



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

CBI

Departamento de Física

Área de Polímeros

✓ **“ASPECTOS CINÉTICOS DE POLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN”**

Tesis que presenta el

✓ **M. en I.Q. JORGE HERRERA ORDÓÑEZ**

ASESOR: ROBERTO OLAYO GONZALEZ

Para la obtención del grado de

✓ **DOCTOR EN CIENCIAS**

Julio del 2000 ✓

Tesis Doctoral:

***ASPECTOS CINÉTICOS DE
POLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN
EN EMULSIÓN***

M. en I.Q. Jorge Herrera Ordóñez

Julio del 2000

Dedico esta tesis a las personas que más amo.
En el orden en que aparecieron en mi vida:

Mis padres... Carmen y Martín
Mis hermanos... Patricia, Carmen y Héctor
mi esposa... Celina
y mi hijita Carolina

Dedico esta tesis a las personas que más amo.
En el orden en que aparecieron en mi vida:

Mis padres... Carmen y Martín
Mis hermanos... Patricia, Carmen y Héctor
mi esposa... Celina
y mi hijita Carolina

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer el financiamiento de mis estudios doctorales a:

- CONACYT
- Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, S.A. de C.V. (CID, empresa del Grupo de Industrias Resistol)
- Fundación para la Educación, la Tecnología y la Ciencia, A. C.
- Universidad Autónoma Metropolitana

Agradezco al Centro de Supercómputo de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa (UAM-I) las facilidades para el uso de la máquina Tlalloc2, así como también a la Coordinación del Doctorado, a través de la Dra. Rosa Ma. Velasco Belmont, por el apoyo económico para presentar diferentes aspectos de este trabajo en congresos nacionales e internacionales.

Gracias a los integrantes del jurado (en orden alfabético) :

Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann (UAM-I)

Dr. Jesús Álvarez Calderón (UAM-I)

Dr. Roberto Olayo González (UAM-I)

Dr. Jorge E. Puig Arévalo (U. de G.)

Dr. Enrique Saldivar (CID-GIRSA)

que con sus críticas y sugerencias enriquecieron este trabajo, así como también contribuyeron a ampliar mis conocimientos acerca de la polimerización en emulsión; espero haberles correspondido en este sentido, aunque sea de manera modesta.

Particularmente quiero agradecer al Dr. Roberto Olayo González, asesor tanto en mis estudios de maestría como de doctorado, por sus invaluable críticas, consejos y enseñanzas que han sido fundamentales no solo para la realización de este trabajo sino también en mi formación como investigador.

Agradezco al Dr. Enrique Saldivar y al M.en C. Francisco López Serrano por las muy interesantes y útiles discusiones que tuvimos durante la presentación de mis informes como becario del CID.

Deseo agradecer también al CID por las facilidades para poder discutir este trabajo con sus investigadores visitantes de la CNRS-Francia como el Dr. C. Pichot, Dr. J. Guillot (q.e.p.d.), Dr. A. Guyot y el Dr. J. M. Asúa de la Universidad del País Vasco, España.

Agradezco al Dr. Wilmer G. Miller (Universidad de Minnesota) por sus comentarios y sugerencias acerca de los manuscritos que se sometieron para publicación al *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*.

A mis compañeros, profesores y secretaria del Área de Polímeros de la UAM-I, gracias por el apoyo moral que siempre me han brindado. De manera especial agradezco a mis compañeros de cubículo, Dr. Juan Coreño Alonso y M.en I.Q. José Antonio Arcos Casarrubias, con quienes tuve numerosas y provechosas discusiones de este trabajo de investigación.

Mi formación profesional se la debo a la Universidad Autónoma Metropolitana y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional; a estas instituciones mi más profundo y cariñoso agradecimiento por todo lo que me han brindado.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer el financiamiento de mis estudios doctorales a:

- CONACYT
- Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, S.A. de C.V. (CID, empresa del Grupo de Industrias Resistol)
- Fundación para la Educación, la Tecnología y la Ciencia, A. C.
- Universidad Autónoma Metropolitana

Agradezco al Centro de Supercómputo de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa (UAM-I) las facilidades para el uso de la máquina Tlalloc2, así como también a la Coordinación del Doctorado, a través de la Dra. Rosa Ma. Velasco Belmont, por el apoyo económico para presentar diferentes aspectos de este trabajo en congresos nacionales e internacionales.

Gracias a los integrantes del jurado (en orden alfabético) :

Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann (UAM-I)

Dr. Jesús Álvarez Calderón (UAM-I)

Dr. Roberto Olayo González (UAM-I)

Dr. Jorge E. Puig Arévalo (U. de G.)

Dr. Enrique Saldivar (CID-GIRSA)

que con sus críticas y sugerencias enriquecieron este trabajo, así como también contribuyeron a ampliar mis conocimientos acerca de la polimerización en emulsión; espero haberles correspondido en este sentido, aunque sea de manera modesta.

Particularmente quiero agradecer al Dr. Roberto Olayo González, asesor tanto en mis estudios de maestría como de doctorado, por sus invaluable críticas, consejos y enseñanzas que han sido fundamentales no solo para la realización de este trabajo sino también en mi formación como investigador.

Agradezco al Dr. Enrique Saldivar y al M.en C. Francisco López Serrano por las muy interesantes y útiles discusiones que tuvimos durante la presentación de mis informes como becario del CID.

Deseo agradecer también al CID por las facilidades para poder discutir este trabajo con sus investigadores visitantes de la CNRS-Francia como el Dr. C. Pichot, Dr. J. Guillot (q.e.p.d.), Dr. A. Guyot y el Dr. J. M. Asúa de la Universidad del País Vasco, España.

Agradezco al Dr. Wilmer G. Miller (Universidad de Minnesota) por sus comentarios y sugerencias acerca de los manuscritos que se sometieron para publicación al *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*.

A mis compañeros, profesores y secretaria del Área de Polímeros de la UAM-I, gracias por el apoyo moral que siempre me han brindado. De manera especial agradezco a mis compañeros de cubículo, Dr. Juan Coreño Alonso y M.en I.Q. José Antonio Arcos Casarrubias, con quienes tuve numerosas y provechosas discusiones de este trabajo de investigación.

Mi formación profesional se la debo a la Universidad Autónoma Metropolitana y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional; a estas instituciones mi más profundo y cariñoso agradecimiento por todo lo que me han brindado.

RESUMEN

A pesar de que las homopolimerizaciones en emulsión de estireno y metacrilato de metilo (MMA), han sido extensamente estudiadas, aún existen controversias en cuanto a su mecanismo y cinética. Para afrontar el problema en este trabajo se explota la información que proporciona el modelar la tasa de polimerización (TP), distribución de tamaño de partícula (DTP) y distribución de pesos moleculares (DPM).

El modelo propuesto es una modificación y combinación de teorías y modelos reportados en la literatura. De esta manera se superan (al menos en cierto grado) algunas de las limitaciones de estos trabajos dando lugar a modelo que con mayor capacidad de predicción y que proporciona algunos resultados nuevos que no se obtienen con dichos trabajos de manera individual.

Las principales características y consideraciones del modelo son: se considera el efecto de la compartimentalización en la DTP y DPM; competencia entre nucleación homogénea y micelar; ésta puede ocurrir por la entrada en micelas tanto de radicales derivados del iniciador como de radicales monoméricos; dependencia de los coeficientes cinéticos con el tamaño de las partículas; se toman en cuenta consideraciones termodinámicas y la cinética en la fase acuosa.

Los resultados del modelo, que fueron obtenidos sin considerar coagulación de partículas, son congruentes con datos experimentales de conversión y tasa de polimerización (TP) obtenida por calorimetría. El modelo del grupo de Sydney (uno de los más importantes en este campo), que sí considera coagulación de partículas precursoras, da resultados que no son congruentes con los experimentales. Esto sugiere que la nucleación coagulativa no es significativa arriba de la CMC del tensoactivo (si es que ocurre).

El modelo predice que la tasa de nucleación micelar domina sobre la homogénea aún en el caso del MMA. La tasa de nucleación alcanza un máximo, comportamiento en el que los radicales monoméricos tienen una contribución importante, lo cual es opuesto a lo que propone el grupo de Sydney pero congruente con varios modelos reportados en literatura.

Los radicales derivados del iniciador con solo una unidad monomérica tienen una contribución significativa en la tasa de captura en partículas. Los resultados sugieren que la validez de la aproximación de terminación instantánea depende no solo del tamaño de la partícula, sino también del tipo de radical entrante (derivado del iniciador o monomérico).

Los resultados obtenidos sugieren que el incremento en el número de partículas (N) en intervalo II, reportado a veces en la literatura, podría ser aparente. Este comportamiento de N puede provenir de las limitaciones para detectar partículas muy pequeñas (radios < 10 nm), cuya población es muy importante de acuerdo a los resultados del modelo (se predice una distribución bimodal tanto para estireno como para MMA).

Los resultados experimentales de TP obtenidos por dilatometría, pero principalmente por calorimetría (son mucho más detallados) indican que la descripción clásica de los intervalos I, II y III en función de este parámetro no tiene un carácter general.

Los resultados tanto teóricos como experimentales indican que el tamaño de partícula tiene un efecto muy importante en el comportamiento de la TP y de la DPM, particularmente para tamaños pequeños de partícula en los que la relación captura/desorción es relativamente baja".

En este trabajo se establece la problemática para extender la aplicación del modelo de homopolimerización, a un sistema de copolimerización en reactores continuos y semi-continuos.

RESUMEN

A pesar de que las homopolimerizaciones en emulsión de estireno y metacrilato de metilo (MMA), han sido extensamente estudiadas, aún existen controversias en cuanto a su mecanismo y cinética. Para afrontar el problema en este trabajo se explota la información que proporciona el modelar la tasa de polimerización (TP), distribución de tamaño de partícula (DTP) y distribución de pesos moleculares (DPM).

El modelo propuesto es una modificación y combinación de teorías y modelos reportados en la literatura. De esta manera se superan (al menos en cierto grado) algunas de las limitaciones de estos trabajos dando lugar a modelo que con mayor capacidad de predicción y que proporciona algunos resultados nuevos que no se obtienen con dichos trabajos de manera individual.

Las principales características y consideraciones del modelo son: se considera el efecto de la compartimentalización en la DTP y DPM; competencia entre nucleación homogénea y micelar; ésta puede ocurrir por la entrada en micelas tanto de radicales derivados del iniciador como de radicales monoméricos; dependencia de los coeficientes cinéticos con el tamaño de las partículas; se toman en cuenta consideraciones termodinámicas y la cinética en la fase acuosa.

Los resultados del modelo, que fueron obtenidos sin considerar coagulación de partículas, son congruentes con datos experimentales de conversión y tasa de polimerización (TP) obtenida por calorimetría. El modelo del grupo de Sydney (uno de los más importantes en este campo), que sí considera coagulación de partículas precursoras, da resultados que no son congruentes con los experimentales. Esto sugiere que la nucleación coagulativa no es significativa arriba de la CMC del tensoactivo (si es que ocurre).

El modelo predice que la tasa de nucleación micelar domina sobre la homogénea aún en el caso del MMA. La tasa de nucleación alcanza un máximo, comportamiento en el que los radicales monoméricos tienen una contribución importante, lo cual es opuesto a lo que propone el grupo de Sydney pero congruente con varios modelos reportados en literatura.

Los radicales derivados del iniciador con solo una unidad monomérica tienen una contribución significativa en la tasa de captura en partículas. Los resultados sugieren que la validez de la aproximación de terminación instantánea depende no solo del tamaño de la partícula, sino también del tipo de radical entrante (derivado del iniciador o monomérico).

Los resultados obtenidos sugieren que el incremento en el número de partículas (N) en intervalo II, reportado a veces en la literatura, podría ser aparente. Este comportamiento de N puede provenir de las limitaciones para detectar partículas muy pequeñas (radios < 10 nm), cuya población es muy importante de acuerdo a los resultados del modelo (se predice una distribución bimodal tanto para estireno como para MMA).

Los resultados experimentales de TP obtenidos por dilatometría, pero principalmente por calorimetría (son mucho más detallados) indican que la descripción clásica de los intervalos I, II y III en función de este parámetro no tiene un carácter general.

Los resultados tanto teóricos como experimentales indican que el tamaño de partícula tiene un efecto muy importante en el comportamiento de la TP y de la DPM, particularmente para tamaños pequeños de partícula en los que la relación captura/desorción es relativamente baja".

En este trabajo se establece la problemática para extender la aplicación del modelo de homopolimerización, a un sistema de copolimerización en reactores continuos y semi-continuos.

CONTENIDO

Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Contenido	v
Nomenclatura	viii
<u>INTRODUCCION</u>	1
CAPITULO 1: <u>GENERALIDADES</u>	4
1.1. Polimerización por radicales libres	5
1.2. Ingredientes y descripción del sistema de polimerización en emulsión	7
1.3. Evolución de la polimerización en emulsión. Intervalos I, II y III	11
1.4. Compartimentalización: una característica clave de polimerización en emulsión	13
1.5. Métodos no convencionales de polimerización en emulsión	14
CAPITULO 2: <u>ASPECTOS DE MAYOR CONTROVERSA DE LA CINETICA DE POLIMERIZACION EN EMULSION</u>	16
2.1. Mecanismos de formación de partículas: de la nucleación micelar a la coagulativa	17
2.2. Evolución de la tasa de polimerización	22
2.3. Captura o entrada de radicales en partículas	24
2.4. Recapitulación y objetivos	26
CAPITULO 3: <u>BASE TEORICA DEL MODELO CINETICO</u>	29
3.1. Consideraciones	30
3.2. Esquema cinético y reacciones elementales	32
CAPITULO 4: <u>MODELO MATEMATICO. HOMOPOLIMERIZACION</u>	36
4.1. Ecuación de balance de población (EBP) de partículas	37
4.2. Concentración de radicales libres en la fase acuosa	41
4.3. Coeficientes de captura de radicales	42
4.4. Coeficientes de desorción de radicales	44
4.5. Otros cálculos	46
4.5.1. Coeficiente de la tasa de propagación	46
4.5.2. Coeficiente de la tasa de terminación	47
4.5.3. Concentración de monómero en partículas de polímero, tensión interfacial y balance de masa del tensoactivo	48
4.5.4. Coeficiente de la tasa de descomposición del iniciador	49
4.5.5. Conversión de monómero y tasa de polimerización	49

CONTENIDO

Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Contenido	v
Nomenclatura	viii
<u>INTRODUCCION</u>	1
CAPITULO 1: <u>GENERALIDADES</u>	4
1.1. Polimerización por radicales libres	5
1.2. Ingredientes y descripción del sistema de polimerización en emulsión	7
1.3. Evolución de la polimerización en emulsión. Intervalos I, II y III	11
1.4. Compartimentalización: una característica clave de polimerización en emulsión	13
1.5. Métodos no convencionales de polimerización en emulsión	14
CAPITULO 2: <u>ASPECTOS DE MAYOR CONTROVERSA DE LA CINETICA DE POLIMERIZACION EN EMULSION</u>	16
2.1. Mecanismos de formación de partículas: de la nucleación micelar a la coagulativa	17
2.2. Evolución de la tasa de polimerización	22
2.3. Captura o entrada de radicales en partículas	24
2.4. Recapitulación y objetivos	26
CAPITULO 3: <u>BASE TEORICA DEL MODELO CINETICO</u>	29
3.1. Consideraciones	30
3.2. Esquema cinético y reacciones elementales	32
CAPITULO 4: <u>MODELO MATEMATICO. HOMOPOLIMERIZACION</u>	36
4.1. Ecuación de balance de población (EBP) de partículas	37
4.2. Concentración de radicales libres en la fase acuosa	41
4.3. Coeficientes de captura de radicales	42
4.4. Coeficientes de desorción de radicales	44
4.5. Otros cálculos	46
4.5.1. Coeficiente de la tasa de propagación	46
4.5.2. Coeficiente de la tasa de terminación	47
4.5.3. Concentración de monómero en partículas de polímero, tensión interfacial y balance de masa del tensoactivo	48
4.5.4. Coeficiente de la tasa de descomposición del iniciador	49
4.5.5. Conversión de monómero y tasa de polimerización	49

4.5.6. Concentración de micelas y CMC	49
4.6. Implementación numérica	50
4.7. Recapitulación. Diferencias con otros modelos	50
CAPITULO 5: <u>RESULTADOS Y DISCUSION. HOMOPOLIMERIZACION EN EMULSION DE ESTIRENO</u>	51
5.1. Comparación contra resultados experimentales conversión vs. tiempo	52
5.2. Captura y desorción de radicales en partículas y micelas	53
5.3. Acerca de la validez de la aproximación de terminación instantánea	55
5.4. Tasa de polimerización (T_p)	56
5.4.1 Efecto de la evolución de γ en la T_p	57
5.4.2 Incremento de la T_p en intervalo II. Evolución de C_{Mp} , \bar{n} y de la tasa de nucleación	58
5.4.3 Distribución de tamaño de partícula y la evolución de N	62
5.5. La forma de la DTP: similitudes y diferencias entre las predicciones del modelo y datos experimentales	64
5.6. Origen de la diferencia de la DTP calculada en este trabajo con respecto a otros	67
5.7. Acerca de la coagulación de partículas precursoras durante la polimerización	69
5.8. Sumario y conclusiones	70
CAPITULO 6: <u>RESULTADOS Y DISCUSION. HOMOPOLIMERIZACION EN EMULSION DE MMA</u>	72
6.1. Introducción	73
6.2. Tasa de polimerización	73
6.3. Nucleación	78
6.4. Distribución de tamaño de partícula	79
6.5. Comportamiento de la tasa de polimerización en otras condiciones y sistemas	80
6.6. Causas posibles de las diferencias	86
6.7. Conclusiones	86
CAPITULO 7: <u>DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES</u>	87
7.1. Antecedentes	88
7.2. Modelo matemático	90
7.3. Resultados y discusión	94
7.4. Sumario y conclusiones	98
CAPITULO 8: <u>ESTABLECIMIENTO DE LA PROBLEMÁTICA PARA EXTENDER LA APLICACIÓN DEL MODELO PROPUESTO A CO-POLIMERIZACION EN REACTORES DE TANQUE AGITADO "BATCH", "SEMI-BATCH" Y CONTINUOS</u>	99

8.1. Consideraciones del modelo extendido	101
8.2. Balances de masa	101
8.3. Distribución de tamaño de partícula (DTP)	102
8.4. Concentración de radicales en la fase acuosa	104
8.5. Coeficientes promedio de las tasas de propagación K_p y transferencia de cadena K_{tr} en el interior de partículas	106
8.6. Coeficiente promedio de la tasa de propagación de radicales monoméricos	108
8.7. Coeficiente promedio de la tasa de propagación como función del grado de polimerización	108
8.8. Coeficiente promedio de transferencia de cadena-desorción κ	109
8.9. Coeficientes promedio de captura de radicales	109
8.10. Concentración de monómeros en las diferentes fases	111
8.11. Otros cálculos	112
<u>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS</u>	114
<u>APENDICES</u>	119
APENDICE A. ECUACION DE VARIACION DEL VOLUMEN DE PARTICULAS	120
APENDICE B. COEFICIENTE DE ENTRADA O CAPTURA DE RADICALES MONOMERICOS	122
B.1. Efectos extrapartícula	122
B.2. Efectos intrapartícula	123
B.3. Combinación de efectos extrapartícula e intrapartícula	126
APENDICE C. COEFICIENTE DE CAPTURA DE RADICALES INICIADOR	128
APENDICE D. CALCULO DE LA ENERGIA POTENCIAL ϕ DE LOS RADICALES INICIADOR COMO FUNCION DE LA DISTANCIA DE SEPARACION DE LA SUPERFICIE DE LAS PARTICULAS	130
APENDICE E. COEFICIENTE DE DESORCION DE RADICALES MONOMERICOS	132
APENDICE F. CONCENTRACION DE MONOMERO EN EL INTERIOR DE LAS PARTICULAS	133
APENDICE G. TABLA DE VALORES DE PARAMETROS UTILIZADOS EN LAS SIMULACIONES	135
<u>REFERENCIAS</u>	136

NOMENCLATURA

Mayúsculas

A	constante en la ecuación de Szyszkowski. Area Total
B	constante en la ecuación de Szyszkowski
C	concentración en la fase discreta
D	difusividad
F	factor de eficiencia de captura
$I, [I_2]$	concentración de iniciador
$[I^\bullet]$	concentración en la fase acuosa de radicales libres producto de la descomposición del iniciador I_2
$[IM^\bullet_j]$	concentración en la fase acuosa de radicales derivados del iniciador de tamaño j
K	Coefficiente cinético. Tasa de crecimiento volumétrico por partícula
M	concentración total de monómero
$[M^\bullet]$	concentración en la fase acuosa de radicales monoméricos
$[M_w]$	concentración de monómero en la fase acuosa
MW	Peso molecular
N	numero de particulas/cm ³ de agua
N_A	número de Avogadro
NB	numero de barras que forman el histograma de la DTP
R	constante de los gases
$[R^\bullet]$	concentración total de radicales en la fase acuosa
S	concentración de tensoactivo
T	temperatura
W'	análogo al factor de estabilidad de Fuchs
X	Modulo de Thiele

Minúsculas

a	Coefficiente de partición de radicales monoméricos
a_{agr}	número de agregación del tensoactivo
a_j	coeficiente de partición de radicales derivados del iniciador de tamaño j
a_s	área específica del tensoactivo
d	densidad
l	distancia media que crece una cadena en cada paso de propagación
m	concentración de micelas
n_{max}	número máximo de radicales dentro de una partícula
r	radio hinchado
t	tiempo
v	volumen hinchado de una partícula de polímero
w	fracción peso
w_c	fracción peso de polímero en partículas antes del régimen vítreo
x	conversión de monómero
x_{cr}	grado de polimerización de un radical cuando K_p se vuelve constante.

y_{cr} grado de polimerización de un radical al cual su hidrofobicidad origina que permanezca en la fase orgánica.

Letras griegas

α constante en la ecuación de Langmuir
 χ parámetro de interacción de Flory-Huggins
 γ tensión interfacial
 ϕ fracción volumen
 κ coeficiente de la tasa de transferencia de cadena-desorción de una partículas de látex
 ΔG_{abs} energía libre de Gibbs de absorción
 Δv ancho de barra
 ρ coeficiente de la tasa de captura en una partícula de látex (o en una micela)
 σ diámetro de Lennard-Jones de una unidad monomérica

Subíndices y superíndices

ads adsorbido
 d desorción
 dec descomposición del iniciador
 e entrada
 eff efectivo
 h nucleación homogénea
 I radical derivado del iniciador
 i número de barra
 j grado de polimerización
 j_{cr} longitud crítica de cadena para nucleación homogénea
 M monómero
 m micela
 n número de radicales dentro de una partícula de polímero
 0 inicial (a $t=0$). En ausencia de tensoactivo (para γ)
 p polímero. Partícula. Propagación
 pi propagación inicial
 pj propagación de radicales de g.d.p.= j
 q número de reactor
 s radical monomérico
 t terminación
 w fase acuosa

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La polimerización en emulsión es un proceso tecnológica y comercialmente muy importante. En los países occidentales el 30% de la producción de polímeros es efectuada vía radicales libres, de la cual el 40-50% es realizada por polimerización en emulsión (Gilbert, 1995). La industria basada en este proceso continúa expandiéndose gracias a su mayor capacidad para controlar las propiedades del producto (látex polimérico). Concomitantemente, en años recientes las regulaciones ambientales (en E. U. A. y países europeos por ejemplo) han dado lugar a un creciente interés en este tipo de productos. Los látex poliméricos son polímeros en forma de partículas coloidales dispersas en un medio acuoso, que resultan ser más económicos y ambientalmente más deseables que los polímeros base solvente orgánico.

La diversidad de las aplicaciones de la polimerización en emulsión es evidente en una amplia variedad de productos tales como hules sintéticos, pinturas, adhesivos, pulidores de pisos, selladores, aditivos para cemento y concreto, etc. Los látex han encontrado numerosas aplicaciones en el campo biomédico y biotecnológico, tales como en pruebas de diagnóstico para el SIDA, inmunoensayos, sistemas de liberación de medicamentos, etc.

Estas aplicaciones y el futuro desarrollo del campo de los látex dependen en buena medida de los avances la comprensión del mecanismo y la cinética de la polimerización en emulsión. De aquí la justificación global de la presente tesis doctoral.

De manera particular, este trabajo esta enfocado a las homopolimerizaciones en emulsión de estireno y metacrilato de metilo (MMA), que a pesar de ser extensamente estudiadas, aún existen controversias en cuanto a su mecanismo y cinética. La idea global para afrontar el problema es explotar la información que proporciona el modelar la tasa de polimerización (TP), distribución de tamaño de partícula (DTP) y distribución de pesos moleculares (DPM).

El sistema de polimerización en emulsión es muy complejo, por lo que la utilización de parámetros de ajuste es inevitable. Es el espíritu de este trabajo disminuir el grado de arbitrariedad en la asignación de los valores de estos parámetros. Esto se logró mediante la modificación y combinación de teorías y modelos reportados en la literatura, de tal manera que se superan algunas de las limitaciones de estos trabajos dando lugar a modelo con mayor capacidad de predicción.

En el primer capítulo se da una introducción al tema de polimerización por radicales libres y se tratan generalidades de la polimerización en emulsión. La intención es proporcionar una descripción cualitativa aproximada del sistema de polimerización en emulsión y establecer así el marco fenomenológico en el cuál se desarrolla el presente estudio.

En el capítulo 2, se exponen algunos aspectos controversiales de la cinética de polimerización en emulsión que son abordados en este trabajo. Como resultado de la discusión de esta información se plantea una propuesta del estado del arte del tema en estudio.

En el capítulo 3, se exponen y justifican las consideraciones que se están haciendo en el presente trabajo. A partir de éstas y de aspectos mecanísticos y cinéticos que son de aceptación general, se plantea un esquema cinético y sus correspondientes reacciones elementales.

En el capítulo 4, se plantean las ecuaciones matemáticas que describen de una manera aproximada la fenomenología considerada en los capítulos 1 y 3. A lo largo de los capítulos

3 y 4 se discuten las diferencias del modelo propuesto con respecto a los reportados en la literatura. Dichas diferencias se resumen al final del capítulo 4.

En los capítulo 5 y 6 se muestran y discuten los resultados del modelo relativos a las homopolimerizaciones en emulsión de estireno y MMA, respectivamente.

El desarrollo del modelo matemático de la DPM puede realizarse de manera independiente del modelo de DTP, por lo que este aspecto de la polimerización se trata en un capítulo (7) aparte. Este capítulo trata del modelamiento de la DPM, su acoplamiento al modelo de DTP y discusión de resultados del modelo acoplado.

En el capítulo 8 se establece la problemática para extender la aplicación del modelo de homopolimerización, a un sistema de copolimerización en reactores continuos y semi-continuos.

Finalmente se muestran las conclusiones de esta investigación y sus perspectivas.

CAPITULO 1:
GENERALIDADES

1. GENERALIDADES

La naturaleza heterogénea de los sistemas en emulsión da lugar a que el estudio de la polimerización en emulsión involucre varias disciplinas del campo de los polímeros y de la físico-química. En este capítulo se exponen, de manera conceptual, algunos aspectos de dichas disciplinas que son relevantes para desarrollo de esta tesis.

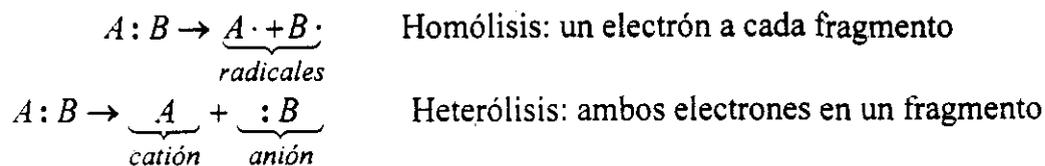
1.1. Polimerización por radicales libres

Puesto que la polimerización en emulsión (convencional) es un tipo de polimerización por radicales libres es imprescindible tener una buena apreciación de la química y la cinética de ésta última. El propósito de esta sección es entonces el de dar una breve revisión de los tópicos de polimerización por radicales libres que tienen mayor relevancia en el presente estudio. Para mayor información pueden consultarse libros de texto y revisiones (Flory, 1953; Bamford y Tipper, 1976; Morrison y Boyd, 1985; Odian, 1991; Lovell, 1997).

Para que se efectúe una reacción química es necesario que los reactantes se acerquen lo suficiente y que superen la barrera energética para que ocurra la reacción química. Es decir, existe una etapa difusiva y una química. En particular en las reacciones de polimerización, la etapa difusiva a veces es muy lenta comparada con la etapa química. Por cuestiones de claridad, en esta sección se aborda únicamente la etapa química. En capítulos posteriores se considerará también la etapa difusiva.

Polimerización.

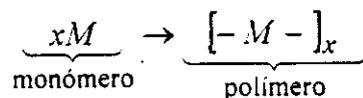
Un átomo o grupo de átomos que posee un electrón no apareado se denomina radical libre (Morrison y Boyd, 1985). Los radicales libres pueden generarse por la ruptura homolítica de un enlace. Aquí, cada fragmento que forma el enlace se queda con uno de los dos electrones. En contraste, existen reacciones que implican ruptura de enlaces de un tipo diferente: heterólisis, en la que ambos electrones quedan en un mismo fragmento.



Estudiar la polimerización en emulsión implica estudiar el comportamiento químico y físico-químico de especies radicales.

Los polímeros son macromoléculas, en la que cada una de ellas está formada por muchísimas unidades más simples, unidas entre sí de un modo regular. Se generan por **polimerización**, la unión de muchas moléculas pequeñas para dar origen a moléculas más grandes. Los compuestos con los que se hacen los polímeros se conocen como **monómeros**.

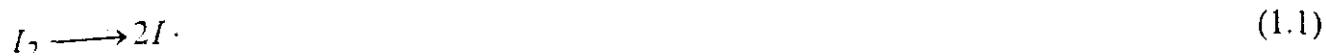
En la situación más simple, la polimerización puede ser representada por



donde M representa tanto a la molécula de monómero como a una unidad monomérica en la cadena de polímero.

La formación de macromoléculas por radicales libres comprende las siguientes etapas: iniciación, propagación, y cese de crecimiento de la cadena ya sea por terminación o por transferencia de cadena.

En la primera etapa un iniciador (I_2) produce radicales libres ($I\cdot$), los cuales reaccionan con monómero para formar una especie en la que ahora el electrón sin aparear se encuentra en la unidad monomérica.



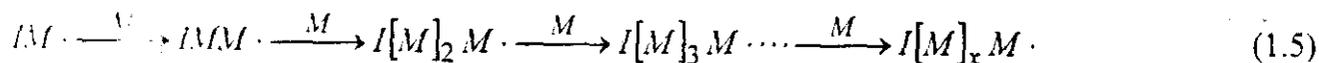
La homólisis del iniciador puede efectuarse vía térmica (termólisis) o por la acción de radiación, por ejemplo ultravioleta (fotólisis), y radiación gamma. Se pueden también generar radicales por medio de reacciones de oxido-reducción (redox), método que se utiliza frecuentemente cuando es necesario realizar polimerizaciones a bajas temperaturas. Se generan también radicales a partir de la termólisis del monómero, sin embargo, esta forma de generación de radicales normalmente no es significativa con respecto a las mencionadas anteriormente.

En los sistemas que estudiamos en el presente trabajo, la generación de radicales ocurre principalmente por termólisis del persulfato de potasio (KPS) en fase acuosa:



En la sección 4.1 se retoma este punto de la descomposición del KPS en el contexto de las reacciones que ocurren en la fase acuosa en una polimerización emulsión

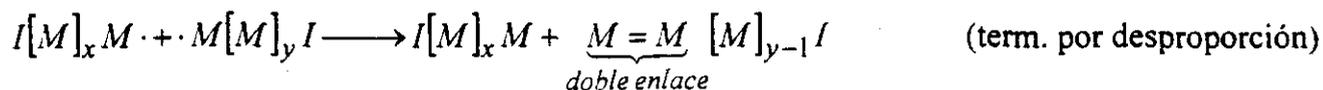
En la segunda etapa, la especie radicalica $IM\cdot$ continúa creciendo por la adición secuencial de más moléculas de monómero. Esta propagación ocurre de tal manera que el electrón sin aparear (el centro activo de la polimerización) se encuentra siempre en la unidad repetitiva que esta en el extremo opuesto de la cadena con respecto al lugar donde esta la molécula proveniente del iniciador que dio origen a dicha cadena.



En los sistemas que se estudian en el presente trabajo, M corresponde a las unidades monoméricas de estireno o metacrilato de metilo.

La terminación involucra la reacción entre dos cadenas poliméricas en crecimiento para producir una o dos cadenas "muertas" (inactivas), dependiendo de si la terminación es por combinación o por desproporción, respectivamente.

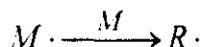




Como lo sugiere el mismo nombre, en una reacción de transferencia de cadena, una cadena en crecimiento toma un hidrógeno de otra molécula volviéndose inactiva a la vez que la molécula que cedió el átomo de hidrógeno se convirtió en radical. Este último puede propagarse para dar origen a una nueva cadena. La transferencia de cadena puede efectuarse con una molécula de monómero, una de polímero o una sustancia denominada agente de transferencia de cadena (ATC), adicionada al sistema expresamente para que ocurra esta reacción.

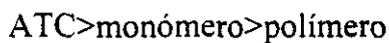


Se transfiere la actividad a una molécula de monómero



El radical monomérico puede propagarse para formar una cadena nueva

La reactividad hacia transferencia de cadena usualmente sigue el siguiente orden decreciente:



En los sistemas bajo estudio, no existen ATC's y la transferencia de cadena al polímero es despreciable.

La retardación y la inhibición pueden considerarse como reacciones de transferencia, en las que el radical que se obtiene como producto se propaga ya sea lentamente (retardación) o bien, prácticamente no se propaga (inhibición). El oxígeno y la hidroquinona por ejemplo, actúan como inhibidores.

1.2. Ingredientes y descripción del sistema de polimerización en emulsión

Un polímero en emulsión o látex, está definido como una dispersión coloidal de partículas de polímero en un medio acuoso. Los ingredientes básicos que se utilizan en el proceso de obtención de estos productos son: agua, monómero, tensoactivo e iniciador.

Agua. Es la fase continua. Permite mantener bajas viscosidades y muy buena transferencia de calor. Adicionalmente, sirve para aislar los sitios de polimerización, característica denominada compartimentalización, que es una cualidad muy importante de la polimerización en emulsión y que abordaremos en la sección 1.4.

Tensoactivo. También denominado como emulsificante. Las moléculas de tensoactivo son anfífilas ya que una parte de ellas es afín al agua (la parte hidrofílica) y otra parte es afín a compuestos orgánicos (la parte lipofílica o hidrofóbica).

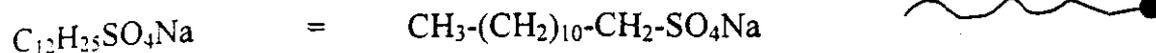
Los tensoactivos pueden ser iónicos, poliméricos (no iónicos) o polielectrolíticos.

En los tensoactivos iónicos la parte hidrofílica está localizada en algún punto de la molécula (en muchos casos en un extremo). La parte hidrofílica puede ser un anión (por ej. grupos sulfato, carboxilato, etc.), o un catión (por ejemplo sales de amonio alquil sustituidas). La parte lipofílica está compuesta por cadenas alifáticas ya sea lineales o ramificadas en las que pueden estar presentes grupos aromáticos.

Los tensoactivos poliméricos son macromoléculas a lo largo de las cuales o en partes de ellas existen sustituyentes hidrofílicos no iónicos, como por ejemplo grupos OH.

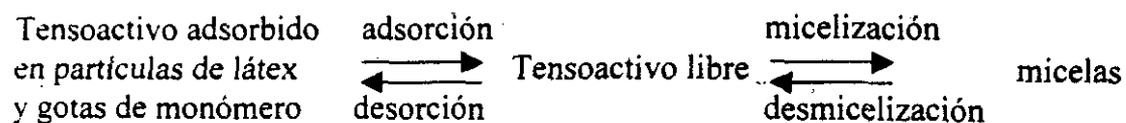
Los tensoactivos polielectrolíticos son una combinación de las dos anteriores. Son macromoléculas a lo largo de las cuales o en una parte de ellas existen sustituyentes hidrofílicos iónicos, como por ejemplo $-\text{COO}^-$.

El tensoactivo utilizado en los sistemas que se estudian en el presente trabajo es el dodecil sulfato de sodio (SDS). Este tensoactivo es lineal de tipo aniónico, cuya fórmula química y representación esquemática (para efecto del presente trabajo) es



En la representación esquemática anterior la línea corresponde a la parte lipofílica de la molécula del SDS y el círculo negro en el extremo al anión SO_4^- .

Debido a su carácter anfifílico, las moléculas de tensoactivo tienden a adsorberse en la interfase fase acuosa-fase orgánica estableciéndose un equilibrio entre las moléculas disueltas en la fase acuosa y las adsorbidas. Adicionalmente, cuando la concentración de tensoactivo (S) es mayor que la llamada "concentración micelar crítica" (CMC), se forman agregados de moléculas de tensoactivo denominadas "micelas". Cuando la fase continua es agua, las micelas están formadas por un núcleo hidrofóbico envuelto por una "coraza" hidrofílica. Este tensoactivo micelar se suma al equilibrio antes mencionado:



La forma de las micelas depende de S . A bajos valores de S (pero $S > \text{CMC}$ obviamente), como los que se tienen normalmente en las polimerizaciones en emulsión, las micelas tienen una geometría esférica.

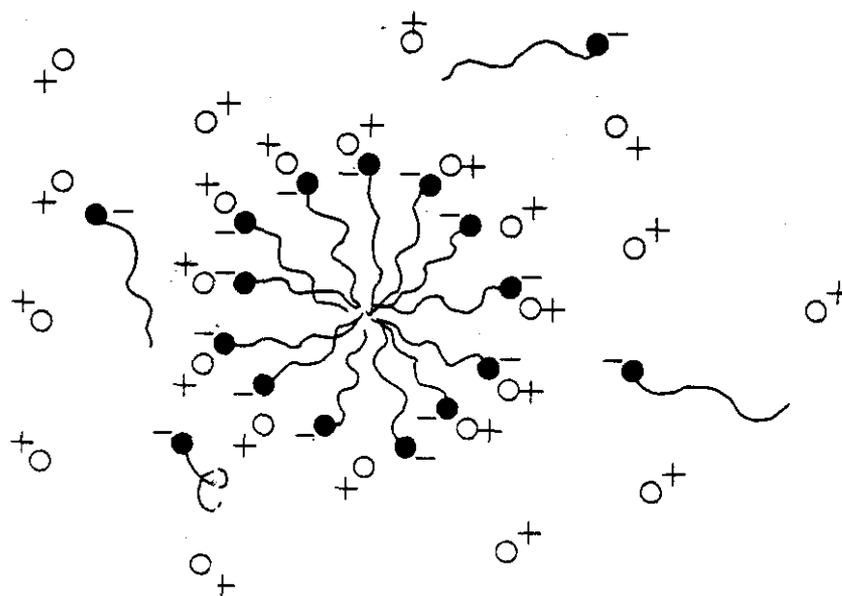


Figura 1.1. Representación esquemática aproximada del corte de una micela esférica y de la nube iónica (doble capa eléctrica) que la rodea.

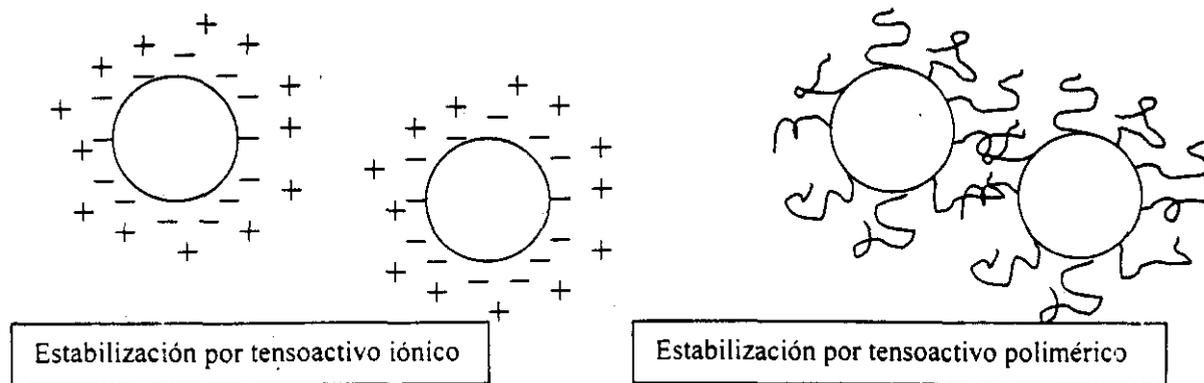


Figura 1.2. La forma en que actúan un estabilizante electrostático y uno polimérico

A mayores concentraciones de tensoactivo las micelas tienden a tomar una geometría cilíndrica y posteriormente lamelar.

El número promedio de moléculas de tensoactivo que forman una micela se denomina número de agregación (a_{ag}), el cual depende del tipo de tensoactivo, de la presencia de otras sustancias como sales disueltas, compuestos orgánicos y de la temperatura (Rosen, 1978).

Además de que S debe ser mayor que CMC, otra condición necesaria para que existan micelas es que la temperatura debe ser mayor que la temperatura "Kraft" del tensoactivo en cuestión. Esta última corresponde a aquella a la cual la solubilidad en agua y la CMC de dicho tensoactivo son iguales.

La función de los tensoactivos es la de estabilizar las partículas de látex. Esta estabilización se efectúa de diferente manera dependiendo del tipo de tensoactivo (ver fig. 1.2). Para el caso de los tensoactivos iónicos la estabilización es por repulsión electrostática entre las partículas de látex (al adsorberse el tensoactivo sobre las partículas, sus superficies quedan cargadas debido a la presencia del grupo iónico en la molécula del tensoactivo. Para el caso de tensoactivos poliméricos la estabilización es tipo estérica. Para los tensoactivos polielectrolíticos la estabilización ocurre tanto por repulsión electrostática como por cuestiones estéricas.

En polimerización en emulsión, usualmente se utilizan tensoactivos que se sabe (o en algunos casos se cree) son inertes a los radicales libres. Cuando los tensoactivos se "diseñan" y sintetizan expresamente para que intervengan en reacciones de radicales libres se les llama "tensoactivos reactivos". Estos últimos reciben el nombre de "inisurfs", "transurfs" o "surfmeros", cuando intervienen en las reacciones de iniciación, transferencia de cadena, y propagación, respectivamente. Es decir, el tensoactivo además de actuar como tal, puede jugar también el papel de iniciador, ATC o monómero. Guyot et al. (1999) hacen una revisión de los trabajos que al respecto han realizado diferentes grupos de investigación como parte de un programa de la Unión Europea.

Como el lector puede darse cuenta, existe una gran variedad de tensoactivos que se pueden utilizar ya sea a escala industrial o laboratorio. Sin embargo, no siempre se tiene disponibilidad de información relativa a sus propiedades físicas, químicas y fisico-químicas. El tensoactivo que se utiliza en los sistemas estudiados en el presente trabajo (y en muchos otros reportados en literatura) es el SDS. Este tensoactivo es quizá del que se dispone de mayor información, lo que facilita la evaluación de algunos parámetros del modelo cinético y disminuye la incertidumbre con respecto a su comportamiento químico y fisico-químico durante la polimerización en emulsión.

Monómero. El monómero no solo juega el papel de materia prima para la producción del polímero, sino que funciona también como solvente en el interior de las partículas de polímero. Cuanto menor sea la concentración de monómero en las partículas (C_{Mp}) mayor será la participación del proceso difusivo en los diferentes eventos que toman lugar en el interior de dichas partículas.

Cuando se adiciona un líquido orgánico con baja solubilidad en agua, por ejemplo monómero de estireno o MMA, a una solución acuosa de tensoactivo(s) cuya concentración es mayor a su CMC, parte del monómero se solubiliza en el agua y parte en el interior de las micelas. Si la cantidad de monómero adicionado sobrepasa la cantidad máxima que se puede solubilizar en las micelas, se forman gotas de monómero (una fase discontinua o dispersa), es decir, se forma una emulsión. Estas de dispersiones son típicamente clasificadas en tres tipos de emulsiones (Sudol y El-Aasser, 1997): *macroemulsiones*, *miniemulsiones* y *microemulsiones*. Como los nombres implican, una distinción importante entre estas tres categorías es el tamaño de las gotas. Una segunda distinción importante es la estabilidad de la emulsión. En este contexto, la estabilidad usualmente se refiere al tiempo transcurrido antes de que se formen gotas mucho más grandes que en la emulsión original, típicamente apreciada por la separación macroscópica de la fase orgánica en experimentos de cremado. La figura 1.3 ilustra de una manera generalizada la relación entre el tamaño de gota y la estabilidad de la emulsión para los tres tipos de emulsiones.

Las gotas de macroemulsión son las más grandes e inestables de los tres tipos. Su tamaño varía de 1-100 μm aproximadamente y la estabilidad está limitada a minutos. Las gotas coalescen y se rompen continuamente por las fuerzas de corte ejercidas sobre el sistema. El tamaño de gota depende de los componentes del sistema (compuesto orgánico, estabilizador, relación de fases) y las características de mezclado (tipo de agitador y velocidad). Las microemulsiones son, en contraste, termodinámicamente estables (esto es indefinidamente estables) con tamaños de gota que varían de 10 a 100 nm. Se requieren cantidades relativamente grandes de mezcla de tensoactivos para preparar este tipo de emulsiones. Las miniemulsiones tienen características intermedias entre macro y microemulsiones en términos de tamaño de gota y estabilidad de la emulsión. Las gotas de monómero de los sistemas de polimerización en emulsión que se estudian en el presente trabajo son del tipo macroemulsión.

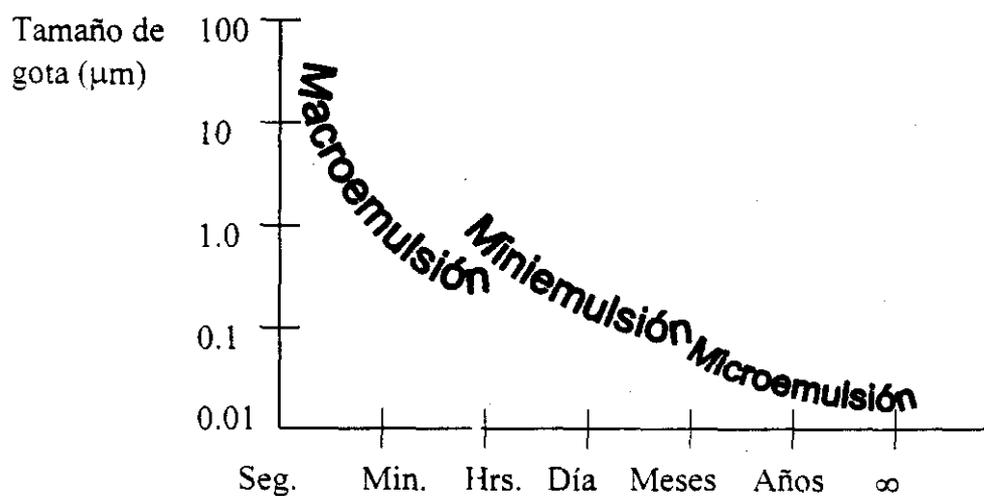


Figura 1.3. Representación esquemática de la estabilidad relativa como una función del tamaño de gota para las tres clases de emulsiones según Sudol y El-Aasser (1997). Los sistemas que se estudian en el presente trabajo corresponden a macroemulsiones.

Cabe comentar aquí, que el término “polimerización en emulsión” es un nombre poco adecuado para este proceso ya que la polimerización no se efectúa de manera significativa en las gotas de macroemulsión, sino en las partículas de polímero que se forman principalmente a partir de micelas (Gilbert, 1995). Sin embargo, por costumbre dicho término se sigue utilizando tanto en la literatura como en el presente trabajo.

Iniciador. La función principal del iniciador es la de generar los radicales para que se produzca la polimerización. En el caso de polimerización en emulsión convencional, que es el que nos interesa, el iniciador se encuentra totalmente disuelto en la fase acuosa por lo que la generación de radicales ocurre en dicha fase (usuálmente la cantidad de iniciador requerida no excede su límite de solubilidad en agua).

Adicionalmente, cuando el iniciador es iónico (por ej. KPS), su presencia repercute ya sea positiva o negativamente en la estabilidad del látex. La polimerización en fase acuosa produce oligómeros anfífilicos debido al grupo iónico proveniente del iniciador que se encuentra en el extremo de la cadena. Esto es, existe formación *in situ* de tensoactivo que contribuye a la estabilidad del látex. Debido a esto es posible realizar polimerizaciones en emulsión libre de tensoactivo. Por otra parte, los iones producto de la disociación del iniciador afectan a la nube de iones (la llamada doble capa eléctrica) que envuelven a las partículas de látex, haciendo que éstas sean menos estables. Por lo general este efecto no es importante a las concentraciones de iniciador usualmente utilizadas en las polimerizaciones en emulsión arriba de CMC.

Hasta aquí hemos descrito la función de cada uno de los ingredientes de manera un tanto independiente. Sin embargo, en la realidad el desempeño de cada uno de estos ingredientes repercute, directa o indirectamente y en mayor o menor grado, en el comportamiento de los otros componentes. Esta interrelación da lugar al complejo sistema de polimerización en emulsión. La figura 1.4 es una representación esquemática aproximada de este sistema en el que se muestran las fases presentes y la distribución de las diferentes especies entre las fases. En esta figura se muestra el aspecto de un sistema de polimerización en emulsión típico a diferentes escalas de observación. A una escala macroscópica (“a simple vista”) se observa un líquido homogéneo de aspecto lechoso. A una escala microscópica (a la resolución de un microscopio óptico) se observan las gotas de monómero cuya concentración es del orden de 10^9 - 10^{11} gotas/cm³ de agua. A una escala submicroscópica se ubican las partículas de polímero (“observables” por microscopía electrónica), las micelas y diferentes especies de moléculas. Las concentraciones de partículas y micelas son típicamente del orden de 10^{13} - 10^{15} /cm³ y 10^{16} - 10^{18} /cm³, respectivamente.

1.3. Evolución de la polimerización en emulsión. Intervalos I, II y III.

La descripción del sistema de polimerización en emulsión que se dio en la sección anterior, obviamente no toma en cuenta el factor tiempo. En esta sección trataremos de explicar como evoluciona este sistema de acuerdo a observaciones experimentales.

Para su estudio, la polimerización en emulsión se ha dividido en tres intervalos, cuya concepción “clásica” es la siguiente (ver también figura 1.5).

Intervalo I. Conocida también como etapa de nucleación porque es en esta etapa cuando ocurre la formación de partículas de polímero. En este intervalo se encuentran también presentes gotas de monómero y micelas. La tasa de polimerización y el tamaño de las partículas se incrementa.

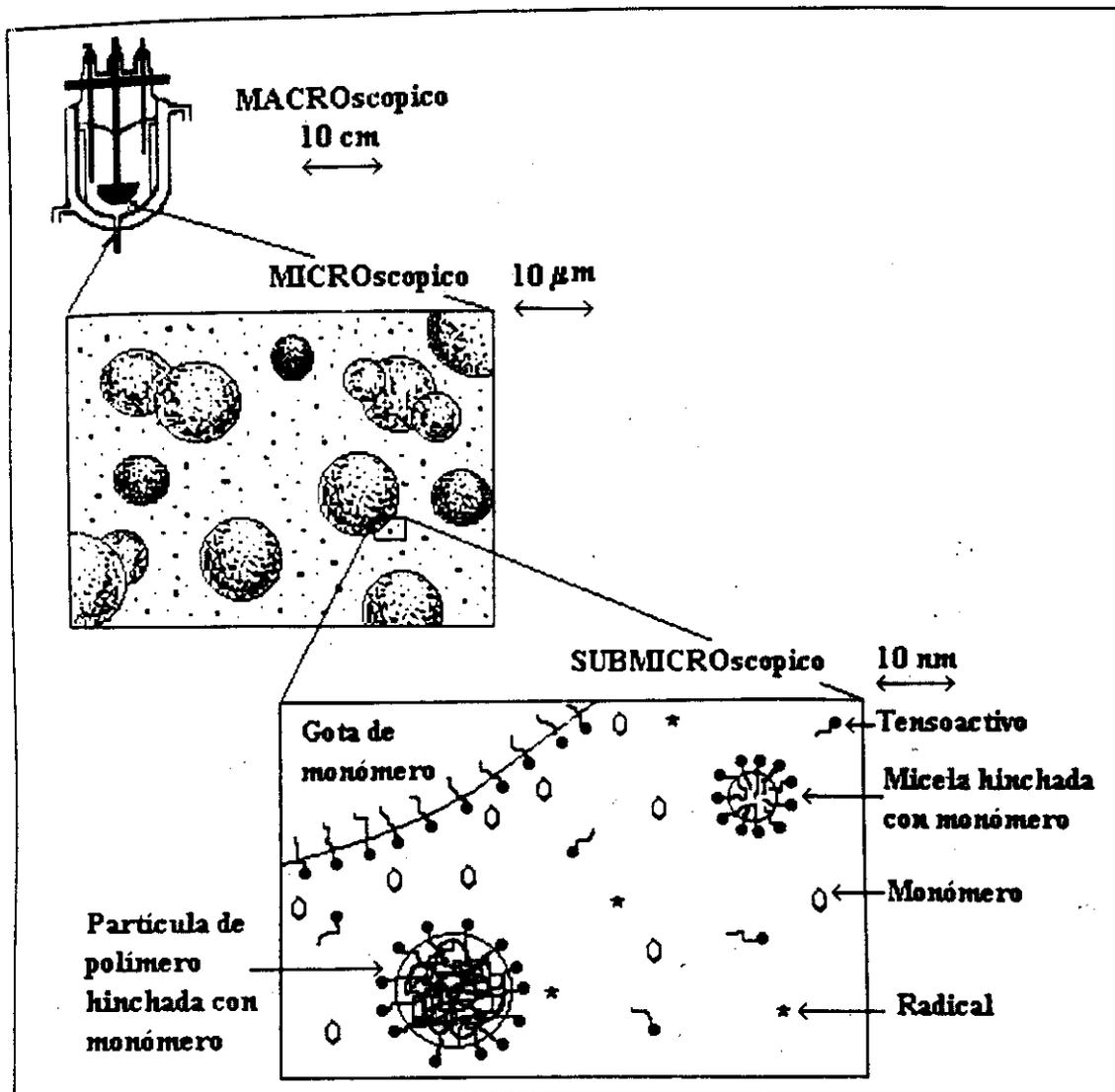


Figura 1.4. Representación esquemática de la polimerización en emulsión durante la etapa de nucleación, ilustrando tres escalas de observación: macroscópica, microscópica y submicroscópica (Sudol et al., 1992)

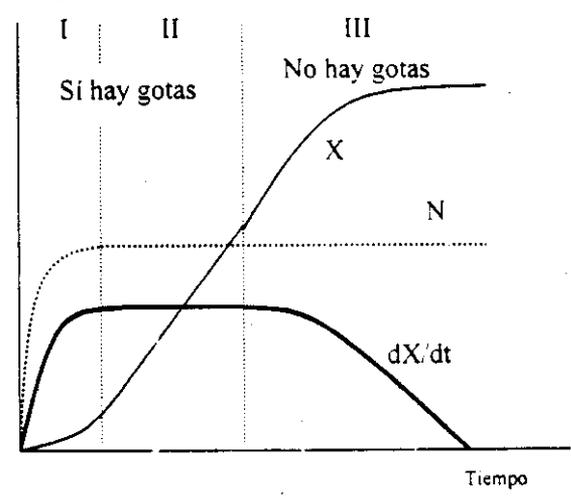


Figura 1.5. Descripción cualitativa "clásica" de los intervalos I, II y III en función de la evolución de la conversión (X), tasa de polimerización (dX/dt), número de partículas (N) y presencia o ausencia de gotas de monómero.

