

00579

6  
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MODELAMIENTO Y SIMULACION DE  
PROCESOS DE TERPOLIMERIZACION  
EN EMULSION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
EN INGENIERIA QUIMICA, PROCESOS

P R E S E N T A :

FERNANDO GUILLERMO ZALDO GARCIA



MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1991



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# I N D I C E

## INTRODUCCION

## OBJETIVOS

## C A P I T U L O I

### BASES TEORICAS

I.1	- ASPECTOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION..	1
I.1.1	- DESCRIPCION CUALITATIVA.....	1
I.1.2	- VELOCIDAD DE POLIMERIZACION.....	4
I.2	- APROXIMACION A LA PSEUDO-HOMOPOLIMERIZACION.....	7
I.2.1	- DEFINICION.....	7
I.2.2	- TECNICAS NUMERICAS EMPLEADAS PARA LA RESOLUCION DEL BALANCE DE POBLACION.....	10
I.3	- MECANISMOS DE FORMACION DE PARTICULAS.....	11
I.3.1	- GENERALIDADES.....	11
I.3.2	- TEORIA DE NUCLEACION MICELAR.....	12
I.3.3	- TEORIA DE NUCLEACION HOMOGENEA.....	14
I.3.4	- LIMITACIONES DE LAS TEORIAS DE NUCLEACION MICELAR Y HOMOGENEA.....	16
I.3.5	- TEORIA DE NUCLEACION COAGULATIVA.....	17
I.3.6	- MECANISMO GENERAL DE NUCLEACION DE PARTICULAS.....	19
I.4	- NUMERO DE RADICALES PROMEDIO POR PARTICULA.....	21
I.4.1	- TEORIA DE SMITH-EWART.....	21
I.4.2	- PROCEDIMIENTO GENERAL PARA OBTENER $\bar{n}$ .....	22
I.4.3	- SOLUCION DE STOCKMAYER-O'TOOLE.....	23
I.4.4	- OTRAS TEORIAS PARA DETERMINAR $\bar{n}$ .....	24
I.4.5	- APROXIMACIONES EMPIRICAS.....	25
I.4.6	- SOLUCION EXACTA DE UGELSTAD.....	26
I.5	- PREDICCION DE LAS CONCENTRACIONES DE MONOMEROS EN LAS DISTINTAS FASES.....	30

I.5.1	- INTRODUCCION.....	30
I.5.2	- METODO TERMODINAMICO.....	30
I.5.3	- METODO EMPIRICO.....	36

## C A P I T U L O    I I

### MODELO MATEMATICO PARA TERPOLIMERIZACION EN EMULSION

II.1	- ESTRUCTURA DEL MODELO.....	40
II.1.1	- INTRODUCCION.....	40
II.1.2	- ESQUEMA CINETICO.....	40
II.1.3	- BALANCES DE MATERIA.....	44
II.1.4	- ECUACIONES DE VELOCIDAD DE POLIMERIZACION.....	51
II.1.5	- PREDICCION DE LAS CONCENTRACIONES DE MONOHEROS EN LAS PARTICULAS Y EN EL AGUA..	52
II.1.6	- RESOLUCION DEL BALANCE DE RADICALES EN LAS PARTICULAS.....	56
II.1.7	- PARAMETROS DE PSEUDO-HOMOPOLIMERIZACION...	58
II.1.8	- NUMERO PROMEDIO DE RADICALES TOTALES POR PARTICULA.....	61
II.1.9	- BALANCE DE EMULSIFICANTE.....	63
II.1.10	- RESOLUCION DEL BALANCE DE RADICALES EN FASE ACUOSA.....	65
II.1.11	- VELOCIDAD DE FORMACION DE PARTICULAS POLIMERICAS.....	68
II.1.12	- COMPOSICION DEL TERPOLIMERO.....	69
II.1.13	- EFECTO GEL.....	70
II.1.14	- BALANCE DE ENERGIA.....	71

## C A P I T U L O    I I I

### VALIDACION DEL MODELO

III.1	- ESTRUCTURA DEL MODELO.....	72
III.1.1	- IMPLEMENTACION NUMERICA.....	72

III.2	- RESULTADOS.....	74
III.2.1	- CONTRASTACION DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES.....	74
III.2.1.a	- SISTEMA I.....	74
III.2.1.b	- SISTEMA II.....	85
III.3	- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	99
III.3.1	- PRELIMINAR.....	99
III.3.2	- EFECTO DE LA COMPOSICION DE LA ALIMENTACION.....	99
III.3.3	- EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	108
III.3.4	- EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR.....	113
III.3.5	- EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL EMULSIFICANTE.....	116
III.3.5.a	- SISTEMAS DE POLIMERIZACION QUE EMPLEAN BAJAS CONCENTRACIONES DE EMULSIFICANTE.....	119

#### C A P I T U L O    I V

##### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

IV.1	- CONCLUSIONES.....	123
IV.2	- PERSPECTIVAS.....	125
NOMENCLATURA.....		127
BIBLIOGRAFIA.....		133

## I N T R O D U C C I O N

Dentro de los procesos químicos más importantes para la manufactura de productos tales como pinturas, recubrimientos, adhesivos y otros, se encuentra la polimerización en emulsión. Además, el creciente interés por parte de la industria en éste tipo de polimerización para la fabricación de nuevos materiales con propiedades que exhiban un amplio rango de aplicabilidad, ha conducido a la preparación de polímeros "hechos a la medida", los cuales involucran cada vez con más frecuencia sistemas multicomponentes ( más de un monómero ) para lograr tales propósitos.

Es por esta razón, que en los últimos años se han hecho grandes esfuerzos por desarrollar modelos matemáticos para la simulación, optimización y control de reactores de polimerización en emulsión y esta tendencia ha ido en aumento a medida que se ha logrado un mayor entendimiento de los principios físicos y químicos que gobiernan a tales sistemas.

Entre los principales usos de estos modelos caben destacar : diseño de reactores ( continuos, semicontínuos e intermitentes ); mejores estrategias de operación; modificaciones a las "recetas" con el fin de aumentar la productividad y/o calidad; desarrollo de algoritmos de control multivariable avanzados como nuevas estrategias de control; capacitación a operadores mediante terminales que interactúen gráficamente con el modelo de simulación y quizás menos obvio, como guía en la selección y desarrollo de sensores en línea para monitoreo de la reacción y caracterización del producto.

Los modelos matemáticos para simulación de reactores de polimerización en emulsión varían grandemente en su complejidad y su nivel de sofisticación depende a final de cuentas del uso que se pretenda hacer del mismo. Podríamos distinguir dos niveles de complejidad:

- 1) Modelos que incluyen única y exclusivamente balances de

materia y energía usados para predecir concentraciones de monómero(s) en el reactor y temperatura de operación del mismo.

- 2) Modelos que no sólo incluyen lo anterior, sino que además son capaces de predecir tamaño y número de partículas, composición del polímero, distribución de pesos moleculares, etc.

En general, hasta 1974, los modelos no incluían el fenómeno de formación de partículas ( nucleación ) y mucho menos contaban con balances de población para la determinación de la distribución de tamaños de partícula, la cual está íntimamente relacionada con las propiedades finales del material. Sobre éste último aspecto, nuevamente podemos distinguir entre dos clases de modelos :

- 1) Modelos de aproximación a la monodispersidad, los cuales están basados en la suposición de que todas las partículas que forman parte de una emulsión polimérica son del mismo tamaño ( monodispersas ), de tal forma que se puede definir un tamaño promedio de partícula como proporcional a la raíz cúbica del volumen total de la fase polimérica dividido por el número total de partículas.
- 2) Modelos que emplean un balance de población para obtener la distribución completa de tamaños de partícula.

Sin embargo, la gran mayoría de los modelos reportados en la literatura<sup>1</sup> están restringidos a sistemas con uno o dos componentes y son realmente escasos aquéllos que tratan con sistemas multicomponentes.

En este trabajo se presenta un modelo cinético simplificado, apropiado para la simulación de reactores de polimerización en emulsión con tres componentes, tipo intermitente con mezclado perfecto y operación isotérmica o no-isotérmica, aplicable no sólo para la predicción de velocidades de polimerización y

<sup>1</sup>Ver ref. [12].

composición del polímero formado, sino también capaz de explicar la formación de partículas, reparto de monómeros y emulsificante en el sistema y una descripción detallada de los eventos físicos y químicos que ocurren en la fase acuosa.

La validez del modelo será probada mediante contrastación con datos experimentales para dos sistemas distintos de polimerización en emulsión :

Sistema I : Acrilonitrilo-Metilmetacrilato-Estireno.

Sistema II : Acrilato de Butilo-Metilmetacrilato-Estireno.



## OBJETIVOS

- Desarrollar un modelo cinético de terpolimerización en emulsión aplicable a reactores intermitentes.

- Simular la cinética de terpolimerización en emulsión.

- Predecir la formación de partículas.

- Investigar los efectos de :

- (i) Surfactante,
- (ii) Iniciador y
- (iii) Temperatura

en el sistema de terpolimerización.

# C A P I T U L O I

## B A S E S T E O R I C A S

### I.1 .- ASPECTOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

#### I.1.1 .- DESCRIPCION CUALITATIVA.

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo en el cual uno o más monómeros insaturados se dispersan en una fase continua, normalmente agua, bajo agitación y en presencia de un emulsificante para posteriormente llevar a cabo la polimerización usando un iniciador ( generador de radicales libres ) el cual es soluble en agua. El producto, una dispersión polimérica coloidal, es comunmente llamado látex.

Aparte de las diferencias físicas entre un sistema de polimerización en emulsión y cualquier otro sistema de polimerización ( masa, solución y suspensión ), existe una diferencia significativa de tipo cinético : La polimerización en emulsión es un proceso único en el que al aumentar la velocidad de polimerización, aumenta el peso molecular a diferencia de los otros procesos en los que tal relación es inversa.

Una receta típica de la mezcla de reacción es [1] :

Monómero(s)	:	aprox. 33% ( en peso ) de la mezcla.
Agua	:	aprox. 65% ( en peso ) de la mezcla.
Emulsificante	:	aprox. 2% ( en peso ) de la mezcla.
Iniciador	:	aprox. 0.1% ( en peso ) de la mezcla.

y se utilizan además en menor proporción : Agentes de Transferencia de Cadena, Electrolito, Agentes para provocar Hinchamiento, Amortiguadores de pH, etc..

Cuando la concentración del emulsificante excede su concentración micelar crítica ( CMC ), el exceso de moléculas de éste se agrupan para formar pequeños agregados coloidales conocidos como micelas. Dado que las concentraciones de emulsificante normalmente usadas en sistemas de polimerización en emulsión ( 2-3% ) exceden la CMC en uno a tres ordenes de magnitud, la gran mayoría de las moléculas de emulsificante se encuentran formando parte de las micelas. Cuando la concentración es aproximadamente de 1-2%, las micelas son de forma esférica y su tamaño varía entre 2-10 nm, conteniendo cada una de 50 a 150 moléculas de emulsificante (2). Estas moléculas de emulsificante se acomodan en la micela con sus extremos hidrocarbonados apuntando hacia el interior de la misma, mientras que los extremos iónicos ( hidrofílicos ) están dirigidos hacia la fase acuosa.

En cuanto al monómero disperso en la fase continua, éste se encuentra en su mayor parte en forma de gotas cuyo tamaño varía de 1000 a 10000 nm, estabilizadas muy probablemente por moléculas de emulsificante adsorbidas sobre su superficie.

Mientras que la concentración de micelas es típicamente de  $10^{10}$  -  $10^{10}$  /  $\text{cm}^3$  de agua, hay cuando mucho de  $10^9$  -  $10^{11}$  gotas monoméricas /  $\text{cm}^3$  de agua, por lo que éstas tienen un área superficial mucho menor que aquéllas ( micelas ). El tamaño de las partículas poliméricas en el látex final ( 100-400 nm ) demuestra que éstas son mucho más pequeñas que las gotas monoméricas emulsificadas ( 1000-10000 nm ) presentes al inicio de la polimerización (3).

En la figura 1 se muestra un esquema de un sistema convencional de polimerización en emulsión.

Es importante observar que la solubilidad del monómero(s) en el agua varía considerablemente de un monómero a otro. Como se

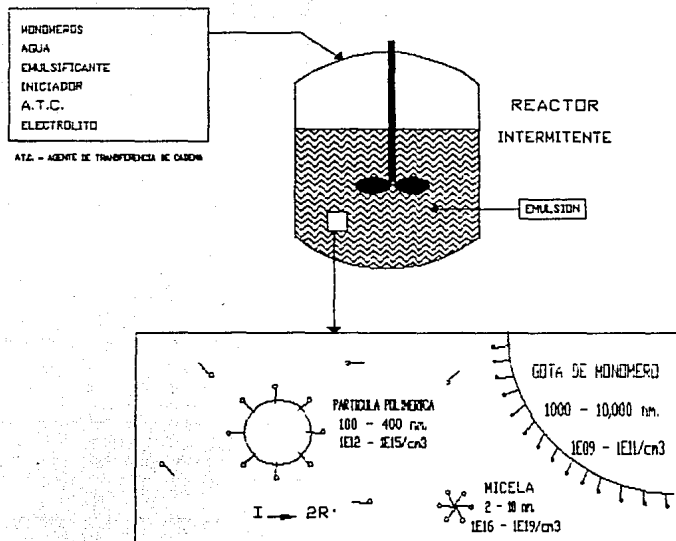


FIG. 1 :- SISTEMA CONVENCIONAL DE POLIMERIZACION EN EMULSION.

verá posteriormente, este hecho determina en gran parte el sitio principal donde se lleva a cabo la polimerización y el mecanismo de formación de las partículas poliméricas.

Cuando se emplea un emulsificante iónico, el sistema de reacción está compuesto de : micelas, partículas poliméricas y gotas monoméricas. En la figura 2 se ilustra la evolución en el tiempo de la mezcla de reacción.

En el comienzo ( fig. 2.a ) se tienen las 3 especies citadas anteriormente y a medida que la reacción procede el emulsificante es cada vez más requerido para estabilizar las partículas poliméricas en crecimiento, situación que prevalece hasta que las micelas desaparecen ( fig. 2.b ). Después de que las gotas monoméricas son consumidas totalmente, la reacción continúa hasta que la mayoría del monómero contenido en las partículas se agote. Hacia el final de la reacción ( fig. 2.c ), el sistema consiste únicamente de partículas poliméricas estabilizadas.

#### I.1.2 .- VELOCIDAD DE POLIMERIZACION.

La velocidad de reacción para una homopolimerización en emulsión puede ser expresada de la manera siguiente :

$$R_p = k_p ( [M]_p \bar{n} ) N / N_A \quad (1)$$

donde :

$R_p$  = Velocidad de polimerización; expresada generalmente por unidad de volumen de fase continua.

$k_p$  = Constante de velocidad de propagación en las partículas poliméricas

$[M]_p$  = Concentración del monómero en las partículas poliméricas.

$N$  = Número de partículas poliméricas por unidad de volumen de

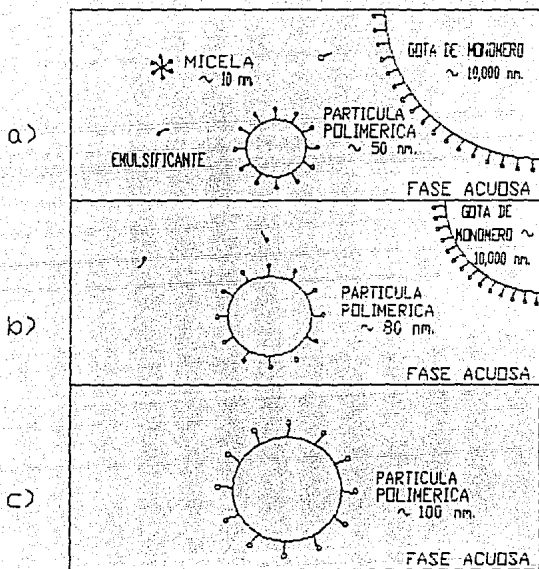


FIG. 2 .- EVOLUCION EN EL TIEMPO DE LA POLIMERIZACION

fase continua.

$N_A$  = Número de Avogadro.

$\bar{n}$  = Número promedio de radicales por partícula.

$\langle [M]_p \bar{n} \rangle$  = Promedio del producto  $[M]_p \bar{n}$ , de la distribución completa de tamaños de partícula.

Las velocidades de polimerización en reactores comerciales están a menudo limitadas por restricciones de eliminación de calor más que por cuestiones de tipo cinético.

De la ecuación (1) se puede observar que el modelamiento de la cinética de polimerización requiere de la evaluación de varios parámetros.

Con respecto a las constantes de propagación, éstas se encuentran disponibles en la literatura (4) para la mayoría de los monómeros. La concentración del monómero en las partículas se puede obtener, cuando no hay limitaciones de transferencia de masa, a partir de principios termodinámicos (5). Todavía más complicado resulta ser la determinación del número de radicales promedio por partícula y sobre todo, el que se considera el problema central de la polimerización en emulsión, la predicción cuantitativa del número de partículas formadas y estabilizadas.

De lo expuesto anteriormente, es fácil comprender el porqué modelar y simular una homopolimerización no es una labor sencilla. Resulta obvio entonces lo que se espera en el caso de una terpolimerización.

Una revisión general acerca de la determinación de los mencionados parámetros cinéticos para una terpolimerización en emulsión, será el motivo del resto de este capítulo.

## I.2 .- APROXIMACION A LA PSEUDO-HOMOPOLIMERIZACION.

### I.2.1 .- DEFINICION.

Con el fin de lograr una simulación precisa de un proceso cinético de polimerización en emulsión, se requiere del conocimiento de la función de distribución de población de partículas en términos de su tamaño y del número de cadenas activas, ya que esta distribución determina las propiedades finales de aplicación del material tales como la distribución de pesos moleculares, la distribución de secuencias de unidades monoméricas, la distribución de grupos terminales y otras características importantes.

En el caso de una homopolimerización las ecuaciones cinéticas relevantes son aquellas basadas en la teoría propuesta por Smith y Ewart [6]. Estas constituyen un sistema de ecuaciones de balance de población en dos dimensiones : El volumen y el número de radicales por partícula. Además, pueden ser fácilmente generalizadas para el caso de una multipolimerización, en cuyo caso las variables independientes serían el volumen y el número de radicales de cada tipo.

Sin embargo, las dificultades en el tratamiento matemático de estas ecuaciones se incrementan considerablemente con el número de monómeros presentes en el sistema, por lo que aun en el caso de sistemas binarios [7], la resolución de las mismas es poco probable en la práctica.

Las ecuaciones de balance de población ( EBP ) completas son bastante complejas y se reportan en detalle en la ref. [8].

Surge entonces lo que se conoce como la "Aproximación a la Pseudo-homopolimerización", la cual permite reducir las ecuaciones de Smith-Ewart relativas a multipolimerización a



aquellas típicas de un sistema de homopolimerización, independientemente del número de monómeros de que esté constituido el sistema de reacción [8].

Tal aproximación está basada en el hecho de que los eventos cinéticos involucrados en una polimerización se dan en escalas de tiempo bastante diferentes, lo cual significa que las reacciones más rápidas ( propagaciones ) están en una condición de estado pseudo-estacionario con respecto a las reacciones más lentas ( iniciación y terminación ).

Una vez aplicada esta aproximación, el balance de población completo se reduce a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v} ( g_n^* f_n ) &= r_h^* \delta ( v - v_n ) + r_m^* \delta ( v - v_m ) \\ &+ \rho^* ( f_{n-1} - f_n ) + k^* [ (n+1)f_{n+1} - n f_n ] \\ &+ c^* [ (n+2)(n+1)f_{n+2} - n(n-1)f_n ] \end{aligned} \quad (2)$$

donde :

$$\rho^* = \rho_{A1} + \rho_{A2} + \rho_{A3} \quad (3)$$

$$k^* = k_{f1}P_1 + k_{f2}P_2 + k_{f3}P_3 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} c^* &= C_{11}P_1^2 + C_{22}P_2^2 + C_{33}P_3^2 + \\ &2C_{12}P_1P_2 + 2C_{13}P_1P_3 + 2C_{23}P_2P_3 \end{aligned} \quad (5)$$

siendo :

$\rho^*$  = Velocidad promedio de entrada de radicales a las partículas.

$\rho_{Ai}$  = Velocidad de entrada de cadenas activas del tipo  $i$  a las partículas.

$k^*$  = Constante promedio de velocidad de desorción de radicales.

$k_{fi}$  = Constante de velocidad de desorción de una cadena tipo  $i$ .

- $c^*$  = Constante promedio de velocidad de terminación bimolecular.  
 $c_{ij}$  = Constante de velocidad de terminación bimolecular entre cadenas activas de los tipos  $i$  y  $j$ .  
 $P_i$  = Probabilidad de tener una cadena activa con unidad terminal de tipo  $i$ .  
 $f_n(v, t)$  = Función de distribución de tamaños de partícula con  $n$  cadenas activas.  
 $g_n^*$  = Velocidad promedio de crecimiento del volumen de las partículas con  $n$  cadenas activas.  
 $n$  = Número de cadenas activas de cualquier tipo dentro de las partículas.  
 $\delta(v-v_n)$  } = Función de Dirac ( $= 0$ , excepto para  $v=v_n$  y  $v=v_m$ )  
 $\delta$  }  
 $\delta(v-v_m)$  }  
 $v$  = Volumen de una partícula polimérica.  
 $v_n$  = Volumen de un oligoradical precipitado.  
 $v_m$  = Volumen micelar.

Nótese que la ecuación (2) es de hecho idéntica al balance de población clásico de Smith-Ewart para el caso de homopolimerización, pero los parámetros cinéticos  $\rho^*$ ,  $k^*$  y  $c^*$  que ahí aparecen, son ahora promedios convenientemente obtenidos a partir de los parámetros reales de una terpolimerización y son conocidos como "parámetros de pseudo-homopolimerización".

De igual manera :

$$\dot{r}_h^* = r_{h,1} + r_{h,2} + r_{h,3} \quad (6)$$

$$\dot{r}_m^* = r_{m,1} + r_{m,2} + r_{m,3} \quad (7)$$

donde :

$\dot{r}_h^*$  = Velocidad promedio de nucleación homogénea.

$r_{h,i}$  = Velocidad de nucleación homogénea por precipitación de una cadena activa de tipo  $i$ .

$\dot{r}_m^*$  = Velocidad promedio de nucleación micelar.

$r_{mi}$  = Velocidad de nucleación micelar por entrada de una cadena activa tipo  $i$  a una micela.

Algo que es importante señalar es que estos parámetros de pseudo-homopolimerización no dependen del número promedio total de radicales por partícula.

La ref. (8) muestra en detalle las ecuaciones para la evaluación de los pseudoparámetros en el caso de una multipolimerización.

En conclusión, la aplicación de la aproximación a la pseudo-homopolimerización consiste de los siguientes pasos :

- 1ero.- Los parámetros de pseudo-homopolimerización son evaluados a partir de los parámetros verdaderos de la terpolimerización ( ecs. 3-5 ).
- 2do .- Se resuelve el balance de población ( ec. 2 ).

#### I.2.2 .- TECNICAS NUMERICAS EMPLEADAS PARA LA RESOLUCION DEL BALANCE DE POBLACION.

El propósito de esta sección es explicar de manera muy breve una de las técnicas empleadas para la resolución del balance de población sin pretender entrar en el detalle de las ecuaciones ya que no es el objetivo de la tesis.

Varias técnicas numéricas han sido propuestas en la literatura para la resolución del balance de población (9,10). Una de esas técnicas es la conocida como "El método de los Momentos", atribuido a Hulburt y Katz. Dicho método está basado en la aproximación de la distribución de tamaños en términos de una serie de polinomios asociados de Laguerre truncados en el tercer término, los cuales han sido ortogonalizados con respecto a la distribución  $\Gamma$ .

El problema se reduce entonces a la evaluación de la evolución en el tiempo de los primeros 3 momentos de la distribución  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  y  $\mu_2$ , y una vez conocidos éstos, es posible determinar cualquier momento de orden superior.

Puesto que este método ya ha sido aplicado con éxito en sistemas binarios y ternarios (11), el objetivo de esta tesis será desarrollar un modelo simplificado en el cual en lugar de resolver el balance de población se utilice un tamaño promedio de partícula y un número promedio total de radicales por partícula, es decir, se considerará un látex monodisperso.

Esta aproximación parece ser adecuada ya que si se considera que en un reactor intermitente las partículas son formadas en un periodo relativamente corto durante el inicio de la reacción, todas ellas tendrán aproximadamente la misma "edad" hacia el final de la misma y por lo tanto se puede decir, de manera general, que en un reactor de este tipo la distribución de tamaños de partícula es normalmente muy estrecha. Si la reacción es controlada cuidadosamente de tal manera que se pueda lograr un periodo corto de nucleación seguido por uno largo de crecimiento de las partículas, entonces la población de éstas será casi monodispersa.

### 1.3 .- MECANISMOS DE FORMACION DE PARTICULAS.

#### 1.3.1 .- GENERALIDADES.

Como se mencionó anteriormente, uno de los aspectos más importantes en todo proceso de polimerización en emulsión, es la formación de las partículas poliméricas, las cuales subsecuentemente crecen hasta convertirse finalmente en un látex polimérico. El entendimiento de los mecanismos que gobiernan este proceso es de gran importancia tecnológica debido a que éstos

determinan el número final de partículas y la distribución de tamaños de las mismas, lo cual es responsable en gran parte de la calidad del látex en lo que respecta a sus aplicaciones industriales.

En particular, es importante subrayar el papel que juega el emulsificante, ya que sus características y la cantidad de éste en el sistema, son algunas de las variables más importantes que determinan el mecanismo operante de nucleación.

