the microemulsion droplets are gone. Notice that with this mechanism, no more particles are produced after conversions of around 20-25%, where the microemulsion droplets vanish by monomer depletion.

Figure 10 shows experimental and predicted average molecular weights as a function of conversion. Experimental and predicted molecular weights remain fairly constant with reaction time because chain transfer to monomer is the controlling mechanism for termination, as reported for several monomers [11, 13, 30]. The slightly smaller average molecular weight predicted by the noncontinuous micellar and the continuous micellar mechanisms is due to the higher entry rate of radicals into the particles (Table 2) which can cause termination of chain growth by combination before chain transfer to monomer occurs.

Figure 11 depicts the experimental and the predicted values of the average number of polymer chains per particle as a function of conversion. As mentioned above, microemulsion polymerization is

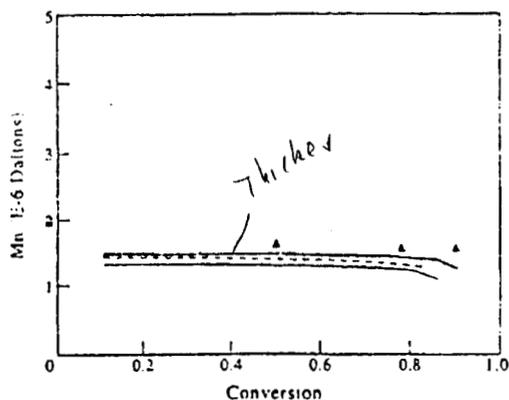


Fig. 10. Comparison of experimental number-average molecular weight as a function of time with predictions of the simulations for the polymerization of styrene in three-component microemulsions initiated with V-50 (.....) homogeneous; (-·-) micellar continuous; (—) micellar; (---) homogeneous + micellar.

characterized by the small number of polymer chains per particle. Although data are missing at low conversions for the reasons expressed above, the experimental number of polymer chains per particle is low (ca. 5) throughout the reaction. This can be explained by the smaller rate of radical entry in the particles compared to micellar and homogeneous nucleation rates, and the relatively high desorption rate ($0.25 k_{tr} M$) of monomeric radicals produced by chain transfer to monomer. Since the entry of a second radical is a nonfrequent event, average particle size remains fairly constant throughout the reaction because chain transfer to monomer is the controlling mechanism for termination. By contrast, in emulsion polymerization of styrene, the radical desorption rate is very small, so the radicals formed by chain transfer to monomer remain within the particles where they can initiate new polymer chains.

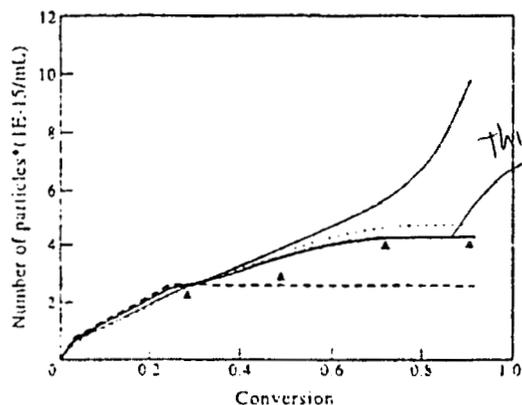


Fig. 9. Comparison of experimental number density of particles as a function of time with predictions of the different simulations for the polymerization of styrene in three-component microemulsions initiated with V-50: (.....) homogeneous; (-·-) micellar continuous; (—) micellar; (---) homogeneous + micellar.

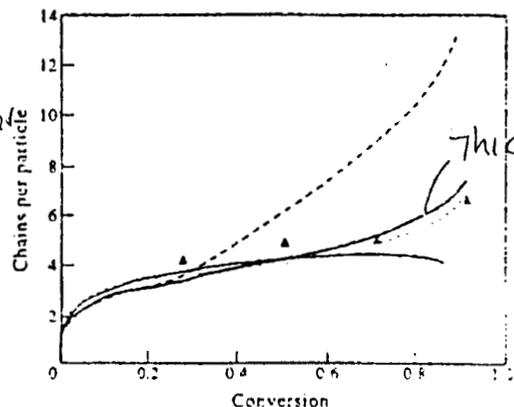


Fig. 11. Comparison of experimental average number of polymer chains per particle as a function of time with predictions of the simulations for the polymerization of styrene in three-component microemulsions initiated with V-50: (.....) homogeneous; (-·-) micellar continuous; (—) micellar; (---) homogeneous + micellar.

