



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

TESIS:

“ESTUDIO DE LA CINETICA DE NUCLEACION DE LA POLIMERIZACION  
EN EMULSION DE ESTIRENO”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
PRESENTA:

JORGE HERRERA ORDOÑEZ

MAYO DE 1996

IT 1113/22-10/12

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, por el financiamiento de mis estudios de maestría.

Quiero expresar también mi agradecimiento a mi asesor de tesis, el Dr. Roberto Olayo González, por sus invaluable críticas, consejos y enseñanzas que han sido fundamentales no solo para la realización de este trabajo sino también en mi formación como investigador.

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

Dr. Jesús Alvarez Calderón  
M. en C. Ernesto D. García Sandoval  
M. en C. Carlos Guzmán de las Casas  
M. en C. Francisco López-Serrano Ramos  
Dr. Roberto Olayo González  
M. en C. Fernando Guillermo Zaldo



COORDINACION DE SERVICIOS  
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

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

A mis compañeros de generación y del Area de Polímeros de la UAM-I, gracias por el apoyo moral que siempre me han brindado.

Deseo agradecer al M. en C. José Antonio Villegas por su valiosa asistencia en la operación del GPC, así como también al I.Q. José Antonio Arcos C. por compartir conmigo sus conocimientos tanto teóricos como experimentales de polimerización en emulsión.

Mi formación profesional se la debo a la Universidad Autónoma Metropolitana y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del I. P. N., a estas instituciones mi más profundo agradecimiento por todo lo que me han brindado.

IT 1113/02 J. 1.5

## INDICE

	pag.
<b>I. <u>INTRODUCCION</u></b> .....	3
<b>225972</b>	
<b>II. <u>ANTECEDENTES</u></b> .....	5
<b>GENERALIDADES</b> .....	5
<b>Descripción del sistema de polimerización en emulsión</b> .....	6
<b>TEORIA DE SMITH Y EWART</b> .....	7
<b>Mecanismo de polimerización en emulsión y nucleación micelar</b> .....	7
<b>Determinación del número de partículas de polímero</b> .....	8
<b>Factores que gobiernan la tasa de polimerización en partículas</b> .....	11
<b>TEORIA DE ROE</b> .....	14
<b>Mecanismo de nucleación homogénea</b> .....	15
<b>Modelo matemático</b> .....	15
<b>Efecto de la solubilidad del monómero en agua en la formación de partículas de polímero</b> .....	16
<b>TEORIA DE HANSEN Y UGELSTAD</b> .....	17
<b>Consideraciones</b> .....	18
<b>Modelo matemático</b> .....	18
<b>TEORIA DE GILBERT, NAPPER Y COLABORADORES</b> .....	23
<b>Distribución de tamaño de partícula al comienzo del intervalo II</b> .....	23
<b>Mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa</b> .....	24
<b>Distribución de peso molecular numeral al comienzo del intervalo II</b> .....	26
<b>Trabajo reciente de Gilbert, Napper y colaboradores</b> .....	27
<b>RECAPITULACION Y DISCUSION DE LAS TEORIAS DE NUCLEACION</b> .....	27
<b>III. <u>CONSIDERACIONES PARA EL DESARROLLO DEL MODELO</u></b> .....	31
<b>DIFERENCIAS GLOBALES DEL MODELO PROPUESTO CON RESPECTO A LOS MODELOS DE LA LITERATURA</b> .....	32
<b>CONSIDERACIONES</b> .....	33
<b>Transporte de masa</b> .....	33
<b>Transporte de calor</b> .....	34
<b>Comportamiento fisico-químico de los radicales</b> .....	34
<b>Reactividad de los radicales</b> .....	37
<b>Reacciones en fase acuosa</b> .....	38
<b>ESQUEMA CINETICO</b> .....	40
<b>IV. <u>DESARROLLO MATEMATICO DEL MODELO</u></b> .....	42

ECUACIONES DE CAMBIO PARA LA CONCENTRACION DE RADICALES EN FASE ACUOSA .....	43
ECUACION DE LA TASA DE NUCLEACION .....	46
ECUACIONES PARA EL CALCULO DEL NUMERO PROMEDIO DE RADICALES POR PARTICULA .....	46
ECUACION DE VARIACION DEL VOLUMEN DE PARTICULAS .....	48
EVALUACION DE PARAMETROS.....	51
Constante de terminación en fase partícula .....	51
Concentración de monómero en el interior de las partículas .....	52
Concentración de micelas .....	54
Coeficiente de entrada o captura de radicales iniciador .....	55
Coeficiente de desorción de radicales monoméricos .....	57
Cálculo del grado de conversión de monómero .....	60
ALGORITMO GENERAL PARA LA SOLUCION DEL MODELO .....	60
PESO MOLECULAR INSTANTANEO Y DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES .....	62
<b><u>V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u></b> .....	65
REACTIVOS Y EQUIPO .....	65
METODOLOGIA .....	67
<b><u>VI. RESULTADOS Y DISCUSION</u></b> .....	69
NUMERO FINAL DE PARTICULAS Y EVOLUCION DE LA CONVERSION Y RADIO PROMEDIO DE PARTICULAS .....	70
EVOLUCION DE LA CONCENTRACION DE PARTICULAS Y DE LA TASA DE NUCLEACION .....	72
EVOLUCION DEL NUMERO PROMEDIO DE RADICALES POR PARTICULA .....	76
EVOLUCION DEL PESO MOLECULAR PROMI DIO INSTANTANEO Y DE DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES.....	78
<b><u>VII. CONCLUSIONES</u></b> .....	85
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS .....	85
CONCLUSIONES PARTICULARES .....	86
<b><u>NOMENCLATURA</u></b> .....	88
<b><u>REFERENCIAS</u></b> .....	91
<b><u>APENDICE</u></b> .....	93

# I

## INTRODUCCION

El campo de los polímeros en emulsión continúa desarrollándose a un paso acelerado, siendo las fuerzas motoras de este desarrollo, razones tanto económicas como ambientales, ya que los látex son polímeros base agua en forma de partículas coloidales dispersas en un medio acuoso, que resultan ser más baratos y ecológicamente más deseables que los polímeros base solvente.

Este tipo de productos tienen una amplia variedad de aplicaciones, tales como pinturas y recubrimientos, adhesivos, selladores, termoplásticos de alto impacto, aditivos en materiales de construcción tales como cemento y concreto, etc. Los látex están encontrando nuevas y numerosas aplicaciones en los campos biomédicos y biotecnológicos, tales como en pruebas de diagnóstico para el SIDA, inmuno ensayos etc. (Daniels, 1992).

Estas aplicaciones y el futuro desarrollo en el campo de los látex, depende en buena medida del avance que se tenga en la comprensión del mecanismo y cinética de la polimerización en emulsión, por lo que es importante realizar estudios en esta dirección.

Para su estudio, la polimerización en emulsión se divide clásicamente en tres etapas o intervalos: durante el intervalo I se forman las partículas de polímero (etapa de nucleación); en el intervalo II ya no existe formación de partículas por lo que su número permanece sin cambio reflejándose esto en una tasa de reacción constante la cual disminuye hasta cero en el intervalo III por el agotamiento del monómero.

El presente trabajo está enfocado hacia el intervalo I (arriba de CMC, es decir, en presencia de micelas) y su transición hacia el intervalo II, y si bien no se pretende resolver todas las incertidumbres que existen en cuanto a la cinética de nucleación, sí contribuir en su esclarecimiento estudiando un sistema determinado bajo condiciones específicas.

El sistema que se eligió fue la polimerización en emulsión de estireno utilizando persulfato de potasio como iniciador, dodecilsulfato de sodio como emulsificante y temperatura constante de 50 °C. La razón de esta elección se debe a que este sistema, es de los que más información se dispone en cuanto a las propiedades físicas, químicas y fisico-químicas de sus componentes, además de que buena parte de los estudios de nucleación que se encuentran reportados en literatura emplean los reactivos antes mencionados, lo que permite comparar nuestros resultados contra los ya existentes.

Por otra parte, la forma en que esta estructurada esta tesis es la siguiente:

Primeramente se hace una descripción de los componentes que forman un sistema de polimerización en emulsión y de los fenómenos observables que caracterizan a este proceso, para posteriormente exponer y discutir las principales teorías y modelos de nucleación (capítulo II). Como resultado de esta discusión, se propone una combinación y adaptación de dichas teorías y modelos, de tal forma que se evitan algunas de sus principales restricciones. Para esta propuesta se trató de que en la medida de lo posible (ver consideraciones en el capítulo III), el modelo tuviera la suficiente "libertad" para que la evolución de la simulación del proceso de polimerización se diera en base a parámetros cinéticos y no por las restricciones inherentes al modelo matemático.

En el capítulo IV se muestra el desarrollo matemático del modelo incluyendo la evaluación de parámetros, así como también el algoritmo de solución del modelo y el algoritmo de cálculo de la distribución de pesos moleculares.

En el capítulo V se expone el procedimiento experimental mientras que en el capítulo VI se comparan las predicciones del modelo contra datos experimentales; realizando un análisis y discusión de la información obtenida.

Por último en el capítulo VII se formulan conclusiones generales y particulares, exponiendo también las perspectivas del presente trabajo de investigación.

COORDINACION DE SERVICIOS  
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

## II

### ANTECEDENTES

#### **GENERALIDADES**

La polimerización en emulsión fue primeramente empleada para la producción de hule sintético estireno-butadieno durante la década de los 40's cuando los suministros de hule natural fueron suspendidos durante la Segunda Guerra Mundial (O'dian, 1970). Dienos conjugados tales como el butadieno e isopreno son polimerizados y copolimerizados en gran parte por el proceso en emulsión. Además el proceso en emulsión es extensamente utilizado para polimerizar acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilatos, metacrilatos y para obtener varios copolímeros de esos monómeros.

El proceso en emulsión tiene varias ventajas que la distinguen (O'dian, 1970). El estado físico del sistema de emulsión hace fácil el control del proceso. Los problemas térmicos y viscosos son mucho menos significativos con respecto a la polimerización en masa. Los productos de la polimerización en emulsión pueden en algunos casos ser empleados directamente como es el caso de las pinturas, pulidores para pisos, etc. Además de la diferencia física entre la emulsión y otros procesos de polimerización, existe una diferencia cinética muy importante. Para los otros procesos existe una relación inversa entre la tasa de polimerización y el peso molecular del polímero. Solamente se pueden lograr grandes incrementos en el peso molecular disminuyendo la tasa de polimerización mediante una reducción de la concentración de iniciador o de la temperatura. Debido a que el mecanismo de reacción es diferente, la polimerización en emulsión tiene la ventaja de hacer posible un incremento en el peso molecular del polímero sin disminuir la tasa de polimerización. Antes de adentrarnos en dicho mecanismo es necesario definir nuestro sistema que va a ser objeto de estudio, por lo que a continuación se hace una descripción de los componentes y de los fenómenos observables en una polimerización en emulsión.

## **Descripción del sistema de polimerización en emulsión.**

Los principales componentes en un sistema de polimerización en emulsión son los siguientes (Odian, 1970; Hansen y Ugelstad, 1982; Daniels y colab., 1992):

*Monómero:* usualmente existe en forma de gotas de monómero, aunque algo de éste se encuentra en la fase acuosa, dependiendo de su solubilidad en agua. El tamaño de las gotas depende de la intensidad de agitación y son probablemente estabilizadas por moléculas de tensoactivo adsorbidas sobre su superficie. El diámetro de las gotas de monómero es por lo menos de 1000 nm y su concentración es del orden de  $10^{10}$  -  $10^{11}$  gotas de monómero por  $\text{cm}^3$ .

*Tensoactivo:* se encuentra parcialmente disuelto en la fase acuosa. Si la concentración de este componente esta por arriba de la concentración micelar crítica (CMC), el exceso de tensoactivo con respecto a CMC, formará agregados o micelas de tensoactivo, cuyo número y tamaño depende de la relación tensoactivo/monómero. La concentración de micelas es típicamente del orden de  $10^{17}$ - $10^{18}$  por  $\text{cm}^3$ . Algo de tensoactivo se adsorberá sobre las gotas de monómero e incluso puede disolverse dentro de ellas.

*Iniciador:* Usualmente los iniciadores utilizados son solubles en agua. Para algunas aplicaciones especiales, iniciadores solubles o parcialmente solubles en la fase orgánica pueden ser utilizados, en cuyo caso se distribuirá en forma similar que el monómero.

*Agua:* constituye la fase continua en una polimerización en emulsión convencional.

La figura 2.1 es una representación esquemática del sistema de polimerización en emulsión arriba de CMC, en la que se muestra los tamaños relativos de los componentes a diferentes escalas de observación.

Para su estudio, la reacción de polimerización en emulsión se divide clásicamente en tres etapas o intervalos:

*Intervalo I:* esta etapa se caracteriza por la formación de pequeños núcleos que darán lugar a las partículas de polímero que al ir creciendo y aumentando su área interfacial, adsorberán más tensoactivo disuelto en el agua, al mismo tiempo que el tensoactivo micelar se irá disolviendo, hasta llegar el punto en el cuál han desaparecido todas las micelas y la concentración del tensoactivo disuelto ha caído por debajo de CMC.

*Intervalo II:* se caracteriza porque la tasa de polimerización es constante, la cuál depende del número de partículas de polímero presentes. El fin de esta etapa la determina la desaparición de las gotas de monómero lo cual sucede cuando se alcanza 50-80% de conversión.

*Intervalo III:* se caracteriza por el decremento en la tasa de polimerización hasta que ésta es cero debido a la disminución en la concentración de monómero.

### El proceso de nucleación será el marco fenomenológico en el cuál se desarrollará la presente tesis.

Para explicar dicho proceso de nucleación, se han propuesto diversas teorías y mecanismos, pero que sin embargo, tienen en común que parten del cuestionamiento de la validez de la teoría de nucleación micelar de Harkins, Smith y Ewart. El presente trabajo no es la excepción, por lo que a continuación se expone brevemente dicha teoría, para enseguida exponer también los principales mecanismos y teorías de nucleación. Al final de este capítulo se hace un análisis de dichas teorías y se ubica esta investigación en el contexto de los trabajos reportados en literatura.

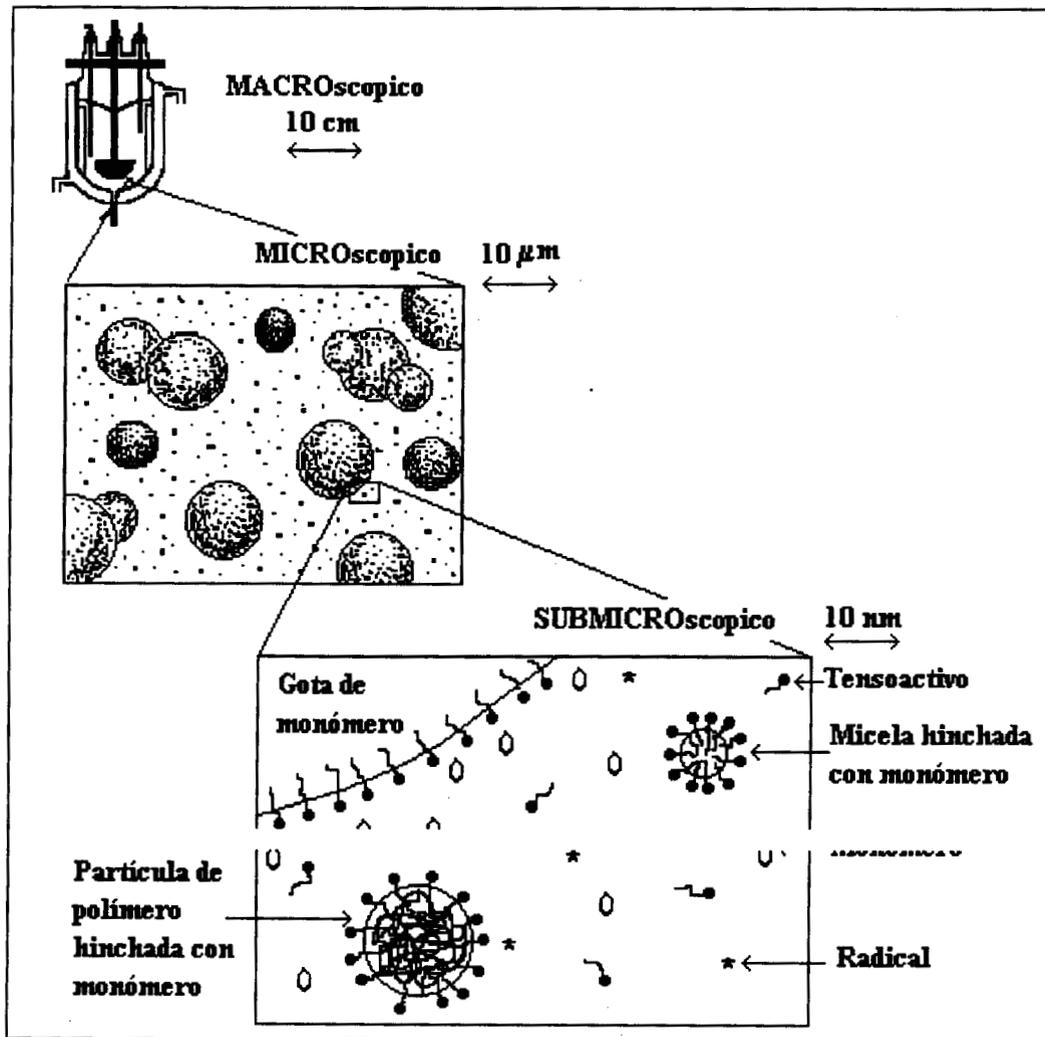


Figura 2.1. Representación esquemática de la polimerización en emulsión durante la etapa de nucleación, ilustrando tres escalas de observación: macroscópica, microscópica y submicroscópica (Daniels y colab., 1992)

## TEORIA DE SMITH Y EWART

### Mecanismo de polimerización en emulsión y nucleación micelar

Smith y Ewart basaron su teoría en el trabajo hecho por Harkins (Harkins, 1947). De acuerdo a dicha teoría una polimerización en emulsión de estireno típica ocurre de la siguiente forma (Smith y Ewart, 1948; Smith, 1948):

- Justo antes de que la polimerización comience, un sistema en emulsión usado para polimerización consiste de una solución acuosa de persulfato y estireno, conteniendo gotas de monómero emulsificado y pequeñas y numerosas micelas las cuales tienen disuelto estireno en su interior.

- Se generan radicales libres a una tasa aproximada de  $10^{13}$  por seg. por  $\text{cm}^3$  de solución acuosa, por una reacción que presumiblemente involucra persulfato y estireno disuelto en agua. Prácticamente todos los radicales entran a las micelas o a las partículas de polímero a que dan lugar éstas.
- Habiendo entrado a una micela, un radical libre comienza a polimerizar el estireno que se encuentra en su interior a una tasa aproximada de  $10^3$  moléculas por segundo.
- La solución acuosa que se encuentra saturada con el monómero, es capaz de transferir estireno al interior de las partículas en formación a una tasa mayor que su tasa de consumo por reacción. Consecuentemente un radical libre en crecimiento se comporta como una partícula de polímero hinchada con estireno, el cual se encuentra en equilibrio con el estireno que se encuentra en la fase acuosa.
- Este radical libre polimérico continúa creciendo hasta que otro radical libre (probablemente uno pequeño) entre en el radical libre polimérico hinchado y que ahora se le podrá considerar una partícula de polímero.
- En tanto más y más partículas son formadas y continúen creciendo, su área interfacial adsorberá más y más del tensoactivo disponible hasta que finalmente todo este adsorbido sobre las partículas de polímero y ya no existan micelas.
- Después de que las micelas han desaparecido, prácticamente todos los radicales formados entran a las partículas de polímero y no existe formación de partículas nuevas.
- Después del periodo en el cuál las partículas han sido formadas, la tasa de polimerización es constante en el tiempo.
- Esta tasa continúa hasta que el monómero que se encuentra en las gotas y en solución acuosa desaparece. Cuando se logra esto, la tasa de reacción disminuye hasta ser cero.

Por lo anterior, Smith y Ewart consideran que el estudio de la cinética de polimerización en emulsión presenta dos problemas: (1) determinar cuantas partículas de polímero se forman y (2) determinar que factores gobiernan la tasa de polimerización en dichas partículas. A continuación se abordan ambas problemáticas.

### **Determinación del número de partículas de polímero.**

Para desarrollar su modelo de predicción de número de partículas, Smith y Ewart toman las siguientes consideraciones fundamentalmente:

- Se considera que las cantidades de tensoactivo disuelto en el agua ( $S$ ) y adsorbido en las gotas de monómero ( $S_g$ ) son despreciables con respecto al tensoactivo que se encuentra formando micelas ( $S_m$ ) y al tensoactivo adsorbido en las partículas de polímero ( $S_p$ ). Entonces si  $S_0$  es la cantidad de tensoactivo inicial (todo en  $\text{gr}/\text{cm}^3$  de agua), se tiene que

$$S_0 = S + S_g + S_m + S_p \approx S_m + S_p \quad (2.1)$$

- Se asume que, mientras existan micelas, el área interfacial  $a_s$ , ocupada por un gramo de tensoactivo es la misma en las micelas y en las partículas. De manera que si  $A$ ,  $A_m$ , y  $A_p$  son el área total interfacial, área de micelas y área de partículas de polímero, respectivamente, se tiene entonces que

$$\frac{A}{S_o} = \frac{A_m}{S_m} = \frac{A_p}{S_p} = a_s \quad (2.2)$$

- Los radicales libres generados por el iniciador en la fase acuosa son absorbidos en las micelas de tensoactivo a una tasa que es proporcional al área de éstas.
- La tasa de incremento de volumen de una partícula  $\mu$  es constante durante el periodo de nucleación. Si  $v$  es el volumen de una partícula, entonces

$$\frac{dv}{dt} = \mu = \text{constante} \quad (2.3)$$

De acuerdo con Smith y Ewart el número de partículas formadas varía dentro de ciertos límites. Para el *límite superior* consideran que la tasa de generación de partículas ( $d[N]/dt$ ) es igual a la tasa de entrada o captura de radicales en micelas la cual a su vez es constante e igual a la tasa de descomposición del iniciador  $\rho_i$ , es decir,

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i \quad (2.4)$$

donde

$$\rho_i = \frac{fK_{desc}I_0N_A}{PM_{inic}} \quad (2.5)$$

$f$ ,  $K_{desc}$ ,  $I_0$ , y  $PM_{inic}$  son la eficiencia, constante de descomposición (1/seg), concentración inicial ( $\text{gr}/\text{cm}^3$  de agua) y peso molecular del iniciador respectivamente.  $N_A$  es el número de Avogadro. De la ecuación (2.3), el volumen de una partícula  $v_{\tau,t}$ , al tiempo  $t$ , formada en un tiempo  $\tau$ , es

$$v_{\tau,t} = \mu(t - \tau) \quad (2.6)$$

Asumiendo una partícula esférica, el área  $a_{\tau,t}$ , de esta partícula al tiempo  $t$ , es

$$a_{\tau,t} = 4\pi \left( \frac{3v_{\tau,t}}{4\pi} \right)^{(2/3)} = \left[ (4\pi)^{(1/2)} 3v_{\tau,t} \right]^{(2/3)} = \left[ (4\pi)^{(1/2)} 3\mu(t - \tau) \right]^{(2/3)}$$

haciendo  $\theta = \left[ (4\pi)^{(1/2)} 3\mu \right]^{(2/3)}$ , entonces

$$a_{\tau,t} = \theta(t - \tau)^{(2/3)} \quad (2.7)$$

El área total,  $A_p$ , de todas las partículas presentes a un tiempo  $t$  está dado por

$$A_p = \rho_i \theta \int_0^t (t - \tau)^{(2/3)} d\tau = \left( \frac{3}{5} \right) \rho_i \theta t^{(5/3)} \quad (2.8)$$

Al tiempo  $t=t_1$ , cuando las micelas han desaparecido,  $A_p = a_s S_o$ , de manera que

$$t_1 = \left( \frac{5a_s S_0}{3\rho_i \theta} \right)^{(3/5)}$$

y el número total de partículas es

$$[N] = \rho_i t_1 = \rho_i^{(2/5)} \left( \frac{5a_s S_0}{3\theta} \right)^{(3/5)} = 0.53 \left( \frac{\rho_i}{\mu} \right)^{(2/5)} (a_s S_0)^{(3/5)} \quad (2.9)$$

Para el límite inferior se asume que las partículas de polímero pueden volver a absorber radicales conduciendo a un decremento en la tasa de nucleación. En este caso, en lugar de la ecuación (2.4), la tasa de formación de partículas esta dada por

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i \left( \frac{A_m}{A} \right) \quad (2.10)$$

De la ecuación (2.1) se tiene que

$$S_m = S_0 - S_p = S_0 - \frac{A_p}{a_s}$$

Combinando esta última ecuación con (2.2):

$$\frac{A_m}{A} = \frac{S_m}{S_0} = 1 - \frac{A_p}{S_0 a_s}$$

Por lo que la ecuación (2.10) queda

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i \left( 1 - \frac{A_p}{S_0 a_s} \right) \quad (2.11)$$

El número de partículas formadas en el intervalo  $d\tau$  al tiempo  $\tau$  puede ser expresado como  $(d[N]/d\tau)d\tau$ , y el área de una de estas partículas a algún tiempo  $t$ , después de  $\tau$ , esta dado por la ecuación (2.7), de manera que el área total de las partículas formadas al tiempo  $t$  es

$$A_p = \theta \int_0^t (t - \tau)^{(2/3)} \left( \frac{d[N]}{d\tau} \right) d\tau \quad (2.12)$$

Sustituyendo la ecuación (2.12) en (2.11)

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i - \left( \frac{\rho_i \theta}{a_s S_0} \right) \int_0^t (t - \tau)^{(2/3)} \left( \frac{d[N]}{d\tau} \right) d\tau \quad (2.13)$$

Esta ecuación integral tiene la forma de una ecuación de Volterra del segundo tipo, que puede ser resuelta por medio de una serie infinita y por integración término a término (Smith y Ewart, 1948). El resultado es

$$[N] = 0.370 \left( \frac{\rho_i}{\mu} \right)^{(2/5)} (a_s S_o)^{(3/5)} \quad (2.14)$$

Esta expresión es idéntica a la ecuación (2.8), excepto por el valor de la constante numérica, por lo que el número de partículas de polímero finales, de acuerdo con Smith y Ewarth, está dado por ( $0.37 < k < 0.53$ ):

$$[N] = k \left( \frac{\rho_i}{\mu} \right)^{(2/5)} (a_s S_o)^{(3/5)} \quad (2.15)$$

### Factores que gobiernan la tasa de polimerización en partículas

Teniendo en cuenta que los principales sitios de reacción son en las partículas, Smith y Ewart proponen que la tasa global de polimerización por  $\text{cm}^3$  de medio externo es

$$-\frac{dC_{M_T}}{dt} = \frac{K_p C_{M_p} [n_T]}{N_A} = \frac{K_p C_{M_p} \bar{n} [N]}{N_A} \quad (2.16)$$

donde

$$[n_T] = 1[N_1] + 2[N_2] + 3[N_3] + \dots + n[N_n] \quad (2.17)$$

$$\bar{n} = \frac{[n_T]}{[N]} = \frac{1[N_1] + 2[N_2] + 3[N_3] + \dots + n[N_n]}{[N]} \quad (2.18)$$

$$[N] = [N_0] + [N_1] + [N_2] + [N_3] + \dots + [N_n] \quad (2.19)$$

$K_p$  es la constante de propagación,  $C_{M_T}$  y  $C_{M_p}$  son la concentración molar de monómero total y en partículas respectivamente,  $[n_T]$  es el número total de radicales en partículas (referidos por  $\text{cm}^3$  de agua),  $n$  y  $\bar{n}$  son el número de radicales por partícula y promedio por partícula de polímero respectivamente,  $[N]$  es el número total de partículas de polímero por  $\text{cm}^3$  de agua y  $N_A$  es el número de Avogadro.  $[N_0]$ ,  $[N_1]$ ,  $[N_2]$ ,  $[N_3]$ , ...,  $[N_n]$ , son el número de partículas por  $\text{cm}^3$  de agua, conteniendo 0, 1, 2, 3, ...,  $n$ , radicales libres respectivamente.