Analizando el sistema de reacción antes de que se añada el iniciador, se puede observar que sólo existen 3 sitios posibles para la nucleación : Gotas monoméricas, micelas ( si la concentración del emulsificante excede la CMC ) y la fase acuosa.

En las siguientes secciones se explicarán brevemente los mecanismos de nucleación propuestos por las principales teorías : Teoría de Nucleación Micelar, Teoría de Nucleación Homogénea y Teoría de Nucleación Coagulativa.

### I.3.2 .- TEORIA DE NUCLEACION MICELAR.

La primera teoría cuantitativa sobre nucleación fue propuesta por Smith y Ewart (6), quienes aplicaron la teoría de nucleación micelar presentada un año antes por Harkins sobre la base de una serie de investigaciones experimentales para la polimerización del estireno en presencia de un emulsificante y sin él. Harkins observó que la velocidad de polimerización era mucho mayor cuando existían micelas y por lo tanto concluyó que éstas constituían el sitio principal para la formación de las partículas.

La descripción cualitativa de este mecanismo es relativamente sencilla. La descomposición de un iniciador genera

radicales en la fase acuosa los cuales pueden entrar a las micelas ( dando lugar a una nueva partícula ) o a partículas poliméricas previamente formadas. La competencia entre éstas y las micelas para capturar radicales es un factor clave en la definición de la velocidad de nucleación. Mientras las partículas crecen, su área superficial se incrementa y por lo tanto tienden a adsorber más emulsificante con el fin de mantener su estabilidad y evitar así la coagulación. El emulsificante adsorbido es tomado de la fase acuosa a través de la "disolución" de las micelas. La nucleación cesa cuando la concentración total del emulsificante en el agua llega a ser menor que la CMC, es decir, cuando ya no hay micelas.

Smith y Ewart derivaron la siguiente expresión para determinar el número de partículas al final del período de nucleación :

$$N_s = K ( \rho_i / \mu )^{0.4} ( a \cdot S )^{0.6} \quad (8)$$

donde :

K = Constante cuyo valor está comprendido entre 0.37 y 0.53 dependiendo de la eficiencia de las micelas en competencia con las partículas por la captura de radicales.

$\mu$  = Velocidad de incremento del volumen de una partícula polimérica.

$a \cdot$  = Área interfacial que puede ser cubierta por una molécula de emulsificante.

S = Concentración del emulsificante.

$\rho_i$  = Velocidad de generación de radicales.

Se recomienda ver la ref. [6] para una descripción más detallada de esta teoría.

En este tratamiento, los citados investigadores, despreciaron la polimerización en la fase acuosa y la captura de

radicales por parte de las gotas monoméricas debido a que su área superficial es mucho más pequeña que la de las micelas y que la de las partículas.

La ecuación (8) tuvo éxito en sus inicios al ser aplicada a monómeros muy poco solubles en agua, principalmente estireno, y en presencia de cantidades de emulsificante por encima de la CMC.

### 1.3.3 .- TEORIA DE NUCLEACION HOMOGENEA.

Casi simultáneamente al trabajo de Harkins, Baxendale [13], publicó en 1946 una serie de investigaciones experimentales concernientes a la polimerización del metilmetacrilato, monómero más soluble en agua que el estireno. Sus conclusiones fueron que la formación de partículas no ocurría por nucleación micelar.

En 1952, Priest [14] estableció los conceptos principales del mecanismo de nucleación homogénea, los cuales posteriormente fueron tratados de manera cuantitativa por Fitch y Tsai [15,16 y 17].

Su teoría está basada en el hecho de que los radicales generados en el agua crecen por polimerización en solución para convertirse en oligómeros, los cuales al alcanzar una determinada longitud ( Longitud Crítica de Cadena ), dejan de ser solubles y se precipitan dando lugar a la formación de una partícula primaria. Simultáneamente a su crecimiento, los oligómeros pueden ser capturados por partículas poliméricas previamente formadas, por lo que la velocidad de formación de partículas se puede representar como :

$$\frac{dN}{dt} = \rho - \rho_1 N \pi r^2 L \quad (9)$$

donde el último término de la derecha es precisamente la velocidad de absorción de radicales por parte de las partículas, de acuerdo a la Teoría de Colisión propuesta por Gardon y en donde se establece que dicha velocidad debe ser proporcional a la superficie externa total de las partículas poliméricas ( $N\pi r^2$ ), a la velocidad de generación de radicales en el agua ( $\rho_i$ ) y a la distancia promedio que puede difundirse un oligómero antes de que se precipite ( $L$ ). Esta última cantidad puede ser obtenida a través de la relación de Einstein :

$$L = (2 D v t)^{1/2} \quad (10)$$

y

$$t = j_{cr} / (k_p M_v) \quad (11)$$

donde :

- $D$  = Coeficiente de difusión de los oligoradicales en el agua.
- $t$  = Tiempo comprendido entre la iniciación y la precipitación.
- $j_{cr}$  = Longitud crítica de cadena.
- $k_p$  = Constante de propagación.
- $M_v$  = Concentración de monómero en la fase acuosa.

La ecuación (10) ha demostrado poder predecir valores de número de partículas concordantes con los valores experimentales para el caso del metilmetacrilato, siempre y cuando se empleen bajas eficiencias del iniciador. Sin embargo, el argumento más importante en contra de esta teoría, consiste en el hecho de que la velocidad de nucleación es totalmente independiente del emulsificante, pero como se verá posteriormente, existen suficientes evidencias experimentales de que el número de partículas está fuertemente influenciado por la concentración del emulsificante, aun en concentraciones por debajo de la CMC.

Cabe aclarar aquí, que la forma más general de la ecuación



(9) es :

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i - R_c - R_f \quad (12)$$

donde :

$R_c$  = Velocidad de captura de oligoradicales por parte de las partículas.

$R_f$  = Velocidad de coagulación entre partículas.

En algunas ocasiones la Teoría de Colisiones es substituida por la Teoría de Difusión y entonces la velocidad de captura está dada por :

$$R_c \cong 4 \pi D_{op} C_s N r_p \quad (13)$$

donde :

$D_{op}$  = Coeficiente promedio de difusión oligoradical-partícula.

$C_s$  = Concentración de radicales en el estado estacionario.

$r_p$  = Radio de la partícula.

Para una revisión más detallada de esta teoría se recomiendan las refs. (10 y 19).

#### I.3.4 .- LIMITACIONES DE LAS TEORIAS DE NUCLEACION MICELAR Y HOMOGENEA.

Las teorías expuestas en las 2 secciones precedentes han constituido por muchos años dos escuelas de pensamiento en contraste una con otra. Sin embargo, ninguna de las dos es totalmente satisfactoria en cuanto a la explicación de todos los fenómenos que se dan en una polimerización en emulsión. En particular, como se mencionó en su oportunidad, el mecanismo de nucleación micelar no es capaz de describir la formación de

partículas en aquellos procesos donde la concentración del emulsificante es menor que la CMC ( como en la amplia gama de procesos de polimerización sin emulsificante ). Por otro lado, la teoría de nucleación homogénea no toma en consideración la influencia del emulsificante sobre el número final de partículas, y como es bien sabido, esta variable es importante tanto en concentraciones mayores o menores que la CMC .

De lo anterior, es evidente que ambas teorías son hasta cierto grado complementarias, en el sentido de que el mecanismo de nucleación homogénea es particularmente importante a concentraciones del emulsificante por debajo de la CMC donde el mecanismo de nucleación micelar prácticamente no tiene importancia, mientras que a concentraciones por encima de la CMC la situación es justamente al revés. Sin embargo, la frontera divisoria entre los dos mecanismos no es siempre bien definida.

Sobre este último aspecto, merecen especial atención los trabajos de Ugelstad [20], en donde llega a la conclusión, después de una serie de investigaciones experimentales sobre la variación del número de partículas con la concentración del emulsificante, de que la transición de un mecanismo a otro ocurre "suavemente" ( sin que se dé ningún fenómeno crítico ) y de que muy probablemente existan zonas en donde los dos mecanismos actúen simultáneamente.

### 1.3.5 .- TEORIA DE NUCLEACION COAGULATIVA.

Recientemente, Feeney y colaboradores [21 y 22], sugirieron un nuevo mecanismo de formación de partículas basado en la coagulación de "precursores" los cuales se forman por nucleación homogénea. A continuación se describe brevemente esta teoría.

Primero, un iniciador soluble en agua se descompone para

formar radicales libres, los cuales se adicionan a moléculas de monómero disueltas en esa fase para dar lugar a la formación de un radical oligomérico. Estos se propagan y pueden ser capturados por partículas poliméricas o por "precursores", sufrir reacciones de terminación o bien pueden crecer hasta cierto tamaño en donde ya no pueden ser solubles y por lo tanto se precipitan convirtiéndose entonces en partículas "precursoras" o primarias. Estos "precursores" son partículas coloidales muy pequeñas ( unos cuantos nanómetros ) de forma aproximadamente esférica, los cuales son inestables y por consecuencia tienden a coagularse. Es por este fenómeno que crecen hasta tener un tamaño tal que dejan de ser inestables ( ~ 20 nm ) y entonces se convierten en partículas poliméricas.

Estas partículas poliméricas son estabilizadas por los grupos iónicos terminales de las moléculas de iniciador, por moléculas de emulsificante y por oligómeros muertos adsorbidos sobre la superficie de las mismas, y siguen creciendo por polimerización hasta alcanzar un tamaño de aproximadamente 100 nm .

Cuando un oligoradical entra a una partícula polimérica, reacciona con moléculas de monómero generándose una nueva cadena polimérica propagante. Su crecimiento se puede ver interrumpido por reacciones de transferencia de cadena ya sea con moléculas de monómero o con las de un agente o puede sufrir reacciones de terminación. Si los oligoradicales capturados por las partículas son pequeños, pueden salir de las mismas y re-entrar a otras.

Es necesario hacer notar que esta teoría establece que cuando se utiliza un emulsificante con una concentración por encima de la CMC, las micelas formadas actúan única y exclusivamente como depósitos de moléculas de emulsificante y, de manera análoga, las gotas monoméricas son consideradas como depósitos que alimentan a las partículas de látex para que ahí se

lleve a cabo la polimerización.

Actualmente hay una creciente cantidad de datos experimentales que sólo pueden ser interpretados en términos de un modelo de nucleación como el aquí explicado, razón por la cual esta teoría ha recibido especial atención en los últimos años y ha sido objeto de diversos estudios [23 y 24].

### I.3.6 .- MECANISMO GENERAL DE NUCLEACION DE PARTICULAS.

Puesto que no existía ninguna teoría que incluyera los 3 mecanismos de formación de partículas en un modelo matemático, recientemente Poehlein [25], resumió una serie de trabajos previos para proponer, aunque de manera cualitativa, un esquema completo de mecanismos de generación de partículas.

Siguiendo ese esquema, se presenta a continuación un mecanismo general de nucleación, el cual pretende unificar las teorías existentes en una sola.

Se considera un sistema de polimerización consistente en una fase continua acuosa con gotas monoméricas y micelas. Los radicales libres formados en el agua pueden : 1) añadir más unidades monoméricas, 2) ser absorbidos por micelas hinchadas con monómero, 3) ser absorbidas por las gotas monoméricas, 4) ser capturados por partículas ya existentes, 5) terminar en fase acuosa, 6) perder actividad por reacciones de transferencia de cadena con otras especies.

Los radicales primarios formados por la descomposición del iniciador tienen escasas oportunidades de ser absorbidos directamente por las micelas hinchadas con monómero debido a su naturaleza hidrofílica y a su carga. Una vez que éstos añaden ciertas unidades monoméricas se convierten en radicales

oligoméricos y entonces aumenta su carácter hidrofóbico y con ello las posibilidades de que sea absorbido por micelas o por partículas ya existentes. Un radical oligomérico que no haya sido absorbido por ninguna de las especies citadas, puede crecer en el agua hasta alcanzar su longitud crítica de cadena  $\bar{x}_c$  y entonces tenderá a precipitarse dando lugar a una partícula primaria ( nucleación homogénea ).

Estas partículas primarias son inestables y tienden a coagularse entre sí o con partículas de látex ya existentes debido a que son muy pequeñas y a la falta de suficientes moléculas de emulsificante para estabilizarlas.

A medida que van creciendo, ya sea por coagulación o por polimerización, van adsorbiendo cada vez más y más moléculas de emulsificante hasta llegar a ser relativamente estables.

También pueden existir partículas primarias generadas a partir de micelas, las cuales son diferentes de las generadas por nucleación homogénea ya que aquéllas contienen un exceso de emulsificante adsorbido en su superficie y por lo tanto es poco probable que tiendan a coagularse.

Además, es posible que se dé coagulación entre partículas maduras y la velocidad con que se da este fenómeno depende entre otras cosas del tamaño de las partículas, siendo las más pequeñas las más susceptibles a coagularse, por lo que se puede concluir que las partículas primarias crecen rápidamente por coagulación entre ellas y por captura de oligoradicales más que por polimerización.

Cuando dos radicales oligoméricos se combinan, el oligómero producido puede exceder la longitud crítica de cadena y precipitarse dando lugar a una partícula primaria inactiva, sin embargo, este mecanismo de nucleación puede ser despreciable

frente a los mecanismos anteriormente mencionados si se toma en cuenta que la concentración de oligoradicales en el agua es sumamente baja.

Las reacciones de transferencia de cadena en la fase acuosa tienden a disminuir la velocidad de nucleación de partículas, ya que su efecto es prolongar el tiempo requerido para que un radical primario alcance su longitud crítica; mientras que este tipo de reacciones en las partículas favorecen la desorción de radicales, los cuales inclusive pueden volver a ser capturados por otras partículas.

Es pertinente aclarar en este punto que el mecanismo generalizado discutido anteriormente fué desarrollado para el caso específico de una homopolimerización [26 y 27]. Conservando la misma filosofía, en el siguiente capítulo, un esquema similar a este, aunque con ciertas modificaciones, será propuesto para el caso de una terpolimerización, objetivo primordial de esta tesis.

#### I.4 .- NUMERO DE RADICALES PROMEDIO POR PARTICULA.

##### I.4.1 .- TEORIA DE SMITH - EWART.

Smith y Ewart [6] fueron los primeros en desarrollar una teoría cuantitativa para la determinación del número de radicales promedio por partícula,  $\bar{n}$ . Ellos derivaron el siguiente sistema de ecuaciones para el número de partículas  $N$ , conteniendo  $i$  radicales libres :

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{P_A}{N} (N_{i-1} - N_i) + \bar{K}_t [ (i+1)N_{i+1} - iN_i ] + \frac{K_{tp}}{v} [ (i+2)(i+1)N_{i+2} - i(i-1)N_i ] \quad (14)$$

donde  $i$  debe ser 0 o un entero positivo,  $\rho_A$  es la velocidad de absorción de radicales por las partículas,  $\bar{k}_t$  es el coeficiente promedio de desorción de radicales,  $v$  el volumen de una partícula y  $\bar{k}_{tp}$  es la constante promedio de velocidad de terminación en las partículas.

Aunque Smith y Ewart no obtuvieron una solución general a la ecuación (14), si publicaron 3 soluciones límites para la condición de estado estacionario, es decir,  $dN_i/dt = 0$ .

Dichas soluciones límites no serán presentadas aquí, por lo que se recomienda ver la ref. [6] para una explicación detallada de las mismas.

#### 1.4.2 .- PROCEDIMIENTO GENERAL PARA OBTENER $\bar{n}$ .

Desde el trabajo pionero de Smith y Ewart, muchos investigadores han publicado distintas soluciones analíticas para las ecuaciones recursivas (14). El método generalmente empleado involucra el uso de una función generadora tal como la descrita por Blackley [28] y definida como :

$$\Psi(\zeta, t) = \sum_{i=0}^{\infty} n_i(t) \zeta^i \quad (15)$$

donde  $t$  es tiempo,  $n_i(t) = N_i/N$  y  $\zeta$  es una variable auxiliar.

Blackley describió a  $\Psi$  como una "función generadora de población de sitios propicios para la polimerización", debido a que una vez que es conocida, todas las fracciones de la población pueden ser obtenidas a cualquier tiempo a través de las respectivas derivadas parciales :

$$n_1(t) = \frac{1}{1!} \left[ \frac{\partial^1 \Psi}{\partial \zeta^1} \right]_{\zeta=0} \quad (16)$$

Si se multiplican las ecuaciones (14) por  $\zeta^1 / N$  y se suman, se obtiene :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = & \frac{\rho_A}{N} (\zeta - 1) \Psi + \bar{k}_f (1 - \zeta) \frac{\partial \Psi}{\partial \zeta} + \\ & + \frac{\bar{k}_{tp}}{v} [1 - \zeta^2] \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \zeta^2} \end{aligned} \quad (17)$$

en el estado estacionario :

$$\frac{\rho_A \Psi}{N} - \bar{k}_f \frac{\partial \Psi}{\partial \zeta} - \frac{\bar{k}_{tp}}{v} (1 + \zeta) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \zeta^2} = 0 \quad (18)$$

#### I.4.3 :- SOLUCION DE STOCKMAYER - O'TOOLE.

Stockmayer (29) fué el primero en obtener una solución de la ecuación (18) para el caso especial en el que la desorción de radicales no es importante, es decir,  $\bar{k}_f = 0$ . La solución es :

$$\bar{n} = (a / 4) [ I_0(a) / I_1(a) ] \quad (19)$$

donde :

$$a = \sqrt{8\alpha}$$

y

$$\alpha = \rho_A v / (\bar{k}_{tp} N)$$



siendo  $I_0$  e  $I_1$ , funciones modificadas de Bessel de primera clase, orden 0 y 1 respectivamente.

Posteriormente O'Toole [30], extendió el tratamiento de Stockmayer para incluir el escape de radicales desde las partículas. En este caso :

$$\bar{n} = (a/4) [ I_0(a) / I_1(a) ] \quad (20)$$

donde :

$$a = \bar{k}_t v / \bar{k}_p$$

Sin embargo, O'Toole no distinguió entre  $\rho_i$  y  $\rho_A$ , lo cual significa que los radicales desorbidos son inactivos.

#### 1.4.4 .- OTRAS TEORIAS PARA DETERMINAR $\bar{n}$ .

Sin pretender hacer un análisis detallado de todas las teorías y métodos propuestos para la determinación de  $\bar{n}$ , en esta sección sólo se mencionarán aquellos trabajos que valdria la pena revisar para profundizar en este aspecto.

De entre ellos sobresalen los trabajos de Birtwistle y Blackley [31-34], quienes resolvieron la ecuación (17) para el estado transitorio y para una serie de casos especiales.

Para la resolución de las ecuaciones de Smith-Ewart en el estado no estacionario, también han sido propuestos métodos matriciales, con la desventaja de que sólo algunos casos simplificados pueden ser resueltos de esta manera.

Otro método utilizado para resolver las ecuaciones (14) de

manera aproximada, es el llamado "Modelo de Tres Estados" [37-39], en el cual los valores de  $n_i(t)$  son considerados igual a cero para el caso en que  $i > 2$ , por lo que sólo se toman en consideración las poblaciones para las cuales  $i = 0, 1$  y  $2$ .

Finalmente, son dignos de mencionarse las soluciones numéricas a las ecuaciones (14), como las realizadas por Gardon [40], Eliseeva [41], y Birtwistle y Blackley [33].

#### 1.4.5 .- APROXIMACIONES EMPIRICAS.

Se han derivado muchas expresiones empíricas o aproximadas para la determinación de  $\bar{n}$ , para el caso en el que la terminación en fase acuosa es despreciable. A continuación se muestran algunas de las más importantes :

1) Cuando  $m = 0$ , Ugelstad y Mork [42] presentaron la ecuación :

$$\bar{n} = ( 1/4 + \alpha' / 2 ) \quad (21)$$

donde :

$$\alpha' = 2k_t v / ( k_{tp} N )$$

2) Cuando la terminación dentro de las partículas es casi instantánea, se propone la siguiente ecuación [43] :

Para  $\bar{n} < 0.5$  ;

$$\bar{n} = 1/2 \left\{ -\alpha' / m + \left[ (\alpha' / m)^2 + 2(\alpha' / m) \right]^{1/2} \right\} \quad (22)$$

La ecuación (22) tiende a  $\bar{n} = 0.5$  cuando  $(\alpha' / m)$  tiende a  $\infty$  y a :

$$\bar{n} \cong \left[ 0.5 \left( \alpha' / m \right) \right]^{1/2}$$

cuando  $(\alpha' / m) < 0.01$ .

Para  $\bar{n} < 0.2$  :

$$\bar{n} = \left[ 1/2 \left( \alpha' + \alpha' / m \right) \right]^{1/2} \quad (23)$$

3) Cuando  $m$  tiende a  $\infty$  o bien  $\bar{n} \gg 0.5$ , Nomura [44] usó la siguiente ecuación para explicar la velocidad de polimerización de acetato de vinilo en ausencia de emulsificante :

$$\bar{n} = \left( \alpha' / 2 \right)^{1/2} \quad (24)$$

#### I.4.6 .- SOLUCION EXACTA DE UGELSTAD.

Ugelstad y colaboradores [42 y 45] modificaron el tratamiento de O'Toole para incluir terminación en la fase acuosa y reabsorción de radicales previamente desorbidos, pues se percataron de que los radicales libres en todo el sistema estaban relacionados y por lo tanto  $\bar{n}$  sólo puede ser obtenido a partir de información de ambas fases ( agua y partículas ) .

Dado que O'Toole calculó  $\bar{n}$  a partir de la ecuación (20) para valores de  $m = 0, 1/3, 1/2, 2/3$  y  $1$  solamente, Ugelstad, desarrolló un procedimiento matemático para obtener  $\bar{n}$  a cualquier valor no negativo de  $m$ , lo que le condujo a la siguiente "fracción continuada" :

$$I_m(a)/I_{m-1}(a) = \frac{a/2}{n + \frac{a^2/4}{n+1 + \frac{a^2/4}{n+2 + \frac{a^2/4}{n+3 + \dots}}}} \quad (25)$$

Combinando la ecuación (20) con la (25) se obtiene :

$$\bar{n} = 0.5 \cdot \frac{2\alpha}{n + \frac{2\alpha}{n+1 + \frac{2\alpha}{n+2 + \frac{2\alpha}{n+3 + \dots}}}} \quad (26)$$

Por otro lado, la ecuación de balance de radicales en fase acuosa se puede escribir como :

$$N_A \frac{d[R_v]}{dt} = \rho_v + \sum_{i=0}^{\infty} \bar{k}_t i N_i - 2\bar{k}_{tv} [R_v]^2 N_A - \rho_A \quad (27)$$

donde :

$[R_v]$  = Concentración total de radicales en fase acuosa.

$\bar{k}_{tv}$  = Constante promedio de velocidad de terminación en fase acuosa.

Además,  $\rho_A$  , se puede expresar en términos de un coeficiente de transporte de masa y una fuerza motriz :

$$\frac{\rho_A}{N} = \bar{K}_c [R_v] \quad (28)$$

donde :

$\bar{k}_c$  = Constante promedio de velocidad de captura de radicales por parte de las partículas.

Por lo tanto, la ecuación (27) en el estado estacionario se convierte en :

$$\rho_A = \bar{k}_c [R_v] N = \rho_i + \sum_{i=0}^{\infty} \bar{k}_i i N_i - 2 \bar{k}_{lv} [R_v]^2 N_A \quad (29)$$

Obsérvese que  $\sum_i i N_i = \bar{n} N$ , y entonces la ecuación (29) se puede escribir en forma adimensional como :

$$\alpha = \alpha' + \mu \bar{n} - \gamma \alpha^2 \quad (30)$$

donde :

$$\gamma = \frac{2 N_A \bar{k}_{lv} \bar{k}_{lp}}{\bar{k}_c^2 v N}$$

La manera en que procedieron Ugelstad y colaboradores fué :

- 1) Fijar un conjunto de valores de  $\alpha$  y  $\mu$ .
- 2) Calcular  $\bar{n}$  con cada par de valores  $\alpha$  y  $\mu$  mediante la ecuación (26).
- 3) Calcular el correspondiente valor de  $\alpha'$  con la ecuación (30) para un valor fijo de  $\gamma$ .

De esta forma se elaboran las conocidas gráficas de  $\bar{n}$  vs.  $\alpha'$ , a valores fijos de  $\gamma$  para distintos valores del parámetro  $\mu$ .

La figura 3 muestra algunas gráficas de este tipo.

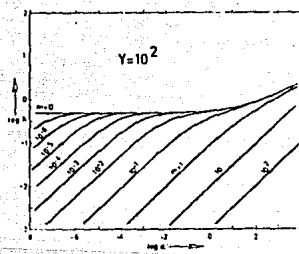
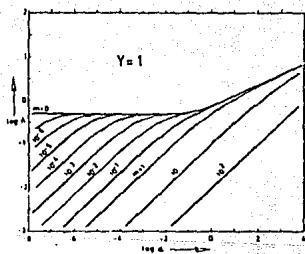
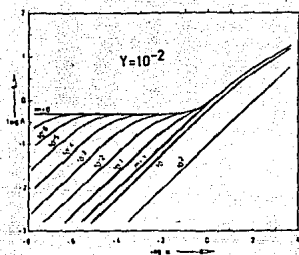
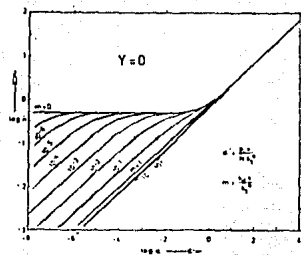


FIG. 3.- Gráficas Típicas de  $N$  en función de los parámetros  $\alpha$  y  $m$  para distintos valores del parámetro  $Y$ .