As a result, the average number of polymer chains per particle is much larger.

The simulations show a rapid (almost instantaneous) increase in the number of polymer chains per particle at the beginning of the reaction (Fig. 11). Then, the number of polymer chains per particle remains fairly constant with all the simulations, except with the noncontinuous micellar mechanism which predicts an increasingly larger number of polymer chains per particle as the reaction proceeds because of the assumption that no new particles are generated after the microemulsion droplets have disappeared (around 20% conversion). Hence, the radicals can only enter the existing particles, causing an increase in the number of polymer chains per particle. The homogeneous nucleation and the combined nucleation mechanisms give values similar to the experimental ones, whereas the continuous micellar simulation underestimates the experimental number of polymer chains per particle.

The average number of radicals per particle (\bar{n}) was also estimated. Here it was found with all the simulations that \bar{n} is less than 0.5 from the beginning of the reaction and that it decreases with conversion to reach values around 0.2. In contrast, in emulsion polymerization of styrene, the documented value of \bar{n} is around 0.5, which corresponds to Smith-Ewart Case II [1]. Guo *et al.* [10] also reported low values of \bar{n} for the polymerization of styrene in four-component microemulsions.

CONCLUSIONS

The results presented here indicate that a combination of micellar and homogeneous nucleation mechanisms, to take into account the continuous nucleation of particles, reproduces better the experimental data for the microemulsion polymerization of styrene. The stabilization of homogeneously nucleated particles is possible because of the large amount of surfactant present in microemulsion polymerization. This is unlikely to occur in the emulsion polymerization of water-insoluble monomers because most of the surfactant is engaged in micelles or in the stabilization of particles.

The relatively high radical desorption rate coupled with the smaller rate of radical entry into the particles compared to micellar and homogeneous nucleation rates, which results in a low average number of radicals per particle, and the occurrence of homogeneous nucleation are features that are encountered in emulsion polymerization only with more water-soluble monomers [14]. This indicates that the presence of the high amount of surfactant greatly changes the kinetic mechanism in microemulsion polymerization even for the polymerization of water-insoluble monomers.

With this model it is possible to study the relative importance of the different kinetic parameters on the polymerization reaction and the particle characteristics. However, more experimental work is needed to gain a better understanding of microemulsion polymerization. In particular, it is important to examine the kinetics of microemulsion polymerization of monomers with different water solubility and to perform dynamic experiments to discriminate

between the nucleation mechanisms as the reaction proceeds.

Acknowledgements—This work was supported by the European Community (grant no. CH1*-CT94-0123) and by CONACYT. Two of us (JACS and JF) acknowledge the partial support of COMEX.