En base a observaciones experimentales (Smith, 1948), esta teoría sugiere que existe una tendencia hacia el incremento de la solubilidad (concentración) del estireno en partículas de poliestireno, con el incremento de tamaño de éstas, atribuyendo estos resultados a efectos de tensión interfacial en las partículas, sin embargo, este aspecto se trata solo cualitativamente.

Para la determinación de  $[N_0]$ ,  $[N_1]$ ,  $[N_2]$ ,  $[N_3]$ , ...,  $[N_n]$ , y consecuentemente de  $[n_T]$  y  $\bar{n}$ , Smith y Ewart hacen el siguiente tratamiento:

Considérese un sistema en el cual el número de partículas de polímero es constante en el tiempo. Suponiendo que los radicales libres son generados únicamente en la fase acuosa, entonces la tasa de entrada de radicales por partícula es

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\rho}{[N]} \quad (2.20)$$

donde  $\rho$  es la tasa global de entrada o captura de radicales en todas las  $N$  partículas.  $\rho/N$  puede ser estimada con la ecuación

$$\frac{\rho}{[N]} = 4\pi r D_w [R^*] \quad (2.21)$$

Donde  $r$  es el radio de las partículas,  $D_w$  la difusividad de los radicales en fase acuosa cuya concentración en esta fase es  $[R^*]$ . Una vez que ha entrado en una partícula, un radical se propaga formando una cadena polimérica cuya actividad puede ser destruida o transferida al exterior de la partícula (empleando la terminología de Smith y Ewart). La tasa a la cual ocurre este último evento (desorción de radicales) esta dada por

$$\frac{dn}{dt} = -k_0 a_p \left( \frac{n}{v} \right) \quad (2.22)$$

donde  $k_0$  es la constante específica de la tasa de ocurrencia de dicho evento,  $a$  es el área interfacial a través de la cuál toma lugar la transferencia, y  $v$  es el volumen de partícula

Suponiendo que la terminación de radicales se efectúa solamente por acoplamiento, la tasa de terminación en una partícula dada es

$$\frac{dn}{dt} = -2k_t \left( \frac{n(n-1)}{v} \right) \quad (2.23)$$

donde el factor 2 es debido al hecho de que dos radicales son destruidos por cada evento de terminación,  $k_t$  es la constante de la tasa de terminación mútua y  $(n-1)/v$  es la concentración de radicales libres con los que cualquiera de los  $n$  radicales puede reaccionar.

Si estos tres eventos (captura, terminación y transferencia) son los únicos que necesitan ser considerados para determinar el número de radicales en las partículas, entonces las  $N_0, N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$  partículas están relacionadas por la siguiente ecuación generalizada (para  $n > 0$ ):

$$\begin{aligned} \frac{d[N_n]}{dt} = & \left( \frac{\rho}{[N]} \right) [N_{n-1}] + k_0 a_p \left( \frac{n+1}{v} \right) [N_{n+1}] + k_t \left( \frac{(n+2)(n+1)}{v} \right) [N_{n+2}] \\ & - [N_n] \left( \left( \frac{\rho}{[N]} \right) + k_0 a_p \left( \frac{n}{v} \right) + k_t \left( \frac{n(n-1)}{v} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

(esta ecuación es conocida en la literatura como la *ecuación de recurrencia de Smith y Ewart*)

La ecuación (2.24) en estado estacionario es

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\rho}{[N]} \right) [N_{n-1}] + k_0 a_p \left( \frac{n+1}{v} \right) [N_{n+1}] + k_t \left( \frac{(n+2)(n+1)}{v} \right) [N_{n+2}] \\ & = [N_n] \left( \left( \frac{\rho}{[N]} \right) + k_0 a_p \left( \frac{n}{v} \right) + k_t \left( \frac{n(n-1)}{v} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Esta ecuación establece que la tasa de formación de sitios de reacción, caracterizados por contener  $n$  radicales, es igual a la tasa de desaparición de estos sitios. En otras palabras la tasa de activación de partículas es igual a la tasa de desactivación de las mismas.

Smith y Ewart no dan una solución a las ecuaciones (2.24) y (2.25), pero sin embargo analizan tres casos que ellos consideran de interés:

*Caso 1. Número promedio de radicales por partícula pequeño comparado con la unidad*  
( $\bar{n} \ll 1$ ).

Si los radicales libres tienen una alta probabilidad de transferirse al exterior de las partículas de polímero, entonces en cualquier instante solo un pequeño número de las partículas tendrá radicales en su interior, por lo que  $[N_0] \cong [N]$ . Esta condición es satisfecha cuando

$$\left( \frac{\rho}{[N]} \right) \ll \frac{k_0 a}{v}$$

Debido a lo anterior un radical que se encuentra en una partícula se transferirá al exterior antes de que otro radical sea absorbido por la misma partícula, por lo que en el sistema solo se tienen partículas con 0 y 1 radicales. Por lo expuesto anteriormente, la ecuación (2.25) para  $n=1$  queda

$$[N_1] \frac{k_0 a}{v} = [N_0] \left( \frac{\rho}{[N]} \right)$$

pero como  $[N_0] \cong [N]$ , se tiene que

$$[N_1] \cong \frac{\rho v}{k_0 a}$$

La tasa global de polimerización esta definida entonces por la tasa de polimerización en las  $N_1$  partículas. De acuerdo con la ecuación (2.16):

$$-\frac{dC_{Mr}}{dt} = \frac{K_p C_{Mp}(1)[N_1]}{N_A} = \frac{K_p C_{Mp}(1) \left( \frac{\rho v}{k_0 a} \right)}{N_A} \quad (2.26)$$

*Caso 2. Número promedio de radicales por partícula aproximadamente igual a 0.5* ( $\bar{n} \approx 0.5$ ).

Supóngase que no existe mecanismo por el cual la actividad de un radical libre en una partícula de polímero pueda ser transferida hacia la fase acuosa, entonces una vez que un radical ha entrado a una partícula, permanecerá ahí hasta que otro radical sea absorbido en la misma partícula y se aniquilen mutuamente; por lo tanto, aproximadamente la mitad de las partículas contendrá un radical y la otra mitad no contendrá ninguno, por lo que la tasa global de polimerización esta dada por

$$-\frac{dC_{Mr}}{dt} = \frac{K_p C_{Mp}(1)[N_1]}{N_A} = \frac{K_p C_{Mp}(1)([N]/2)}{N_A} = \frac{K_p C_{Mp}(0.5)[N]}{N_A} \quad (2.27)$$

Caso 3. Número promedio de radicales por partícula de polímero, grande comparado con la unidad ( $\bar{n} \gg 1$ )

Esta situación se presenta cuando

$$\left( \frac{\rho}{[N]} \right) \gg \frac{k_t}{v}$$

Bajo esta condición y considerando que aproximadamente todas las partículas de polímero contienen el mismo número  $n$  de radicales, la fórmula de recurrencia en estado estacionario queda

$$\left( \frac{\rho}{[N]} \right) = 2k_t \left( \frac{n^2}{v} \right)$$

despejando  $n$

$$n = \left( \frac{v\rho}{2k_t[N]} \right)^{(1/2)}$$

De manera que la tasa global de polimerización por  $\text{cm}^3$  de agua es

$$-\frac{dC_{Mr}}{dt} = \frac{K_p C_{Mp}(n)[N]}{N_A} = \frac{K_p C_{Mp}}{N_A} \left( \frac{\rho v [N]}{2k_t} \right)^{(1/2)} \quad (2.28)$$

Smith y Ewart consideran que, bajo las condiciones apropiadas, es posible ir progresivamente de un caso a otro mediante el incremento de la tasa de formación de radicales, pero que bajo las condiciones normales de la polimerización en emulsión de estireno, se presenta la situación del caso 2, es decir, el número promedio de radicales por partícula es 1/2.

Las objeciones más importantes de esta teoría son (Hansen, 1992):

- a) Existe formación de partículas aún cuando no haya micelas presentes.
- b) El número de partículas estimadas es el doble que las encontradas experimentalmente.
- c) Monómeros más solubles en agua no se ajustan a la teoría.
- d) Es poco probable la entrada de radicales persulfato a las micelas y partículas debido a efectos de repulsión electrostática y al carácter hidrofílico de los primeros.

## TEORIA DE ROE

Roe demostró experimentalmente (Roe, 1968) que existe formación de partículas en gran escala ya sea en la presencia o en la ausencia total de micelas (objeción (a) de la teoría de Smith y Ewart), por lo que propuso que la generación de partículas ocurre por propagación de los radicales en forma homogénea (nucleación homogénea) en la que el factor determinante parece ser la cantidad de tensoactivo disponible para adsorción en la interfase polímero agua; la presencia y concentración de micelas son de importancia trivial.

En el tratamiento de Smith y Ewart se asume que la generación de partículas continúa hasta que se está por debajo de CMC y la población de micelas se desvanece. Roe considera que ya no se generan partículas nuevas cuando la concentración de tensoactivo llega por debajo de un nivel en el cuál dichas partículas no pueden lograr estabilidad a través de una adecuada adsorción de tensoactivo. A dicho nivel Roe lo llama punto crítico.

### **Mecanismo de nucleación de homogénea**

La descripción del fenómeno de nucleación de acuerdo a esta teoría es la siguiente (Roe, 1968):

Un radical libre producto de la descomposición del iniciador reacciona en fase acuosa con una molécula de monómero disuelta, produciéndose un radical monómero, el cual reacciona con más monómero disuelto (reacción homogénea) hasta llegar a ser una cadena polimérica en crecimiento suspendida en la fase acuosa, adquiriendo el aspecto de una partícula de polímero hinchada con monómero, y estabilizada contra floculación por el tensoactivo adsorbido en su superficie. La conversión de monómero a polímero continúa hasta que ocurre terminación de cadena debido a la entrada de un segundo radical, proveniente de la fase acuosa, al interior de la partícula.

Alternativamente, antes de que el radical en crecimiento adsorba una adecuada capa protectora de tensoactivo, puede sufrir floculación con una partícula preexistente o con una micela hinchada con monómero. En ambos casos el radical polimérico en crecimiento está exactamente en el mismo ambiente que una partícula de polímero generada de acuerdo a lo descrito en el párrafo anterior.

Un núcleo de partícula o agregado se le considera partícula de polímero cuando su crecimiento toma lugar solo por propagación dentro de su propia estructura y cuando la floculación con otras moléculas o aglomerados de un tamaño similar ya no ocurre. La persistencia de estas condiciones depende de la disponibilidad de tensoactivo y de la efectividad de la capa protectora de estabilizante adsorbido en la interfase polímero-agua.

La generación de núcleos de partículas persiste a una tasa que depende de la concentración de monómero y de radicales libres pero no de las otras variables. El punto que distingue a esta teoría es que la población de partículas esta determinada, con respecto al tensoactivo, por la cantidad total disponible de éste y por su efectividad intrínseca como estabilizante. La presencia y concentración de micelas son de importancia trivial.

La generación de partículas cesa cuando se alcanza el punto crítico, el cuál, para propósitos prácticos, se logra cuando el tensoactivo es cuantitativamente adsorbido sobre las partículas.

### **Modelo matemático**

Para obtener su modelo, Roe vuelve a hacer el mismo desarrollo matemático de Smith y Ewart pero considerando nucleación homogénea; asume que la tasa de crecimiento de una partícula es constante ( $\mu$ ) y que el número de partículas de polímero finales varía entre determinado rango. Para el *limite superior* de dicho rango asume que todos los radicales generados en la fase acuosa conducen a la formación de partículas por medio del mecanismo homogéneo ya sea en la presencia o ausencia de micelas. La tasa de nucleación en este caso corresponde a la ecuación (2.4):

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i$$

Para el límite inferior Roe expresa lo siguiente:

*"Smith y Ewart consideran que los radicales libres se difunden desde la fase acuosa hasta el interior de las partículas de manera que el flujo por unidad de área es independiente del tamaño. Todos los radicales que no son absorbidos por las partículas se considera que entran en micelas formando partículas nuevas, hasta que las micelas desaparecen totalmente. Esto conduciría a la formación de un pequeño número de partículas, ya que de acuerdo a las leyes ordinarias de difusión, el flujo por unidad de área es inversamente proporcional al radio de la esfera involucrada. Consideramos que el flujo a través de la interfase polímero-agua permanece inalterada, y que todos los radicales que no son capturados por partículas forman partículas nuevas (por nucleación homogénea) hasta que el tensoactivo se agota, sin importar la presencia o ausencia de micelas. Después de este punto, todos los radicales libres son capturados por las partículas".*

En forma concreta, Roe descarta la entrada de radicales en micelas y considera la posibilidad de que algunos radicales puedan ser capturados por partículas preexistentes en lugar de formar partículas nuevas, conduciendo esto a un decremento en la tasa de nucleación, la cual está determinada por la ecuación (2.10):

$$\frac{d[N]}{dt} = \rho_i \left( 1 - \frac{A_p}{S_o a_s} \right)$$

Roe llegó a la misma expresión de Smith y Ewart (ecuación 2.15):

$$[N] = k \left( \frac{\rho_i}{\mu} \right)^{(2/5)} (a_s S_o)^{(3/5)},$$

argumentando que el haber obtenido el mismo modelo de Smith y Ewart no implica que ocurra la nucleación micelar, aunque por otra parte reconoce que para tensoactivos con valores altos de CMC existe discrepancia entre teoría y experimentación y sugiere que para refinar significativamente esta teoría probablemente se requeriría de la introducción de alguna forma de isoterma de adsorción.

### **Efecto de la solubilidad del monómero en agua, en la formación de partículas de polímero**

Roe estudió el efecto de la solubilidad en el agua del monómero con respecto a la generación de partículas. Para este fin llevó a cabo la polimerización en emulsión de estireno en presencia de una pequeña cantidad de acrilonitrilo y encontró que inicialmente la generación de partículas y la tasa de reacción es mayor que empleando estireno solo, atribuyendo este comportamiento al hecho de que la solubilidad del acrilonitrilo en agua es mayor que la del estireno lo que favorece la reacción homogénea en fase acuosa.

## TEORIA DE HANSEN Y UGELSTAD

Hansen y Ugelstad estudiaron experimentalmente la polimerización en emulsión de estireno con y sin semilla, empleando como iniciador persulfato de potasio (KPS) y utilizando como tensoactivo dodecilsulfato de sodio (SDS) a concentraciones arriba y abajo de CMC (Hansen y Ugelstad, 1979a y 1979b).

Los resultados de sus experimentos con y sin semilla muestran un incremento en el número de partículas de polímero al aumentar la concentración de tensoactivo (ver figura 2.2).

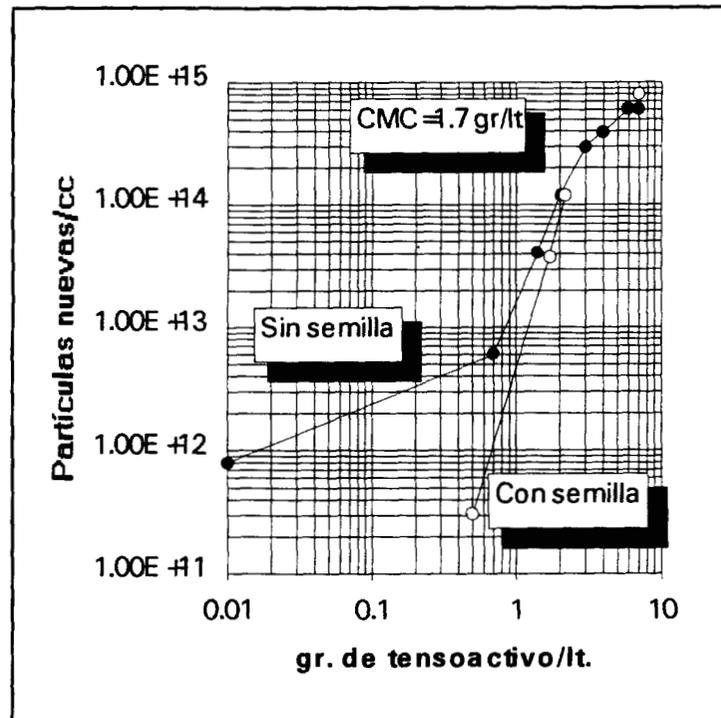


Figura 2.2. Diferentes corridas experimentales de la polimerización en emulsión de estireno con y sin semilla. Número de partículas de polímero nuevas finales como una función de la concentración inicial de tensoactivo libre (SDS). Temperatura=60 °C, monómero=100 g/lt. de agua, iniciador=0.6 gr/lt de agua, relación peso monómero/semilla=16.5; para más detalles consultar la referencia (Hansen y Ugelstad, 1979b).

Observaron que la influencia de partículas de semilla en la formación de partículas nuevas es mucho más fuerte abajo que arriba de CMC, indicando esto que, abajo de CMC, las partículas de semilla reducen bastante la tasa de nucleación homogénea. Arriba de CMC, la reducción en el número de partículas (con respecto al experimento sin semilla), empleando la más alta concentración de semilla, fue del 20%. Hansen y Ugelstad atribuyen este comportamiento a que las micelas, cuya concentración es muy alta, pueden competir eficientemente con las partículas de polímero en la captura de radicales, por lo que la mayor parte de las partículas se forman vía

nucleación micelar, constituyendo esto uno de los principales argumentos a favor de la teoría micelar de formación de partículas.

Hansen y Ugelstad desarrollaron dos modelos de nucleación, uno para la polimerización en emulsión de estireno abajo de CMC y otro para el caso en el que la concentración de tensoactivo es mayor que CMC. Para el primer caso su tratamiento fue parcialmente basado en la teoría de Fitch (Fitch y Tsai, 1971; Fitch, 1973; Fitch y Shih, 1975) en lo que concierne a la propagación y precipitación de oligómeros en fase acuosa, considerando que los radicales que se encuentran en crecimiento en dicha fase precipitan (nucleación homogénea) cuando alcanzan un grado crítico de polimerización " $j_{cr}$ ". Consideran también coagulación de partículas.

Para el segundo caso (arriba de CMC, que es el caso que nos interesa), consideran que coexisten la nucleación micelar y la homogénea, simplificando bastante el tratamiento matemático de este último mecanismo con respecto al modelo mencionado en el párrafo anterior. Se infiere que dicha simplificación se debió a la conclusión a la que llegaron Hansen y Ugelstad en el sentido de que domina la nucleación micelar sobre la homogénea para el sistema que estudiaron (arriba de CMC), atribuyéndole poca importancia a este último mecanismo.

Para desarrollar su modelo matemático (arriba de CMC), estos investigadores hacen las siguientes consideraciones, principalmente:

### Consideraciones

- Hansen y Ugelstad consideran que operan ambos mecanismos de nucleación, tanto el micelar como el homogéneo y que compiten entre sí para la formación de partículas de polímero.
- Asumen que sólo existen partículas de polímero conteniendo ya sea un radical o cero radicales, es decir, consideran sistema 0-1.
- Consideran que todas las partículas tienen el mismo tamaño.
- Independientemente de su grado de polimerización, se consideran dos tipos de radicales: radicales iniciador y radicales monoméricos. La diferencia estriba en que los primeros son generados en la fase acuosa y poseen en uno de sus extremos un grupo polar (proveniente del iniciador), mientras que los segundos no poseen grupo polar ya que son generados por reacción de transferencia de cadena en el interior de las partículas y pueden desorberse hacia la fase acuosa y re-absorberse en partículas o micelas.
- Se considera que únicamente los radicales iniciador con longitud de cadena  $j_{cr}-1$  y los radicales monoméricos pueden ser absorbidos en micelas o partículas. El argumento para justificar esta suposición, es que los valores de la constante de distribución  $a_j$ , para  $j < j_{cr}$  depende muy fuertemente del valor de  $j$ , por lo que puede esperarse que  $a_{j_{cr}-2} \ll a_{j_{cr}-1}$ .

### Modelo matemático

En base a las consideraciones anteriores, Hansen y Ugelstad desarrollan su modelo matemático como sigue (Hansen y Ugelstad, 1979b):

Los radicales iniciador de longitud de cadena  $j_{cr}-1$ , y los radicales monoméricos, pueden experimentar cualquiera de los siguientes eventos: nucleación homogénea, entrada en micelas, entrada en partículas conteniendo un radical y entrada en partículas conteniendo cero radicales, cuyas probabilidades de ocurrir son, respectivamente  $P_h$ ,  $P_m$ ,  $P_1$  y  $P_0$  para los radicales iniciador

y  $P_h'$ ,  $P_m'$ ,  $P_1'$  y  $P_0'$  para los radicales monoméricos, de tal forma que  $P_h + P_m + P_1 + P_0 = 1$ , y  $P_h' + P_m' + P_1' + P_0' = 1$ . Las expresiones para calcular estas probabilidades son:

$$P_i = \frac{4\pi r_i D_w [N_i] F_i}{K_p C_{Mw} + \sum_i 4\pi r_i D_w [N_i] F_i} \quad (i=m, 0, 1) \quad (2.29)$$

$$P_i' = \frac{4\pi r_i D_w [N_i] F_i'}{K_p C_{Mw} + \sum_i 4\pi r_i D_w [N_i] F_i'} \quad (i=m, 0, 1) \quad (2.30)$$

$$P_h = \frac{K_p C_{Mw}}{K_p C_{Mw} + \sum_i 4\pi r_i D_w [N_i] F_i} \quad (2.31)$$

$$P_h' = \frac{K_p C_{Mw}}{K_p C_{Mw} + \sum_i 4\pi r_i D_w [N_i] F_i'} \quad (2.32)$$

$K_p$  es la constante de propagación y  $C_{Mw}$  es la concentración (solubilidad) del monómero en la fase acuosa. En estas expresiones

$$4\pi r_i D_w F_i = K_{ai} \quad (2.33)$$

Donde  $K_{ai}$  es el coeficiente de captura de radicales en una especie coloidal  $i$ , la cual se encuentra presente con una concentración  $[N_i]$ . El subíndice  $i$  puede tomar los caracteres  $m$ ,  $0$  y  $1$ , que se refieren, a micelas, partículas conteniendo cero y un radicales respectivamente,  $r$  es el radio,  $D_w$  la difusividad del radical en la fase acuosa, y  $F$  el factor de efectividad de captura de radicales, definido por:

$$F_i = \frac{a D_p [X_i \coth(X_i) - 1]}{D_w E_i + W_i' a D_p [X_i \coth(X_i) - 1]} \quad (2.34)$$

donde

$$X_i = r_i \sqrt{\frac{K}{D_p}} \quad (2.35)$$

$$K = K_p C_{Mp} + n K_t / v \quad (2.36)$$

$K_p$  es la constante de propagación,  $C_{Mp}$  es la concentración molar de monómero en las partículas,  $n$  el número de radicales en el interior de la partícula ( $n=0$  para micelas y partículas que no contienen radicales),  $K_t$  es la constante de terminación bimolecular en partículas (en unidades moleculares),  $v$  el volumen de la partícula,  $a$  es el coeficiente de partición o distribución para los radicales oligoméricos de longitud de cadena  $jcr-1$  y  $D_p$  la difusividad del radical en la fase orgánica.