## I.5 .- PREDICCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE MONÓMEROS EN LAS DISTINTAS FASES.

### I.5.1 .- INTRODUCCION.

De acuerdo a lo expuesto en la sección I.1.2, con el fin de simular la cinética de homopolimerización como una función del tiempo de reacción, es indispensable poder predecir la concentración del monómero en las partículas poliméricas.

Más complejo aún resulta el caso de una terpolimerización, en la cual pueden existir uno o más monómeros con una considerable solubilidad en el agua, por lo que ahora no sólo es necesario predecir la concentración de cada uno de los 3 monómeros en las partículas, sino que también se requiere conocer la concentración de ellos en el agua.

Surge entonces la necesidad de evaluar las concentraciones de monómeros en las distintas fases del sistema para lo cual se conocen 2 métodos : El termodinámico y el empírico. Las siguientes dos secciones analizan brevemente cada uno de ellos.

### I.5.2 .- METODO TERMODINAMICO.

Antes de que una molécula de monómero pueda participar en una reacción de polimerización, ésta debe atravesar primero la interfase gota monomérica-agua, para luego difundirse a través de la fase continua y cruzar la interfase agua-partícula y finalmente difundirse por el interior de la partícula polimérica hinchada con monómero(s).

Pero, ¿ Cuánto monómero puede ser absorbido por las partículas ?

Si se considera que por lo general el monómero resulta ser un buen solvente para el polímero, la disminución en el potencial químico del solvente,  $\Delta\mu_m$ , al pasar de una fase en donde se encuentra puro a una fase en donde está mezclado con polímero, favorecería la absorción de todo el monómero disponible en el sistema, sin embargo, este efecto se ve contrarrestado por el cambio de potencial químico debido al incremento de la energía libre interfacial,  $\Delta\mu_s$ , causado por el aumento del área superficial de las partículas en hinchamiento. Consecuentemente, las partículas de látex sólo pueden absorber una cantidad limitada de monómero(s).

Morton y colaboradores [5], derivaron expresiones para calcular  $\Delta\mu_m$  y  $\Delta\mu_s$  para el caso de una homopolimerización, para lo cual combinaron la ecuación de Gibbs-Thompson :

$$\Delta\mu_s = \frac{2 \bar{V} \gamma}{r} \quad (31)$$

siendo :

$$\Delta\mu_s = (\mu_s)_p - \mu_s \quad (31a)$$

donde :

$(\mu_s)_p$  = Potencial químico del solvente ( monómero ) en la partícula polimérica.

$\mu_s$  = Potencial químico del solvente en una mezcla monómero-polímero.

$\bar{V}$  = Volumen molar del solvente .

$\gamma$  = Tensión interfacial.

$r$  = Radio de la partícula en hinchamiento.

con la conocida ecuación de Flory-Huggins :



$$\Delta\mu_m = RT \left[ \ln(1 - \phi_p) + (1 - 1/\bar{m})\phi_p + \chi\phi_p^2 \right] \quad (32)$$

siendo :

$$\Delta\mu_m = \mu_m - \mu_m^\circ \quad (32a)$$

donde :

$\mu_m^\circ$  = Potencial químico del solvente ( monómero ) puro.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura absoluta.

$\phi_p$  = Fracción volumen de polímero en las partículas hinchadas con monómero.

$\chi$  = Parámetro de interacción polímero-solvente.

$\bar{m}$  = Grado de polimerización promedio numeral.

Sumando las ecuaciones (31a) y (32a) se obtiene :

$$\Delta\mu_s + \Delta\mu_m = (\mu_s)_p - \mu_s^\circ \quad (33)$$

En el equilibrio,  $(\mu_s)_p = \mu_s^\circ$ , por lo que de la ecuación anterior se concluye que :

$$\Delta\mu_s + \Delta\mu_m = 0 \quad (33a)$$

y entonces, de acuerdo con esta última ecuación, sumando las ecuaciones (31) y (32) se obtiene finalmente :

$$\frac{2\tilde{V}_\gamma}{rRT} = - \left[ \ln(1 - \phi_p) + (1 - 1/\bar{m})\phi_p + \chi\phi_p^2 \right] \quad (34)$$

Vale la pena aclarar aquí, que tanto  $(\mu_s)_p$  como  $\mu_s$  están referidos a la misma temperatura, presión y composición.

Para el caso específico de una terpolimerización se requieren conocer las concentraciones en equilibrio de los 3 monómeros en las distintas fases ( partículas, gotas monoméricas y fase continua ), por lo que el tratamiento anterior puede ser extendido para obtener [46] :

Partículas poliméricas hinchadas con monómero :

$$\frac{(\mu_i)_p - \mu_i^0}{RT} = \ln \phi_{i,p} + \sum_{j=1, j \neq i}^n (1 - \nu_{ij}) \phi_{j,p} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \chi_{ij} \phi_{j,p}^2$$

$$+ \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \sum_{k=j+1, k \neq i}^n \phi_{j,p} \phi_{k,p} (\chi_{ij} + \chi_{ik} - \chi_{jk} \nu_{ij})$$

$$+ \frac{2 \tilde{V}_i \gamma_p}{r_p RT} ; \quad i = 1, 2, 3 \quad (35)$$

$$n = 1, 2, 3 \text{ y } P$$

donde :

i = Especie monomérica.

n = Especies presentes dentro de las partículas ( monómeros y polímero ).

P = Terpolímero.

$(\mu_i)_p$  = Potencial químico del monómero i en las partículas.

$\mu_i^0$  = Potencial químico del monómero i puro.

$\phi_{j,p}$  = Fracción volumen de la especie j ( monómeros o polímero ) en las partículas.

$\chi_{ij}$  = Parámetro de interacción entre las especies i y j .

$\nu_{ij}$  = Relación de número de segmentos moleculares entre las especies i y j .

$\tilde{V}_i$  = Volumen molar del monómero i .

$\gamma_p$  = Tensión interfacial de las partículas poliméricas.

$r_p$  = Radio promedio de las partículas poliméricas.

Gotas Monoméricas :

$$\frac{(\mu_i)_d - \mu_i^0}{RT} = \ln \phi_{i,d} + \sum_{j=1, j \neq i}^m (1 - m_{ij}) \phi_{j,d} + \sum_{j=1, j \neq i}^m \chi_{ij} \phi_{j,d}^2$$

$$+ \sum_{j=1, j \neq i}^{m-1} \sum_{k=j+1, k \neq i}^m \phi_{j,d} \phi_{k,d} (\chi_{ij} + \chi_{ik} - \chi_{jk} m_{ij})$$

$$+ \frac{2 \bar{V}_i \gamma_d}{rdRT} ; \quad i = 1, 2, 3$$

$$m = 1, 2, 3 \quad (36)$$

donde :

$m$  = Especies presentes dentro de las gotas ( exclusivamente monómeros ).

$(\mu_i)_d$  = Potencial químico del monómero  $i$  en las gotas monoméricas.

$\gamma_d$  = Tensión interfacial de las gotas monoméricas.

$rd$  = Radio promedio de las gotas monoméricas.

$\phi_{j,d}$  = Fracción volumen del monómero  $j$  en las gotas.

Fase acuosa :

$$\frac{(\mu_i)_a - \mu_i^0}{RT} = \ln \phi_{i,a} + \sum_{j=1, j \neq i}^m (1 - m_{ij}) \phi_{j,a} + \sum_{j=1, j \neq i}^m \chi_{ij} \phi_{j,a}^2$$

$$+ \sum_{j=1, j \neq i}^{m-1} \sum_{k=j+1, k \neq i}^m \phi_{j,a} \phi_{k,a} (\chi_{ij} + \chi_{ik} - \chi_{jk} m_{ij}) \quad (37)$$

$$i = 1, 2, 3$$

$$m = 1, 2, 3 \text{ y } w$$

donde :

$n$  = Especies presentes en fase acuosa ( monómeros y agua ).

$w$  = Agua.

$(\mu_i)_a$  = Potencial químico del monómero  $i$  en la fase acuosa.

$\phi_j.a$  = Fracción volumen de la especie  $j$  en fase acuosa.

Dado que las tres fases están en equilibrio se debe cumplir lo siguiente :

Equilibrio entre partículas-fase acuosa :

$$(\mu_i)_p = (\mu_i)_a \quad ; \quad i = 1, 2, 3 \quad (38)$$

Equilibrio entre fase acuosa-gotas monoméricas :

$$(\mu_i)_a = (\mu_i)_d \quad ; \quad i = 1, 2, 3 \quad (39)$$

y obviamente se debe cumplir que :

$$\sum_{i=1}^3 \phi_{i,p} + \phi_{p,p} = 1 \quad (40)$$

$$\sum_{i=1}^3 \phi_{i,d} = 1 \quad (41)$$

$$\sum_{i=1}^3 \phi_{i,a} + \phi_{w,a} = 1 \quad (42)$$

Las ecuaciones (38) a (42) junto con los balances de materia para cada monómero, constituyen un sistema de ecuaciones no lineales que deben resolverse simultáneamente por alguna técnica numérica con el fin de obtener las  $\phi_{i,q}$ , es decir, las fracciones volumen de cada componente  $i$  en cada una de las fases  $q$  ( $q = p, d, a$ ).

Una vez obtenidas las  $\phi_{i,q}$ , las correspondientes concentraciones en equilibrio se obtienen a partir de la expresión :

$$[M_i]_q = \frac{\phi_{i,q} \rho_i}{M_{wi}} \quad (43)$$

donde :

$[M_i]_q$  = Concentración del monómero  $i$  en la fase  $q$ .

$\phi_{i,q}$  = Fracción volumen del componente  $i$  en la fase  $q$ .

$\rho_i$  = Densidad del monómero  $i$ .

$M_{wi}$  = Peso molecular del monómero  $i$ .

### 1.5.3 .- METODO EMPIRICO.

Algunas veces resulta más conveniente emplear métodos empíricos que involucrarse en la compleja labor de resolver las ecuaciones termodinámicas, ya que aquéllos, aunque representan una aproximación, son mucho más sencillos.

Dentro de los métodos empíricos se encuentra el uso de coeficientes de reparto, que junto con los balances de materia constituyen un sistema de ecuaciones a partir de las cuales es posible evaluar las cantidades de cada monómero en las distintas fases.

Estos coeficientes de reparto son determinados experimentalmente y pueden ser considerados como verdaderas constantes; pero también pueden ser función de la composición de alimentación, de la cantidad de emulsificante libre y hasta de la temperatura.

Aunque existen muchas definiciones para estos coeficientes, en este trabajo se empleará la definición adoptada por Guillot (47) :

$$K_i^{v/o} = [M_i]_v / [M_i]_o \quad (44)$$

donde :

$K_i^{v/o}$  = Coeficiente de reparto entre la fase acuosa y la fase orgánica para el monómero  $i$ .

$[M_i]_v$  = Concentración del monómero  $i$  en el agua.

$[M_i]_o$  = Concentración del monómero  $i$  en la fase orgánica.

Nótese que la fase orgánica está compuesta tanto por el monómero contenido en las gotas como por el que se encuentra hinchando las partículas.

La ecuación (44) se puede escribir como :

$$K_i^{v/o} = \frac{M_{iv} / V_v}{M_{io} / V_o} \quad (45)$$

donde :

$M_{iv}$  = Masa de monómero  $i$  disuelto en el agua.

$M_{io}$  = Masa de monómero  $i$  contenido en la fase orgánica.

$V_v$  = Volumen de fase acuosa.

$V_o$  = Volumen de fase orgánica.

El balance de materia para los monómeros se puede escribir como :

$$M_{iR} = M_{oi} (1 - x_i) = M_{ip} + M_{id} + M_{iv} \quad (46)$$

$i = 1, 2, 3$

donde :

$M_{iR}$  = Masa de monómero  $i$  remanente en el sistema.

$M_{oi}$  = Masa de monómero  $i$  alimentado.

$M_{ip}$  = Masa de monómero  $i$  que se encuentra hinchando las partículas.

$M_{i,d}$  = Masa de monómero  $i$  contenido en gotas monoméricas.

$M_{i,v}$  = Masa de monómero  $i$  disuelto en el agua.

$x_i$  = Conversión mísica del monómero  $i$ .

De acuerdo a lo explicado en la sección anterior, la tensión interfacial limita la cantidad de monómero que puede hinchar una partícula, por lo que se puede establecer una expresión para la relación de hinchamiento máximo de tal forma que :

$$S = \frac{\sum_{i=1}^3 M_{i,p}}{P} \quad (47)$$

donde :

$S$  = Relación de hinchamiento máximo.

$P$  = Masa del terpolímero formado.

Esta relación de hinchamiento máximo es conocida como la relación  $M/P$  para el caso de una homopolimerización. En la literatura se reportan valores de ésta para distintos pares monómero-polímero.

Para el caso de una terpolimerización,  $S$  puede ser obtenida como una combinación lineal de los valores de  $M/P$  de los correspondientes homopolímeros :

$$S = \sum_{i=1}^3 \theta_i (M/P)_i \quad (48)$$

donde :

$(M/P)_i$  = Relación  $M/P$  para el sistema monómero  $i$  y su correspondiente polímero.

$\theta_i$  = Fracción peso o volumen de polímero  $i$  en el terpolímero.

De acuerdo con Guillot, la difusión del monómero presente en las gotas hacia las partículas se puede considerar que es casi instantánea, de tal manera que la composición de ambas fases (gotas y partículas) es prácticamente la misma y por lo tanto:

$$\frac{M_{iP}}{M_{jP}} = \frac{M_{id}}{M_{jd}} \quad ; \quad j = 2,3 \quad (49)$$

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones (45) a (49) es posible determinar los valores de  $M_{iq}$ , es decir, la masa de cada monómero  $i$  en cada fase  $q$  y a partir de éstas las respectivas concentraciones:

$$[M_i]_q = \frac{M_{iq}}{M_{wi} V_q} \quad (50)$$

donde  $V_q$  es el volumen de la fase  $q$ .



## C A P I T U L O   I I

### MODELO MATEMATICO PARA TERPOLIMERIZACION EN EMULSION

#### II.1 .- ESTRUCTURA DEL MODELO.

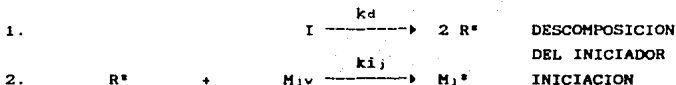
##### II.1.1 .- INTRODUCCION.

En este capítulo se presenta el modelo para terpolimerización en emulsión tal y como fue implementado en el programa de computadora para simulación de dichos procesos. Este modelo matemático se desarrolló a partir de extensiones a modelos propuestos para homopolimerización [27] y modelos para copolimerización [48]; además se hizo uso de los parámetros de pseudo-homopolimerización definidos en el capítulo anterior, pero como se explicó en su oportunidad, sin tener que resolver el balance completo de población, ya que se consideró un látex monodisperso.

##### II.1.2 .- ESQUEMA CINETICO.

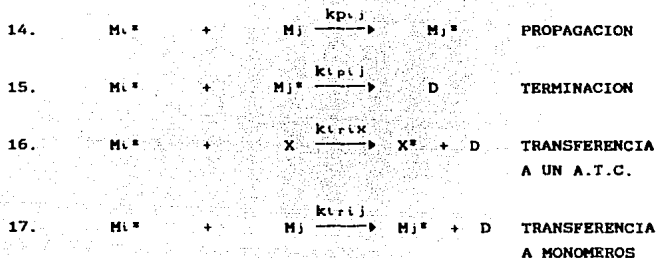
El esquema generalizado de los posibles eventos, tanto físicos como químicos, que se pueden dar en la fase acuosa y en la fase partículas durante una terpolimerización en emulsión, se puede representar de la siguiente manera :

##### FASE ACUOSA :



3.	$R^*$	+	$M_c \xrightarrow{k_{ic}} M_c \longrightarrow P_{c1}$	CAPTURA POR MICELAS
4.	$R^*$	+	$M_d \xrightarrow{k_{id}} M_d \longrightarrow P_{d1}$	CAPTURA POR GOTAS
5.	$R^*$	+	$M_i^* \xrightarrow{\bar{K}_{lv}} O$	TERMINACION
6.	$R^*$	+	$P_i \xrightarrow{k_{ci}} P_{i+1}$ ( $i=1, 2, \dots$ )	CAPTURA POR PARTICULAS
7.	$M_i^*$	+	$M_{jv} \xrightarrow{k_{pvi j}} M_j^* \longrightarrow P_{a1}$	PROPAGACION
8.	$M_i^*$	+	$M_c \xrightarrow{K_{mc}} M_c \longrightarrow P_{c1}$	NUCLEACION MICELAR
9.	$M_i^*$	+	$M_d \xrightarrow{K_{md}} M_d \longrightarrow P_{d1}$	NUCLEACION POR GOTAS
10.	$M_i^*$	+	$M_j^* \xrightarrow{\bar{K}_{lv}} O \longrightarrow P_{a1}$	TERMINACION
11.	$M_i^*$	+	$P_i \xrightarrow{K_{ci}} P_{i+1}$ ( $i=1, 2, \dots$ )	CAPTURA POR PARTICULAS
12.			$P \xrightarrow{K_{ci}} P + M_i^*$	DESORCION DE RADICALES
13.	$P_i$	+	$P_j \xrightarrow{K_{fi j}} P_{i+j}$	COAGULACION

FASE PARTICULAS :



donde :

$i=1,2,3$  ;  $j=1,2,3$

( A.T.C. ) = Agente de Transferencia de Cadena.

El significado de los distintos símbolos que aparecen anteriormente así como el de los que se emplearán a lo largo de este capítulo, puede ser consultado al final de la tesis.

Nótese que en el esquema anterior se ha supuesto que la reactividad de las especies propagantes, depende solamente de la unidad monomérica colocada en el extremo activo de la cadena, lo cual se conoce como "Efecto Ultimo" .

Antes de proceder a escribir las ecuaciones de balance para cada especie, es necesario establecer las suposiciones hechas en el análisis anterior, las cuales son :

- 1) Las reacciones 3 a 6 se consideran despreciables frente a la reacción 2 . Esto se debe a la naturaleza hidrofílica de los radicales primarios  $R^*$  .
- 2) Una vez que un radical oligomérico entra a una micela o a una gota de monómero, estas dos últimas especies se

convierten en una partícula primaria. Esto significa que el último paso en las reacciones 8 y 9 es mucho más rápido que el paso anterior, es decir, la polimerización dentro de las partículas es mucho más rápida que la velocidad de captura de radicales por parte de las micelas y de las gotas de monómero.

- 3) Las reacciones de terminación por desproporción no se consideran.
- 4) Se ha supuesto una sola constante promedio de terminación en el agua, ya que únicamente algunas de ellas han sido reportadas en la literatura y escasean, en particular, aquéllas referentes a terminación en el agua entre cadenas distintas, es decir, las  $k_{12}$ .
- 5) No hay A.T.C. en el agua, o su cantidad es despreciable en esta fase.
- 6) No hay coalescencia entre gotas monoméricas.
- 7) La reacción 7 representa la nucleación homogénea.

Sobre este último punto vale la pena aclarar que en el caso de la nucleación homogénea, no se ha incluido la longitud crítica de cadena, por lo que aparentemente los oligoradicales en la fase acuosa pueden crecer hasta cualquier tamaño, lo cual no es cierto físicamente. La razón de esto es que, para el caso de una polimerización en la que se vean involucrados dos o más monómeros, es muy difícil definir esta longitud crítica, ya que siendo la multipolimerización un proceso aleatorio, no todas las cadenas en crecimiento tendrán las mismas unidades monoméricas colocadas exactamente en las mismas posiciones, por lo que resulta muy complicado predecir el tamaño al cual estos oligoradicales se precipitan.

Si se utilizara una longitud crítica de cadena promedio, el tratamiento matemático para encontrar expresiones algebraicas para los oligoradicales de cada tipo en la fase acuosa, se vuelve un problema terriblemente complejo.

Una forma alternativa y más simple que se ha empleado con éxito [49], consiste en postular que la velocidad de precipitación ( nucleación homogénea ) es directamente proporcional a la concentración total de oligoradicales en la fase acuosa, y se introduce una constante de proporcionalidad, la cual tiene por objeto simular el efecto de la longitud crítica de cadena, de tal forma que esta constante realmente limita el crecimiento de los oligoradicales en el agua. La constante de proporcionalidad, normalmente se utiliza como un parámetro de ajuste del modelo.

En la siguiente sección se darán más detalles sobre este aspecto.

### II.1.3 .- BALANCES DE MATERIA.

Los balances de materia para cada especie se pueden escribir de la siguiente manera, considerando un reactor intermitente :

MONOMEROS : ( Fase partículas y fase acuosa )

$$-\frac{dM_{i,R}}{dt} = ( R_{pi} + R_{wi} ) \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (51)$$

donde :

$$M_{i,R} = M_{oi} ( 1 - x_i ) \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (52)$$

y

$$R_{pi} = \left[ \sum_{j=1}^3 k_{pj} v_j \bar{n}_j \right] [M_i]_p N / N_A \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (53)$$

$$R_{wi} = \left[ \sum_{j=1}^3 k_{pwj} v_j [R_i^*] + k_{it} [R^*] \right] [M_i]_v \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (54)$$

Muchas veces es más conveniente escribir las ecuaciones (51) en función de las conversiones másicas individuales,  $x_i$ , con ayuda de las ecuaciones (52) :

$$\frac{dx_i}{dt} = (R_{pi} + R_{wi}) / M_{oi} \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (55)$$

#### RADICALES EN LAS PARTICULAS :

Supóngase una partícula polimérica la cual contiene  $n$  radicales totales, donde el número de radicales de tipo 1, 2 o 3 ( en promedio ) está dado por  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  respectivamente. Entonces :

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \quad (56)$$

Si ahora se establecen las ecuaciones de balance para el número de radicales por partícula de cada tipo y totales se obtiene :

#### Radicales tipo 1 :

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & \left[ \frac{\rho_A W_1}{N} \right] - 2k_{t11} \left[ \frac{n_1 n_1}{v} \right] - k_{t12} \left[ \frac{n_1 n_2}{v} \right] \\ & - k_{t13} \left[ \frac{n_1 n_3}{v} \right] - K_{o1} n_1 - \left[ k_{p12} + k_{t12} \right] [M_2] p n_1 \\ & - \left[ k_{p13} + k_{t13} \right] [M_3] p n_1 + \left[ k_{p21} + k_{t21} \right] [M_1] p n_2 \\ & + \left[ k_{p31} + k_{t31} \right] [M_1] p n_3 \end{aligned} \quad (57)$$

#### Radicales tipo 2 :

$$\begin{aligned}
\frac{dn_2}{dt} = & \left( \frac{\rho_A w_2}{N} \right) - k_{1p21} \left( \frac{n_2 n_1}{v} \right) - 2k_{1p22} \left( \frac{n_2 n_2}{v} \right) \\
& - k_{1p23} \left( \frac{n_2 n_3}{v} \right) - K_{02} n_2 - \left[ k_{p21} + k_{1r21} \right] [M_1] p n_2 \\
& - \left[ k_{p23} + k_{1r23} \right] [M_3] p n_2 + \left[ k_{p12} + k_{1r12} \right] [M_2] p n_1 \\
& + \left[ k_{p32} + k_{1r32} \right] [M_2] p
\end{aligned} \tag{58}$$

Radicales tipo 3 :

$$\begin{aligned}
\frac{dn_3}{dt} = & \left( \frac{\rho_A w_3}{N} \right) - k_{1p31} \left( \frac{n_3 n_1}{v} \right) - k_{1p32} \left( \frac{n_3 n_2}{v} \right) \\
& - 2k_{1p33} \left( \frac{n_3 n_3}{v} \right) - K_{03} n_3 - \left[ k_{p31} + k_{1r31} \right] [M_1] p n_3 \\
& - \left[ k_{p32} + k_{1r32} \right] [M_2] p n_3 + \left[ k_{p13} + k_{1r13} \right] [M_3] p n_1 \\
& + \left[ k_{p23} + k_{1r23} \right] [M_3] p n_2
\end{aligned} \tag{59}$$

Radicales totales :

$$\begin{aligned}
\frac{dn}{dt} = & \frac{d(n_1 + n_2 + n_3)}{dt} = \left( \frac{\rho_A}{N} \right) - 2k_{1p11} \left( \frac{n_1 n_1}{v} \right) \\
& - 2k_{1p12} \left( \frac{n_1 n_2}{v} \right) - 2k_{1p13} \left( \frac{n_1 n_3}{v} \right) - 2k_{1p22} \left( \frac{n_2 n_2}{v} \right) \\
& - 2k_{1p23} \left( \frac{n_2 n_3}{v} \right) - 2k_{1p33} \left( \frac{n_3 n_3}{v} \right) \\
& - \left[ K_{01} n_1 + K_{02} n_2 + K_{03} n_3 \right]
\end{aligned} \tag{60}$$

donde :

$$w_1 + w_2 + w_3 = 1 \tag{61}$$

El agente de transferencia de cadena no fué considerado en los balances anteriores con el fin de simplificar las ecuaciones.