REFERENCES

1. Blackley, D. C., *Emulsion Polymerization: Theory and Practice*. John Wiley, New York, 1975.
2. Force, C. G., in *Emulsion Polymerization*, ed. I. Piirma. Academic Press, New York, 1982.
3. Gilbert, R. G., *Emulsion Polymerization*. Academic Press, New York, 1995.
4. Dunn, A. S., in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, ed. G. C. Eastwood, A. Ledwith and P. Sigwalt. Pergamon Press, New York, 1985, p. 219.
5. Candau, F., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 9, ed. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges. John Wiley, New York, 1987, p. 718.
6. Puig, J. E., in *The Polymeric Materials Encyclopedia. Synthesis, Properties and Applications*, ed. J. C. Salamone, Vol. 6. CRC Press, Boca Raton, 1996, p. 4333.
7. Candau, F., in *Polymerization in Organized Media*, ed. C. Paleos. Gordon Breach, New York, 1992, p. 215.
8. Feng, L. and Ng, K. Y. S., *Macromolecules*, 1990, 23, 1048.
9. Full, A. P., Puig, J. E., Gron, L. U., Kaler, E. W., Minter, J. R., Mourey, T. H. and Texter, J., *Macromolecules*, 1992, 25, 5157.
10. Guo, J. S., Sudol, E. D., Vanderhoff, J. W. and El-Aasser, M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1992, 30, 691.
11. Rodriguez-Guadarrama, L. A., Mendizábal, E., Puig, J. E. and Kaler, E. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 48.
12. Puig, J. E., Pérez-Luna, V., Herrero-González, M., Macías, E. R., Rodríguez, B. E. and Kaler, E. W., *Colloid Polym. Sci.*, 1993, 271, 114.
13. Full, A. P., Kaler, E. W., Arellano, J. and Puig, J. E., *Macromolecules*, 1996, 29, 2764.
14. Piirma, I., *Emulsion Polymerization*. Academic Press, New York, 1982.
15. Smith, W. V. and Ewart, R. H., *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 592.
16. Fitch, R. M. and Tsai, C. H., in *Polymer Colloids*, ed. R. M. Fitch. Plenum Press, New York, 1971, p. 73.
17. Ugelstad, J. D. and Hansen, F. K., *Rubber Chem. Technol.*, 1976, 49, 314.
18. Merbidelli, M. G., Storti, G. and Carra, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 901.
19. Feeney, P. J., Napper, D. H. and Gilbert, R. G., *Macromolecules*, 1984, 17, 2520.
20. Fontenot, K. and Schork, F. J., *Polym. Reaction Eng.*, 1992:93, 1, 35.
21. Delgado-Córdova, S., M.S. Thesis. Universidad de Guadalajara, 1994.
22. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University, New York, 1953.
23. Ugelstad, J., Mork, P. C., Mfurakamba, H. R., Soieimany, E., Nordhus, I., Schmidt, R., Borge, A., Ellingsen, T., Aune, O. and Nustad, K., in *Science and Technology of Polymer Colloids*, Vol. 1, NATO Series, ed. G. W. Poehlein, R. H. Ottewill and J. W. Goodwin. Elsevier, New York, 1983, p. 51.
24. Penhoss, I. A., Gilbert, R. G. and Napper, D. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 2247.

25. Hayden, P. and Melville, H. W., *J. Polym. Sci.*, 1960, 43, 201.
26. Ross, R. T. and Laurance, R. L., *AIChE Symp. Ser.*, 1976, 160, 74.
27. Arai, K. and Saito, S., *J. Chem. Eng. Japan*, 1976, 9, 302.
28. Marter, F. L. and Hamielec, A. E., *ACS Symp. Ser.*, 1979, 104, 43.
29. Fabian, E. and Mol, Y., in *Proc. Am. Control Conf.*, San Francisco, CA, 1983, p. 146.
30. Escalante-Vázquez, J. I., Rodríguez-Guadarrama, L. A., Mendizábal, E., Puig, J. E., López, R. G. and Katime, I., *J. Appl. Polym. Sci.* (in press).
31. Mendizábal, E., Jasso, C. F. and Oropeza, A., *Rev. Plást. Mod. (Spain)*, 1989, 399, 391.
32. Brandrup, I. and Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1989.
33. Katime, I., *Química Física Molecular*, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1994.
34. Maxwell, I. A., Morrison, B. R., Nanper, D. H. and Gilbert, R. G., *Macromolecules*, 1991, 24, 1629.

ÉDITEURS :
J.-Y. CAVAILLE
M. GARCIA RAMIREZ
G. VIGIER

POLYMÈRES :
*DE LA POLYMÉRISATION
AUX PROPRIÉTÉS*

POLÍMEROS :
*DE LA POLIMERIZACIÓN
A LAS PROPIEDADES*

POLYMERS:
*FROM POLYMERIZATION
TO PROPERTIES*

PREMIER COLLOQUE FRANCO-MEXICAIN

GRENOBLE 1995

P
O
L
Y
T
E
C
H
N
I
C
A



v.
n
e
e
L
d
4
s,
e
d
s
:-
e
d
f
L
f
:

5.
MODELADO DE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN
EN MICROEMULSIÓN

J. FLORES¹, F. LÓPEZ-SERRANO¹, J. ALVAREZ², J.E. PUIG¹, I. KATIME³,
E. MENDIZÁBAL¹,

¹ Universidad de Guadalajara, Blvd. M. García Barragán, 1451, Jalisco, México C.P. 44-

² U.A.M. Iztapalapa, México D.F.

³ Depto. de química física, campus de Lejona, univ. del País Vasco, Bilbao, España.

EXTENDED ABSTRACT

Modelling of microemulsion polymerization

An alternative process to emulsion polymerization using a homogeneous media is microemulsion polymerization. With this process it is possible to obtain high reaction rates and high molecular weights (> 1'000,000 Daltons) and small particle size (< 50 nm). For these reasons this polymerization method has a high potential for use in medical, biological and industrial applications.