El término  $E_i$  puede ser considerado como una energía de activación (factor de Boltzman) debido al hecho de que los radicales oligoméricos poseen carga por lo que tienen que sobrepasar la barrera

energética debida a la repulsión electrostática entre dichos radicales y la superficie cargada de las partículas de polímero y de las micelas. El término  $W_i'$  es el factor de retardo para la difusión de los radicales cargados (radicales iniciador) hacia la superficie de las partículas y micelas, y esta dado por la integral del factor de energía de activación (Hansen y Ugelstad, 1978 y 1982).

En el caso de los radicales monoméricos no existe repulsión electrostática ya que las moléculas de estos no poseen grupo iónico, por lo tanto para este tipo de radicales  $E_i$  y  $W_i'$  toman el valor de 1, y  $F'$  queda

$$F_i' = \frac{aD_p[X_i \coth(X_i) - 1]}{D_w + aD_p[X_i \coth(X_i) - 1]} \quad (2.37)$$

Las tasas de nucleación micelar, nucleación homogénea y la tasa global de nucleación son, respectivamente:

$$\left(\frac{d[N]}{dt}\right)_m = \rho_i P_m + K_d[N_1]P_m' \quad (2.38)$$

$$\left(\frac{d[N]}{dt}\right)_h = \rho_i P_h + K_d[N_1]P_h' \quad (2.39)$$

$$\frac{d[N]}{dt} = \left(\frac{d[N]}{dt}\right)_m + \left(\frac{d[N]}{dt}\right)_h \quad (2.40)$$

donde  $\rho_i$  es la tasa de descomposición del iniciador, definida por la ecuación (2.5),  $K_d$  es el coeficiente de salida (desorción) de radicales monoméricos,  $[N_1]$  es la concentración de partículas de polímero conteniendo un radical y  $[N]$  es la concentración total de partículas. En la ecuación (2.38), si hacemos  $K_d=0$  y  $P_m=1$  se obtiene el límite superior de Smith y Ewart (ecuación (2.4)), mientras que si  $P_m=(1-A_p/a_s S_0)$  se llega al límite inferior de Smith y Ewart (ecuación (2.11)).

La ecuación de cambio para  $[N_1]$  es

$$\frac{d[N_1]}{dt} = \frac{d[N]}{dt} + \rho_i P_0 + K_d[N_1]P_0' - \rho_i P_1 - K_d[N_1]P_0' - K_d[N_1] \quad (2.41)$$

Dado que se esta suponiendo que todas las partículas tienen el mismo tamaño, su tasa de incremento de volumen total  $[V]$  es

$$\frac{d[V]}{dt} = \frac{K_p(1-\phi_{pol})}{\phi_{pol}} \left(\frac{\bar{n}}{N_A}\right) \frac{[N]d_{mon}}{d_{pol}} + v_m \frac{d[N]}{dt} \quad (2.42)$$

donde  $v_m$  es el volumen de micela,  $N_A$  el número de Avogadro,  $d_{mon}$  y  $d_{pol}$  son las densidades de monómero y polímero respectivamente, y  $\phi_{pol}$  es la fracción volumen de polímero (ver la deducción de la ecuación 2.42 en el capítulo IV). La tasa de desorción de radicales por partícula es igual a  $K_d \bar{n}$  (ver deducción en el capítulo IV), donde

$$K_d = \frac{4\pi r D_m}{v} = \left( \frac{4\pi r}{v} \right) \left( \frac{D_w D_p}{a D_p + D_w} \right) \left( \frac{K_{tr}}{K_{p1}} \right) \quad (2.43)$$

$r$  y  $v$  son el radio y volumen de partícula respectivamente,  $D_w$  y  $D_p$  son la difusividad de los radicales en fase acuosa y fase orgánica respectivamente,  $K_{tr}$  y  $K_{p1}$  son las constantes de transferencia de cadena con monómero y de propagación de radicales monoméricos con grado de polimerización uno, respectivamente.  $D_m$  es la difusividad efectiva y  $a$  es la constante de distribución o partición de los radicales entre partículas y la fase acuosa.

La concentración de monómero en las partículas  $C_{Mp}$ , la calculan mediante la ecuación de Morton (Morton y colab., 1954):

$$\left[ \ln(1 - \phi_{pol}) + \phi_{pol} + \chi(\phi_{pol})^2 \right] = - \frac{2PM_{mon}\gamma}{rd_{mon}RT} \quad (2.44)$$

$$C_{Mp} = \frac{(1 - \phi_{pol})d_{mon}}{PM_{mon}} \quad (2.45)$$

(ver deducción de las ecuaciones (2.44) y (2.45) en el capítulo IV), donde  $PM_{mon}$  es el peso molecular del monómero,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura y  $\gamma$  la tensión interfacial, la cuál puede calcularse empleando la conocida ecuación de Szyszkowsky:

$$\gamma = \gamma_o - B \ln \left( \frac{S}{A} + 1 \right) \quad (2.46)$$

donde  $S$  es la concentración de tensoactivo libre (arriba de CMC,  $S = CMC$ ),  $\gamma_o$  es la tensión interfacial en ausencia de tensoactivo,  $A$  y  $B$  son constantes que dependen principalmente de la temperatura y tipo de tensoactivo.

La constante de terminación  $K_t$  varía con  $\phi_{pol}$  (efecto gel), para lo cual Hansen y Ugelstad emplean la ecuación de Friis y Hamielec (Friis y Hamielec, 1976):

$$K_t = K_{t0} \left\{ \exp \left[ -(\beta_1 \omega + \beta_2 \omega^2 + \beta_3 \omega^3) \right] \right\}^2 \quad (2.47)$$

$$\omega = \left( 1 + \frac{(1 - \phi_{pol}) \left( \frac{d_{mon}}{d_{pol}} \right)}{\phi_{pol}} \right)^{-1} \quad (2.48)$$

(ver deducción de la ecuación (2.48) en el capítulo IV), donde  $K_{t0}$  es la constante de terminación sin corrección por efecto gel,  $\omega$  es la fracción peso de polímero en las partículas, y  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$  son constantes que dependen de la temperatura y tipo de monómero.

La concentración de micelas  $[N_m]$  esta dada por

$$[N_m] = N_{m0} (S_0 - S_p - CMC) \quad (2.49)$$

donde  $N_{m0}$  es el número de micelas por gramo de tensoactivo.  $S_0$  y  $S_p$  son los gramos de tensoactivo iniciales y adsorbidos en las partículas respectivamente (referidos por unidad de volumen de agua).

Hansen y Ugelstad resuelven las ecuaciones para  $d[N]/dt$ ,  $d[N_1]/dt$  y  $d[V_p]/dt$  mediante el método de Kutta-Merson de cuarto orden con paso de integración ajustable, empleando como parámetros de ajuste la difusividad efectiva de los radicales monoméricos  $D_m$ , la constante de partición para los (jcr-1)meros,  $\alpha$ , y las densidades de carga superficial efectivas  $\sigma_{ef}$  para micelas y partículas respectivamente. El modelo de Hansen y Ugelstad se ajusta razonablemente bien a curvas conversión vs. tiempo y número de partículas obtenidas experimentalmente en el intervalo II, para diferentes concentraciones iniciales de tensoactivo. Algunos de sus resultados teóricos se muestran en la figura 2.3, en la que se observa que el número promedio de radicales por partícula varía desde  $\bar{n}=1$  en el comienzo de la reacción hasta aproximadamente 0.5 al final de la etapa de nucleación, manteniéndose tanto  $\bar{n}$  como  $[N]$  constantes en el intervalo II.

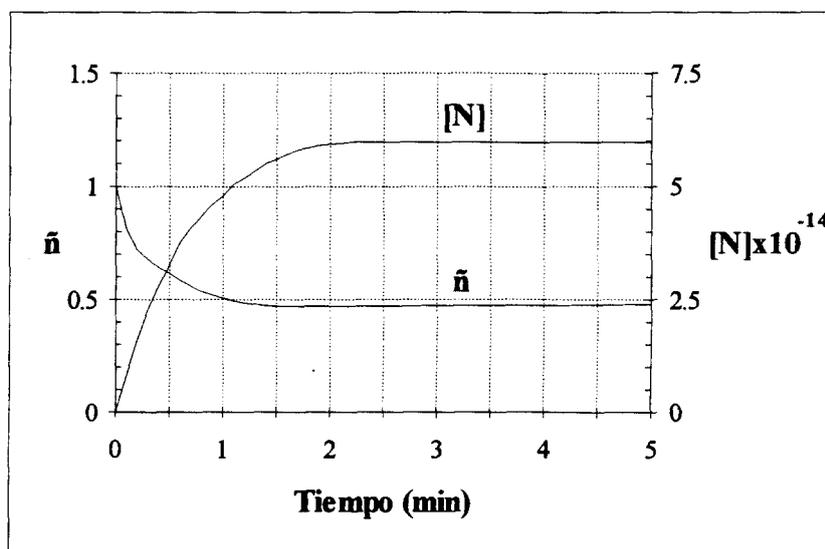


Figura 2.3. Evolución del número promedio de radicales por partícula  $\bar{n}$  y de la concentración de partículas de polímero  $[N]$  (partículas/cm<sup>3</sup> de agua) de acuerdo a la predicción del modelo de Hansen y Ugelstad para la polimerización en emulsión de estireno sin semilla, arriba de CMC. Temperatura=60 °C, monómero=100 g/lt. de agua, iniciador=0.6 gr/lt de agua, tensoactivo (SDS)=7 gr/lt de agua (Hansen y Ugelstad, 1979b).

En base a los resultados que estos investigadores obtienen, proponen que para la polimerización en emulsión de estireno domina la nucleación micelar sobre la homogénea, sin embargo Gilbert, Napper y colaboradores, argumentan que los resultados tanto teóricos como experimentales de Hansen y Ugelstad no pueden tomarse como una evidencia definitiva del mecanismo micelar, ya que dichos resultados pueden predecirse también tomando como base el mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa (Morrison y colab., 1992).

## TEORIA DE GILBERT, NAPPER Y COLABORADORES

Gilbert, Napper y colaboradores han trabajado sobre la nucleación de partículas desde principios de los 80's y han contribuido especialmente con nuevos trabajos experimentales que han servido como punto de partida para nuevas ideas teóricas (Hansen, 1992). Ellos argumentan que, además de la tasa de polimerización y número final de partículas, existen otros parámetros que proporcionan información adicional y más sensible acerca del mecanismo de nucleación. Tales parámetros son la distribución de tamaño de partículas (DTP), distribución de pesos moleculares (DPM) y las tasas de entrada y salida de radicales.

### Distribución de tamaño de partícula al comienzo del intervalo II

Para su modelo de distribución de tamaño de partícula, Gilbert, Napper y colaboradores establecen que el tiempo de evolución de la DTP en un sistema de polimerización en emulsión  $N(V,t)$  está dado por (Lichti y colab., 1977, 1981, 1982 y 1983):

$$N(v,t) = \sum_i N_i(v,t) \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_j \Omega_{ij}(v) N_j(v,t) - \frac{\partial (K_{ii} N_i)}{\partial v} + c_i(v,t) \quad (2.51)$$

Aquí  $v$  es el volumen de partícula (no hinchada),  $N(v,t)$  es la DTP al tiempo  $t$  (como sería observada de un microscopio electrónico),  $N_i$  el número relativo de partículas de volumen  $v$  conteniendo  $i$  radicales libres;  $\Omega_{ij}(v)$  es la matriz de coeficientes que describen el cambio en el número de radicales libres en una partícula (estos eventos son desorción, entrada y terminación);  $K_{ii}(V,t)$  es la tasa de crecimiento de una partícula conteniendo  $i$  radicales libres y  $c_i(v,t)$  es el término de nucleación, por lo que el conocimiento de éste nos proporciona información acerca del mecanismo de nucleación (este término no es cero únicamente durante el intervalo I).

Su técnica general es obtener  $\Omega_{ij}(v)$  y  $K_{ii}(v,t)$  de la DTP observada en el intervalo II y de los datos cinéticos apropiados, proponer entonces diferentes formas para el término  $c_i(v,t)$  que representa la tasa de nucleación. Ellos probaron tres formas de la tasa de formación de partículas: decreciente, constante y creciente (Lichti y colab., 1983); observando que el mejor ajuste con datos experimentales (para el sistema estireno-SDS) al comienzo del intervalo II, se logra con la forma creciente (ver figura 2.4).

Observaron también, que las distribuciones presentan un sesgo positivo (la mayor parte de las partículas son de volumen pequeño), por lo que concluyen que la mayoría de las partículas debieron haberse formado hacia el final del intervalo I. lo cual es opuesto según ellos, a lo que se esperaría si las partículas se forman a partir de micelas, ya que en este caso se tendría un sesgo negativo de la DTP debido a que la tasa de nucleación sería decreciente por la disminución en el tiempo de la concentración de micelas. Para explicar este comportamiento, Gilbert, Napper y colaboradores proponen el mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa.

Posteriormente estos investigadores encontraron que este mecanismo parece ser un fenómeno general, no confinado exclusivamente a sistemas de dodecilsulfato de sodio, ya que se observa el mismo comportamiento con sistemas que emplean algún sulfosuccinato como tensoactivo (Feeney y colab., 1987). A continuación se explica dicho mecanismo.

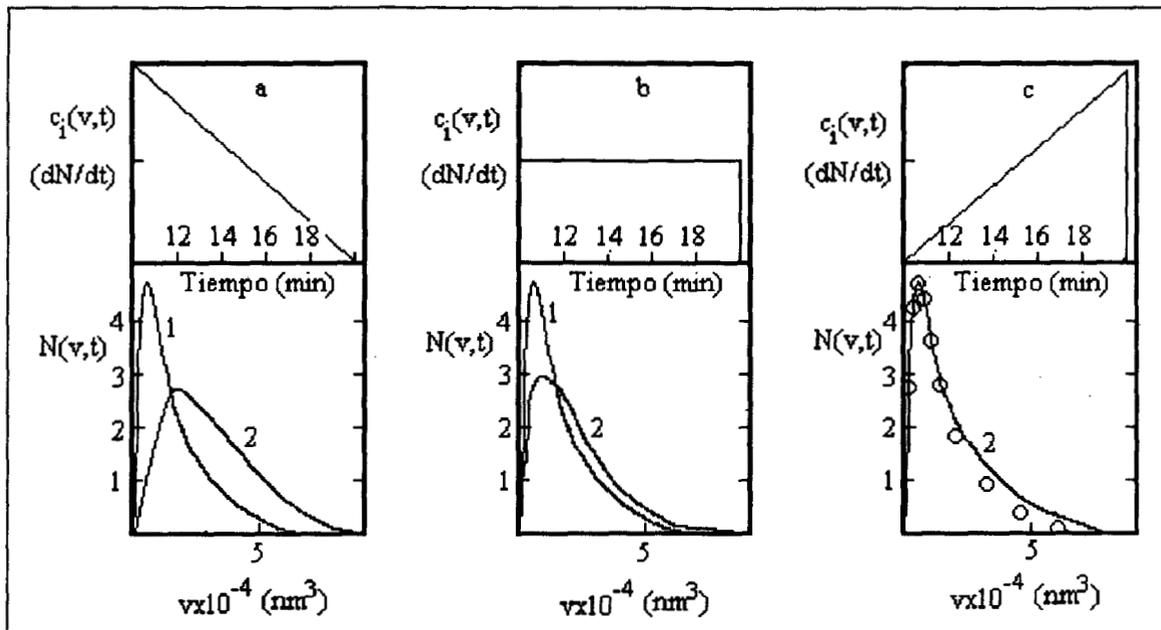


Figura 2.4. Distribución de tamaño de partícula (DTP) para tasa de nucleación decreciente (a), constante (b) y creciente (c), de la polimerización en emulsión de estireno a 50 °C, empleando SDS como tensoactivo y KPS como iniciador. Curva 1 y círculos=resultados experimentales, tiempo=20 min; Curva 2=predicción del modelo de Gilbert, Napper y colaboradores (Lichti y colab., 1983).

### Mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa

Gilbert, Napper y colaboradores describen este mecanismo en cuatro etapas:

- 1) La reacción de polimerización comienza con la formación de partículas primarias o precursoras, las cuales se formaron por el mecanismo de nucleación homogénea. Estas partículas primarias pueden consistir ya sea de oligómeros en crecimiento o que no crecen. Partículas primarias en crecimiento incrementan su tamaño a una tasa muy lenta, porque la fase lipofílica interna no está formada completamente, comparada con partículas de látex maduras (ver fig. 2.5). No existe una clara segregación entre las regiones hidrofílica y lipofílica, es decir, no existen suficientes grupos hidrofílicos que formen una capa polar que envuelva a la fase no polar. De acuerdo a esto la concentración de monómero en las partículas primarias es baja. Una característica importante de esta teoría que la distingue de las otras es que considera que las partículas primarias no se polimerizan rápidamente.
- 2) Partículas primarias pueden coagular con otras partículas primarias. Eventualmente existe suficiente polímero en las entidades coaguladas para permitir que ocurra una absorción de monómero apreciable y que la concentración de éste se incremente en el interior de dichas partículas. En este punto la entidad coagulada puede considerarse ya como una partícula de látex y puede crecer rápidamente. Entonces, la tasa de formación de partículas depende de la frecuencia de colisiones entre partículas primarias. El sesgo positivo de la DTP que se obtiene, se debe a que las partículas precursoras deben ser formadas preparatoriamente para la generación de las partículas de látex maduras.

De acuerdo con Gilbert, Napper y colaboradores, las teorías de nucleación de una sola etapa tales como la micelar o la nucleación homogénea simple, predicen un sesgo negativo de la PSD al final del intervalo I. El sesgo positivo observado elimina la posibilidad de que alguno de los procesos de una sola etapa sea el único mecanismo para nucleación de partículas en estos sistemas.

- 3) Las partículas primarias pueden coagular con partículas de látex así como también con otras partículas primarias. Es bien sabido (Dunn y Chong, 1970) que pequeñas especies coloidales pueden mostrar comportamiento de coagulación relativamente rápido por lo que puede esperarse que las partículas pequeñas son más efectivas en la captura de partículas primarias que las partículas grandes..
- 4) Cuando el tensoactivo se ha agotado, la relación tensoactivo adsorbido/área de partículas, decrece rápidamente como consecuencia del también rápido crecimiento de la partícula. Sin embargo esto no sucede con las partículas primarias cuyo crecimiento es más lento. Estas diferencias en las tasa de crecimiento y el decremento en la concentración de tensoactivo disuelto conducen a una situación en la cuál la coagulación partícula primaria-partícula de látex se ve favorecida sobre la coagulación entre dos partículas primarias por lo que la tasa de nucleación de partículas cae rápidamente debido a que ya no se producen partículas de látex nuevas.

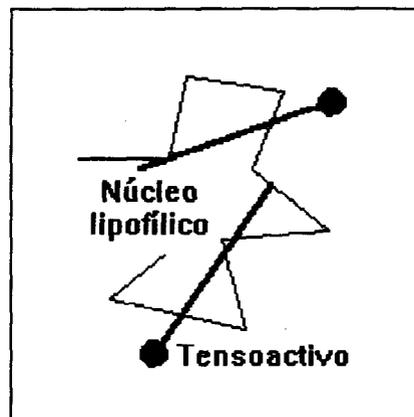


Fig.2.5. Representación esquemática de un oligómero nucleado homogéneamente.

Como ya se mencionó anteriormente, los experimentos de Hansen y Ugelstad en los que se muestra una dependencia entre el número final de partículas y la concentración de tensoactivo para sistemas con y sin semilla, soportan fuertemente el mecanismo de nucleación micelar para el caso de estireno. En dichos experimentos se observa que abajo de CMC, el número de partículas nuevas para el sistema semillado fue mucho menor que para el sistema sin semilla, mientras que para arriba de CMC fue prácticamente el mismo para ambos sistemas. Sin embargo, Gilbert, Napper y colaboradores proponen que tal comportamiento puede ser explicado también por el mecanismo de nucleación homogénea coagulativa como sigue (Lichti y colab., 1983):

Arriba de CMC, la cantidad de tensoactivo presente es tal que la extensión del proceso de coagulación que conduce a la formación de una partícula se ve reducida muy significativamente, debido a esto las partículas de semilla cinéticamente no son capaces de competir con el proceso de

coagulación de formación de partículas por lo que la presencia de semilla en este caso no tiene influencia significativa en el número final de partículas de látex.

Abajo de CMC, la tasa de formación de partículas maduras a partir de partículas primarias es relativamente lenta, por lo que bajo estas circunstancias las partículas de semilla sí son capaces de competir cinéticamente con el proceso de coagulación de formación de partículas.

### Distribución de peso molecular numeral al comienzo del intervalo II

Además de la distribución de tamaño de partícula, el grupo de Gilbert y Napper proponen como evidencia del mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa a la distribución de pesos moleculares numeral de muestras de reacción tomadas a principio del intervalo II (Whang y colab., 1991). De acuerdo con ellos, si la transferencia de cadena es el mecanismo dominante por el cual una cadena polimérica cesa su crecimiento, el número  $S(M)$  de cadenas "muertas" de peso molecular  $M$ , es proporcional a  $\exp(-K_{tr}M/K_pPM_{mon})$ , lo cual sugiere que una gráfica de  $\ln(S(M))$  contra  $M$ , puede utilizarse como un indicador de los posibles mecanismos que detienen la propagación de una cadena polimérica.

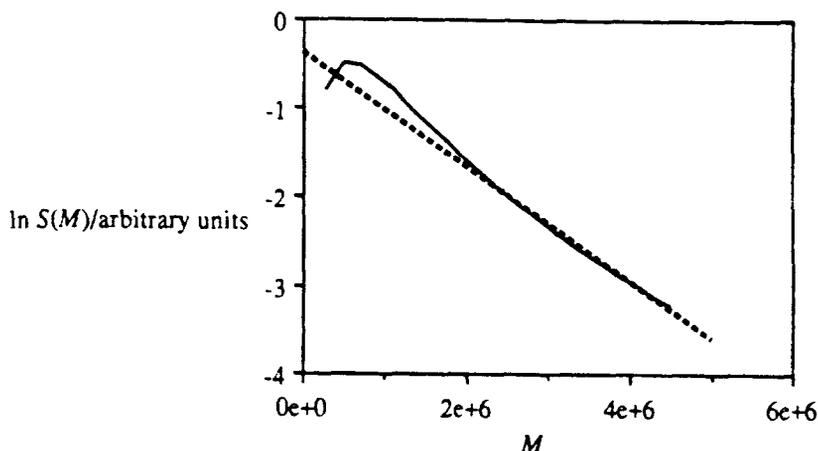


Figura 2.6. Distribución de pesos moleculares numeral para una muestra de la polimerización en emulsión de estireno, tomada al 8.8 % de conversión. La línea punteada muestra el límite dominado por transferencia de cadena al monómero (Whang y colab., 1991; Morrison y colab., 1992).

En base a datos experimentales de GPC el grupo de Gilbert y Napper obtuvieron la mencionada gráfica (figura 2.6), para una muestra de reacción tomada al 8.8 % de conversión, de la polimerización en emulsión de estireno a 50 °C, empleando persulfato de potasio como iniciador y oleato de potasio como tensoactivo. Dicha gráfica muestra una región en la que se obtiene una línea recta para  $M \geq 2 \times 10^6$ , de cuya pendiente se obtiene que  $K_{tr}/K_p = 6.7 \times 10^{-5}$ , concordando en forma excelente con valores de la literatura (Brandrup e Immergut, 1989) de transferencia de cadena al monómero, lo cual soporta la validez de sus procedimientos teóricos y experimentales.

Además de la región en la que la transferencia de cadena parece ser la que controla el peso molecular, la gráfica exhibe otra región de menor peso molecular en la que existe una desviación a este comportamiento, mostrando un máximo en  $M \approx 9 \times 10^5$ . Ellos atribuyen esta desviación a la coagulación de partículas primarias, cada una conteniendo un macroradical en crecimiento de peso

molecular relativamente bajo debido a que las partículas primarias, teniendo una concentración baja de monómero, crecen muy lentamente por propagación.

### **Trabajo reciente de Gilbert, Napper y colaboradores**

Recientemente estos investigadores australianos (Morrison y colab., 1992; Casey y colab., 1993), realizaron cálculos de la tasa de nucleación considerando que solamente opera la nucleación homogénea, que no existe coagulación (esto maximiza el número de partículas) y en la presencia de partículas de semilla. Sus resultados muestran que para una concentración de semilla de  $10^{15}/l$  la máxima tasa de formación de partículas nuevas nunca excede  $10^{12}$  partículas/l-seg. Por otra parte la extensión del periodo de nucleación, típicamente es de  $10^3$  seg., de aquí que el número de partículas nuevas formadas nunca excedería  $10^{15}/l$ , sin embargo en una polimerización en emulsión típica, el número de partículas rebasa por mucho este valor para concentraciones de tensoactivo arriba de CMC, por lo que para formar suficientes partículas de tal forma que sean observables (0.1 % de las partículas existentes aproximadamente) se requeriría, de acuerdo al mecanismo de nucleación homogénea, al menos  $10^4$  seg en la presencia de partículas de semilla de 10 nm de radio, tiempo que es mucho mayor al observado experimentalmente.

De estos resultados Gilbert, Napper y colaboradores concluyen que la nucleación homogénea-coagulativa no es el único mecanismo responsable para la formación de partículas arriba de CMC, ya que si la nucleación homogénea no es suficiente para que se formen el número de partículas observadas, mucho menos se lograría esto si existe coagulación. Ellos proponen que el otro mecanismo adicional podría ser la nucleación micelar.