FASE ACUOSA :

Para el iniciador se puede escribir el siguiente balance :

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d [I] \quad (62)$$

A continuación se establecen los balances para los radicales en el agua :

Radicales primarios :

$$\begin{aligned} \frac{d[R^*]}{dt} = \rho_i - \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} k_{1j} [M_j] v \right\} [R^*] - k_{ic} [MC] [R^*] - k_{id} [Md] [R^*] \\ - \bar{k}_{tv} [R^*] [R^*] - k_{cl} [R^*] [P] \end{aligned} \quad (63)$$

Radicales tipo 1, tamaño 1 :

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1^*]}{dt} = k_{11} [R^*] [M_1] v + K_{o1} [P_{m1}] - \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} k_{p1j} [M_j] v \right\} [M_1^*] \\ - K_{mc} [MC] [M_1^*] - K_{md} [Md] [M_1^*] - \sum_{l=1}^{\infty} K_{cl} [P_l] [M_1^*] \\ - \bar{k}_{lv} [R^*] [M_1^*] - 2\bar{k}_{lv} [M_1^*]^2 - \bar{k}_{lv} [R^*] [M_1^*] \end{aligned} \quad (64)$$

Radicales tipo 1, tamaño j : ( j=2, \infty )

$$\frac{d[M_1^*]}{dt} = \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} k_{p1l} [M_l^*] \right\} [M_1] v + K_{o1} [P_{m1}]$$



$$\begin{aligned}
& - \left[ \sum_{i=1}^2 k_{p1i} [M_1]_v \right] [M_1^{\bullet j}] - K_{mc} [MC] [M_1^{\bullet j}] - K_{md} [Md] [M_1^{\bullet j}] \\
& - \sum_{i=1}^{\infty} K_{ct} [P_i] [M_1^{\bullet j}] - 2\bar{K}_{tv} [M_1^{\bullet j}]^2 - \bar{K}_{tv} [R_{T^*}] [M_1^{\bullet j}] \quad (65)
\end{aligned}$$

Radicales tipo 2, tamaño 1 :

$$\begin{aligned}
\frac{d[M_2^{\bullet 1}]}{dt} &= k_{12} [R^*] [M_2]_v + K_{e2} [P_{m1}] - \left[ \sum_{j=1}^2 k_{p2j} [M_2]_v \right] [M_2^{\bullet 1}] \\
& - K_{mc} [MC] [M_2^{\bullet 1}] - K_{md} [Md] [M_2^{\bullet 1}] - \sum_{i=1}^{\infty} K_{ct} [P_i] [M_2^{\bullet 1}] \\
& - \bar{K}_{tv} [R^*] [M_2^{\bullet 1}] - 2\bar{K}_{tv} [M_2^{\bullet 1}]^2 - \bar{K}_{tv} [R_{T^*}] [M_2^{\bullet 1}] \quad (66)
\end{aligned}$$

Radicales tipo 2, tamaño j : ( j=2, \omega )

$$\begin{aligned}
\frac{d[M_2^{\bullet j}]}{dt} &= \left[ \sum_{i=1}^2 k_{p1i} z [M_1^{\bullet (j-1)}] \right] [M_2]_v + K_{e2} [P_{mj}] \\
& - \left[ \sum_{i=1}^2 k_{p2i} [M_2]_v \right] [M_2^{\bullet j}] - K_{mc} [MC] [M_2^{\bullet j}] - K_{md} [Md] [M_2^{\bullet j}] \\
& - \sum_{i=1}^{\infty} K_{ct} [P_i] [M_2^{\bullet j}] - 2\bar{K}_{tv} [M_2^{\bullet j}]^2 - \bar{K}_{tv} [R_{T^*}] [M_2^{\bullet j}] \quad (67)
\end{aligned}$$

Radicales tipo 3, tamaño 1 :

$$\frac{d[M_3^{\bullet 1}]}{dt} = k_{13} [R^*] [M_3]_v + K_{e3} [P_{m1}] - \left[ \sum_{j=1}^2 k_{p3j} [M_3]_v \right] [M_3^{\bullet 1}]$$

$$\begin{aligned}
 & - K_{mc}[MC][M_3^{\bullet,1}] - K_{md}[Md][M_3^{\bullet,1}] - \sum_{l=1}^{\infty} K_{cl}[Pl][M_3^{\bullet,1}] \\
 & - \bar{k}_{lv}[R^{\bullet}][M_3^{\bullet,1}] - 2\bar{k}_{lv}[M_3^{\bullet,1}]^2 - \bar{k}_{lv}[R\tau^{\bullet}][M_3^{\bullet,1}] \quad (68)
 \end{aligned}$$

Radicales tipo 3, tamaño j : (j=2,∞)

$$\begin{aligned}
 \frac{d[M_3^{\bullet,j}]}{dt} &= \left[ \sum_{i=1}^3 k_{pi3}[M_i^{\bullet,i-1}] \right] [M_3]_v + K_{e3}[Pm_j] \\
 & - \left[ \sum_{i=1}^3 k_{ps,i}[M_i]_v \right] [M_3^{\bullet,j}] - K_{mc}[MC][M_3^{\bullet,j}] - K_{md}[Md][M_3^{\bullet,j}] \\
 & - \sum_{l=1}^{\infty} K_{cl}[Pl][M_3^{\bullet,j}] - 2\bar{k}_{lv}[M_3^{\bullet,j}]^2 - \bar{k}_{lv}[R\tau^{\bullet}][M_3^{\bullet,j}] \quad (69)
 \end{aligned}$$

En los balances anteriores se ha supuesto que las constantes de propagación en el agua son iguales a las constantes de propagación en las partículas, es decir,  $k_{pw,j} = k_{p,j}$ .

Si ahora se define la concentración total de radicales de cada tipo i como :

$$[R_i^{\bullet}] = [M_i^{\bullet,1}] + \sum_{j=2}^{\infty} [M_i^{\bullet,j}] = \sum_{j=1}^{\infty} [M_i^{\bullet,j}] \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (70)$$

entonces, la concentración de radicales totales en la fase acuosa será :

$$[R\tau^{\bullet}] = [R^{\bullet}] + \sum_{i=1}^3 [R_i^{\bullet}] \quad (71)$$

A partir de la ecuación (70), se obtiene la siguiente

expresión :

$$\frac{d[R_1^*]}{dt} = \frac{d[M_1^*]}{dt} + \sum_{j=2}^{\infty} \frac{d[M_1^*]}{dt} \quad (72)$$

Por lo tanto, si se suma la ecuación (64) con las ecuaciones (65), se obtendrá una expresión de balance para los radicales totales del tipo 1 en la fase acuosa, y de manera similar, sumando las ecuaciones (66) y (67) y las ecuaciones (68) y (69), se obtendrán las ecuaciones de balance para los radicales en fase acuosa de los tipos 2 y 3 respectivamente. Las ecuaciones resultantes son :

Radicales totales tipo 1 :

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1^*]}{dt} = & k_{i1}[R^*][M_1]v + \sum_{j=1}^{\infty} K_{e1}[P_{m_j}] - k_{p12}[M_2]v[R_1^*] \\ & - k_{p13}[M_3]v[R_1^*] + k_{p21}[M_1]v \sum_{j=2}^{\infty} [M_2^*]_{j-1} \\ & + k_{p31}[M_1]v \sum_{j=2}^{\infty} [M_3^*]_{j-1} - K_{mc}[MC][R_1^*] - K_{md}[Md][R_1^*] \\ & - \sum_{l=1}^{\infty} K_{cl}[P_l][R_1^*] - \bar{k}_1v[R^*][M_1^*] \\ & - 2\bar{k}_1v \sum_{j=1}^{\infty} [M_1^*]_j^2 - \bar{k}_1v[R_1^*][R_1^*] \end{aligned} \quad (73)$$

Radicales totales tipo 2 :

$$\frac{d[R_2^*]}{dt} = k_{i2}[R^*][M_2]v + \sum_{j=1}^{\infty} K_{e2}[P_{m_j}] - k_{p21}[M_1]v[R_2^*]$$

$$\begin{aligned}
& - k_{p23}[M_3]_v[R_2^*] + k_{p12}[M_2]_v \sum_{j=2}^{\infty} [M_1^*]_{j-1}] \\
& + k_{p22}[M_2]_v \sum_{j=2}^{\infty} [M_2^*]_{j-1}] - K_{mc}[MC][R_2^*] - K_{md}[Md][R_2^*] \\
& - \sum_{l=1}^{\infty} K_{cl}[Pl][R_2^*] - \bar{k}_{tv}[R^*][M_2^*]_1] \\
& - 2\bar{k}_{tv} \sum_{j=1}^{\infty} [M_2^*]_j]^2 - \bar{k}_{tv}[R_2^*][R_2^*] \quad (74)
\end{aligned}$$

Radicales totales tipo 3 :

$$\begin{aligned}
\frac{d[R_3^*]}{dt} &= k_{i3}[R^*][M_3]_v + \sum_{j=1}^{\infty} K_{e3}[P_{mj}] - k_{p31}[M_1]_v[R_3^*] \\
& - k_{p32}[M_2]_v[R_3^*] + k_{p13}[M_3]_v \sum_{j=2}^{\infty} [M_1^*]_{j-1}] \\
& + k_{p23}[M_3]_v \sum_{j=2}^{\infty} [M_2^*]_{j-1}] - K_{mc}[MC][R_3^*] - K_{md}[Md][R_3^*] \\
& - \sum_{l=1}^{\infty} K_{cl}[Pl][R_3^*] - \bar{k}_{tv}[R^*][M_3^*]_1] \\
& - 2\bar{k}_{tv} \sum_{j=1}^{\infty} [M_3^*]_j]^2 - \bar{k}_{tv}[R_3^*][R_3^*] \quad (75)
\end{aligned}$$

Las ecuaciones (73), (74) y (75) serán posteriormente resueltas para el estado estacionario.

#### II.1.4 .- ECUACIONES DE VELOCIDAD DE POLIMERIZACION.

Las ecuaciones que describen la velocidad de polimerización para cada monómero en las partículas y en la fase acuosa, están dadas por las ecuaciones (53) y (54) respectivamente.

También es posible definir las velocidades totales de polimerización en esas dos fases como :

Velocidad total de polimerización en las partículas :

$$R_{pr} = \sum_{i=1}^n R_{pi} \quad (76)$$

Velocidad total de polimerización en el agua :

$$R_{wt} = \sum_{i=1}^n R_{wi} \quad (77)$$

Aún más, es posible definir la velocidad total de polimerización en el sistema como :

$$R_{total} = R_{pr} + R_{wt} \quad (78)$$

#### II.1.5 .- PREDICCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE MONÓMEROS EN LAS PARTICULAS Y EN EL AGUA.

Para la determinación de las cantidades de monómeros en las distintas fases, se aplicó el Método de los Coeficientes de Reparto, descrito en la sección I.5.3 de esta tesis.

El método de solución consiste en resolver simultáneamente las ecuaciones (45) y (46) para  $i=1,2,3$ , la ecuación (47) y las ecuaciones(49) para  $j=2,3$ ; las cuales constituyen un sistema no lineal de nueve ecuaciones con nueve incógnitas.

Antes de mostrar la solución a tal sistema, es necesario definir la cantidad de fase orgánica y el volumen de la misma.

La masa de fase orgánica para cada monómero, está dada simplemente por :

$$M_{iO} = M_{iP} + M_{id} = M_{iR} - M_{iv} \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (79)$$

El volumen de la fase orgánica, si se considera aditividad de volúmenes, viene dado por la siguiente ecuación :

$$V_o = \sum_{i=1}^3 \frac{M_{iP} + M_{id}}{\rho_i} + \frac{P}{\rho_P} \quad (80)$$

donde P, la cantidad de polímero formado, está dada por :

$$P = M_{OT} x_T \quad (81)$$

$$M_{OT} = \sum_{i=1}^3 M_{oi} \quad (82)$$

siendo  $x_T$ , la conversión total, la cual se obtiene como :

$$x_T = \frac{\sum_{i=1}^3 x_i M_{oi}}{M_{OT}} \quad (83)$$

La solución al mencionado sistema de ecuaciones es :

$$A M_{iv}^4 + B M_{iv}^3 + C M_{iv}^2 + D M_{iv} + E = 0 \quad (84)$$

donde :

$$A = \frac{\rho_P}{\rho_i} \alpha$$

$$B = - \left[ K_1 V v_{pp} + \left( \frac{M_{1R} \rho_p}{\rho_1} \right) + P \right] \alpha + \left[ \left( \frac{M_{1R} \rho_p}{\rho_1} \right) + \left( \frac{M_{2R} \rho_p}{\rho_2} \right) \right] \delta + \left[ \left( \frac{M_{1R} \rho_p}{\rho_1} \right) + \left( \frac{M_{3R} \rho_p}{\rho_3} \right) \right] \epsilon$$

$$C = \left[ V v_{M_{1R} \rho_p K_1} \right] \alpha - \left[ V v_{M_{1R} \rho_p K_1} + \left( \frac{M_{1R}^2 \rho_p}{\rho_1} \right) + P M_{1R} \right] \beta + \left[ M_{1R} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{M_{iR} \rho_p}{\rho_i} \right) \right] \gamma - \left[ \frac{M_{1R} M_{2R} \rho_p}{\rho_2} \right] \delta - \left[ \frac{M_{1R} M_{3R} \rho_p}{\rho_3} \right] \epsilon$$

$$D = \left[ K_1 V v_{M_{1R}^2 \rho_p} \right] \beta - \left[ M_{1R}^2 \left( K_1 V v_{pp} + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{M_{iR} \rho_p}{\rho_i} \right) + P \right) \right] \gamma$$

$$E = \left[ K_1 V v_{M_{1R}^3 \rho_p} \right] \gamma$$

siendo :

$$\alpha = K_1^2 - K_1 K_2 - K_1 K_3 + K_2 K_3$$

$$\beta = K_1 K_2 + K_1 K_3 - 2K_1^2$$

$$\gamma = K_1^2$$

$$\delta = K_1 K_3 - K_1^2$$

$$\epsilon = K_1 K_2 - K_1^2$$

Una vez obtenido el valor de  $M_{1v}$  a partir de la ecuación

(84), los valores de  $M_{2v}$  y  $M_{3v}$  se obtienen fácilmente a partir de las siguientes ecuaciones :

$$M_{2v} = \frac{K_2 M_{1v} M_{2R}}{K_1 (M_{1R} - M_{1v}) + K_2 M_{1v}} \quad (85)$$

$$M_{3v} = \frac{K_3 M_{1v} M_{3R}}{K_1 (M_{1R} - M_{1v}) + K_3 M_{1v}} \quad (86)$$

Habiendo obtenido las masas de monómeros en el agua,  $M_{iv}$ , las respectivas concentraciones se obtienen a partir de la siguiente expresión :

$$[M_i]_v = \frac{M_{iv}}{M_{Wi} V_v} \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (87)$$

Las masas de monómeros en las gotas vienen dadas por :

$$M_{id} = \frac{\left[ \sum_{i=1}^3 (M_{iR} - M_{iv}) - S^*P \right]}{\sum_{i=1}^3 (M_{iR} - M_{iv})} (M_{1R} - M_{1v}) \quad (88)$$

$$M_{2d} = M_{id} \frac{(M_{2R} - M_{2v})}{(M_{1R} - M_{1v})} \quad (89)$$

$$M_{3d} = M_{id} \frac{(M_{3R} - M_{3v})}{(M_{1R} - M_{1v})} \quad (90)$$

Mientras que las masas de monómeros en las partículas,  $M_{ip}$ , se obtienen a partir de los balances de materia :



$$M_{i,p} = M_{i,R} - M_{i,d} - M_{i,v} \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (91)$$

y las respectivas concentraciones, suponiendo nuevamente aditividad de volúmenes, se calculan como :

$$[M_i]_p = \frac{M_{i,p} / M_{w_i}}{\sum_{i=1}^3 \frac{M_{i,p}}{\rho_i} + \frac{P}{\rho_p}} \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (92)$$

### II.1.6. - RESOLUCION DEL BALANCE DE RADICALES EN LAS PARTICULAS.

Una vez establecidas las ecuaciones de balance para los radicales de cada tipo y para el total de radicales en las partículas, se debe suponer un estado estacionario, es decir, las ecuaciones (57) a (60) se igualan a cero.

Habiendo hecho esto, si se analiza la ecuación (60), se puede observar que en el estado estacionario previamente supuesto, los términos de velocidad de terminación y de velocidad de desorción son aproximadamente iguales a la velocidad de absorción de radicales por parte de las partículas, situación que se puede corroborar numéricamente si se toma en consideración que bajo condiciones normales de polimerización  $\rho_A \approx \rho_i \approx 10^{19}$  moléculas/cm<sup>3</sup> agua s ,  $N \approx 10^{13} - 10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup> agua y que los valores de las probabilidades  $w_i$  son menores a la unidad.

Tomando en consideración lo anterior, y además sabiendo que por lo general  $k_{p1j} \gg k_{t1j}$ , las ecuaciones (57) y (58) se pueden simplificar con bastante exactitud en las siguientes ecuaciones :

$$\left\{ k_{p12}[M_2]_p + k_{p13}[M_3]_p \right\} n_1 = k_{p11}[M_1]_p n_2 + k_{p11}[M_1]_p n_3 \quad (93)$$

$$\left\{ kp_{21}[M_1]_p + kp_{23}[M_3]_p \right\} n_2 = kp_{12}[M_2]_p n_1 + kp_{32}[M_2]_p n_3 \quad (94)$$

Si ahora se definen los siguientes parámetros :

$$A = \frac{n_2}{n_1} \quad (95)$$

$$B = \frac{n_3}{n_1} \quad (96)$$

entonces, resolviendo simultáneamente las ecuaciones (93) y (94) tomando en consideración las definiciones dadas por las ecuaciones (95) y (96), se obtiene :

$$A = \frac{\frac{kp_{11}}{kp_{22}} \left\{ \frac{r_{21}}{r_{12}} \left[ \frac{r_{32}}{r_{31}} + \frac{[M_2]_p}{[M_1]_p} \right] + \frac{r_{21}[M_3]_p}{r_{12}[M_1]_p} \right\} [M_2]_p}{\frac{r_{32}}{r_{31}} [M_1]_p + [M_2]_p + \frac{r_{21} r_{32}}{r_{31} r_{23}} [M_3]_p} \quad (97)$$

$$B = \frac{\frac{kp_{11}}{kp_{33}} \left\{ \frac{r_{32}}{r_{23}} \left[ \frac{r_{21}[M_2]_p}{r_{12}[M_1]_p} + \frac{r_{21}[M_3]_p}{r_{12}[M_1]_p} \right] + \frac{r_{32}}{r_{12}} \right\} [M_3]_p}{\frac{r_{32}}{r_{31}} [M_1]_p + [M_2]_p + \frac{r_{21} r_{32}}{r_{31} r_{23}} [M_3]_p} \quad (98)$$

donde :

$$r_{ij} = \frac{kp_{1i}}{kp_{1j}} \quad (99)$$

Usando las ecuaciones (56), (95) y (96), se pueden obtener las siguientes relaciones entre el número de radicales de cada tipo con el número de radicales totales en una partícula :

$$n_1 = \left[ \frac{1}{1 + A + B} \right] n \quad (100)$$

$$n_2 = \left( \frac{A}{1 + A + B} \right) n \quad (101)$$

$$n_3 = \left( \frac{B}{1 + A + B} \right) n \quad (102)$$

### II.1.7. - PARAMETROS DE PSEUDO-HOMOPOLIMERIZACION.

#### Coefficiente Promedio de Velocidad de Desorción de Radicales :

Se define de la siguiente manera :

$$\bar{k}_t n N_0 = (k_{t1} n_1 + k_{t2} n_2 + k_{t3} n_3) N_0 \quad (103)$$

Sustituyendo las ecuaciones (100), (101) y (102) en la ecuación (103) se obtiene :

$$\bar{k}_t = \left[ \frac{1}{1 + A + B} \right] k_{t1} + \left[ \frac{A}{1 + A + B} \right] k_{t2} + \left[ \frac{B}{1 + A + B} \right] k_{t3} \quad (104)$$

Recientemente, Richards y Congalidis [50], combinaron los trabajos previos de Nomura y Ugelstad, para derivar una expresión para la predicción de los coeficientes de velocidad de desorción,  $k_{ti}$ , en una copolimerización. Ellos obtuvieron la siguiente ecuación :

$$\frac{1}{k_{ti}} = \frac{1}{\{ (k_{t11} + k_{t12}) [M_1]_p + k_{t13} [X]_p \}} + \left[ k_{oi} \left( \frac{k_{t11} [M_1]_p + k_{t12} k_{p12} [M_2]_p / k_{p11} + k_{t13} [X]_p}{k_{p11} [M_1]_p + k_{oi} n + k_{p11} [M_2]_p} \right) \right]^{-1}$$

$i = 1, 2 \quad ; \quad j = 1, 2 \quad ; \quad i \neq j$  (105)

donde :

$$k_{oi} = \frac{3 D_w K_{wp_i}}{r_p^2 \left( 1 + \frac{D_w K_{wp_i}}{2 D_{p_i}} \right)} ; \quad i=1,2 \quad (106)$$

Obsérvese que las ecuaciones (105) y (106) sólo permiten hacer una estimación burda del coeficiente de velocidad de desorción, ya que no hay información disponible en la literatura que permita estimar con cierta precisión los valores de los coeficientes de difusión de los radicales en el agua y en las partículas,  $D_w$  y  $D_{p_i}$ , y por consecuencia es preferible determinar los valores de  $k_{oi}$  experimentalmente.

Para el caso de una terpolimerización, la ecuación análoga a la ecuación (105), obviamente es bastante más complicada y no se presentará aquí, pues irremediablemente se llegaría a la misma conclusión del párrafo anterior.

Coefficiente Promedio de Velocidad de Terminación en las Partículas :

Está definido por la siguiente ecuación :

$$\bar{k}_{tP} \left( \frac{n^2}{v} \right) N_n = \left[ \frac{\sum_{i=1}^3 k_{tP_{ii}} n_i^2 + 2k_{tP_{12}} n_1 n_2 + 2k_{tP_{13}} n_1 n_3}{v} + 2k_{tP_{23}} n_2 n_3 \right] N_n \quad (107)$$

Procediendo de manera similar, se sustituyen las ecuaciones (100), (101) y (102) en la ecuación (107), para finalmente obtener :

$$\bar{k}_{tp} = \left[ \frac{1}{1 + A + B} \right]^2 \left[ k_{tp11} + 2Ak_{tp12} + 2Bk_{tp13} + A^2k_{tp22} + 2ABk_{tp23} + B^2k_{tp33} \right] \quad (108)$$

Los valores de las constantes  $k_{tpij}$ , están disponibles en diversas fuentes bibliográficas [2 y 4].

#### Coefficiente Promedio de Captura de Radicales :

Se define la velocidad promedio de captura de radicales por parte de las partículas como :

$$\rho_A = \sum_{j=1}^3 \rho_{Aj} \quad (109)$$

donde :

$$\rho_{Aj} = K_{cj} \left( N/NA \right) [R_j^*] \quad (110)$$

De acuerdo con Ugelstad [51], los valores de los coeficientes de velocidad de captura de radicales,  $K_{cj}$ , pueden ser estimados suponiendo un modelo difusional, de tal forma que :

$$K_{cj} = 4 \pi r_p D W_j NA \quad (111)$$

Si se considera que los radicales de los distintos tipos son capturados de igual manera, independientemente de su naturaleza, es decir, si se supone que  $K_{cj} = \bar{K}_c$ , entonces la ecuación (109) se puede aproximar a :

$$\rho_A \cong \bar{K}_c \left( N/NA \right) [R_T^*] \quad (112)$$

### Coefficiente Promedio de Velocidad de Terminación en el Agua :

De acuerdo a lo establecido en la sección II.1.2, en esta tesis se utilizará una sola constante promedio de terminación en la fase acuosa,  $k_{tw}$ , debido a la carencia de suficientes valores experimentales de ésta, principalmente cuando se ven involucrados dos radicales distintos ( lo que equivaldría a una  $k_{twj}$ ,  $i \neq j$  ), o constantes de terminación "cruzadas", como se conocen comúnmente.

Para concluir esta sección, obsérvese que los distintos coeficientes promedio obtenidos anteriormente, coinciden totalmente con las definiciones de los parámetros de pseudo-homopolimerización expuestos en la sección I.2.1 de esta tesis.

### II.1.8 .- NUMERO PROMEDIO DE RADICALES TOTALES POR PARTICULA.

Dado que la solución exacta de Ugelstad tratada en la sección I.4.6 de esta tesis es complicada y de convergencia lenta, es preferible utilizar alguna aproximación empírica que permita determinar fácil y rápidamente el número promedio de radicales por partícula.

Analizando las ecuaciones empíricas propuestas en la literatura, se encontró una ecuación debida a Nomura [49], la cual coincide, con una desviación máxima de menos de 4%, con la solución exacta de Ugelstad, además de ser una ecuación algebraica simple. La ecuación empírica propuesta por Nomura es :

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \left( \alpha' + \frac{\alpha'}{\bar{n}} \right)^2 + 2 \left( \alpha' + \frac{\alpha'}{\bar{n}} \right) \right]^{1/2} - \left( \alpha' + \frac{\alpha'}{\bar{n}} \right) \right\}$$

$$+ \left( \frac{1}{4} + \frac{\alpha'}{2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \quad (113)$$

donde :

$$\alpha' = \frac{\rho_i v}{k_{tp} N} \quad (114)$$

$$m = \frac{k_{tr} v}{k_{tp}} \quad (115)$$

Sin embargo, la aproximación empírica anterior adolece de un defecto; fué desarrollada para el caso específico de  $Y = 0$ , que de acuerdo con la ecuación (30), significa que se está despreciando la terminación en fase acuosa. No obstante la limitación anterior, dicha ecuación ha sido probada con éxito (52) en sistemas de polimerización que involucran monómeros muy solubles en agua, como en el caso del acetato y cloruro de vinilo, en donde supuestamente tal ecuación no sería operante.