Intervalo II. La desaparición de micelas marca el fin del intervalo I y el comienzo del II. En esta etapa no cambia el número de partículas (N) y la tasa de polimerización es aproximadamente constante. Existen gotas de monómero. Continúa incrementándose el tamaño de partícula.

Intervalo III. La desaparición de las gotas de monómero marca el fin del intervalo II y el comienzo del III. En esta etapa la tasa de polimerización disminuye hasta cero debido a la disminución en la concentración de monómero. Las partículas ya no crecen, por el contrario, se contraen ligeramente.

El crecimiento de las partículas ocurre porque existe restitución del monómero consumido en la polimerización dentro de las partículas. Esta restitución ocurre por la transferencia de monómero de las gotas a la fase acuosa y de ésta a las partículas de polímero, entre las que existe equilibrio termodinámico. Normalmente este proceso de transferencia de masa es "muy rápido" de tal manera que en todo momento la concentración de monómero en cada una de las fases corresponde a la del equilibrio. Por lo tanto, mientras existan gotas de monómero (intervalos I y II) y radicales propagándose en el interior de las partículas, éstas continuarán creciendo.

La concentración de micelas disminuye en el intervalo I por dos razones: parte de las micelas se convierten en partículas de polímero (nucleación micelar) y otra parte desaparece porque las micelas se disgregan para restablecer el equilibrio termodinámico entre el tensoactivo libre en la fase acuosa y el tensoactivo adsorbido en la creciente área interfacial de las partículas de látex. Las micelas que dan lugar a partículas representan únicamente alrededor del 0.1% de las micelas inicialmente presentes.

La concepción clásica de los intervalos no tiene validez general e incluso se ha cuestionado la misma existencia del intervalo II (Varela de la Rosa et al., 1996). Más adelante se discutirá ampliamente este punto. Por lo pronto, era necesario mencionar esta concepción clásica ya que se hace mucha referencia a ella tanto en la literatura como en el presente trabajo.

1.4. Compartimentalización: una característica clave de polimerización en emulsión

En una polimerización en masa homogénea los radicales tienen relativamente fácil acceso entre sí puesto que se encuentran en la misma fase (ver figura 1.6). En contraste, en una polimerización en emulsión los sitios de polimerización se encuentran en compartimentos (las partículas de látex), donde los radicales de una partícula no tienen acceso directo a los radicales de otra sin la intervención de eventos de transferencia de fase. Esto tiene un efecto muy profundo en la cinética y el peso molecular del polímero. El hecho de que los radicales crezcan de manera aislada hace que su tiempo de vida sea mayor (se tiene una tasa de terminación baja) y que por lo tanto se obtengan mayores pesos moleculares y tasas de polimerización que en un correspondiente sistema en masa.

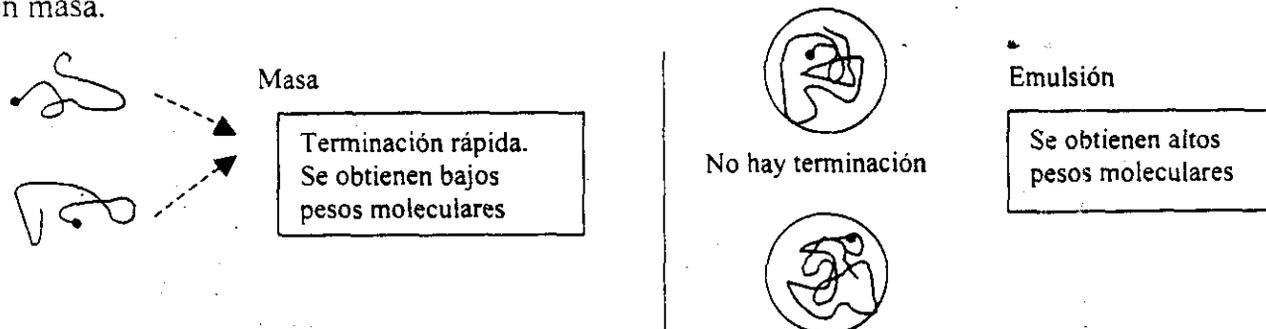


Figura 1.6. Efecto de la compartimentalización en una polimerización en emulsión comparada con una polimerización en masa.

Bajo ciertas circunstancias (tamaños "grandes" de partícula y/o coagulación de éstas) los efectos de compartimentalización pueden reducirse y entonces el sistema se comporta de manera similar a una polimerización en masa. En estos casos se dice que se tiene un sistema "pseudo-masa".

Como se verá más adelante, la compartimentalización tiene un efecto muy importante en la distribución de tamaño de partícula (DTP) de la cual se puede inferir información mecanística.

Se forma una distribución de tamaños por dos razones: (1) las partículas de látex no se forman todas a la vez, sino que la nucleación ocurre a lo largo del intervalo I; (2) Diferencias en las tasas de crecimiento entre partículas: algunas partículas pueden dejar de crecer, temporal o definitivamente, debido a que el radical(es) que contienen puede experimentar reacciones de terminación o de transferencia de cadena seguida de la desorción del radical producido. Estas partículas inactivas se rezagan en su crecimiento con respecto a las activas, contribuyendo a la ampliación de la DTP. Por razones termodinámicas la concentración de monómero en las partículas depende del tamaño de éstas, en especial para radios pequeños. Esto también contribuye a diferencias en las tasas de crecimiento y por lo tanto, en la ampliación de la DTP.

1.5. Métodos no convencionales de polimerización en emulsión.

Aunque en este trabajo estamos enfocados al método convencional de polimerización por emulsión, mencionar las diferencias con los métodos no convencionales, contribuye a aclarar el marco fenomenológico del sistema en estudio. Adicionalmente nos da una idea de cómo se puede complicar el modelamiento del ya de por sí complejo sistema convencional, pero al mismo tiempo destaca la versatilidad y potencialidades de la polimerización en emulsión como método de síntesis.

Es necesario establecer en este punto las diferencias entre polimerización en emulsión convencional y no convencional. Polimerización en emulsión es aquella categoría de polimerización heterogénea que resulta en la formación de partículas de látex, llamadas así por su parecido a las partículas de hule látex natural. El nombre "polimerización en emulsión" se ha utilizado para describir la polimerización por radicales libres de monómeros muy poco solubles en agua, por la cual se forman partículas de látex sintéticas. Polimerización en emulsión no convencional puede definirse entonces (Kurja et al., 1997) como aquellos procesos donde el producto es un látex polimérico que físicamente se parece a un látex de polimerización en emulsión y que no puede ser clasificado en otra forma reconocida de polimerización heterogénea (por ejemplo, suspensión, dispersión). Algunos métodos no convencionales de polimerización en emulsión son los siguientes (Kurja et al., 1997).

Reacciones del tipo de la homólisis y la heterólisis son la primera etapa (iniciación) de las polimerizaciones por radicales libres e iónica, respectivamente. Esta última requiere la utilización de ácidos o bases fuertes de Lewis como iniciadores, dependiendo de si la polimerización es catiónica o aniónica. Puesto que este tipo de iniciadores reaccionan fácilmente con el agua formando compuestos inertes, no es factible la polimerización en emulsión vía iónica. Un caso especial es la polimerización en emulsión de siloxanos vía aniónica o catiónica mediante la utilización de un catalizador ácido o básico. En este caso el agua actúa no solo como medio de suspensión sino como reactante afectando la masa molar del polímero.

Polimerización en emulsión por radicales libres donde el polímero hidrofóbico no se disuelve o se disuelve muy poco en su propio monómero, como por ejemplo el TFE y el acrilonitrilo. Debido a

la separación de fases en las partículas de polímero, la mayor parte de la propagación se efectúa en la superficie de dichas partículas. En polimerización en emulsión convencional el monómero se encuentra distribuido en las partículas de manera uniforme.

Polimerización en emulsión por radicales libres en el que se utiliza ultrasonido tanto para emulsionar el monómero como para generar radicales libres. El ultrasonido actúa sobre el agua generando radicales hidrógeno e hidroxilo, los cuales inician la polimerización. En el sistema en estudio, los radicales se generan por ruptura homolítica (vía térmica) del enlace oxígeno-oxígeno del KPS que está disuelto en la fase acuosa. Dependiendo de la energía suministrada, los tamaños de partícula obtenidos por iniciación ultrasónica son menores que sus equivalentes polimerizaciones iniciadas químicamente.

Polimerización en emulsión catalizada por metales de transición para obtener polímeros estéreo regulares. El agua tiende a destruir la actividad de los complejos catalíticos, como por ejemplo los catalizadores Ziegler-Natta, por lo que este tipo de polimerización por coordinación no se utiliza generalmente en polimerización por emulsión. Sin embargo, existen pocos monómeros que pueden polimerizarse en presencia de agua por este método. Por ejemplo, la polimerización en emulsión de butadieno utilizando un catalizador de rodio que permite obtener polibutadieno *trans*-1,4 a 50°C.

Polimerizaciones en emulsión catalizadas por enzimas. El hule natural, la celulosa y los polihidroxicanoatos son biopolímeros formados por este método. Un aspecto muy importante de estas polimerizaciones en emulsión biológicas es el hecho de que pueden producir poliolefinas, poliésteres y poliéteres, respectivamente, de recursos renovables.

Adicionalmente a los métodos no convencionales considerados por Kurja et al. (1997) podemos mencionar los siguientes.

Polimerización en emulsión utilizando un iniciador muy soluble en la fase orgánica (por ejemplo AIBN). Este tipo de polimerización se asemeja un poco a la polimerización en suspensión, en el sentido de que las gotas de monómero actúan significativa, aunque no predominantemente, como sitios de polimerización (Nomura et al., 1992, 1993). Como resultado se obtienen DPM bimodales en las que un pico de altos pesos moleculares corresponde al polímero de las partículas de látex y el pico de bajos pesos moleculares al polímero formado en las gotas de monómero. Una de las ventajas de este tipo de iniciadores es que sus tasas de descomposición usualmente no son afectadas por el ambiente en una polimerización en emulsión, como por ejemplo pH, contaminantes y iones metálicos pueden afectar la descomposición del persulfato (El-Aasser y Sudol, 1997).

Polimerización en microemulsión. En este método las partículas de látex se forman a partir de las gotas de microemulsión. Estas gotas de microemulsión actúan no solo como sitios de nucleación, sino también como reservas que proveen de monómero a las partículas en crecimiento. Como resultado, se obtiene un mayor número de partículas y de menor tamaño que las obtenidas por polimerización en emulsión convencional (Guo et al., 1992).

Polimerización en miniemulsión. En este método el tamaño de las gotas de miniemulsión es intermedio entre las micelas y las gotas de monómero de la polimerización en emulsión convencional, por lo que las primeras pueden llegar a ser el sitio principal de nucleación. Una de las ventajas de la polimerización en miniemulsión es que permite un mejor control del número final de partículas que en el proceso convencional, reduciéndose la irreproducibilidad asociada con la formación de partículas (Sudol y El-Aasser, 1997).

CAPITULO 2:

**ASPECTOS DE MAYOR
CONTROVERSIA DE LA CINÉTICA
DE POLIMERIZACIÓN EN
EMULSIÓN**

2. ASPECTOS DE MAYOR CONTROVERSIA DE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Uno de los objetivos del presente capítulo es el de exponer y discutir los aspectos más relevantes de algunos trabajos publicados en la literatura ya sea teóricos o experimentales, relativos al mecanismo y cinética de la polimerización en emulsión. En este contexto, se establecen aquellos aspectos de dichos trabajos que parecen ser de aceptación general así como también aquellos aspectos sujetos a debate aún hoy en día.

Establecer el "estado del arte" del tema en estudio nos permite justificar y ayuda a aclarar al lector la problemática que se aborda en esta tesis doctoral. Dicha problemática abarca cinco aspectos: mecanismo de nucleación, evolución de la tasa de polimerización, captura o entrada de radicales en partículas y micelas, distribución de pesos moleculares (DPM) y copolimerización. En este capítulo se abordan los tres primeros. Los dos restantes pueden tratarse de una manera independiente por lo que más adelante se dedican los capítulos 7 y 8 a las cuestiones de DPM y copolimerización, respectivamente.

Parece haber aceptación general (Blackley, 1975) de que las primeras referencias en la literatura acerca de polimerización en emulsión corresponde a unas patentes de la empresa alemana Bayer A. G., publicadas en el lapso de 1909 a 1915. En contraste con el gran número de patentes que aparecieron en el periodo 1930-1940, se publicaron muy pocos trabajos en las revistas científicas (Blackley, 1975). Hacia finales de la década de los 40's se publicó la teoría de Harkins (1947), que se considera como el precursor cualitativo de la teoría cuantitativa de Smith y Ewart (1948), la cual representa el primer intento por tratar el problema de una manera más detallada y rigurosa. Debido a esto el presente capítulo, al igual que muchos otros trabajos inclusive recientes, toma como punto de partida estas teorías. Para cualquier cuestión relacionada con los trabajos previos a las teorías de Harkins y Smith-Ewart, referirse al libro de Blackley (1975).

2.1 Mecanismos de formación de partículas: de la nucleación micelar a la coagulativa

Uno de los aspectos más controversiales de la polimerización en emulsión es el mecanismo de formación de partículas o nucleación. Este debate a dado lugar a que se consideren los siguientes mecanismos de nucleación:

- i. Entrada de radicales libres en micelas y subsecuente propagación en el interior de éstas (nucleación micelar) (Harkins, 1947; Smith y Ewart, 1948; Harada et al., 1972; Saldívar et al., 1998).
- ii. Precipitación de los radicales que se propagan en la fase acuosa cuando alcanzan un grado crítico de polimerización (*jcr*) en el cual ya no son solubles en dicha fase (nucleación homogénea) (Priest, 1952; Roe, 1968; Fitch y Tsai, 1971).
- iii. Combinación de los mecanismos i y ii (Min y Ray, 1978; Hansen y Ugelstad, 1979; Morbidelli et al., 1983; El-Aasser y Sudol, 1997).
- iv. Coagulación de las partículas recién formadas (conocidas como partículas primarias o precursoras) por nucleación homogénea (nucleación homogénea-coagulativa) (Lichti et al., 1983; Feeney et al., 1987; Richards et al., 1989).
- v. Coagulación de las partículas primarias formadas tanto por nucleación micelar como por nucleación homogénea (nucleación coagulativa) (Morrison et al., 1992; Giannetti, 1993; Gilbert, 1995; Coen et al., 1998).

La función de las micelas en los mecanismos (ii) y (iv) es únicamente la de proveer el tensoactivo necesario para estabilizar las partículas de polímero mientras que en los mecanismos (i), (iii) y (v) además de esta función, las micelas actúan como sitios de nucleación. En los mecanismos (i) y (ii), el crecimiento de las partículas (incluyendo las primarias) ocurre únicamente por propagación de radicales en el interior de las partículas y el inherente hinchamiento con monómero del polímero formado. Adicionalmente, en los mecanismos (iii)-(v), las partículas primarias crecen (principalmente) por coagulación. El argumento de las teorías coagulativas es que en las partículas primarias, la fase lipofílica interna no está formada completamente, comparada con las partículas de látex "maduras". No existe una clara segregación entre las regiones hidrofílica y lipofílica, esto es, no existen suficientes grupos hidrofílicos que formen una capa polar que envuelva a la fase no polar, lo que hace inestable a las partículas primarias o precursoras. La coagulación de partículas primarias da lugar a partículas maduras con una mayor densidad de grupos hidrofílicos en su superficie. El área interfacial de una partícula madura es menor que el área total de las partículas primarias cuya coagulación dio origen a la primera, razón por la cual se incrementa la mencionada densidad y por lo tanto la estabilidad de las partículas maduras. La coagulación ocurre o está limitada hasta el momento en el cual las partículas maduras sean estables y su crecimiento sea principalmente propagativo, por lo que a este proceso que acabamos de describir se le conoce también como "coagulación limitada". La cantidad de polímero existente en las partículas maduras permite una absorción de monómero apreciable y por lo tanto que puedan crecer rápidamente. Una característica importante de los mecanismos coagulativos es que este proceso es autoacelerante. A medida que se forman más partículas primarias (N_p) se incrementa más rápidamente la tasa de formación de partículas maduras (dN/dt) debido a que ésta última es proporcional a N_p^2 .

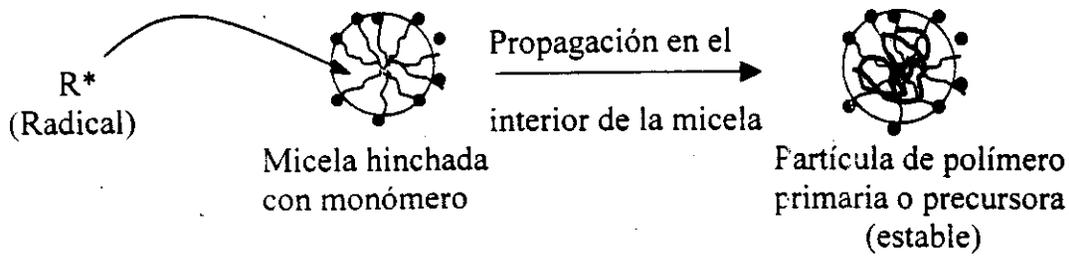
En la figura 2.1 se muestran de manera esquemática los mecanismos de nucleación que acabamos de describir.

El debate del mecanismo de nucleación ha sido consecuencia de resultados, ya sea teóricos o experimentales, que parecen ser contradictorios. A continuación explicaremos brevemente algunos de ellos. Gilbert, Napper y colaboradores, de la Universidad de Sydney, han realizado contribuciones importantes en este campo, por lo que serán mencionados con frecuencia como el grupo de Sydney.

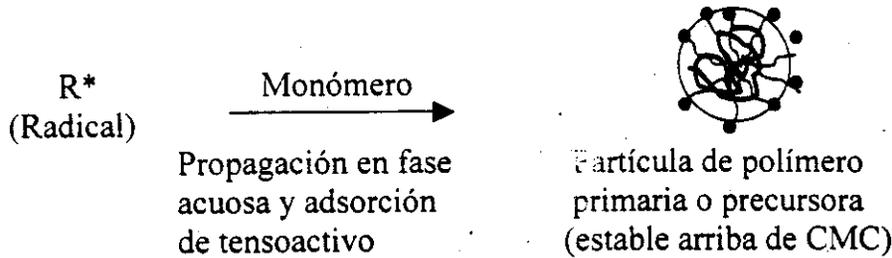
Harkins (1945, 1946) demostró experimentalmente que se forma muy poco polímero en las gotas de emulsión. Utilizando isopreno con un 1% de decanoato de potasio en la fase acuosa a 46°C, Harkins encontró que cuando se separa por centrifugación el monómero remanente al 25% de conversión, dicho monómero contiene solamente el 0.5% del polímero total. Él también encontró (Harkins, 1947) que el tamaño de las gotas de monómero decrece linealmente con el tiempo. Estos resultados descartan prácticamente a las gotas de monómero como sitios de nucleación y polimerización. Para el caso de monómeros con solubilidad en agua parecida al estireno, Harkins argumenta que la nucleación micelar debería de ser la dominante porque se producen mucho más partículas de látex en presencia de micelas que en su ausencia.

Partiendo de la teoría micelar de Harkins, Smith y Ewart (1948) obtuvieron expresiones analíticas para calcular los límites entre los cuales se encuentra del número de partículas de látex (N) que se forman en una polimerización en emulsión. La consideración fundamental de la teoría de Smith-Ewart es que los radicales que se generan por el iniciador en la fase acuosa son absorbidos en las micelas a una tasa que es proporcional al área de la micela. La tasa de captura de radicales (ρ) se considera ya sea constante (límite superior) o que disminuye con el tiempo debido a la competencia entre micelas y partículas por la captura de estas especies (límite inferior).

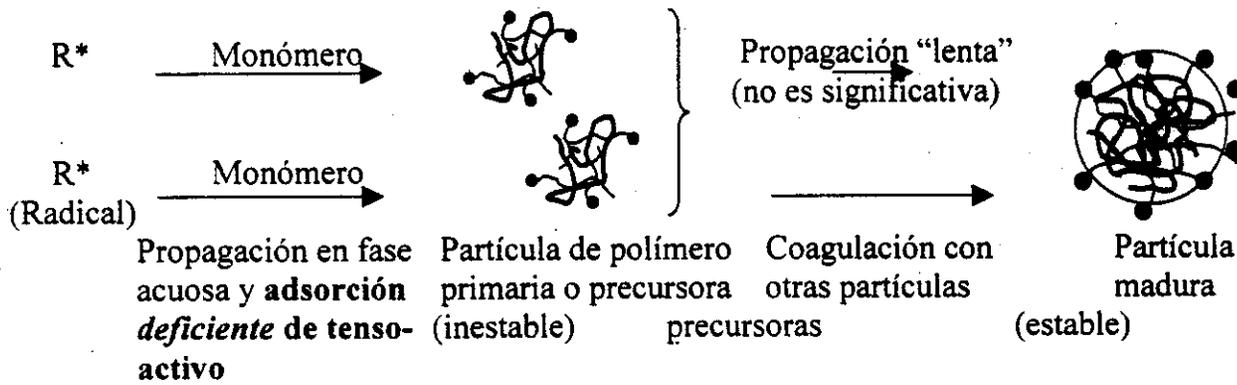
a) Nucleación micelar (mecanismo i)



b) Nucleación homogénea (mecanismo ii)



c) Nucleación homogénea-coagulativa (mecanismo iv)



d) Nucleación coagulativa (mecanismo v)

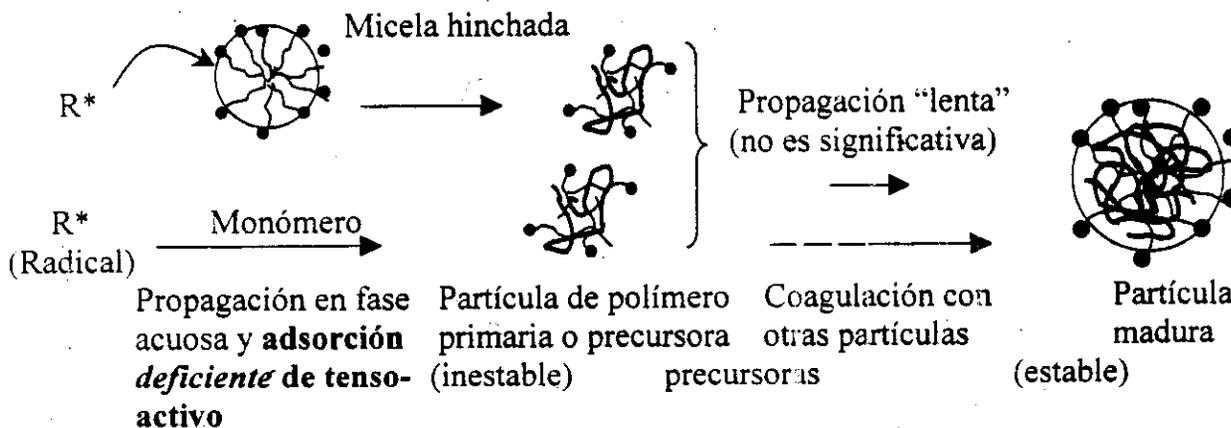


Figura 2.1 Representación gráfica de los mecanismos de nucleación: (a) micelar, (b) homogénea, (c) homogénea-coagulativa, (d) coagulativa.

La teoría de Smith-Ewart ha sido ampliamente discutida en la literatura (O'dian, 1981). Para fines de la presente tesis, baste decir que esta teoría es congruente con los resultados experimentales de monómeros con baja solubilidad en agua (por ej. estireno), pero que sin embargo, monómeros con mayor solubilidad en agua no se ajustan a la teoría. Hansen y Ugelstad (1982) y Dunn (1997) discuten estas desviaciones.

La teoría de nucleación micelar se cuestionó (Roe, 1968) con base en el hecho de que puede existir nucleación de partículas aún en ausencia de micelas. En su lugar, se consideró a la nucleación homogénea como el mecanismo exclusivo de formación de partículas. Roe argumentó que el tamaño de las micelas es tan pequeño, que el número de partículas formadas por nucleación micelar no sería significativo. Roe volvió a hacer el desarrollo matemático de Smith y Ewart del cálculo de N pero considerando únicamente nucleación homogénea, obteniendo la misma ecuación que éstos. De acuerdo con Roe, este resultado también cuestiona el mecanismo micelar.

En las polimerizaciones en las que la concentración de tensoactivo (S) es menor a su CMC, obviamente no existen micelas y por lo tanto no hay otra posibilidad más que la nucleación ocurra por el mecanismo homogéneo. En los 70's ya era generalmente aceptado que debajo de CMC operaba la nucleación homogénea-coagulativa, pero por otra parte persistía el debate acerca del mecanismo(s) de nucleación que opera arriba de CMC.

Hansen y Ugelstad realizaron estudios tanto teóricos como experimentales tendientes a corroborar, en términos cualitativos, las teorías de Harkins y Smith-Ewart. Hansen y Ugelstad (1979) reportan resultados experimentales (a 60°C) en los que se observa que debajo de CMC, el número de partículas nuevas en sistemas semillados fue mucho menor que para sistemas no semillados, mientras que fueron prácticamente los mismos arriba de CMC. Corroboraron que existe una dependencia clara entre la concentración de micelas y el número de partículas formadas. Estos resultados sugieren que el mecanismo micelar domina arriba de CMC debido a que las micelas, cuya concentración es muy alta, pueden competir eficientemente con las partículas de semilla por la captura de radicales libres.

En los 80's sin embargo, el grupo de Sydney (Lichti et al., 1983) argumentó que estos resultados no pueden tomarse como una evidencia definitiva del mecanismo micelar, ya que la dependencia entre el número de partículas y la concentración de tensoactivo puede predecirse también tomando como base el mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa. De acuerdo con ellos, abajo de CMC la baja disponibilidad de tensoactivo favorece los eventos de coagulación partícula primaria-semilla, que evitan la formación de partículas nuevas. Arriba de CMC la alta disponibilidad de tensoactivo produce un gran decremento de tales eventos de coagulación, de manera que las partículas de semilla no tienen influencia significativa en el número total de partículas nuevas formadas.

El grupo de Sydney (Lichti et al. 1983; Feeney et al. 1984), midió la evolución de la distribución de tamaño de partícula (DTP) para un experimento realizado arriba de CMC, observando que al comienzo del intervalo II la distribución en volumen presenta un sesgo positivo (la mayor parte de las partículas son de volumen pequeño). Ellos también modelaron la distribución de tamaño de partícula (DTP) utilizando diferentes formas funcionales de la tasa de nucleación, obteniendo el mejor ajuste para una función que se incrementa con el tiempo. De estos resultados ellos concluyen que la mayoría de las partículas debieron haberse formado hacia el final del intervalo I y que esto solo puede ser explicado por el mecanismo homogéneo-coagulativo ya que la tasa de nucleación creciente es consistente con el carácter autoacelerente de este mecanismo.

Ellos reclaman que una tasa de nucleación creciente es opuesta, a lo que se esperaría si las partículas se forman a partir de micelas ya que en este caso la tasa de nucleación debería de disminuir en la medida que desaparecen las micelas dando lugar a un sesgo negativo de la DTP que no se observa en sus resultados.

A principios de los 90's, el grupo de Sydney (Morrison et al., 1992) publica un artículo en el que analiza varias observaciones experimentales que confirman o refutan los mecanismos micelar y homogéneo-coagulativo. Entre otras cosas, este grupo autocuestionó sus conclusiones obtenidas en la década anterior. Ellos consideran que la aparente refutación del mecanismo micelar obtenida de la medición y modelamiento de la DTP no es definitiva. El sesgo positivo de la DTP que observan en sus resultados experimentales a etapas tempranas de la polimerización pueden ser causadas por diferencias en las tasas de crecimiento de las partículas de diferente tamaño. Esto puede ser debido a que de acuerdo a la ecuación de Morton (1954), partículas muy pequeñas tienen muy baja concentración de monómero. Además, Morrison et al. (1992) realizaron cálculos que indican que el mecanismo homogéneo (ignorando coagulación) no es capaz de producir la concentración de partículas de polímero observadas experimentalmente en polimerización en emulsión arriba de CMC. Esto implica que con el mecanismo homogéneo-coagulativo mucho menos se tendría esa capacidad (por razones obvias se forman menos partículas cuando existe coagulación que cuando no). Ellos concluyen que este mecanismo no es el único responsable de la formación de partículas arriba de CMC, y proponen que ese mecanismo adicional consiste en la producción de partículas primarias por la entrada de radicales oligoméricos de un grado de polimerización z en micelas y su posterior coagulación, eventos que dan lugar a la formación de partículas maduras estables (mecanismo v). Por otra parte, basados en la teoría de nucleación homogénea-coagulativa, Giannetti (1993) efectuó el modelamiento de la DTP por dos métodos: considerando sistema 0-1, como originalmente lo hace el grupo de Sydney y empleando una función generadora. Él encontró en ambos casos que, contrariamente a los resultados del grupo de Sydney, ambos modelos no son capaces de ajustarse a los datos experimentales de DTP de Lichti et al. cuando se utilizan tasas de nucleación crecientes. En cambio, los datos son muy bien ajustados cuando se considera una tasa de nucleación prevalecientemente decreciente. Giannetti sospecha que esta diferencia se debe a que el grupo de Sydney no realizó adecuadamente la solución del sistema de ecuaciones diferenciales que componen el modelo. Giannetti hizo otros cálculos en los que en lugar de proponer de manera empírica una forma funcional de la tasa de nucleación, modeló a ésta última. Él hizo una extensión del modelo homogéneo-coagulativo que tomara en cuenta la producción de partículas primarias por nucleación micelar (mecanismo v). Giannetti encontró en estos cálculos que la duración de la etapa de nucleación (70-80 s) era mucho más corta que el tiempo en el cual (600 s, conversión fraccional ~ 0.1) se tomó la muestra a la que se midió la DTP y que Lichti et al. consideran que correspondía al final de dicha etapa. En base a esto, Giannetti argumenta que la mayoría de la información mecanística inferida de la DTP experimental de Lichti et al. no es válida, debido a la ampliación estocástica de la DTP que ocurre después de que cesa la nucleación. Giannetti encontró que variando los parámetros de ajuste dentro de rangos físicamente razonables, su modelo extendido (basado en el mecanismo v) podía calcular tasas de nucleación prevalecientemente crecientes o decrecientes y que en ambos casos los resultados del modelo pueden ajustarse a los datos experimentales de Lichti et al.

En contraste con la forma de la DTP de Lichti et al., se han reportado (Gerrens, 1959) distribuciones en volumen que muestran un sesgo hacia tamaños pequeños de partícula (sesgo negativo), lo cual, en base a lo expuesto anteriormente, es una evidencia a favor del mecanismo micelar.

En contraparte en lo que respecta a la extensión de la etapa de nucleación, existen trabajos en la literatura (Robb, 1969; Chatterjee, 1976; Emelie et al., 1985; Varela de la Rosa et al., 1996, 1999a-c) en los que se reporta que N (obtenida a partir de información experimental) se incrementa hasta el 40% de conversión inclusive. Mediciones de tensión superficial durante los experimentos de Varela de la Rosa et al. muestran que las micelas desaparecen (y por lo tanto termina la nucleación micelar) en la región 4-6%. Basados en estos resultados El-Aasser y Sudol proponen que después de este punto la nucleación ocurre por el mecanismo homogéneo.

La posición más reciente del grupo de Sydney es que la nucleación coagulativa es el mecanismo que domina arriba de CMC. Este grupo (Coen et al., 1998) estudió teórica y experimentalmente, entre otras cosas, el efecto de la concentración de electrolitos en el número final de partículas. Ellos encontraron que por ejemplo la adición de 100 milimoles de NaCl conduce a un decremento en N por un factor de un tercio. Según ellos, estos resultados muestran que el efecto de la coagulación de partículas primarias es significativo aún arriba de CMC, a pesar del efecto estabilizador del tensoactivo. Su modelo es capaz de predecir cualitativamente este efecto, sin embargo presenta diferencias importantes al comparar las predicciones con resultados experimentales de la evolución de la DTP y de la conversión de monómero.

El mecanismo de nucleación coagulativa ha sido criticado por varios investigadores. Hansen (1992) cuestiona que exista coagulación limitada de partículas primarias formadas mediante el mecanismo micelar. De acuerdo con él, es difícil de creer que partículas completamente cubiertas de tensoactivo sean lo suficientemente inestables en la escala de tiempo de la reacción. Giannetti (1993) realiza una autocrítica a su trabajo, lo cual implica una crítica al trabajo del grupo de Sydney en el cual se basó. De acuerdo con él, la extensión de la teoría DLVO para modelar el comportamiento de partículas de látex muy pequeñas, típicas de la etapa de nucleación, es discutible y sujeto a cierto grado de arbitrariedad. Esto es debido a las aproximaciones implicadas en la solución analítica de la ecuación de Poisson-Boltzman que conducen a los coeficientes de las tasas de coagulación y debido también al uso de parámetros de ajuste. Otros investigadores (por ej. Nomura et al., 1993; Saldivar et al., 1998, Varela de la Rosa et al., 1996, 1999a-c) consideran que el mecanismo micelar es el dominante o bien, simplemente ignoran en sus discusiones o desarrollo de modelos cinéticos de polimerización en emulsión la posibilidad de coagulación limitada de partículas precursoras arriba de CMC.

Existen algunos resultados interesantes (fuera de lo convencional) relacionados con nucleación en intervalo III y DTP de la polimerización en emulsión de MMA, que por estar fuera del contexto de esta sección se abordará en el capítulo 6.

2.2 Evolución de la tasa de polimerización

Como se expuso en la sección 1.3, el proceso de polimerización en emulsión ha sido dividido en tres diferentes regiones o intervalos, los cuales han sido descritos en base a diferentes características o eventos durante la reacción. Así, la reacción de polimerización en emulsión puede dividirse en tres intervalos basándose en la forma de la curva de la tasa de polimerización (TP), en la evolución del número de partículas N y en la presencia o ausencia de micelas y gotas de monómero (ver figura 2.2a). Puesto que estas tres últimas características repercuten directa o indirectamente en la TP, resulta de mucha utilidad estudiar la evolución de ésta.

De acuerdo a la concepción clásica de polimerización en emulsión, la TP se incrementa, alcanza un valor constante y disminuye durante los intervalos I, II y III, respectivamente. Si la descripción es basada en la evolución de N , esta cantidad se incrementa en el intervalo I (etapa de nucleación), mientras que permanece constante en los otros dos intervalos. Tomando como

referencia a las micelas y gotas de monómero, la desaparición de las primeras indica el fin y el inicio de los intervalos I y II respectivamente, mientras que la desaparición de las gotas indica el fin y el inicio de los intervalos II y III respectivamente.

Resultados experimentales basados en la evolución de N y de la conversión han mostrado que la polimerización en emulsión de estireno parece seguir la descripción clásica. Por ejemplo, de acuerdo a Harada et al. (1972; figura 2.2b), el intervalo II comienza al 15% de conversión y finaliza al 43%. Ellos reportan que N se vuelve constante al 15% de conversión aproximadamente. En cuanto a la TP, ellos infieren que es constante en este periodo a partir de la apreciación visual de la curva conversión vs. tiempo.

Sin embargo, existen reportes en la literatura en los que se cuestiona, o no se observa, el comportamiento clásico de la TP, de manera particular en lo que respecta a los intervalos II y III. De acuerdo con Gardon (1968), no se aprecia la naturaleza no lineal de la curva conversión vs. tiempo cuando se obtienen pocos datos experimentales, como ocurre con la técnica de gravimetría. Gardon afirma que esta curva es generalmente no lineal en intervalo II, por lo que no debería obtenerse un periodo de TP constante.

Los estudios cinéticos de polimerización en emulsión son llevados a cabo comúnmente usando ya sea dilatometría, gravimetría o cromatografía de gases. Con estas técnicas se obtienen puntos discretos en una gráfica conversión vs. tiempo, cuya derivada nos da la TP. Con esta forma de estimar la TP variaciones muy sutiles pero importantes no se pueden apreciar (Varela de la Rosa et al, 1996).

Para superar este problema, Varela de la Rosa et al. (1996) además de medir la evolución del número y distribución de tamaño de partículas (DTP), obtuvieron mediante calorimetría información más detallada de la evolución de la conversión y de la TP que la que se obtiene por las otras técnicas. En congruencia con el trabajo de Gardon, Varela de la Rosa *et al.*, muestran gráficas TP vs. tiempo, en las que no se observa para ninguna de sus corridas, periodos en los que la TP sea constante (figura 2.2c), como se esperaría de acuerdo a la concepción clásica del intervalo II, aún cuando las correspondientes gráficas conversión vs. tiempo exhiban, al menos a simple vista, regiones rectas. Independientemente de la concentración inicial de tensoactivo y de iniciador la TP presenta un máximo a conversiones del 36-42%, que corresponde al momento en el cual desaparecen las gotas de monómero (inicia el intervalo III). Este máximo coincide aproximadamente con el momento en el cual el número de partículas comienza a ser constante, por lo que Varela de la Rosa et al. cuestionan la existencia del intervalo II, esto es, ellos argumentan que en su estudio solo se observan los intervalos I y III, en el que el fin del primero y comienzo del último corresponde al momento en el cual se tiene el máximo en la TP.

El sistema y las condiciones experimentales estudiadas por Varela de la Rosa son prácticamente las mismas que las estudiadas por Harada et al.

En lo que respecta al intervalo III, los datos calorimétricos de Varela de la Rosa et al. muestran que la TP disminuye al inicio de este intervalo hasta llegar a un mínimo, posteriormente se incrementa hasta llegar a un máximo y después disminuir hasta cero. Este máximo en la TP que ocurre en intervalo III se atribuye al efecto de autoaceleración o también llamado "efecto gel". Este comportamiento fue también observado por Gerrens (1956) mediante dilatometría tanto en la polimerización en emulsión de estireno como de MMA (figura 2.2d), pero con mucho menor grado de detalle. Estos resultados contrastan con la descripción clásica del intervalo III en la que la TP simplemente disminuye monótonamente.

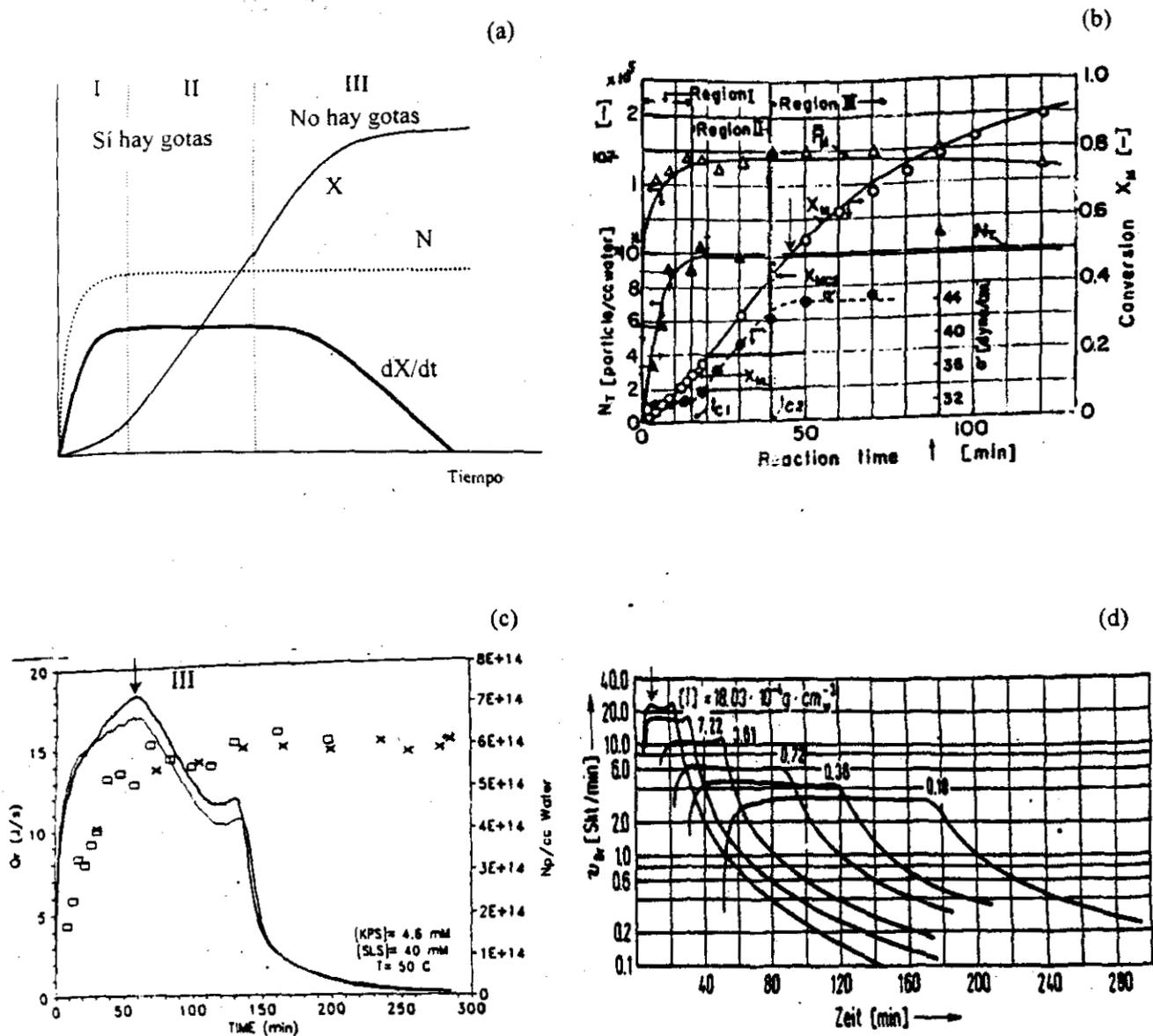


Figura 2.2. Evolución de la tasa de polimerización y/o de la conversión y/o el número de partículas en polimerización en emulsión: (a) concepción clásica; (b) datos experimentales del sistema estireno-KPS-SDS a 50°C reportados por Harada et al., adicionalmente se muestra evolución de la tensión superficial y grado de polimerización; (c) datos experimentales del sistema estireno-KPS-SDS a 50°C reportados por Varela de la Rosa et al. (1996) en los que la tasa de polimerización (TP) se obtuvo por calorimetría; (d) datos experimentales para el sistema MMA-KPS-Tensoactivo aniónico a 45°C reportados por Gerrens en los la TP se obtuvo por dilatometría. Las flechas indican el comienzo del intervalo III.

2.3 Captura o entrada de radicales en partículas

Puesto que la polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo en el que la generación de radicales ocurre en la fase acuosa y la propagación ocurre principalmente en otra fase, los procesos de transferencia de fase juegan un papel primordial. El proceso de transferencia de radicales de la fase acuosa a la fase orgánica (es a lo que denominamos "captura" o "entrada" de radicales en partículas o micelas, según sea el caso).

Existen trabajos en la literatura relativamente recientes (Maxwell et al., 1991; Gilbert, 1995; El-Aasser y Sudol, 1997; Dunn, 1997) en los que se aborda la cuestión del debate de la captura o entrada de radicales en partículas y micelas. En esta sección se da un análisis complementario así como una visión global personal que integra la información contenida en dichos trabajos. Para más detalles se pueden consultar las referencias.

Los diferentes eventos que han sido considerados para modelar el proceso de captura de radicales libres en micelas y partículas son los siguientes: (1) generación y propagación de radicales en la fase acuosa, (2) transporte de estos radicales del seno de la fase acuosa a la interfase fase acuosa-fase orgánica y (3) reacción química (propagación y terminación) en el interior de las partículas.

Son dos las cuestiones que han sido el centro del debate: (i) ¿Cuál de estos tres eventos es la etapa controlante y (ii) el mecanismo físico de la etapa (2).

En lo que respecta a la cuestión (i), Smith y Ewart consideran que la tasa de captura de radicales es igual a la tasa de descomposición del iniciador, lo cual implica que en su teoría la generación de radicales es la etapa controlante. Ellos expresan en su artículo que previamente a la captura de los radicales, estas especies probablemente se propagan en la fase acuosa. Sin embargo, esta idea no está reflejada en su modelo matemático.

Gardon (1968a) y Fitch y Tsai (1971) consideran que existe competencia entre los eventos (1) y (2). Ellos consideran que si en el tiempo que se requiere para que un radical se propague hasta jcr , dicho radical se difunde y colisiona con una partícula de polímero pre-existente, se evita entonces la formación de una partícula nueva por nucleación homogénea.

Otros trabajos consideran que alguna de las resistencias al transporte de los radicales del seno de la fase acuosa a la superficie de las partículas (evento 2) es la etapa importante. Yeliseeva (1982) propone que el desplazamiento del tensoactivo adsorbido sobre partículas podría ser la etapa determinante para la entrada de radicales. El grupo de Sydney (Penboss et al., 1983, 1986; Feeney et al., 1987) propuso que la especie entrante es un radical oligomérico relativamente grande (partícula precursora formada por nucleación homogénea). De acuerdo a esta teoría la entrada de radicales se visualiza como coagulación entre una partícula precursora y una partícula madura. La tasa de coagulación (entrada) está determinada por la energía potencial total de interacción entre ambas partículas, la cual puede obtenerse a partir de teoría DLVO. Cuanto mayor sea la densidad de carga superficial de las partículas, el potencial repulsivo entre éstas es mayor y por lo tanto la resistencia para la entrada de radicales es también mayor.

Las teorías de entrada tanto de Yeliseeva como del grupo de Sydney que acabamos de mencionar, implican que la tasa de entrada de radicales depende de la cobertura de la superficie de las partículas por el tensoactivo. Posteriormente el grupo de Sydney realizó estudios en los que, de acuerdo con ellos, no existe un cambio significativo en el coeficiente de la tasa de captura de radicales (ρ) aún cuando la cobertura de tensoactivo se varió del 25 al 100%. Sin embargo, el método de la pendiente y la ordenada al origen que propone el grupo de Sydney para evaluar ρ , ha sido criticado (Marestin et al., 1998) en el sentido de que no es un método experimental directo para evaluar ρ , como dicho grupo de investigación reclama (Gilbert y Napper, 1983). Este método implica consideraciones, que como se verá más adelante, son cuestionables.

Hansen y Ugelstad (1978, 1982), proponen un modelo de captura de radicales que toma en cuenta las diferentes resistencias al transporte de radicales desde el seno de la fase acuosa hasta el interior de las partículas (evento 3) así como también toma en cuenta factores termodinámicos. Ellos consideran que los radicales producto de la descomposición del iniciador necesitan propagarse antes de entrar en partículas (o micelas), pero argumentan que esta propagación es muy rápida. Esto es, el evento 1 no es la etapa determinante. Hansen y Ugelstad toman en cuenta

la resistencia a la difusión debido a la repulsión electrostática entre los radicales-iones y la superficie cargada de las partículas, pero solo en la llamada capa difusa. De acuerdo con ellos, en la capa más interna que rodea a dichas partículas (la capa de "Stern"), la repulsión es contrarrestada por un "efecto túnel". En éste, la parte no cargada del radical se difunde hacia la interfase pudiendo reaccionar en el interior de ésta y jalando el extremo cargado (que aún está en la capa difusa) a través de la capa de Stern dejando sin efecto a la repulsión electrostática. Otra característica importante de la teoría de Hansen y Ugelstad es que discriminan entre radicales iniciador (iónicos) y radicales monoméricos (no iónicos) producidos por transferencia de cadena. Por razones obvias, en el proceso de captura de los segundos, a diferencia de los primeros, no existe repulsión electrostática con la superficie de las partículas.

En contraste con las teorías anteriores, la última propuesta del grupo de Sydney (Maxwell et al., 1991) consiste en que la etapa controlante es la generación y propagación de radicales en la fase acuosa (evento 1) hasta un grado crítico de polimerización z , en el cual el oligómero posee la suficiente actividad superficial para permanecer adsorbido sobre las partículas el tiempo suficiente, de tal manera que pueda propagarse mucho más y evitar así su desorción. Esto implica que de manera indirecta Maxwell et al. toman en cuenta también el evento (3). Esta captura irreversible de radicales se conoce en la literatura como "entrada verdadera" (en inglés, "true entry").

En lo que respecta al mecanismo físico de la difusión de radicales del seno de la fase acuosa a la interfase fase acuosa-fase orgánica (etapa 2), el debate ha dado lugar a modelos en los que la captura de radicales es proporcional al cuadrado del radio de las partículas látex (r_p^2) (Smith y Ewart, 1948; Gardon, 1968a; Fitch y Shih, 1975; Morbidelli et al., 1983; Saldivar et al., 1998) o bien es proporcional a r_p (Gilbert, 1995; Coen et al., 1998). El primer caso ($\rho \propto r_p^2$) corresponde al mecanismo de colisión mientras que el segundo caso ($\rho \propto r_p$) al de difusión. Aunque a estos mecanismos se les denomine de manera diferente, sabemos que en ambos casos la transferencia de masa ocurre por difusión de los radicales. La diferencia estriba en que en el mecanismo de colisión domina la difusión por movimiento browniano, en el que los cambios de dirección son azarosos. En el otro mecanismo ($\rho \propto r_p$) la difusión ocurre predominantemente por la presencia de un gradiente de concentración de radicales entre el seno de la fase acuosa y la superficie de las partículas, dirigiendo el flujo de radicales hacia las partículas. Esto es, las partículas deben actuar como un "sumidero" de radicales.

Dada las dificultades experimentales para medir ρ directamente, la manera en que se ha tratado de proporcionar evidencias para soportar una u otra teoría de captura de radicales consiste en destacar la congruencia de resultados obtenidos por modelos matemáticos con información experimental. Esto implica que los resultados están influenciados por las consideraciones inherentes al modelo y la utilización de parámetros cuyo valor es desconocido. No existe un mecanismo de entrada de radicales universalmente reconocido que se haya demostrado que ocurre en todas las polimerizaciones en emulsión (El-Aasser y Sudol, 1997). Sin embargo, de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada la tendencia de los investigadores en este campo durante la década de los 90's es considerar que opera el mecanismo difusivo ($\rho \propto r_p$).

2.4 Recapitulación y objetivos

A continuación se exponen las conclusiones de las secciones 2.1 a 2.3 y en este contexto se establecen los objetivos del presente trabajo.

Los avances en el estudio de la polimerización en emulsión a permitido aclarar algunos aspectos de su mecanismo y cinética pero a la vez a proporcionado un cúmulo de información controversial en otros aspectos.

Parece ser que ya no existe duda de que las micelas están involucradas directamente en el proceso de nucleación, en congruencia con las teorías de Harkins y Smith-Ewart publicadas hace cinco décadas. El debate se centra ahora en determinar si las partículas nuevas generadas por el mecanismo micelar son lo suficientemente inestables para coagular (nucleación coagulativa). Esto ha ocasionado que la predicción de fenómenos influidos por la formación de partículas, tal como la DTP, este sujeta a una mayor incertidumbre.

La incertidumbre asociada al intervalo I debida a la nucleación, se ha extendido a los intervalos II y III con los resultados experimentales de Varela de la Rosa et al. (estireno) y Gerrens (MMA) en los que tanto N como la TP parecen no seguir el comportamiento "clásico".

En lo que respecta al proceso de captura o entrada de radicales en partículas y micelas (al igual que otros fenómenos que ocurren en polimerización por emulsión), las diversas teorías propuestas y evidencias experimentales más que puntos de vista encontrados, pueden tomarse como "piezas diferentes de un mismo rompecabezas" que no se ha logrado armar y al que le faltan piezas. Todas las teorías de entrada de radicales parecen ser físicamente factibles y no hay razones para pensar que sean mutuamente exclusivas. Lo que se necesita es mayor información para determinar que tanta participación tiene uno u otro mecanismo y bajo que condiciones, en el proceso en estudio. Aún se esta lejos de alcanzar este objetivo, sin embargo incluir los siguientes puntos en el modelamiento de la entrada de radicales puede ayudar a este fin (Gilbert, 1995):

- No limitar *a priori* la entrada de radicales iniciador a aquellas especies que tengan un grado de polimerización (g.d.p.) menor o igual a un tamaño crítico.
- Tomar en cuenta las restricciones termodinámicas para la adsorción/desorción de las diferentes especies radicales.
- Considerar el efecto del g.d.p. de los radicales oligoméricos entrantes en su coeficiente de propagación (K_p)

En base a lo expuesto hasta aquí, es claro que existe la necesidad de incrementar nuestra comprensión del proceso de polimerización en emulsión. La manera en que en este trabajo se esta contribuyendo con este objetivo general es mediante el desarrollo de un modelo matemático más detallado de este proceso y la posterior comparación y discusión de resultados con información, ya sea teórica o experimental, reportada en literatura. El modelo propuesto toma expresiones matemáticas y/o preceptos mecanísticos de los siguientes investigadores: Smith y Ewart, Hansen, Ugelstad, Fitch y Tsai (teoría HUFT), y del grupo de Sydney. Este modelo puede considerarse como una modificación y combinación del trabajo de estos investigadores. De esta manera se supera considerablemente algunas de las limitaciones de cada uno de estos trabajos, conduciendo a algunos resultados nuevos que de otra manera no parecen ser predichos por esos trabajos de manera individual.

De manera particular, se tiene el objetivo de modelar en forma simultánea la evolución de parámetros y propiedades tales como la tasa de captura de radicales, la conversión, la TP, el número de partículas y la DTP de la polimerización en emulsión de estireno y MMA arriba de CMC. Los trabajos existentes en la literatura se enfocan solo a algunos de estos parámetros y/o propiedades del polímero; el modelamiento de la evolución simultánea de todos estos parámetros es un aspecto que no ha sido explotado.

Un problema grave cuando se compara teoría y experimento, es que debido a la naturaleza compleja del proceso, es necesario introducir parámetros de ajuste, es decir, parámetros cuyo valor no se ha podido determinar *a priori*, por lo que el hecho de que un modelo pueda reproducir resultados experimentales, es una condición necesaria, pero no suficiente, para asumir que el modelo es "correcto".

Es bien sabido que existe mucha incertidumbre en el valor de varios parámetros. De este espectro de valores reportados en literatura se han tomado, para *todos* los parámetros involucrados en el modelo matemático, aquellos que se consideran son razonablemente confiables y que dan los mejores resultados. Esto es, el "grado de libertad" para elegir tales valores es reducido, lo cual da más validez a los resultados.