In this work we present a mathematical model for the microemulsion polymerization. This model can predict reaction kinetics, molecular weights of the polymer, number and size of particles and the number of chains per particle. The model takes in consideration the surface tension and monomer solubility on water.

In the model it was considered that polymerization in the aqueous is negligible, that the monomer in the latex particles is in equilibrium with the monomer in the aqueous phase and that no more of one radical can exist inside of a particle.

Particles can be generated by micellar and/or homogeneous nucleation.

Micellar nucleation rate is given by :

$$\psi_n = p_n N_{cc} \tag{1}$$

and the homogeneous nucleation by:

$$p_n = K_{cp} [R]_a \tag{2}$$

Absorption rate of radicals by particles is given by:

$$p_p = K_{cp} [R]_a \tag{3}$$

by a population balance for the different species we obtain:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\rho_p N_0 + (K_D - \nu_p) N_1$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \rho_p (N_0 - N_1) - k_p N_2 + \Psi$$

$$\frac{dN_{20}}{dt} = -\rho_p N_{20}$$

The rate of reaction will be given by:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p [M] \rho_p N_1}{N_{20} N_{AV}}$$

Discussion

Figure 2 shows only two intervals in the reaction rate. Higher initial rates are observed for micellar nucleation. Figure 3 shows that in the case of micellar nucleation, at rather low conversion no more particles can be generated, because the monomer swollen micelles disappear. However, if nucleation is homogeneous, new particles can be generated throughout all the reaction.

The model can reproduce the experimental data for reaction rate, particle size and molecular weights reported in the literature.

INTRODUCCIÓN.

Un proceso alternativo a la polimerización en emulsión con el cual se pueden obtener polímeros en un medio homogéneo pero con el beneficio de altas velocidades de reacción y elevados pesos moleculares (> 1'000,000 Daltons), es la polimerización en microemulsión. Este proceso permite obtener látex con tamaños de partícula muy pequeños (< 50 nm) y polímeros con estructuras y formas únicas. Esto hace que éste método de polimerización tenga un gran potencial de uso en aplicaciones industriales, médicas y biológicas, [1].

En contraste con la polimerización en emulsión, sólo se observan dos intervalos de velocidad de reacción. En el primer intervalo (nucleación), la velocidad de reacción aumenta hasta llegar a un valor máximo, para luego pasar al segundo intervalo donde la velocidad de reacción disminuye en forma continua. La etapa de velocidad constante, típica de la polimerización en emulsión, no se observa, dado que no existen gotas de monómero presentes en el sistema.

En la literatura sólo existe reportado un modelo para la polimerización en microemulsión [2], y se aplica a un sistema de cuatro componentes. En este trabajo se propone un modelo matemático para la polimerización en microemulsión de tres componentes, con el modelo se analiza el efecto del mecanismo de generación de partículas sobre los diferentes parámetros de reacción.

DESARROLLO DEL MODELO

En el modelo se consideró que no puede existir más de un radical dentro de una partícula, ya que el tamaño de dichas partículas es muy pequeño y al entrar un radical en una partícula que contenga ya otro radical, éste será destruido instantáneamente. En la polimerización en la fase acuosa se considera despreciable. Las micelas hinchadas que no forman partículas suministran el monómero a las partículas que

reaccionando. Además, se asume que en todo momento el monómero en las partículas de látex está en equilibrio con el monómero en la fase acuosa.

En la polimerización en microemulsión, las partículas pueden ser generadas por nucleación micelar, la cual consiste en la entrada de un radical que se encuentra en la fase acuosa a una micela hinchada con monómero. En este caso, la velocidad de nucleación micelar (Ψ_M) dependerá de la velocidad de absorción de radicales por las micelas (ρ_M) y del número total de micelas presentes en el sistema (N_{00}):

$$\Psi_M = \rho_M N_{00} \quad (8)$$

donde ρ_M está dado por

$$\rho_M = K_{CM} [R]_a \quad (9)$$

K_{CM} es la constante de captura de radicales por las micelas y $[R]_a$ es la concentración de radicales en la fase acuosa.

Las partículas también pueden ser generadas por nucleación homogénea, donde un radical reacciona con monómero que se encuentra disuelto en la fase acuosa hasta que se alcanza un tamaño tal que el oligómero ya no es soluble y precipita. Al precipitar absorbe surfactante y se forma una partícula. La velocidad de generación de partículas por nucleación homogénea (Ψ_H) está dada por

$$\Psi_H = K_H [M]_a \quad (10)$$

donde K_H es la constante de nucleación homogénea y $[M]_a$ la concentración de monómero en la fase acuosa.