Conocido el número promedio de radicales totales por partícula, es posible determinar el número promedio de radicales de cada tipo por partícula mediante las siguientes relaciones, las cuales son equivalentes a las ecuaciones (100), (101) y (102) desarrolladas anteriormente :

$$\bar{n}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n_1 N_n / N = \left[ \frac{1}{1 + A + B} \right] \bar{n} \quad (116)$$

$$\bar{n}_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n_2 N_n / N = \left[ \frac{A}{1 + A + B} \right] \bar{n} \quad (117)$$

$$\bar{n}_3 = \sum_{n=1}^{\infty} n_3 N_n / N = \left[ \frac{B}{1 + A + B} \right] \bar{n} \quad (118)$$

El volumen de una partícula,  $v$ , puede ser obtenido a partir del volumen total de esa fase y del número de partículas por unidad de fase continua :

$$v = \frac{V_p}{N V_v} \quad (119)$$

El volumen total de la fase formada por las partículas hinchadas con monómeros,  $V_p$ , se obtiene suponiendo aditividad de volúmenes de los componentes de esa fase, tal y como se hizo al calcular las concentraciones de monómeros en las partículas :

$$V_p = \sum_{i=1}^3 \frac{M_{i,p}}{\rho_i} + \frac{P}{\rho_p} \quad (120)$$

Conocido el volumen de una partícula, se puede determinar el radio promedio de la misma, el cual se considerará, como una aproximación, representativo para toda la población de partículas. Suponiendo partículas esféricas, se obtiene :

$$r_p = \left( \frac{3 v}{4 \pi} \right)^{1/3} \quad (121)$$

#### II.1.9 .- BALANCE DE EMULSIFICANTE.

En los balances de radicales en fase acuosa, se ha supuesto que la velocidad con la que son capturados éstos por parte de las micelas, es directamente proporcional al producto de una constante por la concentración de micelas, equivalente al término  $K_{mc}[Mc]$ . Sin embargo, algunas veces es mejor cuantificar esta velocidad de captura de radicales por las micelas, en función de la superficie total de las mismas, por lo que se requiere hacer un balance de emulsificante en el sistema, con el fin de evaluar dicha superficie.



De acuerdo a lo anterior, podemos escribir la siguiente equivalencia :

$$K_{mc}[MC] \cong kmS_m \quad (122)$$

A continuación se detalla el procedimiento para la evaluación de la superficie de las micelas,  $S_m$ , de acuerdo a lo propuesto en la ref. [49].

El emulsificante total agregado al sistema, se reparte de acuerdo a la siguiente expresión :

$$C_{el} = C_{em} + C_{ea} + C_{es} \quad (123)$$

donde las distintas concentraciones que aparecen en la ecuación anterior, pueden ser estimadas suponiendo que la velocidad de transferencia es muy rápida y tomando en consideración las siguientes prioridades para el reparto de emulsificante :

- (1) Adsorbido en las partículas poliméricas,  $C_{ea}$  .
- (2) Disuelto en el agua,  $C_{es}$  .
- (3) Contenido en las micelas,  $C_{em}$  .

Es razonable suponer que, como  $C_{es} > C_{em}$  , entonces :

$$C_{es} + C_{em} = C_{el} - C_{ea} \approx C_{es} \quad (124)$$

y por lo tanto, se puede decir que, mientras se cumpla la condición de que  $(C_{el} - C_{ea}) > CMC$  , entonces  $C_{es}$  debe de ser muy próxima a la concentración micelar crítica,  $CMC$  .

Por otro lado, el valor de la concentración  $C_{ea}$ , puede ser determinado suponiendo una isoterma de equilibrio de adsorción sobre las partículas poliméricas del tipo Langmuir, de la siguiente manera :

$$N_A \text{ asp} = \frac{1 + b_a (C_{es} + C_{em})}{\Gamma_{\infty} b_a (C_{es} + C_{em})} \quad (125)$$

donde :

$$C_{ea} = S_p / (N_A \text{ asp}) \quad (126)$$

$$S_p = 4 \pi r_p^2 N \quad (127)$$

De manera similar,  $S_m$  puede relacionarse con  $C_{em}$  a través de la siguiente expresión :

$$S_m = a_{sm} N_A C_{em} \quad (128)$$

A manera de resumen, el procedimiento consiste en :

- 1) Suponer  $C_{es} \approx CMC$ , y por lo tanto el término  $(C_{es} + C_{em})$  en la ecuación (125) se sustituye por el valor de CMC.
- 2) Usando las ecuaciones (125), (126) y (127), calcular la concentración  $C_{ea}$ .
- 3) De la ecuación (123) obtener  $C_{em}$ , y con este valor, usando la ecuación (128), finalmente determinar  $S_m$ .
- 4) En caso de que  $C_{em} \leq 0$ , entonces hacer  $C_{em} = 0$  y por consiguiente  $S_m = 0$ , indicando que ya no existen más micelas en el sistema.

#### II.1.10 .- RESOLUCION DEL BALANCE DE RADICALES EN FASE ACUOSA.

En esta sección se mostrará la forma de obtener las concentraciones de radicales en la fase acuosa, mediante la resolución de las ecuaciones de balance para los mismos, citadas anteriormente.

En primer lugar, se supondrá estado estacionario para todas las cadenas activas en la fase acuosa, lo que significa que, las ecuaciones diferenciales (63), (73), (74) y (75), deberán ser igualadas a cero.

Tómense en cuenta además las siguientes simplificaciones y definiciones:

1) La concentración de radicales primarios,  $[R^*]$ , se considera despreciable frente a la concentración de cualquiera de las otras cadenas activas,  $[R_i^*]$ . Por lo tanto, los términos de las formas,  $k_{ij}[R^*][M_j^*]$  y  $\bar{k}_{iv}[R^*][M_j^*]$  ( $j=1,2,3$ ), se consideran igual a cero.

2) Dado que:

$$\sum_{j=1}^{\infty} [M_i^*] \ll [R_i^*] [R_i^*] \quad ; \quad i=1,2,3$$

el término,  $2\bar{k}_{iv} \sum_{j=1}^{\infty} [M_i^*]$ , resulta ser despreciable frente al término  $\bar{k}_{iv}[R_i^*][R_i^*]$ .

3) Se supondrá como válida, la siguiente aproximación:

$$\sum_{j=2}^{\infty} [M_i^*] \cong [R_i^*] \quad ; \quad i=1,2,3$$

4) Se supondrá que  $K_{md} = 0$ , es decir, no se tomará en cuenta la captura de radicales por parte de las gotas monoméricas, ya que, como se explicó en la sección I.3.2, su área superficial es mucho más pequeña que la de las micelas.

5) Se define:

$$\sum_{j=1}^{\infty} K_{oi}[P_m] = k_{fi} \bar{n}_i N / N_A \quad ; \quad i=1,2,3$$

6) Se define:

$$\sum_{l=1}^{\infty} K_{cl}[P_l] = \bar{k}_c N / N_A$$

7) De acuerdo a lo explicado en la sección II.1.2, la velocidad de precipitación (nucleación homogénea), se puede obtener a partir de una expresión como:

$$r_{h,i} = k_{h,i} [R_i^*] \quad ; \quad i=1,2,3$$

B) Para la resolución de la ecuación (63), considérese lo siguiente :

$$k_{ij} = k_{p,j} \quad ; \quad j=1,2,3$$

$$k_{id} \approx k_m \quad ; \quad k_{id} = 0 \quad ; \quad k_{ci} \approx \bar{K}_c$$

En base a lo anterior, la solución de las ecuaciones de balance para obtener las concentraciones de radicales en fase acuosa es la siguiente :

$$[R_1^*] = \frac{k_{f1}\bar{n}_1N/NA + k_{p21}[M_1]v[R_2^*] + k_{p31}[M_1]v[R_3^*]}{k_{p12}[M_2]v + k_{p13}[M_3]v + k_mS_m + \bar{K}_cN/NA + \bar{K}_t v[R_1^*] + k_{h,1}} \quad (129)$$

$$[R_2^*] = \frac{k_{f2}\bar{n}_2N/NA + k_{p12}[M_2]v[R_1^*] + k_{p32}[M_2]v[R_3^*]}{k_{p21}[M_1]v + k_{p23}[M_3]v + k_mS_m + \bar{K}_cN/NA + \bar{K}_t v[R_2^*] + k_{h,2}} \quad (130)$$

$$[R_3^*] = \frac{k_{f3}\bar{n}_3N/NA + k_{p13}[M_3]v[R_1^*] + k_{p23}[M_3]v[R_2^*]}{k_{p31}[M_1]v + k_{p32}[M_2]v + k_mS_m + \bar{K}_cN/NA + \bar{K}_t v[R_3^*] + k_{h,3}} \quad (131)$$

$$[R^*] = \frac{\rho_i}{\sum_{i=1}^3 k_{p,i}[M_i]v + k_mS_m + \bar{K}_cN/NA + \bar{K}_t v[R^*]} \quad (132)$$

Las ecuaciones (129), (130), (131) y (132); deben de resolverse simultáneamente por algún método iterativo, tomando en consideración lo establecido por la ecuación (71).

Se recomienda utilizar la siguiente ecuación simplificada, la cual fué obtenida sumando todas las ecuaciones de balance, para obtener un primer valor tentativo de  $[R^*]$ , con el cual comenzar las iteraciones :

$$[R_{T^*}] = \frac{\left\{ \left[ k_m S_m + \bar{K}_c N/NA + k_h \right]^2 + 8 \bar{K}_l v \left[ \rho_l + \bar{K}_l \bar{N} N/NA \right] \right\}^{1/2}}{4 \bar{K}_l v} - \frac{\left\{ k_m S_m + \bar{K}_c N/NA + k_h \right\}}{4 \bar{K}_l v} \quad (133)$$

Para la deducción de la ecuación anterior, se utilizó la ecuación (6), suponiendo que  $k_{h.1} = k_{h.2} = k_{h.3} = k_h$ .

#### II.1.11 .- VELOCIDAD DE FORMACION DE PARTICULAS POLIMERICAS.

De acuerdo a lo expuesto en la sección I.3.6, referente a la búsqueda de un mecanismo generalizado de formación de partículas, se presenta a continuación un modelo de nucleación, el cual está basado en las ecuaciones propuestas por la ref. [49], aunque con pequeñas modificaciones sugeridas por [53], de tal manera que se puede escribir la siguiente ecuación para la velocidad total de formación de partículas :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{VELOCIDAD TOTAL} \\ \text{DE FORMACION DE} \\ \text{PARTICULAS} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{VELOCIDAD DE} \\ \text{NUCLEACION} \\ \text{MICELAR} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{VELOCIDAD DE} \\ \text{NUCLEACION} \\ \text{HOMOGENEA} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{VELOCIDAD DE} \\ \text{NUCLEACION} \\ \text{COAGULATIVA} \end{array} \right\}$$

o bien, en forma matemática :

$$\frac{1}{N_A} \frac{dN}{dt} = k_m S_m [Rr^*] + k_t [Rr^*] - K_t \left( \frac{N}{N_A} \right)^2 \quad (134)$$

La utilización de la ecuación anterior, requiere de la determinación de los parámetros  $k_m$ ,  $k_t$  y  $K_t$ , los cuales se ajustan por prueba y error, de tal manera que con estos valores, se reproduzcan los datos experimentales de número de partículas vs. tiempo en la forma más exacta posible.

La ventaja de una ecuación de este tipo, radica en el hecho de su versatilidad para explicar distintos comportamientos de  $N$  vs. tiempo observados experimentalmente.

#### II.1.12 .- COMPOSICION DEL TERPOLIMERO.

Una de las variables más importantes en cualquier proceso de polimerización es la composición del polímero formado, ya que las propiedades finales de uso de éste, dependen en gran parte de ella.

Es por esta razón, que en el modelo para simulación de procesos de terpolimerización, se han incluido expresiones para obtener la composición del terpolímero, las cuales se presentan a continuación.

#### Composición Másica Instantánea :

Se expresa de la manera siguiente :

$$y_i = \frac{M_{oi} dx_i}{\sum_{i=1}^3 M_{oi} dx_i} = \frac{R_{pi}}{R_{pr}} \quad ; \quad i=1,2,3 \quad (135)$$

### Composición Másica Acumulada :

Está expresada de la siguiente forma :

$$Y_i = \frac{M_{0i} x_i}{\sum_{i=1}^3 M_{0i} x_i} ; \quad i=1,2,3 \quad (136)$$

#### II.1.13 .- EFECTO GEL.

A medida que los monómeros se transforman en polímero, la viscosidad del medio aumenta drásticamente, de tal manera que grandes cadenas en crecimiento no pueden difundirse fácilmente unas hacia otras y la terminación disminuye considerablemente, mientras que la propagación permanece prácticamente constante. Este fenómeno conocido como efecto de Trommsdorff, provoca un aumento repentino en la velocidad de polimerización con el consiguiente aumento en la velocidad de generación de calor.

La manera más simple de incluir este fenómeno en el modelo de simulación, consiste en corregir las constantes de velocidad de terminación en las partículas, de acuerdo a las correlaciones empíricas propuestas por Friis y Hamielec [54], de tal forma que:

$$k_{tpi} = k_{tpi}^0 \exp \left[ 2 \left[ C_1 x_i + C_2 x_i^2 + C_3 x_i^3 \right] \right] \quad (137)$$

$i=1,2,3$

Desafortunadamente, las constantes  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$ , sólo han sido reportadas para un número limitado de monómeros, tales como estireno y metilmetacrilato.

#### II.1.14 .- BALANCE DE ENERGIA.

En el modelo de simulación se ha incluido un balance de energía dinámico, el cual toma en consideración la acumulación de entalpia, calores de polimerización y remoción del calor generado a través de un medio de enfriamiento, que se puede escribir en términos matemáticos como :

$$V \rho_o C_{p_o} \frac{dT_o}{dt} = \sum_{i=1}^3 ( - \Delta H_{p_i} ) R_{p_i} M_{w_i} V_o - U_j A_j ( T_o - T_j ) \quad (138)$$

Este balance se emplea para predecir la temperatura del reactor en el caso en que su operación sea no isotérmica, para lo cual las distintas constantes cinéticas de velocidad deberán escribirse como una función de la temperatura, usando expresiones tipo Arrhenius de la forma :

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (139)$$



# C A P I T U L O   I I I

## V A L I D A C I O N   D E L   M O D E L O

### I I I . 1   . -   E S T R U C T U R A   D E L   M O D E L O .

#### I I I . 1 . 1   . -   I M P L E M E N T A C I O N   N U M E R I C A .

En esta sección se pretende dar una muy breve explicación acerca del funcionamiento del programa de simulación para procesos de terpolimerización en emulsión, el cual está prácticamente constituido por las ecuaciones mostradas en el capítulo anterior.

La figura 4 muestra de manera muy abreviada la estructura del modelo de simulación. Si bien es cierto que este diagrama de flujo dista mucho de ser completo, parece ser adecuado para entender el funcionamiento del programa, siempre y cuando se utilice en paralelo con las ecuaciones del capítulo II .

En general, el modelo está formado por un conjunto de ecuaciones no lineales y por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, siendo éstas las ecuaciones (55) ( para  $i=1,2,3$  ) , (62) y (134), las cuales fueron integradas numéricamente mediante el conocido método de Runge-Kutta de cuarto orden (55), con las condiciones iniciales siguientes :

$$\begin{aligned} A \quad t = t_0 = 0, \quad x_i = 0 \quad (i=1,2,3) \\ [I] = [I]_0, \quad N = N_0 = 0 \end{aligned}$$

Para la resolución de la ecuación (84), se utilizó el método de Newton-Raphson (55), el cual se comprobó que convergía bien y con rapidez; mientras que para la determinación de las concentraciones de radicales en fase acuosa, dadas por las ecuaciones (129) a (132), se usó el método iterativo de

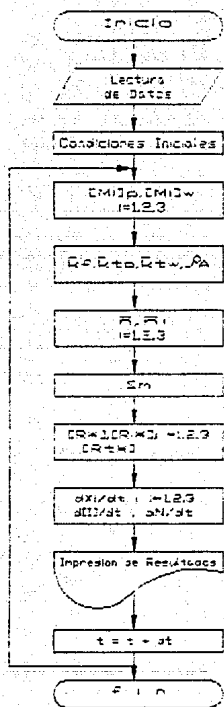


FIG. 4.- DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL PROGRAMA PARA SIMULACION DE PROCESOS DE TERPOLIMERIZACION EN EMULSION.

Gauss-Seidel (56), el cual converge con más rapidez que el método iterativo de Jacobi, usando el valor de  $[Rr]$  proporcionado por la ecuación (133), como un valor aproximado para iniciar el proceso iterativo.

Como se mencionó anteriormente, los parámetros  $k_m$ ,  $k_h$  y  $K_f$  en la ecuación (134), son ajustados mediante prueba y error.

### III.2 .- RESULTADOS.

#### III.2.1 .- CONTRASTACION DEL MODELO CON DATOS EXPERIMENTALES.

En las siguientes dos secciones se demostrará la validez del modelo presentado en el capítulo anterior, comparando las predicciones teóricas de éste, con diversos datos experimentales obtenidos para dos sistemas distintos de terpolimerización en emulsión.

La información experimental con que se cuenta, dista mucho de ser completa, sin embargo, no por esto deja de ser útil para probar la bondad del modelo.

Los sistemas de terpolimerización a simular son :

SISTEMA I : ACRILONITRILO - ESTIRENO - METILMETACRILATO

SISTEMA II : ACRILATO DE BUTILO - ESTIRENO - METILMETACRILATO

##### III.2.1.a .- SISTEMA I.

La información experimental sobre este sistema, fué obtenida a partir de la ref. [11], y básicamente está compuesta por tres corridas experimentales isotérmicas con distinta composición de alimentación.

Desafortunadamente, sólo las curvas de conversión vs. tiempo y curvas de cantidades de cada monómero incorporadas al terpolímero vs. conversión, son reportadas. En cuanto al número de partículas, únicamente se menciona la cantidad formada de éstas hacia el final de la reacción, pero no se reporta su evolución en el tiempo.

Debido a estas limitaciones, el Sistema I se empleó solamente para ajustar, aunque de manera aproximada, algunos parámetros del modelo, con el fin de depurarlos en simulaciones posteriores. En por esta razón, que no se hizo un gran esfuerzo en ajustar los parámetros de nucleación,  $k_m$ ,  $k_h$  y  $K_f$ , ya que al no contar con la variación del número de partículas con el tiempo, no tenía objeto preocuparse demasiado por los valores de dichos parámetros y tan sólo se limitó a usar valores de éstos que predijeran el orden de magnitud del número de partículas formadas.

El efecto gel no se ha simulado para este sistema, por lo que se esperan desviaciones a elevadas conversiones en las curvas de conversión vs. tiempo.

En la Tabla 1 se muestran las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las corridas experimentales para el sistema I. Estos datos fueron tomados de la ref. [11].

En la Tabla 2 aparecen los valores numéricos empleados en la simulación de las tres corridas con que cuenta el Sistema I. Tales valores fueron tomados casi en su totalidad de aquéllos reportados en la mencionada ref. [11], a excepción que se haga notar lo contrario, para lo cual se citará la referencia de donde se haya(n) tomado dicho(s) valor(es).

T A B L A 1

TERPOLIMERIZACION EN EMULSION.  
CONDICIONES EXPERIMENTALES  
PARA EL SISTEMA I.

Corrida	AN (g)	St (g)	MMA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	LSS (g)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	T (°C)	ω (rpm)
1	20	60	20	600	2	0.395	50	500
2	60	20	20	600	2	0.395	50	500
3	33.33	33.33	33.33	600	2	0.395	50	500

LSS = LAURIL SULFATO DE SODIO

T A B L A 2

PARAMETROS PARA LA SIMULACION  
DEL SISTEMA I.

1 = AN ; 2 = St ; 3 = MMA	Ref.
---------------------------	------

1) PROPS. FISICAS DE MONOMEROS Y POLIMERO :

$\rho_1 = 0.806 \text{ g/cm}^3$	$Mw_1 = 53.06 \text{ g/mol}$
$\rho_2 = 0.880 \text{ g/cm}^3$	$Mw_2 = 104.20 \text{ g/mol}$
$\rho_3 = 0.909 \text{ g/cm}^3$	$Mw_3 = 100.11 \text{ g/mol}$
$\rho_p = 1.107 \text{ g/cm}^3$	

2) COEFICIENTES DE REPARTO : $K_1 = 0.0891$ 

Supuesto

( continuación T A B L A 2 )

$K_2 = 0.0006$  (50)  
 $K_3 = 0.022$  (57)  
 $S = 1.519$

3) CONSTANTES DE PROPAGACION Y RELACIONES DE REACTIVIDAD :

$k_{p11} = 60000$  l/mol min  
 $k_{p22} = 12000$  l/mol min  
 $k_{p33} = 36000$  l/mol min

$r_{12} = 0.04$  ;  $r_{21} = 0.4$   
 $r_{13} = 0.18$  ;  $r_{31} = 1.35$   
 $r_{23} = 0.52$  ;  $r_{32} = 0.46$

4) CONSTANTES DE TERMINACION EN PARTICULAS Y AGUA :

Partículas :

$k_{tp11} = 60000$  l/mol min ;  $k_{tp12} = k_{tp21} = 6 \cdot 10^8$  l/mol min  
 $k_{tp22} = 6 \cdot 10^8$  l/mol min ;  $k_{tp13} = k_{tp31} = 6 \cdot 10^8$  l/mol min  
 $k_{tp33} = 6 \cdot 10^8$  l/mol min ;  $k_{tp23} = k_{tp32} = 2.16 \cdot 10^{10}$  l/mol min

Agua :

$k_{tv11} = 6 \cdot 10^{10}$  l/mol min ;  $k_{tv12} = k_{tv21} = k_{tv22}$   
 $k_{tv22} = 6 \cdot 10^9$  l/mol min ;  $k_{tv13} = k_{tv31} = k_{tv33}$   
 $k_{tv33} = 6 \cdot 10^9$  l/mol min ;  $k_{tv23} = k_{tv32} = k_{tv32}$

5) CAPTURA DE RADICALES POR PARTICULAS :

$K_{c1} = K_{c2} = K_{c3} = \bar{K}_c = 2.4 \cdot 10^7$  l/mol min (69)

6) DESORCION DE RADICALES :

$k_{f1} = 2.28$  1/min

( continuación T A B L A 2 )

---

$$k_{f2} = 0.15 \quad 1/\text{min}$$

$$k_{f3} = 14.70 \quad 1/\text{min}$$

7) DATOS DEL INICIADOR :

$$k_d = 6 \cdot 10^{-5} \quad 1/\text{min}$$

$$f = 0.67$$

[48]

8) CARACTERISTICAS DEL EMULSIFICANTE :

$$\text{CMC} = 1.80 \cdot 10^{-6} \quad \text{mol/cm}^3$$

$$\Gamma_{\infty} = 4.74 \cdot 10^{-10} \quad \text{mol/cm}^2$$

$$b_a = 8.00 \cdot 10^6 \quad \text{cm}^3/\text{mol}$$

$$a_{em} = 9.20 \cdot 10^{-16} \quad \text{cm}^2/\text{molécula}$$

9) PARAMETROS DE NUCLEACION :

$$k_{h,1} = k_{h,2} = k_{h,3} = k_h = 0 \quad 1/\text{min}$$

$$k_m = \text{PARAMETRO AJUSTABLE} \quad ( 0.0015 \text{ a } 0.0050 \text{ cm/min} )$$

---

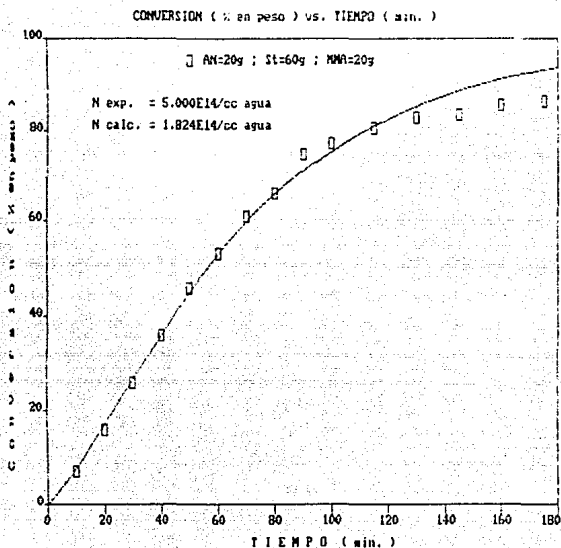


FIG. 5.- Simulación de la corrida 1 del Sistema I.



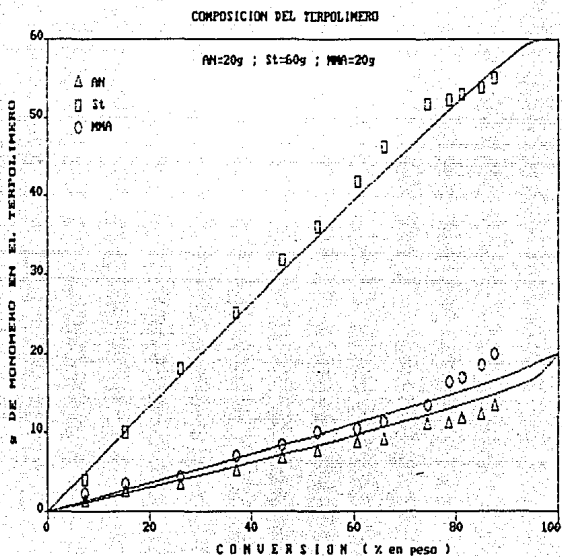


FIG. 6 .- Simulación de la corrida 1 del Sistema I.

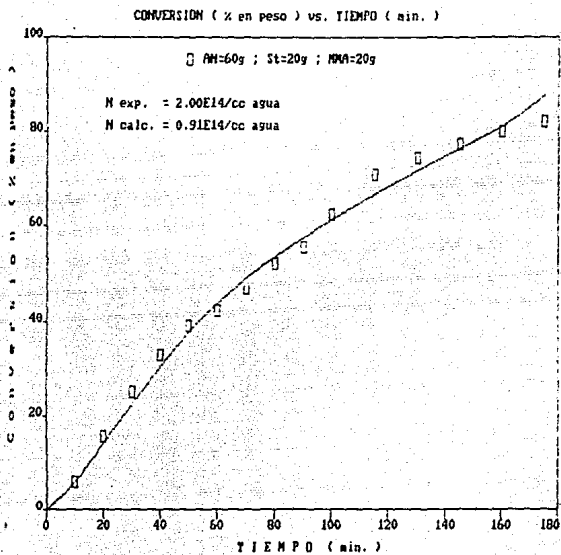


FIG. 7 .- Simulación de la corrida 2 del Sistema I.