## **RECAPITULACION Y DISCUSION DE LAS TEORIAS DE NUCLEACION**

Cualquier tentativa por comprender cuantitativamente el fenómeno de nucleación de partículas comienza con la teoría de Smith y Ewart, basada en la teoría micelar de Harkins. La consideración fundamental de esta teoría es que los radicales generados por el iniciador en la fase acuosa se absorben en micelas a una tasa que es proporcional al área superficial de las micelas. Esta tasa de entrada se considera ya sea constante (límite superior) o decreciente en el tiempo (límite inferior) debido a la competencia con las partículas de polímero en la captura de radicales. La nucleación cesa cuando todo el tensoactivo se ha adsorbido sobre la superficie de las partículas. La expresión de Smith y Ewart para el cálculo del número de partículas es

$$N = k \left( \frac{\rho_i}{\mu} \right)^{(2/5)} (\alpha_s S)^{(3/5)}$$

donde  $k$  es 0.53 para el límite superior y 0.37 para el límite inferior, el significado del resto de las literales ya se explicó anteriormente. Las objeciones más importantes de esta teoría son (Hansen, 1992):

- a) Existe formación de partículas aún cuando no haya micelas presentes.
- b) El número de partículas estimadas es el doble que las encontradas experimentalmente.

- c) Monómeros más solubles en agua no se ajustan a la teoría.
- d) Es poco probable la entrada de radicales persulfato a las micelas y partículas debido a efectos de repulsión electrostática y al carácter hidrofílico de los primeros.

Es importante hacer notar que aún a pesar de las fallas que se le han encontrado, en la actualidad esta teoría continúa siendo tomada en cuenta para el desarrollo de modelos de polimerización en emulsión, e inclusive, como se verá posteriormente, aún no existe evidencia experimental contundente que refute (o confirme) el mecanismo de nucleación micelar en la polimerización en emulsión de monómeros con baja solubilidad en agua como el estireno.

La objeción (a) es considerada por Roe, quien desarrolla la expresión de Smith y Ewart para el número de partículas (ec.2.15), pero en base al mecanismo de nucleación homogénea, haciendo una copia exacta de los parámetros y ecuaciones de Smith y Ewart. Reemplaza la CMC por una concentración de estabilización crítica ("CSC"). Considera también que la tasa de incremento de volumen de las partículas es constante, etc. No es sorpresa que Roe haya obtenido la misma expresión de Smith y Ewart (Hansen, 1992), sin embargo él y otros investigadores (Lichti y colab., 1983, Feeney y colab., 1984) argumentan que esto no implica nucleación micelar.

En el presente trabajo se considera que no se puede tomar como un argumento, en favor del mecanismo de nucleación homogénea, el hecho de que Roe haya obtenido la misma expresión de Smith y Ewart en base a este mecanismo, ya que son cuestionables sus criterios para descartar la posibilidad de nucleación micelar y para el empleo de las ecuaciones de Smith y Ewart.

En base a que, de acuerdo a las leyes ordinarias de difusión, el flujo por unidad de área de una especie del seno de un fluido a la superficie de una esfera es inversamente proporcional al radio de ésta, Roe propone que el número de partículas formadas por nucleación micelar sería muy pequeño. Sin embargo, es cuestionable este argumento ya que si bien, el radio tan pequeño de las micelas es un factor adverso para la nucleación micelar, en contraparte el número y el área superficial total de las micelas es tan grande (en un sistema común de polimerización en emulsión), que compensa el mencionado efecto adverso.

Otro argumento de Roe en contra de la nucleación micelar es el hecho de que existe formación de partículas de polímero aún en ausencia de micelas. Cuando la concentración de tensoactivo es menor que CMC (no existen micelas) parece no haber otra opción más que la nucleación homogénea, sin embargo arriba de CMC, por lo expuesto en el párrafo de arriba, existe la posibilidad de que sí ocurra nucleación micelar.

También es de cuestionar el empleo que hizo Roe de algunas de las ecuaciones de Smith y Ewart, desarrolladas en base al mecanismo de nucleación micelar, para describir la nucleación homogénea. Específicamente se cuestiona la utilización de la ecuación (2.11). En el contexto del mecanismo micelar, en esta expresión el término  $(1 - A_p / (S a_\phi))$ , que es equivalente al término  $(A_m / A_T)$  de la ecuación (2.10), representa la probabilidad de que un radical entre en alguna micela y esta determinada por la relación área micelar/área superficial total. Ahora bien, al emplear Roe la ecuación (2.11) implícitamente esta considerando que la probabilidad de que ocurra nucleación homogénea depende de la relación de áreas antes mencionada y por lo tanto depende del número de micelas presentes, lo cual es contradictorio con esta teoría ya que de acuerdo con ésta, la presencia y concentración de micelas son de importancia trivial, cuya función es únicamente la de proveer el tensoactivo necesario para estabilizar las partículas formadas por nucleación homogénea, estabilización que depende de la efectividad de la capa de tensoactivo adsorbido en la superficie de las partículas para evitar aglomeración.

De acuerdo con los resultados experimentales de Roe, el número de partículas de polímero formadas, se incrementa al aumentar la solubilidad del monómero en el agua, por lo que su modelo de nucleación debería de involucrar de alguna forma la concentración de monómero disuelto en la fase acuosa, sin embargo, este comportamiento solo lo explica cualitativamente.

En suma, podemos decir que el modelo matemático de Smith y Ewart es inadecuado para representar, aún en forma aproximada, el mecanismo de nucleación homogénea propuesto por Roe, ya que aspectos fundamentales de tal mecanismo como adsorción de tensoactivo en las partículas, aglomeración de cadenas en crecimiento y concentración de monómero en la fase acuosa, no son tomados en cuenta por dicho modelo. Esta teoría tampoco hace una estimación del punto crítico.

Por lo tanto, cuantitativamente (en términos de modelamiento matemático) el trabajo de Roe no significó ningún avance, sin embargo, cualitativamente es importante ya que el mecanismo de nucleación homogénea que él propone ha servido de base para otras teorías (Lichti y colab., 1983). Actualmente es de aceptación general que abajo de CMC opera la nucleación homogénea aún cuando el modelo físico exacto y el tratamiento matemático han sido objeto de discusiones (Hansen, 1992). El mecanismo(s) de nucleación que opera arriba de CMC, continúa en debate (Hansen, 1992 y 1993; Dunn, 1993; Wang y colab., 1994; Tobita y colab., 1995).

Estudiar el mecanismo de formación de partículas abajo de CMC esta fuera del alcance de esta tesis, por lo que nos enfocaremos únicamente al caso en que la concentración de tensoactivo es mayor que CMC, es decir, en presencia de micelas.

Por otra parte, Hansen y Ugelstad proponen que los mecanismos de nucleación homogénea y micelar pueden competir y coexistir en el mismo sistema aún cuando uno de ellos domine (Hansen y Ugelstad (1982).

Probablemente el modelo matemático de Hansen y Ugelstad es el más riguroso en lo que respecta a la descripción de los procesos de entrada y salida de radicales, cuyas expresiones las obtienen basándose en las ecuaciones para difusión con y sin reacción química, y considerando para dicho proceso difusivo el efecto repulsivo de la doble capa eléctrica que envuelve a las partículas y micelas (en el modelo de Smith y Ewart se sobresimplifican estos aspectos además de que no se toma en cuenta la posibilidad de que los radicales que se desorben de las partículas de polímero (radicales monoméricos) pueden también dar lugar a la formación de partículas).

Sin embargo, Hansen y Ugelstad simplifican bastante el tratamiento matemático de las reacciones en fase acuosa, incluyendo la nucleación homogénea (arriba de CMC).

Los resultados experimentales de Hansen y Ugelstad en los que se observa que existe una dependencia entre la concentración de micelas y el número de partículas de polímero formadas, y que la presencia de semilla prácticamente no afecta la formación de partículas arriba de CMC, constituye una de los principales argumentos a favor de la teoría micelar, sin embargo Gilbert, Napper y colaboradores, argumentan que esto no puede tomarse como una evidencia definitiva del mecanismo micelar, ya que la dependencia entre el número de partículas y la concentración de tensoactivo puede predecirse también tomando como base el mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa (Lichti y colab., 1983; Feeney y colab., 1984).

El grupo de investigación australiano encabezado por Gilbert y Napper, han contribuido en la comprensión del mecanismo de nucleación aportando nuevos trabajos experimentales e ideas teóricas. Tradicionalmente la comparación entre teoría y experimentos con respecto a la nucleación de partículas se hace en base al número final de partículas y/o la tasa de polimerización. Gilbert, Napper y colaboradores proponen que otros parámetros ofrecen información adicional y más

sensible del mecanismo de nucleación. Tales parámetros son la distribución de tamaño de partícula (DTP), distribución de pesos moleculares (DPM) y los coeficientes de entrada y salida de radicales. Ellos midieron la evolución de la DTP, y de la observación de que estas distribuciones presentan un sesgo positivo, concluyeron que la tasa formación de partículas debe ser una función creciente (o al menos no decreciente) en el tiempo, y que esto solo puede ser explicado por el mecanismo de nucleación homogénea coagulativa. Además de la DTP, el grupo de Gilbert y Napper propone como evidencia del mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa a la distribución de pesos moleculares numeral de muestras de reacción tomadas a principio del intervalo II (Whang y colab., 1991). Dicha distribución muestra una región en la que la transferencia de cadena al monómero es la que controla el peso molecular y otra región de menor peso molecular en la que existe una desviación a este comportamiento. Ellos atribuyen esta desviación a la coagulación de partículas primarias sin embargo, no explican porque precisamente esta reacción de transferencia es la que determina el peso molecular y no la terminación bimolecular, en la región de altos pesos moleculares de la curva de distribución.

Si bien el grupo trabajo de Gilbert y Napper en determinado momento pudo también explicar las observaciones experimentales de Hansen y Ugelstad en términos del mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa, en artículos recientes (Morrison y colab., 1992; Casey y colab., 1993) realizan cálculos que demuestran que este último mecanismo no es el único que podría operar arriba de CMC. Gilbert, Napper y colaboradores, sugieren que el mecanismo adicional a la nucleación homogénea-coagulativa para la formación de partículas involucra de alguna forma a las micelas, sin embargo, no especifican como sería el mecanismo de nucleación de tal forma que la tasa de formación de partículas sea creciente en el tiempo y pueda entonces explicarse el porqué del sesgo positivo de la DTP.

Durante varias décadas ha existido debate en cuanto al mecanismo de nucleación que opera arriba de CMC, sin embargo, parece ser que los resultados tanto teóricos como experimentales de Gilbert, Napper y colaboradores, han respaldado todavía más la hipótesis de que domina la nucleación micelar sobre la nucleación homogénea para la polimerización en emulsión de estireno arriba de CMC, de tal forma que ahora el debate ya no es si las micelas influyen o no directamente en la formación de partículas, sino más bien ahora la discusión se centra en el papel que juegan dichas micelas en el proceso de nucleación y en que grado su presencia influye en dicho proceso, cuestión que se aborda en la presente tesis.

Trabajos recientes tienden no solo a confirmar la importancia de las micelas en el proceso de nucleación, sino que destacan la necesidad de hacer tratamientos más detallados de la entrada y salida de radicales en micelas y partículas, así como de las reacciones en fase acuosa y fase orgánica (Hansen, 1993; Morrison y colab., 1992 y 1994; Maxwell y colab., 1991 y 1992; Casey y colab., 1993 y 1994a), por lo que en la presente tesis se trata de integrar las principales aportaciones de estos trabajos en un modelo matemático basado en los trabajos de Smith y Ewart, y Hansen y Ugelstad. En los siguientes dos capítulos se exponen las consideraciones y el desarrollo matemático de dicho modelo.

### CONSIDERACIONES PARA EL DESARROLLO DEL MODELO

El análisis de las teorías y modelos de polimerización en emulsión presentados en el capítulo anterior, sugiere que, para la polimerización en emulsión de estireno existe competencia entre los procesos de entrada de radicales en micelas, entrada de radicales en partículas y reacciones de los radicales en fase acuosa (ver fig. 3.1), por lo que estos procesos constituyen en forma global el esquema a considerar para el desarrollo del modelo matemático (se desprecia la entrada de radicales en las gotas de monómero).

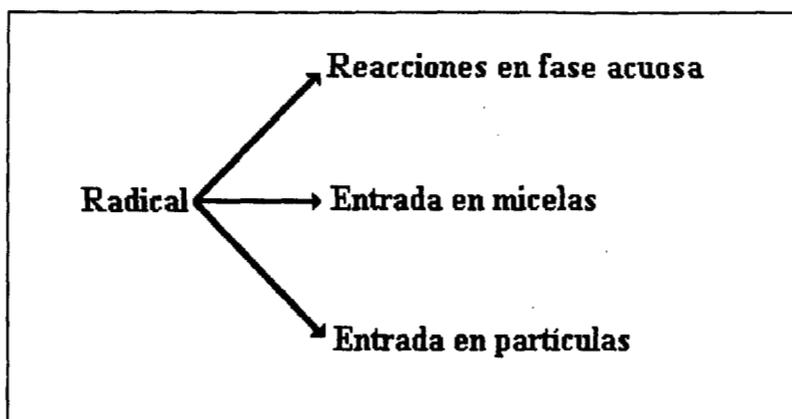


Figura 3.1 Diferentes eventos posibles que puede experimentar un radical en la fase acuosa (se desprecia la entrada de radicales en gotas de monómero).

Por otra parte puesto que los procesos planteados ocurren en forma paralela, lo que suceda en alguno de ellos necesariamente repercute de alguna forma en los otros dos, condición que se aprovecha para obtener información mecanística. Para este fin fue necesario desarrollar el modelo de tal forma que hubiera las menos restricciones posibles para así evitar que *a priori* se diera mayor peso a alguno de los procesos mencionados y que entonces los resultados de las simulaciones

tendieran a ser menos realistas, por lo que en el modelo que se propone se hace una combinación de los modelos de literatura de tal forma que se complementen y se cubran algunas deficiencias, aspecto que se trata a continuación.

## **DIFERENCIAS GLOBALES DEL MODELO PROPUESTO CON RESPECTO A LOS MODELOS DE LA LITERATURA**

Del estudio de los modelos de la literatura se observa que éstos poseen al menos una de las siguientes restricciones:

- 1) Algunas teorías y modelos desprecian la nucleación micelar (Roe, 1968; Fitch y Tsai, 1971; Feeney y colab., 1984), mientras que otros modelos consideran formación de partículas únicamente a partir de micelas (Smith y Ewart, 1948, Nomura y colab., 1993).
- 2) Los modelos que se encuentran en literatura (para polimerizaciones en emulsión arriba de CMC) utilizan ya sea la aproximación al estado estacionario para la concentración de radicales en fase acuosa (Min y Ray, 1978; Lin y Chiu, 1979; Maxwell y colab., 1991; Nomura y colab., 1993) o bien consideran que no hay acumulación de radicales en la fase acuosa (Smith y Ewart, 1948; Hansen y Ugelstad, 1979b).
- 3) Algunos modelos (Harada y colab., 1972; Nomura y colab., 1993) desprecian la reacción de terminación de radicales en fase acuosa

En el presente trabajo se asume que puede existir tanto nucleación homogénea como micelar, coincidiendo en este punto con Min y Ray, y Hansen y Ugelstad (Min y Ray, 1978; Hansen y Ugelstad, 1979b). En cuanto a la concentración de radicales en fase acuosa, su tratamiento matemático se realiza en forma semitransiente, es decir, dicha concentración no se considera constante, sino que se calcula su evolución aplicando la aproximación al estado estacionario a algunas de las ecuaciones de cambio que la definen; se considera como válida esta aproximación en intervalos de tiempo tan cortos como un paso de integración. El tratamiento temporal de la concentración de radicales en la fase acuosa fue efectuado también por Hansen y Ugelstad y por Arai y colaboradores, pero para modelar la polimerización en emulsión de estireno abajo de CMC, esto es, en ausencia de micelas y considerando coagulación de partículas (Hansen y Ugelstad, 1978 y 1979a; Arai y colab., 1979). En lo que respecta a la reacción de terminación en fase acuosa, el modelo que se propone sí la considera.

En suma, en el presente trabajo se evitan las restricciones mencionadas arriba, en contraste con los modelos de nucleación de la literatura, que incluyen, como ya se mencionó anteriormente, al menos una de esas restricciones.

Otro aspecto importante que contribuye también en la originalidad del presente trabajo es el cálculo del peso molecular instantáneo y de la distribución de pesos moleculares (DPM) acoplado al modelo de nucleación, ya que los modelos de DPM que se encuentran en la literatura solo son válidos en el intervalo II (Lichti y colab., 1980 y 1982; Giannetti y colab., 1988; Tobita y colab., 1995) o presentan limitaciones para su aplicación en el intervalo I, por ejemplo: Min y Ray modelan el peso molecular promedio (Min y Ray, 1978) pero con algunas restricciones fuertes en el modelo matemático que no permiten obtener una adecuada sensibilidad para el cálculo del peso molecular en el intervalo I (por ejemplo, emplean la aproximación a estado estacionario para la

concentración de radicales en fase acuosa). Lin y Chiu (Lin y Chiu, 1979), modelan la distribución de pesos moleculares pero consideran que la tasa de nucleación es constante, lo cual es también una restricción fuerte para aplicar su modelo al intervalo I y comienzo del intervalo II. El modelo de Storti, Morbidelli y colaboradores para el cálculo de la DPM instantánea tiene la limitación de no considerar terminación por transferencia de cadena (Storti y colab., 1992), mecanismo que parece ser el que controla el peso molecular durante la etapa de nucleación (Whang y colab., 1991; Dunn, 1993).

La finalidad de calcular la DPM, es la de inferir aspectos mecanísticos de la nucleación a partir de la información que genera este cálculo.

## CONSIDERACIONES

Representar matemáticamente todas las reacciones y procesos de transporte posibles conduciría a un modelo cuya complejidad no permitiría su implementación práctica (Casey y colab., 1994), por lo que es necesario hacer algunas consideraciones (obviamente excluyendo las restricciones antes mencionadas).

Tales consideraciones abarcan los siguientes aspectos:

Transporte de masa

Transporte de calor

Comportamiento fisico-químico de los radicales

Reactividad de los radicales

Reacciones en fase acuosa

A continuación, dentro del contexto de los diferentes aspectos de la lista anterior, se explican las consideraciones que se hacen para el desarrollo del modelo.

### Transporte de masa

Durante una polimerización en emulsión están presentes principalmente las siguientes especies: monómero, polímero, emulsificante, iniciador, radicales y agua (fase continua); y de estas especies las que experimentan transferencia de masa entre las fases del sistema son el monómero, el tensoactivo y los radicales (Hansen y Ugelstad, 1982), sin embargo, para el presente trabajo se aborda únicamente la cuestión de transporte de radicales, ya que para el transporte de monómero y de tensoactivo (iónico) es generalmente aceptado que son lo suficientemente rápidos (Flory, 1953; Odian, 1970; Liang, y colab., 1984; Nomura y colab., 1993).

- 1) *Se considera que el transporte de radicales de la fase acuosa a la superficie de las partículas y del interior de éstas a la fase acuosa (desorción), ocurre mediante el mecanismo difusivo. Se desprecian efectos convectivos.*

Debido al tamaño tan pequeño de las partículas de polímero, éstas se mueven junto con el fluido (agua) por lo que no existe velocidad relativa entre la superficie de las partículas y el fluido

(Nomura y Harada, 1981) de aquí que se desprecien los efectos convectivos para el transporte de radicales.

En el capítulo IV se deducen las ecuaciones para la entrada y salida de radicales mediante la aplicación de las ecuaciones de difusión.

### Transporte de calor

2) *Se considera que no existen problemas de transferencia de calor, es decir, la reacción se efectúa en forma isotérmica.*

Una de las bondades de la polimerización en emulsión con respecto a los otros tipos de polimerización es precisamente que los problemas de transferencia de calor son mínimos debido a que la fase continua es agua, por lo que el sistema tiene un alta capacidad para la remoción del calor de reacción, lo cual ya es algo bien establecido en los libros de texto de polímeros (O'dian, 1970).

### Comportamiento fisico-químico de los radicales

3) *Únicamente los radicales iniciador con grado de polimerización mayor o igual a dos pueden entrar en partículas y micelas*

Independientemente de su grado de polimerización, se consideran dos tipos de radicales: radicales iniciador y radicales monoméricos. La diferencia estriba (ver figuras 3.2-A y 3.2-B) en que los primeros son generados en la fase acuosa y poseen en uno de sus extremos el grupo polar  $\text{SO}_4^-$  (proveniente del iniciador), mientras que los segundos no poseen grupo polar ya que son generados por reacción de transferencia de cadena en el interior de las partículas.

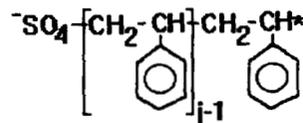


Fig.3.2-A

Radical iniciador de grado de polimerización  $j$  (iniciador: KPS; monómero: estireno)

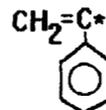


Fig.3.2-B

Radical monomérico estireno

El hecho de que los radicales iniciador posean un grupo iónico les confiere un comportamiento fisico-químico diferente con respecto a los radicales monoméricos, ya que los primeros al poseer carga experimentan repulsión electrostática al acercarse a las partículas y micelas que también se encuentran cargadas debido a la presencia del grupo iónico del tensoactivo adsorbido en sus superficies. En el caso de los segundos, al no poseer un grupo iónico en su molécula, no se presenta esta barrera energética (Hansen y Ugelstad, 1978).

Gilbert, Napper y colaboradores proponen que los radicales iniciador deben de poseer dos unidades repetitivas de monómero (para el caso de estireno) para que puedan ser capturadas por las partículas de polímero (Maxwell y colab., 1991). Para llegar a esta conclusión, estos investigadores realizaron el siguiente análisis.

Puede esperarse que el requerimiento mínimo necesario para que un radical iniciador se adsorba en una partícula, es que se le adicionen las suficientes moléculas de monómero de tal forma que la especie oligomérica resultante presente actividad superficial y sea menos probable su desorción. En este contexto, actividad superficial se refiere a la habilidad de las especies oligoméricas para adsorberse fuertemente sobre la superficie de las partículas.

Consideremos la termodinámica de adsorción de los radicales iniciador: la energía libre de adsorción a través de la constante de equilibrio  $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$ , da la relación de los coeficientes de adsorción y desorción. Mientras más favorezca el equilibrio a la adsorción sobre la desorción, será más probable la "entrada verdadera" de radicales a las partículas.

Tal adsorción puede, por ejemplo, considerarse análoga, en términos termodinámicos, a la adsorción en la interfase agua-fase orgánica en el proceso de micelización, por lo que información experimental de este proceso permite hacer una estimación aproximada de la energía libre hidrofóbica  $\Delta G^{hid}$  necesaria para que una especie oligomérica presente actividad superficial (entiéndase por  $\Delta G^{hid}$ , la contribución de la parte hidrofóbica de la molécula en la energía libre de adsorción de ésta).

La  $\Delta G^{hid}$  puede obtenerse determinando la longitud de cadena necesaria para que una especie del tipo  $C_nH_{2n+1}SO_4^-$  (n-alkil sulfato) presente actividad superficial. Este tipo de especies comienzan a mostrar actividad superficial a partir de  $n=6$ , ocurriendo micelización definitivamente a partir de  $n=8$ . Por medio de contribución de grupos puede calcularse la  $\Delta G^{hid}$  (Rosen, 1978), por lo que para  $n=6$  se tiene:

$$\Delta G_{C_6H_{13}}^{hid} = (5)(\Delta G^{hid})_{(-CH_2-)} + (\Delta G^{hid})_{(-CH_3)} \approx -(22 - 25) \text{ kJ / mol}$$

Un valor absoluto de  $\Delta G^{hid}$  de 23 kJ/mol puede adoptarse como el valor mínimo para que las especies consideradas presenten actividad superficial. Estos cálculos de tensoactivos n-alkílicos son válidos en un intervalo de 25-60°C.

Considerando que la  $\Delta G^{hid}$  de una unidad de estireno es 14 kJ/mol, si aplicamos el criterio anterior a los radicales oligoméricos, se obtiene que es necesario que se añadan mínimo dos moléculas de estireno al ion-radical  $SO_4^{*-}$  para que el oligómero presente actividad superficial, es decir el tamaño crítico de cadena para entrada de radicales  $z$  es igual a dos.

#### 4) El tamaño crítico de cadena para nucleación homogénea ( $jcr$ ) se considera igual a cinco

Una forma de estimar la longitud de cadena necesaria para que un radical se vuelva insoluble en agua (nucleación homogénea) es en base a la longitud de una cadena  $n$ -alkílica que corresponde a su temperatura Krafft (Maxwell y colab., 1991) (la temperatura a la cual la solubilidad de un tensoactivo iónico es igual a su CMC, se conoce como punto o temperatura Krafft (Rosen, 1978)). Para el caso de  $n$ -alkil sulfatos en agua a 50 °C, se ha encontrado experimentalmente que  $n \approx 17$ , de manera que  $\Delta G^{hid} \approx 55$  kJ/mol, por lo que se puede establecer como criterio que cuando  $|\Delta G^{hid}| > 55$  kJ/mol, se asegura la insolubilidad de las especies oligoméricas.

Para oligómeros de estireno la contribución de una unidad repetitiva en la  $\Delta G^{hid}$  es de 14 kJ/mol (valor absoluto) por lo que se espera que oligómeros con 4-5 unidades monoméricas sean insolubles en agua (Maxwell y colab., 1991).