La generación total de partículas (Ψ) está dado por la suma de (8) y (10)

$$\Psi = \rho_M N_{00} + K_H [M]_a \quad (11)$$

La velocidad con que una partícula absorbe un radical (ρ_p) está dada por:

$$\rho_p = K_{Cp} [R]_a \quad (12)$$

donde K_{Cp} es la constante de captura de radicales por las partículas.

Haciendo un balance de población para las diferentes especies se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\rho_p N_0 + (K_D - \rho_p) N_1 \quad (13)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho_p (N_0 - N_1) - K_D N_1 + \Psi \quad (14)$$

$$\frac{dN_{00}}{dt} = -\rho_M N_{00} \quad (15)$$

donde N_0 , N_1 son el número de partículas con 0 y 1 radical, K_D es la constante de desorción de radicales dentro de la partícula generados por transferencia de cadena.

El peso molecular promedio en número está dado por:

$$\bar{M}_n = \frac{M_c \cdot N_{Av}}{N_{ced}} \quad (16)$$

donde M_c es la cantidad total de monómero convertido, N_{Av} es el número de Avogadro y N_{cad} es el número de cadenas poliméricas generadas en la reacción.

La velocidad de reacción está dada por:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p [M]_p N_c}{M_0 N_{Av}} \quad (17)$$

donde k_p es la constante de propagación y M_0 es la concentración de monómero inicial.

El volumen promedio instantáneo de la partícula estará dado por:

$$V_{part} = \frac{V_{pol}}{(N_1 - N_0) + \Phi} \quad (18)$$

donde Φ es la fracción volumétrica del polímero dentro de la partícula y V_{pol} es el volumen de polímero formado.

RESULTADOS Y DISCUSION

Con este modelo, se estudió como el mecanismo de formación de partículas (homogéneo ó micelar) afecta varios parámetros de reacción. Para la simulación se utilizaron valores típicos reportados en la literatura para la polimerización de estireno en emulsión y microemulsión (Tabla 1).

En la figura 1 y 2 se presenta el efecto del tipo de nucleación sobre la conversión y la velocidad de reacción, respectivamente. En todos los casos se presentan sólo las 2 etapas típicas de velocidad de reacción en la polimerización en microemulsión. El máximo de velocidad de reacción se presenta aproximadamente a la misma conversión, independientemente del mecanismo de nucleación. Cuando la nucleación es micelar, la velocidad inicial de reacción es mucho mayor que cuando la nucleación es homogénea, ya que se forman más partículas a un tiempo dado. Sin embargo, cuando la nucleación es sólo micelar llega un momento (a bajas conversiones) donde se terminan las micelas y ya no se pueden generar nuevas partículas (figura 3); en éste punto ya no existen micelas hinchadas con monómero y se inicia el segundo intervalo.

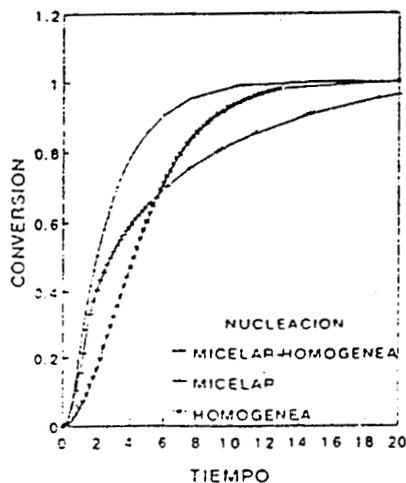


FIGURA 1: Efecto del tipo de nucleación sobre la conversión en función del tiempo.