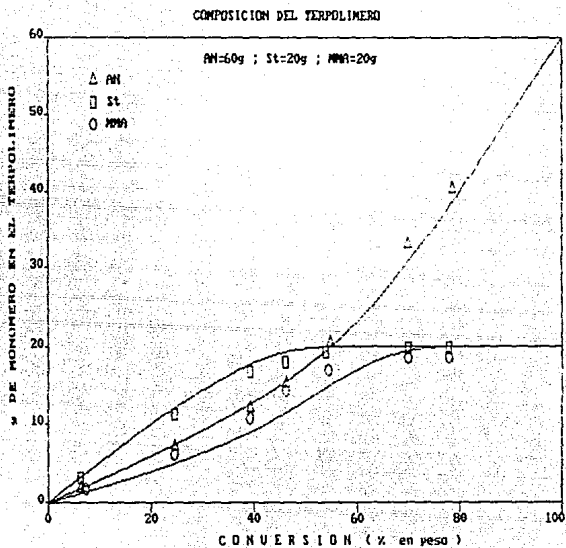


FIG. 8 .- Simulación de la corrida 2 del Sistema I.

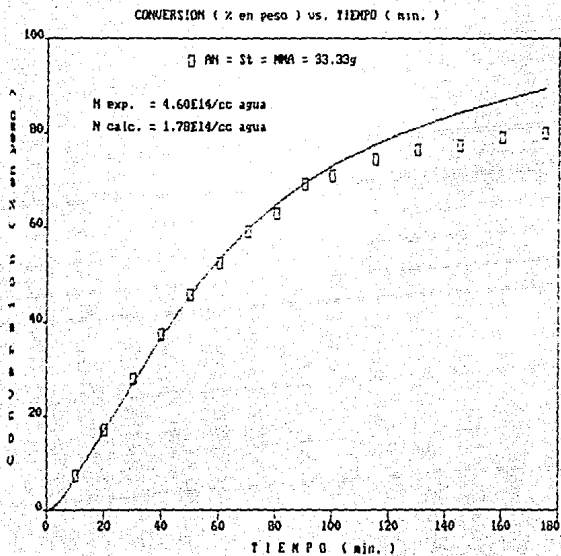


FIG. 9 .- Simulación de la corrida 3 del Sistema I.

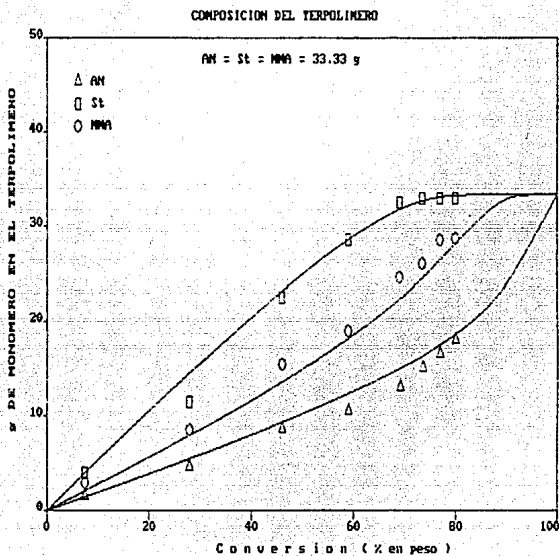


FIG. 10 .- Simulación de la corrida 3 del Sistema I.

### III.2.1.b .- SISTEMA II.

Para la simulación de este sistema, se utilizó la información experimental publicada en la ref. [63], de la cual se extrajeron tres corridas isotérmicas pero a distintas temperaturas.

A partir de dicha información, es posible generar curvas de conversión vs. tiempo, composición del terpolimero vs. conversión molar y número de partículas vs. tiempo, por lo que entonces, será posible contrastar éstas con las predicciones teóricas del modelo.

Aunque este sistema posee más información que el anterior, ésta sigue siendo limitada, ya que por ejemplo en el caso de la evolución en el tiempo del número de partículas, sólo se reportan de 5 a 7 puntos experimentales a conversiones muy variadas que desafortunadamente no son al principio de la polimerización, donde el fenómeno de nucleación es de primordial importancia. Es por esa razón, que los parámetros de nucleación se tuvieron que ajustar de manera que se obtuviera la mayor concordancia posible con los puntos experimentales mediante un largo proceso de prueba y error.

Para la simulación de este sistema, las constantes de propagación y terminación incluyen el efecto de la temperatura, por lo que no necesitan ser alimentadas al programa cada vez que se desee hacer corridas con distintas temperaturas, bastando con que se alimente el valor de la misma. A diferencia del Sistema I, en las simulaciones para el Sistema II, si se ha tomado en cuenta el efecto gel.

La Tabla 3 muestra las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las corridas experimentales para el Sistema II, según la ref. [63].

En la Tabla 4 aparecen los valores numéricos empleados en la simulación de las tres corridas con que cuenta el Sistema II. Dichos valores fueron tomados de fuentes diversas y se eligieron después de un análisis minucioso sobre un gran número de éstos.

T A B L A 3

TERPOLIMERIZACION EN EMULSION.  
CONDICIONES EXPERIMENTALES  
PARA EL SISTEMA II.

Corrida	ABu (g)	St (g)	MMA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	LSS (g)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)	T (°C)	ω (rpm)
1	25	25	50	600	2.5	0.4	55	700
2	25	25	50	600	2.5	0.4	60	700
3	25	25	50	600	2.5	0.4	70	700

LSS = LAURIL SULFATO DE SODIO

T A B L A 4

PARAMETROS PARA LA SIMULACION  
DEL SISTEMA II.

1 = ABu ; 2 = St ; 3 = MMA

Ref.

1) PROPIEDADES FISICAS DE MONOMEROS Y POLIMERO :

$\rho_1 = 0.894 \text{ g/cm}^3$	( T = 25°C )	[58]
$\rho_2 = 0.906 \text{ g/cm}^3$	( T = 20°C )	[57]
$\rho_3 = 0.930 \text{ g/cm}^3$	( T = 50°C )	[50]
$\rho_p = 1.125 \text{ g/cm}^3$		Supuesto
$Mw_1 = 128.17 \text{ g/mol}$		
$Mw_2 = 104.15 \text{ g/mol}$		
$Mw_3 = 100.12 \text{ g/mol}$		
$[M_1]_{v \text{ máx.}} = 0.0129 \text{ M}$		[1]
$[M_2]_{v \text{ máx.}} = 0.0035 \text{ M}$	( T = 50°C )	[59]
$[M_3]_{v \text{ máx.}} = 0.1560 \text{ M}$		[50]

2) COEFICIENTES DE REPARTO :

$K_1 = 0.002$	[58]
$K_2 = 0.0006$	[50]
$K_3 = 0.038$	[58]
$S = 1.761$	Supuesto

3) CONSTANTES DE PROPAGACION Y RELACIONES DE REACTIVIDAD :

$kp_{11} = 7.9279 \cdot 10^{13} \exp \left[ -7645.13 / T(K) \right]$	1/mol min	[47]
$kp_{22} = 1.6740 \cdot 10^{11} \exp \left[ -5343.23 / T(K) \right]$	1/mol min	[60]
$kp_{33} = 2.9500 \cdot 10^7 \exp \left[ -2190.74 / T(K) \right]$	1/mol min	[61]



( continuación T A B L A 4 )

$r_{12} = 0.21$	[4]
$r_{21} = 0.71$	[57]
$r_{13} = 0.37$ ; $r_{31} = 1.8$	[4]
$r_{23} = 0.501$ ; $r_{32} = 0.472$	[50]

4) CONSTANTES DE TERMINACION EN PARTICULAS Y AGUA :

Partículas :

$k_{tp11}^0 = 4.17 \cdot 10^9$ ( $T = 50^\circ\text{C}$ )	1/mol min	[57]
$k_{tp22}^0 = 1.02 \cdot 10^{14} \exp[-1082.51 / T(K)]$	1/mol min	[54]
$k_{tp33}^0 = 5.88 \cdot 10^9 \exp[-352.790 / T(K)]$	1/mol min	[61]
$k_{tp12} = k_{tp21} = [k_{tp11} k_{tp22}]^{1/2}$		[50]
$k_{tp13} = k_{tp31} = [k_{tp11} k_{tp33}]^{1/2}$		[50]
$k_{tp23} = k_{tp32} = 2.16 \cdot 10^{10}$	1/mol min	[48]

Constantes para efecto gel :

$C_{11} = C_{21} = C_{31} = 0$ ( No han sido reportadas para ABu )	
$C_{12} = -2.57 + 0.00505 T(K)$	[54]
$C_{22} = -9.56 + 0.01760 T(K)$	[54]
$C_{32} = 3.03 - 0.00785 T(K)$	[54]
$C_{13} = -41.54 + 0.1082 T(K)$	[54]
$C_{23} = 23.46 - 0.0785 T(K)$	[54]
$C_{33} = 0$	[54]

AGUA :

$\bar{k}_{tv} = 4.2 \cdot 10^9$	1/mol min	[62]
---------------------------------	-----------	------

5) CAPTURA DE RADICALES POR PARTICULAS :

$$K_{c1} = K_{c2} = K_{c3} = \bar{K}_c = 2.4 \cdot 10^7 \text{ l/mol min} \quad [59]$$

6) DESORCION DE RADICALES :

$$k_{f1} = 0.42 \text{ 1/min} \quad [52]$$

$$k_{f2} = 0.2328 \text{ 1/min} \quad [52]$$

$$k_{f3} = 13.2 \text{ 1/min} \quad [52]$$

7) DATOS DEL INICIADOR :

$$k_d = 1.3728 \cdot 10^{18} \exp \left[ -16586.48 / T(K) \right] \text{ 1/min} \quad [50]$$

$$f = 0.67 \quad [48]$$

$$M_w \text{ inc.} = 270.3272 \text{ g/mol}$$

8) CARACTERISTICAS DEL EMULSIFICANTE :

$$CMC = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \quad [49]$$

$$\Gamma_{\infty} = 4.74 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \quad [49]$$

$$b_a = 8 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad [49]$$

$$a_{em} = 29 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécula} \quad [49]$$

$$M_w \text{ LSS} = 288.3834 \text{ g/mol}$$

9) PARAMETROS DE NUCLEACION :

$$k_{h,1} = k_{h,2} = k_{h,3} = ( 0.05 \text{ a } 0.08 ) \text{ 1/min}$$

$$k_m = ( 0.0015 \text{ a } 0.0035 ) \text{ cm/min}$$

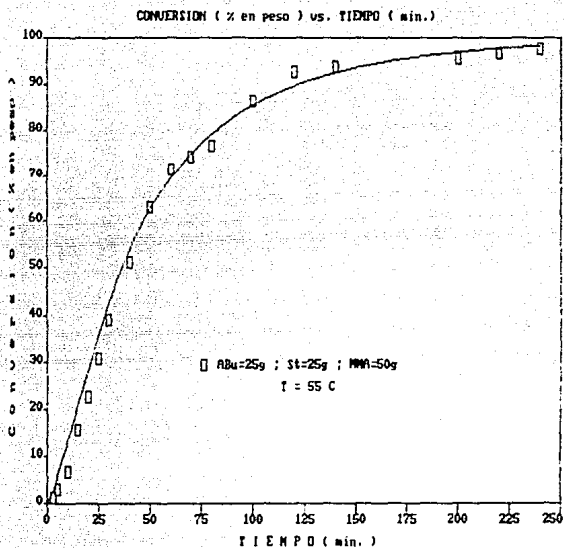


FIG. 11 .- Simulación de la corrida 1 del Sistema II.

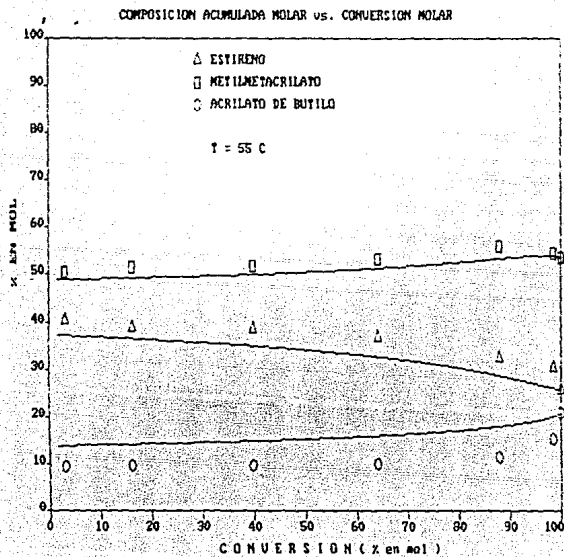


FIG. 12 .- Simulación de la corrida 1 del Sistema II.

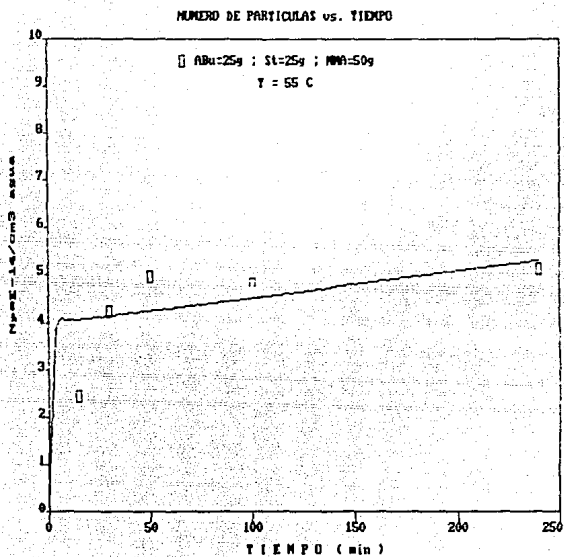


FIG. 13 .- Simulación de la corrida 1 del Sistema II.

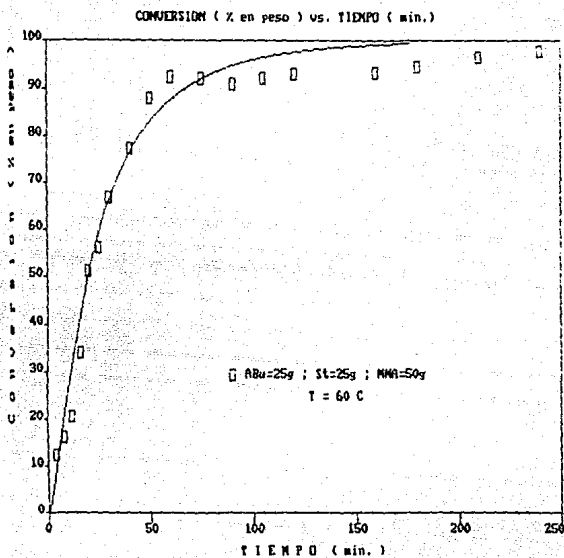


FIG. 14 .- Simulación de la corrida 2 del Sistema II.

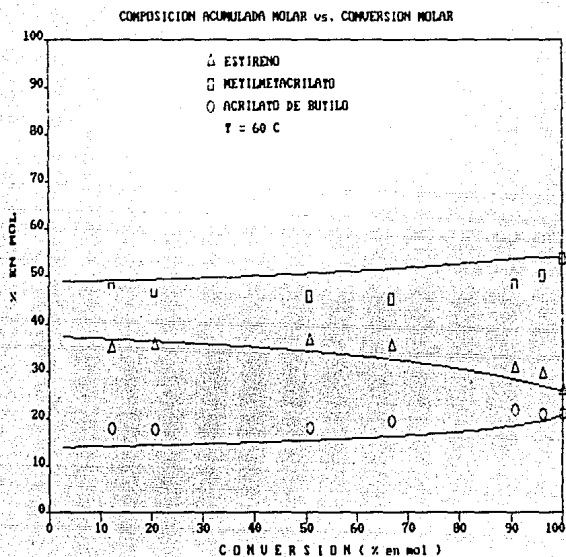


FIG. 15 .- Simulación de la corrida 2 del Sistema II.

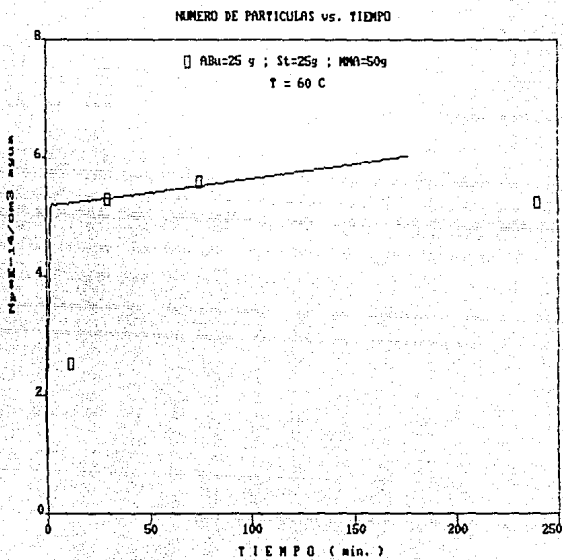


FIG. 16 .- Simulación de la corrida 2 del Sistema II.



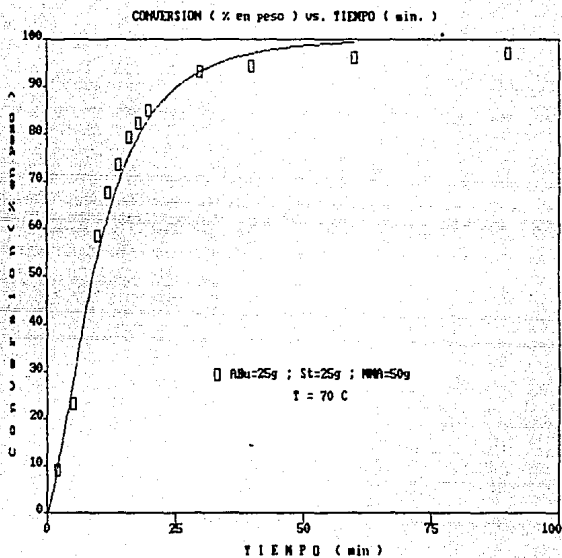


FIG. 17 .- Simulación de la corrida 3 del Sistema II.

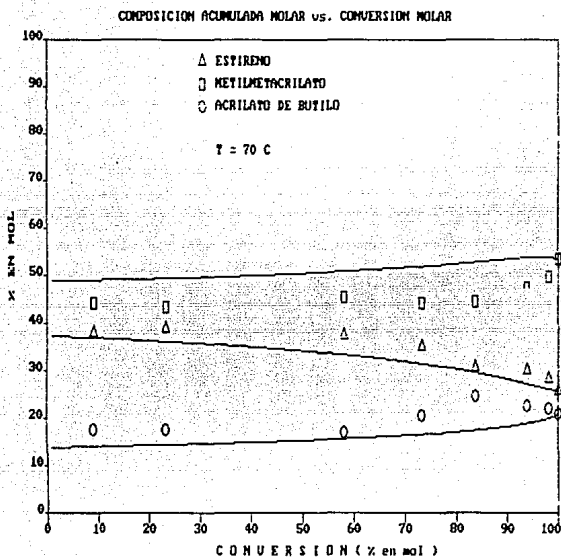


FIG. 18 .- Simulación de la corrida 3 del Sistema II.

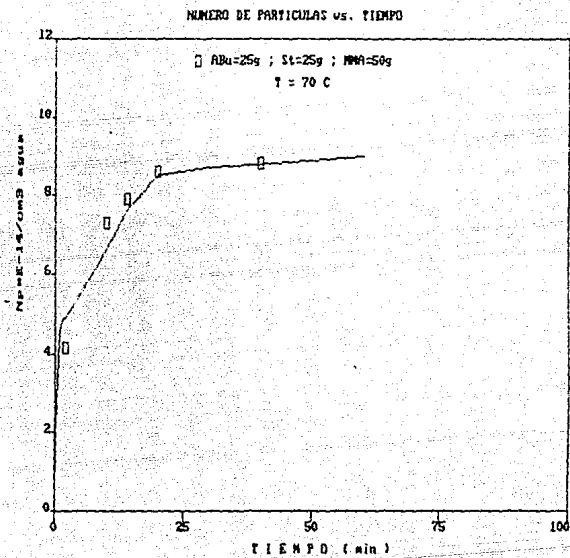


FIG. 19 .- Simulación de la corrida 3 del Sistema II.

### III.3 .- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

#### III.3.1 .- PRELIMINAR.

En lo que resta de este capítulo se pretende analizar brevemente los resultados obtenidos anteriormente así como también discutir los efectos de la variación de algunos parámetros operacionales ( composición de la alimentación, temperatura, concentración del iniciador y concentración del emulsificante ) sobre otras variables del sistema.

Muchos de estos efectos ya han sido discutidos con profundidad por diversas fuentes, entre ellas por la ref. [64] y específicamente para el caso especial de una terpolimerización por las refs. [57 y 83], por lo que aquí se limitará a analizar sólo algunos de ellos y cuando sea posible se utilizará el modelo de terpolimerización para dar una explicación de los mismos y probar así su versatilidad para simular diversas situaciones.

#### III.3.2 .- EFECTO DE LA COMPOSICION DE LA ALIMENTACION.

Para analizar este efecto se utiliza la información sobre el Sistema I.

A partir de las figuras 6, 8 y 10 se observa que el estireno es el monómero más reactivo del sistema, por lo que los terpolímeros formados al inicio de la polimerización son más ricos en éste tal y como lo demuestran las curvas de composición instantánea vs. conversión másica total que aparecen en las figuras 20, 21 y 22 . Esta mayor reactividad del estireno con respecto al metilmetacrilato y al acrilonitrilo puede ser explicada en base a los valores de las relaciones de reactividad ( ec. (99) ) reportados en la Tabla 2 .

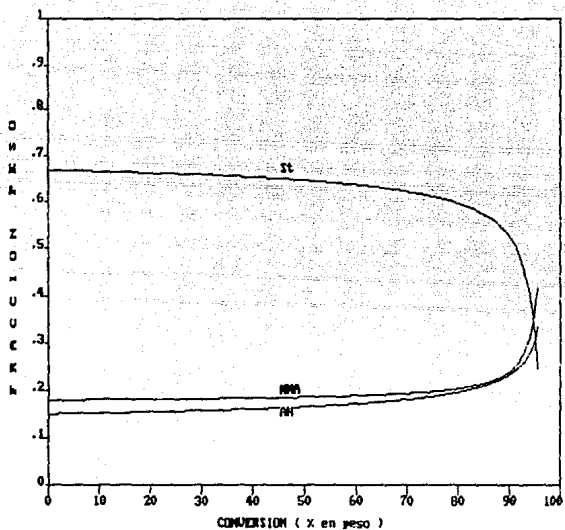


FIG. 20 .- Curvas de Composición Másica Instantánea vs. Conversión Másica Total para la corrida 1 del Sistema I.

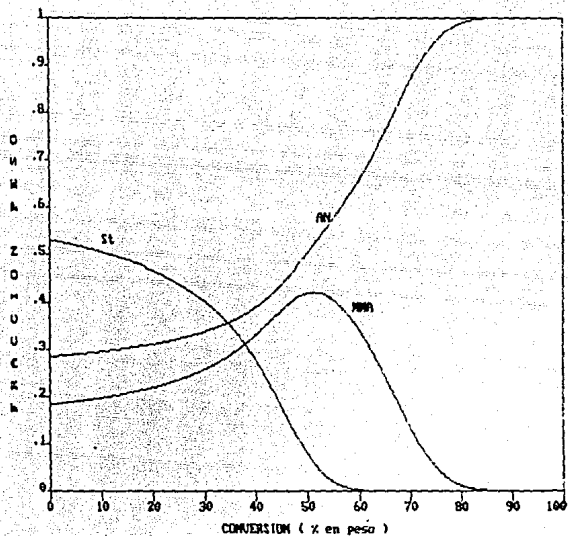


FIG. 21 .- Curvas de Composición Másica Instantánea vs. Conversión Másica Total para la corrida 2 del Sistema I.

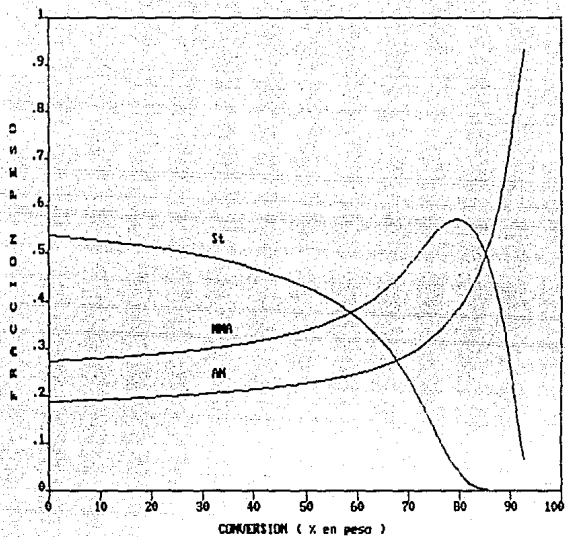


FIG. 22 .- Curvas de Composición Másica Instantánea vs. Conversión Másica Total para la corrida 3 del Sistema I.

En general, hay una buena concordancia entre las predicciones de las cantidades de cada monómero incorporadas al terpolímero con los datos experimentales.