Se han encontrado cadenas de este tamaño por medio de análisis en GPC de muestras de reacción tomadas en los primeros momentos del intervalo I (Goodall y colab., 1975), por lo que Hansen y Ugelstad emplean  $jcr=5$ , además de que este valor es el que les proporciona mejores ajustes a datos cinéticos y de número de partículas (Hansen, 1992).

5) *Se considera que los radicales producidos por transferencia de cadena en el interior de las partículas, solo pueden desorberse hacia la fase acuosa cuando poseen no más de una unidad repetitiva (radicales monoméricos), es decir, los dímeros, trímeros,...etc. no se desorben.*

La constante de distribución entre las fases partícula y acuosa  $a_j$ , de radicales de grado de polimerización  $j$ , depende fuertemente del valor de  $j$ , por lo que es de esperarse que  $a_1 \ll a_2, a_3, a_4, \dots$ , (Hansen y Ugelstad, 1979a; Casey y colab., 1994a), así como también la difusividad del radical disminuye bastante con la adición de unidades monoméricas (Casey y colab., 1994a), lo cual tiende a justificar la aproximación de que únicamente se desorben los radicales que poseen una unidad repetitiva (radicales monoméricos).

Las constantes de distribución para los radicales monoméricos y diméricos son respectivamente:

$$a = \frac{[M^*]_p}{[M^*]_w}$$

$$a_2 = \frac{[M_2^*]_p}{[M_2^*]_w}$$

donde  $[M^*]_p$  y  $[M_2^*]_p$  son la concentración de radicales monoméricos y diméricos en la fase partícula respectivamente y  $[M^*]_w$  y  $[M_2^*]_w$  son lo mismo pero en la fase acuosa. Suponiendo que la concentración de radicales monoméricos y diméricos es la misma en las partículas, la relación  $a_2/a$  es

$$\frac{a_2}{a} = \frac{[M^*]_w}{[M_2^*]_w}$$

Ahora bien, es razonable suponer que la constante de distribución de los radicales monoméricos  $a$ , es la misma que la del monómero, y que  $a_2$  es igual a la constante de distribución del hidrocarburo correspondiente (dímero) (Casey y colab., 1994); por lo tanto bajo estas suposiciones la relación  $a_2/a$  esta dada por la relación de concentraciones (solubilidades) en fase acuosa del dímero con respecto al monómero.

En base a datos de solubilidad de hidrocarburos en agua, Gilbert, Napper y colaboradores (Casey y colab., 1994a) proponen la siguiente expresión para estimar la concentración de saturación (solubilidad) del dímero  $[M_2]_{w,sat}$ , en función de la concentración de saturación del monómero  $[M]_{w,sat}$  (a 25 °C):

$$[M_2]_{w,sat} = \frac{PM_{mon}}{2} (10^{-2.4 \pm 0.3}) [M]_{w,sat}^2$$

La solubilidad del estireno en agua a 25 °C es aproximadamente  $3.5 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> por lo que aplicando la ecuación anterior  $[M_2]_{w,sat} = 2.5 \times 10^{-12}$  mol/cm<sup>3</sup>, y entonces  $a_2/a = 1.38 \times 10^6$ .

Por otra parte, estos investigadores (Casey y colab., 1994a), en base a relaciones experimentales del coeficiente de difusión para diferentes tamaños de cadena de oligómeros, encuentran que el coeficiente de difusión del dímero en agua es  $0.68 \pm 0.08$  veces el del monómero.

Empleando la ecuación (2.43), así como también los resultados de arriba para las constantes de partición y difusividades, y suponiendo que el coeficiente de difusión de los radicales diméricos en la fase partícula es el mismo que el de los monoméricos, la relación de constantes de desorción de radicales diméricos con respecto a los radicales monoméricos es

$$\frac{K_{d,dim}}{K_d} = 0.68 \frac{(aD_p + D_w)}{(1.38 \times 10^6 aD_p + 0.68 D_w)}$$

Para estireno  $a=1300$  y  $D_w=1.2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/seg (Nomura y colab., 1993);  $D_p=3 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg (Hansen y Ugelstad, 1979b). Sustituyendo valores  $K_{d,dim}/K_d=4.94 \times 10^{-7}$ , por lo que no es significativo el error que se introduce al considerar que únicamente se desorben los radicales monoméricos. Este valor de  $K_{d,dim}/K_d$  se obtuvo suponiendo que la concentración y difusividad del dímero en la fase orgánica son iguales a las del monómero, sin embargo, sus valores no deben ser muy diferentes en términos de orden de magnitud.

### Reactividad de los radicales

6) Se considera que la constante de propagación de los radicales iniciador de grado de polimerización uno  $K_{p1}$ , toma un valor intermedio entre  $K_{pi}$  (constante de propagación de  $SO_4^{*-}$ ) y  $K_p$  (constante de propagación del radical de cadena larga).

De acuerdo con Gilbert, Napper y colaboradores, existe evidencia experimental de que la reacción de propagación entre  $SO_4^{*-}$  y especies monoméricas en fase acuosa son muy rápidas. Para el caso de estireno, la constante de propagación  $K_{pi}$  de esta reacción es  $2 \times 10^{12}$  cm<sup>3</sup>/mol·seg (Maxwell y colab., 1991), mientras que su constante de propagación (a 50 °C) para un radical de cadena larga (radical polimérico)  $K_p$  es del orden de  $10^5$  cm<sup>3</sup>/mol·seg, por lo que es de esperarse que las constantes de propagación para radicales oligoméricos de grado de polimerización digamos de 1, 2, 3, 4, 5, es decir,  $K_{p1}$ ,  $K_{p2}$ ,  $K_{p3}$ ,  $K_{p4}$ ,  $K_{p5}$ , posean un valor intermedio entre  $K_{pi}$  y  $K_p$ , así como también es de esperarse que  $K_{p1} > K_{p2} > K_{p3} > K_{p4} > K_{p5}$  (Maxwell y colab., 1991).

Ellos atribuyen este comportamiento a efectos estéricos. Consideran que la presencia de un radical de cadena larga reduce la tasa a la cual un monómero puede lograr la orientación correcta respecto al macroradical para que puedan reaccionar, mientras que si el radical es pequeño no se presenta este efecto.

No existe en la literatura información acerca de la constante de propagación para cadenas tan pequeñas y el considerar todos los valores posibles de la constante de propagación conduciría a la introducción de más parámetros de ajuste, por lo que para el presente trabajo, como aproximación se considera que a partir del grado de polimerización dos, los radicales tienen la misma constante de propagación  $K_p$ , tomando como parámetro de ajuste a  $K_{p1}$ .

Esta aproximación repercute en la concentración de radicales iniciador en la fase acuosa, sin embargo su efecto no es significativo, ya que para este tipo de radicales (con grado de polimerización  $\geq 2$ ), su tasa de entrada en partículas y micelas es varios órdenes de magnitud mayor que su tasa de propagación en la fase acuosa.

7) *Se considera la misma constante de propagación  $K_{p1}$  para los radicales iniciador de grado de polimerización uno y para los radicales monoméricos.*

En base a los argumentos planteados en la consideración inmediata anterior, es también de esperarse que para los radicales monoméricos su constante de propagación  $K_{p1}$  hacia el dímero correspondiente, sea mayor que la constante de propagación  $K_p$  de un radical polimérico.

También es de esperarse que para grados de polimerización pequeños (por ejemplo 1, 2, 3) los radicales iniciador presenten una reactividad diferente a los radicales monoméricos debido a la presencia de  $SO_4^{*-}$  en la molécula de los primeros. Desafortunadamente tampoco existe en literatura el valor experimental de  $K_{p1}$  para los radicales monoméricos por lo que para evitar incluir otro parámetro de ajuste se considera el mismo valor de  $K_{p1}$  para ambos tipos de radicales.

8) *Se considera que es la misma constante de propagación, independientemente si el radical se encuentra en fase acuosa o en fase orgánica.*

De acuerdo con Gilbert, Napper y colaboradores, un solvente polar tiene un pequeño efecto pero significativo en la constante de propagación para estireno. Desafortunadamente el valor de  $K_p$  en agua para este monómero no se encuentra reportado en literatura por lo que en ausencia de información se puede considerar que  $K_p$  es la misma en agua y en solventes orgánicos (Maxwell y colab. 1991).

### Reacciones en fase acuosa

9) *Se considera que la concentración de iniciador es constante durante toda la reacción, es decir, en todo momento el valor de dicha concentración corresponde a su valor inicial.*

La ecuación química para la descomposición en fase acuosa del ión persulfato es



que es equivalente a:



donde  $I_2$  representa al iniciador, que para simplificar la escritura lo denotaremos simplemente por  $I$ , e  $I^*$  representa al radical. La ecuación cinética es entonces (empleando concentraciones molares):

$$\frac{dC_I}{dt} = -K_{desc}C_I$$

la cual se puede integrar fácilmente desde  $t=0$  hasta hasta un tiempo  $t$ , obteniéndose

$$\frac{C_I}{C_{I_0}} = e^{-(K_{desc})t} \quad (3.1)$$

Esta ecuación nos permite calcular la fracción mol de iniciador remanente, a un tiempo cualquiera  $t$  (ver figura 3.3).

Dependiendo de las condiciones de reacción, la duración del intervalo I normalmente no excede los 10 min para el caso de estireno (Hansen y Ugelstad, 1979b; Feeney y colab., 1987), por lo que de acuerdo a la figura 3.3 es razonable la aproximación que se está haciendo de considerar constante la concentración de iniciador en la etapa de nucleación.

Por otra parte El valor de  $K_{desc}$  puede verse afectado por el pH, el tensoactivo, el monómero, la presencia de iones y cualquier impureza del sistema por lo que para obtener buenos ajustes es necesario utilizar a  $K_{desc}$  como parámetro libre, cuyo valor a 50 °C puede variar entre  $8 \times 10^{-7}$  y  $2.6 \times 10^{-6}$  (Maxwell y colab., 1991), los cuales se tomaron como valores límites para realizar la gráfica de la figura 3.3.

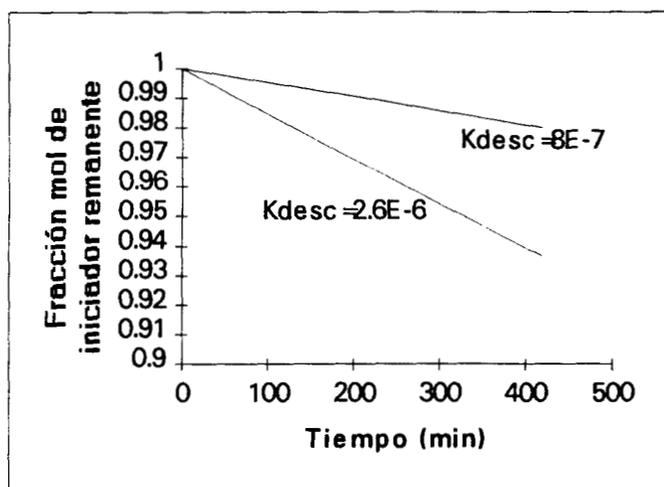


Figura 3.3 Disminución de la concentración inicial de persulfato potasio a 50 °C, en base a la ec.(3.1), para valores límites de  $K_{desc}$  (en  $\text{seg}^{-1}$ ), .

10) Se desprecia la reacción de propagación de los radicales monoméricos en fase acuosa.

La reacción de propagación de los radicales monoméricos en la fase acuosa repercute directamente en su concentración en esta fase, sin embargo, las tasas de captura de radicales monoméricos (de estireno) en micelas y partículas son típicamente de 3 a 5 ordenes de magnitud mayor que su tasa de propagación en fase acuosa, por lo que esta consideración prácticamente no tiene efecto en la concentración de radicales monoméricos en dicha fase.

Gilbert, Napper y colaboradores también hacen esta aproximación para su modelo de entrada de radicales en partículas (Casey y colab., 1994a).

### 11) Otras consideraciones

Como ya se mencionó en la introducción, el presente estudio está enfocado a la polimerización en emulsión de estireno empleando como tensoactivo SDS y como iniciador KPS, lo cual implica

consideraciones inherentes a las propiedades químicas y fisicoquímicas típicas de estas sustancias, por ejemplo, se desprecia la transferencia de cadena al polímero y al tensoactivo, así como también la terminación por dismutación.

Por otra parte, el presente modelo solo es aplicable al sistema estireno-SDS-KPS (arriba de CMC) en el que no existe coagulación de partículas de látex. Dicho modelo podría aplicarse a sistemas en los que el monómero tenga una solubilidad en agua parecida al estireno, excluyendo el empleo tanto de tensoactivos como de iniciadores no iónicos.

Como se mencionó al principio de este capítulo, se desprecia la entrada de radicales en gotas de monómero, ya que la probabilidad de que ocurra este evento es poco probable con respecto a la captura de radicales en partículas y micelas (González, 1994).

Existen otras consideraciones particulares que se mencionarán durante el desarrollo matemático del modelo (capítulo IV).

## ESQUEMA CINETICO

En base a estas consideraciones se puede plantear el esquema de reacción de la figura 3.4, el cual se explica a continuación.

El iniciador, que se encuentra disuelto en la fase acuosa y cuya concentración se mantiene prácticamente sin cambio (consideración 9), se descompone térmicamente para generar radicales  $I^*$ , los cuales se propagan con el monómero  $M$  disuelto en dicha fase para formar radicales iniciador  $IM_j^*$  de grado de polimerización  $j$ . Cuando el radical en crecimiento llega a tener cinco unidades monoméricas ya no es soluble en el medio acuoso y precipita para formar una partícula de polímero por nucleación homogénea ( $j=j_{cr}=5$ , consideración 4). En competencia con este proceso de propagación, los radicales iniciador pueden experimentar terminación en fase acuosa o bien, difundirse (consideración 1) y entrar en micelas o en partículas preexistentes, cuando poseen dos o más unidades monoméricas ( $z=2$ , consideración 3).

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

La entrada de radicales iniciador en micelas conduce a la formación de partículas de polímero (nucleación micelar) y su entrada en partículas preexistentes provoca un aumento en el número  $n$  de radicales que se encuentran en el interior de dichas partículas, conduciendo esto en ambos casos a reacciones intrapartícula.

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

Las reacciones intrapartícula de los radicales iniciador, involucran la propagación de éste con el monómero que se encuentra hinchando al polímero, cesando su crecimiento por reacción de terminación con otro radical o por reacción de transferencia de cadena con monómero. El radical monomérico producto de esta última reacción, puede desorberse hacia la fase acuosa con la posibilidad de que en el proceso de difusión hacia la superficie de las partículas (ver consideración 1) dichos radicales pueden aniquilarse con otro radical o propagarse para formar una cadena polimérica que ya no es capaz de experimentar desorción (consideración 5).

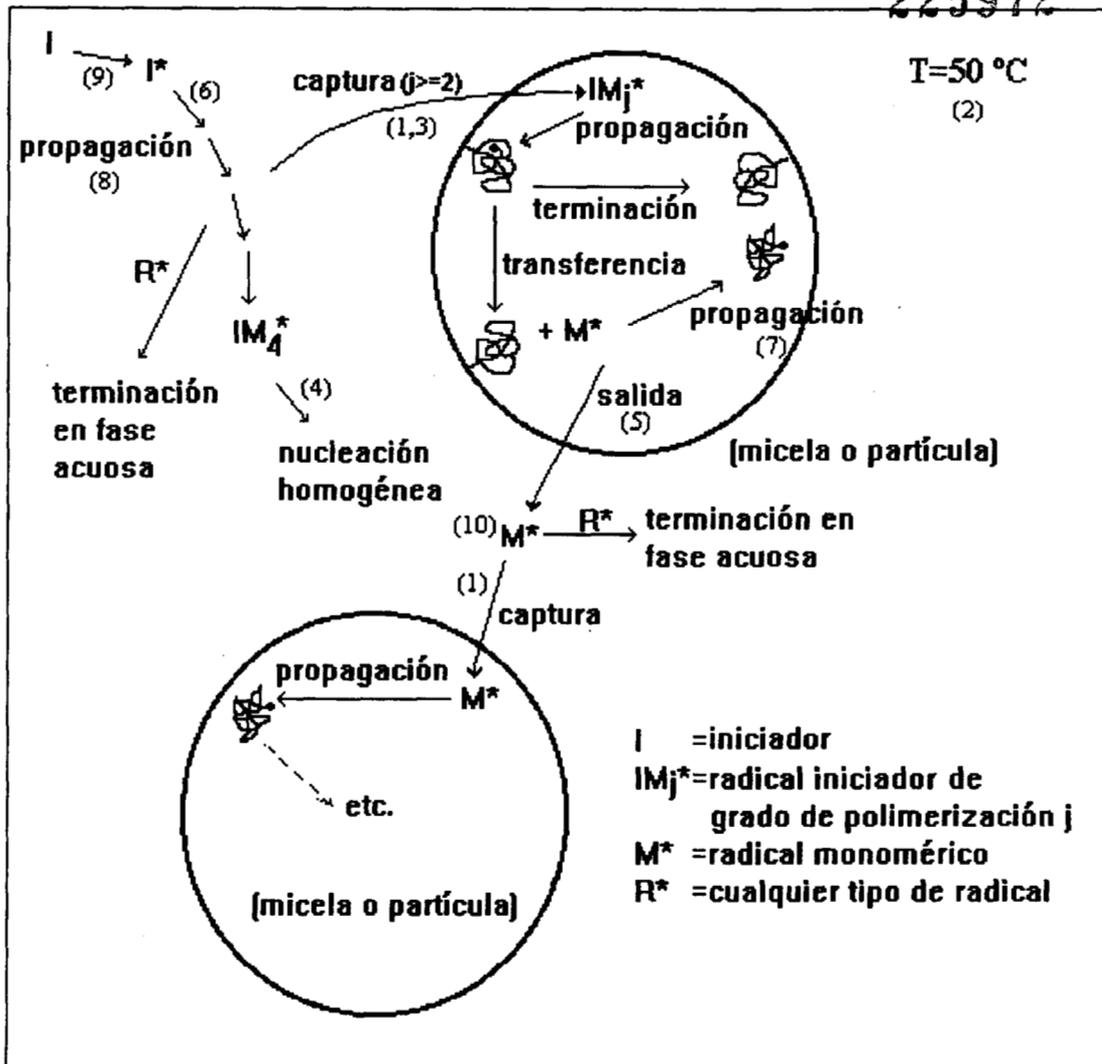


Figura 3.4. Esquema de reacción para la polimerización en emulsión de estireno (no se considera coagulación de partículas de látex). El número entre paréntesis se refiere a la consideración que corresponde a dicho número (ver texto).

Los radicales monoméricos que logran desorberse hacia la fase acuosa tienen tres posibilidades: sufrir reacción de terminación con cualquier otro radical  $R^*$ , entrar en partículas de polímero, o entrar en micelas. Estos dos últimos eventos conducen también a las reacciones intrapartícula antes mencionadas. Se desprecia la propagación de radicales monoméricos en la fase acuosa (consideración 10).

Todo el proceso de polimerización se efectúa en forma isotérmica (consideración 2) y se considera que las partículas de látex son coloidalmente estables (no coagulan).

## IV

### DESARROLLO MATEMATICO DEL MODELO

De la figura 3.4, se obtienen las reacciones elementales y sus correspondientes expresiones cinéticas que se muestran en la tabla 4.1, las cuales constituyen la base para el desarrollo de las ecuaciones de variación de las concentraciones de las diferentes especies químicas involucradas en el proceso de polimerización en emulsión de estireno arriba de CMC.

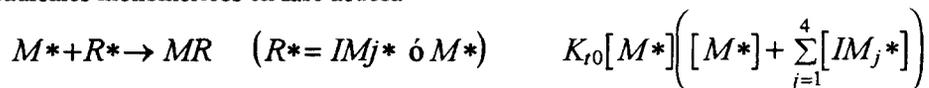
Tabla 4.1. Reacciones elementales y expresiones cinéticas

Reacción	Expresión cinética
(1) Propagación de radicales en fase acuosa (g.d.p.=grado de polimerización)	
(i) Generación de radicales iniciador de g.d.p.=1 $I \rightarrow 2I^*$ $2I^* + 2M \rightarrow 2IM_1^*$	$2fK_{desc}[I]_0$
(ii) Generación de radicales iniciador de g.d.p.=2 $IM_1^* + M \rightarrow IM_2^*$	
(iii) Generación de radicales iniciador de g.d.p.=3 $IM_2^* + M \rightarrow IM_3^*$	$K_p C_{Mw} [IM_2^*]$
(iv) Generación de radicales iniciador de g.d.p.=4 $IM_3^* + M \rightarrow IM_4^*$	$K_p C_{Mw} [IM_3^*]$
(v) Generación de partículas de polímero por nucleación homogénea $IM_4^* + M \rightarrow N_1$	$K_p C_{Mw} [IM_4^*]$
(2) Terminación de radicales en fase acuosa	
(i) Terminación de radicales iniciador en fase acuosa $IM_j^* + R^* \rightarrow IM_j R \quad (R^* = IM_j^* \text{ ó } M^*)$	$K_{t0} [IM_j^*] \left( [IM_j^*] + \sum_{j=1}^4 [IM_j^*] \right)$

(continúa en la siguiente página...)

(...continúa de la página anterior)

(ii) Terminación de radicales monoméricos en fase acuosa



(3) Generación de partículas de polímero por nucleación micelar

(i) Por entrada de radicales iniciador en micelas



(ii) Por entrada de radicales monoméricos en micelas



(4) Incremento en el número de radicales  $n$ , contenidos en partículas de polímero

(i) Por entrada de radicales iniciador en partículas de polímero



(ii) Por entrada de radicales monoméricos en partículas de polímero

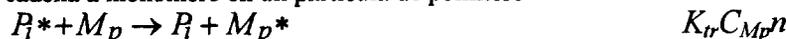


(5) Propagación de radicales en el interior de una partícula



(6) Desorción de radicales de una partícula de polímero hacia la fase acuosa

(i) Transferencia de cadena a monómero en un partícula de polímero



(ii) Desorción de radicales monoméricos hacia la fase acuosa



(7) Terminación de radicales en el interior de una partícula



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

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

## ECUACIONES DE CAMBIO PARA LA CONCENTRACION DE RADICALES EN FASE ACUOSA

Para el caso de los radicales iniciador de grado de polimerización (g.d.p.)  $j$ , su generación es por propagación de radicales del mismo tipo pero de g.d.p. =  $j-1$  (reacciones 1-ii a 1-iv, de la tabla 4.1), excepto para los radicales iniciador de g.d.p. = 1 cuya generación es producto de la descomposición

del iniciador y posterior adición de una unidad monomérica al radical que se obtiene de dicha descomposición (reacción 1-i).

La desaparición de radicales iniciador sucede por adición de otra unidad monomérica (propagación; reacciones 1-ii a 1-v), por terminación con cualquier otro tipo de radical (reacción 2-i), por entrada en micelas ((pseudo)reacción 3-i) y por entrada en partículas ((pseudo)reacción 4-i). Estos dos últimos eventos son excluyentes para los radicales iniciador de g.d.p.=1, ya que de acuerdo a la consideración (3), estos radicales no se adsorben. En base a esto se proponen las siguientes ecuaciones de cambio para la concentración de radicales iniciador en fase acuosa:

$$\frac{d[IM_1^*]}{dt} = 2fK_{desc}[I]_0 - [IM_1^*](K_{p1}C_{Mw} + K_{tw}[R^*]) \quad (4.1)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[IM_2^*]}{dt} &= K_{p1}C_{Mw}[IM_1^*] - [IM_2^*](K_pC_{Mw} + K_{tw}[R^*] + K_{ami}[m] + K_{api}[N]) \\ \frac{d[IM_3^*]}{dt} &= K_pC_{Mw}[IM_2^*] - [IM_3^*](K_pC_{Mw} + K_{tw}[R^*] + K_{ami}[m] + K_{api}[N]) \\ \frac{d[IM_4^*]}{dt} &= K_pC_{Mw}[IM_3^*] - [IM_4^*](K_pC_{Mw} + K_{tw}[R^*] + K_{ami}[m] + K_{api}[N]) \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

donde  $[IM_1^*]$ ,  $[IM_2^*]$ ,  $[IM_3^*]$  y  $[IM_4^*]$  son la concentración en fase acuosa (moléculas/cm<sup>3</sup>) de los radicales iniciador de grado de polimerización 1, 2, 3 y 4 respectivamente.  $C_{Mw}$  es la concentración (solubilidad, en moles/cm<sup>3</sup>) del monómero en agua y  $[R^*]$  la concentración total de radicales en la fase acuosa.  $K_p$  y  $K_{p1}$  son las constantes de propagación de radicales de cadena larga (g.d.p. ≥ 2) y radicales iniciador de g.d.p.=1 (ver consideraciones 6 y 8).  $K_{tw}$  es la constante de terminación en fase acuosa (en unidades moleculares), la cuál se considera igual a la constante de terminación en la fase partícula pero sin la corrección por el efecto gel.  $K_{ami}$  y  $K_{api}$  son las constantes de entrada de radicales iniciador en micelas y partículas respectivamente (posteriormente se deducen las expresiones para evaluar estos parámetros).  $[N]$  y  $[m]$  son el número de partículas y micelas por cm<sup>3</sup> de agua respectivamente,  $f$  y  $K_{desc}$  son la eficiencia y constante de descomposición del iniciador respectivamente (el producto de ambos constituye un parámetros de ajuste; consideración 10).  $[I]_0$  es la concentración de iniciador (moléculas/cm<sup>3</sup> de agua), la cual en todo momento es igual a su concentración inicial (consideración 9).