CAPITULO 3:
BASE TEÓRICA DEL MODELO
CINÉTICO

3. BASE TEÓRICA DEL MODELO CINÉTICO

En este capítulo se discute la justificación de las consideraciones mecanísticas y cinéticas que se hicieron en este trabajo (algunas consideraciones particulares se explican durante el desarrollo del modelo matemático, capítulo 4). Posteriormente se plantea el esquema cinético y sus reacciones elementales a partir de las cuales se desarrollan las ecuaciones cinéticas del próximo capítulo.

3.1 Consideraciones

Representar matemáticamente todas las reacciones y fenómenos físico-químicos que ocurren en una polimerización en emulsión conduciría a un modelo cuya complejidad no permitiría su implementación práctica, por lo que es necesario hacer algunas consideraciones que la hagan factible. Por otra parte, la conceptualización sobresimplificada del proceso si bien ayuda a este fin, sin embargo reduce la cantidad y calidad de información que puede obtenerse del modelo cinético. Puesto que el objetivo de este trabajo es contribuir en la comprensión del mecanismo y cinética del proceso en estudio, se plantea un modelo lo suficientemente detallado para que cubra algunas deficiencias de otros modelos y tenga originalidad, pero que su solución sea factible (en términos de tiempo de cómputo) y proporcione resultados nuevos.

A continuación se mencionan las consideraciones globales del modelo y posteriormente se discute cada una de ellas. Los trabajos reportados en literatura toman en cuenta algunas de estas consideraciones, sin embargo la originalidad estriba en que ninguno de ellos las toma en cuenta de manera conjunta.

Las consideraciones globales a las que nos hemos referido son:

1. Competencia entre nucleación homogénea y micelar.
2. El monómero es homogéneamente distribuido en las partículas de polímero y su concentración en el interior de éstas corresponde al equilibrio termodinámico.
3. No ocurre coagulación de partículas (incluyendo las precursoras).
4. Existen dos tipos de radicales: radicales iniciador IM_j^* (j =grado de polimerización=g.d.p.) y radicales monoméricos M^* . Las moléculas de los primeros poseen un grupo iónico en un extremo que proviene del iniciador, mientras que los otros no lo poseen porque son producidos por transferencia de cadena al monómero.
5. Existe nucleación por radicales monoméricos.
6. Todos los radicales iniciador, de cualquier g.d.p. posible, son capaces de entrar en partículas y micelas.
7. La polimerización en las gotas de monómero no es significativa.
8. Existe dependencia de los coeficientes de captura (ρ), transferencia de cadena-desorción (κ) y terminación (K_t) así como también de la concentración de monómero en las partículas con el tamaño de éstas.

No existe razón para pensar que la nucleación homogénea y la micelar son mecanismos mutuamente exclusivos, debido a que probabilísticamente no puede descartarse la ocurrencia de cualquiera de éstos fenómenos. Además un objetivo de este trabajo es comparar la contribución de cada uno de estos mecanismos en la tasa de nucleación, de

manera que se decidió no descartar *a priori* a ninguno de ellos. Como se mostrará posteriormente, para los sistemas y condiciones en estudio, domina la nucleación micelar. Sin embargo es importante tomar en cuenta a la nucleación homogénea dado que, para describir cuantitativa y dinámicamente este fenómeno, es necesario calcular la concentración de radicales en la fase acuosa de los diferentes g.d.p. posibles. El conocimiento de estas concentraciones permite calcular la evolución de los coeficientes de las tasa de captura de radicales por partícula (ρ) y por micela (ρ_m). Estos parámetros han llegado a considerarse como constantes durante los intervalos I y II (Lichti et al., 1983), sin embargo los resultados obtenidos indican que, mientras esta aproximación es razonable para el intervalo II, no lo es para el intervalo I durante el cual ρ puede cambiar considerablemente.

Con respecto a la consideración (2), existen estudios tanto teóricos como experimentales que llevan a conclusión de que el monómero se encuentra homogéneamente distribuido en las partículas obtenidas por homopolimerización en emulsión (Gilbert, 1995).

Como se mencionó en la sección 2.1, modelar el fenómeno de coagulación implica introducir más parámetros de ajuste, afectando la certidumbre de los resultados, por lo que se decidió no incluir la posibilidad de coagulación de las partículas primarias (consideración 3). De esta manera se prueba la capacidad de un modelo que no contempla nucleación coagulativa para predecir diversas observaciones experimentales.

Debido a que los radicales iniciador tienen un grupo iónico terminal, esto les confiere un comportamiento físico-químico diferente con respecto a los monoméricos. Por lo tanto, ambos tipos de radicales no pueden ser tratados de manera equivalente en un estudio cinético (consideración 4). Debido a la naturaleza anfífilica de los radicales iniciador, estos presentan actividad superficial, es decir, tienen tendencia a "anclarse" sobre la superficie de las partículas durante un determinado tiempo que depende del número de unidades repetitivas que forman el radical oligomérico (Maxwell et al., 1991). Este "efecto de anclaje" en la superficie puede conducir a inhomogeneidades pero solo en sistemas con altas tasas de captura de radicales (i.e. altas concentraciones de iniciador) especialmente con partículas grandes (Gilbert, 1995), que no es el caso de los sistemas que estudiamos en este trabajo. De aquí que el "efecto de anclaje" no este en conflicto con la consideración (2). En contraste, debido a la ausencia de un grupo iónico en su molécula, los radicales monoméricos no experimentan repulsión electrostática cuando se difunden hacia la superficie de las partículas, y además se pueden mover más libremente dentro de las partículas de látex. Como lo plantean Miller et al. (1997), esta diferencia en movilidad puede conducir a tasas de terminación diferentes dependiendo del tipo de radical involucrado en el evento de terminación. Posteriormente se da la inclusión explícita de este escenario en el modelo matemático y sus efectos en la cinética de la polimerización en emulsión de estireno.

Algunos modelos desprecian la formación de partículas por radicales monoméricos (Morbidelli et al., 1983; Giannetti, 1993; Gilbert, 1997, Cohen et al., 1998), en los cuales explícitamente o no, se considera que estas especies no permanecen el tiempo suficiente en el interior de las micelas para propagarse y formar una partícula nueva de polímero. En el presente trabajo este evento no se descarta *a priori*, sino que se evalúa por medio de la expresión de Hansen y Ugelstad de entrada de radicales (Hansen y Ugelstad, 1978, 1982), basada en las ecuaciones de difusión con reacción química. Como se mostrará

posteriormente, la nucleación por radicales monoméricos tiene una contribución importante en la tasa de formación de partículas (consideración 5).

Los modelos reportados en la literatura consideran, explícitamente o no, un grado crítico de polimerización z para entrada de radicales iniciador en partículas. En el caso de la polimerización en emulsión de estireno, el modelo de Smith y Ewart, por ejemplo, implica que los radicales sulfato entran en partículas y micelas antes de propagarse en la fase acuosa ($z=0$). Hansen y Ugelsad consideran $z=4$ y Maxwell et al. (1991) basados en información termodinámica, obtienen que $z=2-3$, despreciando la entrada de radicales de tamaño $< z$. Considerar un tamaño crítico para captura es una sobresimplificación. Si bien la energía libre de absorción de estas especies indica que se favorece la captura de radicales con g.d.p. ≥ 2 , sin embargo esto no excluye totalmente la posibilidad de absorción de radicales más pequeños (consideración 6). Posteriormente se muestran cálculos que soportan esta explicación.

Como es usual, se desprecia la polimerización en gotas de monómero (consideración 7).

Morrison et al. (1992), reportaron un experimento de crecimiento competitivo de una DTP bimodal, formada por la mezcla de dos semillas de diferente tamaño con polidispersidad baja. De sus resultados se observa que las partículas más pequeñas crecen más lentamente que las grandes, por lo que es claro que los parámetros que determinan la tasa de crecimiento de las partículas, tales como los coeficientes de entrada y salida de radicales, y la concentración de monómero en las partículas (C_{Mp}), varían con el tamaño de éstas. No existen datos experimentales rigurosos que muestren la forma funcional de la variación de C_{Mp} con el tamaño de las partículas. La ecuación de Morton, que se utiliza en este trabajo, predice que C_{Mp} se incrementa con el tamaño. Se acepta que este comportamiento es cualitativamente correcto e inclusive la ecuación de Morton (1954) puede ajustarse cuantitativamente a datos experimentales para tamaños relativamente grandes de partícula y cuando se utilizan valores apropiados del parámetro de interacción de Flory-Huggins y de la tensión interfacial (Gilbert, 1995).

3.2. Esquema cinético y reacciones elementales

En base a estas consideraciones se puede plantear el esquema de reacción de la figura 3.1, el cual se explica a continuación.

El iniciador, que se encuentra disuelto en la fase acuosa y cuya concentración se mantiene prácticamente sin cambio, se descompone térmicamente para generar radicales I^* , los cuales se propagan con el monómero M disuelto en dicha fase para formar radicales iniciador IM_j^* de grado de polimerización j . Cuando el radical en crecimiento llega a tener jcr unidades monoméricas ya no es soluble en el medio acuoso y precipita para formar una partícula de polímero por nucleación homogénea. En competencia con este proceso de propagación, los radicales iniciador pueden experimentar terminación en fase acuosa o bien, difundirse y entrar en micelas o en partículas preexistentes.

La reacción de terminación en fase acuosa de los radicales iniciador puede ocurrir con cualquier radical, ya sea con uno del mismo tipo o con un radical monomérico. En el presente trabajo se emplea R^* para designar en forma genérica a un radical, independientemente de que tipo sea.

La entrada de radicales iniciador en micelas conduce a la formación de partículas de polímero (nucleación micelar) y su entrada en partículas preexistentes provoca un aumento

en el número n de radicales que se encuentran en el interior de dichas partículas, conduciendo esto en ambos casos a reacciones intrapartícula.

A las partículas formadas ya sea por el mecanismo homogéneo o el micelar, se les considera como partículas de polímero que contienen un radical (N_1).

Las reacciones intrapartícula de los radicales iniciador, involucran la propagación de éste con el monómero que se encuentra hinchando al polímero, cesando su crecimiento por reacción de terminación con otro radical o por reacción de transferencia de cadena con monómero. El radical monomérico producto de esta última reacción, puede desorberse hacia la fase acuosa con la posibilidad de que en el proceso de difusión hacia la superficie de las partículas dichos radicales pueden aniquilarse con otro radical o propagarse para formar una cadena polimérica que ya no es capaz de experimentar desorción.

Los radicales monoméricos que logran desorberse hacia la fase acuosa tienen tres posibilidades: sufrir reacción de terminación con cualquier otro radical R^* , entrar en partículas de polímero, o entrar en micelas. Estos dos últimos eventos conducen también a las reacciones intrapartícula antes mencionadas. Se desprecia la propagación de radicales monoméricos en la fase acuosa (Casey et al., 1994). No existe coagulación de partículas.

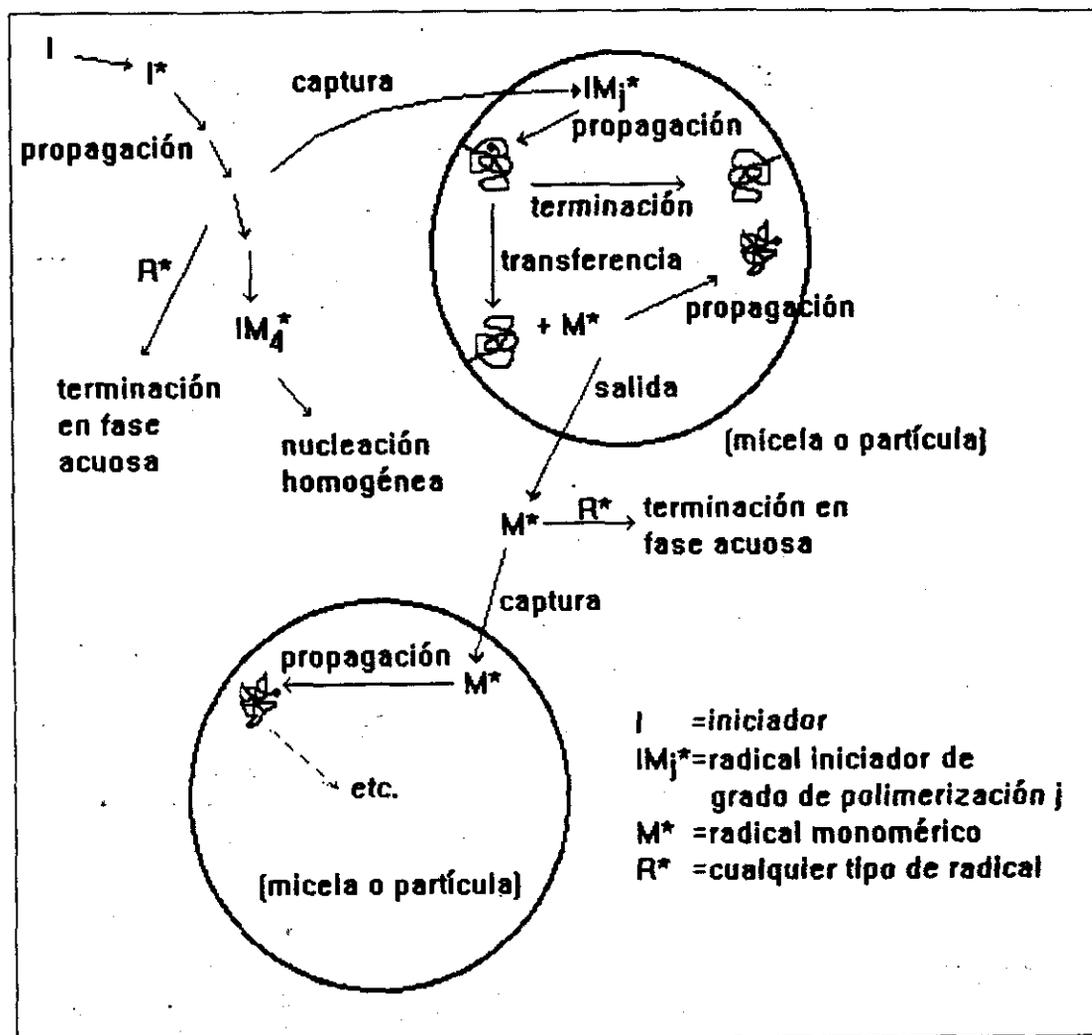


Figura 3.1 Esquema de reacción considerado para modelar la polimerización en emulsión arriba de CMC (no se considera coagulación de partículas).

Tabla 3.1. Reacciones elementales y expresiones cinéticas

Reacción	Expresión cinética
(1) Propagación de radicales en fase acuosa (g.d.p.=grado de polimerización)	
(i) Generación de radicales sulfato (g.d.p.=0)	
$I_2 \rightarrow 2I^*$	$2fK_{desc}[I]_0$
(ii) Generación de radicales iniciador de g.d.p.=1	
$I^* + M \rightarrow IM_1^*$	$K_{p,0}C_{Mw}[I^*]$
(ii) Generación de radicales iniciador de g.d.p.=j (j<5)	
$IM_{j-1}^* + M \rightarrow IM_j^*$	$K_{p,j-1}C_{Mw}[IM_{j-1}^*]$
(iv) Generación de partículas de polímero por nucleación homogénea	
$IM_{jcr-1}^* + M \rightarrow N_{1,1}$	$K_{p,jcr-1}C_{Mw}[IM_{jcr-1}^*]$
(2) Terminación de radicales en fase acuosa	
(i) Terminación de radicales iniciador en fase acuosa (j<jcr)	
$IM_j^* + R^* \rightarrow Inertes$	$K_{tw}[IM_j^*] \left([M^*] + \sum_{j=0}^{jcr-1} [IM_j^*] \right)$
(ii) Terminación de radicales monoméricos en fase acuosa	
$M^* + R^* \rightarrow Inertes$	$K_{tw}[M^*] \left([M^*] + \sum_{j=1}^{jcr-1} [IM_j^*] \right)$
(3) Generación de partículas de polímero por nucleación micelar	
(i) Por entrada de radicales iniciador en micelas	
$IM_j^* + m \rightarrow N_{1,1}$	$K_{eml}^j [m][IM_j^*]$
(ii) Por entrada de radicales monoméricos en micelas	
$M^* + m \rightarrow N_{1,1}$	$K_{ems} [m][M^*]$
(4) Incremento en el número de radicales n, contenidos en partículas de polímero	
(i) Por entrada de radicales iniciador en partículas de polímero	
$IM_j^* + N_{i,n} \rightarrow N_{i,n+1}$	$K_{epi}^j [N_{i,n}][IM_j^*]$
(ii) Por entrada de radicales monoméricos en partículas de polímero	
$M^* + N_{i,n} \rightarrow N_{i,n+1}$	$K_{eps} [N_{i,n}][M^*]$
(5) Propagación de radicales en el interior de una partícula	
$P_i^* + M_p \rightarrow P_{i+1}^*$	$K_p C_{Mp} n$
(6) Desorción de radicales de una partícula de polímero hacia la fase acuosa	
(i) Transferencia de cadena a monómero en una partícula de polímero	
$P_i^* + M_p \rightarrow P_i + M_p^*$	$K_{tr} C_{Mp} n$
(ii) Desorción de radicales monoméricos hacia la fase acuosa	
$N_n(M_p^*) \rightarrow N_{n-1} + M^*$	$K_d(n)$
(7) Terminación de radicales en el interior de una partícula	
$P_i^* + P_j^* \rightarrow P_{i+j}$	$K_{t,i} \left(\frac{n}{v_i} \right) (n-1)$
$N_{i,n} \rightarrow N_{i,n-2}$	

De la figura 3.1 se obtienen las reacciones elementales y sus correspondientes expresiones cinéticas que se muestran en la tabla 3.1, las cuales constituyen la base para el desarrollo de las ecuaciones de variación de las concentraciones de las diferentes especies químicas involucradas en el proceso de polimerización en emulsión.

En la tabla 3.1 I_2 representa al iniciador (en este caso $K_2S_2O_8$), I^\bullet los radicales producidos de la descomposición térmica del iniciador, M una unidad monomérica, R^\bullet la concentración total de radicales libres en la fase acuosa; M^\bullet y IM_j^\bullet representan a los radicales monoméricos y derivados del iniciador, respectivamente (j =grado de polimerización, g.d.p.). K_{dec} es el coeficiente de la tasa de descomposición del iniciador, K_{pj} es el coeficiente de la tasa de propagación de radicales libres de g.d.p. $=j$. K_{tv} es el coeficiente de la tasa de terminación en la fase acuosa; $K_{epi,i}^j$ y $K_{emi,i}^j$ son los coeficientes de las tasas de captura de radicales tipo IM_j^\bullet en partículas de tamaño i y micelas respectivamente; $K_{eps,i,n}$ y K_{ems} son los coeficientes análogos para radicales tipo M^\bullet . $N_{i,n}$ es el número de partículas de tamaño i que contienen n radicales. Cuando $i=1$ se refiere al tamaño más pequeño de partícula, que corresponde al de una partícula nueva.

CAPITULO 4:
MODELO MATEMÁTICO.
HOMOPOLIMERIZACIÓN

4. MODELO MATEMÁTICO. HOMOPOLIMERIZACIÓN

Desde el trabajo pionero de Smith y Ewart (1948) ha habido un gran esfuerzo para desarrollar modelos matemáticos que lleven a una comprensión más fundamental del proceso de polimerización en emulsión. En este capítulo se muestra el desarrollo del modelo matemático propuesto y en este contexto se trata de resaltar sus diferencias con respecto a esos trabajos previos. Al final del capítulo se resumen dichas diferencias. Para más información de los otros modelos referirse a los trabajos de Saldivar et al. (1993) y Gilbert (1995).

El modelo propuesto está formado por los siguientes grupos de ecuaciones:

1. Ecuación de balance de población de partículas.
2. Ecuaciones de la concentración de radicales en la fase acuosa.
3. Coeficientes de captura de radicales.
4. Coeficientes de desorción de radicales.
5. Ecuaciones para evaluar otros parámetros.

A continuación se aborda cada uno de estos puntos.

Para facilitar la comprensión de las ecuaciones de cambio que se muestran en este capítulo, los diferentes términos que forman parte de dichas ecuaciones se agruparon de tal manera que la expresión tuviera la siguiente forma genérica:

$$\text{Acumulación} = (\text{Generación}) - (\text{Desaparición})$$

4.1. Ecuación de balance de población (EBP) de partículas

Muchos modelos de diferente grado de detalle y utilidad se han reportado en la literatura (Saldivar et al. 1998). En la tabla 4.1 se muestran diferentes grados de simplificación de la siguiente EBP general (cuya solución rigurosa no se ha obtenido hasta ahora)

$$\underbrace{\frac{\partial N_n(v,t)}{\partial t}}_{\text{Variación del número de partículas con el tiempo}} + \underbrace{\frac{\partial (K_n(v)N_n(v,t))}{\partial v}}_{\text{Variación por cambio de tamaño}} = \underbrace{B(v) - D(v)}_{\text{Variación por captura, desorción y terminación de radicales, así como por nucleación}} \quad n = 0, 1, \dots, \infty$$

donde:

N = Número de partículas

K = dv/dt = tasa de crecimiento de una partícula

n = número de radicales. Coordenada interna (discreta)

v = tamaño de partícula. Coordenada interna (continua)

t = tiempo. Coordenada interna (continua)

Algunas de esas simplificaciones consisten en lo siguiente:

- (i) Se considera a los coeficientes cinéticos independientes del tamaño de partícula (Smith y Ewart, 1948; Lichti et al., 1983; Feeney et al., 1987; Giannetti, 1993).
- (ii) El tamaño de partícula se elimina como coordenada interna en la EBP (Smith y Ewart, 1948; Hansen y Ugelstad, 1979; Richards et al., 1989; Nomura et al., 1993).
- (iii) El número de radicales dentro de una partícula se elimina como coordenada interna en la EBP (Smith y Ewart, 1948; Min y Ray, 1978; Morbidelli et al., 1983; Richards et al., 1989; Giannetti, 1993; Saldivar et al., 1998).

Tabla 4.1. Ecuaciones de balance de población de partículas en polimerización por emulsión.

ECUACIÓN DE BALANCE DE POBLACIÓN PARA EL CALCULO DE LA DTP / Referencias	Coordenada interna n	Coordenada interna v	$B, D=f(v)$	Compartimentalización	Capacidad predicc. DTP multimodal
$\frac{\partial N_n(v,t)}{\partial t} + \frac{\partial (K_n(v)N_n(v,t))}{\partial v} = B(v) - D(v)$	SI	Continua	SI	SI	SI
$\frac{dN_{i,n}(t)}{dt} = \frac{\Delta v_{i-1}}{\Delta v_i} \left(K_{i-1,n} N_{i-1,n}(t) \right) - \left(K_{i,n} N_{i,n}(t) \right) + B(i) - D(i)$ ($n_{max}=1$: Gilbert, 1995; Coen et al., 1998; $n_{max}=3$: este trabajo)	SI ($n=0,1,2,\dots, n_{max}$)	Discreta (i =número de barra del histograma)	SI	SI	SI
$\frac{\partial N_n(v,t)}{\partial t} + K_n \frac{\partial (N_n(v,t))}{\partial v} = B - D$ (Lichti et al., 1983; Feeney et al., 1987)	SI ($n=0,1$)	Continua	NO	SI	NO
$\frac{\partial N(v,t)}{\partial t} + \frac{\partial (K(n,v)N(v,t))}{\partial v} = B(v) - D(v)$ (Min y Ray, 1978; Morbidelli et al., 1983; Saldivar et al., 1998)	NO	Continua	SI	NO	NO
$\frac{\partial N(v,t)}{\partial t} + K(n) \frac{\partial (N(v,t))}{\partial v} = B - D$ (Giannetti, 1993)	NO	Continua	NO	NO	NO
$\frac{\partial N_n(t)}{\partial t} = B(v) - D(v)$ (Transen y Ugelstad, 1979; Nonara et al., 1993)	SI	NO	SI	NO	NO
$\frac{\partial N(t)}{\partial t} = B(v) - D(v)$ (Richards et al., 1989)	NO	NO	SI	NO	NO
$\frac{\partial N(t)}{\partial t} = B - D$ (Smith y Ewart, 1948)	NO	NO	NO	NO	NO

Estas simplificaciones se evitaron en el presente trabajo debido a las siguientes razones. La simplificación (i) puede ser razonablemente válida para intervalo II pero no para las partículas más pequeñas formadas en la etapa de nucleación. Como se mostrara en el siguiente capítulo, los coeficientes cinéticos dependen fuertemente del tamaño de partícula. Debido a esto se descarta el método de los momentos ya que implica que los coeficientes cinéticos son independientes del tamaño de partícula (Gilbert, 1995). La simplificación (ii) implica que simultáneamente con EBP, debe de resolverse otra ecuación que describa la evolución del tamaño de partícula. Obviamente, este método proporciona únicamente la evolución del tamaño promedio. La simplificación (iii) implica que se esta considerando un sistema pseudo-masa en el cual la ampliación de la DTP debido al crecimiento intermitente y estocástico de las partículas ("stochastic broadening"), característico de los sistemas compartimentalizados, no toma lugar. Existe un rápido intercambio de radicales entre las partículas tal que éstas crecen uniformemente a una tasa que es proporcional al número promedio de radicales por partícula. El modelo pseudo-masa solo es capaz de describir la DTP para partículas grandes (Gilbert, 1995). En la tabla 4.1 se muestra también de manera resumida el efecto de estas simplificaciones en el cálculo de la DTP.

Para tomar en cuenta los efectos de compartimentalización y coeficientes cinéticos dependientes del tamaño de partícula en la evolución de la DTP, y por lo tanto, para tener la capacidad de predecir distribuciones multimodales, se utiliza una extensión de la ecuación de recurrencia de Smith-Ewart (segundo renglón, tabla 4.1). En esta extensión, además del número de radicales por partícula n , se introduce al tamaño (volumen) como variable discreta por medio de la aplicación de una técnica especial de diferencias finitas (Gilbert, 1995). La DTP se considera como un histograma constituido por NB barras de ancho Δv , tomando el volumen hinchado promedio v_i de la barra i , como el tamaño representativo de esa población. La DTP esta entonces dada por:

$$N_i(t) = \sum_{n=1}^{nmax} N_{i,n}(t) \quad (4.1)$$

donde $N_i(t)$ y $N_{i,n}(t)$ son el número de partículas total y conteniendo n radicales en la barra i al tiempo t respectivamente, y $nmax$ es el número máximo de radicales dentro de una partícula.

Para calcular $N_{i,n}(t)$, la ecuación de recurrencia de Smith-Ewart es modificada mediante la inclusión de términos que describen la generación y desaparición de partículas de la barra i , debido al crecimiento (o contracción en intervalo III) de las partículas:

Para los intervalos I y II:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{i,n}}{dt} = & \rho_{i,n-1} N_{i,n-1} + \kappa_i (n+1) N_{i,n+1} + K_{t,i} \frac{(n+2)(n+1)}{v_i} N_{i,n+2} + \left(\frac{K_{i-1,n}}{\Delta v_{i-1}} \right) N_{i-1,n} \\ & - N_{i,n} \left(\rho_{i,n} + \kappa_i n + K_{t,i} \frac{n(n-1)}{v_i} + \left(\frac{K_{i,n}}{\Delta v_i} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.2a)$$

mientras que para el intervalo III:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{i,n}}{dt} = & \rho_{i,n-1} N_{i,n-1} + \kappa_i (n+1) N_{i,n+1} + K_{t,i} \frac{(n+2)(n+1)}{v_i} N_{i,n+2} + \left(\frac{K_{i+1,n}}{\Delta v_{i+1}} \right) N_{i+1,n} \\ & - N_{i,n} \left(\rho_{i,n} + \kappa_i n + K_{t,i} \frac{n(n-1)}{v_i} + \left(\frac{K_{i,n}}{\Delta v_i} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.2b)$$

donde los primeros tres términos del lado derecho de las ecuaciones (4.2), corresponden a la generación de $N_{i,n}$, por captura, desorción, y terminación de radicales respectivamente; el cuarto término corresponde a la generación de $N_{i,n}$, debido al cambio en volumen de las partículas. Los

cuatro términos entre paréntesis y afectados por el signo menos, son análogos a los anteriores pero referidos a la desaparición de $N_{i,n}$. ρ , κ y K_t son los coeficientes de las tasas de captura, transferencia de cadena-desorción y terminación de radicales respectivamente. A diferencia de Smith-Ewart y de manera similar al grupo de Sydney (Gilbert, 1997; Coen et al., 1998); se considera que estos parámetros dependen del tamaño de partícula, pero a diferencia de los últimos y en base al trabajo de Hansen y Ugelstad (1978, 1979, 1982) (quienes consideran monodispersidad en tamaño de partícula), se considera que ρ depende también de n . Es usual que en el modelamiento de los intervalos I y II de la polimerización en emulsión de estireno, se desprece el término de terminación en las ecs. (2), i.e. se considera que dos radicales en el interior de una partícula deben aniquilarse antes de que se desorban de la partícula o se propaguen significativamente, de manera que se tenga un sistema 0-1. Para poder modelar el intervalo III así como también el efecto del tipo de radical en la tasa de terminación, en el presente trabajo no se desprece el mencionado término.

La relación $K_{i,n}/\Delta v_i$ representa la fracción de partículas en crecimiento que salen de la barra i por unidad de tiempo, donde $K_{i,n}$ es la tasa de incremento de volumen de una partícula de tamaño i conteniendo n radicales. En los intervalos I y II (cuando no existen gotas de monómero) $K_{i,n}$ está dada por (ver apéndice A):

$$K_{i,n} = \left(\frac{K_p (1 - \phi_{pp}) n}{N_A \phi_{pp}} \right) \left(\frac{d_m}{d_p} \right) \quad (4.3a)$$

mientras que en intervalo III:

$$K_{i,n} = \left(\frac{K_{p,i} C_{M,p,i} n}{N_A} \right) \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_m} \right) \quad (4.3b)$$

donde K_p es el coeficiente de la tasa de propagación, ϕ_{pp} la fracción volumen de polímero en las partículas, d_m y d_p son las densidades de monómero y polímero respectivamente, y N_A número de Avogadro.

Para tener congruencia física y calcular un número constante de partículas cuando ha cesado la nucleación, los términos apropiados de la ecuación general (4.2) se igualan a cero para los valores extremos de i e n .

La inclusión de la formación de partículas es como sigue. Se considera que tanto la nucleación homogénea como la micelar contribuyen al incremento de la población de la primera barra ($i=1$). Entonces los términos de generación de partículas por nucleación homogénea dN_w/dt y micelar dN_m/dt tienen que sumarse a la ecuación de cambio de las partículas $N_{1,1}$ (se considera que una partícula nueva de polímero contiene un radical). Los términos dN_w/dt y dN_m/dt están dados por

$$\frac{dN_w}{dt} = K_{p,jcr-1} [M_w] [IM_{jcr-1}^{\bullet}] \quad (4.4)$$

$$\frac{dN_m}{dt} = \rho_m m \quad (4.5)$$

donde $[M_w]$ es la concentración de monómero en la fase acuosa, $K_{p,jcr-1}$ es el coeficiente de la tasa de propagación de radicales de g.d.p.= $jcr-1$, cuya concentración en la fase acuosa es $[IM_{jcr-1}^{\bullet}]$, y

ρ_m es el coeficiente de la tasa de captura de radicales en micelas, cuya concentración es m . El número total de partículas es la suma de las poblaciones de todas las barras:

$$N = \sum_{i=1}^{NB} N_i = \sum_{i=1}^{NB} \left(\sum_{n=0}^{n=nmax} N_{i,n} \right) \quad (4.6)$$

4.2. Concentración de radicales libres en la fase acuosa

Las ecuaciones de cambio de los diferentes tipos de radicales y g.d.p.'s son:

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = 2fK_d[I_2] - K_{p,0}[M_w][I^\bullet] - K_{tw}[R^\bullet][I^\bullet] - \left(\sum_{i=1}^{NB} K_{epi,i}^0 N_i \right) [I^\bullet] - K_{eml}^0 m [I^\bullet] \quad (4.7)$$

$$\frac{d[IM_j^\bullet]}{dt} = K_{p,j-1}[M_w][IM_{j-1}^\bullet] - K_{p,j}[M_w][IM_j^\bullet] - K_{tw}[R^\bullet][IM_j^\bullet] - \left(\sum_{i=1}^{NB} K_{epi,i}^j N_i \right) [IM_j^\bullet] - K_{eml}^j m [IM_j^\bullet] \quad (4.8)$$

$$\frac{d[M^\bullet]}{dt} = \sum_{i=1}^{NB} \kappa_i \sum_{n=1}^{nmax} n N_{i,n} - K_{tw}[R^\bullet][M^\bullet] - \left(\sum_{i=1}^{NB} \sum_{n=1}^{nmax} K_{eps,i,n} N_{i,n} \right) [M^\bullet] - K_{ems} m [M^\bullet] \quad (4.9)$$

La concentración total de radicales en la fase acuosa es

$$[R^\bullet] = [M^\bullet] + [I^\bullet] + \sum_{j=1}^{jcr-1} [IM_j^\bullet] = [M^\bullet] + \sum_{j=0}^{jcr-1} [IM_j^\bullet] \quad (4.10)$$

Para resolver las ecuaciones 7-9 es razonable aplicar la aproximación de quasi estado estacionario (Maxwell et al., 1991). Entonces, igualando las ecs. 7-9 a cero tenemos que

$$[I^\bullet] = \frac{2K_d[I_2]}{K_{p,0}[M_w] + K_{tw}[R^\bullet] + \left(\sum_{i=1}^{NB} K_{epi,i}^0 N_i \right) + K_{eml}^0 m} \quad (4.11)$$

$$[IM_j^\bullet] = \frac{K_{p,j-1}[M_w][IM_{j-1}^\bullet]}{K_{p,j}[M_w] + K_{tw}[R^\bullet] + \left(\sum_{i=1}^{NB} K_{epi,i}^j N_i \right) + K_{eml}^j m} \quad (4.12)$$

$$[M^\bullet] = \frac{\sum_{i=1}^{NB} \kappa_i \sum_{n=1}^{nmax} n N_{i,n}}{K_{tw}[R^\bullet] + \left(\sum_{i=1}^{NB} \sum_{n=1}^{nmax} K_{eps,i,n} N_{i,n} \right) + K_{ems} m} \quad (4.13)$$

La solución de este sistema algebraico nos da la concentración de los diferentes tipos y tamaños de radicales en la fase acuosa. La nomenclatura de estas ecuaciones se explica al final del capítulo anterior así como también en la lista completa de nomenclatura al comienzo de la presente tesis.

4.3 Coeficientes de captura de radicales

El proceso de captura de radicales IM_j^\bullet , se considera como la difusión de estas especies del seno de un fluido estancado a la superficie de una esfera, donde permanecen durante cierto periodo de tiempo después del cual, si no han sufrido reacción de propagación o terminación (entrada "verdadera") se desorben hacia la fase acuosa. En el caso de radicales tipo M^\bullet , se considera que estas especies no quedan adsorbidas en la superficie de las partículas, sino que se difunden hacia su interior donde si no permanecen el suficiente tiempo se desorben también hacia la fase acuosa. Este escenario es diferente del de Hansen y Ugelstad en el sentido de que ellos consideran que los radicales IM_j^\bullet pueden, de la misma manera que los radicales M^\bullet , pasar a través de la interfase y difundirse dentro de la partícula; sin embargo, es poco probable que esto ocurra debido a la actividad superficial de los radicales IM_j^\bullet .

La expresión para modelar la captura de radicales monoméricos (apéndice B) es aquella utilizada por Hansen y Ugelstad, mientras que para el caso de radicales iniciador se hizo una modificación. Tales expresiones (Hansen y Ugelstad, 1978, 1982), obtenidas a partir de las ecuaciones de difusión con y sin reacción química, se muestran a continuación.

$$K_{ems} = 4\pi r_m D_{ws} F_{ms} \quad (4.14a)$$

$$K_{eps,i,n} = 4\pi r_i D_{ws} F_{ps,i,n} \quad (4.14b)$$

$$K_{emi}^j = 4\pi r_m D_{wl}^j F_{ml}^j / W'_{i,j} \quad (4.14c)$$

$$K_{epi,i,n}^j = 4\pi r_i D_{wl}^j F_{pl,i,n}^j / W'_{i,j} \quad (4.14d)$$

En estas expresiones los subíndices s e l se refieren a los radicales M^\bullet y IM_j^\bullet respectivamente; los subíndices p y m se refieren a partículas y micelas respectivamente; el superíndice j es el grado de polimerización del radical iniciador entrante, i es el número de barra de la DTP, n se refiere al número de radicales previamente contenidos en una determinada partícula y el subíndice e significa entrada. r , D_{ws} , F y W' son el radio, el coeficiente de difusión en agua, el factor de eficiencia de captura y el análogo al factor de estabilidad de Fuchs, respectivamente. F se define posteriormente y la manera en que se calcula W' es esencialmente el método utilizado por Hansen y Ugelstad (1978, apéndice D).

Las expresiones de los coeficientes de captura específicos son:

$$\rho_{ms} = K_{ems} [M^\bullet] = 4\pi r_m D_{ws} F_{ms} [M^\bullet] \quad (4.15a)$$

$$\rho_{ps,i,n} = K_{eps,i,n} [M^\bullet] \quad (4.15b)$$

$$\rho_{mi}^j = K_{emi}^j [IM_j^\bullet] \quad (4.15c)$$

$$\rho_{pi,i,n}^j = K_{epi,i,n}^j [IM_j^\bullet] \quad (4.15d)$$

Los coeficientes de las tasas de captura de radicales totales en partículas y micelas que tienen que sustituirse en las ecs. (4.2) y (4.7) son, respectivamente:

$$\rho_{i,n} = \rho_{ps,i,n} + \rho_{pl,i,n} = \rho_{ps,i,n} + \sum_{j=0}^{jcr-1} \rho_{pl,i,n}^j \quad (4.16)$$

$$\rho_m = \rho_{ms} + \rho_{ml} = \rho_{ms} + \sum_{j=0}^{jcr-1} \rho_{ml}^j \quad (4.17)$$

los coeficientes de captura promedio de radicales M^\bullet e IM^\bullet_j son, respectivamente

$$\rho_{ps} = \frac{\sum_{i=1}^{NB} \sum_{n=0}^{nmax} \rho_{ps,i,n} \cdot V_{i,n}}{N} \quad (4.18)$$

$$\rho_{pl} = \frac{\sum_{i=1}^{NB} \sum_{n=0}^{nmax} \rho_{pl,i,n} \cdot V_{i,n}}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{NB} \sum_{n=0}^{nmax} V_{i,n} \sum_{j=0}^{jcr-1} \rho_{pl,i,n}^j}{N} \quad (4.19)$$

y el coeficiente de captura total promedio es

$$\rho_p = \rho_{ps} + \rho_{pl} \quad (4.20)$$

En el contexto del trabajo y la nomenclatura del grupo de Sydney, ρ_{ps} es análogo a ρ_{re} y ρ_{pl} a ρ_t . En estas ecuaciones se desprecia la contribución de los radicales monoméricos generados vía térmica. Las concentraciones de iniciador utilizadas en los sistemas bajo estudio permite hacer esta consideración (Hawket et al., 1980).

Los factores de eficiencia de captura de radicales monoméricos en micelas y partículas son definidos respectivamente como (Hansen y Ugelstad, 1978, 1982; apéndice B.3):

$$F_{ms} = \frac{aD_{ms} [X_{ms} \coth(X_{ms}) - 1]}{D_{ws} + aD_{ms} [X_{ms} \coth(X_{ms}) - 1]} \quad (4.21)$$

$$F_{ps,i,n} = \frac{aD_{ps} [X_{ps,i,n} \coth(X_{ps,i,n}) - 1]}{D_{ws} + aD_{ps} [X_{ps,i,n} \coth(X_{ps,i,n}) - 1]} \quad (4.22)$$

donde

$$X_{ms} = r_m \cdot K_{p,l} C_{Mm} / D_{ms} \quad (4.23)$$

$$X_{ps,i,n} = r_i \cdot (K_{p,l} C_{Mp,i} + K_{ts,i} n / v_i) / D_{ps} \quad (4.24)$$

D_{ps} y D_{ms} son los coeficientes difusión de radicales M^\bullet en partículas y en micelas respectivamente. $K_{p,l}$ es el coeficiente de la tasa de propagación de radicales monoméricos y $K_{ts,i}$ es el coeficiente promedio de la tasa de terminación de radicales M^\bullet en partículas de la barra i . C_{Mp} y C_{Mm} son la concentración de monómero dentro de las partículas y micelas, respectivamente; a es el coeficiente de partición de radicales M^\bullet entre las fases orgánica y acuosa.

X_{ms} y X_{pn} son el modulo de Thiele (1939) para partículas y micelas respectivamente, los cuales nos dicen, para un radio de partícula (o micela) dado, que tan rápido son las reacciones de propagación y terminación con respecto a la difusión. Cuanto mayor sea el valor de X , es mayor la probabilidad de que ocurra "captura verdadera" de los radicales M^\bullet en lugar de su difusión y desorción hacia la fase acuosa. Si F tiene un valor muy cercano a 1, la tasa de captura es proporcional a r . Si $F \ll 1$, la tasa de captura puede ser proporcional al volumen o al área de las partículas dependiendo de si $X \ll 1$ ó $X \gg 1$, respectivamente (Hansen y Ugelstad, 1982).

Por otra parte, los factores de eficiencia de captura de radicales iniciador en micelas y partículas puede calcularse, respectivamente, con las siguientes ecuaciones:

$$F'_{nl} = \frac{K'_{pl} C_{Mp}}{(K'_{pl} C_{Mp} + K'_{dnl})} \quad (4.25)$$

$$F'_{pl,n} = \frac{K'_{pl} C_{Mp} + K_{tl} n(n-1)/v_i}{(K'_{pl} C_{Mp} + K_{tl} n(n-1)/v_i + K'_{dpl,n})} \quad (4.26)$$

Las ecuaciones (4.25) y (4.26) nos dan la probabilidad de que un radical IM_j^\bullet adsorbido experimente propagación o terminación, i.e. "captura verdadera". $K_{dl,j}$ es el coeficiente de la tasa de desorción de un radical iniciador de partículas o micelas. La expresión utilizada para calcular $K_{dl,j}$ se deduce posteriormente.

En el presente trabajo se considera que un radical no es capaz de desorberse de una partícula hacia la fase acuosa, solamente cuando alcanza un g.d.p. crítico y_{cr} al cual su hidrofobicidad hace que permanezca en la fase orgánica. En el caso de radicales iniciador es razonable suponer que $y_{cr}=j_{cr}$, mientras que en el caso de radicales monoméricos es razonable suponer que $y_{cr}=2$, aún para monómeros con mayor solubilidad en agua que el estireno (Casey et al., 1994). Para tomar en cuenta esto, en lugar de utilizar K_p en las ecs. (4.25) y (4.26), se ha introducido a K'_{pj} , el coeficiente del proceso en el cual un determinado tipo de radical se propaga hasta alcanzar su y_{cr} . K'_{pj} está definido como

$$K'_{pj} = \left(\sum_{n=j}^{y_{cr}-1} \left(\frac{1}{K_{pn}} \right) \right)^{-1} \quad (4.27)$$

El uso de factores de eficiencia de captura permite calcular la tasa neta de captura de radicales, tomando en cuenta las resistencias al transporte de masa tanto en la fase acuosa como en la orgánica, así como también considerando cuestiones termodinámicas.

Hansen (1993) ha graficado la ec.(22) encontrando que en el caso de radicales tipo M^\bullet ($a \approx 10^3$) y partículas de polímero inactivas ($n=0$), F varía de 10^{-3} a 10^{-1} , para radios de partícula en el intervalo 2-20 nm (típicos de la etapa de nucleación), mientras que para partículas activas ($n=1$) en el mismo intervalo de tamaños, F varía de 1 a 10^{-1} . En una polimerización en emulsión real las partículas son polidispersas, por lo tanto el cálculo de F y consecuentemente el cálculo de la captura de radicales como una función del tamaño y de n es obviamente muy importante.

4.4 Coeficientes de desorción de radicales

Como ya se mencionó anteriormente, los radicales iniciador y los monoméricos tienen diferente comportamiento físico-químico, por lo que la expresión del coeficiente de desorción a utilizar, depende del tipo de radical en cuestión.

Radicales derivados del iniciador. Consideremos el proceso de captura-desorción (sin reacción química) de los radicales iniciador en una partícula (o micela) como



De la ec. (4.28) en el equilibrio

$$K_{eq,i} = \frac{K_{dpl,i}^j}{K_{dpl,i}^j v_i} = \frac{[IM_i]_w}{[IM_i]_p} = a_i = e^{\frac{-\Delta G_{abs}}{RT}} \quad (4.29)$$

donde K_{eq} es la constante de equilibrio termodinámico, la cual es igual al coeficiente de partición a_i del radical IM_i^\bullet , y ΔG_{abs} es la energía libre de Gibbs de absorción. Insertando la ec. (4.14d) (con $F=1$) en la ec. (4.29), se obtiene que

$$K_{dpl,i}^j = \frac{4\pi r_i D_{w,j} / W_{i,j}}{a_j v_i} \quad (4.30)$$

Como aproximación, la captura de radicales puede considerarse, desde el punto de vista termodinámico, análogo a la asociación de moléculas anfipáticas tal como ocurre en el proceso de micelización (Maxwell et al., 1991); de aquí que $\Delta G_{abs} \approx \Delta G_{mic}$ donde ΔG_{mic} es la energía libre de Gibbs de micelización. ΔG_{mic} puede estimarse por contribución de grupos de la siguiente manera:

$$\Delta G_{mic} = \Delta G_{polar} + \Delta G_{org} = \Delta G_{polar} + j\Delta G_{mon} \quad (4.31)$$

donde ΔG_{polar} y ΔG_{mon} son respectivamente, las contribuciones del grupo terminal polar y de una unidad monomérica la energía libre. Para un unidad monomérica de estireno $\Delta G_{mon} = 14$ KJ (Maxwell et al., 1991). El valor de ΔG_{polar} (del ión sulfato) puede calcularse de datos termodinámicos del SDS de la siguiente manera:

$$\Delta G_{polar}^{SDS} = \Delta G_{mic}^{SDS} - (11)\Delta G_{(-CH_2-)} - \Delta G_{(-CH_3)} = (-21.9 + (11)(3.3) + 7)KJ = 21.4 KJ$$

En la tabla 4.1 se muestran valores de a_j y $K_{dpl,i}$ como una función de j calculados con las ecs. (4.29) y (4.30). Estos cálculos se realizaron considerando $T=25$ °C, $W=1$ y $v_i=3.35 \cdot 10^{-20}$ cm³ ($r_i=2$ nm). $D_{w,j}$ fue estimado con la ecuación de Wilke:

$$D_{w,j} = \frac{D_{w,1}}{(j)^{0.6}} \quad (4.32)$$

El valor de $D_{w,1}$ que se utilizó fue $1.7 \cdot 10^{-5}$ cm²/s (Arai et al., 1979). De acuerdo con información experimental (Aniansson et al., 1976) los valores de K_d en micelas a 25 °C para alquil sulfatos de sodio de 6-16 átomos de carbono, son del orden de 10^9 - 10^4 s⁻¹ respectivamente. Por lo tanto los valores calculados de K_d parecen ser razonables.

Radicales monoméricos. Como se mencionó anteriormente, los radicales monoméricos son producidos por transferencia de cadena al monómero dentro de las partículas. De aquí que la tasa de transferencia de cadena-desorción de este tipo de

Tabla 4.1. Valores calculados de a_j y $K_{dpl,i}$ de radicales iniciador (de estireno), de acuerdo a las ecs. (29) y (30), respectivamente, para $T=25$ °C, $W=1$ y $r_i=2$ nm (j = grado de polimerización).

j	a_i	K_d (s ⁻¹)
1	0.05	$2.5 \cdot 10^{10}$
2	14.3	$4.4 \cdot 10^7$
3	4066	$5.2 \cdot 10^4$
4	$1.15 \cdot 10^6$	46

radicales que se encuentran en una partícula de tamaño i , que contiene n radicales, es:

$$\text{Tasa} = \kappa_i n \quad (4.33)$$

donde el coeficiente de la tasa de transferencia-desorción κ_i esta dado por

$$\kappa_i = K_{tr,i} C_{M(p,i)} \left(\frac{K_{dps,i}}{K_{dps,i} + K_{p1} C_{M(p,i)} + K_{ts,i} (n-1)/v_i} \right) \quad (4.34)$$

Aquí, $K_{tr,i}$ es el coeficiente de la tasa de transferencia de cadena y el término entre paréntesis es la probabilidad de desorción de un radical monomérico. El coeficiente de la tasa de este proceso de desorción esta dado por (Ugelstad y Hansen, 1976; apéndice E)

$$K_{dps,i} = \frac{4\pi r_i D_{eff}}{v_i} = \frac{4\pi r_i}{v_i} \left(\frac{D_{ws} D_{p,i}}{D_{ws} + aD_{p,i}} \right) \quad (4.35)$$

donde D_{eff} es la difusividad efectiva de los radicales monoméricos. Asúa et al. (1989) proponen una ecuación relativamente más compleja para evaluar κ que incluye los efectos de la cinética en la fase acuosa e intrapartícula. En el presente trabajo tales efectos en la tasa de desorción son considerados a través de la solución simultánea de las ecuaciones (4.2) y (4.10)-(4.13).

4.5 Otros cálculos

4.5.1. Coeficiente de la tasa de propagación.

Dependencia con la longitud de cadena. Aunque se acepta que no existe dependencia apreciable de K_p con el grado de polimerización para cadenas largas, varias publicaciones soportan la idea de que el valor de K_p muestra un marcada dependencia con la longitud de cadena en los primeros pasos de propagación (Hansen y Ugelstad, 1979; Deady et al., 1993; Morrison et al., 1994; Gridnev e Ittel, 1996).

Para calcular K'_{pj} , así como también la concentración de radicales de diferente g.d.p. en la fase acuosa, es necesario conocer K_p como función del g.d.p. Debido a la ausencia de información acerca de esta dependencia para g.d.p. pequeños, se propone un decaimiento exponencial de K_{pj} con j .

$$K_{p,j} = K_{p1} \exp \left(- \left(\frac{\ln K_{p1} - \ln K_p}{xcr - 1} \right) (j-1) \right); \text{ for } j \leq xcr \quad (4.36)$$

donde xcr es el g.d.p. a partir del cual se considera que K_{pj} , se mantiene constante e igual a K_p . Se considera que $xcr=5$ y que K_{p1} tiene el mismo valor tanto para radicales iniciador como monoméricos y en ambas fases. Como aproximación el valor de K_{p1} utilizado se calcula de la relación $K_{p1}/K_p=16.6$ obtenida para MMA (Gridnev e Ittel, 1996).

Coefficiente de la tasa de propagación a altas fracciones peso de polímero. Parece ser que los modelos de K_p basados en teoría de volumen libre no son confiables en el régimen vítreo. Debido a esto se optó por utilizar la siguiente ecuación empírica:

$$K_p = K_p^0 \exp[-29.8(w_p - w_c)]; \text{ for } w_p \geq w_c \quad (4.37)$$

donde w_p es la fracción peso de polímero dentro de las partículas y K_p^0 es el coeficiente de la tasa de propagación que opera antes del régimen vítreo i.e. antes de que se tenga la fracción crítica de polímero w_c . Esta ecuación fue obtenida para la polimerización en masa de MMA a 50 °C. Como una aproximación, se considera que esta ecuación aplica también para estireno. Una solución poliestireno-estireno conteniendo 3.5% de monómero tiene una temperatura de transición vítreo de alrededor de 60 °C, de aquí que se considere que $w_c=0.96$.

4.5.2. Coeficiente de la tasa de terminación

Los radicales monoméricos tienen más movilidad en las partículas que los radicales iniciador debido a la actividad superficial de éstos. Por lo tanto, además de la dependencia con la longitud de cadena, el coeficiente de la tasa de terminación depende también del tipo de radicales involucrados en un evento de terminación bimolecular.

Información experimental (Russel et al., 1988; Adams et al., 1990; Clay y Gilbert, 1995; Clay et al., 1997) sugiere que en las polimerizaciones en masa y en emulsión de estireno, los eventos de terminación ocurren predominantemente entre cadenas relativamente grandes y pequeñas. Debido a que las cadenas grandes son voluminosas y están enmarañadas, la difusión de su centros de masas es lento; por lo tanto, puede considerarse irrelevante si la cadena larga fue originada por un radical monomérico o un radical iniciador. Debido a esto, el coeficiente de la tasa de terminación depende principalmente del tipo de radical corto.

Para el caso en el cual el radical corto es un radical derivado del iniciador, tanto las cadenas cortas como las largas se consideran inmóviles, de manera que la terminación esta dominada por difusión-reacción, ya sea que el interior de las partículas estén bajo condiciones vítreas o no. En este caso, $K_{t,i}$ puede estimarse mediante una modificación de la ecuación de Smoluchowski (Russel et al., 1988; Adams et al., 1990):

$$K_{t,i} = 4\pi\sigma N_A \left(\frac{K_{p,i} C_{Mp,i} l^2}{6} \right) \quad (4.38a)$$

donde σ y l , son el diámetro de Lennard-Jones de una una unidad monomérica y la distancia media que se deslaza la punta de la cadena en crecimiento en cada paso de propagación, respectivamente.

Para el caso de radicales monoméricos, $K_{t,s}$ se calculó con una ecuación empírica (Friis y Hamielec, 1976) obtenida de una polimerización en masa de estireno.

$$\frac{(K_{t,s})_w}{(K_{t,s})_{w=0}} = \left[\exp(-(\beta_1 w + \beta_2 w^2 + \beta_3 w^3)) \right] \quad (4.38b)$$

donde β_1 , β_2 y β_3 son constantes que dependen del tipo de monómero y de la temperatura. El valore de $K_{t,i}$ a sustituir en la ec.(2) es un promedio de los resultados obtenidos con las ecs. (38) pesados con la fracción de radicales de cada tipo que entran en partículas:

$$K_{t,i} = \left(\frac{\rho_{ps}}{\rho_p} \right) K_{ts,i} + \left(\frac{\rho_{pt}}{\rho_p} \right) K_{td,i} \quad (4.39)$$

4.5.3. Concentración de monómero en partículas de polímero, tensión interfacial y balance de masa del tensoactivo

Para calcular la concentración de monómero en las partículas de polímero de tamaño i , se utiliza la ecuación de Morton (1954; apéndice F):

$$\ln(1 - \phi_{pp}) + \phi_{pp} + \chi(\phi_{pp})^2 + \frac{2MW_m\gamma}{r_i d_m RT} = 0 \quad (4.40)$$

donde ϕ_{pp} es la fracción volumen de polímero dentro de las partículas, χ el parámetro de interacción de Flory-Huggins, γ la tensión interfacial partícula de látex-fase acuosa, MW_m y d_m el peso y densidad del monómero respectivamente, r_i el radio de la partícula, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. La concentración de monómero en partícula en unidades mol/cm³ esta dada por

$$C_{M,p} = \phi_{mp} d_m / MW_m \quad (4.41)$$

Como aproximación, se considera que γ es igual a la que se tiene en la interfase estireno-agua. El efecto de la concentración libre SDS en γ , se calcula con la ecuación de Szyszkowski:

$$\gamma = \gamma_0 - B \ln \left(\frac{S_{free}}{A} + 1 \right) \quad (4.42)$$

donde γ_0 es la tensión interfacial en ausencia de tensoactivo, A y B son las constantes específicas para el sistema y S_{free} es la concentración de tensoactivo libre en la fase acuosa. Si S_{ads} es la cantidad de tensoactivo adsorbido sobre la superficie de las partículas, S_0 la cantidad total de tensoactivo (ambos por cm³ de agua) y despreciando la cantidad de tensoactivo adsorbido en las gotas de monómero, entonces $S_{free} = CMC$ si $(S_0 - S_{ads}) \geq CMC$, de lo contrario si $(S_0 - S_{ads}) < CMC$, entonces $S_{free} = (S_0 - S_{ads})$.