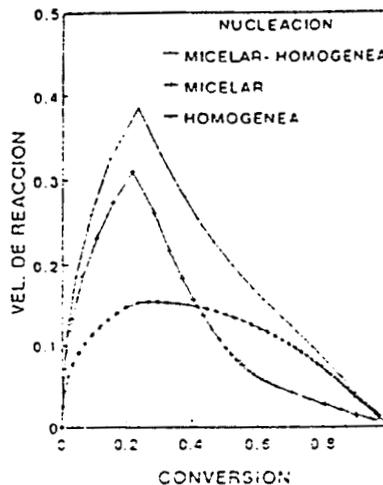


FIGURA 2: Efecto del tipo de nucleación sobre la velocidad de conversión.

partic
de la
se ger
E
funci
nucle
que la
por p
las cu
Tamb
valor
meca
)
(figu
la sim
ha sic

(figu
creci
parti
cony
ocas
perm
las p
a qu
homi
exis
últi
disn
com
[1,5
S

ro y
 (17)
 d.
 (18)
 nen
 neo
 res
 1 y
 y la
 pas
 de
 ón,
 la
 ya
 ólo
 se
 das

Cuando la nucleación es homogénea no se requiere la presencia de micelas para partículas y por ello su número se incrementa en forma continua durante todo el transcurso de la reacción (figura 3). Cuando los dos tipos de iniciación ocurren en forma simultánea se genera un mayor número de partículas y la velocidad de reacción es mayor.

En la figura 4 se presenta como varía el número de radicales promedio por partícula en función de la conversión y del tipo de nucleación. Al inicio de la reacción, cuando la nucleación es homogénea, se obtiene un número menor de radicales por partícula. A medida que la reacción transcurre (en los dos tipos de nucleación) el número promedio de radicales por partícula decrece; esto se debe a que hay un mayor número de partículas presentes, las cuales se pueden repartir (absorber) los radicales que se generan en la fase acuosa. También la disminución del número promedio de radicales por partícula se debe a que el valor utilizado para la constante de desorción es grande, lo que indica que predomina el mecanismo de transferencia de cadena y salida simultánea del radical así generado.

El peso molecular promedio en número casi no varía con el progreso de la reacción (figura 5) ni con el tipo de nucleación. Esto se debe a que con los valores utilizados en la simulación, la terminación es dominada por transferencia de cadena. Este comportamiento ha sido observado en muchas polimerizaciones en microemulsión, [3,4].

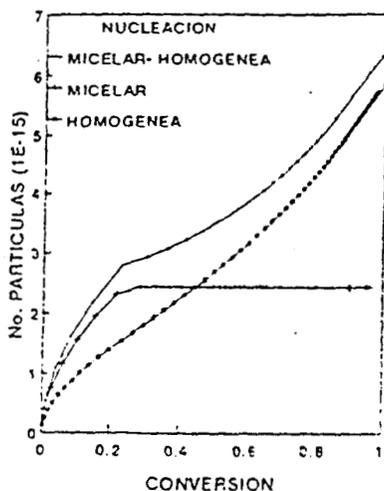


FIGURA 3: Efecto del tipo de nucleación sobre el número de partículas en función de la conversión.

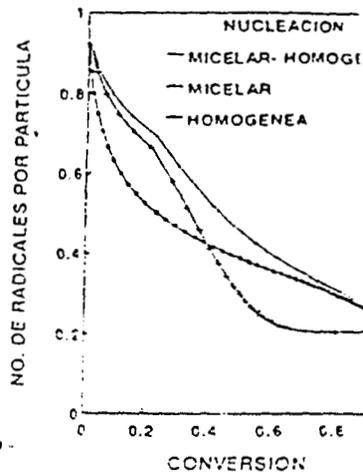


FIGURA 4: Efecto del tipo de nucleación sobre el promedio del número de radicales por partícula en función de la conversión.

Al inicio de la reacción, el radio promedio de partícula se incrementa rápidamente (figura 6) debido a que por su bajo número, casi inmediatamente que una de ellas deja de crecer (por terminación o salida de radical) otro radical puede penetrar en la misma partícula permitiendo que ésta vuelva a continuar creciendo. Sin embargo, al aumentar la conversión, más partículas se forman y el número de ellas que están activas es mayor ocasionando que su crecimiento en promedio sea más lento.

En el caso de nucleación micelar, una vez que las micelas desaparecen, el radio permanece prácticamente constante, ya que todo el monómero se encuentra repartido entre las partículas (se presenta una ligera disminución en el radio al final de la reacción debido a que la densidad del polímero es mayor que la del monómero). En el caso de nucleación homogénea el incremento inicial en el tamaño de partícula es todavía mayor, debido a que existe una cantidad menor de partículas que en la nucleación micelar. A diferencia de éste último caso, el número promedio de radicales por partícula llega a un máximo y luego disminuye. Este comportamiento se debe a la formación continua de partículas. Este comportamiento ha sido reportado en la mayoría de las polimerizaciones en microemulsión [1,5].