El efecto de la composición de la alimentación sobre la velocidad de polimerización parece estar determinado básicamente por 2 factores : La concentración de los monómeros en las partículas y el número de éstas ( ecs. (53) ).

En la fig. 23 se reúnen en un mismo gráfico las simulaciones de las curvas de conversión másica total vs. tiempo para las tres corridas del Sistema I que aparecen en las figs. 5, 7 y 9 . Analizando esta gráfica se puede observar que la velocidad de polimerización para las corridas 1 y 3 es prácticamente la misma hasta una conversión de aproximadamente 60% . La razón de este comportamiento se cree que es debida a la gran similitud en el número de partículas para ambas corridas, como lo demuestran tanto los valores experimentales (  $5 \cdot 10^{14}$  /  $\text{cm}^3$  para la corrida 1 y  $4.6 \cdot 10^{14}$  /  $\text{cm}^3$  para la corrida 3 ) como los que predice el modelo (  $1.824 \cdot 10^{14}$  /  $\text{cm}^3$  y  $1.78 \cdot 10^{14}$  /  $\text{cm}^3$  para las corridas 1 y 3 respectivamente ) .

A conversiones mayores al 60%, la velocidad de polimerización para la corrida 1 es ligeramente mayor que para la corrida 3, originándose que se alcancen conversiones más altas en menor tiempo. La explicación a este hecho puede ser obtenida analizando las figs. 24, 25 y 26, en las cuales aparecen graficadas las concentraciones de monómeros en las partículas en función de la conversión másica total para las tres corridas del Sistema I. Estas curvas se elaboraron a partir de los resultados obtenidos con el simulador. Comparando la fig. 24 con la fig. 26 ( corridas 1 y 3 respectivamente ) a conversiones por arriba de 60% se observa que, en la corrida 1 existe una mayor concentración del monómero más reactivo ( estireno ) lo que provoca, según las ecs. (53), una mayor velocidad de



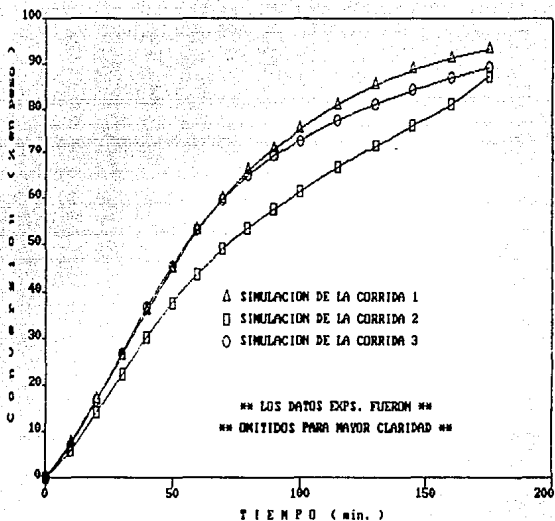


FIG. 23 .- Curvas de Conversión Másica Total vs. Tiempo para las tres corridas del Sistema I.

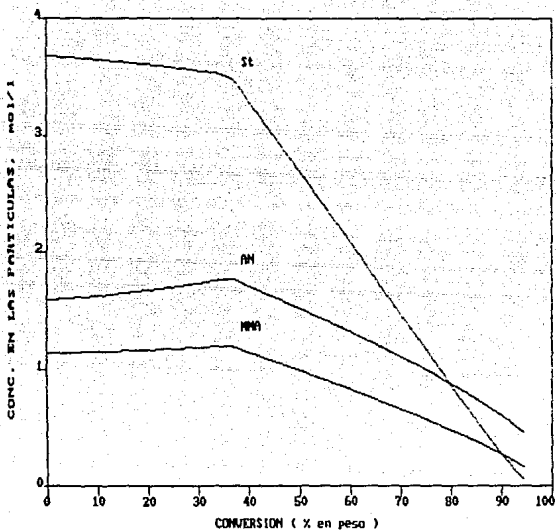


FIG. 24 .- Concentraciones de los Monómeros en las Partículas vs. Conversión Másica Total para la corrida 1 del Sistema I.

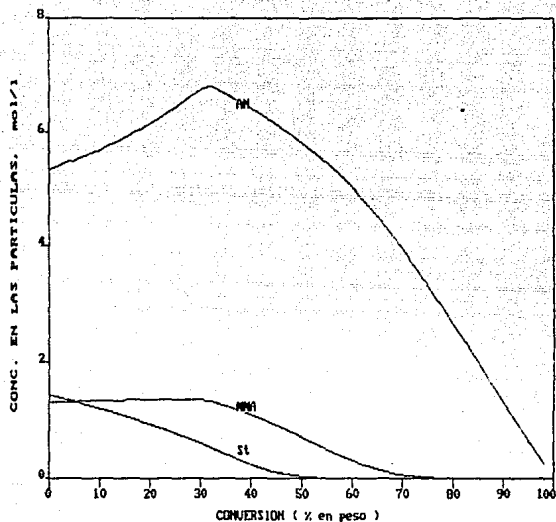


FIG. 25 .- Concentraciones de los Monómeros en las Partículas vs. Conversión Mésica Total para la corrida 2 del Sistema I.

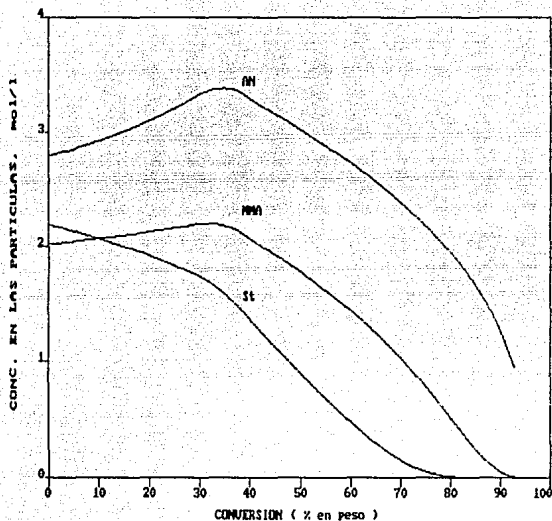


FIG. 26 .- Concentraciones de los Monómeros en las Partículas vs. Conversión Mésica Total para la corrida 3 del Sistema I.

polimerización. La menor velocidad de polimerización observada en la corrida 2 con respecto a la de las otras dos corridas ( ver fig. 23 ), obedece a un menor número de partículas y a las bajas concentraciones ( en las partículas ) de los monómeros más reactivos ( St y MMA ), según se aprecia en la fig. 25 .

Se observa también de las figs. 5, 7 y 9, que hay una aceptable concordancia con los datos experimentales, aunque existen desviaciones a elevadas conversiones. Al parecer, la velocidad de polimerización observada es menor que la que predice el modelo, probablemente debido a la aparición del efecto vítreo ( el cual no fué simulado en las corridas ), manifestándose en el hecho de que los datos experimentales sugieren que se alcanzan conversiones límites, más allá de las cuales la polimerización no continúa.

Esto se puede considerar como una limitación del modelo, ya que a medida que los monómeros se transforman en polímero, la viscosidad del medio aumenta rápidamente por lo que inclusive a altas conversiones las pequeñas moléculas de monómero están impedidas para difundirse con facilidad hasta las cadenas activas en crecimiento, manifestándose en una disminución considerable de las reacciones de propagación, por lo que la cinética normal que ha sido considerada en el modelo presentado, deja de ser aplicable. Se puede decir entonces, en términos muy generales, que el modelo funcionará adecuadamente hasta conversiones de alrededor de 80% .

En cuanto al efecto gel, éste parece ser poco relevante para este sistema.

### III.3.3 .- EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Para analizar este efecto se utiliza la información sobre el Sistema II.

Es bien sabido que la velocidad de polimerización se incrementa al aumentar la temperatura y esto se demuestra observando la figura 27, la cual conjunta en un mismo gráfico las simulaciones de las curvas de conversión másica total vs. tiempo para las tres corridas del Sistema II que aparecen en las figs. 11, 14 y 17.

Mientras que a  $70^{\circ}\text{C}$  alcanzar una conversión de 85% requiere tan sólo de 20 min., a  $55^{\circ}\text{C}$  alcanzar la misma conversión requiere aproximadamente de 5 veces más de ese tiempo. Por lo tanto, el modelo predice satisfactoriamente las curvas de conversión vs. tiempo a distintas temperaturas, aunque para la corrida 2 ( fig. 14 ) hay ciertas desviaciones a altas conversiones, probablemente debidas a errores en la determinación de los puntos experimentales ( a juzgar por lo que ahí se observa ) o por un ajuste inadecuado del modelo en esa región.

De acuerdo a las ecs. (53), la velocidad de polimerización es directamente proporcional a las distintas constantes de propagación. Estas a su vez, aumentan al incrementarse la temperatura, según establece la ec. (130), razón por la cual, el aumento de ésta, provoca una mayor velocidad de polimerización.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre la composición del terpolímero, las figuras 12, 15 y 18, revelan que ésta se ve poco afectada por la variación de aquélla. La misma conclusión fué obtenida experimentalmente en la ref. [57].

Se puede demostrar ( no se hará aquí ), al igual que se hace en la ref. [48], que tanto las ecs. (135) para la composición másica instantánea, como las ecs. (136) para la composición másica acumulada, son funciones exclusivamente de las relaciones de reactividad y de las concentraciones de monómeros en las partículas. Debido a que en las simulaciones para este sistema se utilizaron coeficientes de reparto independientes de la

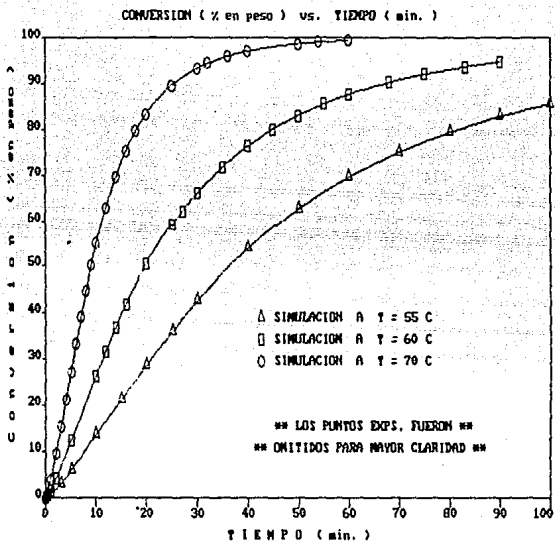


FIG. 27 .- Efecto de la Temperatura sobre la Velocidad de Polimerización.

temperatura y como las relaciones de reactividad tampoco dependen de ella, el mencionado comportamiento era de esperarse.

Si bien es cierto que, las curvas de composición vs. conversión simuladas en las mencionadas figuras exhiben ciertas desviaciones con respecto a los datos experimentales, el modelo predice adecuadamente la tendencia de los mismos. Estas desviaciones se cree que son debidas a los valores escogidos de las relaciones de reactividad  $r_i$ , los cuales fueron los mismos para las tres corridas.

A pesar de que la información experimental sobre la evolución en el tiempo del número de partículas es muy limitada, cualitativamente se puede decir que, a mayor temperatura, mayor número de partículas formadas. Este hecho se observa comparando las figuras 13, 16 y 19.

La explicación a este fenómeno fué dada por Emelie (58) apoyándose en una extensa serie de experimentos con el sistema ABu-St-MMA (llamado Sistema II en esta tesis). Emelie sostiene que, un incremento en la temperatura trae consigo un incremento en el área que puede ser cubierta por una molécula de emulsificante y por lo tanto se requiere de una menor cantidad de éstas para formar una micela. No obstante lo anterior, en las simulaciones para este sistema, se empleó un valor único e independiente de la temperatura para  $a_m$  en la ec. (128), pues no hay información disponible que permita su evaluación a distintas temperaturas, por lo que el efecto de ésta sobre el número de partículas se consideró incluido en el coeficiente de transferencia de masa  $k_m$  de la ec. (134).

Analizando con más detalle las citadas figuras, se observa que, al principio de la reacción el número de partículas aumenta muy rápidamente hasta alcanzar un punto en el cual la velocidad de formación de éstas disminuye considerablemente. Dicho punto



corresponde a la desaparición de micelas o bien, al final del periodo de nucleación micelar. Más allá de este punto, el número de partículas aumenta, aunque con menor velocidad que en el periodo anterior, y corresponde a una etapa de nucleación homogénea.

Nótese que esto concuerda bien con lo expuesto en el capítulo I.

La peculiar forma de las curvas de las figs. 13, 16 y 19, ha sido encontrada experimentalmente en diversos sistemas de polimerización, tal como se muestra en la ref. [64] .

Para la generación de estas curvas se utilizan únicamente los parámetros  $k_m$  ( Nucleación Micelar ) y  $k_h$  ( Nucleación Homogénea ) de la ec. (134). Aunque ambos mecanismos regulan la velocidad con que se forman las partículas desde que da inicio la polimerización, es el parámetro  $k_m$  el que predomina; situación que se da hasta que las micelas desaparecen (  $S_m = 0$  ), pues una vez ocurrido esto,  $k_h$  pasa a ser el parámetro regulador de la velocidad de nucleación. En la Tabla 5 se resume la explicación anterior.

T A B L A 5

SUCESION DE EVENTOS DURANTE LA NUCLEACION  
PARA EL SISTEMA II.

Conversión	Evento Físico	Término Predominante
$x_t = 0$	Inicio de la Polimerización	
$x_t < x_1$	Predominio de la N. Micelar	$k_m S_m [Rt^*] \gg k_h [Rt^*]$
$x_t = x_1$	Desaparición de las Micelas	$S_m = 0$
$x_t > x_1$	Predominio de la N. Homogénea	$k_h [Rt^*]$

### III.3.4 .- EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR.

Esta sección se limitará exclusivamente a analizar el efecto de la concentración del iniciador sobre el número de partículas formadas. El efecto de la variación de este parámetro sobre otras variables del sistema ya ha sido extensamente estudiado y no se incluirá aquí. Sobre este último aspecto, se aconseja revisar las refs. (57, 63 y 64).

La fig. 28 muestra la dependencia del número de partículas con la concentración del iniciador para una concentración fija de emulsificante. Esta gráfica fué generada haciendo uso del modelo de simulación usando algunos datos de la Tabla 2.

Dado que no hay información experimental disponible sobre la variación de  $N$  vs.  $[I]$  para el caso de una terpolimerización, se procedió a comparar la gráfica de la fig. 28 con la de la fig. 29, la cual corresponde a la simulación de la homopolimerización de estireno en un reactor intermitente a  $80^{\circ}\text{C}$  realizada por Richards y colaboradores (50). Los datos experimentales de la fig. 29 fueron tomados de la ref. (65).

Nótese que las curvas de las citadas figuras son casi idénticas, lo cual demuestra la capacidad del modelo de terpolimerización aquí presentado en cuanto a la predicción de la variación del número de partículas al variar hasta en dos órdenes de magnitud la concentración del iniciador.

La explicación del comportamiento observado en ambas figuras obedece a que, al aumentar la concentración de iniciador, se incrementa la velocidad de generación de radicales primarios y por lo tanto, aumenta la capacidad de nucleación micelar generándose más partículas. Esto puede observarse en la ec. (133). Al aumentar  $\rho_i$  ( $= 2fk_d[I]$ ), aumenta  $[Rr^*]$  con el consiguiente aumento en  $N$ , según establece la ec. (134).

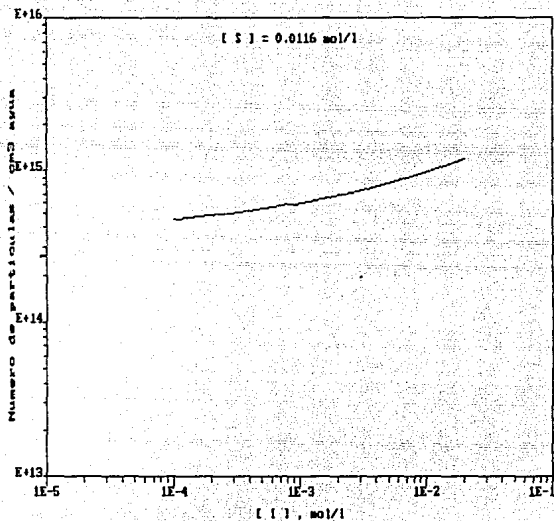


FIG. 28 .- Simulación del Efecto de la Concentración de Iniciador sobre el Número de Partículas.

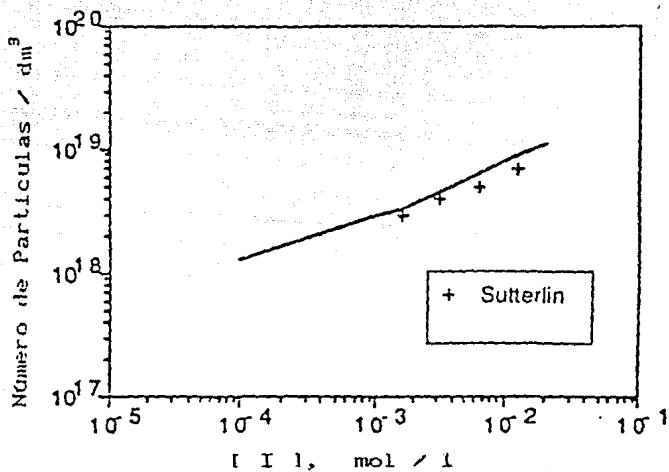


FIG. 29 .- Número de Partículas vs. Concentración de Iniciador para los datos de Sutterlin<sup>69</sup> (+) .

Además, un incremento en [I], provoca un aumento de grupos iónicos terminales ( debidos a la descomposición del iniciador ), los que se encargan de estabilizar las partículas formadas y por lo tanto, decrece la tendencia a la coagulación dando lugar a un mayor número de partículas.

### III.3.5 .- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICANTE.

Al igual que en la sección anterior, en esta sección se analizará exclusivamente el efecto de la concentración de emulsificante sobre el número de partículas formadas, dejando a un lado la influencia de aquél sobre otras variables del sistema, para lo cual se recomienda ver las referencias [57,63 y 64].

La figura 30 muestra la dependencia del número de partículas con la concentración de emulsificante para una concentración fija de iniciador y fué creada mediante el modelo de simulación presentado en el capítulo II, usando algunos datos de la Tabla 4.

Nuevamente, al no contar con información experimental de  $N$  vs. [S] para el caso de una terpolimerización, la gráfica de la fig. 30 se comparó con la de la fig. 31, la cual corresponde a la simulación de la homopolimerización de acrilato de butilo a  $80^{\circ}\text{C}$  realizada por Poehlein [26]. Los puntos experimentales de la fig. 31 fueron obtenidos de la ref. [65].

Al comparar las curvas de las citadas figuras, se observa que éstas son muy similares y muestran la misma tendencia, comprobándose una vez más la bondad del modelo, esta vez en cuanto a la predicción de la influencia de la variación de la concentración de emulsificante sobre el número de partículas formadas.

El gran aumento en el número de partículas, observado al aumentar la concentración de emulsificante ( y por lo tanto de la

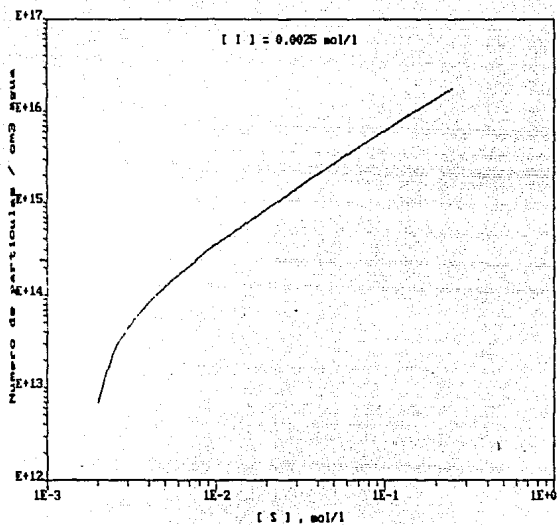


FIG. 30 .- Simulación del Efecto de la Concentración de Emulsificante sobre el Número de Partículas.

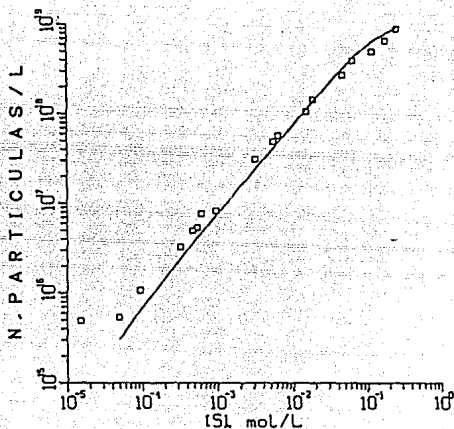


FIG. 31 .- Variación del Número de Partículas N con la Concentración de Emulsificante [S] para Acrilato de Butilo a 80°C. Iniciador (  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ),  $[\text{I}] = 0.00635 \text{ mol/l}$ . Los Símbolos ( □ ) son datos experimentales<sup>45</sup>.

concentración de micelas ), sugiere un predominio del mecanismo de nucleación micelar sobre el mecanismo de nucleación homogénea.

Para explicar este comportamiento, obsérvese que un aumento en  $C_0$  provoca un aumento en  $C_m$ , según establece la ec. (123). Por lo tanto, de acuerdo a la ec. (128),  $S_m$  aumentará, lo que a su vez, causará un aumento en el número de partículas  $N$ , como lo indica la ec. (134) .

En la simulación de la fig. 30, las concentraciones de emulsificante se mantuvieron por encima de la CMC, por lo que sólo la región correspondiente al predominio de la nucleación micelar es mostrada, con el fin de una mejor comparación con la fig. 31.

Antes de finalizar este capítulo, sería interesante analizar el comportamiento de aquellos sistemas de polimerización en donde la concentración de emulsificante empleada es mucho menor a la CMC.

### III.3.5.a .- SISTEMAS DE POLIMERIZACION QUE EMPLEAN BAJAS CONCENTRACIONES DE EMULSIFICANTE.

En el caso de polimerizaciones con muy bajas concentraciones de emulsificante y particularmente en aquellos sistemas que no lo emplean, el número final de partículas es mucho menor que el que podría esperarse de acuerdo a consideraciones teóricas. La explicación a este fenómeno se debe a que existe coagulación entre las partículas poliméricas.

La estabilidad de estas partículas depende de su tamaño, de la carga superficial ( relacionada a la cantidad de emulsificante adsorbida ) y de la fuerza iónica de la solución. Cuando se coagulan, la carga superficial se incrementa debido a la mayor concentración de grupos con superficie activa sobre sus



superficies, fenómeno que llega a su fin cuando las partículas alcanzan un cierto tamaño, tal que su carga superficial es lo suficientemente grande como para prevenir una posterior coagulación.

Este proceso está representado por el último término del miembro derecho de la ecuación (134), el cual no había sido empleado en las simulaciones del Sistema II ( figs. 13, 16 y 19 ) debido a que la concentración de emulsificante alimentada al proceso sobrepasaba en gran medida a la CMC, por lo que el fenómeno de coagulación se consideró despreciable.

La fig. 32 muestra la evolución en el tiempo del número de partículas para un sistema de terpolimerización en emulsión, en el cual la concentración de emulsificante empleada se mantuvo por debajo de la CMC. La gráfica se elaboró utilizando la información contenida en la Tabla 4. Un valor de  $K_t = 15000 \text{ l/mol min}$  fue empleado en la simulación.

Al comparar la gráfica de la fig. 32 con la de la fig. 33, la cual corresponde a la simulación de la homopolimerización de estireno a  $50^\circ\text{C}$  realizada por Richards [50] usando la información experimental de Badder y Brooks [70], se vuelve a demostrar la versatilidad del modelo de terpolimerización, ya que en esta ocasión predice de manera muy acertada el comportamiento de sistemas de polimerización en donde la coagulación entre partículas juega un papel primordial.

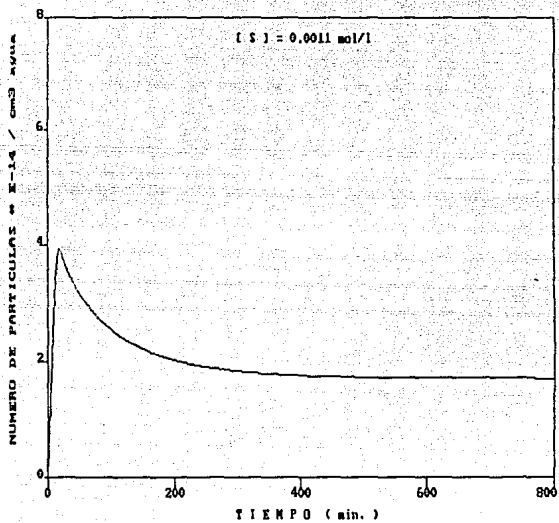


FIG. 32 .- Simulación de la Evolución en el Tiempo del Número de Partículas para un Sistema de Terpolimerización en Emulsión que presenta el Fenómeno de Coagulación.

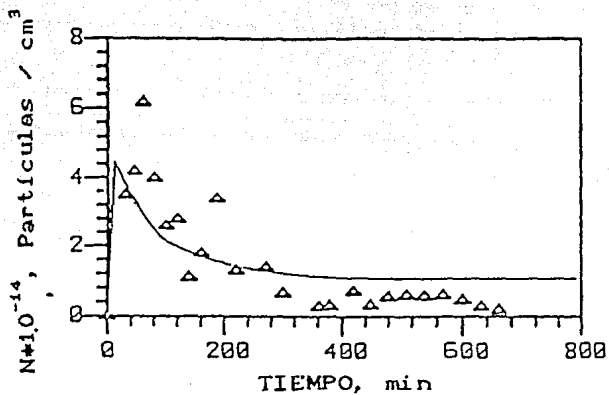


FIG. 33 .- Número de Partículas vs. Tiempo para los datos de Badder y Brooks<sup>70</sup> ( Δ ) .