S_{free} se calcula por medio de la siguiente isoterma de adsorción de Langmuir modificada válida para $S_{free} \leq CMC$ (Hansen y Ugelstad, 1979).

$$S_{ads} = \frac{A_p}{a_s} \left(\frac{\alpha + CMC}{CMC} \right) \left(\frac{S_{free}}{\alpha + S_{free}} \right) \quad (4.43)$$

donde A_p y a_s son el área total de partículas y el área específica de tensoactivo, respectivamente; α es la constante que describe el equilibrio de adsorción (α_s se considera independiente del

tamaño de partícula). Por otro lado tenemos que $S_{ads}=(S_0-S_{free})$. Combinando esta ecuación con la ec. (43), nos da la siguiente ecuación cuadrática cuya raíz positiva nos da S_{free}

$$S_{free}^2 + S_{free} \left(\alpha - S_0 + \left(\frac{A_p}{a_s} \right) \left(\frac{\alpha + CMC}{CMC} \right) \right) - \alpha S_0 = 0 \quad (4.44)$$

4.5.4. Coeficiente de la tasa de descomposición de iniciador

Okubo et al. (1990, 1991), reporta evidencias que muestran que la tasa de descomposición del KPS es acelerada por moléculas libres de SDS en la fase acuosa, de manera que el valor de K_{dec} se incrementa hasta 2.5 veces el valor obtenido en la ausencia SDS (Giannetti, 1993), para una relación molar SDS/KPS de 0.3. Sin embargo, como lo reportaron Okubo y Mori (1990), el mencionado fenómeno de aceleración desaparece en la presencia de una pequeña cantidad de monómero. Ellos siguieron la cinética de descomposición del KPS durante una polimerización en emulsión de estireno usando SDS como tensoactivo. Okubo y Mori encontraron que esta cinética es de primer orden en todo del periodo de polimerización y que K_{dec} tiene un valor de aproximadamente 1.5 veces el valor de K_{dec} en agua pura; de aquí que este valor se adoptó para las simulaciones. Esto puede ser una sobresimplificación de la cinética de descomposición del KPS, de manera que las desviaciones de los resultados del modelo pueden atribuirse, en cierto grado, a considerar K_{dec} como constante. La identificación de especies de la fase acuosa en una polimerización en emulsión de estireno sugiere que los radicales oligoméricos pueden reaccionar con el KPS (Casey et al, 1993). Esto implicaría que, de acuerdo con las ecs. (11)-(13), la descomposición de KPS dependa de la concentración de partículas de polímero y de micelas.

4.5.5. Conversión de monómero y tasa de polimerización.

La conversión de monómero (x) se calcula de la siguiente manera

$$x = \frac{1}{M_0} \sum_{i=1}^{NB} \phi_{pp,i} v_i d_p N_i \quad (4.45)$$

La tasa de polimerización TP esta dada por

$$TP = - \frac{dM}{dt} = \sum_{i=1}^{NB} K_{p,i} C_{Mp,i} \sum_{n=1}^{nmax} n N_{i,n} \quad (4.46)$$

4.5.6. Concentración de micelas y CMC

Despreciando el tensoactivo adsorbido en las gotas de monómero, la concentración de micelas es

$$m = \left(\frac{S_0 - CMC - S_{ads}}{a_{agr}} \right) \left(\frac{N_A}{MW_{surf}} \right) \quad (4.47)$$

Hansen y Ugelstad (1979) midieron la tensión interfacial entre estireno y una solución acuosa conteniendo 10^{-3} M de bórax, $2.22 \cdot 10^{-3}$ M de K_2SO_4 y diferentes cantidades de SDS. Ellos encontraron que γ se vuelve constante cuando $S_{free} \approx 1.5-1.7$ g/l, dependiendo de la pureza del SDS. En le presente trabajo se adopta el valor promedio de 1.6 g/l para la CMC.

4.6 Implementación numérica

Las ecuaciones para $dN_{i,r}/dt$ son un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), las cuales fueron integradas numéricamente por medio del método de Runge-Kutta de quinto orden con tamaño de paso ajustable. El intervalo de tamaños de partícula modelado fue 1-100 nm (radio), cuyos límites corresponden, respectivamente, al tamaño de una partícula nueva y 1.25 veces el tamaño observado experimentalmente (Varela de la Rosa, 1996) para el sistema (estireno) en estudio. El ancho de las barras se eligió dependiendo del tamaño de las partículas: 1.5 nm para las más pequeñas ($i=1$) y 5nm para las más grandes ($i=27$). Esto permite modelar con más detalle la parte izquierda de la DTP sin incrementar grandemente el número EDO's a resolver. En cada evaluación de las derivadas, se calcula la concentración de las diferentes especies disueltas en la fase acuosa. Para disminuir tiempo de cómputo, C_{Mp} y W' se actualizan a incrementos (ó decrementos) de la tensión interfacial y de la cobertura de tensoactivo. Debajo de CMC se detiene el cálculo de nucleación micelar pero no así del de nucleación homogénea. En el apéndice G se muestra una tabla con los valores de los parámetros empleados en las simulaciones con las correspondientes referencias.

4.7 Recapitulación. Diferencias con otros modelos

Se propone un modelo matemático de la cinética de la polimerización en emulsión de estireno, el cual es una modificación y adaptación de trabajos previos reportados en la literatura. Estos no poseen al menos tres de las siguientes características/consideraciones:

- El método utilizado para resolver la ecuación de balance de población que describe la DTP, hace posible la predicción de distribuciones multimodales ya que permite tomar en cuenta los efectos de compartimentalización y dependencia de los coeficientes cinéticos con el tamaño de partícula.
- Se desprecia la coagulación de partículas precursoras.
- Nucleación de partículas tanto por radicales derivados del iniciador como por monoméricos.
- Efecto del tipo de radical (derivado del iniciador o monomérico) en los procesos de entrada y desorción.
- Efecto del tipo de radical en el proceso de terminación intrapartícula.
- Efecto del grado de polimerización en el proceso de captura de radicales.
- Se toma en cuenta la cinética de la fase acuosa.
- Equilibrio termodinámico para la distribución de tensoactivo entre las fases acuosas y la superficie de las partículas y su efecto en la tensión interfacial.

En el siguiente capítulo se aborda la importancia de estas diferencias en el contexto de la discusión de los resultados del modelo.

CAPITULO 5:
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
HOMOPOLIMERIZACIÓN EN
EMULSIÓN DE ESTIRENO

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. HOMOPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE ESTIRENO

En este capítulo se discuten algunas de las predicciones del modelo y se comparan contra información experimental. Es común encontrar trabajos en la literatura en los que los modelos se validan comparando contra solo alguna medición experimental, como por ejemplo distribución de tamaño de partícula DTP (p. ej.: Lichti et al., 1983; Giannetti, 1993). No se explora la capacidad del modelo para predecir otros aspectos como la DTP, la evolución de la conversión y tasa de polimerización, etc. Otro ejemplo lo constituyen aquellos trabajos (p. ej.: Hansen y Ugelstad, 1979; Morbidelli et al. 1983) que se enfocan al ajuste de datos conversión vs. tiempo, descuidando los otros aspectos. Para que la validez de un modelo tenga mayor "peso", es deseable que sea congruente no solo con un parámetro observable, sino con varios a la vez. Sin embargo, son escasos los trabajos en la literatura en los que se reportan datos experimentales "más completos" que incluyan, por ejemplo, a la evolución de la conversión, número de partículas y DTP para una misma corrida. Ejemplos de estos trabajos son los artículos de Harada et al. (1972) y Varela de la Rosa et al. (1996) de donde se tomaron los datos experimentales para el presente estudio. Ambos trabajos se enfocan a la polimerización en emulsión de estireno a 50°C, utilizando SDS como tensoactivo y KPS como iniciador. No obstante que estudian el mismo sistema y condiciones, algunos resultados de Varela de la Rosa et al. son controversialmente diferentes de los de Harada et al., razón adicional por la cual se eligieron para su estudio mediante el empleo del modelo cinético explicado en el capítulo anterior.

Para apoyar la validez del modelo propuesto, primeramente se comparan sus predicciones contra resultados experimentales de la evolución de la conversión (sección 5.1). Posteriormente (sección 5.2) se discuten los resultados concernientes a los procesos fundamentales de captura, desorción y terminación intrapartícula de radicales. En la sección 5.3 se discuten algunas de las manifestaciones macroscópicas (número y distribución de tamaño de partículas, tasa de polimerización) que son consecuencia de estos y otros procesos fundamentales. La base de esta discusión son las diferencias y similitudes entre las predicciones del modelo y la información experimental.

5.1 Comparación contra resultados experimentales conversión vs. tiempo

La figura 5.1 muestra el efecto de S_0 , I_0 , y M_0 en la evolución de la conversión de monómero para las condiciones estudiadas por Harada et al. (1972). En estas gráficas las líneas continuas son las predicciones del modelo mientras que los puntos representan los datos experimentales.

La polimerización en emulsión es un proceso muy complejo, tal que para hacer una predicción aproximada de lo que realmente está sucediendo en el proceso, es necesario hacer numerosas consideraciones y aproximaciones. Debido a esto, existen varias fuentes potenciales de error en el modelo por lo que no es obvio cual(es) de éstas están causando las diferencias entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. Sin embargo, como puede verse en la figura 5.1, en lo global las predicciones del modelo concuerdan razonablemente bien con los datos experimentales para un amplio intervalo de concentraciones de tensoactivo, iniciador y monómero, especialmente durante los intervalos I y II. Esto indica que tal congruencia no es fortuita, sino consecuencia de un modelamiento razonablemente realista de la cinética de la polimerización en emulsión de estireno.

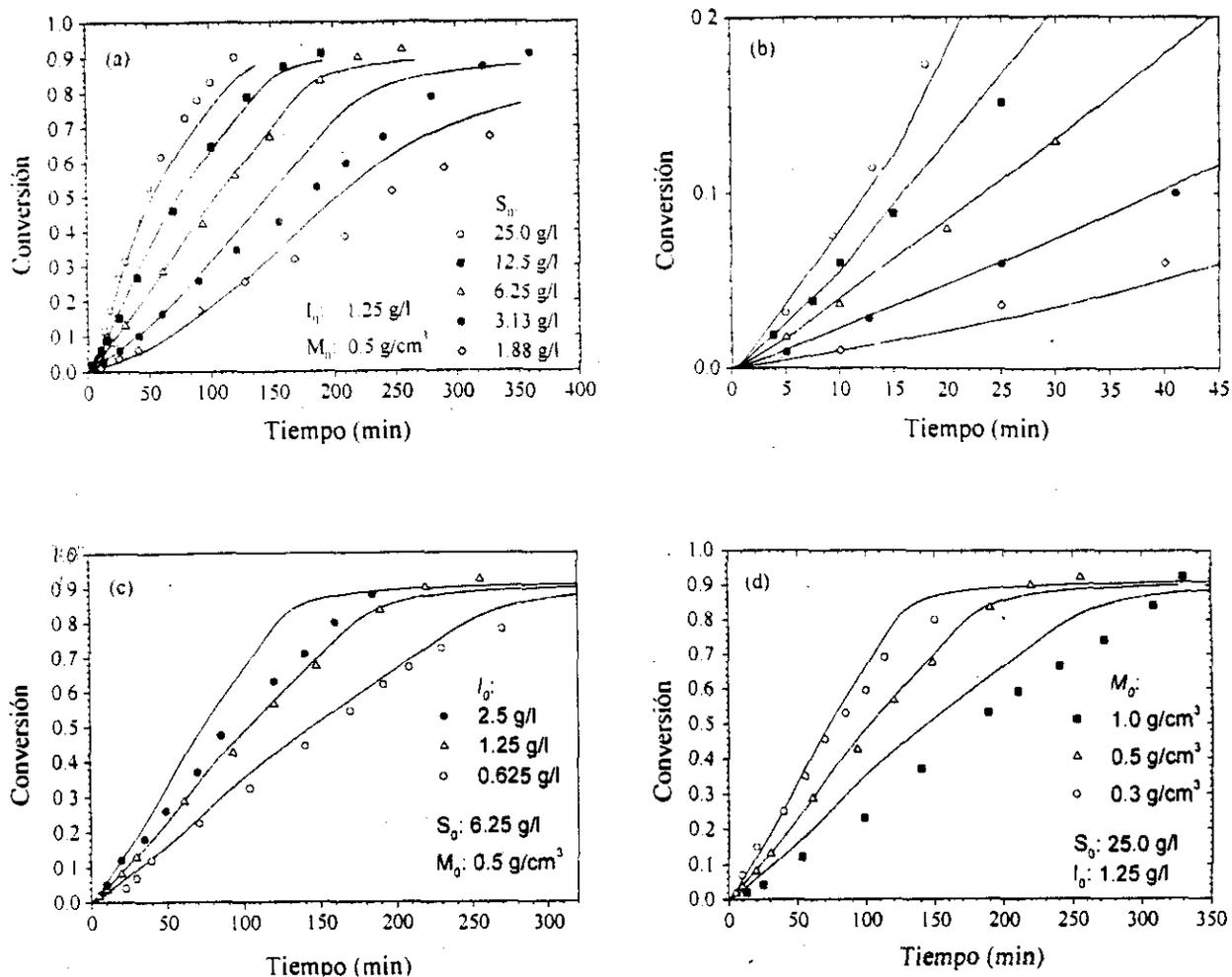


Figura 5.1. Comparación de los resultados del modelo contra datos experimentales (Harada et al. 1972) de la evolución de la conversión. (a) Efecto de la concentración inicial de tensoactivo S_0 (b) igual que "a" pero a bajas conversiones; (c) efecto de la concentración inicial de iniciador I_0 ; (d) efecto de la concentración inicial de monómero M_0 .

A continuación se presentan algunas otras predicciones del modelo para las condiciones de la figura 1a con $S_0 = 25$ g/l. Esta corrida es la única de la que Harada et al. reportan su DTP (al final del intervalo I).

5.2 Captura y desorción de radicales en partículas y micelas

Trabajos teóricos reportados recientemente por el grupo de Sydney (Gilbert, 1997; Coen et al. 1998) desprecian la nucleación micelar por radicales monoméricos basándose en el argumento cualitativo de que este tipo de radicales permanece un lapso demasiado corto dentro de las micelas que no tiene tiempo para propagarse y evitar así su desorción hacia la fase acuosa. En contraste, en el presente trabajo los cálculos muestran que la contribución de este tipo de radicales en la tasa de nucleación micelar es muy significativa (ver figura 5.2). Este resultado se obtuvo debido a que la eficiencia de captura verdadera de radicales monoméricos es mayor que la de la mayoría de los radicales derivados del iniciador (ver figura 5.3), de manera que compensa

su concentración $[M\bullet]$ relativamente baja, la cual es menor que $[IM_1\bullet]$ y $[IM_2\bullet]$ (ver figura 5.4). La captura de $M\bullet$ es más eficiente que la captura de IM_j ($j < 4$) debido a que para los primeros se ha considerado que $\nu_{cr} = 2$, mientras que para los últimos $\nu_{cr} = 5$. Esto es, $M\bullet$ requiere de solo un paso de propagación para alcanzar el tamaño al cual este tipo de radical no puede desorberse hacia la fase acuosa, mientras que $IM_j\bullet$ requiere $(\nu_{cr} - j)$ pasos de propagación.

En el caso de partículas, no solo la entrada de $M\bullet$ y $IM_2\bullet$ es significativa, sino que también la de $IM_1\bullet$ (ver figura 5.5). Aún cuando la captura de radicales iniciador de g.d.p. $j < 2$ es termodinámicamente no favorecida (Maxwell et al. 1991), su concentración en la fase acuosa es mayor que la de radicales con $j \geq 2$ (ver figura 5.4), de manera que la posibilidad de colisiones entre los primeros y las partículas (o micelas) es considerable. En otras palabras, la cinética compensa las restricciones termodinámicas dando lugar a una no predominante pero significativa contribución de los radicales no favorecidos termodinámicamente, a la tasa de captura.

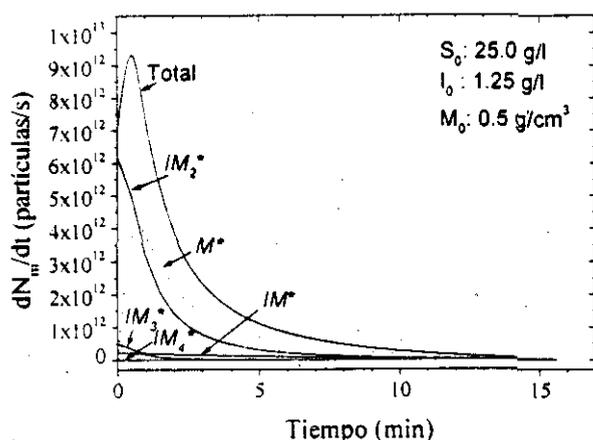


Figura 5.2. Contribución de las especies de radicales indicadas en la tasa de nucleación micelar

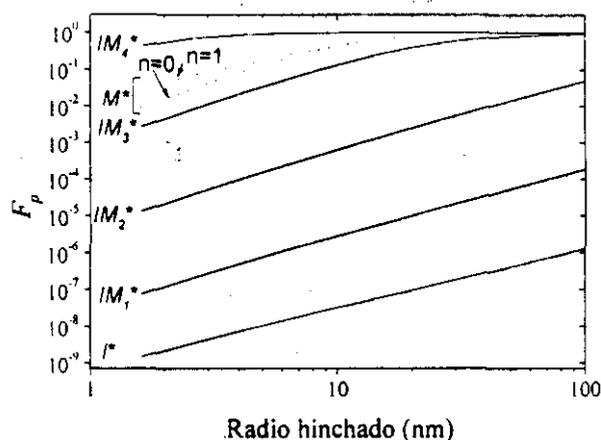


Figura 5.3. Eficiencia de captura de las especies de radicales indicadas.

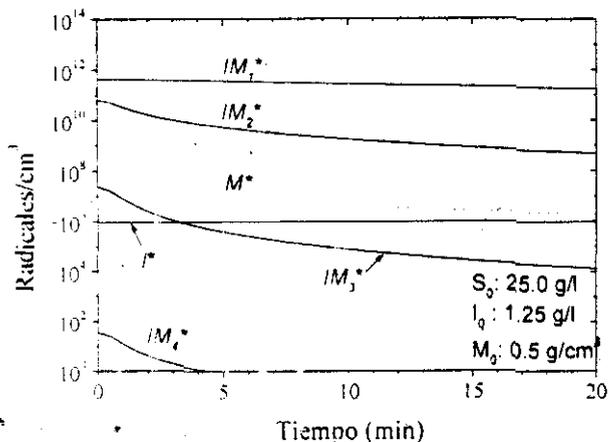


Figura 5.4. Concentración en la fase acuosa de las especies de radicales indicadas

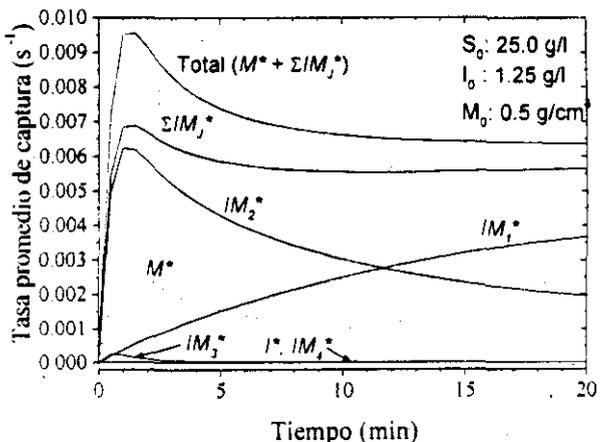


Figura 5.5. Contribución de las especies de radicales indicadas en la tasa de captura de radicales promedio por partícula.

Tanto la tasa de nucleación micelar (la cual es varios órdenes de magnitud mayor que la tasa de nucleación homogénea) como la de captura de radicales se incrementa al comienzo de la polimerización hasta alcanzar un máximo y decrece. De acuerdo al modelo este comportamiento se debe a que a etapas tempranas de la reacción, existe una gran desorción de radicales monoméricos de las pequeñas partículas nuevas tal que, como puede verse en la figura 5.4, $[M\bullet]$ se incrementa dando lugar al incremento de las tasa de nucleación micelar y de captura de radicales.

En el máximo, el tamaño y número de partículas y micelas es tal que es más probable que ocurra la captura de radicales en partículas que en micelas, de aquí que la tasa de nucleación así como también $[M\bullet]$ disminuye. Después del máximo, el incremento de N y el decremento de la concentración global de radical da lugar al decremento de la tasa de captura de radicales por partícula hasta alcanzar aproximadamente un valor de estado estacionario cuando N se vuelve constante (intervalo II).

Por otra parte, una observación importante en lo que se refiere al mecanismo de nucleación, es que todos los resultados mostrados en este trabajo fueron obtenidos sin considerar coagulación. Esto sugiere que si la nucleación coagulativa esta tomando lugar en la polimerización en emulsión de estireno, no esta ocurriendo de manera significativa. Posteriormente se amplia la discusión acerca de la nucleación de partículas en el contexto de la discusión de los resultados de DTP y tasa de polimerización.

5.3 Acerca de la validez de la aproximación de terminación instantánea

La terminación instantánea (TI) ocurre cuando un radical entra en una partícula que ya contenía una cadena radicalica en crecimiento, y ocurre terminación antes de que el radical entrante se propague hasta un g.d.p. comparable al promedio del sistema (Gilbert, 1995), de manera que debe satisfacerse $K_{ts,i}/v_i \gg K_p C_{Mp}$. Sin embargo, la validez de la aproximación TI depende además del tipo de radical entrante. Como ya se mencionó con anterioridad, la movilidad y por lo tanto el coeficiente de la tasa de terminación de radicales monoméricos puede ser muy diferente de la de los radicales iniciador, debido a la actividad superficial de estos últimos. En la figura 5.6 se muestran las tasas de terminación de un radical no iónico ($K_{ts,i}/v_i$), un radical derivado del iniciador ($K_{ti,i}/v_i$) y el promedio de estos ($K_{t,i}/v_i$), calculados con las ecs. (4.38) y (4.39), y se comparan contra la tasa de propagación de un radical. La curva de la tasa de terminación promedio indica que la aproximación TI es válida solo para partículas menores de 60 nm. Sin embargo el uso de mayores concentraciones de iniciador podría hacer que la tasa de terminación promedio tienda al límite inferior dado por $K_{ti,i}/v_i$, en cuyo caso la aproximación TI es válida solo para partículas muy pequeñas.

La figura 5.7 muestra que la tasa de captura verdadera por partícula es mucho menor que la tasa de transferencia de cadena-desorción para radios hinchados menores de 30 nm. Debido a esto, es irrelevante si la aproximación TI no es válida en este intervalo de tamaños porque los radicales pre-existentes en las partículas experimentarán transferencia de cadena al monómero, y el radical producido en esta reacción se desorberá a la fase acuosa antes de que otro radical entre a la misma partícula.

Estos resultados indican que debe tenerse precaución cuando con la finalidad de simplificar el modelamiento matemático se adopta la aproximación TI, especialmente para tamaños de partícula "grandes" ($r > 60$ nm) y altas concentraciones de iniciador.

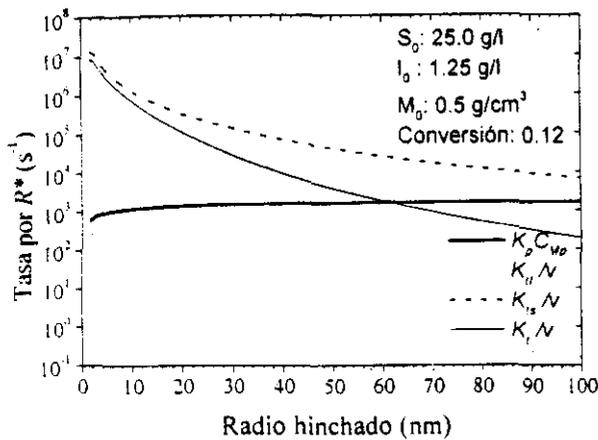


Figura 5.6. Comparación de la tasa de propagación $K_p C_{Mp}$ con las tasas de terminación de radicales iniciador (K_{tI}/v), radicales monoméricos (K_{tM}/v) y la tasa de terminación promedio, como función del radio hinchado de partícula.

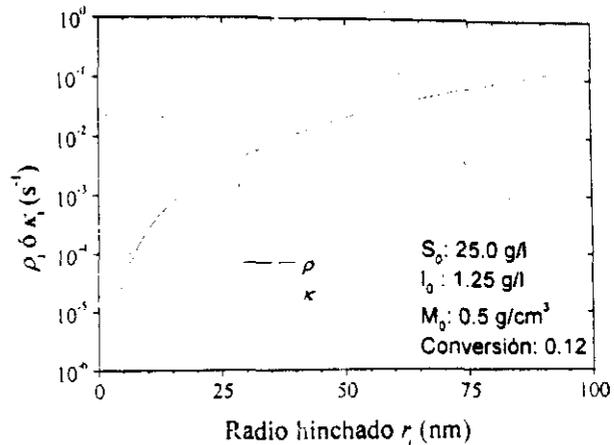


Figura 5.7. Comparación de los coeficientes promedio de captura verdadera y transferencia de cadena-desorción de radicales, como función del radio hinchado de partícula.

5.4 Tasa de polimerización (T_p)

Las figuras 5.8a y 5.8b muestran el efecto de S_0 en la evolución de la conversión y de la tasa de polimerización (T_p) respectivamente para algunas de las condiciones estudiadas por Varela de la Rosa et al. (1996). Como ya se mencionó, estas condiciones son las mismas que las estudiadas por Harada et al. (1972) pero con otras concentraciones iniciales de tensoactivo (S_0). En estas gráficas las líneas continuas son la predicción del modelo mientras que los puntos representan datos experimentales.

Como puede observarse en estas gráficas, las predicciones del modelo son semi-cuantitativamente congruentes con los resultados experimentales. Esta congruencia da más soporte a la validez del modelo, ya que las curvas de T_p tan detalladas que se obtienen por calorimetría son mucho más difícil de predecir que las casi lineales curvas conversión vs. tiempo. A continuación se discuten diversos factores que influyen en la T_p .

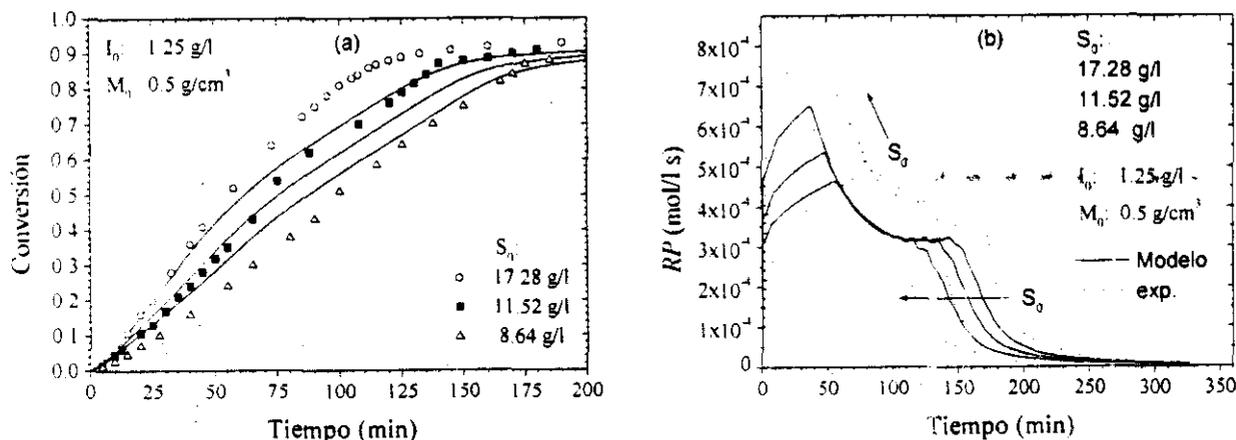


Figura 5.8. Comparación de las predicciones del modelo contra datos experimentales de Varela de la Rosa et al. (1996) obtenidos por calorimetría. (a) evolución de la conversión (b) tasas de polimerización respectivas.

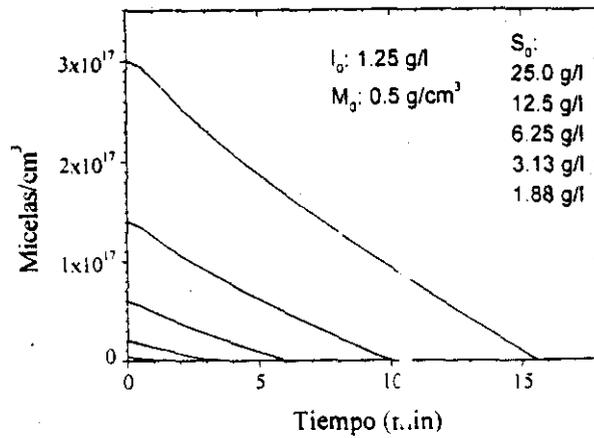


Figura 5.9. Evolución de la concentración de micelas para las condiciones de la figura 5.1a y 5.1b

5.4.1 Efecto de la evolución de γ en la T_p

Como puede observarse en la figura 5.8b, el modelo es capaz de predecir el cambio en la pendiente que ocurre a tiempos de reacción < 15 min. Debido al ruido presente en los datos calorimétricos originales de Varela de la Rosa et al. a las concentraciones más altas de tensoactivo, dicho cambio en la pendiente bajo estas condiciones no es tan obvio (la transición parece ser relativamente suave) como sucede a más bajas concentraciones. Mediciones de tensión superficial en muestras tomadas durante la polimerización muestran que las micelas desaparecen cerca del punto donde ocurre el cambio de pendiente, por lo que puede decirse que la nucleación micelar cesa alrededor de este punto (El-Aasser y Sudol, 1997). Esto es congruente con los resultados del modelo: la figura 5.9 muestra que, para las condiciones estudiadas por Harada et al. (1972), la concentración de micelas llega a cero en el lapso de 1.5-15 min. Esta congruencia es cuantitativa para la corrida $S_0=25$ g/l, para la cual se reporta que las micelas desaparecen a los ~ 15 min. De acuerdo con el modelo el cambio en la pendiente no ocurre por el cese de la nucleación micelar *per se*, sino por el incremento en la tensión interfacial γ (ver figura 5.10). Este incremento de γ , de acuerdo a la ecuación de Morton, origina que C_{Mp} disminuya durante el intervalo II (ver figura 5.11), y por lo tanto dando lugar al mencionado cambio de pendiente.

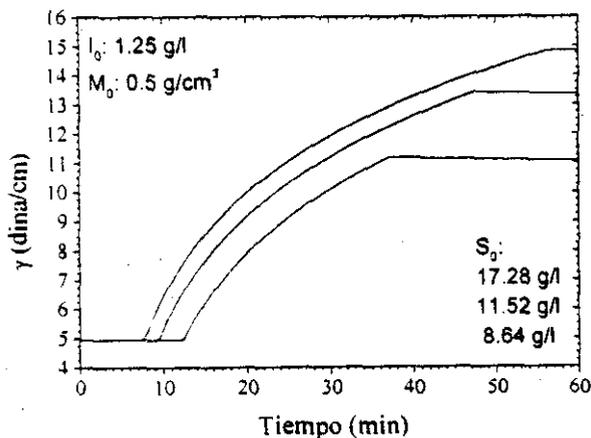


Figura 5.10. Predicción de la evolución de la tensión interfacial para las condiciones de la figura 5.8.

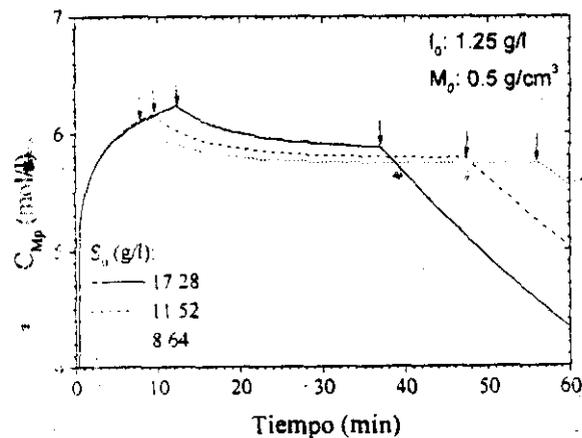


Figura 5.11. Evolución de la concentración de monómero para las condiciones de la figura 5.8. Las flechas indican el inicio y el fin del intervalo II.

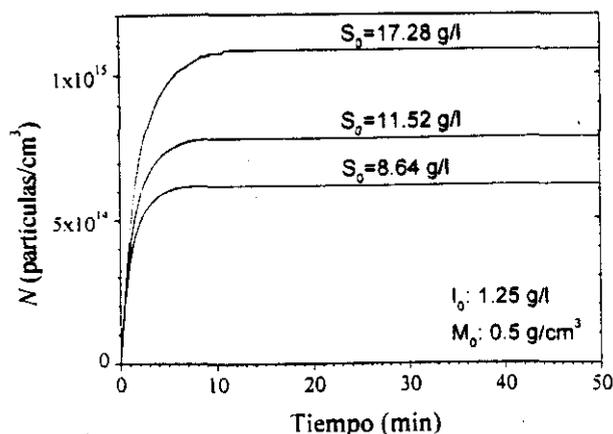


Figura 5.14. Predicción del modelo de la evolución del número de partículas N para las condiciones de la fig. 5.8.

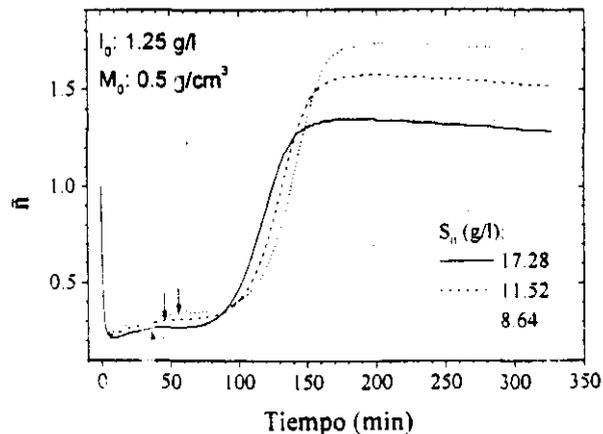


Figura 5.15. Evolución del número promedio de radicales por partículas \bar{n} para las corridas de la fig. 5.14. Las flechas indican el comienzo del intervalo III.

Ahora discutiremos que tan factible es que N se incremente durante el intervalo II. En la figura 5.16 se grafica la predicción del modelo de la evolución de la tasa de nucleación homogénea (dN_h/dt) para las condiciones de la figura 5.8. Comparando las figuras 5.13 y 5.16 podemos ver que dN_m/dt es 6-10 órdenes de magnitud mayor que dN_h/dt , indicando que el mecanismo micelar de formación de partículas domina durante el intervalo I, como se esperaba. Al comienzo del intervalo II, dN_h/dt ($\sim 10^0-10^7$ part./cm³ s) tiende a disminuir. Para producir un incremento apreciable de N (10^{14} part./cm³) con estas tasas se necesitarían 10^3-10^{10} horas, por lo que no parece factible un incremento de N durante este intervalo.

Es necesario tener en mente que estos cálculos están influenciados por las consideraciones del modelo en lo que respecta a los procesos paralelos de propagación de radicales en la fase acuosa y su captura en partículas. Pueden calcularse mayores valores de dN_h/dt utilizando valores menores de jcr (en este trabajo se utiliza $jcr=5$ para estireno) de tal manera que la tasa de nucleación homogénea y la tasa global de captura de radicales sea comparable en magnitud. Para que esto suceda, sin embargo, debemos considerar $jcr=1-2$ para los radicales iniciador, porque como se verá posteriormente, la mayoría de los radicales de este tipo que entran en partículas son

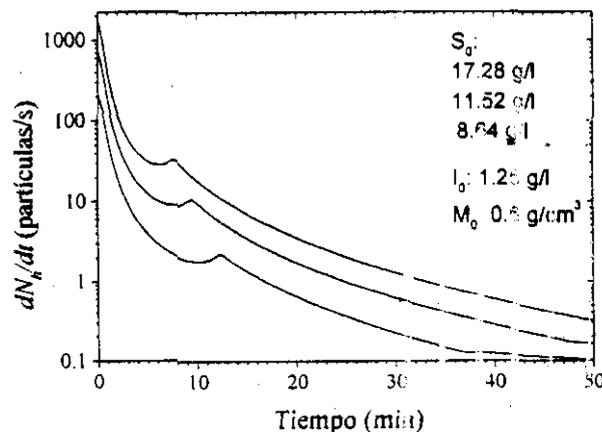


Figura 5.16. Evolución de la tasa de nucleación homogénea para las condiciones de la figura 5.8.

de estos tamaños. Los puntos Krafft de tensoactivos n-alquílicos junto con información termodinámica (Maxwell et al., 1991) sugiere que oligómeros de poliestireno con grado de polimerización =1-2 son lo suficientemente solubles en agua como para dar lugar a nucleación homogénea.

Con respecto a los radicales monoméricos, el modelo predice que su concentración en la fase acuosa es $\sim 10^6$ - 10^7 moléculas/cm³, a pesar de que se desprecia *a priori* la nucleación homogénea de este tipo de radicales (esto maximiza su concentración). Considerando que $K_{p1}=16K_p$, $C_{Mw}=4.3 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³, y $jcr=2$, la tasa de nucleación homogénea de radicales monoméricos sería de $\sim 10^6$ - 10^8 part./cm³ s, la cual también sería muy pequeña como para producir un incremento apreciable de N .

Existe la posibilidad de que el modelo esta sub-estimando W' , y por lo tanto el modelo esta calculando una baja dN_w/dt debido a que se esta favoreciendo la captura de radicales sobre la propagación en la fase acuosa (recordar que son procesos en competencia). Desafortunadamente, no existen mediciones directas de la captura de radicales (i.e. datos libres de consideraciones de modelos), por lo que no es factible validar de manera independiente y sin ambigüedades el modelo de captura. Existen reportes (Hawkett et al., 1980; Gilbert y Napper, 1983) de resultados teórico-experimentales de ρ y κ que fueron obtenidos por el "método de la pendiente y la ordenada al origen". Este método considera que la aproximación de terminación instantánea es válida a altas concentraciones de iniciador (KPS) de tal manera que bajo estas condiciones, $\bar{n}=0.5$. Sin embargo, como se discutirá con más detalle posteriormente, dicha consideración es cuestionable para el tamaño de partícula utilizado en esos experimentos. Una técnica prometedora para medir ρ directamente se ha publicado recientemente (Marestin et al., 1998), la cual esta basada en la funcionalización de la superficie de las partículas con un "atrapador" de radicales ("radical scavenger"). Hasta ahora, sin embargo, no existe un estudio experimental sistemático usando esta técnica que proporcione suficiente información para validar el modelo de captura. Solo podemos decir que, como se mencionó en el capítulo anterior, la manera en que el modelo propuesto describe el proceso de absorción-desorción de radicales derivados del iniciador es congruente con información experimental del proceso análogo de micelización de sulfatos de alquilo.

Morrison y Gilbert (1995) reportan experimentos semillados debajo de CMC que constituyen una evidencia categórica de que no existe formación de partículas por nucleación homogénea cuando la concentración de semilla esta por arriba de cierta concentración crítica (ver figura 5.17). Las concentraciones constantes de partícula observadas por Harada et al. (1972) y predichas por el modelo para el intervalo II implican que tales concentraciones son iguales o mayores que las correspondientes concentraciones críticas de las condiciones simuladas. Esto sugiere que la formación de partículas no puede ocurrir significativamente en los experimentos de Varela de la Rosa et al. una vez que han desaparecido las micelas; por lo tanto, *el incremento de N observado podría ser aparente.*

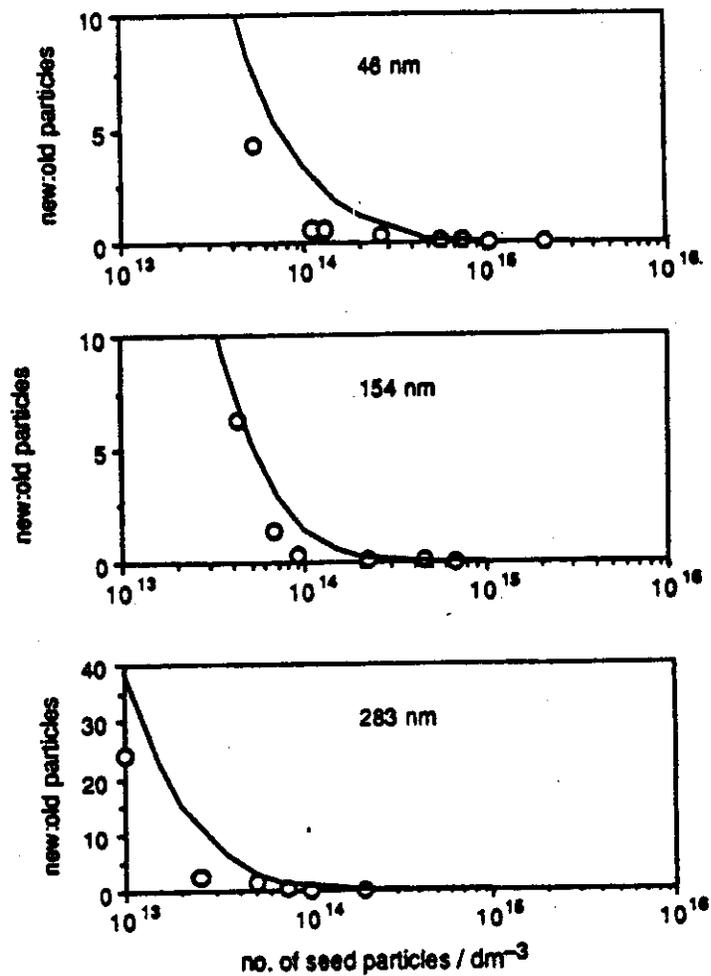


Figura 5.17. Resultados de experimentos sembrados reportados por Morrison y Gilbert (1995) en los que se muestra la razón de partículas nuevas a partículas de semilla como una función de la concentración de semilla, para tres tamaños de partícula empleados. Las polymerizaciones se efectuaron a 50°C; tensoactivo (SDS): 8×10^{-4} M (0.2304 g/l); iniciador (KPS): 1×10^{-3} M (0.27 g/l).

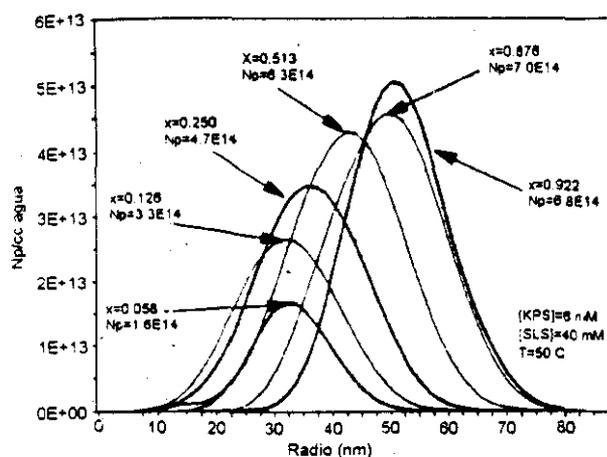


Figura 5.18. Evolución de la DTP medidas por Varela de la Rosa et al. (1996) para una de sus corridas mediante CHDF.

5.4.3 Distribución de tamaño de partícula y la evolución de N

Varela de la Rosa et al. (1996) reclaman como evidencia de nucleación continua antes del intervalo III, el traslapamiento de las DTP's en la región de tamaños pequeños de partícula (ver figura 5.18). Estas distribuciones fueron obtenidas por la técnica de fraccionamiento hidrodinámico en capilar (CHDF) en muestras tomadas al 0.058, 0.126 y 0.25 de conversión de monómero para una de sus corridas. Sin embargo, se esperaba tal traslapamiento al menos para las primeras dos muestras, considerando que el límite inferior de estas distribuciones esta muy cercano al límite de

resolución $\sim 0.15 \mu\text{m}$ (diámetro) de CHDF y que el intervalo I finaliza (desparecen las micelas) alrededor del 0.1 de conversión. Además, si la nucleación continúa durante el intervalo II, se esperaría que las DTP's estuvieran traslapadas no solo hasta el 0.25 de conversión, sino también durante el tiempo restante del intervalo II y al comienzo del intervalo III (conversión ~ 0.4), o al menos las distribuciones tendrían que exhibir una cola de partículas pequeñas (sesgo negativo). Esto no es observado en sus resultados.

Cabe mencionar que aunque exista traslapamiento y/o sesgo negativo de las DTP's durante los intervalos II y III, esto no necesariamente implica que ocurra nucleación. Esto, como se verá posteriormente, puede ser consecuencia de tasa de crecimiento más lentas de partículas pequeñas comparadas con partículas más grandes, debido a que C_{Mp} y \bar{n} podría ser más pequeña en las primeras.

Para calcular N de datos experimentales se utiliza la siguiente ecuación (Varela de la Rosa et al., 1996),

$$N = \frac{V}{v} = \frac{6M_0x}{\pi d_p \sum n_i D_i^3} \quad (5.1)$$

donde M_0 es la concentración inicial de monómero, x la conversión, d_p la densidad del polímero, n_i la fracción de partículas con diámetro D_i , V el volumen de polímero por unidad de volumen de agua y v es el volumen promedio de partícula no hinchado en una muestra dada. No obstante que la ecuación (1) es estadísticamente correcta, puede conducir a la sub-estimación o sobre-estimación de N , dependiendo de si v es sobre-estimada o sub-estimada por utilizar formas e intervalos de tamaños no apropiados (no del todo representativos) de las DTP's. Las incertidumbres en la evaluación de x usualmente son muy pequeñas como para producir errores grandes en el cálculo de N con la ecuación (1). Entonces, el punto clave para saber que tan realista es la DTP medida por una técnica determinada y en que grado los errores experimentales de estas mediciones afectan el cálculo de N .

Para algunas de sus muestras, Varela de la Rosa et al. utilizaron además de CHDF, microscopía electrónica de transmisión (TEM) para medir la DTP, pero utilizando para los cálculos de N los mismos intervalos de tamaño que las correspondientes distribuciones obtenidas por CHDF. Ellos

reportan una comparación de la evolución de N calculadas a partir de las DTP's obtenidas con ambas técnicas. Sus resultados muestran que N es mayor para TEM que para CHDF, indicando que TEM detecta un mayor número de partículas relativamente pequeñas que las que detecta CHDF para la misma amplitud de la distribución. También se observa en ambos casos que el tiempo al cual N se vuelve constante coincide aproximadamente con el tiempo al cual se alcanza el primer máximo en la curva de la tasa de polimerización. De aquí que Varela de la Rosa et al. reclaman que el fin de la etapa de nucleación ocurre en este máximo. Sin embargo, se esperaba que la evolución de N para el caso de TEM siguiera cualitativamente la misma evolución de N obtenida por CHDF debido que se utiliza el mismo intervalo de tamaños en los cálculos. En contraste, para el mismo sistema y temperatura Harada et al. reportan, para una de sus corridas ($S_0=25$ g/l), que N (obtenido por TEM) se vuelve constante cuando se incrementa la tensión superficial, i.e. cuando desaparecen las micelas.

Como puede verse en la figura 5.19 (línea continua), el modelo calcula mayores valores de N que los calculados por Harada et al. con datos de TEM (puntos). Como puede verse en la figura 5.20, existe la posibilidad de que una población de partículas pequeñas (radio hinchado < 10 nm) no esta siendo detectada. Si esto es cierto, entonces Harada et al. están sobre-estimando v , y por lo tanto están sub-estimando N .

Cuando se desprecia la población de partículas con radio < 10 nm. (las supuestas partículas no observables) y la DTP se renormaliza con respecto al total de partículas observables, las predicciones del modelo (líneas punteadas en las figuras 5.19-5.21) son cuantitativamente más congruentes con los resultados experimentales. Esto sugiere que en efecto Harada et al. están sub-estimando N , y lo que es más importante, la DTP bimodal que predice el modelo podría ser real.

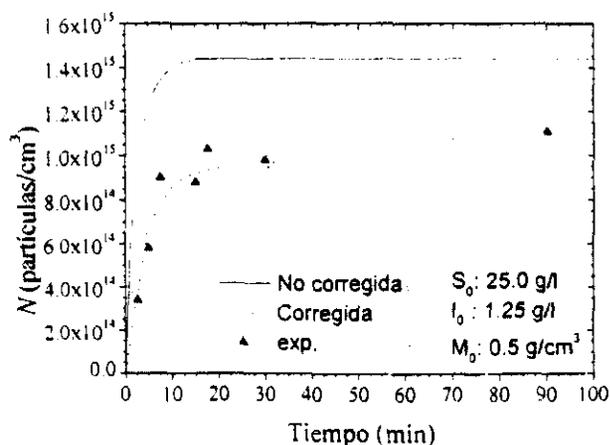


Figura 5.19. Evolución del número de partículas N para una de las corridas de Harada et al. (1972; curva superior de las figuras 5.1a y 5.1b). N corregida significa partículas de radio hinchado mayor que 10 nm.

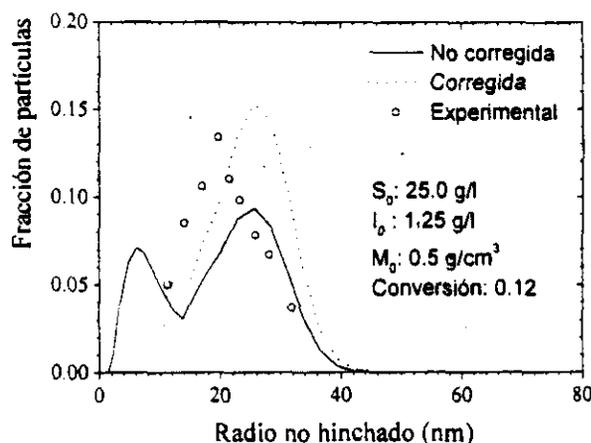


Figura 5.20. Comparación de la predicción del modelo contra datos experimentales obtenidos por TEM (Harada et al., 1972) de la DTP al final del intervalo I

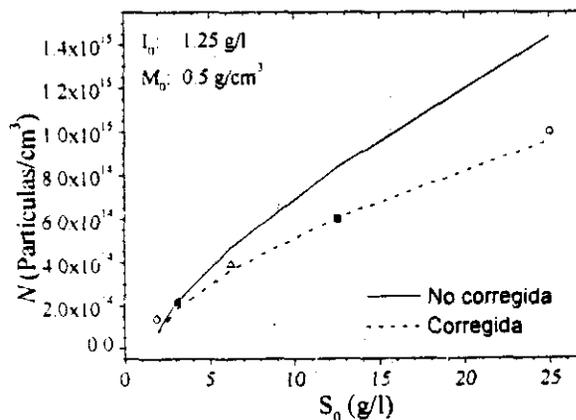


Figura 5.21. Comparación de los resultados del modelo contra datos experimentales (Harada et al., 1972) del número final de partículas.

(1959) también obtuvo por TEM distribuciones con un sesgo muy marcado hacia tamaños pequeños de partícula para la polimerización en emulsión de estireno (ver figura 5.24).

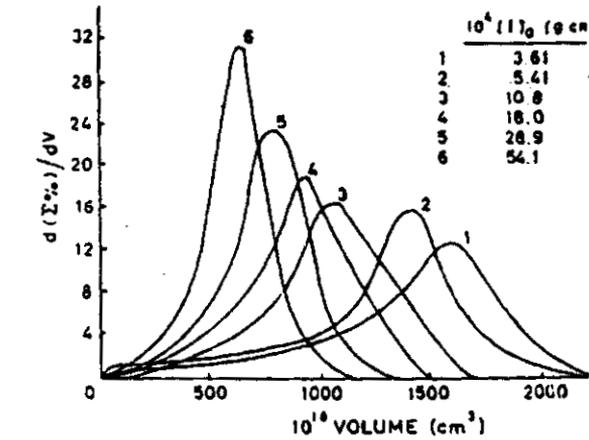
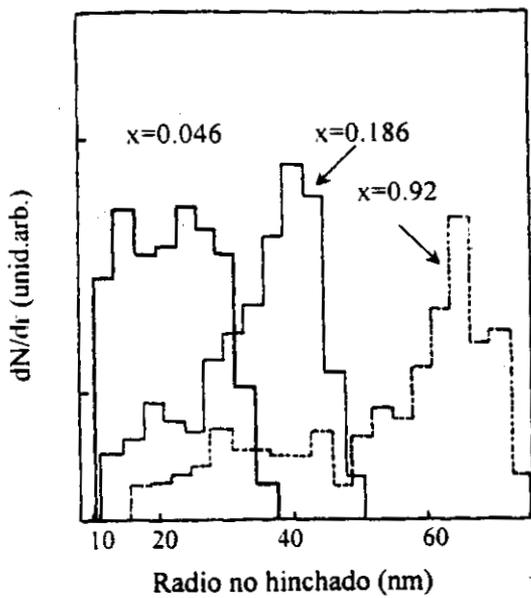


Figura 5.24. (Arriba) DTP's finales medidas por TEM y reportadas por Gerrens (1959) para polimerizaciones en emulsión de estireno.

Figura 5.23. (Izquierda) Evolución de la DTP obtenida por Robb (1969) mediante TEM para una polimerización en emulsión de estireno.