Para el caso de los radicales monoméricos, su generación es por desorción hacia la fase acuosa de los radicales producidos por transferencia de cadena al monómero en el interior de las partículas y su desaparición es por terminación con cualquier otro tipo de radical y por entrada en micelas y partículas. Se desprecia la propagación de radicales monoméricos en fase acuosa (consideración 10). En base a esto, la ecuación de cambio para la concentración de radicales monoméricos en dicha fase es:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = K_d \bar{n}[N] - [M^*](K_{tw}[R^*] + K_{ams}[m] + K_{aps}[N]) \quad (4.3)$$

donde  $[M^*]$  es la concentración de radicales monoméricos en la fase acuosa,  $K_{ams}$  y  $K_{aps}$  son las constantes de entrada de radicales en micelas y partículas respectivamente.

La concentración total de radicales en la fase acuosa es la suma de la concentración de radicales monoméricos más la sumatoria de las concentraciones de los radicales iniciador de todos los grados de polimerización:

$$[R^*] = [M^*] + \sum_{j=1}^4 [IM_j^*] \quad (4.4)$$

De simulaciones preliminares, se observó que el sistema de ecuaciones diferenciales es muy rígido, por lo que para afrontar este problema se empleó la aproximación al estado estacionario a las ecuaciones (4.2), para obtener  $[IM_2^*]$ ,  $[IM_3^*]$  y  $[IM_4^*]$  respectivamente. Esta aproximación se realizó con fundamento en que  $[IM_1^*] \gg [IM_2^*] \gg [IM_3^*] \gg [IM_4^*]$  (de acuerdo a dichas simulaciones preliminares existe una diferencia de doce órdenes de magnitud entre  $[IM_1^*]$  y  $[IM_4^*]$ ). Las ecuaciones (4.2) en estado estacionario quedan como:

$$\left. \begin{aligned} [IM_2^*] &= \frac{K_{p1}C_{Mw}[IM_1^*]}{(K_pC_{Mw} + K_{tw}[R^*] + K_{ami}[m] + K_{api}[N])} \\ [IM_3^*] &= \frac{K_pC_{Mw}[IM_2^*]}{(K_pC_{Mw} + K_{tw}[R^*] + K_{ami}[m] + K_{api}[N])} \\ [IM_4^*] &= \frac{K_pC_{Mw}[IM_3^*]}{(K_pC_{Mw} + K_{tw}[R^*] + K_{ami}[m] + K_{api}[N])} \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

El tratamiento en forma semi-transiente de la concentración de radicales en la fase acuosa constituye una diferencia muy importante con respecto a los modelos de la literatura, ya que nos permite calcular de una manera más sensible las tasas de entrada de radicales por micela ( $\rho_m/[m]$ ) y partículas ( $\rho_p/[N]$ ) en función del tiempo. Dichos modelos de la literatura (para polimerizaciones en emulsión arriba de CMC) evalúan estos parámetros utilizando la aproximación al estado estacionario a todas las ecuaciones de variación de concentración de radicales en fase acuosa (Min y Ray, 1978; Lin y Chiu, 1979; Maxwell y colab., 1991; Nomura y colab., 1993) o bien no consideran acumulación de radicales en dicha fase (Smith y Ewart, 1948; Hansen y Ugelstad, 1979b). Las consecuencias de dicha diferencia se discuten en el capítulo VI.

( $\rho_p/[N]$ ) se obtiene si sumamos todos los términos de las ecuaciones (4.1) a (4.3) que se refieren a la entrada de radicales en partículas (ver (pseudo)reacciones 4-i y 4ii, de la tabla 4.1):

$$\rho_p = K_{aps}[N][M^*] + K_{api}[N] \left( \sum_{j=2}^{j=4} [IM_j^*] \right) \quad (4.6)$$

de donde

$$\left( \frac{\rho_p}{[N]} \right) = K_{aps}[M^*] + K_{api} \left( \sum_{j=2}^{j=4} [IM_j^*] \right) \quad (4.7)$$

$\rho_p$  es la tasa de entrada de radicales global y por partícula respectivamente. De manera análoga se obtiene la tasa de entrada de radicales por micela ( $\rho_m/[m]$ ). Entonces, mientras existan micelas:

$$\left(\frac{\rho_m}{[m]}\right) = K_{ams}[M^*] + K_{ami}\left(\sum_{j=2}^{j=4}[IM_j^*]\right) \quad (4.8)$$

(ver reacciones 3-i y 3-ii, de la tabla 4.1). Nótese que las ecuaciones (4.7) y (4.8) involucran únicamente los radicales con capacidad de transferirse de la fase acuosa a la fase orgánica.

## ECUACION DE LA TASA DE NUCLEACION

Se considera que existe competencia entre la nucleación micelar y la homogénea, por lo que la expresión de la tasa de nucleación que se propone comprende ambos mecanismos:

$$\frac{d[N]}{dt} = K_{ams}[m][M^*] + K_{ami}[m]\left(\sum_{j=2}^4 [IM_j^*]\right) + K_p C_{Mw}[IM_4^*] \quad (4.9a)$$

equivalente a (sustituyendo la ecuación (4.8)):

$$\frac{d[N]}{dt} = \left(\frac{\rho_m}{[m]}\right)[m] + K_p C_{Mw}[IM_4^*] \quad (4.9b)$$

Los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación (4.9a) se refieren a la nucleación micelar, el primero de ellos por entrada de radicales monoméricos en micelas y el segundo por entrada de radicales iniciador. El tercer término se refiere a la nucleación homogénea, es decir, formación de partículas de polímero por propagación de radicales iniciador de tamaño  $jcr-1$  ( $jcr=5$ ; consideración 5). No se incluye el término de nucleación homogénea a partir de radicales monoméricos debido a que se desprecia la propagación de estos en la fase acuosa (consideración 10).

## ECUACIONES PARA EL CALCULO DEL NUMERO PROMEDIO DE RADICALES POR PARTICULA

Para el cálculo del número promedio de radicales por partícula  $\bar{n}$ , se emplean las ecuaciones que para este fin proponen Smith y Ewart (ecuaciones 2.18, 2.19, 2.24), pero modificando la ecuación de recurrencia para  $n=1$ , de tal forma que se incluye la contribución de la tasa de nucleación. En este modelo se considera que el número máximo de radicales por partícula es cinco, debido a que esta condición es suficiente para representar el caso en que el número promedio de radicales por partícula es menor que la unidad (Min y Ray, 1978; Nomura y colab., 1993). Tomando en cuenta estas consideraciones, a continuación se desarrolla la ecuación de recurrencia de Smith y Ewart (ecuación 2.24) para  $n=1, 2, 3, 4$  y  $5$ , en la que se ha sustituido  $K_a a_p/v$  por  $K_a$ .

$$\frac{d[N_1]}{dt} = \left(\frac{\rho_m}{[m]}\right)[m] + K_p[M]_w[IM_4^*] + \left(\frac{\rho_p}{[N]}\right)N_0 + K_d(2)N_2 + K_t\left(\frac{6}{v}\right)[N_3] - [N_1]\left(\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right) + K_d\right) \quad (4.10)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = \left(\frac{\rho_p}{[N]}\right)[N_1] + K_d(3)[N_3] + K_t\left(\frac{12}{v}\right)[N_4] - [N_2]\left(\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right) + K_d(2) + K_t\left(\frac{2}{v}\right)\right) \quad (4.11)$$

$$\frac{d[N_3]}{dt} = \left(\frac{\rho_p}{[N]}\right)[N_2] + K_d(4)[N_4] + K_t\left(\frac{20}{v}\right)[N_5] - [N_3]\left(\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right) + K_d(3) + K_t\left(\frac{6}{v}\right)\right) \quad (4.12)$$

$$\frac{d[N_4]}{dt} = \left(\frac{\rho_p}{[N]}\right)[N_3] + K_d(5)[N_5] - [N_4]\left(\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right) + K_d(4) + K_t\left(\frac{12}{v}\right)\right) \quad (4.13)$$

$$\frac{d[N_5]}{dt} = \left(\frac{\rho_p}{[N]}\right)[N_4] - [N_5]\left(K_d(5) + K_t\left(\frac{20}{v}\right)\right) \quad (4.14)$$

A partir de la ecuación (2.19)  $[N_0]$  es:

$$[N_0] = [N] - ([N_1] + [N_2] + [N_3] + [N_4] + [N_5]) \quad (4.15)$$

De la ecuación (2.18), el número promedio de radicales por partícula  $\bar{n}$  es

$$\bar{n} = \frac{[N_1] + 2[N_2] + 3[N_3] + 4[N_4] + 5[N_5]}{[N]} \quad (4.16)$$

Se mejora considerablemente el tiempo de cómputo y sin error significativo cuando  $[N_4]$  y  $[N_5]$  se calculan a partir de las ecuaciones (4.13) y (4.14) en estado estacionario, es decir,

$$[N_4] = \frac{\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right)[N_3] + K_d(5)[N_5]}{\left(\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right) + K_d(4) + K_t\left(\frac{12}{v}\right)\right)} \quad (4.17)$$

$$[N_5] = \frac{\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right)[N_4]}{\left(K_d(5) + K_t\left(\frac{20}{v}\right)\right)} \quad (4.18)$$

Sustituyendo la ecuación (4.18) en la (4.17) y resolviendo para  $[N_4]$ :

$$[N_4] = \frac{\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right) [N_3] \left(K_d(5) + K_t\left(\frac{20}{v}\right)\right)}{\left(\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right) + K_d(4) + K_t\left(\frac{12}{v}\right)\right) \left(K_d(5) + K_t\left(\frac{20}{v}\right)\right) - K_d(5) \left(\frac{\rho_p}{[N]}\right)} \quad (4.19)$$

En lugar de utilizar estas ecuaciones para  $[N_4]$  y  $[N_5]$  en estado estacionario simplemente se podría haber desarrollado la ecuación de recurrencia de Smith y Ewart para  $n=1, 2$  y  $3$ , sin embargo se decidió emplear las primeras debido a que se tiene planeado a futuro aplicar este modelo al intervalo III donde  $[N_4]$  y  $[N_5]$  pueden tomar mayor importancia.

### ECUACION DE VARIACION DEL VOLUMEN DE PARTICULAS

Considerando que todas las partículas de polímero tienen el mismo tamaño, el volumen total  $[V]$  de éstas (referido por  $\text{cm}^3$  de agua) es el producto del volumen de una partícula  $v$  por la concentración de partículas  $[N]$ , es decir,

$$[V] = v[N]$$

y entonces la variación en el tiempo del volumen total de partículas es

$$\frac{d[V]}{dt} = [N] \frac{dv}{dt} + v \frac{d[N]}{dt} \quad (4.20)$$

en donde  $d[N]/dt$  es la tasa de nucleación (ecuaciones (4.9)) y por lo tanto en el segundo término del lado derecho de la ecuación (4.20)  $v$  corresponde al volumen de una partícula nueva, la cual en el presente trabajo se considera igual al volumen de una micela  $v_m$ , ya sea que dicha partícula se haya formado por nucleación micelar o por homogénea.  $dv/dt$  es la tasa de incremento de volumen de una partícula, que se evalúa de la siguiente forma:

$$\frac{dv}{dt} = \left(\frac{dv}{dP_{pol}}\right) \left(\frac{dP_{pol}}{dt}\right) = \left(\frac{dP_{pol}}{dt}\right) \left(\frac{dv}{dP_{pol}}\right) \quad (4.21)$$

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

$$\frac{dP_{pol}}{dt} = -\frac{dP_{mon}}{dt} = K_p C_{Mp} \left(\frac{\bar{n} P M_{mon}}{N_A}\right) \quad (4.22)$$

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

$$C_{Mp} = \frac{\text{moles de monómero}}{\text{volumen de partícula}} = \frac{v_{mon}d_{mon}}{vPM_{mon}} = \frac{\phi_{mon}d_{mon}}{PM_{mon}}$$

$$C_{Mp} = \frac{(1-\phi_{pol})d_{mon}}{PM_{mon}} \quad (4.23)$$

donde  $\phi_{mon}$  es la fracción volumen de monómero ( $\phi_{mon}=1-\phi_{pol}$ ) y  $d_{mon}$  la densidad del monómero. Insertando (4.23) en (4.22):

$$\frac{dP_{pol}}{dt} = K_p(1-\phi_{pol})d_{mon}\left(\frac{\bar{n}}{N_A}\right) \quad (4.24)$$

En la ecuación (4.21),  $dv/dP_{pol}$  representa el cambio en el volumen de una partícula asociado a la producción de polímero en el interior de ésta y a la absorción de monómero.

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

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

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

$$\frac{dv}{dP_{pol}} = \frac{1}{d_{pol}\phi_{pol}} \quad (4.25)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.24) y (4.25) en (4.21)

$$\frac{dv}{dt} = \frac{K_p(1-\phi_{pol})}{\phi_{pol}} \left(\frac{\bar{n}}{N_A}\right) \frac{d_{mon}}{d_{pol}} \quad (4.26)$$

Sustituyendo (4.26) en (4.20)

$$\frac{d[V]}{dt} = \frac{K_p(1-\phi_{pol})}{\phi_{pol}} \left(\frac{\bar{n}}{N_A}\right) \frac{[N]d_{mon}}{d_{pol}} + v_m \frac{d[N]}{dt} \quad (4.27)$$

Esta expresión es la que emplean Hansen y Ugelstad en su modelo (Hansen y Ugelstad, 1979b). Para evaluar numéricamente la ecuación (4.27), en el presente trabajo se emplean los siguientes valores de las constantes implicadas en esta ecuación:  $K_p = 214,500 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{seg}$  (a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Brandrup e Immergut, 1989), Los valores de  $d_{mon}$  y  $d_{pol}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  son  $0.8678$  y  $1.0427 \text{ gr}/\text{cm}^3$  respectivamente (Patnode y Sheiber, 1939); por geometría se calcula el volumen de las micelas  $v_m$  considerando que son esféricas y que su radio es  $2 \times 10^{-7} \text{ cm}$  ( $2 \text{ nm}$ ) para SDS (Hansen y Ugelstad, 1979b); para estireno  $PM_{mon} = 104 \text{ gr}/\text{mol}$ . El número promedio de radicales por partícula  $\bar{n}$  se obtiene de la ecuación (4.16) y el cálculo de  $\phi_{pol}$  posteriormente se explica.

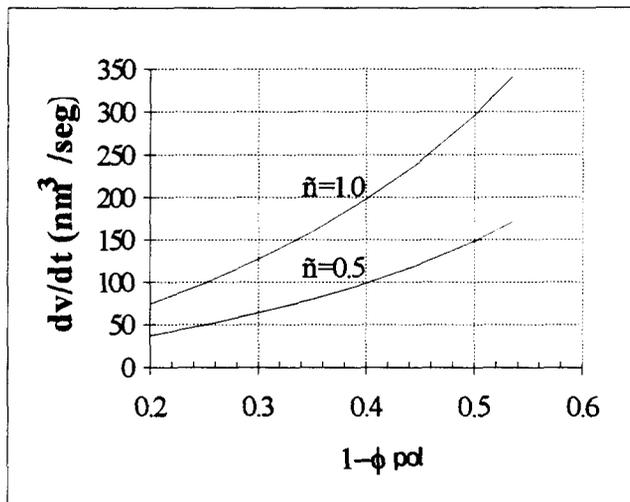


Figura 4.1. Efecto de la fracción volumen de polímero  $\phi_{pol}$  en la tasa de crecimiento de una partícula (ec.4.26), para valores límite de  $\bar{n}$  y  $\phi_{pol}$  en la etapa de nucleación (la fracción volumen de monómero  $\phi_{mon}$  es igual a  $1 - \phi_{pol}$ ).

En la gráfica de la figura 4.1, se muestra el efecto de la fracción volumen de polímero en la tasa de crecimiento de una partícula, calculada con la ecuación (4.26) para valores límite de  $\bar{n}$  y  $\phi_{pol}$ . De acuerdo con Hansen y Ugelstad, durante la etapa de nucleación de la polimerización en emulsión de estireno,  $\bar{n}$  toma valores desde 1 al comienzo de la reacción hasta aproximadamente 0.5 al final del intervalo I (ver figura 2.3). Las cotas para  $\phi_{pol}$  se obtienen de la figura 4.2, que corresponden a los valores límites del radio de partícula en la etapa de nucleación. De la figura 4.1 se concluye que no es válido considerar que la tasa de crecimiento de una partícula es constante durante el intervalo I (como lo hacen Smith y Ewart), al mismo tiempo que resalta la importancia del cálculo de  $\bar{n}$  y  $\phi_{pol}$ , de acuerdo al progreso de la reacción.

## EVALUACION DE PARAMETROS

### Constante de terminación en fase partícula

225972

En las polimerizaciones en masa de monómeros vinílicos a temperaturas ordinarias de polimerización (50-100 °C), las reacciones de terminación involucrando macrorradicales llegan a ser reacciones controladas por difusión y la constante de la tasa de terminación disminuye en tres y en algunos casos en cuatro órdenes de magnitud en el intervalo de conversión de 0 a 100%. (Friis y Hamielec, 1976).

Este decremento en la constante de terminación, conocido como "efecto gel", causa un aumento significativo en la tasa de polimerización y así como también incrementa la distribución de pesos moleculares hacia pesos moleculares más elevados (Friis y Hamielec, 1976).

En polimerización en emulsión, una partícula de polímero puede ser considerada como un sitio en el que ocurre una polimerización en masa con iniciación intermitente. El decremento en la tasa de terminación observado en polimerización en masa, puede entonces ocurrir también en una partícula de polímero por lo que este efecto debe de tomarse en cuenta en modelos de simulación de polimerización en emulsión (Friis y Hamielec, 1976).

En el presente trabajo se emplea la ecuación semi-empírica de Friis y Hamielec para el cálculo de la constante de terminación, que toma en cuenta el efecto gel (para la polimerización de estireno). Dicha ecuación es la siguiente (válida en el intervalo de temperatura de 50 a 200 °C):

$$K_t = K_{t0} \left\{ \exp \left[ -(\beta_1 w + \beta_2 w^2 + \beta_3 w^3) \right] \right\}^2 \quad (4.28)$$

$$\beta_1 = 2.57 - 5.05(10^{-3})(T^\circ K)$$

$$\beta_2 = 9.56 - 1.76(10^{-2})(T^\circ K)$$

$$\beta_3 = -3.03 + 7.85(10^{-3})(T^\circ K)$$

$w$  es la fracción peso de polímero en la partícula y  $K_{t0}$  es la constante de terminación sin corrección por efecto gel, es decir, cuando  $w \rightarrow 0$ , cuyo valor a 50 °C se toma como  $K_{t0} = (2.6 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{seg})/N_A$  (Brandrup e Immergut, 1989) Es conveniente expresar la fracción peso de polímero en función de la fracción volumen de polímero  $\phi_p$ . A continuación se deduce esta relación:

$$w = \frac{\text{gr. de polímero}}{\text{gr. totales}} = \frac{\text{gr. de polímero}}{\text{gr. de polímero} + \text{gr. de monómero}} = \frac{1}{1 + \frac{\text{gr. de monómero}}{\text{gr. de polímero}}} = \frac{1}{1 + \frac{\nu(\phi_{mon})d_{mon}}{\nu\phi_{pol}d_{pol}}}$$

$$w = \frac{1}{1 + \frac{(1 - \phi_{pol})d_{mon}}{\phi_{pol}d_{pol}}} \quad (4.29)$$

donde  $\phi_{mon}$  es la fracción volumen de monómero en las partículas ( $\phi_{mon} = 1 - \phi_{pol}$ ),  $\nu$  es el volumen de una partícula,  $d_{mon}$  y  $d_{pol}$  son las densidades de monómero y polímero respectivamente. Los

valores de  $d_{mon}$  y  $d_{pol}$ . a 50 °C son 0.8678 y 1.0427 g/cm<sup>3</sup> respectivamente (Patnode y Sheiber, 1939). En la siguiente sección se explica el cálculo de  $\phi_{pol}$ .

### Concentración de monómero en el interior de las partículas

El fenómeno hinchamiento de una partícula de látex en presencia de solvente libre es análogo al hinchamiento de cadenas poliméricas y pueden tratarse en una manera similar (Morton y colab., 1957). Si no existen entrecruzamientos en la partícula de polímero, la fuerza que se contrapone a la fuerza de hinchamiento es simplemente la tensión interfacial entre la partícula de látex y la fase acuosa, por lo que cuando la partícula hinchada esta en equilibrio con el solvente libre, se cumple la siguiente condición (Morton y colab., 1957):

$$\Delta\bar{F}_1 = \Delta\bar{F}_{m1} + \Delta\bar{F}_t = 0 \quad (4.30)$$

donde  $\Delta\bar{F}_1$  es la energía libre molar parcial del solvente,  $\Delta\bar{F}_{m1}$  es la contribución osmótica a  $\Delta\bar{F}_1$ , y  $\Delta\bar{F}_t$  es la contribución de la energía libre interfacial a  $\Delta\bar{F}_1$ .

La evaluación de  $\Delta\bar{F}_{m1}$  puede llevarse a cabo con la conocida ecuación de Flory-Huggins (Flory, 1953):

$$\Delta\bar{F}_{m1} = RT \left[ \ln(1 - \phi_{pol}) + \left(1 - \frac{1}{g.d.p.}\right) \phi_{pol} + \chi(\phi_{pol})^2 \right]$$

donde  $\phi_{pol}$  es la fracción volumen de polímero en la partícula,  $g.d.p.$  es el grado de polimerización y  $\chi$  es el parámetro de interacción polímero solvente (en nuestro caso el solvente es el monómero estireno). Cuando  $g.d.p.$  es muy grande, como normalmente es el caso de polimerización en emulsión, la ecuación de arriba puede simplificarse a:

$$\Delta\bar{F}_{m1} = RT \left[ \ln(1 - \phi_{pol}) + \phi_{pol} + \chi(\phi_{pol})^2 \right] \quad (4.31)$$

La expresión para obtener  $\Delta\bar{F}_t$  puede deducirse del incremento de tamaño de la interfase como una función del tamaño de partícula y del tipo de solvente. Si  $r$  es el radio de la partícula hinchada (en equilibrio), y  $dr$  el incremento en el radio causado por la imbibición de  $dn$  moles de solvente, el incremento en área superficial es  $8\pi r dr$  y el incremento en energía interfacial es  $8\pi r dr \gamma$ , donde  $\gamma$  es el valor de la energía interfacial en el equilibrio. Al mismo tiempo el incremento en volumen  $\Delta v$  es  $4\pi r^2 dr$ , que puede escribirse también como  $dn(PM_{mon})/d_m$ , donde  $PM_{mon}$  y  $d_{mon}$  son el peso molecular y densidad del monómero respectivamente. De esto se obtiene que

$$8\pi r dr \gamma = \frac{2(4\pi r^2 dr) \gamma}{r} = \frac{2dn PM_{mon} \gamma}{r d_{mon}}$$

por lo que la contribución a la energía libre molar parcial debida a la energía libre interfacial puede ser expresada como

$$\Delta \bar{F}_t = \frac{2PM_{mon}\gamma}{rd_{mon}} \quad (4.32)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.31) y (4.32) en (4.30) se obtiene (Morton y colab., 1957):

$$\left[ \ln(1 - \phi_{pol}) + \phi_{pol} + \chi(\phi_{pol})^2 \right] = -\frac{2PM_{mon}\gamma}{rd_{mon}RT} \quad (4.33)$$

Con esta última ecuación es posible calcular  $\phi_p$  mediante un método iterativo (por ejemplo bisección), a partir de  $\gamma$  y  $r$ . Se reduce aproximadamente en un 35% el tiempo de ejecución del programa si  $\phi_p$  se calcula con las siguientes ecuaciones, ajustadas por el método de aproximación polinomial:

Para el intervalo  $(\gamma/r)$  de  $7.85 \times 10^{-2}$  a  $6.81 \times 10^6$  ( $\phi_p=0.0001-0.45$ ):

$$\phi_{pol} = 9.99746(10^{-5}) + 3.23883(10^{-7})\left(\frac{\gamma}{r}\right) - 1.20356(10^{-13})\left(\frac{\gamma}{r}\right)^2 + 2.07607(10^{-20})\left(\frac{\gamma}{r}\right)^3 - 1.26967(10^{-27})\left(\frac{\gamma}{r}\right)^4$$

Para el intervalo  $(\gamma/r)$  de  $6.81 \times 10^6$  a  $4.421 \times 10^7$  ( $\phi_p=0.45-0.75$ ):

$$\phi_{pol} = 0.296779 + 2.66919(10^{-8})\left(\frac{\gamma}{r}\right) - 6.60444(10^{-16})\left(\frac{\gamma}{r}\right)^2 + 6.52727(10^{-24})\left(\frac{\gamma}{r}\right)^3$$

Para el intervalo  $(\gamma/r)$  de  $4.421 \times 10^7$  a  $2.08 \times 10^8$  ( $\phi_p=0.75-0.96$ ):

$$\phi_{pol} = 0.594816 + 4.17072(10^{-9})\left(\frac{\gamma}{r}\right) - 1.58412(10^{-17})\left(\frac{\gamma}{r}\right)^2 + 2.3202(10^{-26})\left(\frac{\gamma}{r}\right)^3$$

El radio  $r$  esta dado en cm y la tensión interfacial  $\gamma$  en mN/m (erg/cm<sup>2</sup>). Las constantes corresponden a valores de  $\chi=0.43$  (Morton y colab., 1957),  $PM_{mon}=104$  g/mol (peso molecular del estireno),  $T=323$  K,  $d_{mon}=0.8678$  g/cm<sup>3</sup> (Patnode y Sheiber, 1939),  $R=8.314 \times 10^7$  erg/mol·K. Como una aproximación, la tensión interfacial partícula-fase acuosa se considera igual a la de la interfase estireno-agua, la cual se puede estimarse con la conocida ecuación de Szyszkowski:

$$\gamma = \gamma_o - B \ln\left(\frac{S}{A} + 1\right) \quad (4.34)$$

donde  $\gamma_o$  es la tensión interfacial sin la presencia de tensoactivo;  $A$  y  $B$  son constantes específicas para el sistema. Hansen y Ugelstad encontraron experimentalmente que  $\gamma_o=25.7$  mN/m,  $A=1 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>, y  $B=7.37$  mN/m (Hansen y Ugelstad, 1979b).  $S$  es la concentración de tensoactivo libre en la fase acuosa (en gr/cm<sup>3</sup> de agua). Si  $S_p$  son los gramos de tensoactivo adsorbido en la superficie

de las partículas y  $S_o$  los gramos totales iniciales de tensoactivo (referidos por  $\text{cm}^3$  de agua), el valor de  $S$  es (despreciando el tensoactivo adsorbido en las gotas de monómero):

$$\begin{aligned} \text{Si } (S_o - S_p) &\geq \text{CMC, entonces } S = \text{CMC} \\ \text{Si } (S_o - S_p) &< \text{CMC, entonces } S = (S_o - S_p) \end{aligned}$$

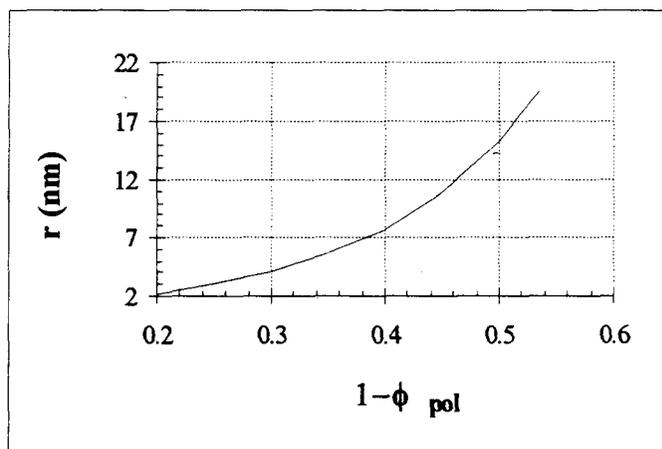


Figura 4.2 Fracción volumen de polímero  $\phi_p$  de acuerdo a la ecuación (4.33), para valores límite de radio  $r$  de partícula durante la etapa de nucleación (la fracción volumen de monómero  $\phi_{mon}$  es igual a  $1 - \phi_{pol}$ ).