## C A P I T U L O   I V

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

#### IV.1 .- CONCLUSIONES.

Una vez analizados los resultados obtenidos, se puede concluir que los objetivos fijados al principio de este trabajo fueron alcanzados satisfactoriamente.

Ante la carencia de modelos matemáticos para simulación de polimerizaciones en emulsión con más de dos monómeros, se presentó un modelo simplificado para terpolimerización el cual demostró ser útil para la predicción, de manera aceptable, de las curvas de conversión vs. tiempo, composición del terpolímero vs. conversión y número de partículas vs. tiempo, para dos sistemas distintos de polimerización con diversas situaciones cada uno, tales como, diferentes composiciones de alimentación al reactor y diferentes temperaturas de operación, respectivamente.

Además, el modelo fué capaz de predecir, aunque en forma cualitativa, el efecto de la variación de las concentraciones de iniciador y emulsificante sobre el número de partículas.

Lo que distingue a este modelo de muchos otros, no sólo estriba en el hecho de que simula polimerizaciones en emulsión que involucren hasta tres monómeros, sino que además predice el que es considerado como el problema central de la polimerización en emulsión; el número de partículas formadas y estabilizadas, a diferencia de otros modelos que utilizan un número de partículas constante ( polimerización con "semilla" ), distinción que lo hace novedoso.

Y por si fuera poco, incluye polimerización en fase acuosa, de suma importancia para monómeros con apreciable solubilidad en

esta fase.

La utilidad de un modelo de estas características resulta obvia : ayuda a seleccionar condiciones óptimas de operación, mejora de rendimientos y calidad de productos, en la predicción del comportamiento de distintos sistemas de polimerización para evitar recurrir a experimentos que sólo consumen tiempo y recursos y en general, como un medio para entender cualitativamente el comportamiento de un sistema de polimerización en emulsión.

No obstante todo lo anterior, este modelo debe de ser considerado como una primera aproximación, debido a todas las suposiciones y simplificaciones bajo las cuales fué desarrollado, y es que de otra manera, el modelo matemático sería muy complicado, requiriéndose de herramientas más sofisticadas para su resolución, con un mayor esfuerzo computacional y posiblemente sin que haya una ganancia significativa en cuanto a una mejor capacidad predictiva del mismo.

Uno de los problemas más comunes que se dan en la simulación de una polimerización, es la elección de datos confiables. Para la elaboración de la Tabla 4, se encontró que existe una gran cantidad de valores diferentes para un mismo parámetro, aun bajo condiciones de reacción similares y peor todavía, es la falta de datos para monómeros comunes pero que han sido poco estudiados ( ABu ), por lo que a veces es necesario suponerlos en base a comparaciones con monómeros químicamente parecidos para los cuales si exista información. Y es que una simulación precisa de una polimerización, requiere del conocimiento de datos exactos sobre los coeficientes de velocidad de los distintos eventos involucrados y de otros parámetros.

Es bien sabido que el peso molecular de los polímeros es responsable de muchas de las propiedades que los hacen valiosos

como una clase de materiales. Aunque el modelo no contempla la determinación de éstos, su flexibilidad permite hacer la extensión correspondiente a fin de incluirla sin necesidad de crear un modelo adicional.

Finalmente y para concluir, cabe señalar que la polimerización en emulsión es un proceso fisicoquímico muy complejo del cual aún no se ha logrado un total entendimiento, lo que nos obliga a investigar más a fin de comprenderlo mejor.

#### IV.2 .- PERSPECTIVAS.

En esta sección se enumeran una serie de recomendaciones encaminadas a perfeccionar y completar el modelo de terpolimerización propuesto, con el fin de que sean tomadas en cuenta para futuras modificaciones :

- 1.- De acuerdo a lo expuesto en las secciones I.2.1 y I.2.2, valdria la pena resolver el balance de población completo. Para mayor información sobre este aspecto, se recomienda ver la ref. [66].
- 2.- Para una determinación más exacta del número promedio de radicales por partícula, sería conveniente implementar numéricamente la ecuación (26) de esta tesis, que representa la solución exacta a dicho parámetro cinético. Ver ref. [67].
- 3.- Evaluar el reparto de monómeros en el sistema en base a consideraciones termodinámicas, tal y como se explicó en la sección I.5.2.

- 4.- Debido a que la mayoría de los procesos de polimerización en emulsión a escala industrial se llevan a cabo en reactores semicontínuos, es recomendable extender el modelo de terpolimerización, el cual sólo aplica a reactores intermitentes, a fin de que cuente con esta importante característica.
- 5.- Incluir un modelo teórico, sólidamente fundamentado para la evaluación de los efectos gel y vítreo. Se sugiere revisar la ref. [61].
- 6.- Para complementar el modelo, se debe incluir la determinación de pesos moleculares y microestructura de las cadenas poliméricas. Las refs. [61] y [68] respectivamente, parecen ser un buen punto de partida.
- 7.- Continuar investigando el fenómeno de nucleación.

Obviamente, las propuestas anteriores deben de ser acompañadas de una extensa experimentación, a fin de apoyar las predicciones teóricas.

## NOMENCLATURA

- A = Factor preexponencial de Arrhenius ( ec. (139) ).
- A = Parámetro definido por la ec. (97).
- A<sub>j</sub> = Área de transferencia de calor.
- a<sub>em</sub> = Superficie que ocupa una molécula de emulsificante en una micela.
- a<sub>sp</sub> = Superficie que ocupa una molécula de emulsificante adsorbida sobre una partícula polimérica.
- B = Parámetro definido por la ec. (98).
- b<sub>a</sub> = Constante de equilibrio de adsorción.
- C<sub>ea</sub> = Conc. de emulsificante adsorbido sobre las partículas.
- C<sub>em</sub> = Conc. de emulsificante en los agregados micelares.
- C<sub>ea</sub> = Conc. de emulsificante disuelto en agua.
- C<sub>et</sub> = Conc. total de emulsificante por unidad de volumen de fase acuosa.
- CMC = Concentración micelar crítica.
- C<sub>pe</sub> = Capacidad calorífica de la emulsión.
- C<sub>1i</sub> = Constante para el monómero i ( ec. (137) ).
- C<sub>2i</sub> = Constante para el monómero i ( ec. (137) ).
- C<sub>3i</sub> = Constante para el monómero i ( ec. (137) ).
- D = Cadena polimérica muerta.
- D<sub>pi</sub> = Coeficiente de difusión de radicales en las partículas.
- D<sub>wi</sub> = Coeficiente de difusión de radicales oligoméricos en el agua.
- E<sub>a</sub> = Energía de activación ( ec. (139) ).
- I = Iniciador.
- [I] = Concentración de iniciador.
- k<sub>ca</sub> = Const. de velocidad de captura de radicales primarios por parte de las partículas.
- k<sub>cj</sub> = Constante de velocidad de captura de radicales oligoméricos de tipo j por parte de las partículas.
- k<sub>ct</sub> = Constante de velocidad de captura de radicales por las partículas.



- $\bar{k}_c$  = Constante promedio de velocidad de captura de radicales oligoméricos por parte de las partículas.
- $k_d$  = Constante de velocidad de descomposición del iniciador.
- $k_{ei}$  = Constante de velocidad de escape de un radical tipo  $i$  desde las partículas.
- $k_{fi}$  = Constante de velocidad de coagulación entre partículas  $P_i$  y partículas  $P_j$ .
- $k_{fi}$  = Constante de velocidad de desorción de una cadena activa del tipo  $i$  desde las partículas.
- $\bar{k}_f$  = Constante promedio de velocidad de desorción de radicales desde las partículas.
- $K_f$  = Constante global de velocidad de coagulación entre partículas.
- $k_{hi}$  = Constante de velocidad de precipitación de un radical tipo  $i$ .
- $k_h$  = Constante global de velocidad de nucleación homogénea.
- $k_{ic}$  = Constante de velocidad de captura de radicales primarios por las micelas.
- $k_{id}$  = Constante de velocidad de absorción de radicales primarios por gotas monoméricas.
- $k_{ij}$  = Constante de velocidad de iniciación por un radical primario y monómero tipo  $j$  disuelto en agua.
- $K_i$  = Coeficiente de reparto entre la fase acuosa y la fase orgánica para el monómero  $i$ .
- $k_{mc}$  = Constante de velocidad de nucleación micelar.
- $k_{md}$  = Constante de velocidad de nucleación por gotas monoméricas.
- $k_m$  = Constante de velocidad de transferencia de masa de radicales en las micelas.
- $k_{oi}$  = Coeficiente de velocidad de desorción de un radical tipo  $i$ .
- $k_{pi}$  = Constante de velocidad de propagación en las partículas entre una cadena activa tipo  $i$  y un monómero tipo  $j$ .
- $k_{pwj}$  = Constante de velocidad de propagación en el agua entre

- una cadena activa tipo  $i$  y un monómero tipo  $j$ .
- $k_{t11}^0$  = Constante de velocidad de terminación por combinación entre dos cadenas activas del mismo tipo a conversión cero.
- $k_{t1j}$  = Constante de velocidad de terminación por combinación entre dos cadenas activas de los tipos  $i$  y  $j$ .
- $\bar{k}_{tp}$  = Constante promedio de velocidad de terminación bimolecular en las partículas.
- $k_{trij}$  = Constante de velocidad de transferencia de cadena de un radical tipo  $i$  a un monómero tipo  $j$ .
- $k_{trix}$  = Constante de velocidad de transferencia de cadena de un radical tipo  $i$  a un Agente de Transferencia de Cadena.
- $\bar{k}_{tv}$  = Constante promedio de velocidad de terminación bimolecular en el agua.
- $K_{wp}$  = Coeficiente de reparto entre la fase acuosa y la fase látex para el monómero  $i$ .
- $n$  = Parámetro adimensional definido por la ec. (115).
- $M_c$  = Micela.
- $[M_c]$  = Concentración de micelas.
- $M_d$  = Gota monomérica.
- $[M_d]$  = Concentración de gotas monoméricas.
- $M_i^*$  = Radical oligomérico o cadena activa de tipo  $i$ .
- $M_{id}$  = Masa de monómero  $i$  en las gotas monoméricas.
- $M_{io}$  = Masa de monómero  $i$  en la fase orgánica ( partículas y gotas monoméricas ).
- $M_{ip}$  = Masa de monómero  $i$  en las partículas.
- $[M_i]_p$  = Concentración de monómero  $i$  en las partículas.
- $[M_{i,j}]$  = Concentración de cadenas activas de tipo  $i$  de tamaño  $j$ .
- $M_{ir}$  = Monómero remanente de tipo  $i$ .
- $M_{iv}$  = Masa de monómero  $i$  disuelto en el agua.
- $[M_i]_v$  = Concentración de monómero  $i$  en el agua.
- $M_{oi}$  = Masa de monómero  $i$  alimentada al reactor.
- $M_{or}$  = Masa total de monómeros alimentada al reactor.
- $M_w$  = Peso molecular del monómero  $i$ .

- $N$  = Número de partículas por unidad de volumen de fase acuosa.  
 $n$  = Número de radicales totales en una partícula.  
 $N_A$  = Número de Avogadro.  
 $n_i$  = Número de radicales de tipo  $i$  en una partícula.  
 $N_n$  = Número de partículas conteniendo  $n$  radicales.  
 $\bar{n}$  = Número promedio de radicales totales por partícula.  
 $\bar{n}_i$  = Número promedio de radicales de tipo  $i$  por partícula.  
 $O$  = Oligómero muerto.  
 $P$  = Partícula.  
 $P$  = Masa de polímero formado.  
 $[P]$  = Concentración de partículas ( =  $N/N_A$  ).  
 $P_i$  = Partículas conteniendo  $i$  radicales.  
 $P_{ai}$  = Partículas primarias formadas por nucleación homogénea.  
 $P_{ci}$  = Partículas primarias formadas por nucleación micelar.  
 $P_{di}$  = Partículas primarias formadas por nucleación por gotas monoméricas.  
 $[P_i]$  = Concentración de partículas conteniendo  $i$  radicales.  
 $[P_{mi}]$  = Concentración de radicales de tipo  $i$  en las partículas ( =  $\bar{n}_i N/N_A$  ).  
 $R$  = Constante de los gases.  
 $R^*$  = Radical primario.  
 $[R^*]$  = Concentración de radicales primarios.  
 $r_{h,i}$  = Velocidad de nucleación homogénea por precipitación de un radical tipo  $i$ .  
 $[R_i^*]$  = Concentración de cadenas activas de tipo  $i$  en fase acuosa.  
 $r_{ij}$  = Relación de reactividad ( ec. (99) ).  
 $r_p$  = Radio promedio de las partículas poliméricas.  
 $R_{pi}$  = Velocidad de polimerización del monómero  $i$  en las partículas.  
 $R_{pt}$  = Velocidad de polimerización total en las partículas.  
 $R_{rot}$  = Velocidad de polimerización total en el sistema.  
 $[R^*]$  = Concentración total de cadenas activas en fase acuosa.  
 $R_{wi}$  = Velocidad de polimerización del monómero  $i$  en el agua.

- $R_{wt}$  = Velocidad de polimerización total en el agua.  
 $S$  = Relación M/P .  
 $[S]$  = Concentración de emulsificante.  
 $S_m$  = Superficie total de las micelas por unidad de volumen de fase acuosa.  
 $S_p$  = Superficie total de las partículas por unidad de volumen de fase acuosa.  
 $t$  = Tiempo.  
 $T$  = Temperatura absoluta.  
 $T_e$  = Temperatura de la emulsión.  
 $T_j$  = Temperatura del medio de enfriamiento.  
 $U_j$  = Coeficiente global de transferencia de calor del sistema de enfriamiento.  
 $v$  = Volumen de una partícula.  
 $V_e$  = Volumen de la emulsión ( =  $V_d + V_p + V_w$  ).  
 $V_o$  = Volumen de la fase orgánica ( =  $V_d + V_p$  ).  
 $V_p$  = Volumen de la fase látex.  
 $V_w$  = Volumen de la fase acuosa.  
 $w_i$  = Probabilidad de que el radical absorbido sea del tipo  $i$  o se convierta al tipo  $i$  .  
 $X$  = Agente de transferencia de cadena ( A.T.C. ).  
 $[X]_p$  = Concentración del A.T.C. en las partículas.  
 $X^*$  = Radical del A.T.C. .  
 $x_i$  = Conversión mäsica del monómero  $i$  .  
 $x_T$  = Conversión mäsica total.  
 $y_i$  = Fracción peso instantánea de monómero  $i$  en el polímero.  
 $Y_i$  = Fracción peso acumulada de monómero  $i$  en el polímero.

#### LETRAS GRIEGAS

- $\alpha$  = Constante para usarse en la ec. (84).  
 $\alpha'$  = Parámetro adimensional definido por la ec. (114).  
 $\beta$  = Constante para usarse en la ec. (84).  
 $\gamma$  = Constante para usarse en la ec. (84).  
 $\Gamma_{\infty}$  = Concentración superficial a saturación de emulsificante.

sobre las partículas poliméricas.

- $\delta$  = Constante para usarse en la ec. (84).
- $\Delta H_p$  = Calor de polimerización del monómero  $i$ .
- $\epsilon$  = Constante para usarse en la ec. (84).
- $\rho_A$  = Velocidad promedio de captura de radicales por las partículas.
- $\rho_{Aj}$  = Velocidad con que son capturados por las partículas los radicales de tipo  $j$ .
- $\rho_e$  = Densidad de la emulsión.
- $\rho_i$  = Velocidad de generación de radicales en fase acuosa.
- $\rho_l$  = Densidad del monómero  $i$ .
- $\rho_p$  = Densidad promedio del polímero.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Carrà S., Morbidelli M., Storti G., *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, p. 483, (1985).
- [2] Odian G., *Principles of Polymerization*, 2da. Ed., Wiley, New York, (1981).
- [3] Poehlein G.W., *Notes of the 20th Annual Short Course on "Advances In Emulsion Polymerization and Latex Technology"*, Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, (1989).
- [4] Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, 2da. Ed., Wiley-Interscience, New York, (1975).
- [5] Morton M., Kaizerman S., Altier M.W., *J. Colloid. Sci.*, 9, 300 (1954).
- [6] Smith W.V., Ewart R.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).
- [7] Ballard M.J., Napper D.H., Gilbert R.G., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 19, 939 (1981).
- [8] Storti G., Morbidelli M., Carrà S., Vita G., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 37, 2443 (1989).
- [9] Hulburt H.M., Katz S., *Chem. Eng. Sci.*, 19, 555 (1964).
- [10] Singh P.N., Ramkrishna D., *Comp. Chem. Eng.*, 1, 23 (1977).
- [11] Storti G., Morbidelli M., Carrà S., *J. of Appl. Polym. Sci.*, per pubblicarse .
- [12] Penlidis A., Mac Gregor J.F., Hamielec A.E., *AIChE J.*, 31, 881 (1985).
- [13] Baxendale J.H. et al., *Trans. Faraday Soc.*, 42, 668 (1946); 42, 675 (1946).
- [14] Priest W.J., *J. Phys. Chem.*, 56, 1077 (1952).
- [15] Fitch R.M., Tsai C.H., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Lett.*, 8, 703 (1970).
- [16] Fitch R.M., Tsai C.H., in *Polymer Colloids*, edited by R.M. Fitch, Plenum, New York, (1971).
- [17] Fitch R.M., in *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization*, edited by D.R. Bassett and A.E. Hamielec, *Am. Chem. Soc. Symp. Series ( Washington D.C. )*, p. 1, (1981).

- [18] Roe C.P., *Ind. Eng. Chem.*, 60, 20 (1968).
- [19] Fitch R.M., *Br. Polym. J.*, 5, 467 (1973).
- [20] Hansen F.K., Ugelstad J., in *Emulsion Polymerization*, edited by I. Piirma, p. 51. (1982)
- [21] Feeney P.J., Napper D.H., Gilbert R.G., *Macromolecules*, 17, 2520 (1984).
- [22] Feeney P.J., Napper D.H., Gilbert R.G., *Macromolecules*, 20, 2922 (1987).
- [23] Feeney P.J., Gilbert R.G., Napper D.H., *J. Colloid Interfacial Sci.*, 107, 159 (1985).
- [24] Feeney P.J., Geissler E., Gilbert R.G., Napper D.H., *J. Colloid Interfacial Sci.*, 118, 493 (1987).
- [25] Poehlein G.W., in *Emulsion Polymerization*, edited by I. Piirma, p. 357, (1982).
- [26] Song Z., Poehlein G.W., *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A25, 12, 1587 (1988).
- [27] Song Z., Poehlein G.W., *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A25, 4, 403 (1988).
- [28] Blackley D.C., in *Emulsion Polymerization*, edited by I. Piirma, p. 145, (1982).
- [29] Stockmayer W.H., *J. Polym. Sci.*, 24, 313 (1957).
- [30] O'Toole J.I., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 9, 1291 (1965).
- [31] Birtwistle D.T., Blackley D.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 73, 1998 (1977).
- [32] Birtwistle D.T., Blackley D.C., *ibid*, 75, 2051 (1979).
- [33] Birtwistle D.T., Blackley D.C., *ibid*, 77, 1351 (1981).
- [34] Birtwistle D.T., Blackley D.C., *ibid*, 75, 2332 (1979).
- [35] Gilbert R.G., Napper D.H., *ibid*, 70, 391 (1974).
- [36] Hawkett B.S., Napper D.H., Gilbert R.G., *ibid*, 71, 2288 (1975); 73, 690 (1977); 76, 1323 (1980); 76, 1344 (1980).
- [37] Brooks B.W., *ibid*, 74, 3022 (1978).
- [38] Brooks B.W., *ibid*, 75, 2235 (1979).
- [39] Brooks B.W., *ibid*, 76, 1599 (1980).
- [40] Gardon J.L., *J. Polym. Sci. A-1*, 6, 665 (1968).
- [41] Eliseeva V.I., *Emulsion Polymerization and its Application*

- [18] Roe C.P., *Ind. Eng. Chem.*, 60, 20 (1968).
- [19] Fitch R.M., *Br. Polym. J.*, 5, 467 (1973).
- [20] Hansen F.K., Ugelstad J., in *Emulsion Polymerization*, edited by I. Piirma, p. 51, (1982)
- [21] Feeney P.J., Napper D.H., Gilbert R.G., *Macromolecules*, 17, 2520 (1984).
- [22] Feeney P.J., Napper D.H., Gilbert R.G., *Macromolecules*, 20, 2922 (1987).
- [23] Feeney P.J., Gilbert R.G., Napper D.H., *J. Colloid Interfacial Sci.*, 107, 159 (1985).
- [24] Feeney P.J., Geissler E., Gilbert R.G., Napper D.H., *J. Colloid Interfacial Sci.*, 118, 493 (1987).
- [25] Poehlein G.W., in *Emulsion Polymerization*, edited by I. Piirma, p. 357, (1982).
- [26] Song Z., Poehlein G.W., *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A25, 12, 1587 (1988).
- [27] Song Z., Poehlein G.W., *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A25, 4, 403 (1988).
- [28] Blackley D.C., in *Emulsion Polymerization*, edited by I. Piirma, p. 145, (1982).
- [29] Stockmayer W.H., *J. Polym. Sci.*, 24, 313 (1957).
- [30] O'Toole J.I., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 9, 1291 (1965).
- [31] Birtwistle D.T., Blackley D.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 73, 1998 (1977).
- [32] Birtwistle D.T., Blackley D.C., *ibid*, 75, 2051 (1979).
- [33] Birtwistle D.T., Blackley D.C., *ibid*, 77, 1351 (1981).
- [34] Birtwistle D.T., Blackley D.C., *ibid*, 75, 2332 (1979).
- [35] Gilbert R.G., Napper D.H., *ibid*, 70, 391 (1974).
- [36] Hawket B.S., Napper D.H., Gilbert R.G., *ibid*, 71, 2288 (1975); 73, 690 (1977); 76, 1323 (1980); 76, 1344 (1980).
- [37] Brooks B.W., *ibid*, 74, 3022 (1978).
- [38] Brooks B.W., *ibid*, 75, 2235 (1979).
- [39] Brooks B.W., *ibid*, 76, 1599 (1980).
- [40] Gardon J.L., *J. Polym. Sci. A-1*, 6, 665 (1968).
- [41] Elisceva V.I., *Emulsion Polymerization and its Application*



- in Industry, Cap. 2, p. 75, (1981).
- [42] Ugelstad J., Mork P.C., Br. Polym. J., 2, 31 (1970).
- [43] Nomura M., in Emulsion Polymerization, edited by I. Piirma, p. 191, (1982).
- [44] Nomura M., Yamamoto K., Harada M., Preprints, 12th. Fall Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Okayama, Japan, GB-207, p. 439, (1978).
- [45] Ugelstad J., Mork P.C., Aasen J.O., J. Polym. Sci. A-1, 5, 2281 (1967).
- [46] Delgado J., El-Aasser M.S., Silebi C.A., Vanderhoff J.W., Guillot J., J. of Polymer Sci., Part B, Polymer Physics, 26, 1495 (1988).
- [47] Guillot J., Polymer Reaction Engineering, edited by K.H. Reichert and W. Geisler, Huthig & Wepf, p. 147, (1986).
- [48] Nomura M., Fujita K., Makromol. Chem., Suppl. 10/11, 25 (1985).
- [49] Morbidelli M., Storti G., Carrà S., J. of Appl. Polym. Sci., 28, 901 (1983).
- [50] Richards J.R., Congalidis J.P., Gilbert R.G., J. of Appl. Polym. Sci., 37, 2727 (1989).
- [51] Hansen F.K., Ugelstad J., J. Polym. Sci., Polymer Chemistry Ed., 16, 1953 (1978).
- [52] Song Z., Poehlein G.W., Notes of the 20th Annual Short Course on "Advances In Emulsion Polymerization and Latex Technology", Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, (1989).
- [53] Alvarez J., Comunicación Personal.
- [54] Friis N., Hamielec A.E., Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 24, 82 (1976).
- [55] Scraton R.E., Métodos Numéricos Básicos, Mc Graw Hill, (1987).
- [56] Kreyszig E., Advanced Eng. Mathematics, 5ta Ed., J. Wiley & Sons, (1983).
- [57] Díaz J., Tesis de Maestría, Fac. de Química, UNAM (1990).
- [58] Emelie B., Tesis Doctoral, CNRS, Lyon, Francia (1986).

- [59] Vanderhoff J.W., J. Polym. Sci., Polym Symp. Ser., 72, 161 (1985).
- [60] Tirrell M., Gromley K., Chem Eng. Sci., 36, 367 (1981).
- [61] Sharma D.K., Soane D.S., Macromolecules, 21, 700 (1988).
- [62] Asua J.M., Adams M.E., Sudol E.D., J. of Appl. Polym. Sci., 39, 1183 (1990).
- [63] Pastor J., Tesis de Licenciatura, Fac. de Quimica, UNAM (1990).
- [64] Blackley D.C., Emulsion Polymerization, Applied Science Publishers Ltd., London, (1975).
- [65] Sütterlin N., in Polymer Colloids II, edited by R.M. Fitch, Plenum, New York, p. 265, (1980).
- [66] Aduna E., Tesis de Maestría, UAM-I, por publicar.
- [67] Ugelstad J., Hansen F.K., Reprinted from Rubber Chemistry & Technology, 49, 536 (1976).
- [68] Koenig J.L., Chemical Microstructure of Polymer Chains, J. Wiley & Sons, (1980).
- [69] Penboss I.A., Gilbert R.G., Napper D.H., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 82, 2247 (1986).
- [70] Badder E.E., Brooks B.W., Chem. Eng. Sci., 39, 1499 (1984).