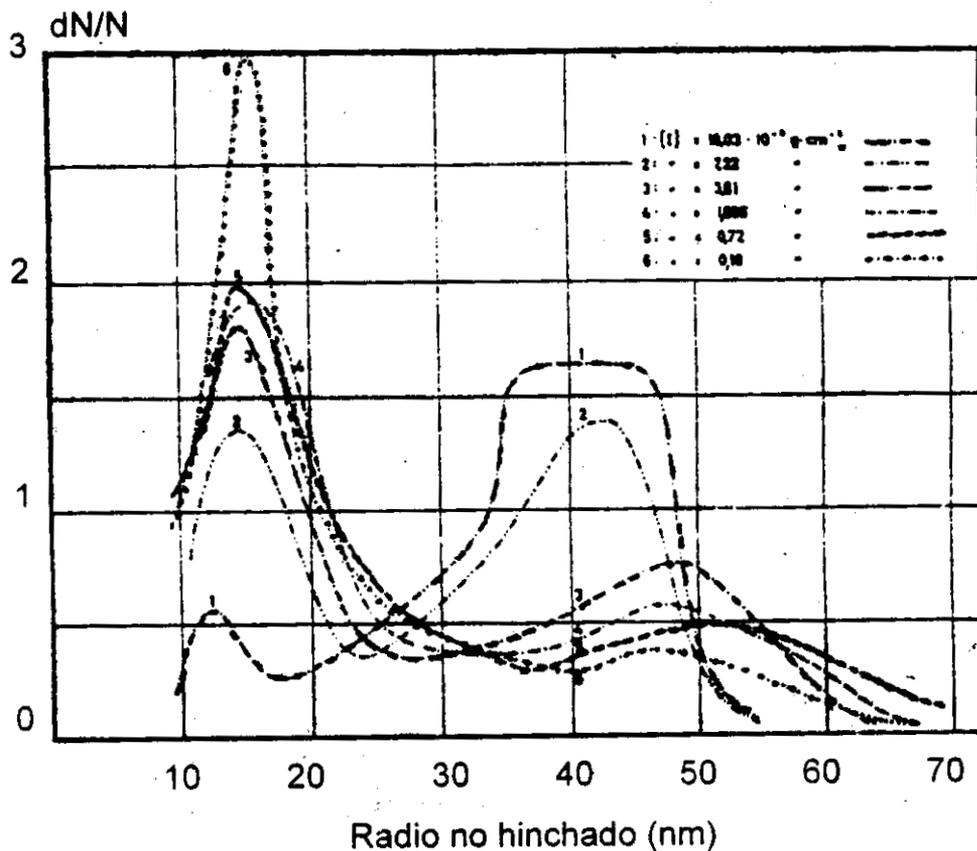


Figura 5.25. DTP's finales medidas por TEM y reportadas por Gerrens (1964) para polimerizaciones en emulsión de MMA.

Cabe mencionar que aunque la DTP bimodal no ha sido claramente observada hasta ahora para el sistema estireno-SDS-KPS, Gerrens (1964) reporta DTP's finales de polimerizaciones en emulsión de MMA en las que son claramente observadas distribuciones bimodales (ver figura 5.25). Se ha atribuido la formación del pico de partículas pequeñas a que ocurre nucleación secundaria debido a la liberación de tensoactivo en intervalo III. Como se verá en el capítulo siguiente, aunque es factible esta hipótesis, las diferencias en tasas de crecimiento entre partículas de tamaño distinto podría estar contribuyendo de manera significativa a la formación de la bimodal, de manera análoga a lo que, según el modelo, ocurre con el estireno.

El modelo predice una DTP bimodal debido a lo siguiente: 1) de acuerdo a las ecuaciones (4.34) y (4.35) del capítulo anterior cuanto más pequeña es una partícula, la probabilidad de desorción de radicales es mayor (ver figura 5.26); 2) es más probable la captura de radicales en partículas grandes que en pequeñas (ver también figura 5.26); esto implica que el crecimiento de algunas partículas inhibe, en mayor o menor grado, la captura de radicales en partículas más pequeñas; 3) de acuerdo a la ecuación de Morton C_{Mp} es menor, y consecuentemente la tasa de crecimiento es más lenta en partículas pequeñas que en grandes.

Estas tres causas originan que muchas de las partículas nuevas se vuelvan inactivas debido a la desorción de radicales, y que permanezcan como tales debido al efecto inhibitorio antes mencionado que disminuye la probabilidad de que una partícula inactiva capture otro radical y pueda seguir creciendo.

Esto puede visualizarse en la figura 5.27, donde se muestra la DTP de partículas activas e inactivas. Como puede observarse en esta figura, el pico de partículas pequeñas esta solamente formado por partículas inactivas. Este cálculo fue posible debido al modelamiento apropiado de la compartimentalización.

Se hicieron corridas del programa considerando C_{Mp} constante, obteniéndose resultados cuantitativa pero no cualitativamente diferentes; esto es, también se obtuvieron distribuciones bimodales). Además, la mencionada DTP bimodal fue calculada por el programa para todas las condiciones estudiadas en este trabajo. Debido a esto, tales distribuciones bimodales no pueden atribuirse a posibles imprecisiones de las ecuaciones de Morton y Szyszkowski para partículas

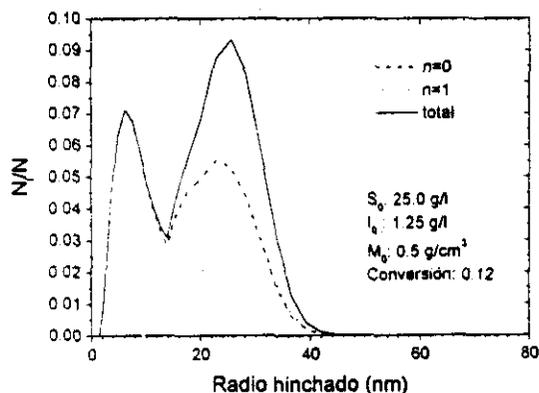
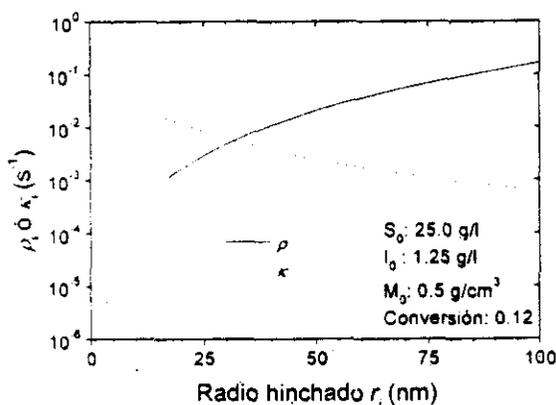


Figura 5.26. Dependencia de los coeficientes de captura (ρ) y desorción (κ) con el tamaño de partícula, correspondiente a la figura 5.20.

Figura 5.27. Distribución de tamaño de partículas activas ($n=1$) e inactivas ($n=0$), correspondiente a la figura 5.20.

pequeñas, así como tampoco puede considerarse un fenómeno que ocurre solo bajo condiciones de reacción especiales. En cambio, teóricamente es un comportamiento general de la polimerización en emulsión de estireno arriba de CMC.

5.6 Origen de la diferencia de la DTP calculada en este trabajo con respecto a otros

Hasta aquí hemos discutido porque el modelo predice una distribución bimodal. A continuación se da una discusión de porque otros modelos no la han calculado.

En la mayoría de los casos, los modelos reportados en la literatura no predicen distribuciones bimodales debido a las consideraciones inherentes a las simplificaciones matemáticas, tal como coeficientes cinéticos independientes del tamaño de partícula y sistemas pseudo-masa. En la sección 4.1 se discute de manera global el efecto de tales simplificaciones matemáticas en la DTP calculada. A continuación se da una discusión más particular.

El aislamiento de radicales en partículas separadas da lugar al efecto de compartimentalización. En un sistema 0-1, por ejemplo, el intercambio entre los estados 0 y 1 es lento. Si una partícula permanece en estado 1 por un tiempo largo, la diferencia en tamaño entre esta partícula y aquellas que permanecieron en estado 0 es mayor, originando un incremento en la polidispersidad ("stochastic broadening") (Gilbert, 1995).

En un sistema pseudo-masa, existen en promedio muchos radicales en una partícula, de manera que la separación de radicales individuales de aquellos que están en otras partículas no es importante (Gilbert, 1995). Las partículas crecen a una tasa que es proporcional al número promedio de radicales por partícula (\bar{n}). Si \bar{n} es alto, no existen partículas inactivas que den lugar a la ampliación de la distribución. Debido a esto, los modelos que consideran un sistema pseudo-masa implícitamente están despreciando la posibilidad de distribuciones bimodales (o multimodales).

En lo que respecta a la dependencia de los coeficientes cinéticos con el tamaño de partícula, las ecuaciones de entrada y salida de radicales juegan el papel de funciones peso que determinan el flujo de radicales hacia (captura) y de (desorción) las partículas de acuerdo al tamaño de éstas. En el modelo que se propone tales ecuaciones son fuertemente dependientes del tamaño, especialmente para radios menores que ~ 20 nm (ver figura 5.26). Por esta razón, la ampliación de la distribución que predice el modelo no se genera de manera estocástica, sino que esta determinada por las funciones peso antes mencionadas. Debido a que estas últimas favorecen el crecimiento de partículas relativamente grandes, el modelo calcula una distribución bimodal.

En los modelos en los cuales se ignora la dependencia de los coeficientes cinéticos con el tamaño de las partículas (i.e. no existen preferencias con el tamaño en los procesos de captura y desorción) pero si se toma en cuenta la compartimentalización, por ejemplo en un sistema 0-1 (Lichti et al., 1977), la polidispersidad en efecto se incrementa con el tiempo, pero las distribuciones que se calculan son unimodales (ver figura 5.28).

Las DTP's bimodales reportadas por Gerrens (1964) fueron calculadas exitosamente por Min y Ray (1978) a pesar de que consideran sistema pseudo-masa y coeficientes cinéticos independientes del tamaño de partícula. Esto fue posible debido a que el modelo que ellos proponen fue forzado a calcular el resultado deseado, dividiendo la distribución bimodal en dos distribuciones unimodales.

El modelo de Coen et al. (1998) es muy similar, desde el punto de vista matemático, al propuesto en el capítulo anterior. Ambos modelos consideran la dependencia de los coeficientes cinéticos con el tamaño de las partículas y el efecto de la compartimentalización en la DTP. Su modelo, sin embargo, predice distribuciones unimodales. Las principales diferencias mecanísticas entre

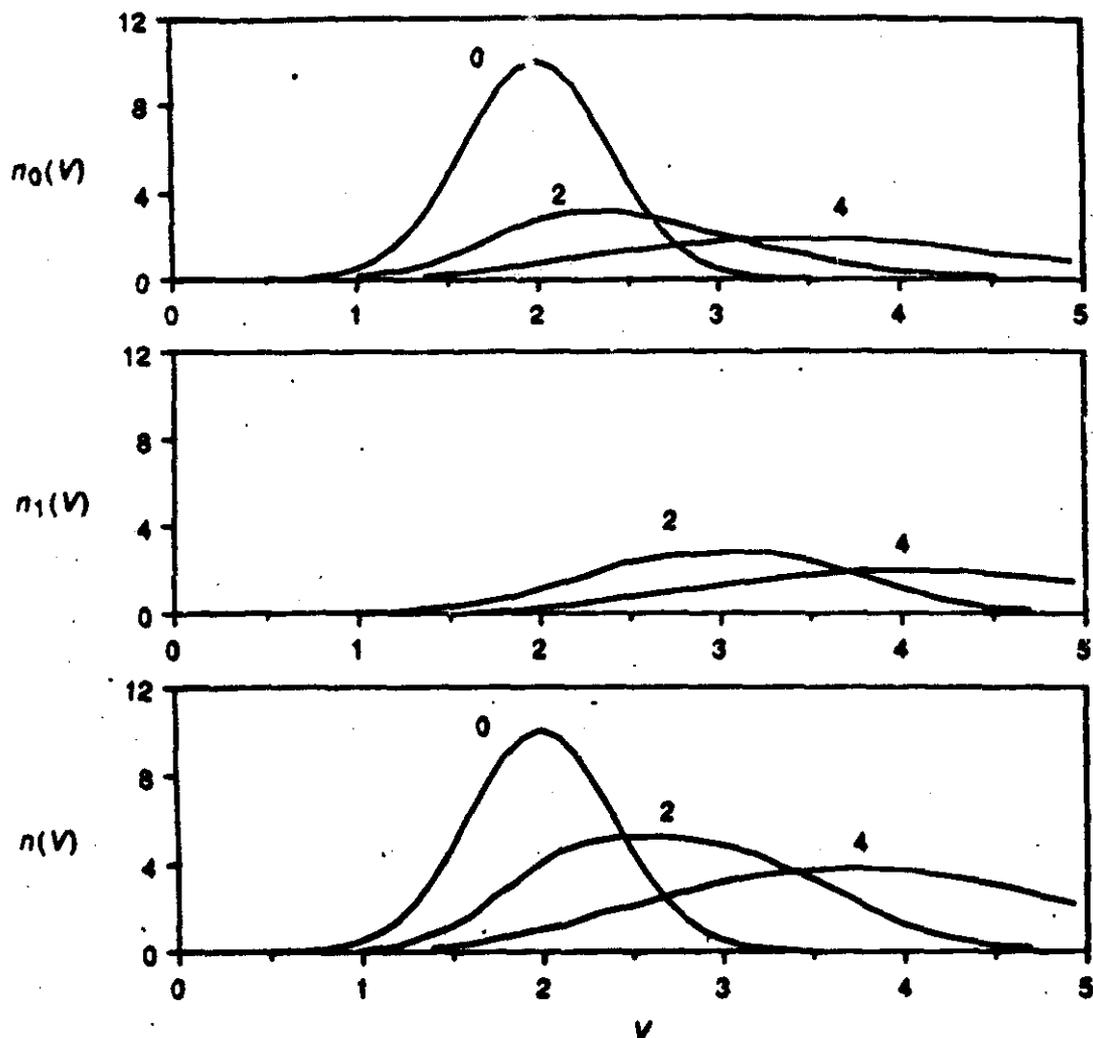


Figura 5.28. Predicción de la distribución de tamaño de partícula para un sistema sembrado 0-1 a diferentes tiempos ($t=0, 2$ y 4 , como se indica) de acuerdo a un modelo matemático (Lichti et al., 1977; Gilbert, 1995) que no toma en cuenta la dependencia de los coeficientes cinéticos con el tamaño de partícula, pero que sí toma en cuenta compartimentalización.

ambos modelos que podrían tener una influencia importante en los cálculos de la DTP son: (i) se utilizan ecuaciones diferentes para calcular la captura de radicales; (ii) Coen et al. desprecian la nucleación micelar por radicales monoméricos y (iii) el modelo del capítulo anterior no considera coagulación de partículas precursoras.

Coen et al. consideran que la tasa de captura es proporcional a r , mientras que en el modelo que se propone dicha tasa es proporcional a rF . Por ejemplo, para radicales iniciador de grado de polimerización igual a dos, el factor de eficiencia de captura varía entre 10^{-5} - 10^{-2} para partículas de radio hinchado de 2-100 nm respectivamente (ver figura 5.3). Debido a esto la dependencia del coeficiente de captura con el tamaño de partícula es más fuerte en el modelo que se propone y por lo tanto el cálculo de distribuciones bimodales está más favorecido este que en el modelo de Coen et al.

Cuando se considera nucleación por radicales monoméricos, se está favoreciendo la formación de pequeñas partículas inactivas dependiendo de que tanta desorción ocurra (esta depende fuertemente del valor de $K_{p,1}$ elegido).

A continuación se discute el efecto de la coagulación de partículas precursoras en los cálculos de la DTP.

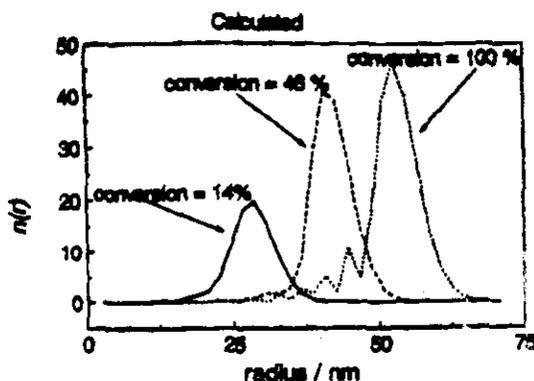


Figura 5.29. Evolución de la DTP según el modelo de Coen et al. (1998), para una polimerización en emulsión de estireno.

propagación y/o coagulación) tienden a heterocoagular con pequeñas partículas precursoras. La nucleación cesa cuando existen suficientes partículas "grandes" (radio hinchado mayor de ~15 nm; Gilbert, 1997) que crecen principalmente por propagación de manera que domina la heterocoagulación. Debido a esto, como puede observarse en los resultados teóricos de Coen et al., la población de partículas precursoras (radios menores que ~15 nm) eventualmente desaparecen dando lugar a distribuciones monomodales (con sesgo negativo) aún cuando el modelo tome en cuenta de manera apropiada la compartimentalización (ver figura 5.29).

En contraste, en el presente trabajo se considera que las partículas precursoras son estables (solo existe crecimiento por propagación) por lo que el modelo predice que no desaparecen como ocurre en los cálculos de Coen et al., dando origen a la mencionada DTP bimodal.

De esta discusión surge el dilema de si la coagulación de partículas precursoras arriba de CMC ocurre de manera significativa o no, i.e. si la DTP bimodal es real o nó.

De acuerdo con Coen et al., el método que ellos utilizan para calcular los coeficientes de coagulación es supuestamente el mejor disponible. Sin embargo, la extensión de la teoría DLVO para modelar el comportamiento de partículas de látex muy pequeñas, típicas del intervalo I, esta abierta a discusión y a cierto grado de arbitrariedad (Giannetti, 1993).

Por otra parte, debido a las limitaciones para detectar y medir partículas de radio < 10 nm no parece factible confirmar (o rechazar) sin ambigüedades la existencia de la DTP bimodal. Por lo tanto es necesario recurrir a pruebas indirectas. Por ejemplo, comparar que tan congruentes son los resultados de ambos modelos con tasas de polimerización (T_p) experimentales, las cuales son más sensibles a la formación y crecimiento de partículas y relativamente más difíciles de predecir que sus respectivas curvas conversión-vs. tiempo.

Como se muestra en la figura 5.8b, el modelo propuesto proporciona resultados semi-cuantitativamente congruentes con los datos de T_p de Varela de la Rosa et al. obtenidos por calorimetría. Coen et al. no comparan sus resultados contra información experimental de T_p , pero la evolución teórica de ésta puede deducirse de su curva conversión-tiempo (ellos muestran una sola curva hasta el 30% de conversión; fig. 5.30). Dicha curva

5.7. Acerca de la coagulación de partículas precursoras durante la polimerización

Coen et al. (1998) consideran que la formación de partículas ocurre por el mecanismo de nucleación coagulativa. Ellos calculan la tasa de coagulación empleando la extensión de la teoría DLVO realizada por Healy et al. De acuerdo con cálculos basados en este mecanismo y en esta teoría (Gilbert, 1995), las partículas precursoras son lo suficientemente inestables debido a su baja densidad de carga superficial por lo que tienden a homocoagular, i.e. coagular con partículas de tamaño similar. Una vez que las partículas han crecido lo suficiente (por

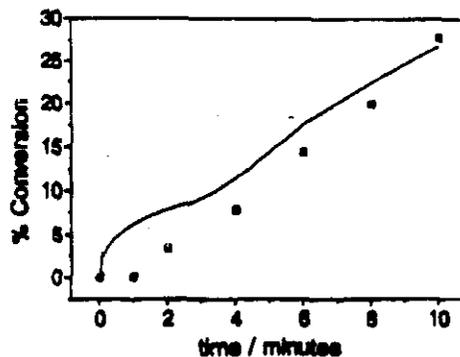


Figura 5.30. Evolución de la conversión de monómero de acuerdo con el modelo de Coen et al. (1998), correspondiente a la figura 5.30.

exhibe una región cóncava hacia abajo al comienzo de la polimerización. Al final de la concavidad se observa un punto de inflexión. Este comportamiento implica que la T_p disminuye al comienzo de la polimerización, alcanza un mínimo al ~10% de conversión y entonces se incrementa. Hasta donde se sabe dicho mínimo no ha sido observado. De hecho las T_p detalladas de Varela de la Rosa et al. exhiben el comportamiento opuesto: la T_p se incrementa al comienzo hasta alcanzar un máximo al 36-40% de conversión.

Esta comparación de resultados sugiere que la coagulación de partículas precursoras podría no ser tan significativa como lo predice el modelo de Coen et al.

Otra prueba que puede proporcionar información valiosa es el estudio tanto teórico como experimental del efecto de la coagulación y DTP en la distribución de pesos moleculares. Esta es un área interesante para trabajo futuro.

Existe otra razón adicional por la cual N podría incrementarse durante el intervalo II y por la cual la DTP bimodal predicha por el modelo, si existe, no es observada experimentalmente. La población de las partículas precursoras inactivas que forman el pico de tamaños pequeños, que supuestamente son estables en intervalo I, pueden volverse inestables durante el intervalo II debido a la cada vez menor disponibilidad de tensoactivo. Se debe tener en mente que cuanto más pequeñas son las partículas mayor es su contenido de tensoactivo y consecuentemente es menos factible su detección y medición por TEM. Debido a esto, algunas (si no es que todas) de esas partículas pequeñas podrían deshacerse (disgregarse) mediante un proceso análogo a la desaparición de micelas durante el intervalo I, dando lugar a la coagulación de entidades poliméricas (oligómeros) para formar partículas con un mayor contenido de polímero que entonces si son observable por TEM. Este comportamiento tendría el efecto de un incremento aparente de N . Esta posibilidad no está considerada en el modelo propuesto por lo que futuros refinamientos de éste deberían incluirla.

5.8 Sumario y conclusiones

A continuación se resume y concluye el trabajo que se ha realizado hasta este capítulo con respecto a la cinética de la polimerización en emulsión de estireno, excepto lo que concierne al promedio y distribución de pesos moleculares, que se trata posteriormente.

Se ha propuesto un modelo de la cinética de la polimerización en emulsión de estireno, el cual es una modificación y adaptación de trabajos previos reportados en la literatura. El modelo permite obtener información cinética detallada, lo que ha permitido discutir información controversial reportada en la literatura.

Las predicciones del modelo son congruentes con datos experimentales de la evolución de la conversión de monómero a diferentes concentraciones iniciales de tensoactivo, iniciador y de monómero, así como también predice semi-cuantitativamente información detallada de la tasa de polimerización obtenida por calorimetría, lo cual sugiere la validez del modelo. El modelo predice que la nucleación micelar domina sobre la nucleación homogénea, siendo la primera varios órdenes de magnitud mayor que la segunda. Los resultados obtenidos en este trabajo fueron obtenidos sin considerar coagulación. Por lo tanto, estos resultados sugieren que si se efectúa la nucleación coagulativa en el sistema en estudio, esta no ocurre de manera significativa. La evolución de la tasa de nucleación muestra un máximo que corresponde al momento en el cual las partículas de polímero comienzan a dominar la captura de radicales sobre las micelas. Se encontró que los radicales monoméricos tienen una importante contribución en la tasa de nucleación micelar. De hecho, de acuerdo al modelo, el incremento inicial de la tasa de

nucleación es consecuencia de la acumulación de este tipo de radicales en la fase acuosa, cuya concentración también alcanza un máximo. En lo que respecta a la captura de radicales derivados del iniciador en las partículas, el modelo predice que los radicales de este tipo, de grado de polimerización uno, tienen una contribución significativa en la tasa de entrada. La concentración en la fase acuosa de estos radicales es la más alta, por lo que la cinética compensa las restricciones termodinámicas en el proceso de captura.

Los excelentes resultados experimentales de Varela de la Rosa et al. (1996) de la evolución de la tasa de polimerización obtenida por calorimetría, son una evidencia incuestionable de que la tasa de polimerización no es necesariamente constante durante el intervalo II de la polimerización en emulsión de estireno. Sin embargo, el incremento de N determinado por ellos para este intervalo parece estar basado en mediciones de distribución de tamaño de partícula no del todo confiables. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que debido al incremento del número promedio de radicales por partícula, es factible que la tasa de polimerización se incremente durante el intervalo II aún cuando N permanezca constante. De hecho Harada et al. (1972) encontraron para el mismo sistema que N se vuelve aproximadamente constante cuando desaparecen las micelas. Estos resultados sugieren que el incremento de N podría ser solo aparente.

El modelo predice una distribución de tamaño de partícula (DTP) bimodal, cuyo pico de partículas pequeñas no es observado experimentalmente. Sin embargo si este pico existe, no es observado debido a las limitaciones de resolución de los instrumentos para medir la DTP y/o a la baja consistencia de dichas partículas (están formadas principalmente por moléculas de tensoactivo). Por lo tanto, las mediciones de DTP, en base a las cuales se calcula N , podrían no ser representativas de la mezcla de reacción, de manera que pueden formularse inferencias mecanísticas erróneas de esta información experimental.

CAPITULO 6:
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
HOMOPOLIMERIZACIÓN EN
EMULSIÓN DE MMA

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. HOMOPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE MMA

6.1 Introducción

Aunque los mecanismos que gobiernan el crecimiento de partículas sembradas en polimerización en emulsión son relativamente bien comprendidos, la predicción de fenómenos influidos por la formación de partículas (nucleación), tal como la tasa de polimerización (TP) y la distribución de tamaño de partícula (DTP), están sujetos a una mayor incertidumbre.

La polimerización en emulsión de MMA es uno de los sistemas modelo que han sido más estudiados. Sin embargo, son escasos los trabajos en los cuales se mide y discute tanto la TP como la DTP. Entre estos destaca el trabajo de Gerrens (1963,1964) quién reporta DTP's experimentales bimodales, resultados que están fuera de lo convencional (distribuciones monomodales) para reactores "batch". Gerrens (1964) y Min y Ray (1978) coinciden en que el pico de partículas pequeñas tiene su origen en la formación de otra generación de partículas (nucleación secundaria) en intervalo III. En este capítulo se estudia la evolución de la TP y en este contexto se discute la factibilidad de esta hipótesis mediante la extensión del modelo desarrollado en el capítulo 4, a la polimerización en emulsión de MMA, simulando las condiciones estudiadas por Gerrens.

Por último, como resultado de la recopilación de información experimental de la TP, se establece el diferente comportamiento que puede tener la TP durante una polimerización en emulsión. Se hace también una propuesta para re-definir a los intervalos I, II y III de una manera menos ambigua.

Para aplicar el modelo planteado en el capítulo 4 a la polimerización en emulsión de MMA es necesario utilizar los datos de correspondientes de las propiedades, físicas, químicas y físico-químicas de este monómero. El valor de K_{p1} utilizado en estas simulaciones igual a $2K_p$, el cual es intermedio entre el valor mínimo posible (K_p) y el máximo reportado en la literatura ($16K_p$) para este monómero. No está claro porque el valor de $16K_p$ funciona razonablemente para estireno mientras que para MMA fue necesario ajustarlo. Algunas causas posibles que hicieron necesario dicho ajuste se discuten en la sección 6.6.

6.2 Tasa de polimerización

Como puede observarse en la figura 6.1, el modelo predice semi-cuantitativamente los datos experimentales de Gerrens: se predicen los dos máximos en la evolución de la tasa de polimerización así como también la transición suave hacia el mínimo en la TP que ocurre entre ambos máximos.

En la figura 6.1 las flechas indican el comienzo del intervalo III, que corresponde al momento en el cual ocurre el primer máximo en la tasa de polimerización, coincidiendo cualitativamente con los resultados del modelo de Min y Ray (1978) para el mismo sistema (ver figura 6.2). Información experimental (Varela de la Rosa et al. 1996) indica que en efecto el intervalo III comienza (las gotas de monómero desaparecen) en éste máximo. Esto es, de acuerdo con esta información, no existe intervalo II bajo las condiciones estudiadas por Gerrens. Las partículas de PMMA se hinchan más con su monómero que por ejemplo las de poliestireno: las concentraciones de saturación monómero en las partículas, son ~ 6.6 M y ~ 5.5 M respectivamente (Gilbert, 1995). Esto, aunado a la cantidad pequeña de monómero (0.1 g/cc agua) utilizada por Gerrens, provoca que las gotas de monómero se acaben cuando todavía existen micelas. Debido a

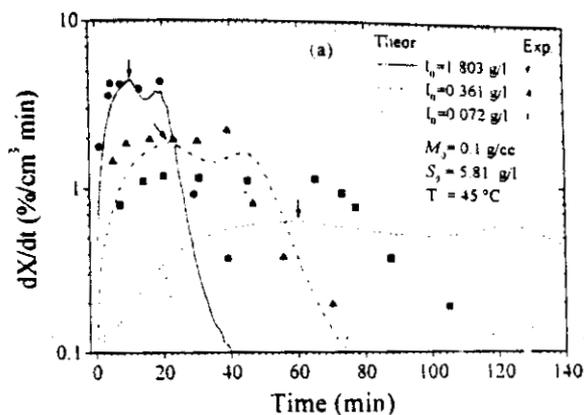


Figura 6.1. Evolución de la tasa de polimerización de MMA. Líneas: predicción del modelo propuesto en este trabajo. Símbolos: datos experimentales de Gerrens tomados del artículo de Min y Ray (1978). Las flechas indican el comienzo del intervalo III.

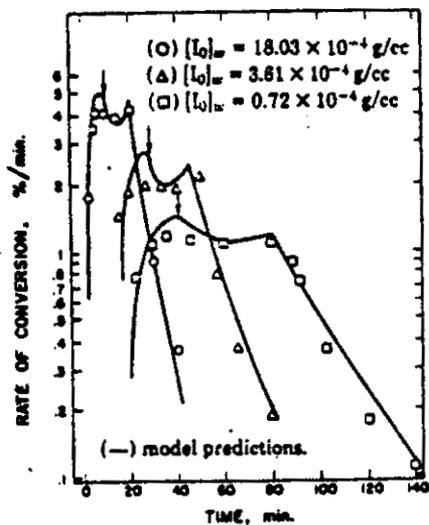


Figura 6.2. Evolución de la tasa de polimerización de MMA. Líneas: predicción del modelo de Min y Ray (1978). Símbolos: datos experimentales de Gerrens. Las flechas indican el comienzo del intervalo III.

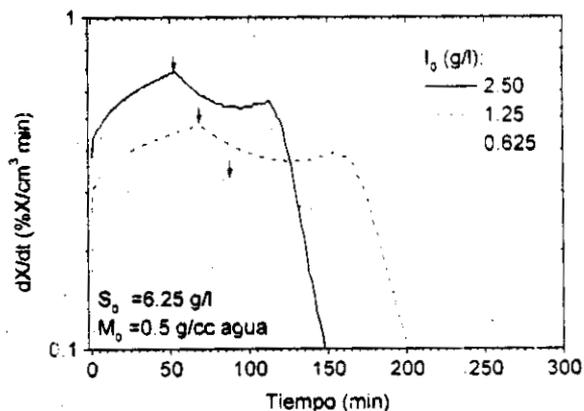


Figura 6.3. Efecto de la concentración inicial de iniciador (I_0) en la evolución de la tasa de polimerización de estireno a 50 °C, de acuerdo al modelo propuesto en este trabajo. Las flechas indican el comienzo del intervalo III.

esto, ocurre formación de partículas durante toda la polimerización por lo que sí es factible la nucleación en intervalo III, al menos por el mecanismo micelar; posteriormente se volverá a abordar este punto.

Una observación interesante de estos resultados es que a menor concentración de iniciador (I_0), la transición de la TP entre ambos máximos es más suave. Este efecto también se observa en las TP's de la polimerización en emulsión de estireno que predice el modelo, en las que se estudia el efecto de I_0 (ver figura 6.3). Estos cambios en la TP pueden analizarse en términos de la ecuación que la describe

$$\text{Tasa de polimerización (TP)} = \frac{dP}{dt} = K_p C_{Mp} \bar{n} N \left(\frac{M}{N_A} \right) \quad (6.1)$$

donde P , K_p , C_{Mp} y \bar{n} , N y N_A , son el peso de polímero, el coeficiente de la tasa de propagación, la concentración de monómero en las partículas, el número promedio de radicales por partícula y el número de partículas, respectivamente. M y N_A , son el peso molecular del monómero y el número de Avogadro, respectivamente. Dependiendo de cómo se compensen los cambios en los parámetros K_p , C_{Mp} y \bar{n} , N , la TP se incrementará, permanecerá constante o disminuirá. A continuación analizamos, en base a los resultados del modelo, como se comporta cada uno de estos parámetros bajo las condiciones estudiadas por Gerrens.

En la figura 6.4 se muestra la evolución de K_p , C_{Mp} , \bar{n} y N que se obtiene en dichas simulaciones; las flechas indican el comienzo del intervalo III. Primero analizaremos los resultados previos al intervalo III.

Antes de este intervalo la TP esta determinada por C_{Mp} , \bar{n} y N ya que K_p es constante (ver figura 6.4a). Al inicio de la polimerización, \bar{n} disminuye drásticamente debido a que el tamaño tan pequeño de las partículas recién formadas favorece la desorción. Luego entonces, el crecimiento de las partículas hace que disminuya la desorción ocasionando que \bar{n} llegue a un mínimo. Después de este punto \bar{n} se incrementa monótonamente. La disminución de \bar{n} que ocurre al inicio de la polimerización es compensada por el incremento en C_{Mp} y N de tal manera que la TP se incrementa en todo momento antes del intervalo III. Como ya se mencionó con anterioridad, el hecho de que Gerrens utiliza una cantidad inicial de monómero muy pequeña (0.1 g/cm^3) ocasiona que las gotas de monómero se acaben (inicia intervalo III) cuando todavía existen micelas. En la figura 6.5 puede observarse que la concentración de micelas nunca llega a ser cero; esto es, no existe intervalo II. Debido a esto, la tensión interfacial es constante y el modelo calcula que C_{Mp} se incrementa con el tiempo (tamaño de partícula) de acuerdo a la ecuación de Morton (ver figura 6.4b). Puesto que en todo momento hay micelas, siempre existe la posibilidad de nucleación micelar y por lo tanto N se incrementa a lo largo de la polimerización (ver figura 6.4d). A medida que N se incrementa, la competencia entre partículas y micelas por la captura de radicales es mayor por lo que N se incrementa más lentamente (dN_m/dt es menor) hacia el final del intervalo I (ver figura 6.6).

Ahora analizaremos los resultados correspondientes al intervalo III, es decir, después del primer máximo en la TP. Por simplificación, para este análisis tomaremos como referencia la figura 6.7 donde se muestra solo una curva de la evolución de la TP, correspondiente a una concentración de iniciador $I_0=1.803 \text{ g/l}$. En esta curva, al igual que en las otras curvas de diferente I_0 , se observa que la TP disminuye al comienzo del intervalo III hasta llegar a un mínimo, luego se incrementa hasta llegar de nuevo a un máximo y posteriormente disminuye hasta cero. Para fines de análisis, en este trabajo se ha dividido el intervalo III en tres sub-intervalos (ver figura 6.7) que corresponden a los periodos entre el primer máximo y el mínimo (subintervalo III.1), entre el mínimo y el segundo máximo (III.2) y el periodo después de éste último (subintervalo III.3).

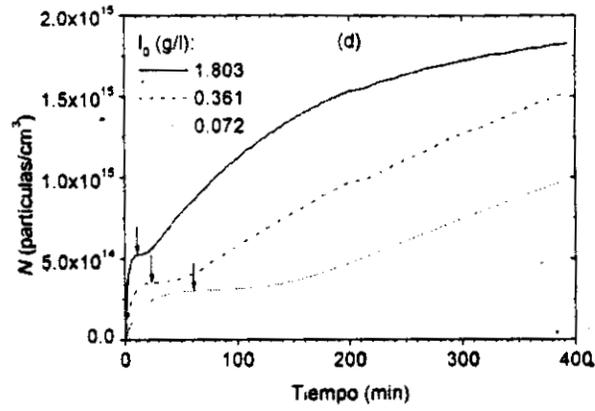
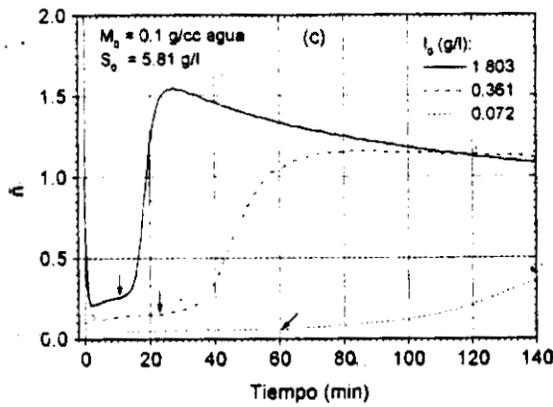
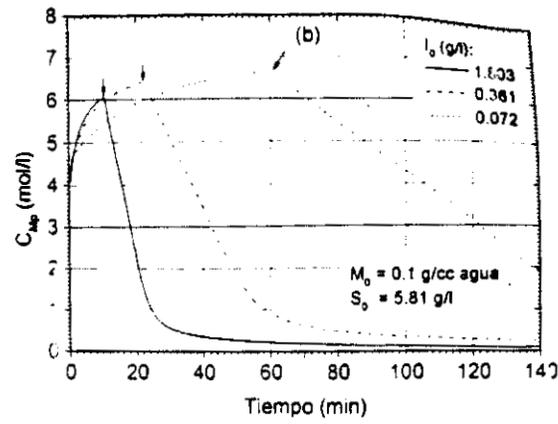
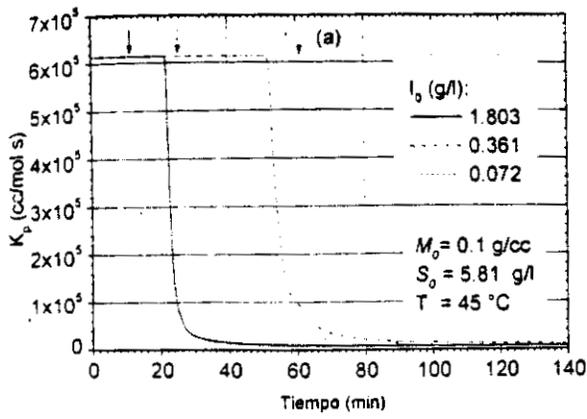


Figura 6.4. Efecto de la concentración de iniciador (I_0) en la evolución de: (a) el coeficiente de la tasa de propagación (K_p), (b) la concentración de monómero en las partículas (C_{Mp}), (c) el número promedio de radicales por partícula (\bar{n}) y (d) la concentración de partículas (N), de acuerdo a las predicciones del modelo. Condiciones: concentración inicial de monómero=0.1 g/cc agua; concentración de tensoactivo: 5.81 g/l; Temperatura=45°C. Las flechas indican el comienzo del intervalo III.

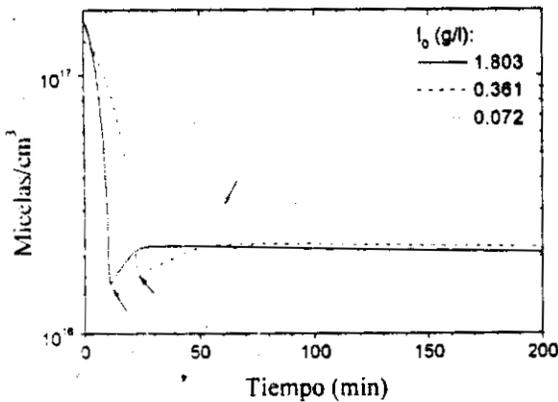


Figura 6.5. Evolución de la concentración de micelas correspondientes a la figura 6.4.

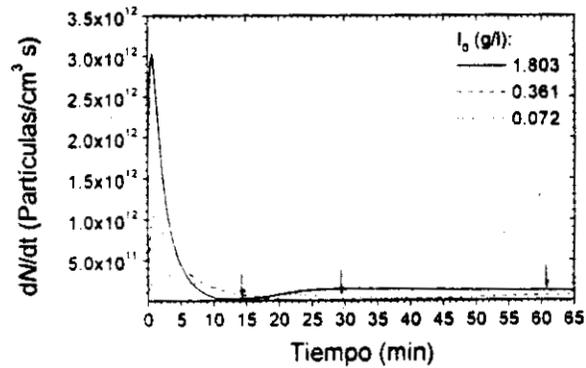


Figura 6.6. Evolución de la tasas de nucleación correspondientes a la figura 6.4.

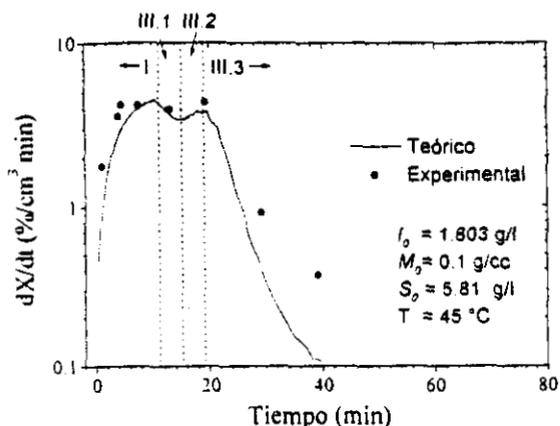


Figura 6.7. Tasa de polimerización para una de las condiciones estudiadas por Gerrens (1963).

Como puede observarse en la figura 6.8, en las tres corridas el coeficiente promedio de transferencia de cadena desorción (κ) es comparable en magnitud al coeficiente de captura (ρ). Esta situación provoca que a pesar de que no se tienen condiciones de terminación instantánea en el intervalo III ya que $K_p C_{Mp} > K_t/v$, el sistema no presenta, de manera tan marcada, el efecto auto-acelerante característico de la polimerización del MMA. Esto es, la relativamente alta tasa de desorción no favorece la acumulación de radicales. Más adelante se retoma este punto. Este aminorado efecto de autoaceleración ocasiona que en la etapa III.1 la disminución de la C_{Mp} no sea compensada por su inherente incremento de \bar{n} ni por el aumento de N por lo que la TP disminuye. En la etapa III.2 la tasa de terminación ha disminuido lo suficiente como para que el efecto de auto-aceleración se manifieste con el incremento de la TP; esto es, \bar{n} se incrementa más rápidamente tal que sobre-compensa la disminución de C_{Mp} . Esto ocurre hasta el punto en el cual la K_p comienza a ser controlada por difusión (segundo máximo). A partir de este punto la TP disminuye (etapa III.3) tanto por el decremento de K_p (figura 6.4a) como de C_{Mp} (figura 6.4b).

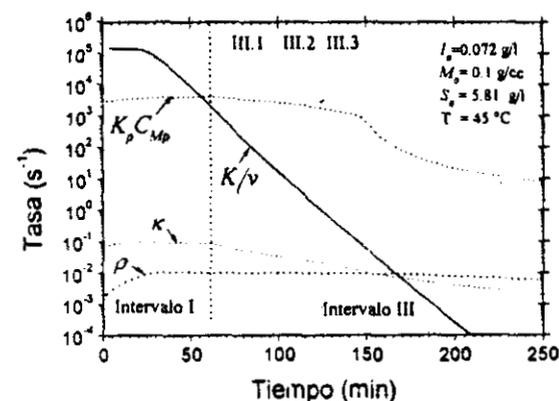
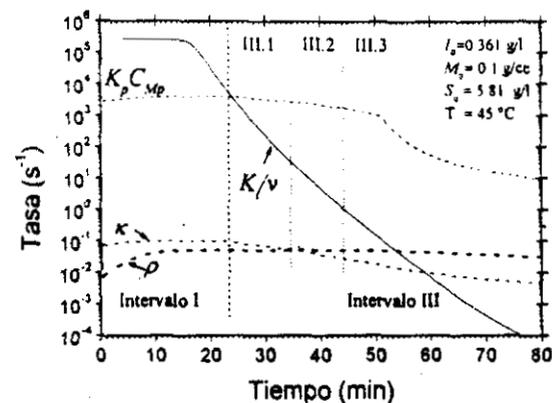
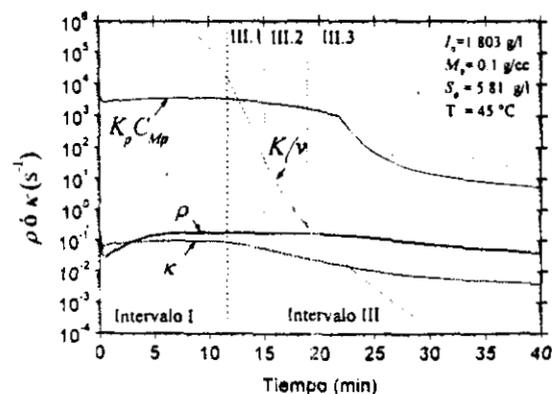


Figura 6.8. Predicción: evolución de la tasa captura por partícula y de las tasas de transferencia de cadena-desorción, propagación y terminación de un radical. Las líneas punteadas verticales delimitan las diferentes etapas de la reacción.

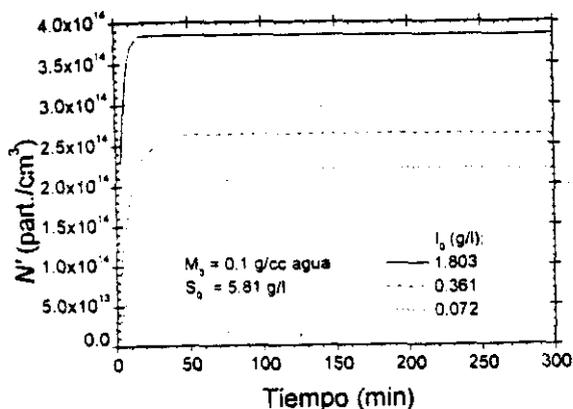


Figura 6.9. Predicción de la evolución del número de partículas con radio no hinchado mayor que 10 nm. N' = part. de radio no hinchado mayor que 10 nm.

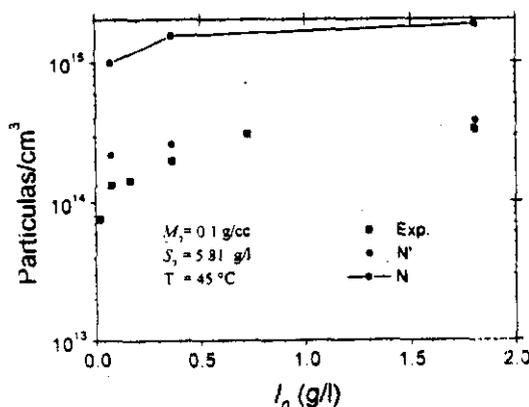


Figura 6.10. Comparación de las predicciones del modelo del número final de partículas contra datos experimentales (Gerrens, 1963). N' = part. de radio no hinchado mayor que 10 nm.

6.3 Nucleación

Como ya se ha mencionado, existe formación de partículas durante toda la polimerización debido a que siempre existen micelas. Luego entonces la hipótesis de Gerrens de que existe formación de partículas durante el intervalo III es teóricamente factible. Sin embargo, es cuestionable que esta nucleación secundaria sea el origen de la DTP bimodal, como lo propone Gerrens. Como se verá en la siguiente sección, las partículas pequeñas que se forman por nucleación secundaria tienen una alta probabilidad de volverse y permanecer inactivas. Puesto que el radio (hinchado) de las partículas nuevas es de 2 nm aproximadamente y solo pueden detectarse por TEM partículas de radio $> \sim 10$ nm, el valor aparente del número de partículas (N') debe permanecer constante. Esto puede visualizarse en la figura 6.9 donde se muestran la evolución teórica del número de partículas con radio > 10 nm (N'). En esta figura se observa que N' es constante durante el intervalo III, comportamiento que contrasta con la evolución del N mostrada en la figura 6.4d. En

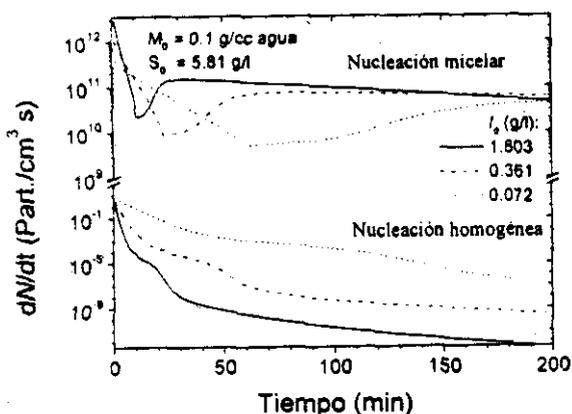


Figura 6.11. Comparación de las tasas de nucleación homogénea y micelar.

la figura 6.10 se comparan las predicciones N' y N (finales) contra los datos experimentales de Gerrens. Como se observa en esta figura, N' es razonablemente congruente con la información experimental, lo cual sugiere que en efecto existe un número importante de partículas muy pequeñas que no están siendo detectadas por TEM.

Un objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la solubilidad en agua del monómero (C_{Mw}), en la cinética de la polimerización. Puesto que la C_{Mw} del MMA (0.15 M a 50°C) es dos órdenes de magnitud mayor que la del estireno (0.0043 M a 50°C), se esperaba un efecto

importante, sobre todo en la tasa de nucleación homogénea (dN_H/dt) que depende de C_{Mw} . Sin embargo, también en este caso la tasa de nucleación micelar (dN_m/dt) es mayor que la homogénea (ver figura 6.11). Esto es congruente con el trabajo de Saldivar et al. (1998) quienes consideran que la nucleación micelar es el mecanismo predominante.

6.4 Distribución de tamaño de partícula

Como puede observarse en la figura 6.12, el modelo es capaz de predecir cualitativamente las DTP's de Gerrens. La congruencia estriba en lo siguiente: (i) a mayor concentración de iniciador el pico de la izquierda es más pequeño y el pico de la derecha más grande (ii) a mayor concentración de iniciador el pico de la derecha se desplaza más hacia tamaños más grandes. Las DTP's teóricas mostradas en la figura 6.12 son distribuciones renormalizadas en las que se ha despreciado la población de partículas de radio < 10 nm, debido a que éstas no son observables.

De acuerdo a los resultados del modelo, las referidas DTP bimodales reportadas por Gerrens, no solo pueden ser atribuibles a la ocurrencia de nucleación en intervalo III. Este tipo de distribuciones pueden formarse también por diferencias en las tasas de crecimiento entre partículas relativamente pequeñas y grandes. Las primeras tienden a tornarse inactivas debido a que la probabilidad de que ocurra desorción en partículas pequeñas es mayor que en grandes. Concomitantemente, las partículas pequeñas tienden a permanecer inactivas debido a que es mayor la probabilidad de captura de radicales en las partículas "grandes". Esto puede visualizarse en la figura 6.13, donde se muestra las DTP's de partículas activas e inactivas al comienzo del intervalo III, para una de las corridas (conc. de iniciador = 0.361 g/l). En esta figura puede observarse que el pico de partículas pequeñas esta formado principalmente por partículas inactivas. Esto implica que la bimodal puede formarse desde el intervalo I, y no exclusivamente hasta el intervalo III como lo proponen Gerrens (1964) y Min y Ray (1978). Adicionalmente estos resultados sugieren que la DTP que calcula el modelo para la polimerización en emulsión de estireno arriba de CMC podría ser real.

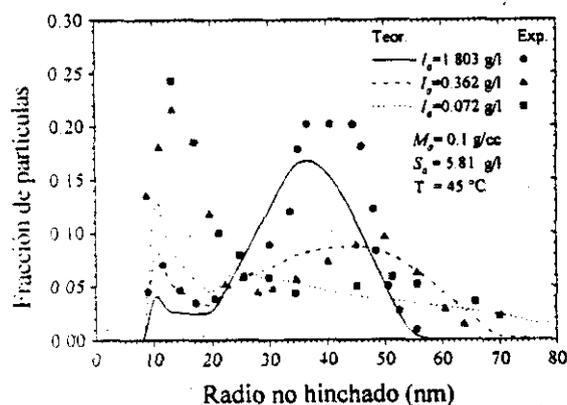


Figura 6.12. Efecto de la concentración inicial de iniciador en la DTP final de la polimerización en emulsión de MMA. Línea continua: predicción del modelo. Símbolos: datos experimentales de Gerrens (Min y Ray, 1978). Iniciador= $K_2S_2O_8$, monómero:

MMA, surfactante= $C_{18}H_{37}SO_4Na$.

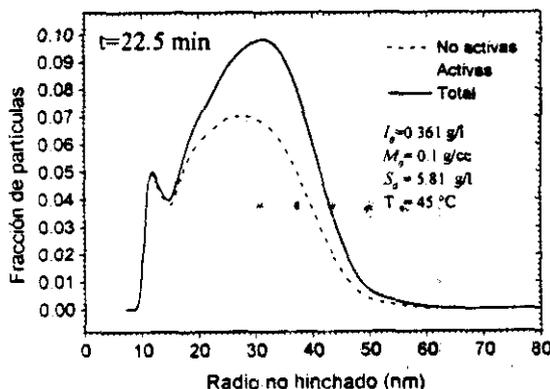


Figura 6.13. Distribución de tamaño de partículas activas e inactivas al comienzo del intervalo III para la corrida $I_0=0.361$ de la figura 6.12.

6.5 Comportamiento de la tasa de polimerización en otras condiciones y sistemas

Los resultados experimentales de TP reportados por Gerrens son cualitativamente muy similares a los de Varela de Rosa et al. (1996) para el sistema estireno-SDS-KPS. En ambos casos la TP exhibe dos máximos y en el intervalo III la TP disminuye (subintervalo III.1), luego aumenta (subintervalo III.2) y finalmente disminuye (subintervalo III.3). Estos resultados contrastan con la TP obtenida por Ballard et al (1984) para un experimento sembrado de MMA abajo de CMC (figura 6.14). En los resultados que obtuvieron no se observa la etapa III.1. Es decir, no se observa una disminución en la TP que marque el comienzo del intervalo III, sino que el incremento de la TP en intervalo II continúa durante el intervalo III hasta llegar al máximo característico del "efecto gel". Gerrens (1963, 1964) reporta el mismo comportamiento de la TP para polimerizaciones en emulsión de MMA abajo de CMC (ver figura 6.15). A su vez, estos resultados contrastan con los de Miller et al. (1997) obtenidos por calorimetría para el sistema estireno-SDS-KPS abajo de CMC. Ellos encontraron que la TP es constante durante los intervalos II y III.1 (ver figura 6.16). Aún más contrastantes son los resultados de Hawke et al. (1980) quienes reportan que la TP puede disminuir en el intervalo II, durante experimentos sembrados del sistema estireno-SDS-KPS abajo de CMC (figura 6.17). Ellos realizaron tres experimentos (a), (b) y (c) efectuados a diferentes concentraciones de iniciador. Para las más bajas (a y b) se observa que la TP es constante mientras que para la concentración más alta (c), la TP disminuye. A continuación se propone una explicación para estas observaciones experimentales.

Como ya se mencionó, la TP se incrementará, permanecerá constante o disminuirá, dependiendo de como se compensen las variaciones de K_p , C_{Mp} , \bar{n} , y N , durante los tres intervalos de la polimerización.

K_p es constante durante la polimerización excepto a altas conversiones (hacia el final del intervalo III), cuando la reacción de propagación es controlada por difusión.

De acuerdo con la ecuación de Morton et al., C_{Mp} se incrementa con el tamaño de las partículas y disminuye al incrementarse la tensión interfacial γ . En intervalo I γ es constante por lo que C_{Mp} se incrementa. C_{Mp} disminuye durante el intervalo II debido al incremento de la tensión interfacial ocasionada por la disminución en la concentración interfacial de tensoactivo. En el intervalo III, al no existir gotas de monómero, no existe restitución del monómero consumido durante la polimerización dentro de las partículas, por lo que C_{Mp} disminuye.

El número promedio de radicales por partícula \bar{n} puede variar por las siguientes efectos:

- i. Variación del tamaño hinchado de partícula
- ii. Variación del coeficiente de la tasa de terminación K_t .
- iii. Variación de la relación ρ/κ .

Cuanto mayor es el tamaño de partícula, menos probable es la desorción de radicales y su tasa de terminación disminuye (K_t/v es menor). Por lo tanto el crecimiento de las partículas en los intervalos I y II favorece el incremento de \bar{n} (efecto i), mientras su contracción en intervalo III favorece la disminución de \bar{n} .