En la siguiente sección se explica el cálculo de  $S_p$ , cuyo valor es también necesario para calcular la concentración de micelas.

En la figura (4.2) se gráfica la fracción volumen de polímero  $\phi_p$ , de acuerdo a la ecuación (4.33), para valores límite del radio de partícula durante la etapa de nucleación. Al final de esta etapa el radio de las partículas es aproximadamente de 20 nm (Hansen y Ugelstad, 1982; Lichti y colab., 1983) mientras que al principio de dicha etapa el radio de las partículas corresponde aproximadamente al radio de las micelas (2 nm). De esta gráfica se observa que no es adecuado considerar como constante a la concentración de monómero en el interior de las partículas durante el intervalo I, aproximación que normalmente se hace para el intervalo II.

### Concentración de micelas

La desaparición de micelas ocurre porque las moléculas de tensoactivo que las forman se disgregan y se adsorben sobre la superficie de las partículas en crecimiento. También desaparecen micelas debido a la nucleación micelar, sin embargo la contribución de ésta en la disminución de la concentración de micelas es mínima. Si se desprecia la cantidad de tensoactivo adsorbido en la superficie de las gotas, se tiene entonces la siguiente ecuación de balance de tensoactivo (Nomura y colab., 1993):

$$S_m = S_o - \text{CMC} - S_p$$

donde  $S_m$  son los gramos de tensoactivo que se encuentran formando las micelas,  $S_p$  los gramos de tensoactivo adsorbido en la superficie de las partículas y  $S_o$  los gramos totales iniciales de tensoactivo (referidos por  $\text{cm}^3$  de agua). Si consideramos que las moléculas de tensoactivo se adsorben en una capa monomolecular y que las partículas de polímero son esféricas,  $S_p$  se puede calcular de la siguiente forma (Nomura y colab., 1993)::

$$S_p = \frac{4\pi r^2 [N]}{a_s} \quad (4.35)$$

y entonces

$$S_m = S_o - CMC - \frac{4\pi r^2 [N]}{a_s} \quad (4.36)$$

donde  $a_s$  es el área específica del tensoactivo (área de adsorción por molécula de tensoactivo) y  $r$  el radio de la partícula de polímero. En el presente trabajo se utiliza un valor de  $a_s$  de  $3.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{molécula}$ , para dodecilsulfato de sodio (Nomura y colab., 1993).

La concentración de micelas  $[m]$  se puede calcular de la siguiente forma (Rosen, 1978), mediante el empleo de la ecuación (4.36):

$$[m] = \frac{\text{moléculas de tensoactivo micelar} / \text{cm}^3}{\text{moléculas de tensoactivo} / \text{micela}} = \frac{S_m \left( \frac{N_A}{PM_{tens}} \right)}{a_m \left( \frac{N_A}{PM_{tens}} \right)}$$

$$[m] = \frac{S_o - CMC - \left( \frac{4\pi r^2 [N]}{a_s} \right)}{a_m} \left( \frac{N_A}{PM_{tens}} \right) \quad (4.37)$$

donde  $a_m$  es el número de agregación micelar (moléculas de tensoactivo por micela),  $PM_{tens}$  el peso molecular del tensoactivo, y  $N_A$  el número de Avogadro. Para el presente trabajo se considera que  $a_m=71$  (Hansen y Ugelstad, 1979b; Rosen, 1978) y  $CMC=0.0005 \text{ g/cm}^3$  (Harada y colab., 1972). Para dodecilsulfato de sodio  $PM_{tens}=288 \text{ g/mol}$ .

En todos estos cálculos se presupone que la tasa de disociación de las moléculas de tensoactivo que forman las micelas y su adsorción en la superficie de las partículas de polímero son muy rápidas con respecto a la tasa de incremento de área interfacial de dichas partículas.

### Coefficiente de entrada o captura de radicales iniciador

El proceso de entrada de radicales en las partículas de polímero y en las micelas es equivalente a la difusión de un componente  $A$  hacia una partícula esférica, en un medio estacionario  $B$  (ver consideración 1). (Hansen y Ugelstad, 1982). De la primera ley de Fick, el flujo molar evaluado en la superficie de la esfera es (Bird y colab., 1982):

$$F = -4\pi r^2 D_{AB} \left( \frac{dC_A}{dR} \right)_{R=r} \quad (4.38)$$

donde  $D_{AB}$  es la difusividad de  $A$  en  $B$ ,  $C_A$  es la concentración molar de  $A$ , y  $r$  es el radio de la partícula esférica.

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

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

que en estado estacionario y empleando coordenadas esféricas conduce a

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

de donde se deduce que necesariamente

$$R^2 \frac{dC_A}{dR} = \text{constante} = c_1 \quad (4.39)$$

Suponiendo que la partícula está envuelta por una película estancada de espesor  $\delta$ , la ecuación (4.39) puede integrarse entre límites de la manera siguiente:

$$\int_{C_{As}}^{C_{Aw}} dC_A = c_1 \int_r^{r+\delta} \frac{dR}{R^2}$$

$$(C_{Aw} - C_{As}) = c_1 \left( -\frac{1}{r+\delta} + \frac{1}{r} \right) = c_1 \left( \frac{\delta}{r(r+\delta)} \right)$$

despejando  $c_1$ :

$$c_1 = (C_{Aw} - C_{As}) \left( \frac{r(r+\delta)}{\delta} \right) \quad (4.40)$$

donde  $C_{Aw}$  es la concentración molar de la especie  $A$  en el seno de la fase acuosa (en el "bulk") y  $C_{As}$  es su concentración en la superficie. Sustituyendo (4.40) en (4.39) se obtiene que

$$\frac{dC_A}{dR} = \frac{(C_{Aw} - C_{As})}{R^2} \left( \frac{r(r+\delta)}{\delta} \right)$$

Evaluando  $dC_A/dR$ , en  $R=r$ :

$$\left( \frac{dC_A}{dR} \right)_{R=r} = \frac{(C_{Aw} - C_{As})}{r^2} \left( \frac{r(r+\delta)}{\delta} \right) \quad (4.41)$$

Sustituyendo (4.41) en (4.38):

$$F = -4\pi D_{AB}(C_{Aw} - C_{As}) \left( \frac{r(r+\delta)}{\delta} \right) \quad (4.42)$$

Como ya se vio en el capítulo III (consideración 3), por razones termodinámicas, tanto los radicales iniciador de grado de polimerización  $\geq 2$  como los radicales monoméricos tienden a permanecer en la fase orgánica, por lo que puede considerarse que  $C_{Aw} \gg C_{As}$ . Por otra parte el espesor de la película  $\delta$  usualmente se cree que es aproximadamente de 10  $\mu\text{m}$  (Hansen y Ugelstad, 1982), por lo que para partículas en la etapa de nucleación (radios de 2 a 20 nm) se puede considerar que  $\delta \gg r$  (Hansen y Ugelstad, 1982). Bajo estas aproximaciones la ecuación (4.42) se reduce a

$$F = -4\pi r D_{AB} C_{Aw}$$

Aplicando esta ecuación para la entrada de radicales en micelas y partículas de polímero, se obtiene

$$F = K_a C_{Aw}$$

donde

$$K_a = 4\pi r D_w$$

$K_a$  es el coeficiente de entrada o captura de radicales en partículas (o micelas) de radio  $r$ , y  $D_w$  es la difusividad de los radicales en la fase acuosa. Debido a que se están considerando dos tipos de radicales (radicales iniciador y monoméricos) en el presente trabajo se emplean cuatro expresiones para  $K_a$ :

Para la entrada de radicales iniciador en partículas:

$$K_{api} = 4\pi r_p D_{wi} \quad (4.43)$$

Para la entrada de radicales iniciador en micelas

$$K_{ami} = 4\pi r_m D_{wi} \quad (4.44)$$

Para la entrada de radicales monoméricos en partículas

$$K_{aps} = 4\pi r_p D_{ws} \quad (4.45)$$

Para la entrada de radicales monoméricos en micelas

$$K_{ams} = 4\pi r_m D_{ws} \quad (4.46)$$

donde  $r_p$  y  $r_m$  son los radios de partícula y de micela respectivamente;  $D_{ws}$  y  $D_{wi}$  son las difusividades en fase acuosa de los radicales monoméricos e iniciador respectivamente.

### Coefficiente de desorción de radicales monoméricos

Si la frecuencia de formación de un radical por transferencia de cadena con monómero es  $K_{tr}[M]p$  y la probabilidad de que ese radical se desorba es  $q$ , entonces la tasa de desorción (salida) de

radicales monoméricos, de partículas que contienen  $n$  cadenas poliméricas en crecimiento es (Nomura, 1982)

$$\text{Tasa de desorción} = (K_{tr}C_{Mp}nN_n)q \quad (4.47)$$

donde  $K_{tr}$  es la constante de transferencia de cadena con monómero y  $C_{Mp}$  la concentración de éste en las partículas. La probabilidad  $q$  es (Nomura, 1982; Asua y colab., 1989)

$$q = \frac{K'_d n'}{K'_d n' + K_{p1} C_{Mp} n'} = \frac{K'_d}{K'_d + K_{p1} C_{Mp}} \quad (4.48)$$

$n'$  es el número de radicales monoméricos contenidos en una partícula y  $n$  es el número total de radicales (radicales monoméricos+radicales iniciador) contenidos en la misma partícula.  $K'_d$  es el coeficiente de la tasa de desorción de un radical monomérico y  $K_{p1}$  es su constante de propagación. Tanto Nomura como Asua y colaboradores emplean  $K_p$  en lugar de  $K_{p1}$  en la ecuación (4.48), pero como ya se vio en el capítulo anterior, la constante de propagación de un radical monomérico  $K_{p1}$  es mayor que la constante de propagación de un radical de cadena larga  $K_p$  (consideración 6). La ecuación (4.48) nos dice que la probabilidad de que un radical se desorba esta dada por la competencia entre la tasa de desorción y la tasa de propagación. Puesto  $K_{p1}C_{Mp} \gg K'_d$  ( $K_{p1}C_{Mp} \sim 10^3-10^4$  y  $K'_d \sim 10^{-2}$ ), entonces  $q = K'_d / K_{p1}C_{Mp}$ . Sustituyendo este resultado en (4.47):

$$\text{Tasa de desorción} = K'_d \left( \frac{K_{tr}}{K_{p1}} \right) n N_n \quad (4.49)$$

$K'_d$  se obtiene de la siguiente forma (Ugelstad y Hansen, 1976). La tasa de difusión  $F$  de un radical desde el interior de una partícula a la superficie esta dada por:

$$F = -4\pi r_p D_p (C'_s - C) \quad (4.50)$$

donde  $r_p$  es el radio de la partícula de polímero,  $D_p$  la difusividad del radical monomérico en la fase partícula,  $C'_s$  la concentración en la superficie (en el lado interno) y  $C$  la concentración media de radicales en la mitad de la partícula, debido a que el radical se forma en cualquier punto aleatorio en el interior de la partícula y tiene una trayectoria de difusión media  $L=r_p$ .

La tasa de difusión desde la superficie (lado externo) hacia el seno de la fase acuosa, es

$$F = -4\pi r_p D_w (C_w - C_s)$$

Si la concentración de radicales monoméricos en la fase acuosa  $C_w$  es mucho menor que su concentración en la superficie (del lado externo)  $C_s$ , entonces la ecuación de arriba se reduce a

$$F = 4\pi r_p D_w C_s \quad (4.51)$$

Las concentraciones en la superficie  $C_s$  y  $C_s'$  están relacionadas por medio de la constante de equilibrio  $\alpha$ :

$$C_s' = \alpha C_s \quad (4.52)$$

Igualando las ecuaciones (4.50) y (4.51), es decir, en estado estacionario

$$D_w C_s = -D_p (C_s' - C) \quad (4.53)$$

Sustituyendo (4.52) en (4.53) y despejando  $C_s$ :

$$C_s = \frac{D_p C}{D_w + \alpha D_p}$$

Sustituyendo este resultado en (4.51)

$$F = 4\pi r_p D_m' C \quad (4.54)$$

donde

$$D_m' = \frac{D_w D_p}{D_w + \alpha D_p} \quad (4.55)$$

$D_m'$  es la difusividad efectiva para la desorción de radicales monoméricos ( $D_m = D_m' K_{tr}/K_{p1}$ ; ver ecuación 2.43). Multiplicando la ecuación (4.54) por el número de Avogadro, se obtiene la tasa de desorción de radicales en unidades moleculares:

$$F = 4\pi r_p D_m' [M^*]_p = 4\pi r_p D_m' \left( \frac{n'}{v} \right)$$

de donde se deduce que

$$K_d' = 4\pi r_p D_m' \left( \frac{1}{v} \right) \quad (4.56)$$

Sustituyendo (4.56) en (4.49) se obtiene la tasa de desorción de radicales monoméricos, de partículas que contienen  $n$  cadenas poliméricas en crecimiento:

$$\text{Tasa de desorción} = K_d n N_n$$

donde

$$K_d = K_d' \left( \frac{K_{tr}}{K_{p1}} \right) = 4\pi r_p D_m' \left( \frac{1}{v} \right) \left( \frac{K_{tr}}{K_{p1}} \right) = 4\pi r_p D_m' \left( \frac{1}{v} \right) \quad (4.57)$$

Los valores empleados de las constantes involucradas en la ecuación (4.57) son los siguientes (para estireno, a 50 °C):  $\alpha=1300$  y  $D_w=1.2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/seg (Nomura y colab., 1993);  $D_p=3 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg (Hansen y Ugelstad, 1979b); de la relación  $K_{tr}/K_p=0.5 \times 10^{-4}$  (Brandrup e Immergut, 1989) se obtiene que  $K_{tr}=10.7$  cm<sup>3</sup>/mol·seg, para  $K_p=214500$  cm<sup>3</sup>/mol·seg, el cual es un promedio de los valores reportados en literatura (Brandrup e Immergut, 1989).  $K_{p1}$  se emplea como parámetro de ajuste.

### Cálculo del grado de conversión de monómero

La conversión de monómero a un tiempo cualquiera  $t$ , se calcula dividiendo la cantidad de polímero formado al tiempo  $t$  entre la cantidad inicial de monómero, es decir,

$$\text{conversión} = x = \frac{\text{polímero formado}}{\text{monómero inicial}} = \frac{[V]\phi_{pol}d_{pol}}{PM_{mon}(C_M)_{t=0}} \quad (4.58)$$

donde  $[V]$  es el volumen total de partículas (referido por  $\text{cm}^3$  de agua),  $\phi_{pol}$  la fracción volumen de polímero en las partículas,  $d_{pol}$  la densidad del polímero,  $PM_{mon}$  el peso molecular del monómero y  $(C_M)_{t=0}$  la concentración inicial de monómero (moles/ $\text{cm}^3$  de agua).

### ALGORITMO DE SOLUCION DEL MODELO MATEMATICO

Las ecuaciones para  $d[IM_1^*]/dt$  (ec.4.1),  $d[M^*]/dt$  (ec.4.3),  $d[N]/dt$  (ec.4.9),  $d[N_1]/dt$  (ec.4.10),  $d[N_2]/dt$  (ec.4.11),  $d[N_3]/dt$  (ec.4.12) y  $d[V]/dt$  (ec.4.27), se integran numérica y simultáneamente por medio del método de Runge-Kutta de quinto orden (Press y colab., 1986), calculando los diferentes parámetros así como también las ecuaciones 4.5, 4.18 y 4.19 en cada evaluación de las derivadas. El algoritmo global de solución del modelo se muestra en la figura 4.3, el cual consiste en lo siguiente:

- 1) Primeramente se proporcionan los datos necesarios para la ejecución del programa. Esta información incluye las propiedades físicas, químicas y fisico-químicas de las especies que constituyen el sistema, así como también los valores iniciales de las variables dependientes y el valor final que se desea para la variable independiente (tiempo). Debe de proporcionarse también a que tiempos de reacción  $t_{impr}$  se desea que se almacenen los resultados en los archivos que el programa genera para este fin.
- 2) Previamente a la integración de las ecuaciones, se realizan algunos cálculos y operaciones preliminares con el fin de que los datos sean dimensionalmente correctos así como también se realizan algunos cálculos relacionados con la distribución de pesos moleculares que posteriormente se explican.
- 3) Se obtienen los valores de las variables dependientes a un tiempo  $t+\Delta t$ , mediante la aplicación del método de Runge-Kutta de quinto orden a las ecuaciones diferenciales mencionadas al principio de esta sección. Este método se caracteriza por ser de tamaño de paso de integración ajustable.
- 4) A partir de los resultados obtenidos en el punto (3) se realizan los cálculos y operaciones involucrados en la determinación del peso molecular instantáneo y de la distribución de pesos moleculares.
- 5) De ser el caso, se almacenan resultados en archivos.
- 6) Si ya se alcanzó el valor final deseado de la variable independiente entonces termina la ejecución del programa, de lo contrario comienza un nuevo paso de integración en el punto (3).

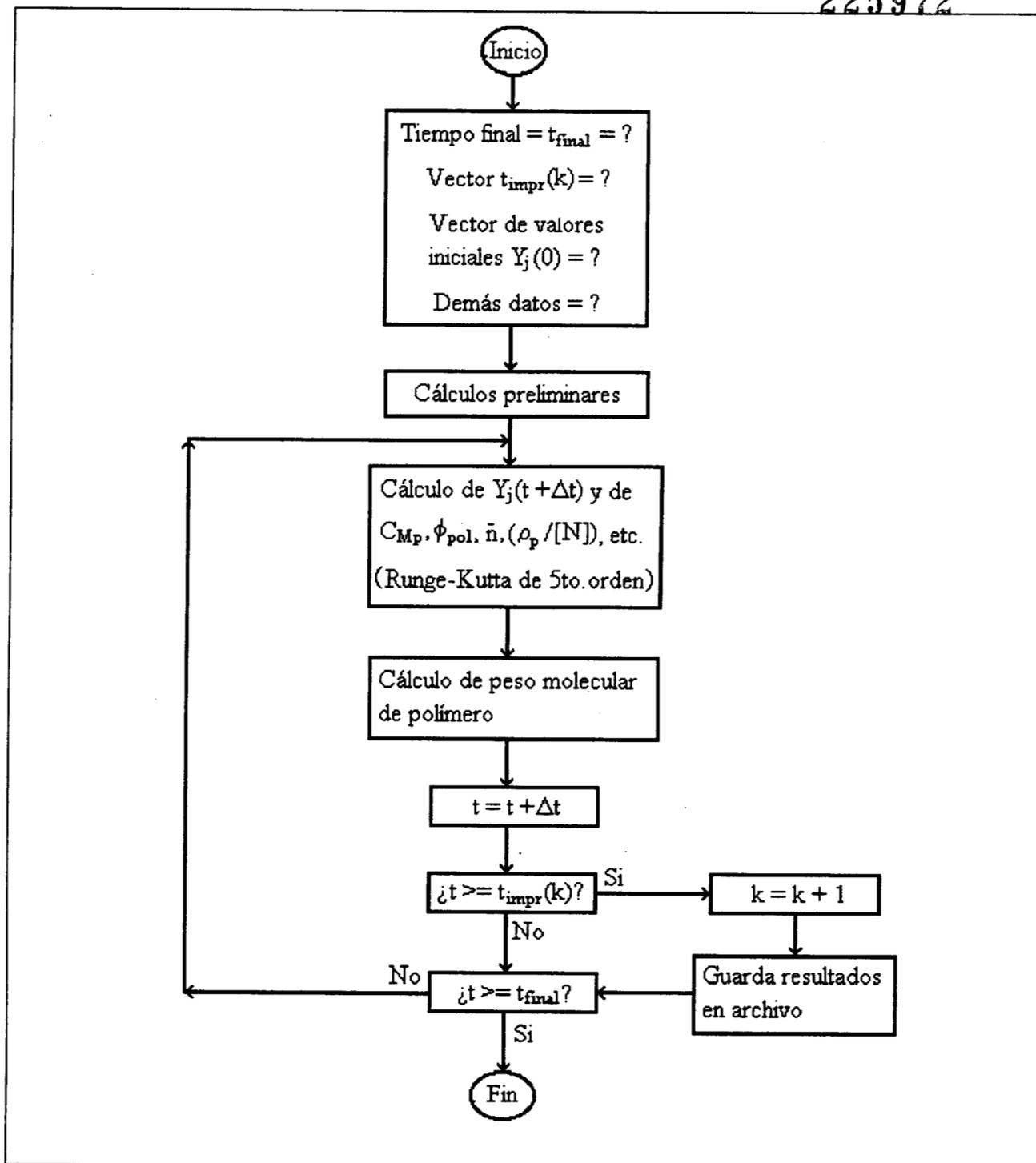


Figura 4.3. Algoritmo general para la solución del modelo matemático propuesto en la presente tesis.

## PESO MOLECULAR INSTANTANEO Y DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES

El peso molecular promedio instantáneo del polímero producido durante una polimerización en emulsión es aproximadamente (Odián, 1970)

$$PM_{inst} = \frac{K_p C_{Mp} \bar{n} (PM_{mon})}{\left(\frac{\rho_p}{N}\right) + K_{tr} C_{Mp} \bar{n}} \quad (4.59)$$

El peso molecular promedio del polímero producido en un intervalo de tiempo  $\Delta t$  es

$$\overline{PM}_{\Delta t} = \frac{PM_{inst(t+\Delta t)} + PM_{inst(t)}}{2} \quad (4.60)$$

Si  $\Delta t$  es la extensión de un paso de integración, la cantidad de polímero con peso molecular  $\overline{PM}_{\Delta t}$ , formado en un paso de integración es:

$$\Delta P_{paso} = P_{(t+\Delta t)} - P_{(t)} = [V] d_{pol} \left( (\phi_{pol})_{(t+\Delta t)} - (\phi_{pol})_{(t)} \right) \quad (4.61)$$

El peso molecular se discretiza considerando a la distribución de pesos moleculares DPM como un histograma constituido por barras o cajas todas de ancho  $\Delta PM$  (ver figura 4.4).