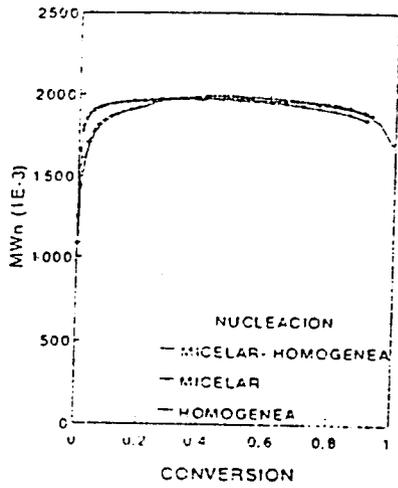


FIGURA 5: Efecto del tipo de nucleación sobre el peso molecular en función de la conversión.

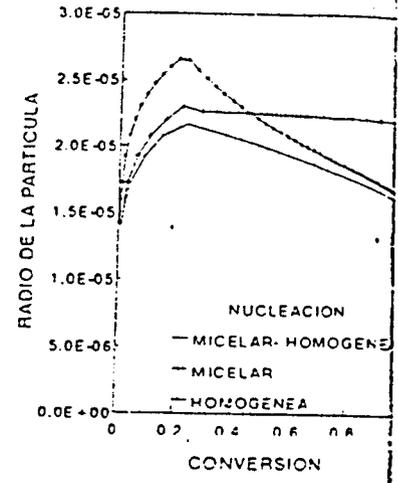


FIGURA 6: Efecto del tipo de nucleación sobre el volumen promedio de la partícula en función de la conversión.

CONCLUSIONES

El modelo reproduce en forma aceptable los datos experimentales de velocidad de reacción, conversión, tamaño de partícula y pesos moleculares para la polimerización en microemulsión reportados en la literatura [2,5,6].

Parámetro	Valores	Ref.	Parámetro	Valores	Ref.
K_{cm}	$7.5E4 \text{ cm}^3/(\text{mol. seg})$	5	ϕ	0.2	-
K_{cp}	$2E8 \text{ cm}^3/(\text{mol. seg})$	-	K_p	210 $\text{lt}/(\text{mol. seg})$	7
K_{ic}	$1 \cdot E-4 \text{ cm}^3/(\text{mol. seg})$	5	$[M]_a$	$3 \cdot E-6 \text{ mol}/\text{cm}^3$	5
K_D	$9 \cdot E-3 \text{ 1/seg.}$	5	r	2 nm	5
K_H	$1 \cdot E20 \text{ cm}^3 \cdot \text{part.}/(\text{mol. min})$	-	Eficiencia iniciador	0.1	-

Tabla 1. Parámetros utilizado en la simulación.

REFERENCIAS

1. F. Candau, "Polymerization in Microemulsions"; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Eds. John Wiley, New York, 9,(1987) 215-282.
2. J.S. Guo, E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff and M.S. El-Aasser, 1992, "Modelling of the Styrene Microemulsion Polymerization", *J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, 30, 03, 691, *J. of Colloid and Interface Sci*, 149, (1992)1.
3. Rodríguez-Guaderrama, L.A.; Mendizábal E., Puig, J.E.; E.W.J., "Polymerization of Methyl Methacrylate in 3 Component Cationic Microemulsion", *Applied Polym. Sci.*, 48, (1993) 775.
4. Puig, J.E.; Pérez-Luna, V.H.; Pérez-González, M.; Macías, E.R.; Rodríguez, B.E.; Kaler, E. W., "Comparison of Oil-Soluble and Water-Soluble Initiation of Styrene Polymerization in a Three-Component Microemulsion", *Colloid Polym. Sci.* 271, (1993) 114.
5. A.P. Full, W. Kaler, J. Arellano y J.E. Puig, "Microemulsion Polymerization of Styrene: The Effect of Salt and Structure", *Macromolecules* (Submitted), 1995.
6. V.H. Pérez, J.E. Puig, V.M. Castaño, B.E. Rodríguez, A.K. Murthy y E.W. Kaler, "Styrene Polymerization in Three Component Cationic Microemulsions", *Langmuir*, 6, (1990) 1040.
7. I. Pirma, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, (1982) 51-143.

ACION
HOMOGENEA

EA
.6 0.8

SION

teación score
en función de

elocidad de
rización en

ef.