El coeficiente K_t depende de la concentración de monómero en las partículas (C_{Mp}). Cuanto menor es C_{Mp} , menor es K_t y por lo tanto \bar{n} tiende a incrementarse (efecto ii). Puesto que C_{Mp} aumenta en intervalo I y disminuye en los intervalos II y III, la evolución de K_t desfavorece el incremento \bar{n} en intervalo I y lo favorece en los otros dos intervalos.

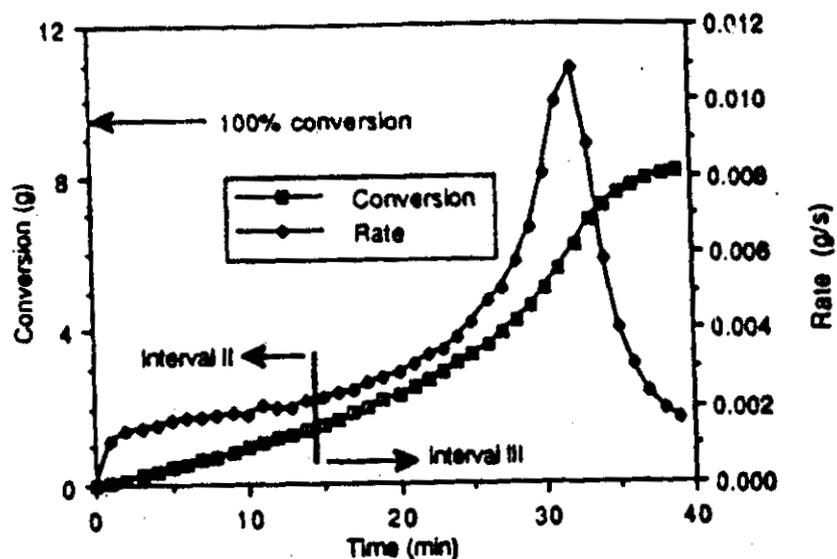


Figura 6.14. Evolución experimental de la masa de monómero convertida a polímero y de la tasa de consumo de monómero para una polimerización en emulsión de MMA semillada. Esta gráfica reportada por Gilbert (1995) contiene información complementaria con respecto a la original reportada por Ballard et al. (1984). Condiciones: Temperatura = 50°C, iniciador ($K_2S_2O_8$) = 1.25 g/l (46.1×10^{-4} mol/l).

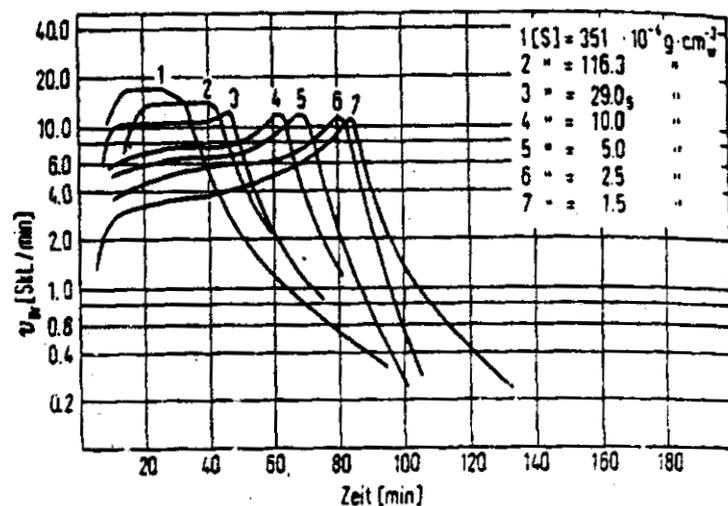


Figura 6.15. Efecto de la concentración inicial de tensoactivo en la evolución de la tasa de polimerización. Datos experimentales reportados por Gerrens: (1963, 1964) para la polimerización en emulsión de MMA (sin semilla). Condiciones: Temperatura = 45°C, iniciador ($K_2S_2O_8$) = 0.361 g/l, monómero: 0.113 g/cc agua.

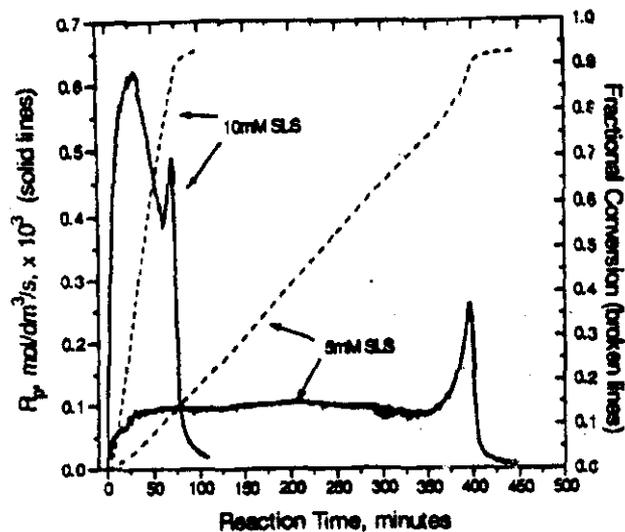


Figura 6.16. Evolución de la tasa de polimerización (TP) obtenida por Miller et al. (1997) mediante calorimetría. Se muestran resultados obtenidos arriba y abajo de CMC. Sistema estireno-SDS-KPS, a 70°C.

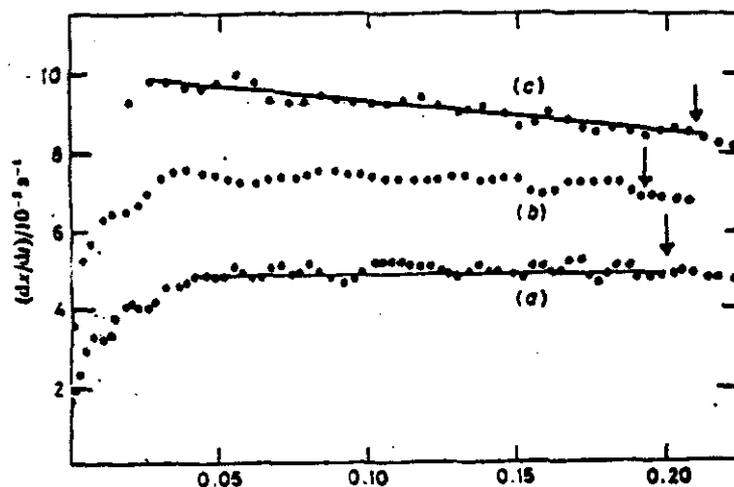


Figura 6.17. Evolución de la tasa de polimerización reportada por Hawket et al. (1980), obtenida a partir de datos de dilatometría. Las flechas indican el final del intervalo II. Concentración de iniciador = (a) 0.022, (b) 0.257 y (c) 14.6 g/l.

Por razones obvias, cuanto mayor es la relación captura/desorción (ρ/κ) se favorece el incremento de \bar{n} (efecto iii). Al comienzo de la polimerización esta relación es muy baja porque existe mucha desorción de radicales debido al tamaño pequeño de las partículas. Concomitantemente, la competencia por la captura de radicales entre micelas y partículas ocasiona que ρ sea muy pequeña (comparada con sus valores en intervalo II). A medida que desaparecen las micelas y las partículas incrementan su tamaño, ρ aumenta y κ disminuye por lo que la relación ρ/κ aumenta también. Debido a esto \bar{n} disminuye al comienzo de la polimerización, llega a un mínimo durante el intervalo I y después se incrementa durante los intervalos II y III, como se mostró en las figuras 5.15 y 6.5. Si se tienen condiciones de sistema 0-1, el máximo valor de \bar{n} es $1/2$; si se tiene un sistema pseudo-masa \bar{n} puede exceder este valor. El nacimiento de partículas activas (N aumenta) obviamente incrementa \bar{n} , independientemente del intervalo.

Hasta aquí hemos explicado como varían los parámetros K_p , C_{Mp} y \bar{n} , N de manera independiente durante los tres intervalos. Ahora trataremos de explicar como afecta la evolución simultánea de estos parámetros a la TP.

Experimentalmente se ha observado que la TP se incrementa monótonamente en intervalo I. Esto implica que de manera general el incremento de C_{Mp} y N dominan el comportamiento de la TP en este intervalo.

De los resultados experimentales que mencionamos al comienzo de esta sección se obtiene que en intervalo II la TP puede incrementarse, mantenerse constante ó disminuir. K_p y N permanecen constantes en este intervalo, de aquí que el comportamiento de la TP depende, como ya se discutió, de que tanto se compensen las variaciones de C_{Mp} y \bar{n} . Si \bar{n} es constante, luego entonces C_{Mp} domina el comportamiento de la TP; para que esto se logre se requiere que el sistema este bajo las condiciones del caso II de Smith y Ewart ($\bar{n} \approx 0.5$, es decir, sistema 0-1 y $\rho \gg \kappa$). Por el contrario, si nos alejamos de estas condiciones entonces \bar{n} es quien domina ya que C_{Mp} disminuye solo ligeramente en este intervalo. Las condiciones extremas corresponden a los casos I y III de Smith y Ewart, que corresponden respectivamente a $\bar{n} \ll 0.5$ (sistema 0-1 y $\kappa \gg \rho$) y $\bar{n} \gg 0.5$ (sistema pseudo-masa y $\rho \gg K_t/v$). Debido a que C_{Mp} varía muy poco en este intervalo, el incremento de \bar{n} se debe principalmente al incremento de tamaño de las partículas (efecto i).

En intervalo III, por el contrario, las partículas casi no cambian de tamaño (se contraen "un poco") por lo que el aumento de \bar{n} se debe principalmente a la disminución de C_{Mp} , la cual disminuye mucho más rápido en este intervalo que en el II. Además hay que considerar que K_p disminuye cuando es controlada por difusión. Estas situación provoca que, en teoría, el sistema puede sufrir transiciones entre los casos I, II y III de Smith y Ewart durante el mismo intervalo III.

Los contrastantes resultados experimentales a los que nos referimos al comienzo de esta sección, pueden corresponder a condiciones intermedias entre los casos extremos que hemos mencionado. La disminución de la TP en intervalo II que se observa en uno de los experimentos de Hawket et al. (curva "c" de la figura 6.17), puede deberse a que se tienen condiciones similares (o quizás iguales) al caso II de Smith y Ewart. En dicho experimento se utiliza una concentración elevada de iniciador por lo que debe de cumplirse la condición $\rho \gg \kappa$; sin embargo, de acuerdo a lo expuesto en la sección 5.3 es probable que el sistema este un poco alejado de las condiciones de terminación instantánea (\bar{n} podría cambiar y ser >0.5). De cualquier manera aún cuando \bar{n} se este incrementando, es claro que la disminución de C_{Mp} esta dominando el comportamiento de la TP. En las curvas (a) y (b) de la figura 6.17, la TP es constante en intervalo II lo cual implica que en estas condiciones \bar{n} se incrementa de manera proporcional a la disminución de C_{Mp} . Esto sugiere que en estos dos experimentos se tienen condiciones intermedias entre los casos I y II de Smith y Ewart, lo cual es razonable considerando que se utilizan concentraciones relativamente bajas de iniciador. En congruencia con lo que establecen Hawket et al. en su artículo, estos resultados son paradójicos ya que se esta más cerca del estado estacionario cuando disminuye la TP que cuando es constante. En este caso la anulación de efectos es lo que origina que la TP permanezca sin cambio mas no el comportamiento constante de los parámetros que la determinan. Otro ejemplo de aparente estado estacionario lo constituye la TP reportada por Miller et al. para la polimerización en emulsión de estireno abajo de CMC (figura 6.16).

Hemos mencionado que estos resultados de TP de estireno (St) en intervalo II contrastan con los de MMA en los que la TP se incrementa tanto en experimentos sembrados (Ballard et al., 1984) como en no-sembrados efectuados abajo de CMC (Gerrens, 1963, 1964; fig. 6.15). Gilbert (1995; sección 4.3.4 de su libro) propone que esta diferencia se debe a que en la polimerización en

emulsión de MMA se tienen *siempre* sistemas pseudo-masa (independientemente del tamaño de partícula) en los que \bar{n} se incrementa rápidamente, mientras que en la de St se tienen sistemas 0-1. No se está del todo de acuerdo con esta aseveración. Ciertamente es común encontrar en la literatura datos experimentales de MMA en los que la TP se incrementa y se tienen sistemas pseudo-masa. Sin embargo, como se ha visto en este capítulo, los resultados experimentales de Gerrens, arriba de CMC, son una excepción; luego entonces la mencionada aseveración de Gilbert no es general. Además, no necesariamente en un sistema pseudo-masa la TP se incrementa, prueba de ello es la TP constante que se observa en el intervalo II de un típico sistema pseudo-masa como la polimerización en emulsión de St abajo de CMC; véase por ejemplo los resultados calorimétricos de Miller et al. (1997; figura 6.16).

Como ya se explicó, C_{Mp} disminuye muy poco en el intervalo II por lo que es claro que el incremento de \bar{n} domina el comportamiento de la TP. Estas diferencias entre MMA y St se atribuyen a que, como puede verse en la figura 6.18, la K_t promedio en el sistema MMA-Poli(MMA) es considerablemente más baja (un orden de magnitud) y más sensible a los cambios en C_{Mp} (o contenido de polímero) que en el sistema St-Poli(St). Esto trae como consecuencia que \bar{n} sea mayor y se incremente más rápido en la polimerización de MMA que en la de St. La tasa de incremento de \bar{n} es tal que la disminución de la C_{Mp} es sobre-compensada inclusive

en el intervalo III donde C_{Mp} disminuye más rápidamente, de tal manera que, como se observa en los experimentos de Ballard et al. y Gerrens (debajo de CMC), la TP se incrementa desde el comienzo de la reacción hasta el máximo característico del efecto de auto-aceleración.

El hecho de que en el sistema MMA-poli(MMA) la K_t sea menor y la K_p (240 l/mol s, a 50 °C) mayor que en el sistema St-Poli(St) (650 l/mol s, a 50 °C), implica que se requieren tamaños de partícula más pequeños en el primer sistema para que se satisfaga la condición de terminación instantánea ($K_t/v \gg K_p C_{Mp}$) y se tenga entonces un sistema 0-1. Además si se tienen partículas "pequeñas" se favorece la desorción de radicales monoméricos por lo que, como se discutió en la sección 6.2, el efecto de auto-aceleración no es tan drástico. Parece ser, de acuerdo a los resultados del modelo, que en los experimentos de Gerrens efectuados arriba de CMC se tiene o se está muy cerca de este escenario. Gerrens ocupa cantidades relativamente pequeñas de iniciador y monómero (las partículas no pueden crecer mucho) por lo que es razonable que así sea. Una evidencia de esto lo constituye el hecho de que la curva de la TP de MMA en estos experimentos de Gerrens es cualitativamente similar a la TP de St en los experimentos de Varela de la Rosa et al. Esto es particularmente cierto durante el intervalo III, en el que en ambos casos la TP exhibe un mínimo y luego el máximo del efecto de auto-aceleración. Si es cierto que el tamaño de partícula está jugando un papel importante en la forma de la curva de la TP, es de esperarse que si se manipulan las condiciones de reacción para obtener cada vez tamaños más grandes, esto es, acercarse a sistemas pseudo-masa, la curva de la TP debe parecerse cada vez más a la obtenida por Ballard et al. en su experimento semillado (el radio hinchado inicial de la semilla es de 57 nm). Esta expectativa se cumple en las curvas de la fig. 6.15, que corresponden

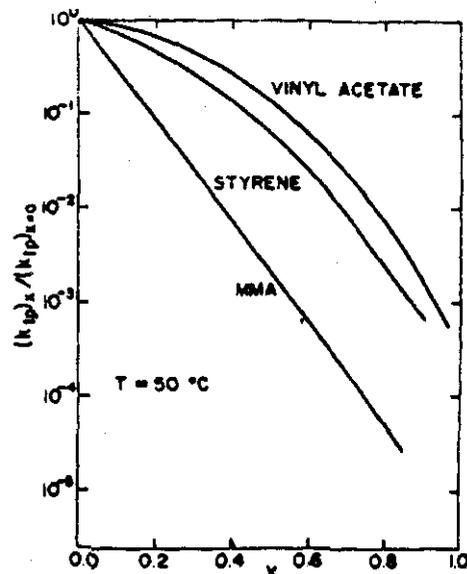


Figura 6.18. Disminución relativa del coeficiente de la tasa de terminación (K_t) como función de la fracción peso de polímero a 50 °C. K_t se calcula a partir de datos experimentales de polimerización en masa (Friis v Hamielec. 1976)

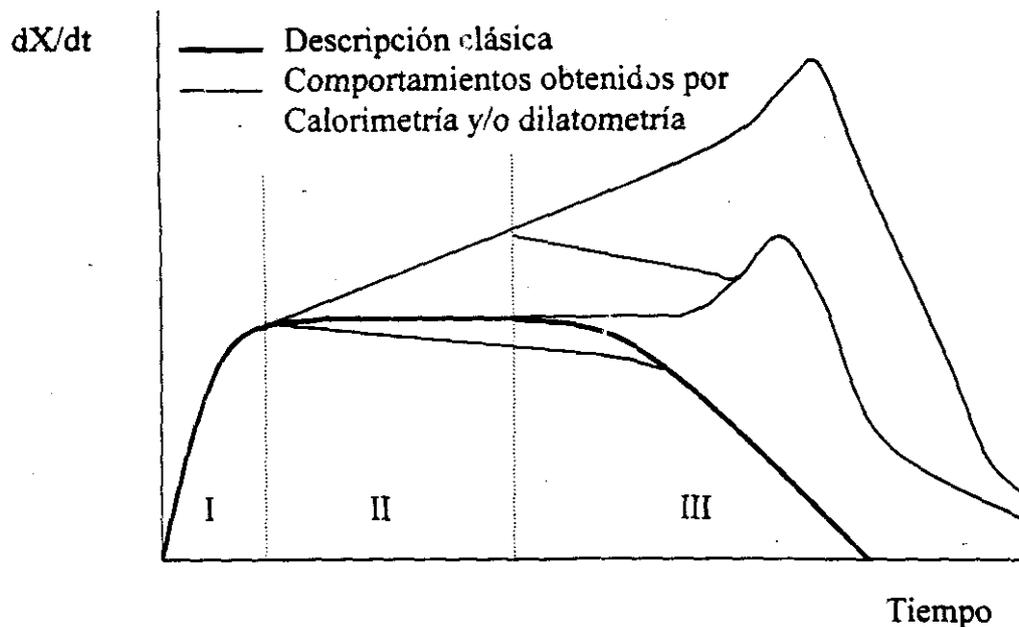


Figura 6.19. Comparación cualitativa de la evolución de la tasa de polimerización de acuerdo a la descripción

a los experimentos de Gerrens donde se muestra el efecto de la concentración inicial de tensoactivo (S_0) en la TP (es bien sabido que a menor S_0 se obtienen partículas más grandes). Esto indica que en efecto el tamaño de partícula está jugando un papel muy importante en la cinética de la polimerización.

La figura 6.19 condensa de manera cualitativa la información experimental que hemos discutido en esta sección. Es evidente que el comportamiento "clásico" de la TP es solo una forma de evolución de todo el espectro de posibilidades. Queda establecido que dicho comportamiento no es de tipo general en la polimerización en emulsión y por lo tanto ya no es confiable como criterio único para determinar los límites de las diferentes etapas de la reacción. Como se ha discutido en este trabajo, existe incertidumbre de si ocurre formación de partículas durante los intervalos II y III. Por lo tanto, tampoco es confiable tomar como criterio único el comportamiento de N .

Una manera de marcar estos límites sin ambigüedades es tomando como criterio la presencia (o ausencia) de micelas y gotas de monómero, como se describe a continuación.

Intervalo I: Existen tanto micelas como gotas de monómero.

Intervalo II: No existen micelas pero sí gotas de monómero.

Intervalo III: Ya no existen gotas de monómero. Pueden o no existir micelas.

Los límites de estos intervalos pueden determinarse experimentalmente siguiendo por ejemplo la evolución de la tensión superficial γ_s y la tasa de polimerización. Mientras existan micelas la concentración de tensoactivo libre en la fase acuosa es constante e igual a CMC, por lo que γ_s también es constante. En intervalo II, al existir deficiencia de tensoactivo γ_s se incrementa. En intervalo III las partículas ya casi no cambian de tamaño (se contraen un poco) debido a que ya no existen gotas de monómero, y por lo tanto γ_s se mantiene casi constante. Este comportamiento

de γ_s es cualitativamente el mismo que el mostrado en la figura 5.10. Si las gotas de monómero desaparecen cuando todavía existen micelas, entonces no existe intervalo II y γ_s es constante durante toda la polimerización (como en el caso de los experimentos de Gerrens arriba de CMC). En este caso el límite entre los intervalos I y III puede determinarse por el primer máximo de la TP.

6.6 Causas posibles de las diferencias entre las predicciones del modelo y datos experimentales de la polimerización en emulsión de MMA

En este momento no está claro el origen de las diferencias entre los resultados del modelo y las observaciones experimentales. Un factor que podría estar influyendo, en mayor o menor grado, es que probablemente el modelamiento de la cinética en la fase acuosa se está sobre-simplificando, en especial la cinética de descomposición del iniciador. Existen evidencias experimentales (Okubo y Mori, 1990; Okubo et al., 1991; Casey et al., 1993) que sugieren que los radicales presentes en la fase acuosa aceleran la descomposición del ión persulfato. Esto tendría impacto en el número y distribución de tamaño de partícula.

Otra posible causa podría ser que por alguna razón se está subestimando la tasa de nucleación homogénea. Si ésta fuera mayor, el pico de la izquierda que calcula el modelo tendería a ser más grande, como se observa experimentalmente. Dicha subestimación podría tener su origen en la sobre-estimación del tamaño crítico para nucleación homogénea (j_{cr}) y/o en la sobre-estimación de la captura de radicales en partículas. La nucleación homogénea, la micelar y la captura de radicales en partículas son procesos que están en competencia por lo que el favorecer (o desfavorecer) a alguno de ellos implica tener el efecto inverso en los otros. En la medida que se mejoren los resultados cuantitativos del modelo y se disponga de mayor información experimental (por ej. no solo la DTP final, sino su evolución) se tendrán más elementos para confirmar (o refutar) las hipótesis planteadas en este capítulo.

6.7. Conclusiones

El modelo matemático propuesto en el capítulo 4 es capaz de predecir las tendencias de datos experimentales de la tasa de polimerización y distribución de tamaño de partícula, de la polimerización en emulsión de MMA arriba de CMC. Los resultados del modelo sugieren que sí es factible la formación de partículas durante el intervalo III, al menos por nucleación micelar. Dichos resultados indican que la forma bimodal de las DTP's finales reportadas por Gerrens, podría existir desde el intervalo I, y no exclusivamente en el intervalo III, como lo proponen Gerrens (1964) y Min y Ray (1978). Esto sugiere que la DTP que predice el modelo para la polimerización en emulsión de estireno podría ser real.

Los resultados experimentales de tasa de polimerización (TP) obtenidos por dilatometría, pero principalmente por calorimetría (son mucho más detallados) indican que la descripción clásica de los intervalos I, II y III en términos de este parámetro no tiene un carácter general. Los resultados tanto teóricos como experimentales indican que el tamaño de partícula tiene un efecto muy importante en el comportamiento de la TP. Cuanto menor es el tamaño de partícula, el incremento de la TP debido al efecto de autoaceleración es menos pronunciado e inclusive la TP puede disminuir. De acuerdo con los resultados del modelo, esto es debido a que en las partículas "pequeñas" la desorción de radicales no permite que haya tanta acumulación de radicales como en partículas "grandes" y en correspondientes polimerizaciones en masa.

CAPITULO 7:
DISTRIBUCIÓN DE PESOS
MOLECULARES EN LA
POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN
DE ESTIRENO ARRIBA DE CMC

7. DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE ESTIRENO ARRIBA DE CMC

7.1 Antecedentes

La distribución de pesos moleculares (DPM) y el peso molecular promedio son características muy importantes que determinan las propiedades mecánicas del polímero. Adicionalmente, la evolución de la DPM contiene la historia de los eventos cinéticos que controlan la formación de polímero durante la polimerización, razones por las cuáles existe un buen número de trabajos teóricos en la literatura en esta dirección. De estos trabajos, tomamos como punto de partida el de Clay y Gilbert (1995), del grupo de Sydney, porque consideramos que su modelo (resuelto analíticamente), permite "visualizar" de una forma más clara el efecto de los mencionados eventos cinéticos en la DPM (instantánea), de tal forma que constituye una base para la interpretación de DPM's experimentales. A continuación exponemos en forma resumida el trabajo experimental más reciente de este grupo, relacionado con la DPM y la cinética de la polimerización en emulsión, posteriormente expondremos su trabajo teórico.

El grupo de Sydney (Whang *et al.*, 1991) ha propuesto como evidencia de la coagulación de partículas precursoras, a la distribución de pesos moleculares numeral de muestras de reacción tomadas al inicio del intervalo II. En dicha distribución parece ser que existe una región en la que la transferencia de cadena controla el peso molecular y otra región de menor peso molecular en la que existe una desviación a este comportamiento (se observa un máximo), atribuyéndosele dicha desviación a la coagulación de partículas precursoras formadas por radicales de peso molecular relativamente bajo. Sin embargo, en un artículo reciente (Miller *et al.*, 1997) Gilbert aclara que al revisar el trabajo de Whang *et al.*, encontraron que la mayoría de los datos fueron obtenidos fuera del intervalo de la curva de calibración que emplearon y que por lo tanto "sus inferencias deben de considerarse dudosas", ya que el máximo observado podría ser un artificio del GPC.

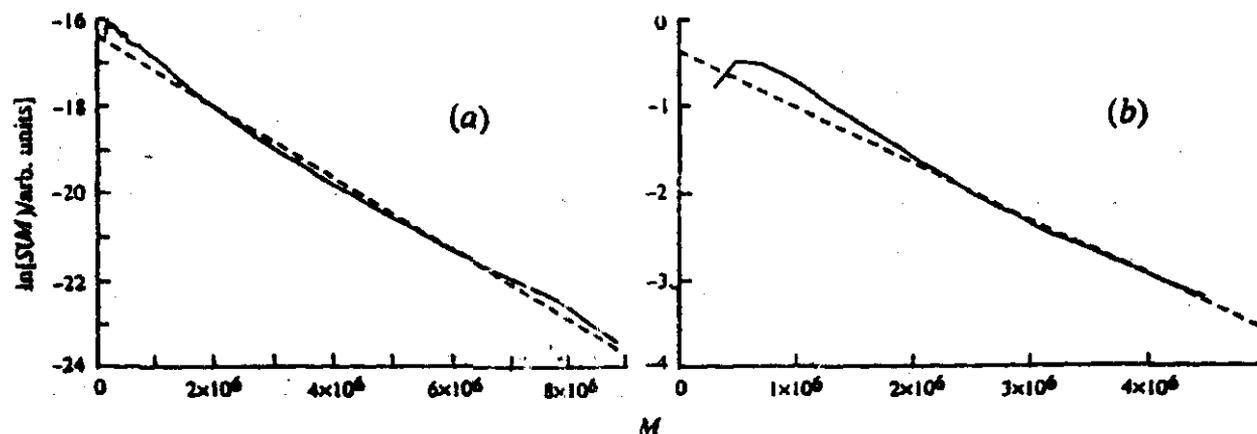


Figura 7.1. Distribución de pesos moleculares en número obtenida por GPC (Whang *et al.*, 1991) de una polimerización en emulsión de (a) MMA y (b) estireno, arriba de CMC. La línea punteada indica el límite dominado por transferencia de cadena al monómero.

En dicho artículo, Miller *et al.*, realizan un estudio experimental más cuidadoso de la evolución del peso molecular promedio M_w y de la DPM, de la polimerización en emulsión de estireno (a 70 °C), a dos concentraciones diferentes de tensoactivo (SDS): 2.88 g/l y 1.44 g/l, que corresponden a concentraciones arriba y abajo de CMC, respectivamente y manteniendo todas las demás condiciones de reacción constantes. En el primer caso, se obtienen partículas relativamente pequeñas (radio=52 nm) que de acuerdo con ellos favorecen una cinética 0-1, mientras que en el segundo caso se obtienen partículas de mayor tamaño (radio=125 nm) que favorecen una cinética de polimerización pseudo-masa. Su objetivo es comparar el efecto de la cinética (0-1 y pseudo-masa) en la evolución de M_w promedio y de la DPM. Encontraron que en ambos casos todas las DPM's (graficadas como $\ln(\text{num. de cadenas poliméricas})$ vs. peso molecular) son cóncavas hacia arriba a bajos pesos moleculares mientras que a altos peso moleculares ($3-4 \times 10^6$) es aproximadamente lineal. La pendiente de la región de alto peso molecular es consistente con su modelo de DPM instantánea, que de acuerdo a éste nos indica el mecanismo dominante de control del peso molecular: terminación y transferencia para el sistema pseudo-masa y (predominantemente) transferencia de cadena a monómero en sistema 0-1. Sin embargo dicho modelo no es consistente con la concavidad observada, la cual atribuyen a la tasa de terminación de radicales iniciador que creen es más lenta que la de los radicales monoméricos, debido a que los primeros se anclan en la superficie de las partículas de polímero disminuyendo su movilidad, mientras que los segundos al no poseer grupo iónico en su molécula presentan mayor movilidad. En los modelos de DPM que existen en la literatura se desprecia el efecto de la DTP en el peso molecular del polímero formado. Consideramos que, dada la interrelación que existe entre los diversos procesos que ocurren simultáneamente en una polimerización por emulsión, resulta más adecuado considerar el efecto de la DTP en la DPM.

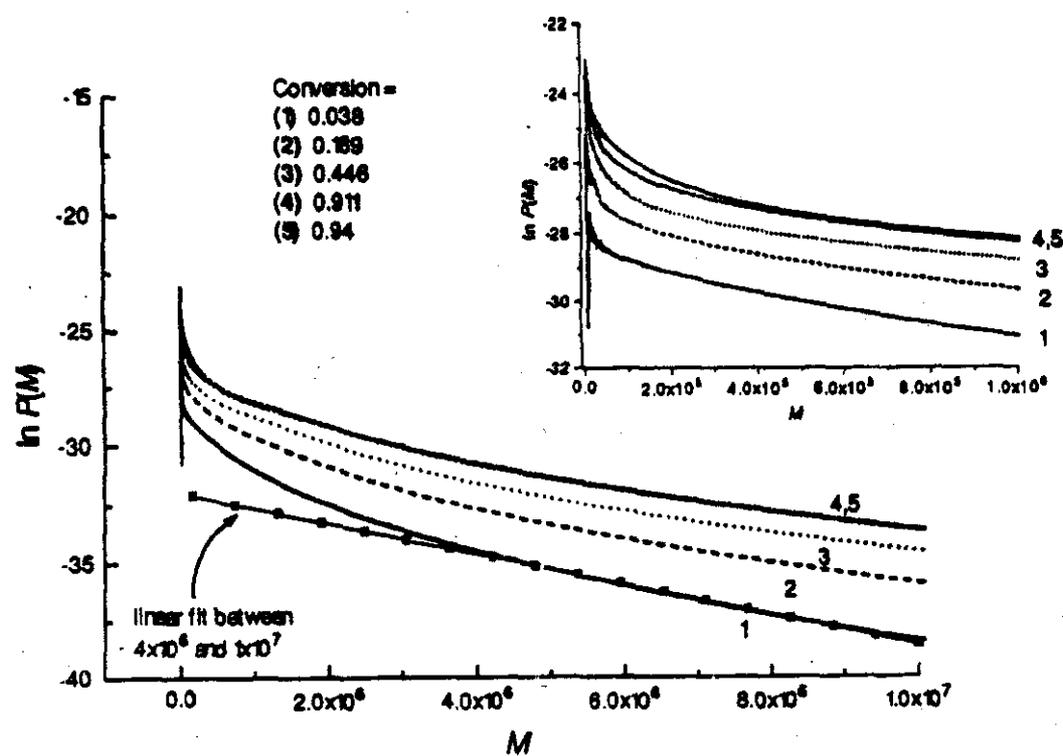


Figura 7.2. Evolución de la DPM en número de una polimerización en emulsión del sistema estireno-SDS-KPS a 70°C, arriba de CMC. Datos de Miller et al (1997) obtenidos por GPC.

En este capítulo se expone la forma en que se modela la DPM y como se integra al modelo de DTP. Como resultado de este trabajo y para explicar las causas de la concavidad observada en la DPM experimental (a concentraciones de tensoactivo mayores que CMC) se retoma y amplía una hipótesis descartada por Miller *et al.*, que se basa en el efecto de la DTP sobre la DPM, la cuál sin embargo, no necesariamente excluye a la hipótesis de la heterogeneidad en las tasas de terminación.

7.2 Modelo matemático

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo se toma como base el trabajo de Clay y Gilbert (1995). El modelo que obtienen proporciona las funciones de distribución de pesos moleculares (instantáneas) de cadenas "vivas" (radicales) y "muertas". En esta sección exponemos tanto su modelo como la manera en que se utiliza a éste en el presente trabajo para obtener la distribución acumulada.

Modelo de Clay y Gilbert

Considerando sistema 0-1, la tasa de cambio de la concentración de partículas que contienen un radical de grado de polimerización j es ($j =$ variable continua):

$$\frac{\partial R(j,t)}{\partial t} = -\rho(t)R(j) - K_{tr}C_{Mp}(t)R(j,t) - C_{Mp}(t)\frac{\partial K_p(j)R(j,t)}{\partial j}, \quad j > z \quad (7.1)$$

donde z es el grado crítico para captura en partículas. Para obtener la DPM de cadenas vivas (DPMR), se integra esta ecuación considerando estado estacionario y asumiendo que K_p es independiente del grado de polimerización:

$$R(j) = R(z)\exp\left[\frac{-(\rho + K_{tr}C_{Mp})}{K_p C_{Mp}}(j - z)\right], \quad j > z \quad (7.2)$$

Por otra parte la tasa de generación de cadenas muertas es

$$\frac{dP_j}{dt} = K_{tr}C_{Mp}P_j + \rho_s P_{j-1} + \rho_l P_{j-2} \quad (7.3)$$

Con el fin de simplificar el tratamiento matemático, se puede considerar que la captura de radicales iniciador tiene el mismo efecto en la DPM que los radicales monoméricos, ya que para la mayoría de los valores que puede tomar j , se tiene que $j \gg 1$ y z , con lo que las ecuaciones (7.2) y (7.3) quedan de la siguiente forma:

$$R(j) = R(1)\exp\left[\frac{-(\rho + K_{tr}C_{Mp})}{K_p C_{Mp}}j\right] \quad (7.4)$$

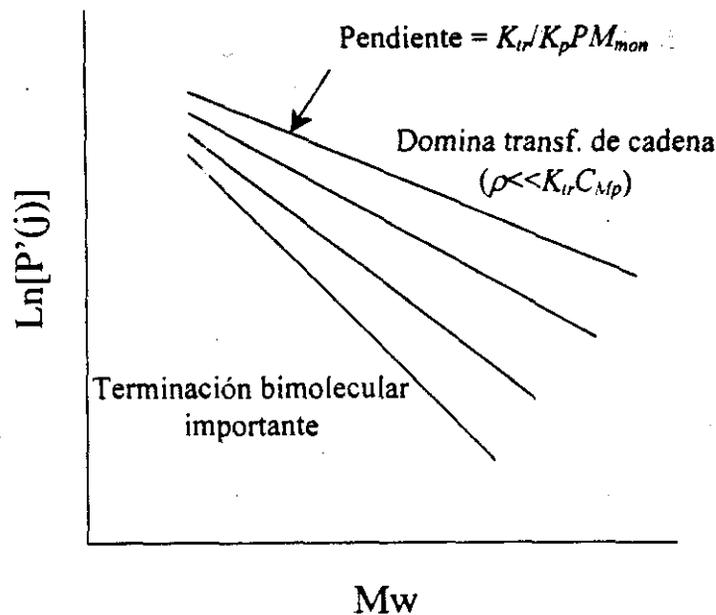


Figura 7.3. Representación gráfica cualitativa de la ecuación (7.6). A medida que la tasa de captura de radicales por partícula (ρ) es mayor que la tasa de transferencia de cadena al monómero ($K_{tr}C_{Mp}$), la pendiente (negativa) llega a su valor límite mínimo igual a K_{tr}/K_p que es cuando el tamaño de las cadenas están controladas por transferencia de cadena.

$$\frac{dP(j)}{dt} = P'(j) = (K_{tr}C_{Mp} + \rho_s + \rho_l)R(j) = (K_{tr}C_{Mp} + \rho)R(j) \quad (7.5)$$

El error cometido con esta aproximación no es relevante, ya que la técnica de GPC es menos sensible al peso molecular de especies oligoméricas, precisamente la región de la DPM afectada por dicha aproximación (Clay y Gilbert, 1995).

Al sustituir la ec.(7.4) en la ec.(7.5) obtenemos la DPM instantánea de cadenas muertas:

$$\frac{dP(j)}{dt} = P'(j) = (K_{tr}C_{Mp} + \rho)R(1)\exp\left[-\frac{(\rho + K_{tr}C_{Mp})}{K_p C_{Mp}}j\right] \quad (7.6)$$

De acuerdo con la ec. 7.6 al graficar $\ln(dP(j)/dt)$ vs. j (ver figura 7.3) debe de obtenerse una recta con pendiente negativa igual a $(\rho + K_{tr}C_{Mp})/(K_p C_{Mp})$. Si $K_{tr}C_{Mp} \gg \rho$ entonces la pendiente es igual a la relación K_{tr}/K_p .

DPM acumulada

En los modelos reportados en la literatura, implícitamente se considera que en cualquier momento pueden existir cadenas de cualquier grado de polimerización (g.d.p.) en las partículas, sin importar el tamaño de éstas. Esto no es del correcto cuando se tienen partículas muy pequeñas, ya que en algunos casos el volumen que ocupa una sola cadena sería mayor que el volumen de la partícula dentro de la cual se supone esta contenida. El peso molecular máximo J_{max} que puede existir en una partícula de látex de volumen hinchado está dada por:

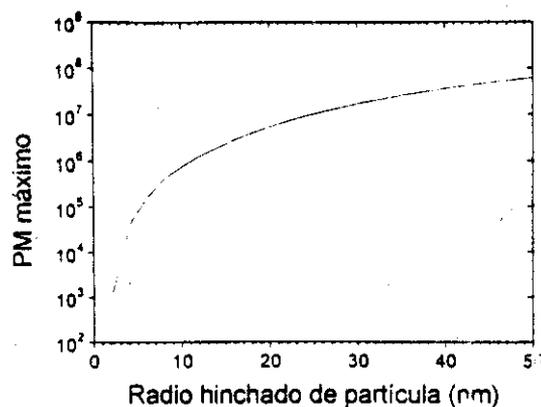


Figura 7.4. Peso molecular máximo que puede existir en partículas de látex de poliestireno como función del tamaño de partícula, de acuerdo a la ecuación 7.7.

$$j_{max} = \frac{v_i \phi_{pol,i} d_{pol} N_A}{PM_{mon}} \quad (7.7)$$

donde ϕ_{pol} y d_{pol} son la fracción volumen y densidad de polímero respectivamente, N_A y PM_{mon} el número de Avogadro y el peso molecular del monómero, respectivamente. Puede emplearse la ecuación de Morton para calcular ϕ_{pol} como función del tamaño de partícula y de la tensión interfacial. En la figura 7.4 se grafica la ec.(7.7) para el caso de poliestireno, en donde se puede observar que j_{max} varía en 4 órdenes de magnitud para radios de partícula de 2 a 50 nm. De aquí la importancia de tomar en cuenta el tamaño de las partículas para el cálculo de la DPM. Considerando estos resultados se plantean las siguientes condiciones inicial y a la frontera para la ecuación (7.1)

- i. $t=t_0, R(j,t) = R(j,t_0)$
- ii. $j=1, R(j,t) = R(1,t)$
- iii. $j=j_{max}, R(j,t) = R(j_{max},t)$

La condición (i) nos da la distribución de cadenas "vivas" inicial; las condiciones (ii) y (iii) nos dan el número de radicales del menor y mayor tamaño posible que existe en las partículas de determinado tamaño. La solución analítica de la ec.(7.1) no parece factible considerando la dependencia de los coeficientes cinéticos con el tiempo. Aplicando la aproximación de estado quasi-estacionario y siguiendo el procedimiento de Clay y Gilbert se obtiene que

$$R(j) = R(1) \exp \left[\frac{-(\rho + K_{tr} C_{Mp})}{K_f C_{Mp}} j \right]; j \leq j_{max} \quad (7.9)$$

donde j_{max} está dado por la ec. (7.7), por lo que es específica para un tamaño y contenido de polímero determinado. La ec. (7.9) es la solución reportada por Clay y Gilbert pero a diferencia

de estos, se ha introducido la restricción del valor a la frontera $j \leq j_{max}$. Tratamientos más rigurosos de este problema constituyen un área interesante para trabajo futuro.

Si consideramos que K_{tr} , K_p , C_{Mp} , ρ y $R(1)$ permanecen constantes en un intervalo de tiempo pequeño Δt (lo cual es muy razonable) por ejemplo del tamaño de un paso de integración del modelo del capítulo 4, entonces el número de cadenas muertas de g.d.p. j producidas en dicho intervalo es:

$$\Delta P(j) = \left(\frac{dP(j)}{dt} \right) \Delta t = (K_{tr} C_{Mp} + \rho) R(1) \exp \left[\frac{-j}{\lambda} \right] \Delta t \quad (7.10)$$

donde

$$\lambda_i = \frac{K_p C_{Mp,i}}{(\rho_i + K_{tr} C_{Mp,i})} \quad (7.11)$$

La fracción peso de cadenas muertas comprendidas entre los g.d.p.'s a y b es:

$$w_{i,l} = \frac{\int_a^b \Delta P(j) j M dj}{\int_2^{j_{max}} \Delta P(j) j M dj} = \frac{\left\{ \exp \left[\frac{-j}{\lambda_i} \right] [j + \lambda_i] \right\}_a^b}{\left\{ \exp \left[\frac{-j}{\lambda_i} \right] [j + \lambda_i] \right\}_2^{j_{max}}} \quad (7.12)$$

Con la ecuación 7.12 se puede construir el histograma de la distribución de pesos moleculares en peso, que se formó en un instante de tiempo en partículas de tamaño i . En esta ecuación el subíndice l es la marca de clase (promedio aritmético de a y b) de determinada barra del histograma de pesos moleculares.

Puesto que es muy común tener partículas polidispersas en tamaño en polimerización en emulsión y se tiene una DPM para cada tamaño de partícula, resulta conveniente calcular una DPM promedio. Este cálculo se realiza pesando cada $w_{i,l}$ con su fracción de partículas activas ($n > 0$), es decir,

$$\bar{w}_l = \frac{\sum_{i=1}^{NDTP} w_{i,l} N_{act,i}}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{NDTP} w_{i,l} \left(\sum_{n=1}^{n_{max}} N_{n,i} \right)}{\sum_{i=1}^{NDTP} \left(\sum_{n=0}^{n_{max}} N_{n,i} \right)} \quad (7.13)$$

Para obtener la DPM acumulada la ecuación 7.13 se acopla al programa que resuelve el modelo planteado en el capítulo 4, efectuándose el siguiente algoritmo de cálculo.

1. Para un paso de integración se calcula la distribución de tamaño de partículas (DTP), conversión (x_1), coeficientes de captura (ρ), concentración de monómero en partículas ($C_{M,p}$), etc.
2. Se calcula el peso de polímero formado en el paso de integración $\Delta P = x_1 - x_0$.
3. Para cada barra del histograma de la DTP se calcula su DPM (histograma) pseudo-instantánea con la ecuación 7.12
4. Se calcula la DPM-fracción peso promedio con la ecuación 7.13 y se multiplica por ΔP para obtener la DPM-peso promedio
5. El peso de polímero de cada barra de la DPM pseudo-instantánea se suma a los correspondientes valores obtenidos en los pasos de integración anteriores.
6. Se calcula la DPM-número multiplicando cada barra del histograma de la DPM-peso acumulada, por el número de Avogadro y dividiendo entre su correspondiente peso molecular de polímero.
7. Regresar al paso 1.

7.3 Resultados y discusión

En base al modelo de Clay y Gilbert se ha propuesto (Gilbert, 1995) como criterio para determinar si el peso molecular es controlado por TC, que la DPM en número (en escala semilog) sea una recta con pendiente igual a K_{tr}/K_p . Por lo tanto, cualquier desviación a este comportamiento (p. ej. la concavidad de la figura 7.2) se ha atribuido a una mayor ocurrencia de la terminación bimolecular. Así, Miller et al. (1997) atribuyen la concavidad a la diferencia en las tasas de terminación de radicales derivados del iniciador con respecto a la de radicales producidos por TC al monómero (los primeros debido a su carácter anfifílico tienden a anclarse en la interfase partícula-agua disminuyendo su movilidad). Para probar esta hipótesis se efectuaron 2 corridas, una en la que se considera terminación instantánea y otra en la que se hace una corrección que consiste en multiplicar la tasa de captura de radicales derivados del iniciador (ρ) por la probabilidad de terminación instantánea P_t , dada por

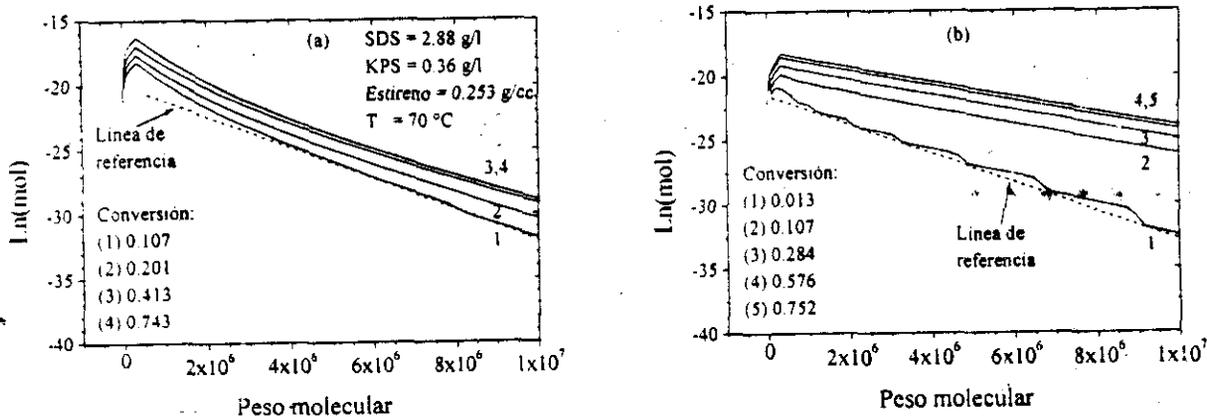


Figura 7.5. Predicción de la evolución de la DPM para las condiciones (arriba de CMC) estudiadas por Miller et al. (1997). (a) considerando terminación instantánea ($P_t=1$). (b) la probabilidad de terminación de instantánea se calcula con la ecuación 7.14.

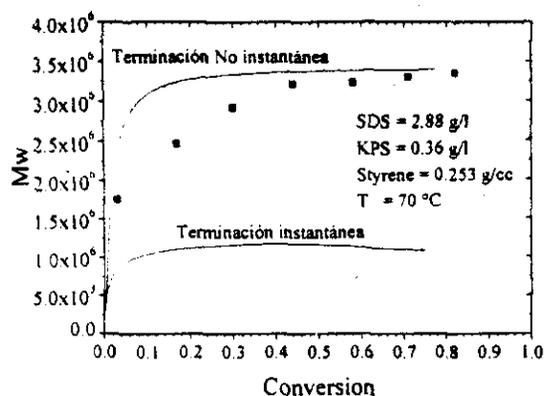


Figura 7.6. Evolución del peso molecular promedio en peso. Comparación de las predicciones del modelo (línea continua) con datos experimentales (Miller et al., 1997).

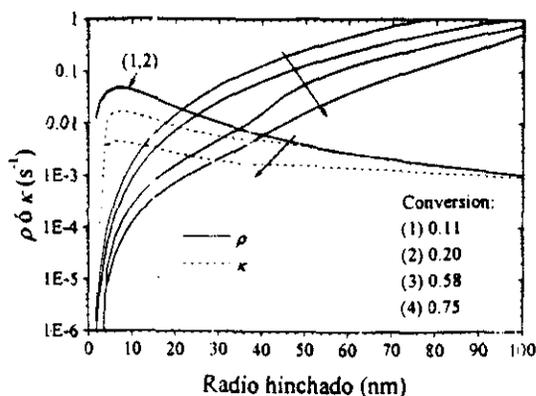


Figura 7.7. Predicción del efecto del tamaño de partícula en los coeficientes de las tasas de captura ρ y transferencia-desorción (κ).

$$P_t = \frac{K_{II} / v}{K_{II} / v + K_p C_{Mp}} \quad (7.14)$$

donde el coeficiente de la tasa de terminación de radicales iniciador K_{II} se calcula con la ecuación 4.38a. El valor de ρ_i a sustituir en la ec. 7.11 se calcula como $\rho_i = \rho_{i,s} + \rho_{i,l} P_i$; donde ρ_s es el coeficiente de pseudo-primer orden de la tasa de captura de radicales monoméricos.

En la figura 7.5 se muestran los resultados. Para la corrida en la que se considera terminación instantánea (figura 7.5a), la DPM calculada es cualitativamente similar a obtenida experimentalmente por Miller et al. ya que muestra la región lineal a altos pesos moleculares y la concavidad a bajos pesos moleculares. Sin embargo, la evolución del peso molecular promedio que se calcula en esta corrida está muy por debajo de la curva experimental (ver figura 7.6).

De manera opuesta, cuando se aplica la mencionada corrección, las DPM's calculadas (Figura 7.5b) no exhiben la concavidad, son aproximadamente rectas, y la evolución de M_w está por arriba de la tendencia experimental, excepto después del 0.4 de conversión aproximadamente (intervalo III), cuando tienden a coincidir (ver figura 7.6). Esto indica que cuando se considera terminación instantánea, es decir, $P_t=1$, se está sobreestimando la tasa de terminación de radicales iniciador K_{II} , y aparentemente cuando se aplica la corrección, se está subestimando este parámetro.

De acuerdo a los resultados del modelo es irrelevante, para tamaños relativamente pequeños de partícula, si la terminación es instantánea o no. Como puede observarse en la figura 7.7, la tasa de captura de radicales (ρ) es mucho menor que la tasa de transferencia-desorción (κ) para partículas con radio < 10-20 nm, lo que implica que para estos tamaños de partícula el peso molecular es controlado por TC al monómero. Esto es congruente con la DPM experimental reportada por Full et al. (1996) de una polimerización en microemulsión de estireno en la que se utiliza bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) como tensoactivo, y V-50 como iniciador (Figura 7.8). La DPM que obtienen (graficada en escala semilog) es una línea recta con pendiente igual a K_{tr}/K_p , que parece no exhibir ninguna concavidad a bajos pesos moleculares, lo que implica que el peso molecular está controlado por TC al monómero. El radio promedio final de partícula que reportan (medido por dispersión de luz) es de 12 nm.

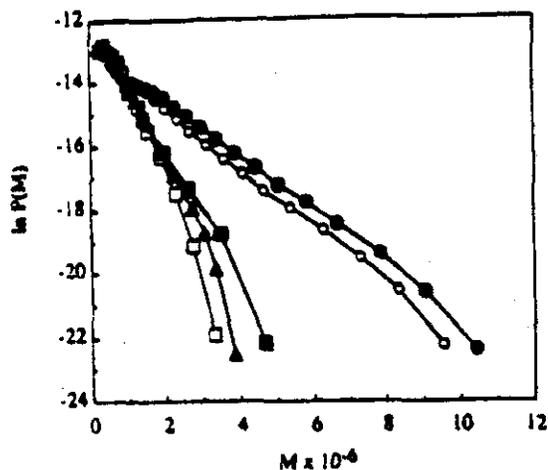


Figura 7.8. Distribución de pesos moleculares en número obtenida por Full et al. (1996) mediante GPC.

siempre existen gotas de micro-emulsión acaparando la captura de radicales por lo que es claro el predominio de la TC en el peso molecular, como lo demuestran los resultados de Full et al. (Fig.7.8)

Estos resultados nos permiten complementar la hipótesis de Miller et al. para explicar sus observaciones experimentales de la evolución de M_w y de la DPM. Como puede observarse en la figura 7.9, P_t depende fuertemente del tamaño de partícula. Cuanto mayor es el tamaño de la partícula de látex, menor es la probabilidad de terminación instantánea y por lo tanto el peso molecular es mayor, de tal manera que en el caso extremo de que la mayoría de las partículas activas son lo suficientemente grandes (aproximadamente al 0.4 de conversión), la P_t es prácticamente nula y entonces se llega al límite del peso molecular que corresponde al control del tamaño de la cadena por transferencia al monómero.

Si el peso molecular depende entonces del tamaño de partícula, esto implica que la distribución de tamaño de partícula (DTP) debe influir en mayor o menor grado en M_w y en la DPM dependiendo de la polidispersidad de la DTP. Así, es posible que durante la polimerización coexistan partículas "pequeñas" y "grandes" en las que el peso molecular es controlado por TC al monómero ya sea por una baja tasa de captura y/o una baja tasa de terminación. Así también pueden coexistir partículas de tamaño intermedio en las que eventualmente tanto la tasa de captura como la de terminación pueden ser lo suficientemente altas como para competir significativamente con la TC al monómero en el control del peso molecular. Esto implica que si en una polimerización en emulsión (arriba de CMC) las partículas no sobrepasan el tamaño "intermedio" la evolución de M_w podría presentar un máximo cuando la tasa de captura sea comparable a la de TC-desorción. Antes del máximo el peso molecular es controlado

En contraste, para tamaños de partícula relativamente más grandes (radio > 10-20 nm) el modelo predice que $\rho > \kappa$, y por lo tanto en estos casos si influye si la terminación de radicales iniciador es instantánea o no.

Otro factor importante que influye en el peso molecular es la evolución de ρ . Como se discutió en la sección 5.2, Este parámetro se incrementa drásticamente durante el intervalo I debido a que la disminución de la concentración de micelas permite que cada vez se acumulen más radicales en la fase acuosa. En la medida que ρ sea comparable al coeficiente de TC-desorción (κ) habrá una mayor contribución de la terminación bimolecular en el control del peso molecular. En el caso de la polimerización en microemulsión

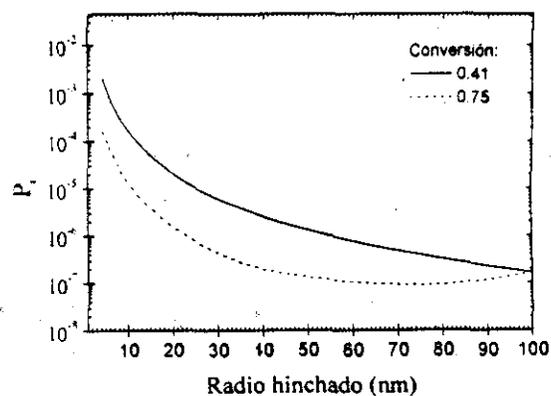


Figura 7.9. Predicción del efecto del tamaño de partícula en la probabilidad de terminación instantánea de radicales derivados del iniciador.

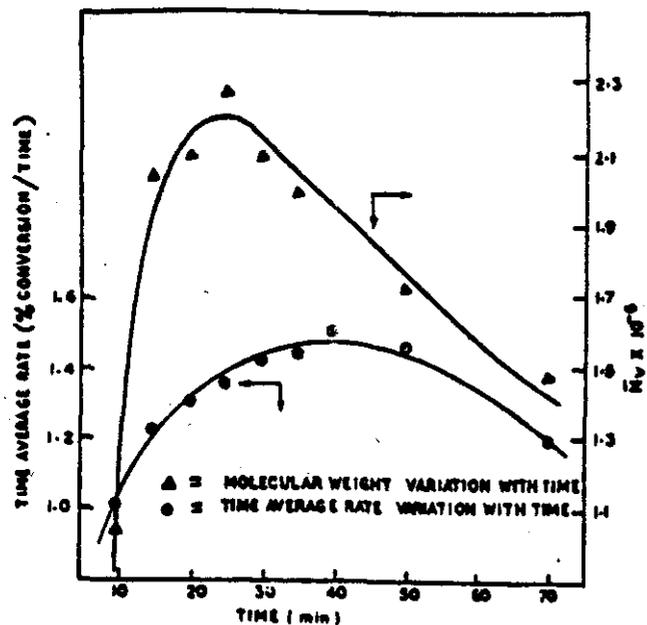


Figura 7.10. Evolución del peso molecular promedio viscoso y de la tasa de polimerización, según datos experimentales de Chatterjee et al. (1976).

disminuye en este intervalo; además al disminuir C_{Mp} no solo disminuye la tasa de propagación sino también también K_t por lo que la hipótesis de Chatterjee et al. no parece factible.

La probable evolución en el mecanismo de control del peso molecular ocasionado por la evolución de la DTP y de los coeficientes cinéticos, podría explicar el incremento gradual de M_w y la concavidad observada en la DPM a bajos pesos moleculares en los experimentos de Miller et al. Ellos reportan que el radio promedio final de partícula para el experimento arriba de CMC es de 52 nm, por lo que es factible que en sus experimentos ocurra la mencionada transición en el control del peso molecular.

En la figura 7.11 se muestra la evolución de la DTP para la corrida de la figura 7.7. Se puede observar que el modelo predice distribuciones bimodales al igual que en los resultados del

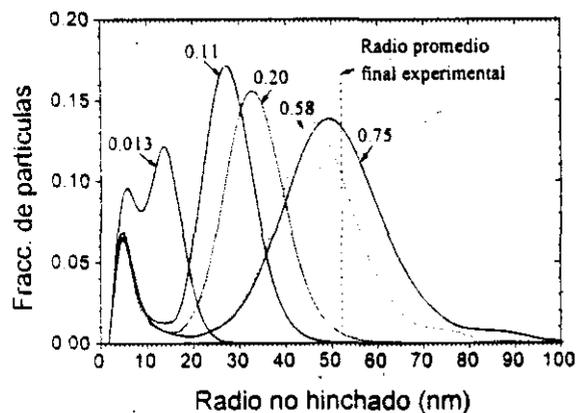


Figura 7.11. Distribución de tamaño de partícula para el sistema y condiciones en estudio en este capítulo y las conversiones fraccionales indicadas..

por TC y después de él la terminación bimolecular contribuye significativamente. Esta hipótesis es congruente con los resultados experimentales de Chatterjee et al. (1976), en los que se observa (ver figura 7.10) que efectivamente la evolución de M_w (promedio viscoso) presenta un máximo durante la polimerización en emulsión del sistema estireno-SDS-KPS a 50 °C a muy baja concentración de monómero. El radio final de partícula (obtenido por TEM) que reportan es de 15 nm.

Chatterjee et al. creen que la disminución de M_w puede deberse a la disminución de la tasa de propagación ocasionada por el decremento de la concentración de monómero en las partículas durante intervalo III. Sin embargo, existen otras polimerizaciones en las que M_w no

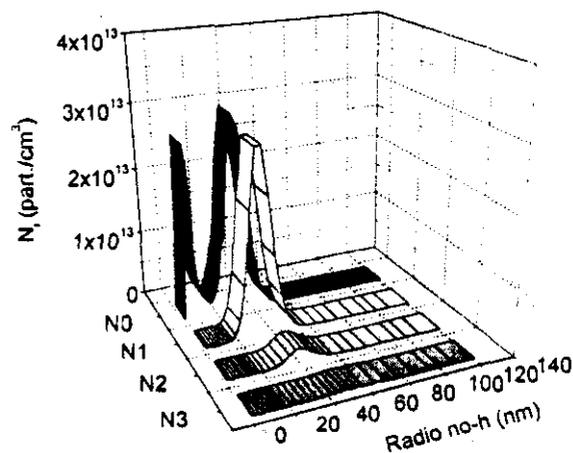


Figura 7.12. Distribución de tamaño de partículas inactivas (N_0) y activas (N_1 , N_2 y N_3) al 0.2 de conversión fraccional de monómero.

capítulo 5. Como se explicó en éste, el pico de partícula pequeñas se formó porque en ellas ocurrió TC al monómero seguida de la desorción del radical producido y no hubo reactivación de la partícula por captura de otro radical (en la figura 7.12 se muestran las DTP's de partículas activas e inactivas para el 20% de conversión). Dado que el tamaño de las cadenas en esta población de partículas inactivas fue controlado principalmente por TC, dichas cadenas no influyen en la concavidad de las distribuciones mostradas en la figura 7.5. La evolución del peso molecular está determinado por lo que ocurre en el interior de las partículas activas (pico de la derecha de la DTP), más no de las inactivas.

Miller et al. consideran que no influye la DTP en la DPM debido a que en otro experimento efectuado abajo de CMC, en el que se obtienen partículas casi monodispersas, se observa también la mencionada concavidad. Sin embargo consideramos que este argumento es cuestionable ya que no necesariamente la concavidad es originada por la misma razón en ambos experimentos, o bien podrían existir otros factores adicionales. Abajo de CMC se obtienen partículas mucho más grandes (radio=125 nm) que dan origen a un sistema pseudo-masa con una cinética diferente, p. ej. existe coagulación de partículas.

Evidentemente la forma en que se evalúa K_t para los radicales iniciador (ec. 4.38a) no es del todo adecuada, y es necesario mayor trabajo teórico en esta dirección. Adicionalmente sería conveniente modelar la DPM para por lo menos un sistema 0-1-2.

7.4. Sumario y conclusiones

Se propone una metodología para calcular la distribución de pesos moleculares (DPM) acumulada para sistemas 0-1 partir de distribuciones instantáneas y tomando en cuenta la distribución de tamaño de partícula (DTP). Los resultados obtenidos son cualitativamente congruentes con información experimental de la polimerización en emulsión de estireno arriba de CMC.

Esta metodología utiliza un modelo reportado en literatura (Clay y Gilbert, 1995) que describe la DPM instantánea pero a la cual se le ha introducido la restricción del tamaño de cadena máximo que corresponde a un determinado tamaño de partícula. Esto permite obtener una evolución más realista de M_w en las etapas tempranas de la polimerización.

Del comportamiento cualitativo de los resultados del modelo y de los datos experimentales disponibles, se infiere que la distribución de tamaño de partícula (DTP) podría tener un efecto importante en la evolución de la DPM. Cuando la mayoría de las partículas son pequeñas (durante y alrededor de la etapa de nucleación) el peso molecular es controlado por transferencia de cadena (TC) debido a una baja tasa de captura de radicales. A medida que crecen las partículas a tamaños intermedios la tasa de captura se incrementa ocasionando que el aumento de M_w sea más gradual y que se presente la concavidad en la DPM. Al crecer las partículas a tamaños más grandes la TC vuelve a controlar el peso molecular, pero ahora debido a que la tasa de terminación es muy baja (no ocurre terminación instantánea), ocasionando que M_w tienda a un valor constante y que la concavidad de la DPM disminuya.

Para obtener mayores elementos que soporten esta hipótesis es necesario mayor trabajo teórico, especialmente en lo que se refiere al modelamiento de K_t , así como también un estudio experimental sistemático del efecto de la evolución del tamaño de partícula en la DPM y M_w .

CAPITULO 8:

**ESTABLECIMIENTO DE LA
PROBLEMÁTICA PARA EXTENDER
LA APLICACIÓN DEL MODELO
PROPUESTO A CO-
POLIMERIZACIÓN EN REACTORES
DE TANQUE AGITADO “BATCH”,
“SEMI-BATCH” Y CONTINUOS**

8. ESTABLECIMIENTO DE LA PROBLEMÁTICA PARA EXTENDER LA APLICACIÓN DEL MODELO PROPUESTO A CO-POLIMERIZACIÓN EN REACTORES DE TANQUE AGITADO "BATCH", "SEMI-BATCH" Y CONTINUOS

Dado que la mayoría de los polímeros preparados (por polimerización en emulsión) para propósitos prácticos son copolímeros, es importante considerar los efectos de tener más de un monómero presente en una polimerización en emulsión (Lovell, 1997).

Por otra parte, modelar el comportamiento dinámico de reactores de tanque agitado, operados en forma semi-batch o en forma continua (CSTR), no solo es también de interés industrial (Poehlein, 1997), sino que además puede proporcionar información valiosa desde el punto de vista de investigación del mecanismo y cinética de la polimerización en emulsión. Por ejemplo, en una operación "batch", la duración de la etapa de nucleación es muy corta, típicamente con una duración menor a los 10 min; en contraste, en operación continua la nucleación se puede extender indefinidamente facilitando su estudio.

Green et al. (1976) encontraron experimentalmente que la conversión puede presentar un comportamiento oscilatorio en reactores CSTR. Kiparisides et al. (1979) modelaron dicho sistema y concluyeron que dicho comportamiento se debe a nucleaciones periódicas ocasionadas por la aparición y desaparición cíclica de micelas. Sin embargo, la validez de su modelo es cuestionable porque calcula concentraciones negativas del tensoactivo libre en la fase acuosa (*Slibre*).

Kiparisides et al. dan referencias de trabajos experimentales en los cuales se han observado DTP's multimodales en polimerizaciones en emulsión de estireno y cloruro de vinilo en reactores CSTR. Estos resultados son congruentes con la hipótesis de Kiparisides et al. (cada pico corresponde a diferentes ciclos de nucleación). Otra posibilidad, adicional o exclusiva, es que la nucleación se efectúe de manera continua y que la forma multimodal tenga su origen en la dependencia de la tasa de crecimiento de las partículas con el tamaño éstas, de manera semejante a las DTP's bimodales en reactores "batch" discutidas en los capítulos 5 (estireno) y 6 (MMA).

El comportamiento del reactor puede variar notablemente dependiendo del procedimiento de arranque ("start up"). Por ejemplo el orden en el cual se introducen los reactantes influye en la evolución de la conversión y en la DTP (Brooks, 1997).

Recientemente Sajjadi y Brooks (1999) reportan DTP's bimodales (por TEM) para la polimerización en emulsión "semi-batch" de acrilato de butilo. De acuerdo con ellos los picos se formaron al ocurrir una transición: de nucleación en presencia de gotas de monómero ("monomer-flooded nucleation) a nucleación en ausencia de ellas ("monomer-starved nucleation"). En el primer caso las partículas crecen más rápido que en el segundo. Sin embargo esta explicación no es consistente con todos sus resultados, ya que se forman también DTP's bimodales aún cuando no exista la transición (se parte de condiciones "monomer-starved").

En este capítulo se plantean las ecuaciones que conducirán a la extensión del modelo planteado en el capítulo 4, a sistemas de copolimerización de n componentes en reactores "batch", "semi-batch" y en un conjunto de reactores CSTR conectados en serie. En este contexto se discute la problemática que se tendrá que afrontar a futuro para la implementación de este modelo. Es el espíritu de este nuevo reto tratar de mantener en este modelo extendido, aquellas características del modelo de homopolimerización "batch" que permitieron obtener resultados nuevos o diferentes con respecto a los reportados en la literatura. El modelo extendido planteado de esta manera requerirá de muchos datos, varios de ellos quizás no disponibles, así como también de un

gran esfuerzo computacional, por lo que muy probablemente será necesario hacer algunas simplificaciones para poder resolver el modelo. Sin embargo, es necesario establecer un punto de partida, que de manera general es el objetivo del presente capítulo.

8.1 Consideraciones del modelo extendido

Las consideraciones globales, adicionales a los modelos de homopolimerización de estireno y MMA son:

- Para efectos de propagación, terminación y transferencia de cadena, solo es relevante el tipo de unidad monomérica presente en el extremo de la cadena que se propaga. Esto es, se considera el modelo terminal (se desprecia cualquier efecto de la unidad penúltima).
- Se considera mezclado perfecto.

8.2 Balances de masa

Balances de Masa. El balance de masa para el componente i en el reactor de tanque agitado q es el siguiente:

$$\frac{dM_{q,i}}{dt} = \frac{d(M_{q,w}C_{q,i})}{dt} = M_{q,w} \frac{dC_{q,i}}{dt} + C_{q,i} \frac{dM_{q,w}}{dt} = E_{q,w}C_{Eq,i} - S_{q,w}C_{q,i} + r_{q,i}M_{q,w} \quad (8.1)$$

donde $M_{q,w}$ es la masa de agua en el reactor q ; $E_{q,w}$ y $S_{q,w}$ son el flujo másico de agua en las corrientes de entrada y salida del reactor; $C_{Eq,i}$ y $C_{q,i}$ son las relaciones peso (componente i)/agua en las corrientes de entrada y salida del reactor. El término r_i es la generación (o desaparición) del componente i por reacción química. Puesto que se considera mezclado perfecto la concentración del componente i en la corriente de salida es la misma que en el reactor.

De la ecuación 8.1 se obtiene que la variación de la concentración del componente i en el reactor q es

$$\frac{dC_{q,i}}{dt} = -\frac{C_{q,i}}{M_{q,w}} \left(\frac{dM_{q,w}}{dt} \right) + \frac{E_{q,w}C_{Eq,i}}{M_{q,w}} - \frac{S_{q,w}C_{q,i}}{M_{q,w}} + r_{q,i} \quad (8.2)$$

La variación de la masa de agua en el reactor q es:

$$\frac{dM_{q,w}}{dt} = E_{q,w} - S_{q,w} \quad (8.3)$$

Para operación continua $E_{q,w}, S_{q,w} > 0$ (figura 8.1a); en este caso y para un "tren" de reactores la corriente de salida del reactor q es la misma que la corriente de entrada del reactor $q+1$, es decir, $C_{q,i} = C_{Eq+1,i}$ y $S_{q,w} = E_{q+1,w}$. Para operación "semi-batch" $E_w > 0$ y $S_w = 0$ (figura 8.1b) y para operación "batch" $E_w, S_w = 0$ (figura 8.1c).

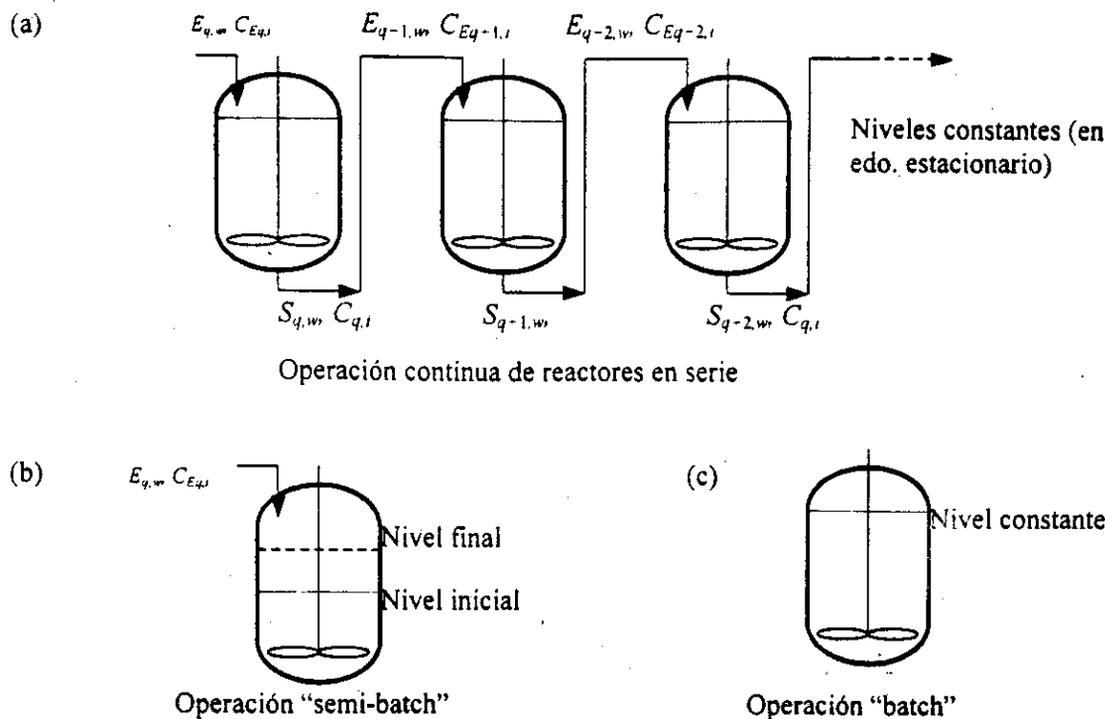


Figura 8.1. Representación esquemática de las diferentes formas de operación de reactores de tanque agitado.

8.3 Distribución de tamaño de partícula (DTP)

Al igual que en el modelamiento de homopolimerización, para tomar en cuenta los efectos de compartimentalización y la dependencia con el tamaño de los coeficientes cinéticos, en la evolución de la DTP, se utiliza una extensión de la ecuación de recurrencia de Smith y Ewart (SE), en la que además del número de radicales por partícula n , se introduce al volumen como variable discreta. Se considera a la DTP como un histograma constituido por NDTP barras de ancho Δv_i , tomando al volumen hinchado promedio de la barra i , como el tamaño representativo de esa población. La DTP en el reactor q esta entonces dada por

$$N_{q,i}(t) = \sum_{n=1}^{nmax} N_{q,i,n}(t) \quad (8.4)$$

donde $N_{q,i}(t)$ es el número de partículas de la barra i al tiempo t , $N_{q,i,n}(t)$ es el número de partículas de la barra i que contienen n radicales, al tiempo t , y $nmax$ es el número máximo de radicales por partícula. Otra modificación adicional que se hace a la ecuación de SE para calcular $N_{q,i}(t)$, consiste en incluir los términos de generación y desaparición en la población de la barra i , debido a los flujos de entrada y salida del reactor de tanque agitado dependiendo de si éste se opera de manera "batch", "semi-batch" o en forma continua. Esto es, se aplica la ec.(1) para un balance de partículas de tipo $N_{q,i,n}(t)$:

$$\frac{dN_{q,i,n}}{dt} = -\frac{N_{q,i,n}}{M_{q,w}} \left(\frac{dM_{q,w}}{dt} \right) + \frac{E_{q,w} N_{Eq,i,n}}{M_{q,w}} - \frac{S_{q,w} N_{q,i,n}}{M_{q,w}} + r_{Nq,i,n} \quad (8.5)$$

$$r_{Nq,i,n} = \underbrace{\frac{dN_{h,q}}{dt} + \frac{dN_{m,q}}{dt}} \quad (8.6)$$

Tasas de nucleación homogénea y micelar

$$+ \rho_{q,i,n-1} N_{q,i,n-1} + \kappa_{q,i} (n+1) N_{q,i,n+1} + K_{t,q,i} \frac{(n+1)}{v_i} N_{q,i,n+2} + \left(\frac{K_{q,i-1,n}}{\Delta v_i} \right) N_{q,i-1,n}$$

Generación por captura, desorción, terminación y cambio de volumen

$$- N_{q,i,n} \left(\rho_{q,i,n} + \kappa_{q,i} (n) + K_{t,q,i} \frac{n(n-1)}{v_i} + \left(\frac{K_{q,i,n}}{\Delta v_i} \right) \right)$$

Desaparición por captura, desorción, terminación y cambio de volumen

Los primeros dos términos del lado derecho de la ec.(8.6) corresponden a la formación de partículas por nucleación homogénea y micelar respectivamente. Estos términos no son cero solo para la primera barra de la DTP (el tamaño más pequeño de partícula). Los siguientes tres términos corresponden a la generación de $N_{q,i,n}$, por captura, desorción y terminación de radicales respectivamente; el sexto término corresponde a la generación de $N_{q,i,n}$, por incremento de volumen de las partículas de la barra $i-1$. Los cuatro términos que se encuentran entre corchetes y afectados por el signo menos, son los análogos a los anteriores pero se refieren a la desaparición de $N_{q,i,n}$. $E_{q,w}$ es el flujo másico de agua en la corriente de alimentación y $N_{Eq,i,n}$ es la concentración de partículas de tipo (i,n) en el flujo de entrada al reactor q (partículas/unidad de masa de agua). $S_{q,w}$ es el flujo másico de agua en la corriente de salida del reactor. Puesto que se considera mezclado perfecto, la concentración de partículas (y de cualquier componente) es la misma en la corriente de salida y en el reactor. Para un conjunto de reactores CSTR en serie la DTP del flujo de entrada a un determinado reactor es igual a la DTP del flujo de salida del reactor inmediato anterior.

ρ es el pseudo coeficiente de primer orden promedio de captura, κ y K_t son los coeficientes de desorción y terminación de radicales en una partícula de polímero.

La relación $K_{q,i,n}/\Delta v_i$, representa la fracción de la partículas en crecimiento de la población de la barra i , de ancho Δv_i , que sale de ésta por unidad de tiempo (Lichti et al., 1977). $K_{i,n}$ es la tasa de incremento de volumen de una partícula de tamaño i , que contiene n radicales, y esta definida

para intervalos I y II:
$$K_{q,i,n} = \left(\frac{K_{q,p}}{N_A} \right) \left(\frac{1 - \phi_{q,pp}}{\phi_{q,pp}} \right) \left(\frac{d_m}{d_p} \right) \quad (8.7a)$$

mientras que en intervalo III: $K_{i,n} = \left(\frac{K_{p,i} C_{Mp,i} n}{N_A} \right) \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_m} \right)$ (8.7b)

$K_{q,p}$ es el coeficiente promedio de la tasa de propagación, $\phi_{p,p}$ la fracción volumen de polímero en las partículas, d_m y d_p son las densidades promedio de monómero y polímero respectivamente, y N_A es el número de Avogadro. Para un tren de reactores CSTR cabe la posibilidad de que diferentes reactores estén operado bajo condiciones de intervalo I, II o III de manera simultánea, por lo que para algunos reactores aplicara la ec.8.7a mientras que para otros la ec. 8.7b.

Las tasas de nucleación homogénea y micelar en el reactor q están definidas respectivamente por

$$\frac{dN_{h,q}}{dt} = K_{p_{q,jcr-1}} [M_{w,q}] [IM_{q,jcr-1}^{\bullet}] \quad (8.8)$$

$$\frac{dN_{m,q}}{dt} = \rho_{m,q} m_q \quad (8.9)$$

donde $[M_{w,q}]$ es la concentración de monómero en la fase acuosa, $K_{p_{q,jcr-1}}$ es el coeficiente promedio de propagación de radicales de grado de polimerización = $jcr-1$, cuya concentración en la fase acuosa es $[IM_{q,jcr-1}^{\bullet}]$, y $\rho_{m,q}$ es el coeficiente de pseudo-primer orden de captura de radicales en micelas cuya concentración es m_q . En las ecuaciones 8.8 y 8.9 se utiliza el subíndice q porque los parámetros que determinan las tasa de nucleación homogénea y micelar pueden variar de reactor a reactor en un tren de CSTR's.

8.4 Concentración de radicales en la fase acuosa

Este cálculo es muy importante porque influye en la tasa de captura de radicales. Para modelar la cinética de la fase acuosa se hacen las siguientes consideraciones:

- Al igual que en los modelos de homopolimerización, se consideran dos tipos de radicales: monoméricos y derivados del iniciador. Los primeros son producidos por transferencia de cadena al monómero y los segundos por propagación de los radicales generados por la descomposición del iniciador.
- Al igual que en los modelos de homopolimerización, se desprecia la propagación de los radicales monoméricos en la fase acuosa. Esto implica que se desprecia la nucleación homogénea a partir de estos radicales.
- Los radicales iniciador si pueden propagarse en la fase acuosa. Cuando alcanzan un tamaño crítico se vuelven insolubles, conduciendo a nucleación homogénea.
- Se consideran tantas especies de radicales monoméricos como especies de monómero presentes. Es decir, para estas especies no se aplica la aproximación de pseudo-homopolimerización. Esta consideración es debido a la importancia de estos radicales en los procesos de desorción, captura en partículas y nucleación micelar. Estos radicales pueden tener reactividades muy diferentes, dependiendo de su naturaleza química, lo cual debe influir en los procesos antes mencionados.

- Con el fin de simplificar el tratamiento, para los radicales iniciador sí se hace la aproximación de pseudohomopolimerización. Esto es, la reactividad de estos radicales es un promedio de las reactividades de las especies involucradas.

Las ecuaciones de cambio de la concentración de radicales iniciador en la fase acuosa son:

$$\begin{aligned} \frac{d[I^{\bullet}]_q}{dt} = & -\frac{[I^{\bullet}]_q}{M_{q,w}} \left(\frac{dM_{q,w}}{dt} \right) + \frac{E_{q,w}[I^{\bullet}]_{E,q}}{M_{q,w}} - \frac{S_{q,w}[I^{\bullet}]_q}{M_{q,w}} + 2K_{d,q}[I_2]_q \\ & - \left(K_{p,q,l} \sum_{i=1}^{nmon} [M]_{w,q} + K_{tw,q}[R^{\bullet}]_q + \left(\sum_i^{NDTP} \sum_{n=0}^{nmax} K_{epi,q,i,n}^0 N_{q,i,n} \right) + K_{eml,q}^0 m_q \right) [I^{\bullet}]_q \end{aligned} \quad (8.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[IM_j^{\bullet}]_q}{dt} = & -\frac{[IM_j^{\bullet}]_q}{M_{q,w}} \left(\frac{dM_{q,w}}{dt} \right) + \frac{E_{q,w}[IM_{j-1}^{\bullet}]_{E,q}}{M_{q,w}} - \frac{S_{q,w}[IM_j^{\bullet}]_q}{M_{q,w}} + K_{p,q,j-1}[M_w]_q [IM_{j-1}^{\bullet}]_q \\ & - \left(K_{p,q,j}[M_w]_q + K_{tw,q}[R^{\bullet}]_q + \left(\sum_i^{NDTP} \sum_{n=0}^{nmax} K_{epi,q,i,n}^j N_{q,i,n} \right) + K_{eml,q}^j m_q \right) [IM_j^{\bullet}]_q \end{aligned} \quad (8.11)$$

La tasa de cambio de la concentración de radicales monoméricos de la especie k en la fase acuosa es:

$$\begin{aligned} \frac{d[M^{\bullet}]_{q,k}}{dt} = & -\frac{[M^{\bullet}]_{q,k}}{M_{q,w}} \left(\frac{dM_{q,w}}{dt} \right) + \frac{E_{q,w}[M^{\bullet}]_{E,q,k}}{M_{q,w}} - \frac{S_{q,w}[M^{\bullet}]_{q,k}}{M_{q,w}} + \sum_{i=1}^{NDTP} \kappa_{q,i,k} \sum_{n=1}^{nmax} n N_{q,i,n} \\ & - \left(K_{tw,q}[R^{\bullet}]_q [M^{\bullet}]_{q,k} + \left(\sum_i^{NDTP} \sum_{n=1}^{nmax} K_{eps,k,q,i,n} N_{q,i,n} \right) + K_{ems,k,q} \right) [M^{\bullet}]_{q,k} \end{aligned} \quad (8.12)$$

La concentración total de radicales en el reactor q en la fase acuosa es:

$$[R^{\bullet}]_q = \sum_{k=1}^{nmon} [M^{\bullet}]_{q,k} + [I^{\bullet}]_q + \sum_{j=1}^{jcr-1} [IM_j^{\bullet}]_q = \sum_{k=1}^{nmon} [M^{\bullet}]_{q,k} + \sum_{j=0}^{jcr-1} [IM_j^{\bullet}]_q \quad (8.13)$$

La concentración de las diferentes especies en la fase acuosa del reactor q se calcula empleando la aproximación a estado quasi-estacionario a las correspondientes ecuaciones de cambio:

$$[I^{\bullet}]_q = \frac{2K_d[I_2]_q + E_{q,w}[I^{\bullet}]_{E,q} M_{q,w}}{\frac{1}{M_{q,w}} \left(\frac{dM_{q,w}}{dt} \right) + \frac{S_{q,w}}{M_{q,w}} + K_{pi,q}[M_w]_q + K_{tw,q}[R^{\bullet}]_q + \left(\sum_i^{NDTP} \sum_{n=0}^{nmax} K_{epi,q,i,n}^0 N_{q,i,n} \right) + K_{emi,q}^0 m_q} \quad \dots(8.14)$$

$$[IM_j^{\bullet}]_q = \frac{K_{p,q,j-1}[M_w]_q [IM_{j-1}^{\bullet}]_q + E_{q,w}[IM_j^{\bullet}]_{E,q} M_{q,w}}{\frac{1}{M_{q,w}} \left(\frac{dM_{q,w}}{dt} \right) + \frac{S_{q,w}}{M_{q,w}} + K_{p,q,j}[M_w]_q + K_{tw,q}[R^{\bullet}]_q + \left(\sum_i^{NDTP} \sum_{n=0}^{nmax} K_{epi,q,i,n}^j N_{q,i,n} \right) + K_{emi,q}^j m_q} \quad \dots(8.15)$$

$$[M^{\bullet}]_{q,k} = \frac{\left(\sum_i^{NDTP} K_{q,i,k} \sum_{n=1}^{nmax} n N_{q,i,n} \right) + E_{q,w}[M^{\bullet}]_{E,q,k} M_{q,w}}{\frac{1}{M_{q,w}} \left(\frac{dM_{q,w}}{dt} \right) + \frac{S_{q,w}}{M_{q,w}} + K_{tw,q}[R^{\bullet}]_q + \left(\sum_i^{NDTP} \sum_{n=0}^{nmax} K_{eps,k,q,i,n} N_{q,i,n} \right) + K_{ems,k,q} m_q} \quad \dots(8.16)$$

En estas ecuaciones $K_{epi,q,i,n}^j$ y $K_{eps,q,i,n}$ son los coeficientes promedio de las tasas de entrada de radicales iniciador (subíndice I) y radicales monoméricos (subíndice s) respectivamente, en partículas de látex de tamaño i , que contienen n radicales. $K_{emi,q}^j$ y $K_{ems,q}$ son los coeficientes análogos para entrada en micelas.

8.5 Coeficientes promedio de las tasas de propagación K_p y transferencia de cadena K_{tr} en el interior de partículas

La tasa total de consumo de monómero dm/dt en una partícula de determinado tamaño es la suma de las tasas de consumo de cada uno de las especies monoméricas presente

$$-\frac{dm}{dt} = - \sum_j^{nmon} \frac{dm_j}{dt} = \left(\sum_j^{nmon} K_{pj} f_j \right) n C_{Mp} = K_p n C_{Mp} \quad (8.17)$$

donde C_{Mp} y f_j son la concentración total y fracción mol de cada uno de los monómeros j en la partícula en cuestión; n es el número de radicales en dicha partícula y $nmon$ el número de especies monoméricas presentes. K_{pj} es el coeficiente de propagación promedio con monómeros tipo j , y K_p es el coeficiente global de propagación promedio. Los coeficientes K_{pj} y K_p están dados por

$$K_{pj} = \sum_i^{nmon} K_{pij} F_i^* \quad (8.18)$$

$$K_p = \sum_j^{nmon} K_{pj} f_j = \sum_j^{nmon} f_j \sum_i^{nmon} K_{pij} F^*_i \quad (8.19)$$

Entonces la tasa total de consumo de monómeros es

$$-\frac{dm}{dt} = \left(\sum_j^{nmon} f_j \left(\sum_i^{nmon} K_{pij} F^*_i \right) \right) nC_{Mp} \quad (8.20)$$

donde K_{pij} es el coef. de la tasa de propagación entre un radical de tipo i y una mol de monómero de tipo j ; F^*_i y f_j son las fracciones mol de radicales con grupo terminal i y de monómero j . Análogamente, los coeficientes promedio de transferencia de cadena al monómero j y a cualquier tipo de monómero son, respectivamente

$$K_{trj} = \sum_i^{nmon} K_{trij} F^*_i \quad (8.21)$$

$$K_{tr} = \sum_j^{nmon} K_{trj} f_j = \sum_j^{nmon} f_j \sum_i^{nmon} K_{trij} F^*_i \quad (8.22)$$

La fracción de radicales F^*_i puede calcularse de la siguiente manera. Por ejemplo, para el caso de una ter-polimerización, las tasas de cambio de F^*_i son

$$\frac{dF^*_1}{dt} = 0 + K_{p2,1} F^*_2 f_1 + K_{p3,1} F^*_3 f_1 - 0 - K_{p1,2} F^*_1 f_2 - K_{p1,3} F^*_1 f_3 = 0$$

$$\frac{dF^*_2}{dt} = K_{p1,2} F^*_1 f_2 + 0 + K_{p3,2} F^*_3 f_2 - K_{p2,1} F^*_2 f_1 - 0 - K_{p2,3} F^*_2 f_3 = 0$$

$$\frac{dF^*_3}{dt} = K_{p1,3} F^*_1 f_3 + K_{p2,3} F^*_2 f_3 + 0 - K_{p3,1} F^*_3 f_1 - K_{p3,2} F^*_3 f_2 - 0 = 0$$

Estas expresiones constituyen un sistema de ecuaciones algebraicas lineales homogéneas. Rearreglando los términos se obtiene la siguiente matriz (expresada en forma genérica)

$$\left. \begin{array}{l} a_{1,1} F^*_1 + a_{1,2} F^*_2 + a_{1,3} F^*_3 + \dots + a_{1,nmon} F^*_{nmon} = 0 \\ a_{2,1} F^*_1 + a_{2,2} F^*_2 + a_{2,3} F^*_3 + \dots + a_{2,nmon} F^*_{nmon} = 0 \\ a_{3,1} F^*_1 + a_{3,2} F^*_2 + a_{3,3} F^*_3 + \dots + a_{3,nmon} F^*_{nmon} = 0 \\ \vdots \\ a_{nmon,1} F^*_1 + a_{nmon,2} F^*_2 + a_{nmon,3} F^*_3 + \dots + a_{nmon,nmon} F^*_{nmon} = 0 \end{array} \right\} \quad (8.23)$$

donde los coeficientes a se calculan de la siguiente forma:

si $i=k$, entonces $a_{k,i} = - \sum_{j=1, j \neq i}^{nmon} K_{pi,j} f_j$, si $i \neq k$, entonces $a_{k,i} = K_{pi,k} f_k$

la matriz puede resolverse por el método de Gauss-Jordan para obtener el vector de valores F^* .

8.6 Coeficiente promedio de la tasa de propagación de radicales monoméricos.

Se obtiene promediando los coeficientes individuales y pesando con la fracción mol de cada uno de los monómeros existentes en una partícula de determinado tamaño:

$$K_{p1,i} = \sum_{j=1}^{nmon} K_{p1,ij} f_j \quad (8.24)$$

Como una aproximación, los coeficientes de propagación cruzados ($i \neq j$), pueden estimarse a partir del coef. de propagación de homopolimerización ($i=j$) y de la correspondiente relación de reactividad $r_i = K_{pii}/K_{pij}$. (se considera que $K_{pii}/K_{pij} = K_{p1,ii}/K_{p1,ij}$). Por la dependencia de $K_{p1,i}$ con la composición de la mezcla de monómeros en las partículas, este coeficiente depende del tamaño de partícula.

8.7 Coeficiente promedio de la tasa de propagación como función del grado de polimerización

Para el modelamiento de la cinética en la fase acuosa y el proceso de captura, es necesario calcular este coeficiente como función del grado de polimerización m (superíndice) del oligómero. Para este fin se aplica la ec.(8.19) para cada valor de m (se considera que K_p es constante cuando $m \geq 5$):

$$K_{p,q,m} = \sum_j^{nmon} K_{p,q,m,j} f_{w,q,j} = \sum_j^{nmon} f_{w,q,j} \left(\sum_i^{nmon} K_{p,q,i,j}^m F_{w,q,i}^* \right) \quad (8.25)$$

$F_{w,i}^*$ es la fracción de cadenas en la fase acuosa que en su extremo activo poseen radical del monómero i . $F_{w,i}^*$ puede calcularse de manera análoga al cálculo de F^* , obteniéndose un sistema de ecuaciones, cuya matriz de coeficientes se calcula de la siguiente forma

$$\text{si } i=k, \text{ entonces } a_{k,i} = - \sum_{j=1}^{nmon} K_{p,i,j}^m f_j \quad , \text{ si } i \neq k, \text{ entonces } a_{k,i} = K_{p,i,k}^{m-1} f_k$$

Los coeficientes $K_{p,i,i}^m$, es decir, de las homopolimerizaciones, se consideran que decaen exponencialmente con el grado de polimerización (ec. 4.36). Como una aproximación los coeficientes cruzados $K_{p,i,j}^m$ como función del grado de polimerización puede calcularse empleando los correspondientes coeficientes de homopolimerización y las relaciones de reactividad de los radicales de cadena larga.

8.8 Coeficiente promedio de transferencia de cadena-desorción κ

La tasa total de desorción de radicales monoméricos de una partícula de tamaño i que contiene n macroradicales y que se encuentra en el reactor q , es la suma de las tasas de desorción de radicales monoméricos de cada una de las especies presentes:

$$\text{Tasa de desorción} = \kappa_{q,i} n = \sum_{j=1}^{n_{\text{mon}}} \kappa_{q,i,j} n \quad (8.26)$$

donde $\kappa_{q,i,j}$ es el coeficiente de la tasa de desorción de un radical monomérico tipo j , que se produjo por transferencia de cadena, y está dado por

$$\kappa_{q,i,j} = K_{tr,q,i,j} f_{q,i,j} C_{Mp} \left(\frac{K_{d,q,i,j}}{K_{d,q,i,j} + K_{p1,q,i,j} C_{Mp} + K_{ts,q,i} (n-1)/v} \right) \quad (8.27)$$

donde el término entre paréntesis representa la probabilidad de desorción del radical monomérico producido en la reacción de transferencia. $K_{d,q,i,j}$ es el coeficiente de desorción, que caracteriza al proceso de difusión del radical desde el centro de la partícula hasta el seno de la fase acuosa (el radical se forma en cualquier punto aleatorio en el interior de la partícula y tiene una trayectoria de difusión media igual a r_p). $K_{d,i}$ se puede estimar con la siguiente ecuación (Ugelstad y Hansen, 1976).

$$K_{d,i} = \frac{4\pi r_p D_{ef,i}}{v_i}; \quad D_{ef,i} = \frac{D_w D_{p,i}}{D_w + a D_{p,i}} \quad (8.28)$$

donde $D_{ef,i}$, $D_{p,i}$ y D_w son los coeficientes de difusión efectiva, en la partícula de látex y en la fase acuosa, respectivamente; a es la relación de concentraciones de equilibrio entre el agua y las partículas de látex.

8.9 Coeficientes promedio de captura de radicales

Se emplean las mismas expresiones que para homopolimerización, con la diferencia de que ahora los parámetros involucrados en estas ecuaciones son valores promedio. Dichas expresiones se obtuvieron a partir de las ecuaciones de difusión con reacción química (para facilitar la escritura, se omite el subíndice q que se refiere al número de reactor).

Para la captura de radicales monoméricos de la especie k :

$$K_{eps,i,n,k} = 4\pi r_p D_{ws} F_{ps,i,n,k} \quad (8.29)$$

$$\rho_{eps,i,n,k} = K_{eps,i,n,k} [M^\bullet]_k = 4\pi r_p D_{ws} F_{ps,i,n,k} [M^\bullet]_k \quad (8.31)$$

Para la captura de radicales iniciador de grado de polimerización j :

$$K_{epi,i,n}^j = 4\pi r_p D_{wl}^j F_{pl,i,n}^j \quad (8.30)$$

$$\rho_{pl,i,n}^j = K_{apl}^j [IM_j^\bullet] = 4\pi r_m D_{wl}^j F_{pl,i,n}^j [IM_j^\bullet] \quad (8.32)$$

Para calcular los valores de la tasa de captura de radicales por partícula, a sustituir en la ec.(8.6) empleamos:

$$\rho_{i,n} = \rho_{ps,i,n} + \rho_{pl,i,n} = \sum_{k=1}^{nmon} \rho_{ps,i,n,k} + \sum_{j=0}^{jcr-1} \rho_{pl,i,n}^j \quad (8.33)$$

Los factores de eficiencia de captura de radicales monoméricos de la especie k ($F_{ps,k}$) y radicales iniciador F_{pl}^j están definidos, respectivamente, como

$$F_{ps,i,n,k} = \frac{\alpha_k D_{ps} [X_{ps,i,n,k} \coth(X_{ps,i,n,k}) - 1]}{D_{ws} + \alpha_k D_{ps} [X_{ps,i,n,k} \coth(X_{ps,i,n,k}) - 1]} \quad (8.34)$$

$$F_{pl,i,n}^j = \frac{K'_{pj} C_{Mp} + K_{ti} n(n-1)/v_i}{(K'_{pj} C_{Mp} + K_{ti} n(n-1)/v_i + K'_{dpl,i})} \quad (8.35)$$

donde

$$X_{ps,i,n,k} = r_i \sqrt{(K_{pl,i,k} C_{Mp} + K_{ti} n/v_i) / D_{ps}} \quad (8.36)$$

D_{ps} y D_{pl}^j son la difusividades dentro de las partículas, de los radicales M^\bullet y de los radicales IM_j^\bullet respectivamente. K_{pl} , K_{ti} , y C_{Mp} son la constante de propagación de los radicales M^\bullet , la constante de terminación bimolecular en partículas de tamaño i , y la concentración de todos los monómeros en el interior de las partículas, respectivamente. α_k es la constante de distribución de equilibrio entre las fases orgánica y acuosa para al especie k de radicales monoméricos.

El coeficiente promedio de la tasa de terminación K_{ti} puede obtenerse a partir del promedio geométrico de los coeficientes de terminación de los homopolímeros (Richards et al., 1989).

En este trabajo se considera que la captura de un radical es irreversible, cuando éste se propaga en el interior de una partícula y alcanza un grado de polimerización crítico jcr , que para el caso de los radicales iniciador lo consideramos igual a jcr y para los radicales monoméricos es razonable suponerlo igual a 2 (Casey et al., 1994) ya que a este tamaño es prácticamente nula la probabilidad de que se desorba.

En la ec. 8.35, K'_{pj} es el coeficiente efectivo de la tasa de propagación en la que un radical iniciador de grado de polimerización j crece hasta jcr (tamaño crítico para entrada verdadera), y que definimos como:

$$K'_{pj} = \left(\sum_{l=j}^{ycr-1} \left(\frac{1}{K_{p,l}} \right) \right)^{-1} \quad (8.37)$$

X_p es el módulo de Thiele para partículas, que en este caso y para un radio determinado, nos dice que tan rápido son las reacciones de propagación y terminación de radicales con respecto a la difusión de estos en la fase orgánica.

W' es el análogo al factor de estabilidad de Fuchs. Este parámetro involucra los efectos de atracción por fuerzas de Van der Waals y de repulsión electrostática, y está definido por:

$$W' = r \int_0^{\infty} \frac{e^{(\phi_{atr.} + \phi_{rep.})}}{R^2} dR \quad (8.38)$$

La energía potencial atractiva $\phi_{atr.}$, entre una partícula de polímero de radio r y un radical de radio r_j (j = grado de polimerización) en función de la distancia de separación centro a centro R , se calcula con la ecuación de Hamaker. La energía potencial repulsiva $\phi_{rep.}$ en la capa difusa se calcula a partir de la ecuación de Gouy-Chapman. La constante de Hamaker (A) es específica para cada material, por lo que su valor depende de la composición de las partículas y de los radicales entrantes. La evaluación de A es un problema a resolver a futuro.

8.10. Concentración de monómeros en las diferentes fases

Este cálculo se realizará resolviendo de manera simultánea las ecuaciones de equilibrio termodinámico y de balance de masa para el sistema.

Las condiciones de equilibrio pueden ser expresadas como:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_i^g = \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_i^w \quad (8.39)$$

$$\left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_i^p = \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_i^w \quad (8.40)$$

$$\left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_i^v = \left(\frac{\Delta G}{RT} \right)_i^w \quad (8.41)$$

donde ΔG es el cambio en la energía libre de Gibbs, R la constante de los gases, y T la temperatura. Los superíndices w , g , p y v se refieren a la fase acuosa, gotas, partículas de látex y fase vapor respectivamente. El subíndice i se refiere al componente.

La energía libre molar parcial de un componente i en la fase q está dado por la teoría de Flory-Huggins (Flory, 1953) de soluciones poliméricas, con la adición de un término de energía interfacial para fases esféricas (Morton et al., 1954). Ugelstad et al. (1983) modificaron esta teoría dando lugar a la siguiente ecuación para un sistema multicomponente (fases condensadas):

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_i^q = \ln \phi_{q,i} + \sum_{j=1, j \neq i}^n (1 - m_{ij}) \phi_{q,j} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \chi_{ij} \phi_{q,j}^2 + \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \sum_{k=j+1, k \neq i}^n \phi_{q,j} \phi_{q,k} (\chi_{ij} + \chi_{ik} + \chi_{jk} m_{ij}) + \frac{2\gamma \bar{V}_i}{rRT} \quad (8.42)$$

donde $\phi_{i,q}$ es la fracción volumen del componente i en la fase q , m_{ij} es la relación de volúmenes molares entre i y j , χ_{ij} es el parámetro de interacción de Flory-Huggins, y la tensión interfacial, \bar{V}_i el volumen molar del componente i , y r el radio de la fase. Cuando no existe fase monómero pura presente, es decir, cuando no hay gotas de monómero (intervalo III), en el vapor en equilibrio con el látex, la presión de vapor del monómero i es menor que la presión de vapor del monómero puro. Entonces, considerando gas ideal, se tiene que para la fase vapor

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_i^v = \ln \left(\frac{P_i}{P_i^0}\right) = \ln \left(\frac{f_{wi} P_i^0}{P_i^0}\right) = \ln f_{wi} \quad (8.43)$$

donde f_{wi} es la fracción mol del componente i en la fase acuosa; P_i es la presión parcial del componente i en la mezcla de vapores y P_i^0 es la presión de vapor del componente i puro. La presión total en la fase gaseosa es la suma de las presiones parciales P_i :

$$P = \sum_i P_i = \sum_i f_{wi} P_i^0 \quad (8.44)$$

8.11. Otros cálculos

Tamaño crítico para nucleación homogénea "jcr". Se obtiene un tamaño crítico promedio a partir de los tamaños críticos jcr_i que corresponden a las homopolimerizaciones y a la composición de los oligómeros (F_{wi}^*) en la fase acuosa:

$$jcr = \sum_{i=1}^{nmon} (jcr_i) F_{wi}^* \quad (8.45)$$

Energía libre de absorción de oligómeros (ΔG_a). Depende del grado de polimerización del oligómero y se calcula sumando la contribución de cada unidad repetitiva en la ΔG_a :

$$\Delta G_a = \Delta G_{a,SO_4^{(-)}} + \sum_{i=1}^{nmon} (\Delta G_{a,i}) F_{wi}^* \quad (8.46)$$

El primer término del lado derecho es la contribución en ΔG_a del grupo polar proveniente del iniciador (SO_4) y la sumatoria es la contribución de la parte hidrofóbica.

ΔG_{ai} puede estimarse a partir de la solubilidad del monómero i en agua de la siguiente forma (Maxwell et al., 1991): $\Delta G_{ai} = RT \ln[M_i]_{ac.sat.}$

Tensión interfacial γ . En los trabajos reportados en literatura este parámetro se considera como constante. Sin embargo los resultados obtenidos del modelamiento de la polimerización en emulsión de estireno indican que la evolución de γ repercute de manera significativa en la evolución de la tasa de polimerización. Esto es debido a la interdependencia de la concentración de monómero en las partículas C_{Mp} con γ y el radio de las partículas r_p , que para el caso de copolimerización repercute en la composición del polímero.

Como una aproximación, se emplea la siguiente expresión para calcular la tensión interfacial en ausencia de tensoactivo γ_0 :

$$\gamma_0 = \sum_i^{nmon} \frac{\gamma_{0i}(f_i m + F_i M)}{m + M} \quad (8.47)$$

donde f_i y F_i son las fracciones mol (composición acumulada) de monómero i en las, llamémosle "fase" monómero y "fase" polímero respectivamente; m y M son los moles totales de monómeros en la "fase" monómero y los que se encuentran formando el polímero, respectivamente.

Para obtener el efecto de la concentración libre de tensoactivo se puede emplear la ecuación de Szyszkowski. Los parámetros de esta ecuación son específicos para cada sistema, pero debido a la falta de información, se pueden emplear los reportados para el sistema estireno-agua-SDS, excepto γ_0 que se calcula con la ecuación anterior.

Difusividad en agua de los oligómeros. No se espera una variación fuerte en los coeficientes de difusión en agua de monómeros típicos (Gilbert, 1995). Para obtener la dependencia de D_w con el grado de polimerización de los oligómeros se puede emplear la ec. de Wilke.

$$D_{wi} = \frac{D_{w1}}{i^{0.6}} \quad (8.48)$$

donde D_{w1} es el coeficiente de difusión promedio de los monómeros presentes. A falta de información se toma D_{w1} como el coeficiente de difusión del estireno en agua.

Densidad del n-polímero. Se estima mediante el cálculo de la densidad promedio d_p , pesada con la fracción peso F_i de cada monómero en la cadena:

$$d_p = \sum_i^{nmon} d_{pi} F_i \quad (8.49)$$

donde d_{pi} es la densidad del homopolímero i , e $nmon$ es el número de especies monoméricas presentes. La densidad del n-polímero es una función del tamaño de partícula, ya que de acuerdo a la ecuación de Morton, F_i depende del radio de la partícula. Se espera que, para un determinado tamaño de partícula, d_p sea constante durante la etapa de nucleación (la tensión interfacial es constante) y que cambie durante los intervalos II Y III.

**CONCLUSIONES
GENERALES Y PERSPECTIVAS**

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

Al final de los capítulos que forman esta tesis se han mostrado algunas conclusiones. A continuación se hace un sumario de dichas conclusiones haciendo énfasis en las contribuciones y en las diferencias con respecto a otros trabajos. Posteriormente se dan las conclusiones globales de esta tesis así como sus perspectivas.

- Se ha propuesto un modelo de la cinética de la polimerización en emulsión de estireno, el cual es una modificación y adaptación de trabajos previos reportados en la literatura, dando como resultado un modelo con mayor capacidad de predicción.
- Las predicciones del modelo son congruentes con datos experimentales de la evolución de la conversión de monómero (estireno) a diferentes concentraciones iniciales de tensoactivo, iniciador y de monómero. También, el modelo predice semi-cuantitativamente información detallada de la tasa de polimerización obtenida por calorimetría, lo cual sugiere la validez del modelo. Cabe destacar que hasta el momento no existen en la literatura trabajos que discutan y predigan dicha información calorimétrica.
- El modelo predice que la nucleación micelar domina sobre la nucleación homogénea tanto para la polimerización en emulsión de estireno como de MMA, siendo la nucleación micelar varios órdenes de magnitud mayor que la homogénea.
- Los resultados obtenidos en este trabajo fueron obtenidos sin considerar coagulación. Por lo tanto, estos resultados sugieren que si se efectúa la nucleación coagulativa, esta no ocurre de manera significativa como propone uno de los grupos líderes en este campo.
- En contraste con otros trabajos que desprecian *a priori* la nucleación micelar por radicales monoméricos, en este estudio se obtuvo que dichos radicales tienen una importante contribución en la tasa de formación de partículas.
- A diferencia de lo que se considera en otros trabajos, el modelo predice que los radicales derivados del iniciador de grado de polimerización uno, tienen una contribución significativa en la tasa de captura en partículas. La concentración en la fase acuosa de estos radicales es la más alta, por lo que la cinética compensa las restricciones termodinámicas en el proceso de captura.
- Debido al incremento del número promedio de radicales por partícula, es teóricamente factible que la tasa de polimerización se incremente durante el intervalo II aún cuando N permanezca constante. Este comportamiento de N es congruente con los resultados experimentales de Harada et al. (1972) y aunque es opuesto a los resultados de Varela de la Rosa et al. (1996), se propone una explicación del porque son dudosas las mediciones y conclusiones de estos últimos.

- El modelo predice una distribución de tamaño de partícula (DTP) bimodal para la polimerización en emulsión de estireno, cuyo pico de partículas pequeñas (si existe) no es observado debido a limitaciones experimentales.
- Los resultados del modelo indican que la forma bimodal de las DTP's finales reportadas por Gerrens para la polimerización en emulsión de MMA podría existir desde el intervalo I, y no exclusivamente en el intervalo III, como lo proponen Gerrens (1964) y Min y Ray (1978). Esto sugiere que la DTP que predice el modelo para la polimerización en emulsión de estireno podría ser real.
- Los resultados experimentales de tasa de polimerización (TP) reportados en literatura indican que la descripción clásica de los intervalos I, II y III en términos de este parámetro no tiene un carácter general y por lo tanto no puede utilizarse como criterio único para delimitar dichos intervalos. Cabe destacar que el modelo tiene la capacidad de explicar los diferentes comportamientos observados de la TP.
- Cuanto menor es el tamaño de partícula, el incremento de la TP debido al efecto de autoaceleración es menos pronunciado e inclusive la TP puede disminuir.
- Se propone una metodología para calcular la distribución de pesos moleculares (DPM) acumulada para sistemas 0-1 partir de distribuciones instantáneas y tomando en cuenta la distribución de tamaño de partícula (DTP). Esto permite obtener resultados cualitativamente más congruentes con resultados experimentales particularmente a bajos pesos moleculares.
- Del comportamiento cualitativo de los resultados del modelo y de los datos experimentales disponibles se infiere que la DTP podría tener un efecto importante en la evolución de la DPM, cuando en la literatura se considera lo opuesto.

Durante décadas ha habido un gran esfuerzo por incrementar el grado de comprensión del mecanismo y la cinética de la polimerización en emulsión; sin embargo, a pesar de esto algunos aspectos continúan debatiéndose. Inclusive, algunas cuestiones que se consideraban de aceptación general, como la forma de la curva tasa de polimerización (TP) vs. tiempo, se han abierto de nuevo a discusión con el mejoramiento de técnicas experimentales para monitorear la reacción. La calorimetría por ejemplo, ha permitido obtener mediciones instantáneas y más sensibles de la TP (y por lo tanto más difíciles de predecir) que la que se obtiene por técnicas tradicionales (gravimetría y dilatometría), dando lugar a resultados que difieren de la concepción "clásica" de la cinética de polimerización en emulsión. Otro aspecto controversial lo constituye la evolución del número de partículas (N) en el intervalo II. Existen resultados experimentales que tanto confirman el comportamiento "clásico" (constante) de N , como lo contradicen (N aumenta). La cuestión que quizás ha sido más debatida es la validez del mecanismo "clásico" de formación de partículas: la nucleación micelar. Sin embargo, actualmente parece haber aceptación general de que el mecanismo de nucleación dominante es el micelar; el debate se ha enfocado ahora a elucidar si las partículas recién formadas coalescen o no.

Los resultados obtenidos con el modelo propuesto en esta tesis son congruentes con la concepción clásica en lo que respecta a la evolución N y al mecanismo de nucleación. Así mismo,

dichos resultados también son congruentes con los resultados calorimétricos (no clásicos) de TP. De hecho hasta ahora no se han reportado en literatura resultados de modelos que muestren dicha congruencia. En base a estos resultados se plantean propuestas para explicar el porque ocurren (o no ocurren, según sea el caso) de la manera clásica los diferentes procesos involucrados en la polimerización en emulsión (al final de algunos capítulos de se dan las conclusiones particulares al respectivo tema).

Un aspecto clave para obtener estos resultados, fue el combinar y/o modificar las principales teorías y modelos de dichos procesos, de tal manera que se superaron (al menos en cierto grado) algunas de sus limitaciones, dando lugar a varios resultados que no son predichos por tales modelos de manera independiente.

Uno de estos resultados es la distribución de tamaño de partícula (DTP) bimodal que predice el modelo, cuyo pico de partículas pequeñas (radio < 10 nm) no ha sido observado (si es que existe) debido a limitaciones experimentales. Las partículas nacen con un radio de ~2 nm, pero solo son observables cuando han crecido hasta que su radio es de ~10 nm. Sea real o no esta bimodal, queda claro que debido a estas limitaciones las mediciones de DTP, con las cuales se calcula N , podrían diferir significativamente de la realidad. Esto tiene implicaciones muy importantes porque hace cuestionables las inferencias mecanísticas y cinéticas que se han formulado hasta ahora a partir de la evolución de la DTP y de N .

Existe entonces la necesidad de desarrollar técnicas experimentales que permitan obtener mediciones más confiables de DTP y de N . Mientras exista esta incertidumbre se requiere de evidencias adicionales que confirmen determinada hipótesis, por ejemplo número y distribución de pesos moleculares y tasa de polimerización, para lo cual se requiere mayor trabajo tanto teórico como experimental.

Es evidente que el comportamiento "clásico" de la TP mostrado en los libros de texto de polímeros es solo una forma de evolución de todo el espectro de posibilidades. Queda demostrado que dicho comportamiento no es de tipo general en la polimerización en emulsión y por lo tanto ya no es confiable como criterio único para determinar los límites de las diferentes etapas de la reacción.

La meta final de los esfuerzos de modelamiento es la *predicción* (Sudol et al., 1992). Esto es, especificar condiciones iniciales y obtener del modelo la evolución de la propiedades de interés; o mejor aún, especificar el punto final y obtener los medios óptimos para alcanzarlo. Este trabajo constituye un propuesta de punto de partida para tratar de alcanzar esta meta en el que se vislumbran dos líneas de trabajo que es necesario efectuar de manera paralela. Una línea consiste en extender la aplicación del modelo de homopolimerización "batch" a copolimerización en otro tipo de reactores, como se plantea en el capítulo 8. De esta manera se tendrá capacidad de afrontar problemas industriales. En esta tarea el escalamiento de la reacción de nivel laboratorio a nivel industrial jugara un papel muy importante. La otra línea consiste en realizar investigación básica que permita mejorar nuestra comprensión de los aspectos fundamentales de la polimerización en emulsión e ir incorporando esta información en el modelo, dando lugar a un proceso de mejora continua. Algunos de estos aspectos fundamentales que requieren mayor estudio tanto teórico como experimental son:

- La influencia de las especies presentes en el medio de reacción en la cinética de descomposición del iniciador.
- La dependencia del coeficiente de captura con el tamaño de las partículas.

- La dependencia del coeficiente de propagación con el grado de polimerización de oligómeros. De particular importancia es el valor de K_p para radicales monoméricos (K_{p1}).
 - El valor de K_t intrapartícula para radicales iniciador.
 - El efecto de la DTP y coagulación de partículas en la DPM.
 - El efecto de la transición de sistema 0-1 a "pseudo-masa" en la DPM.
 - Efecto del tipo y concentración de tensoactivo, de la temperatura y composición de las fases en la tensión interfacial.
- Etc.

APÉNDICES

APÉNDICE A. ECUACIÓN DE VARIACIÓN DEL VOLUMEN DE PARTÍCULA

La tasa de cambio de volumen de una partícula (dv/dt), se evalúa de la siguiente forma:

$$\frac{dv}{dt} = \left(\frac{dv}{dt} \right) \left(\frac{dP_{pol}}{dP_{pol}} \right) = \left(\frac{dP_{pol}}{dt} \right) \left(\frac{dv}{dP_{pol}} \right) \quad (A.1)$$

donde P_{pol} es el peso en gramos de polímero contenido en una partícula y dP_{pol}/dt es entonces la tasa de producción de polímero en una partícula, que es igual (pero con signo opuesto) a la tasa de consumo de monómero dP_{mon}/dt , donde P_{mon} es el peso de monómero consumido en dicha partícula, es decir,

$$\frac{dP_{pol}}{dt} = - \frac{dP_{mon}}{dt} = K_p C_{Mp} \left(\frac{n P M_{mon}}{N_A} \right) \quad (A.2)$$

donde K_p es la constante de propagación (en $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{seg}$), C_{Mp} la concentración de monómero en el interior de las partículas (en moles/cm^3), PM_{mon} el peso molecular del monómero, n el número radicales en el interior de la partícula y N_A el número de Avogadro. Es conveniente expresar C_{Mp} en función de la fracción volumen de polímero en las partículas ϕ_{pol} :

$$C_{Mp} = \frac{\text{moles de monómero}}{\text{volumen de partícula}} = \frac{v_{mon} d_{mon}}{v PM_{mon}} = \frac{\phi_{mon} d_{mon}}{PM_{mon}}; \quad C_{Mp} = \frac{(1 - \phi_{pol}) d_{mon}}{PM_{mon}} \quad (A.3)$$

donde ϕ_{mon} es la fracción volumen de monómero ($\phi_{mon} = 1 - \phi_{pol}$) y d_{mon} la densidad del monómero. Insertando (A.3) en (A.2):

$$\frac{dP_{pol}}{dt} = K_p (1 - \phi_{pol}) d_{mon} \left(\frac{n}{N_A} \right) \quad (A.4)$$

En la ecuación (A.1), dv/dP_{pol} representa el cambio en el volumen de una partícula asociado a la producción de polímero y, para el caso de intervalo II, a la inherente absorción de monómero. En este caso, el sistema tiende a restablecer la C_{Mp} de equilibrio. En el intervalo III esto no es posible ya que no existen gotas de monómero que restituyan el monómero consumido en la polimerización. Puesto que la densidad del polímero es mayor que la del monómero, la partículas se contraen en intervalo III. A continuación deducimos la ecuación para calcular dv/dP_{pol} en el intervalo II.

El volumen que ocupa el polímero v_{pol} en una partícula es igual producto del volumen de la partícula v por la fracción volumen de polímero ϕ_{pol} , esto es, $v_{pol} = v \phi_{pol}$, de donde se obtiene que $v = v_{pol} / \phi_{pol}$. Por otra parte, el valor de v_{pol} puede estimarse a partir del peso de polímero contenido en la partícula y de su densidad d_{pol} , mediante la expresión $v_{pol} = P_{pol} / d_{pol}$. Con estas relaciones se obtiene la siguiente expresión para v :

$$v = \frac{v_{pol}}{\phi_{pol}} = \frac{P_{pol}}{d_{pol}\phi_{pol}}$$

Derivando esta ecuación con respecto a P_{pol} se obtiene que

$$\frac{dv}{dP_{pol}} = \frac{1}{d_{pol}\phi_{pol}} \quad (A.5)$$

Sustituyendo ecs (A.4) y (A.5) en (A.1)

$$\frac{dv}{dt} = \frac{K_p(1-\phi_{pol})}{\phi_{pol}} \left(\frac{n}{N_A} \right) \frac{d_{mon}}{d_{pol}} \quad (A.6 \text{ ó } 3a)$$

En la figura A.1, se muestra el efecto de la fracción volumen de polímero en la tasa de crecimiento de una partícula, calculada con la ecuación (A.6) para $n=0.5$ y $n=1$ y concentraciones de monómero típicas del intervalo I. De esta figura se concluye (Herrera-Ordóñez, 1996) que no es válido considerar que la tasa de crecimiento de una partícula es constante durante la etapa de nucleación (como lo hacen Smith y Ewart). Así mismo, ayuda a entender porque pueden formarse distribuciones de tamaño de partícula bimodales (existen grandes diferencias en las tasas de crecimiento, especialmente entre partículas con diferente n).

Ahora deducimos la ecuación para calcular dv/dP_{pol} en el intervalo III. Considerando volúmenes aditivos, v puede calcularse de la siguiente forma:

$$v = v_{pol} + v_{mon} = \frac{P_{pol}}{d_{pol}} + \frac{P_{mon}}{d_{mon}} = \frac{P_{pol}}{d_{pol}} + \frac{P_{Tot} - P_{pol}}{d_{mon}} \quad (A.7)$$

Derivando A.7 con respecto a P_{pol} se obtiene

$$\frac{dv}{dP_{pol}} = \frac{1}{d_{pol}} \left(\frac{dP_{pol}}{dP_{pol}} \right) + \frac{1}{d_{mon}} \left(\frac{d(P_{Tot} - P_{pol})}{dP_{pol}} \right) = \frac{1}{d_{pol}} - \frac{1}{d_{mon}} \quad (A.8)$$

donde P_{Tot} es el peso total de una partícula (polímero+monómero), el cual es constante en intervalo III (recordar que en este caso no existe restitución del monómero polimerizado). Sustituyendo las ecuaciones (A.4) y (A.8) en (A.1).

$$\frac{dv}{dt} = K_p(1-\phi_{pol})d_{mon} \left(\frac{n}{N_A} \right) \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_m} \right) = K_p C_{Mp} \left(\frac{nPM_{mon}}{N_A} \right) \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_m} \right) \quad (A.6 \text{ ó } 3b)$$

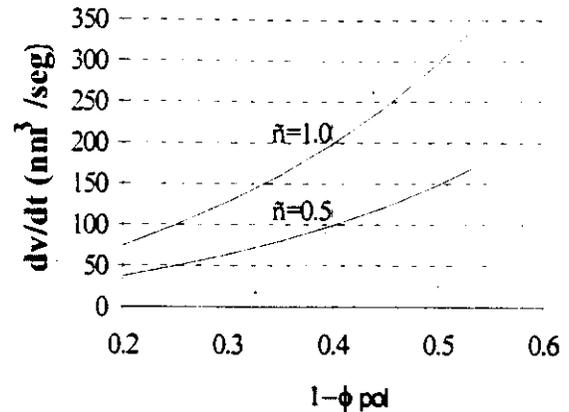


Figura A.1. Efecto de la fracción volumen de polímero ϕ_{pol} en la tasa de crecimiento de una partícula (ec.4.26). la fracción volumen de monómero ϕ_{mon} es igual a $1-\phi_{pol}$ (Herrera-Ordóñez, 1996).

APÉNDICE B. COEFICIENTE DE ENTRADA O CAPTURA DE RADICALES MONOMÉRICOS

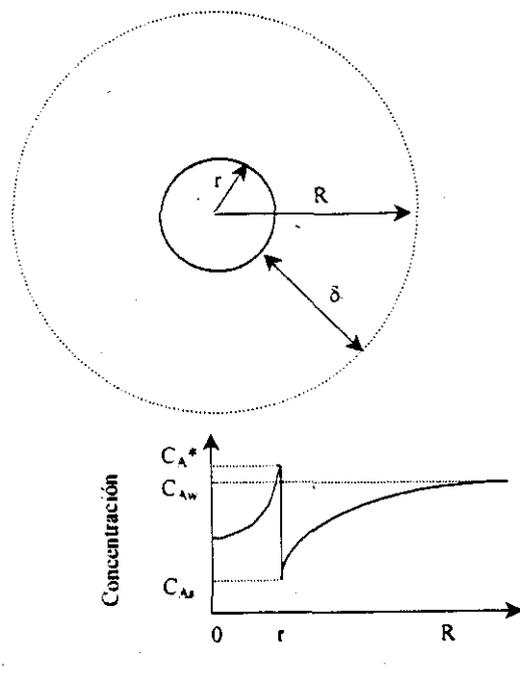


Figura B.1. Condiciones geométricas y de concentración alrededor de una partícula esférica (Hansen y Ugelstad, 1982).

B.1. Efectos extrapartícula

El proceso de entrada de radicales en las partículas de polímero y en las micelas es equivalente a la difusión de un componente A hacia una partícula esférica, en un medio estacionario (Hansen y Ugelstad, 1982). De la primera ley de Fick, el flujo molar evaluado en la superficie de la esfera es (Bird et al., 1982):

$$J = -4\pi r^2 D_w \left(\frac{dC_A}{dR} \right)_{R=r} \quad (\text{B.1})$$

donde D_w es la difusividad de A en el agua, C_A es la concentración molar de A , y r es el radio de la partícula esférica.

Para obtener dC_A/dR se puede emplear la segunda ley de Fick (Bird et al., 1982):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A$$

que en estado estacionario y empleando coordenadas esféricas conduce a

$$\frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) = 0$$

de donde se deduce que

$$R^2 \frac{dC_A}{dR} = \text{constante} = c_1 \quad (\text{B.2})$$

Suponiendo que la partícula está envuelta por una película estancada de espesor δ (ver figura B.1), la ecuación (B.2) puede integrarse entre límites de la manera siguiente:

$$\int_{C_{As}}^{C_{Aw}} dC_A = c_1 \int_r^{r+\delta} \frac{dR}{R^2}; \quad \text{de donde} \quad (C_{Aw} - C_{As}) = c_1 \left(-\frac{1}{r+\delta} + \frac{1}{r} \right) = c_1 \left(\frac{\delta}{r(r+\delta)} \right)$$

$$\text{despejando } c_1: \quad c_1 = (C_{Aw} - C_{As}) \left(\frac{r(r+\delta)}{\delta} \right) \quad (\text{B.3})$$

donde C_{Aw} es la concentración molar de la especie A en el seno de la fase acuosa (en el "bulk") y C_{As} es su concentración en la superficie. Sustituyendo (B.3) en (B.2) se obtiene que

$$\frac{dC_A}{dR} = \frac{(C_{Aw} - C_{As})}{R^2} \left(\frac{r(r + \delta)}{\delta} \right)$$

Evaluando dC_A/dR , en $R=r$:

$$\left(\frac{dC_A}{dR} \right)_{R=r} = \frac{(C_{Aw} - C_{As})}{r^2} \left(\frac{r(r + \delta)}{\delta} \right) \quad (B.4)$$

Sustituyendo (B.4) en (B.1):

$$J = -4\pi r D_w (C_{Aw} - C_{As}) \left(\frac{r(r + \delta)}{\delta} \right) \quad (B.5a)$$

El espesor de la película δ se cree que es aproximadamente de 10 μm (Hansen y Ugelstad, 1982), por lo que se puede considerar que $\delta \gg r$ (Hansen y Ugelstad, 1982). Con esta simplificación la ecuación B.5a queda

$$J = -4\pi r D_w (C_{Aw} - C_{As}) \quad (B.5b)$$

Si adicionalmente se considera que $C_{Aw} \gg C_{As}$, la ecuación (B.5b) se reduce a

$$J = -4\pi r D_w C_{Aw} \quad (B.6a)$$

Esta ecuación corresponde a la Ecuación de Smoluchowski para el caso en el que el tamaño de una de las especies involucradas es despreciable con respecto a la otra. Cuando las especies involucradas tienen el mismo tamaño dicha ecuación es (Hiemenz, 1986)

$$J = -8\pi r D_w C_{Aw} \quad (B.6b)$$

Esta ecuación da el número de partículas que se mueven hacia una partícula fija por unidad de tiempo. Si eliminamos la restricción de que la partícula "objetivo" esta fija, es necesario utilizar el coeficiente de difusión relativo de las dos el cual es simplemente $2D$ cuando las partículas son del mismo tamaño (Hiemenz, 1986).

B.2. Efectos intrapartícula

Consideremos ahora la difusión con reacción química de la especie "A" de la interfase de la esfera (del lado de adentro) al interior de la misma (ver figura B.1). Para este caso, la segunda Ley de Fick en estado estacionario queda

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_p \nabla^2 C_A + Q_A = 0 \quad (\text{B.7})$$

donde Q_A es la tasa de reacción de A. Empleando coordenadas esféricas y para una cinética de primer orden

$$D_p \left(\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) \right) - KC_A = 0 \quad (\text{B.8})$$

Adimensionalizando C_A como: $\theta = C_A/C_A^*$, entonces $C_A = C_A^* \theta$ y $dC_A = C_A^* d\theta$. Sustituyendo en B.8 se obtiene:

$$D_p \left(\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{d\theta}{dR} \right) \right) - K\theta = 0 \quad (\text{B.9})$$

Ahora hacemos el cambio de variable $\psi(R,t) = R\theta(R,t)$. Si de esta relación derivamos ψ con respecto a R , y del resultado despejamos $d\theta/dR$ se obtiene que

$$\frac{d\theta}{dR} = \left(\frac{d\psi}{dR} - \frac{\psi}{R} \right) \frac{1}{R}$$

Sustituyendo en B.9 y simplificando da

$$D_p \frac{d^2\psi}{dR^2} - K\psi = 0 \quad (\text{B.10})$$

B.10 es una ecuación de la forma $am^2 + bm + c = 0$, cuya solución es $y = A \exp(m_1 x) + B \exp(m_2 x)$.

La ecuación característica de B.10 es

$$D_p m^2 - K = 0; \quad \text{donde } m = \pm \sqrt{K D_p}$$

La solución de B.10 es entonces

$$\psi = A \exp\left(R \sqrt{K D_p}\right) + B \exp\left(-R \sqrt{K D_p}\right)$$

pero $\psi = \theta R$, por lo tanto

$$\theta = \frac{A}{R} \exp\left(R \sqrt{K D_p}\right) + \frac{B}{R} \exp\left(-R \sqrt{K D_p}\right) \quad (\text{B.11})$$

Las condiciones a la frontera son:

- i) Para $R = 0$, $d\theta/dR = 0$ (condición de simetría)
- ii) Para $R = r$, $\theta = 1$

Derivando la ecuación B.11 e igualando a cero (condición i) se obtiene que $A = -B$. Con este resultado dicha ecuación puede re-escribirse como

$$\theta = \frac{A}{R} \left(\exp\left(R \sqrt{K D_p}\right) - \exp\left(-R \sqrt{K D_p}\right) \right) \quad (\text{B.12})$$

Aplicando la condición (ii) a la ecuación B.12 se obtiene que

$$A = \frac{r}{\exp\left(r \sqrt{K D_p}\right) - \exp\left(-r \sqrt{K D_p}\right)}$$

Sustituyendo este resultado en B.12

$$\theta = \frac{C_A}{C_A^*} = \frac{r \left(\exp\left(R \sqrt{K D_p}\right) - \exp\left(-R \sqrt{K D_p}\right) \right)}{R \left(\exp\left(r \sqrt{K D_p}\right) - \exp\left(-r \sqrt{K D_p}\right) \right)} = \frac{r \operatorname{senh}\left(R \sqrt{K D_p}\right)}{R \operatorname{senh}\left(r \sqrt{K D_p}\right)} \quad (\text{B.13})$$

La ecuación B.13 nos da el perfil de concentración intrapartícula el cual se muestra gráficamente en la figura B.2 para diferentes valores del módulo de Thiele $X = (r(K/D_p))^{1/2}$. Cuanto más pequeño es X , el perfil de concentración tiende a ser plano, esto es, existe una mayor tendencia a la re-desorción de los radicales monoméricos. Cuando la partícula es muy pequeña y/o la difusión de los radicales es muy rápida, estos no permanecen suficiente tiempo en el interior de las partículas para reaccionar (la etapa "lenta" es la reacción). Por el contrario, cuanto más grande es X , el perfil de concentración tiende a ser más pronunciado porque los radicales tienden a reaccionar cerca de la superficie de la partícula ya sea porque el tamaño de ésta es "muy grande" y/o porque la difusión de los radicales es lenta comparada su reactividad.

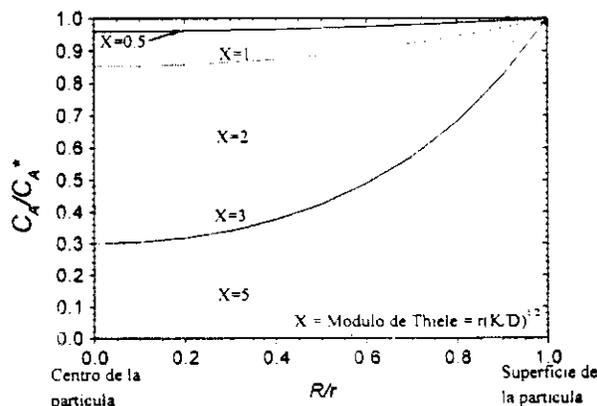


Figura B.2. Perfil de concentración intrapartícula para diferentes valores del módulo de Thiele (ec.B.13).

Si C_A se despeja de la ec. B.13 y se deriva con respecto a R se obtiene

$$\frac{dC_A}{dR} = \frac{C_A^* r}{R^2} \left(R \cdot \overline{K D_p} \left(\frac{\cosh(R \cdot \overline{K D_p})}{\sinh(r \cdot \overline{K D_p})} \right) - \left(\frac{\sinh(R \cdot \overline{K D_p})}{\sinh(r \cdot \overline{K D_p})} \right) \right) \quad (\text{B.14})$$

Evaluando la ecuación B.14 en $R = r$

$$\left(\frac{dC_A}{dR} \right)_{R=r} = \frac{C_A^*}{r} \left(r \cdot \overline{K D_p} (\coth(r \cdot \overline{K D_p})) - 1 \right) \quad (\text{B.15})$$

Sustituyendo B.15 en la ecuación de la Primera Ley de Fick, el flujo molar de "A" es

$$J = -4\pi r^2 D_p \left(\frac{dC_A}{dR} \right)_{R=r} = -4\pi r D_p C_A^* (X(\coth X) - 1) \quad (\text{B.16})$$

donde X es el módulo de Thiele:

$$X = r \cdot \overline{K D_p} \quad (\text{B.17})$$

B.3. Combinación de efectos extrapartícula e intrapartícula

La distribución de equilibrio entre la superficie interior y la exterior de las partículas esta expresada por:

$$C_A^* = a C_{As} \quad (\text{B.18})$$

donde a es la constante de distribución. Cuanto mayor sea a , la especie en cuestión es más hidrófoba. La tasa total de absorción se obtiene considerando un rápido establecimiento de la distribución de equilibrio para los radicales entre la superficie interior y exterior de las partículas (ver figura B.1).

Sustituyendo B.18 en B.16 se obtiene

$$J = -4\pi r D_p a C_{As} (X(\coth(X)) - 1) \quad (\text{B.19})$$

Considerando que no existe acumulación de radicales en la interfase, el valor de J en la ecuación B.5b es igual al valor de J en la ecuación B.19:

$$D_w (C_{Aw} - C_{As}) = D_p a C_{As} (X(\coth(X)) - 1)$$

de donde

$$C_{As} = \frac{D_w C_{Aw}}{D_w + D_p a C_{As} (X(\coth(X)) - 1)} \quad (\text{B.20})$$

Sustituyendo en B.19 y multiplicando por el Número de Avogadro (N_A) para obtener el flujo J en unidades moleculares se obtiene que

$$J = \rho_{ps} = K_{eps} C_{Aw} N_A = K_{eps} [A]_w \quad (\text{B.21})$$

donde

$$K_{eps} = 4\pi r D_w F \quad (\text{B.22})$$

$$F_{ps} = \frac{a D_p (X(\coth(X)) - 1)}{D_w + D_p a (X(\coth(X)) - 1)} \quad (\text{B.23})$$

APÉNDICE C. COEFICIENTE DE CAPTURA DE RADICALES INICIADOR

A diferencia de los monoméricos, los radicales iniciador poseen carga y, por lo tanto, experimentan repulsión electrostática al acercarse a la superficie cargada de las partículas y micelas. Además, debido a su naturaleza anfifílica, los radicales iniciador tienden a anclarse en la superficie de las partículas, mientras que los monoméricos se pueden difundir al interior de ellas. Debido a esto, para deducir la expresión del coeficiente de captura de radicales iniciador se toma en cuenta únicamente la resistencia a la difusión extrapartícula:

$$J = -4\pi r^2 D_w \left(\frac{dC_A}{dR} \right) + \text{término de resistencia} \quad (\text{C.1})$$

donde D_w es la difusividad de la especie A en el agua, C_A es la concentración molar de A , y r es el radio de la partícula esférica. El término de resistencia debido a la barrera energética se obtiene de la siguiente forma (Hiemenz, 1986):

1. La derivada del potencial da la fuerza que se opone a la aproximación de las partículas: $d\Phi/dR$.
2. Esta fuerza dividida por el factor de fricción f da la velocidad de "rebote" de la barrera potencial: $(1/f)(d\Phi/dR)$. (Recordar que $F = fv$, donde $F =$ fuerza de fricción, $v =$ velocidad).
3. Esta velocidad multiplicada por la concentración de radicales en r da el flux de partículas que se aleja de la partícula estacionaria: $(C_A/f)(d\Phi/dR)$.
4. Este flux multiplicado por el área de la esfera da el término de resistencia: $(4\pi r^2 C_A/f)(d\Phi/dR)$.
5. El signo de este término debe ser opuesto al signo del primer término, lo cual está cubierto por los signos de los gradientes de C_A y Φ .

Incorporando estas cinco consideraciones en C.1 conduce a

$$J = -4\pi r^2 \left(D_w \frac{dC_A}{dR} + \frac{C_A}{f} \frac{d\Phi}{dR} \right) \quad (\text{C.2})$$

Aunque esta ecuación se dedujo para el caso de repulsión, también puede aplicarse a situaciones en la cual la energía es atractiva, en cuyo caso el signo de $d\Phi/dR$ sería igual al del otro término y el flux hacia la partícula estacionaria sería aumentado.

Sustituyendo $f = k_B T/D$ en C.2 se obtiene

$$J = -4\pi r^2 D_w \left(\frac{dC_A}{dR} + \frac{C_A}{k_B T} \frac{d\Phi}{dR} \right) \quad (\text{C.3a})$$

re-acomodando términos

$$\frac{dC_A}{dR} + \frac{C_A}{k_B T} \frac{d\Phi}{dR} = - \frac{J}{4\pi r^2 D_w} \quad (\text{C.3b})$$

Esta es la ecuación diferencial que debe resolverse para obtener C_A como función de R para difusión en estado estacionario en un gradiente de energía. La solución a esta ecuación es (Hiemenz, 1986):

$$C_A \exp\left(\frac{\Phi}{k_B T}\right) = - \int \exp\left(\frac{\Phi}{k_B T}\right) \frac{J}{4\pi D_w R^2} dR + \text{const.} \quad (\text{C.4})$$

La constante de integración se obtiene aplicando las siguientes condiciones a la frontera:

- (i) para $R = r_{ij} + \delta$, $C_A = C_{Aw}$ y $\Phi = 0$
- (ii) para $R = r_{ij}$, $C_A = 0$

δ es el espesor de la película estancada que rodea a las partículas (ver figura B.1) y r_{ij} es la distancia de separación entre una partícula de radio r_i y un radical.

El resultado es

$$C_{Aw} = - \frac{J}{4\pi D_w} \int_{r_{ij}}^{r_{ij} + \delta} \exp\left(\frac{\Phi}{k_B T}\right) \frac{dR}{R^2} \quad (\text{C.5})$$

despejando J

$$J = K_{epi} C_{Aw} \quad (\text{C.6})$$

donde

$$K_{epi} = \frac{4\pi r D_w}{W} \quad (\text{C.7})$$

$$W = r \int_{r_{ij}}^{r_{ij} + \delta} \exp\left(\frac{\Phi}{k_B T}\right) \frac{dR}{R^2} \quad (\text{C.8})$$

El coeficiente de captura verdadera de un radical iniciador de grado de polimerización j es

$$K_{epi}^j = K_{epi}^j F_{pl}^j = \frac{4\pi r D_w F_{pl}^j}{W}$$

donde F_{pl} es el factor de eficiencia de captura de radicales iniciador que no es otra cosa más la probabilidad de que un radical se propague hasta ycr o sufra terminación bimolecular. El cálculo de Φ como función de R se describe en el apéndice D.

APÉNDICE D. CALCULO DE LA ENERGÍA POTENCIAL Φ DE LOS RADICALES INICIADOR COMO FUNCIÓN DE LA DISTANCIA DE SEPARACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LAS PARTÍCULAS

Para calcular Φ se hicieron las siguientes consideraciones:

- (i) Las cargas en la superficie de las partículas y micelas esta distribuidas homogéneamente.
- (ii) El grupo iónico del iniciador se considera como una carga puntual.
- (iii) La mayor barrera energética se encuentra en la capa difusa.
- (iv) El potencial atractivo (debido fuerzas de Van der Waals) en la capa difusa es despreciable (Hansen y Ugesltad, 1978).

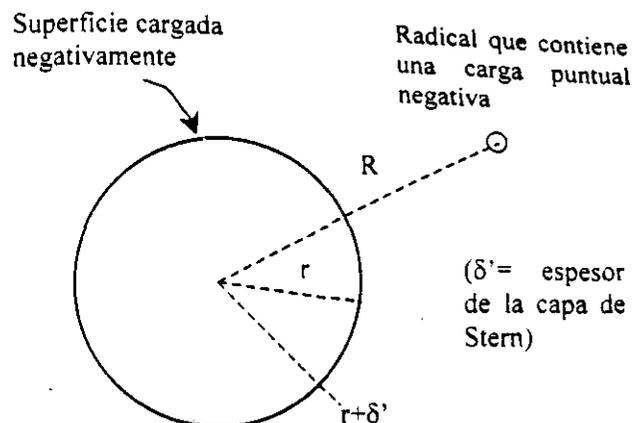


Figura D.1. Representación esquemática de la entrada de un radical iniciador en una partícula de látex.

Las consideraciones (i) y (ii) son inherentes a este tipo de cálculos basados en teoría DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek).

La consideración (iii) parece ser razonables tomando en cuenta que los radicales iniciador tienden al llamado "efecto túnel" (Hansen y Ugelstad, 1978), en el cual la parte lipofílica del radical ha penetrado parcialmente en la partícula de látex mientras que la parte oligomérica continúa en la fase acuosa. Además el tamaño de una unidad repetitiva, por ejemplo de estireno, es mayor que el espesor de la capa de Stern (0.141 nm) (Richards et al., 1989; Schlueter, 1993). En estas condiciones el radical puede reaccionar dentro de la partícula jalando el extremo cargado del oligómero a la interfase.

A continuación se da la justificación cuantitativa de las consideraciones (iii) y (iv). Para este fin, se le asocia una geometría esférica a la parte hidrofóbica del radical y se considera que el grupo iónico (carga puntual) se encuentra en el centro de dicha esfera. El potencial Φ es la suma de las energías potenciales atractivas y repulsivas (tienen signos opuestos):

$$\Phi = \Phi_{atr} + \Phi_{rep} \quad (D.1)$$

La energía potencial atractiva Φ_{atr} entre dos cuerpos esféricos de radios r_i y r_j , como función de la distancia de separación centro a centro R , se puede calcular con la ecuación de Hamaker:

$$\phi_{atr} = \frac{A}{6} \left(\frac{2r_i r_j}{R^2 - (r_i + r_j)^2} + \frac{2r_i r_j}{R^2 - (r_i - r_j)^2} + \ln \left(\frac{R^2 - (r_i + r_j)^2}{R^2 - (r_i - r_j)^2} \right) \right) \quad (D.2)$$

$$r_j = r_i(j)^{1/3}$$

donde A es la constante de Hamaker. Para nuestro caso de estudio r_i es el radio de la partícula (o micela), r_j es el radio del oligómero de grado de polimerización j y r_1 el radio de una unidad monomérica. La energía potencial repulsiva Φ_{rep} de una carga puntual en la capa difusa puede calcularse con la ecuación de Gouy-Chapman:

$$\phi_{rep.} = 2k_B T \ln \left(\frac{e^{y_s/2} + 1 + \left(e^{y_s/2} - 1 \right) e^{-\kappa(R-r_i-\delta')}}{e^{y_s/2} + 1 - \left(e^{y_s/2} - 1 \right) e^{-\kappa(R-r_i-\delta')}} \right); \quad y_s = \frac{\Psi_s e}{k_B T} \quad (D.3)$$

Ψ_s es el potencial de Stern, e la carga del electrón, k_B la constante de Boltzman y T la temperatura. Para calcular Φ_{rep} en la capa de Stern se considera que Φ_{rep} varía linealmente con R :

$$\phi_{rep.} = \left(\frac{-(\Psi_0 - \Psi_s)}{\delta'} \right) (R - r_i) + \Psi_0$$

Ψ_0 es el potencial en la superficie de la partícula y δ' el espesor de la capa de Stern. Ψ_0 y Ψ_s se calculan mediante un procedimiento estándar (Dunn y Chong, 1970; Richards et al., 1989; Schlueter, 1993; Gilbert, 1995) que involucra la densidad de carga superficial (σ) de las partículas (o micelas), la fuerza iónica (a través de la longitud de Debye κ^{-1}), δ' y T .

En la figura D.2a se grafican las energías potenciales atractiva y repulsiva (ecuaciones D.2-D.4) y en la figura D.2b la energía potencial neta (ecuación D.1), para condiciones típicas de polimerización en emulsión. En estas gráficas se observa que la barrera energética se encuentra del lado de la capa difusa consideración (iii), en la que la energía potencial atractiva no es significativa (consideración iv).

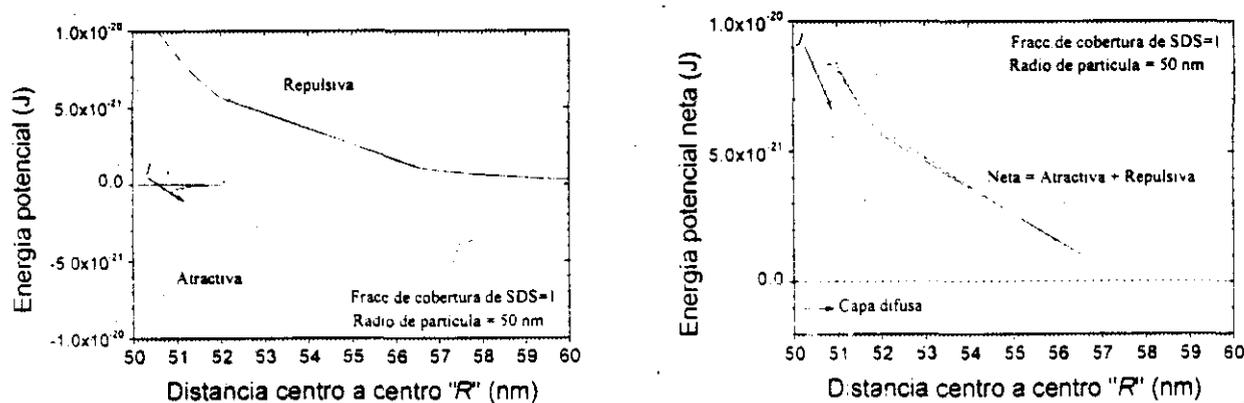


Figura 2.D. Variación de la energía potencial de radicales iniciador de grados de polimerización $j=1-4$, como función de la distancia de separación centro a centro con una partícula de látex de 50 nm de radio. (a) Energías potenciales atractivas y repulsivas; (b) Energía potencial neta.

APÉNDICE E. COEFICIENTE DE DESORCIÓN DE RADICALES MONOMÉRICOS

K_d se obtiene de la siguiente forma (Ugelstad y Hansen, 1976). La tasa de difusión J de un radical desde el interior de una partícula a la superficie esta dada por:

$$J = -4\pi r_i D_p (C'_s - C) \quad (\text{E.1})$$

donde r_i es el radio de la partícula de polímero, D_p la difusividad del radical monomérico en la fase partícula, C'_s la concentración en la superficie (en el lado interno) y C la concentración media de radicales en la mitad de la partícula (el radical se forma en cualquier punto aleatorio en el interior de la partícula y tiene una trayectoria de difusión media $L=r$).

La tasa de difusión desde la superficie (lado externo) hacia el seno de la fase acuosa, es

$$J = -4\pi r_p D_w (C_w - C_s) \quad (\text{E.2})$$

Si la concentración de radicales monoméricos en la fase acuosa C_w es mucho menor que su concentración en la superficie (del lado externo) C_s , entonces E.2 se reduce a

$$J = 4\pi r_p D_w C_s \quad (\text{E.3})$$

Igualando las ecuaciones (E.1) y (E.3), es decir, en estado estacionario

$$D_w C_s = -D_p (C'_s - C) \quad (\text{E.4})$$

Las concentraciones en la superficie C_s y C'_s están relacionadas por medio de la constante de equilibrio a :

$$C'_s = a C_s \quad (\text{E.5})$$

Sustituyendo (E.5) en (E.4) y despejando C_s :

$$C_s = \frac{D_p C}{D_w + a D_p} \quad (\text{E.6})$$

Sustituyendo este resultado en (E.3) y multiplicando por el número de Avogadro, se obtiene la tasa de desorción de radicales en unidades moleculares. La tasa de desorción de un radical monomérico es entonces

$$K_d = 4\pi r_i D_m \left(\frac{1}{v} \right) \quad (\text{E.7})$$

donde D_m es la difusividad efectiva para la desorción de radicales monoméricos:

$$D_m = \frac{D_w D_p}{D_w + a D_p} \quad (\text{E.8})$$

APÉNDICE F. CONCENTRACIÓN DE MONÓMERO EN EL INTERIOR DE LAS PARTÍCULAS.

El fenómeno hinchamiento de una partícula de látex en presencia de solvente libre es análogo al hinchamiento de cadenas poliméricas y pueden tratarse en una manera similar (Morton et al., 1957). Si no existen entrecruzamientos en la partícula de polímero, la fuerza que se contrapone a la fuerza de hinchamiento es simplemente la tensión interfacial entre la partícula de látex y la fase acuosa, por lo que cuando la partícula hinchada esta en equilibrio con el solvente libre, se cumple la siguiente condición:

$$\Delta\bar{G}_1 = \Delta\bar{G}_{m1} + \Delta\bar{G}_t = 0 \quad (F.1)$$

donde $\Delta\bar{G}_1$ es la energía libre molar parcial del solvente, $\Delta\bar{G}_{m1}$ es la contribución osmótica a $\Delta\bar{G}_1$, y $\Delta\bar{G}_t$ es la contribución de la energía libre interfacial a $\Delta\bar{G}_1$.

La evaluación de $\Delta\bar{G}_{m1}$ puede llevarse a cabo con la conocida ecuación de Flory-Huggins (Flory, 1953):

$$\Delta\bar{G}_{m1} = RT \left[\ln(1 - \phi_{pol}) + \left(1 - \frac{1}{g.d.p.}\right) \phi_{pol} + \chi(\phi_{pol})^2 \right]$$

donde ϕ_{pol} es la fracción volumen de polímero en la partícula, $g.d.p.$ es el grado de polimerización y χ es el parámetro de interacción polímero solvente (en nuestro caso el solvente es el monómero estireno). Cuando $g.d.p.$ es muy grande, como normalmente es el caso de polimerización en emulsión, la ecuación de arriba puede simplificarse a:

$$\Delta\bar{G}_{m1} = RT \left[\ln(1 - \phi_{pol}) + \phi_{pol} + \chi(\phi_{pol})^2 \right] \quad (F.2)$$

La expresión para obtener $\Delta\bar{G}_t$ puede deducirse del incremento de tamaño de la interfase como una función del tamaño de partícula y del tipo de solvente. Si r es el radio de la partícula hinchada (en equilibrio), y dr el incremento en el radio causado por la imbibición de dn moles de solvente, el incremento en área superficial es $8\pi r dr$ y el incremento en energía interfacial es $8\pi r dr \gamma$, donde γ es el valor de la energía interfacial en el equilibrio. Al mismo tiempo el incremento en volumen Δv es $4\pi r^2 dr$, que puede escribirse también como $dn(PM_{mon})/d_m$, donde PM_{mon} y d_{mon} son el peso molecular y densidad del monómero respectivamente. De esto se obtiene que

$$8\pi r dr \gamma = \frac{2(4\pi r^2 dr) \gamma}{r} = \frac{2dn PM_{mon} \gamma}{r d_{mon}}$$

por lo que la contribución a la energía libre molar parcial debida a la energía libre interfacial puede ser expresada como

$$\Delta \bar{G}_t = \frac{2PM_{mon}\gamma}{rd_{mon}} \quad (F.3)$$

Sustituyendo las ecuaciones (F.2) y (F.3) en (F.1) se obtiene la ecuación de Morton (1957):

$$\left[\ln(1 - \phi_{pol}) + \phi_{pol} + \chi(\phi_{pol})^2 \right] = - \frac{2PM_{mon}\gamma}{rd_{mon}RT} \quad (F.4)$$

APÉNDICE G. TABLA DE VALORES DE PARÁMETROS UTILIZADOS EN LAS SIMULACIONES

Parámetro	Valor o expresión usada	Unidades	Referencia
T	50	°C	
a_{agr}	162	moléculas	Giannetti, 1993
a_s	3.5×10^{-15}	cm ² /molec.	Hansen y Ugelstad, 1979
r_m	2.59×10^{-7}	cm	Giannetti, 1993
ϕ_{mm}	0.18	**	Almgren y Swarup 1982*
α	0.004	g/cm ³	Hansen y Ugelstad, 1979
K_{dec}	1.5×10^{-6}	s ⁻¹	Okubo y Mori, 1990
$K_{p,0}$	2×10^{12}	cm ³ /mol s	Maxwell et al., 1991
$K_{p,1}$	$16K_p$	cm ³ /mol s	Gridnev e Ittel, 1996
K_p	$(4.57 \times 10^{10}) \exp(-32510(J)/RT(K))$	cm ³ /mol s	Manders et al., 1996
K_{t0}	$(1.7 \times 10^{12}) \exp(-9000(J)/RT(K))$	cm ³ /mol s	Richards et al., 1989
K_{tw}	3.7×10^{12}	cm ³ /mol s	Sangster y Davidson, 1975
K_{tr}/K_p	$(10^{-0.658}) \exp(-23400(J)/RT(K))$	**	Tobolsky y Offenbach, 1955
$D_{w/l}$	1.7×10^{-5}	cm ² /s	Arai et al., 1979
D_{ws}	1.2×10^{-5}	cm ² /s	Nomura et al., 1993
w_c	0.96	**	Clay y Gilbert, 1997*
d_m	$0.924 - (9.18 \times 10^{-4})(T(^{\circ}C))$	g/cm ³	Patnode y Scheiber, 1939
d_p	$1.0505 - (2.67 \times 10^{-4})(T(^{\circ}C) - 20); T < 80^{\circ}C$	g/cm ³	Patnode y Scheiber, 1939*
a	1300	**	Nomura et al., 1993
M_{wsat}	$\ln(M_{wsat}) = -1.514 - 1259/T(K)$	g/l	Gilbert, 1995; Lane, 1946
j_{cr}	5	Unid. repet.	Maxwell et al., 1991
χ	0.45	**	Gilbert, 1995
γ_0	25.7	mN/m	Hansen y Ugelstad, 1979
A	0.0001	g/cm ³	Hansen y Ugelstad, 1979
B	7.37	mN/m	Hansen y Ugelstad, 1979

* Obtenido en este trabajo con los datos reportados en la referencia indicada.

** adimensional.

REFERENCIAS

- Adams, M. E.; Russel, G. T.; Casey, B. S.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; Sangster, D. F.; (1990); *Macromolecules*, 23, 4624.
- Almgren, M.; Swarup, S.; (1982); *J. Phys. Chem.*, 86, 4212-4216.
- Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N.; Almgren, M.; Hoffmann, H.; Kielmann, I.; Ulbricht, W.; Zana, R.; Lang, J.; Tondre, C.; (1976); *J. Phys. Chem.*, 80, 905-922.
- Arai, M.; Arai, K.; Saito, S.; (1979); *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 17, 3655-3665.
- Asua, J. M.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; (1989); *J. Polym. Sci. Part-A: Polym. Chem.*, 27, 3903-3913.
- Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. (1984); *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 22, 3225-3255.
- Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H.; (1976); *Free Radical Polymerisation*, Elsevier, Amsterdam.
- Blackley, D. C.; (1975); *Emulsion Polymerisation*, Applied Science Publishers, London.
- Brooks, B. W.; (1997); *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1158-1162.
- Buback, M.; García-Rubio, L. H.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; Guillot, J.; Hamielec, A. E.; Hill, D.; O'driscoli, K.F.; Olaj, O. F.; Shen, J.; Solomon, D.; Moad, G.; Stickler, M.; Tirell, M.; Winnik, M. A.; (1988); *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Letters*, 26, 293-297.
- Casey, B. S.; Morrison, B. R.; Gilbert, R. G.; (1993); *Prog. Polym. Sci.*, 18, 1041.
- Casey, B. S.; Morrison, B.R.; Maxwell, I. A.; Gilbert, R.G.; Napper, D.H.; (1994); *J. Polym. Sci. Part-A, Polym. Chem.*, 32, 605-630.
- Clay, P. A.; Gilbert, R. G. (1995); *Macromolecules*, 28, 552-569.
- Clay, P. A.; Gilbert, R. G.; Russel, G. T.; (1997); *Macromolecules*, 30, 1935-1946.
- Coen, E. M.; Gilbert, R. G.; Morrison, B R.; Leube, H.; Peach, S.; (1998); *Polymer*, 39, 7099-7112.
- Collins, E. A.; (1997); en *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Lovell, P.A., El-Aasser, M. S., Eds.; Wiley: England; Chapter 12, p.385-436.
- Chatterjee, S. P.; Bandopadhyay, M.; Konar, R. S.; (1976); *Indian J. Chem.*, 14A, 836-841.
- Davies, J. T.; Rideal, E. K.; (1961); *Interfacial Phenomena*; Academic Press: New York.
- Deady, M.; Mau, A. W. H.; Moad, G.; Spurling, T. H.; (1993); *Makromol. Chem.*, 194, 1691.
- Dunn A. S.; (1997); en *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Lovell, P. A., El-Aasser, M. S., Eds.; Wiley: London, p. 125-163.
- Dunn A. S.; Chong, L. C.-H.; (1970); *Br. Polym. J.*, 2, 49.
- El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; (1997); en *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Lovell, P. A., El-Aasser, M. S., Eds.; Wiley: London, p. 37-58.
- Emelie, B.; Pichot, C.; Guillot, J.; (1985); *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 43-57.
- Feeney, P. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G.; (1984); *Macromolecules*, 17, 2520-2529.
- Feeney, P. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G.; (1987); *Macromolecules*, 20, 2922-2930.
- Fitch, R. M.; Shih, L-B.; (1975); *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 56, 1.
- Fitch, R.M.; Tsai, C.H.; (1971); en *Polymer Colloids*, Fitch, R.M., Ed.; Plenum: New York; p. 73.
- Flory, P. J.; (1953) *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York.
- Friis, N.; Hamielec, A. E.; (1976); *ACS Symp. Ser.*, 24, 82-91.
- Full, A. P.; Kaler, E. W.; Arellano, J.; Puig, J. E.; (1996) *Macromolecules*, 29, 2764-2775.
- Gardon (1968); *J. Polym. Sci.: Part A*, 6, 623-641.

- Gerrens H., (1959); *Fortschr Hochpolym. Forsch.*, 1, 234-328.
- Gerrens, H.; (1963); *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67, 741-753.
- Gerrens, H.; (1964); *Dechema Monograph*, 49, 53-73.
- Giannetti, E.; (1993) *A.I.Ch.E. Journal*, 39, 1210-1227.
- Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; (1983); *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. Phys.*, C23(1), 127-186.
- Gilbert, R.G.; (1995); *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, R.H. Ottewill y R.L. Rowell Editores, Academic Press, London.
- Gilbert, R. G.; (1997); en *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Lovell, P. A., El-Aasser, M. S., Eds.; Wiley: England, 1997, p. 165-203.
- Green R. K.; González, R. A.; Poehlein, G. W.; (1976); *ACS Sym. Ser.* 24, 341-358.
- Green R. K.; González, R. A.; Poehlein, G. W.; (1976); *ACS Sym. Ser.* 24, 341-358.
- Gridnev, A. A.; Ittel, S.D.; (1996); *Macromolecules*, 29, 5864-5874.
- Guo, J.S.; Sudol, E.D.; Vanderhoff, J.W.; El-Aasser, M.S.; (1992); *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 30, 691-702; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 30, 703-712; *ACS Symp. Ser.*, 492, 12-99-113.
- Hansen, F. K. (1993); *Chem. Eng. Sci.*, 48, 437-444.
- Hansen, F. K.; (1992); *ACS Symp. Ser.*, 492, 12-27.
- Hansen, F. K.; Ugelstad, J.; (1978); *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16, 1953-1979.
- Hansen, F. K.; Ugelstad, J.; (1979); *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 17, 3047-3067.
- Hansen, F. K.; Ugelstad, J.; (1982); In *Emulsion Polymerization*, Irja Piirma Ed.; Academic Press: New York, p. 51-92.
- Harada, M.; Nomura, M.; Kojima, H.; Eguchi, W.; Nagata, S.; (1972); *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 811-833.
- Harkins, W. D., (1946); *J. Chem. Phys.* 14, 47.
- Harkins, W. D.; (1945); *J. Chem. Phys.* 13, 381.
- Harkins, W. D.; (1947); *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428-1444.
- Hawkett, B.S.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G.; (1980); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 76, 1323-1343.
- Hiemenz, P. C.; (1986); *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker: New York.
- Kiparissides, C.; MacGregor, J. F.; Hamielec, A. E.; (1979), *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 401-418.
- Kurja, J.; Zirkzee, H. F.; Maxwell, I. A.; (1997); en *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Capítulo 23, Lovell, P. A. y El-Aasser, M. S. editores, John Wiley & Sons, England, pp.763-776.
- Lane, W. H.; (1946); *Ind. Eng. Chem.*, 18, 295.
- Lichti, G.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; (1977) *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 15, 1957-1971.
- Lichti, G.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; (1983); *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 269-291.
- Lovell, (1997);
- Manders. B. G.; Chambard, G.; Kingma, W. J.; Klumperman, B.; Van Herk, A. M.; German, A. L.; (1996); *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 34, 2473-2479.
- Marestin, C; Guyot, A.; Claverie, J.; (1998); *Macromolecules*, 31, 1686-1689.
- Maxwell, I. A.; Morrison, B. R.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G.; (1991); *Macromolecules*, 24, 1629-1640.
- Miller, C. M.; Clay, P. A.; Gilbert, R. G.; El-Aasser, M. S.; (1997); *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 35, 989-1006.

- Min K. W.; Ray, W. H.; (1978); *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 89-112.
- Morbideilli. M; Storti. G.; Carra. S.; (1983); *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 901-919.
- Morrison B. R.; Gilbert, R. G.; (1995); *Macromol. Symp.*, 92, 13-30.
- Morrison. B. R.; Casey. B. S.; Lacik, I.; Leslie, G. L.; Sangster, D. F.; Gilbert R. G.; Napper, D. H.; (1994); *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32, 631-649.
- Morrison. B.R.; Maxwell, I. A.; Gilbert, R.G.; Napper, D.H.; (1992); *ACS Symp. Ser.*, 492, 28-44.
- Morrison. R. T.; Boyd, R. N.; (1985); *Química Orgánica, Segunda Edición en Español*, Fondo Educativo Interamericano, México.
- Morton, M.; Kaisermann, S.; Altier, M.; (1954); *J. Colloid. Interface Sci.*, 9, 300-312.
- Nomura et al., (1992); *ACS Symp. Ser.*, 492, 55-71.
- Nomura, M.; Ikoma, J.; Fujita, K.; (1993); *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 2103-2113.
- Odian, G.; (1991); *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill, New York.
- Okubo, M.; Fujimura, M.; Mori, T.; (1991); *Colloid Polym. Sci.*, 269, 121-123.
- Okubo. M.; Mori, T.; (1990); *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 31, 143-156.
- Patnode, W.; Scheiber, W. J.; (1939) *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3449-3451.
- Penboss, I. A.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; (1986); *J. Chem Soc. Faraday Trans. I*, 82, 2247-2268.
- Penboss, I. A.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G.; (1983); *J. Chem Soc. Faraday Trans. I*, 79, 1257.
- Poehlein, G. W., (1997), en *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Lovell, P. A. y El-Aasser, M.S editores, John Wiley & Sons, England, pp.277-292.
- Priest, W.J.; (1952); *J. Phys. Chem.*, 56, 1077-1082.
- Richards, J. R.; Congalidis, J. P.; Gilbert, R. G.; (1989); *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2727-2756.
- Robb, I.D.; (1969); *J. Polym. Sci. A-1*, 7, 417-427.
- Roe, C.P.; (1968); *Ind. Eng. Chem.*, 60, 20-33.
- Rosen, M. J.; (1978); *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York.
- Russel, G. T.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G.; (1988); *Macromolecules*, 21, 2133-2140.
- Sajjadi, S.; Brooks, B. W.; (1999), *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 3094-3110.
- Saldívar, E.; Dafniotis, P.; Ray, W. H.; (1998); *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C38(2), 207-325.
- Sangster, D. F.; Davidson, A. J.; (1975); *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, No.49, 191.
- Smith, W. V.; Ewart, R. H.; (1948); *J. Chem. Phys.*, 16, 592-599.
- Smith, W.V.; (1948); *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3695-3702.
- Sudol et al., (1992); *ACS Symp. Ser.*, 492, 1-11.
- Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; (1997); en *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Lovell, P. A., El-Aasser, M. S., Eds.; Wiley: London. p. 699-722.
- Thiele, E. W.; (1939); *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916-920.
- Tobolsky, A. V.; Offenbach, J.; (1955) *J. Polym. Sci.*, 16, 311.
- Ugelstad, J.; Hansen, F. K.; (1976) *Rubber Chem. Technol.*, 49, 536-609.
- Ugelstad, J.; Moik, P. C.; Mfutakamba, H. R.; Soleimany, E.; Nordhuus, I.; Nustad, K.; Schmid, R.; Berge, A.; Ellingsen, T.; Aune, O.; (1983), en *Science and Technology of Polymer Colloids*, G. W. Poehlein, R. H. Ottewill, J.W. Goodwin NATO ASI Ser., Vol. I, pp.51-99.
- Varela de la Rosa, L. Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; (1996); *J. Polym. Sci. Part-A Polym. Chem.*, 34, 461-473.
- Varela de la Rosa, L. Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; (1999a); *J. Polym. Sci. Part-A Polym. Chem.*, 37, 4054-4065.

- Varela de la Rosa, L, Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; (1999b); *J. Polym. Sci. Part-A: Polym. Chem.*, **37**, 4066-4072.
- Varela de la Rosa, L, Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.; Klein, A.; (1999c); *J. Polym. Sci. Part-A: Polym. Chem.*, **37**, 4073-4089.
- Whang, B.C.Y.; Ballard, M. J.; Napper, D.H; Gilbert, R.G.; (1991); *Aust. J. Chem.*, **44**, 1133-1137.