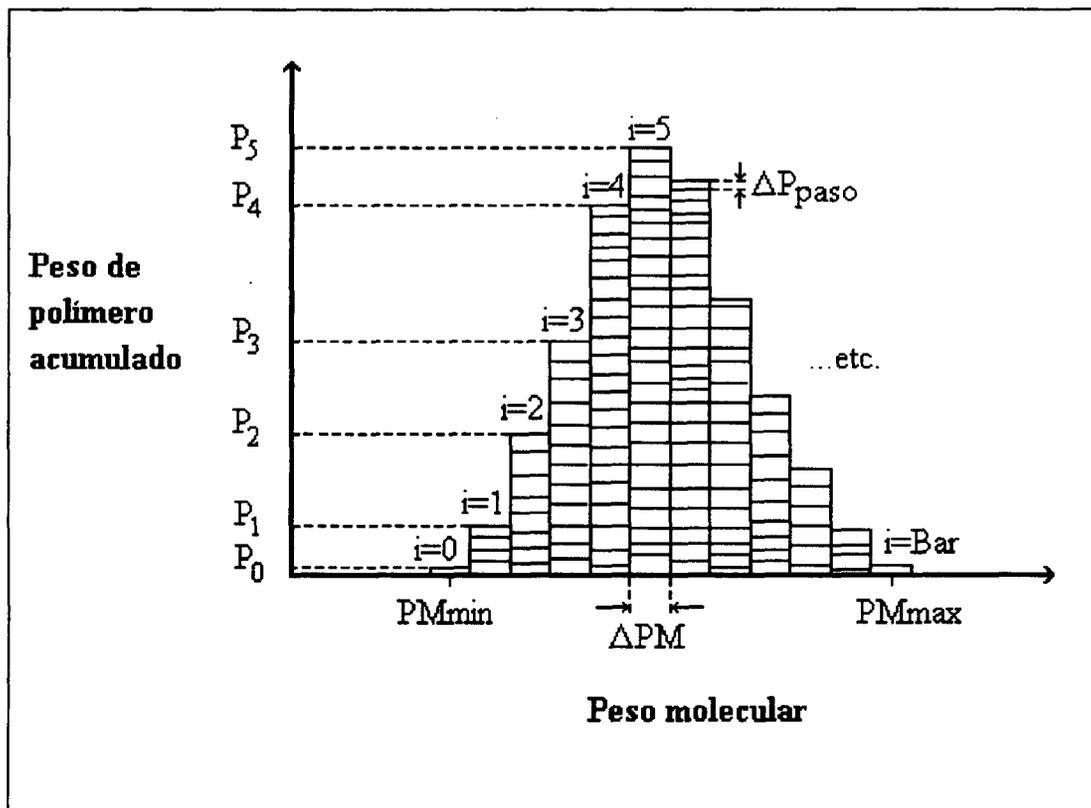


Figura 4.4 Histograma explicativo de distribución de pesos moleculares.

Para ubicar a que número de barra ( $i$ ) corresponde el peso molecular y la masa de polímero calculados con las ecuaciones (4.60) y (4.61), se hace la siguiente operación:

$$i = \text{Redondeo} \left( \frac{\overline{PM}_{\Delta t} - PM_{min}}{\Delta PM} \right) \quad (4.63)$$

El peso de polímero, o en otras palabras, la altura de la barra  $i$ , a un tiempo  $t$ , es la cantidad acumulada de polímero del peso molecular correspondiente, que se haya formado desde el primer paso de integración hasta el paso  $X_t$ , es decir,

$$P_{i,t} = \sum_{\text{Paso}=1}^{\text{Paso}=X_t} \Delta P_{i,\text{paso}} \quad (4.64)$$

$P_{i,t}$  es la cantidad de polímero acumulado hasta un tiempo  $t$ , en la barra  $i$ , y  $\Delta P_{i,\text{paso}}$  es la cantidad de polímero del mismo peso molecular ( $i$ ) formado en un paso de integración.  $X_t$  es el número de paso de integración en el cual se alcanza el tiempo  $t$ .

En la figura 4.5, se muestra el algoritmo de cálculo de la DPM de acuerdo a las ecuaciones que hemos planteado en la presente sección, el cual se acopla al algoritmo de solución de modelo de nucleación.

COORDINACION DE SERVICIOS  
 DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

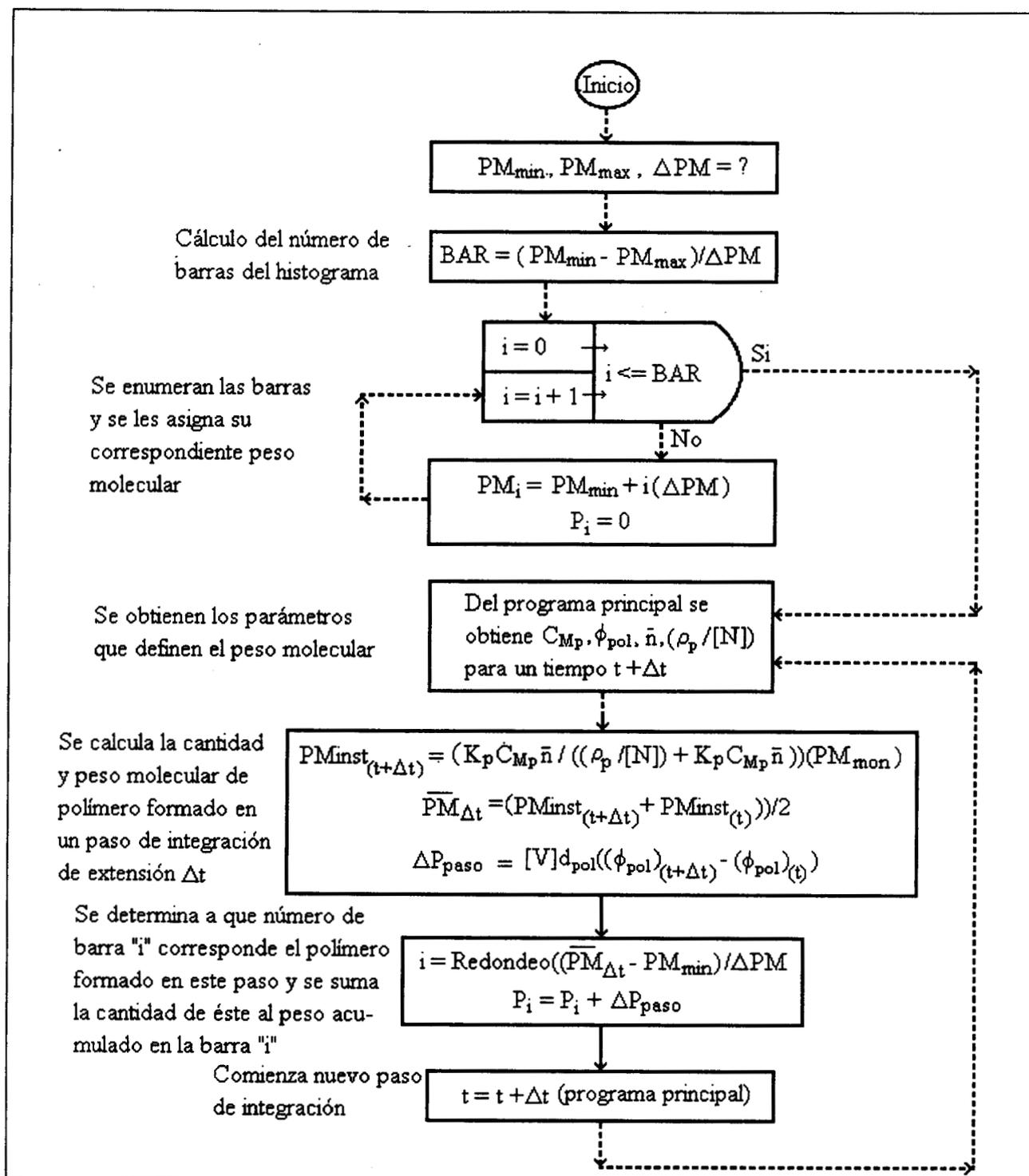


Figura 4.5. Algoritmo para el cálculo de la DPM. Las líneas punteadas se refieren al programa principal.

## V

### **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

La experimentación consistió en efectuar la polimerización en emulsión de estireno y determinar la evolución de la conversión de monómero y de la distribución de pesos moleculares para las siguientes condiciones:

- Concentración inicial de monómero ( $M_0$ ) = 0.5 g/cm<sup>3</sup> de agua
- Concentración inicial de tensoactivo/agua ( $S_0$ ) = 25 g/l agua
- Concentración de iniciador = 0.3 g/l agua
- Temperatura = 50 °C
- Velocidad de agitación = 270 rpm

Para este fin se emplearon los siguientes reactivos, equipo y metodología.

#### **REACTIVOS Y EQUIPO**

**Reactivos:** Monómero estireno grado industrial (proveedor: IRSA) fue destilado a vacío (20 mmHg) antes de utilizarse. Se empleó como tensoactivo dodecilsulfato de sodio (SDS) grado técnico (96.3 % de pureza de acuerdo al certificado de análisis del fabricante) y persulfato de potasio (KPS) grado reactivo analítico (J. T. Baker) como iniciador. Para eliminar el oxígeno disuelto en la mezcla de reacción se empleó nitrógeno grado alta pureza (99.99 % mínimo, proveedor: Linde). El agua utilizada es desionizada.

Para detener la reacción en las muestras se emplea una solución acuosa de hidroquinona (concentración = 0.4 gr/ 100 ml de solución).

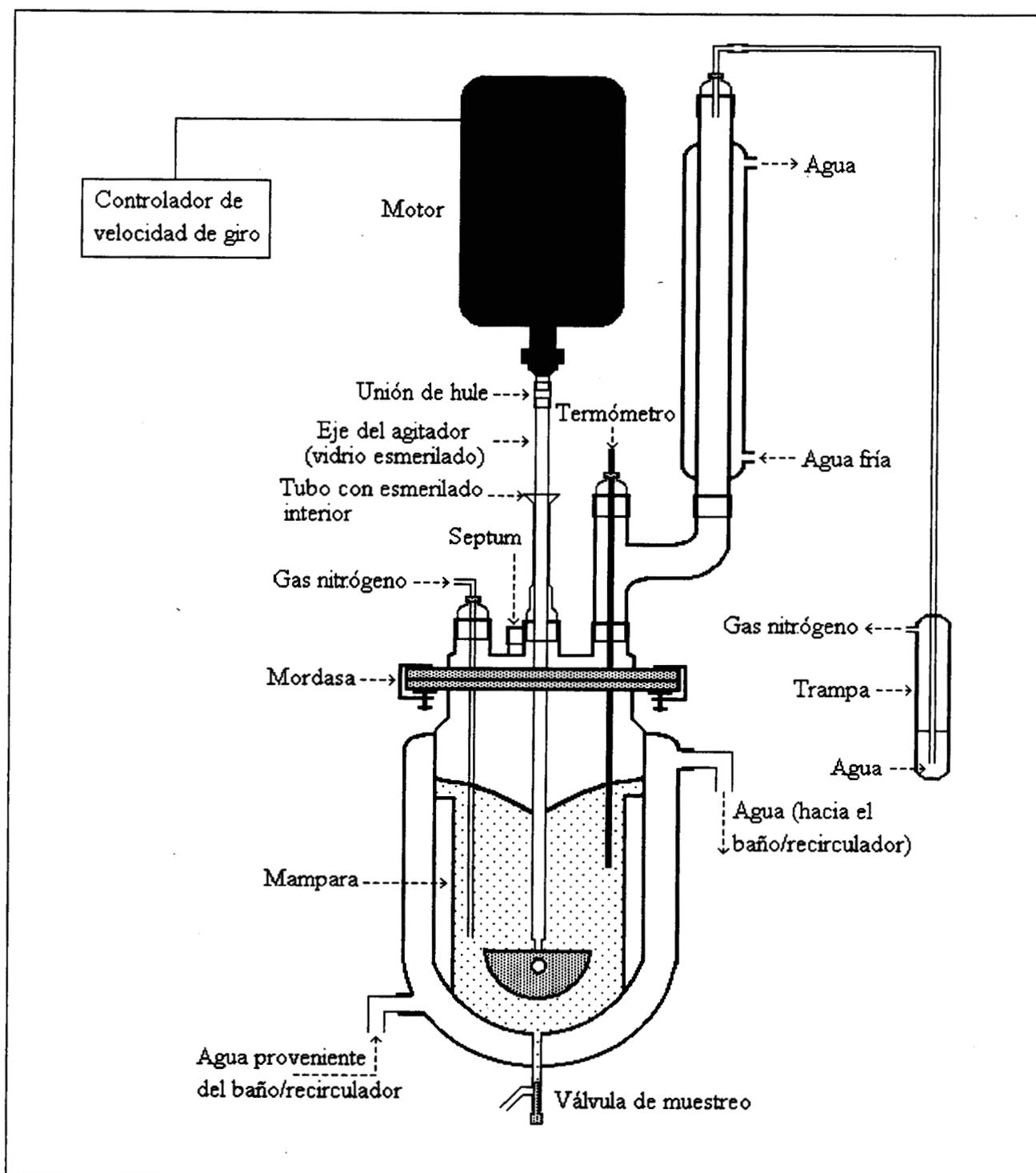


Figura 5.1. Esquema del equipo empleado en el presente trabajo para la polimerización en emulsión de estireno

**Equipo:** Para efectuar las polimerizaciones se empleó un equipo como el que se muestra en la figura 5.1, que consiste de un reactor de vidrio de doble fondo de 1.3 lts. de capacidad, el cual posee cuatro mamparas ubicadas a 90° entre sí y válvula de muestreo en la parte inferior del reactor; sistema de agitación con controlador de velocidad de giro, baño/recirculador de agua con controlador de temperatura (precisión 0.1 °C), sistema de burbujeo de nitrógeno y refrigerante para la condensación de vapores.

## **METODOLOGIA**

Se carga al reactor el agua desionizada y el tensoactivo con agitación, y se calienta esta mezcla hasta la temperatura de reacción (50 °C). Cuando la mezcla ya es homogénea, es decir, cuando ya se disolvió todo el tensoactivo, se añade el monómero (con agitación) y se burbujea nitrógeno a través de la mezcla durante media hora, tiempo suficiente para eliminar la mayor parte del oxígeno disuelto y para alcanzar de nuevo la estabilidad térmica.

Se disuelve el iniciador en 10 ml de agua desionizada y se añade a la emulsión mediante una jeringa, a través de un septum. En el momento de adicionar el iniciador se acciona un cronómetro, y se toman muestras de reacción a diferentes tiempos. La velocidad de agitación se mantiene a 270 rpm durante todo el experimento. El procedimiento de muestreo es el siguiente:

- Se purga la válvula de muestreo (8 ml aproximadamente)
- Inmediatamente después de purgar la válvula, se vacían en un frasco 5 a 10 ml de la mezcla de reacción, se tapa perfectamente el frasco y se sumerge en una baño de hielo. Previamente al experimento se deben de identificar y pesar los frascos de muestreo así como también añadirles una cantidad conocida (pesada en balanza analítica) de solución de hidroquinona recién preparada (aproximadamente 1 ml).
- Se efectúan las anotaciones correspondientes (tiempo de reacción y número de frasco)

Dependiendo de la práctica que se tenga y del volumen de la muestra, cada muestreo toma aproximadamente de 7 a 10 seg. Posteriormente al experimento se deben de pesar los frascos, y por diferencia de peso calcular el contenido neto de muestra (descontando el peso de la solución de hidroquinona).

El tratamiento que se le da a la muestra para la determinación del grado de conversión es el siguiente:

- Para precipitar el polímero, cada muestra se añade lentamente y con agitación vigorosa, a un matraz erlenmeyer debidamente identificado que previamente contiene de 30 a 40 ml de metanol. En las muestras tomadas al comienzo de la reacción, el polímero coagula formando una sola masa compacta (debido al estireno remanente), lo que facilita su manipulación, sin embargo, en las muestras tomadas hacia el final de la reacción el polímero precipita en forma de pequeñas partículas, lo que puede ocasionar que se pierda material durante su procedimiento de purificación. Para evitar esto, se puede añadir un poco de tolueno (2-5 ml aprox.) para que todas esas pequeñas partículas se coagulen y formen una sola masa.
- Por decantación se elimina la fase líquida, la cuál posteriormente se puede purificar y reutilizar.
- El polímero precipitado se lava con abundante agua, hasta que el agua de lavado sea incolora

- Para asegurar la eliminación del monómero remanente y del tolueno, el polímero precipitado se deja remojando en suficiente metanol durante toda una noche..
- Por decantación se elimina la fase líquida. Cuando a el poliestireno se le ha extraído el monómero/tolueno que tenía atrapado, su consistencia es dura y obviamente no debe percibirse el olor característico de los solventes utilizados.
- El polímero se seca a vacío, a aproximadamente 80 °C.
- Se pesa el polímero seco y se calcula la conversión:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{peso de polímero seco}}{(\text{peso neto de muestra})(\text{fracción peso de monómero inicial})}$$

La determinación de la distribución de pesos moleculares (DPM) se realiza por medio de un cromatógrafo de permeación en gel (GPC). La descripción y forma de operar de este equipo esta ampliamente explicada en la literatura (Moore, 1964; Limpert, 1974; Villegas, 1994), por lo que a este respecto, únicamente se muestra la curva de calibración que se obtuvo para el sistema de cuatro columnas empleado (1K, 10K, 100K y 1000K). En el siguiente capítulo se muestran y discuten los resultados tanto teóricos como experimentales del presente trabajo.

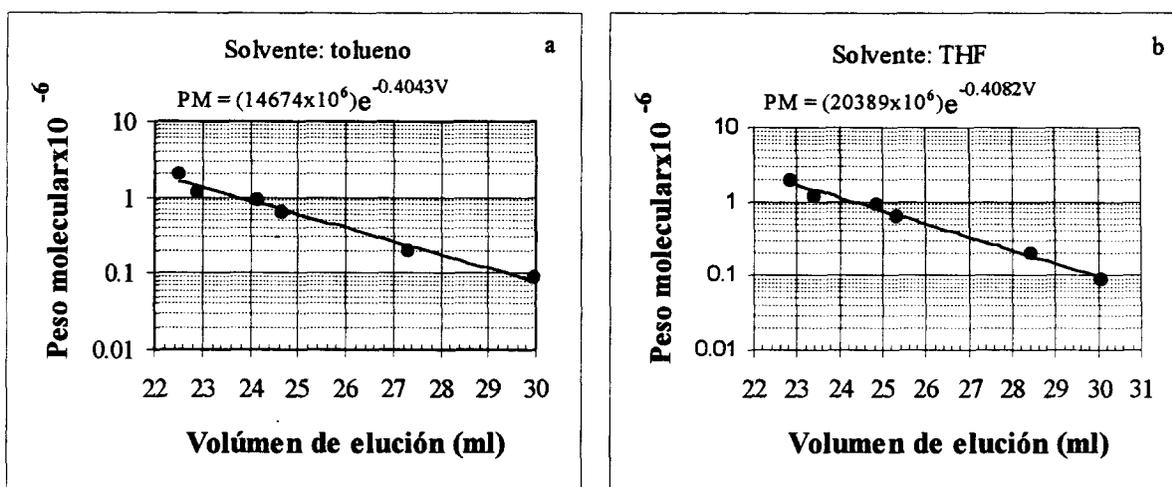


Figura 5.2 Ecuaciones y curvas de calibración para el sistema de columnas del GPC, empleando como solventes: tolueno (a) y THF (b).

## VI

### RESULTADOS Y DISCUSION

Hasta este momento, hemos expuesto y discutido las principales teorías de nucleación, se han establecido las diferencias y similitudes del modelo que se propone con respecto a dichas teorías, así como también se explicó el desarrollo y solución del modelo matemático y el procedimiento experimental que se empleó para seguir el curso de la reacción de polimerización en emulsión de estireno arriba de CMC.

En el presente capítulo se muestran y discuten los resultados de la simulación, los cuales se comparan contra resultados experimentales tanto de la literatura (Harada y colab., 1972) como los obtenidos en el presente trabajo. Estos últimos son los que se toman como referencia (curva 2, figura 6.2) para realizar la mayor parte de la discusión, ya que los datos de la literatura no incluyen la información de peso molecular.

El tamaño tan pequeño de partícula y la corta duración de la etapa de nucleación, dificulta la adecuada caracterización de muestras de reacción tomadas durante esta etapa (Lichti y colab., 1983), por lo que es común que la validación de modelos de nucleación se haga en base a resultados experimentales de conversión y de número de partículas en el intervalo II (Harada y colab., 1972; Hansen y Ugelstad, 1979b) o bien, que se infieran aspectos mecánicos del fenómeno de nucleación a partir de las formas de las curvas experimentales de distribución de tamaño de partícula DTP (Lichti y colab., 1983) y distribución de pesos moleculares DPM (Whang y colab., 1991) al comienzo del intervalo II, es decir, el hecho de que una teoría o modelo sea capaz de predecir resultados experimentales en el intervalo II sugiere que puede predecir satisfactoriamente información experimental del intervalo I. En base a esto, y a la congruencia existente entre los resultados del modelo propuesto y la información experimental no sólo de conversión y número de partículas en el intervalo II, sino también de peso molecular, se presentan y discuten los resultados del modelo para el intervalo I.

Los valores de los parámetros de ajuste empleados, con los cuales se obtuvieron todos los resultados que se muestran en este capítulo fueron  $fK_{desc}=2.6 \times 10^{-6}$  1/seg y  $K_{P1}=1.8 \times 10^7$  cm<sup>3</sup>/mol seg. Este par de valores se obtuvieron por prueba y error y son los que proporcionan el mejor

ajuste dentro del intervalo de variación experimental de  $fK_{desc}$  (ver consideración 9, capítulo 3). El valor de  $K_{P1}$  es similar en términos de orden de magnitud al obtenido por el grupo de investigación de Gilbert, Napper y colaboradores mediante el modelamiento de la tasa de desorción radicales; de acuerdo con ellos el valor de  $K_{P1}$  es del orden de  $10^6$  (Morrison y colab., 1994). Hansen y Ugelstad emplean un valor de  $D_m$  igual a  $5 \times 10^{-15}$   $\text{cm}^2/\text{seg}$  (ver ecuación 2.43) que corresponde a un valor de  $K_{P1}$  del orden de  $10^7$   $\text{cm}^3/\text{mol seg}$ , por lo que resulta razonable el valor de  $K_{P1}$  que se obtuvo en el presente trabajo. Los valores de las constantes empleadas en las simulaciones se muestran en el apéndice.

Primeramente se discutirán los resultados de conversión, número final de partículas y radio de partícula, para posteriormente discutir otros resultados de la simulación referentes a la evolución del número de partículas, tasa de nucleación y número promedio de radicales por partícula. Por último se discuten los resultados referentes al peso molecular del polímero.

### NUMERO FINAL DE PARTICULAS Y EVOLUCION DE LA CONVERSION Y RADIO PROMEDIO DE PARTICULA

En la gráfica de la figura 6.1a se proporcionan curvas conversión *versus* tiempo para los intervalos I y II de la polimerización en emulsión de estireno arriba de cmc, a 50 °C, para diferentes concentraciones de tensoactivo.

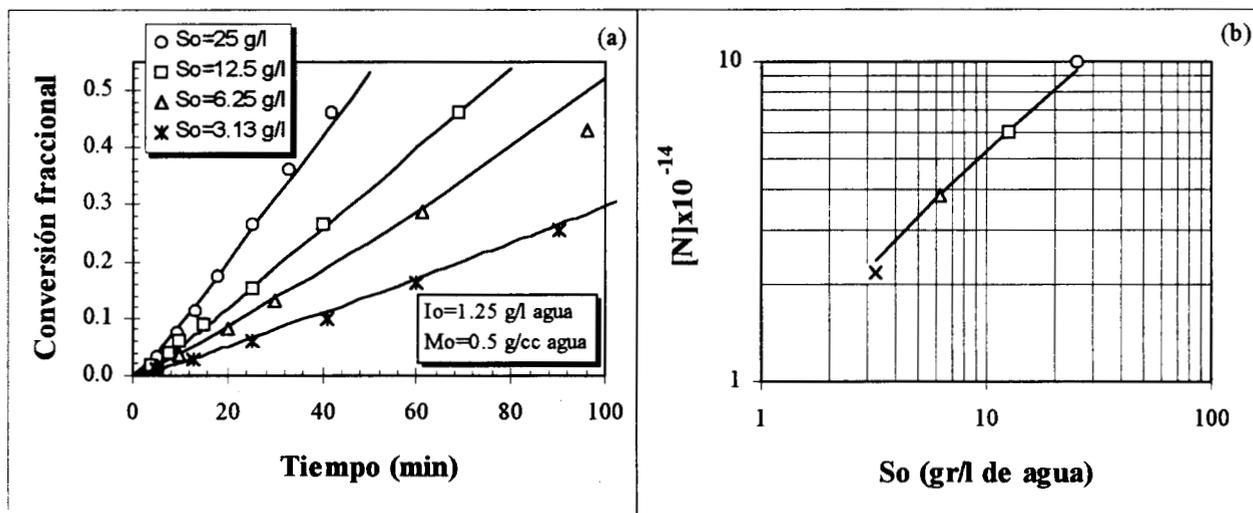


Figura 6.1 Comparación de la predicción del modelo propuesto (línea continua) contra datos experimentales de literatura (Harada y colab., 1972), para diferentes concentraciones iniciales de tensoactivo  $S_o$ . (a) evolución de la conversión de monómero; (b) concentración final de partículas. Polimerización en emulsión de estireno a 50 °C, empleando KPS como iniciador y SDS como tensoactivo. Concentración inicial de monómero= $M_o = 0.5$  g/  $\text{cm}^3$  de agua; CMC=0.5 g/l de agua.

En la gráfica 6.1b se muestra el número final de partículas correspondiente a cada una de las curvas de la figura 6.1a. En ambas gráficas se observa que la predicción del modelo (línea continua) se ajusta muy razonablemente a los puntos experimentales tomados de la literatura

(Harada y colab., 1972); también se observa que a mayor concentración inicial de tensoactivo, es mayor el número final de partículas y la tasa de polimerización.

La discusión del efecto del número de partículas en la tasa de polimerización se encuentra en libros de texto de polímeros (Odián, 1970): La tasa global de reacción es la suma de las tasas de reacción de todas las partículas, por lo tanto, a mayor número de partículas, mayor es la tasa de reacción. Esto puede visualizarse en la ecuación (2.16), en la que se observa que la tasa global de consumo de monómero es directamente proporcional al número de partículas.

Sin embargo, el efecto de la concentración inicial de tensoactivo (o concentración inicial de micelas) en el número final de partículas es algo que no ha sido aclarado todavía, esto es, aún se desconoce el papel de las micelas en la cinética de nucleación de la polimerización en emulsión, cuestión que precisamente constituye una de las motivaciones del presente trabajo, y que abordaremos posteriormente.

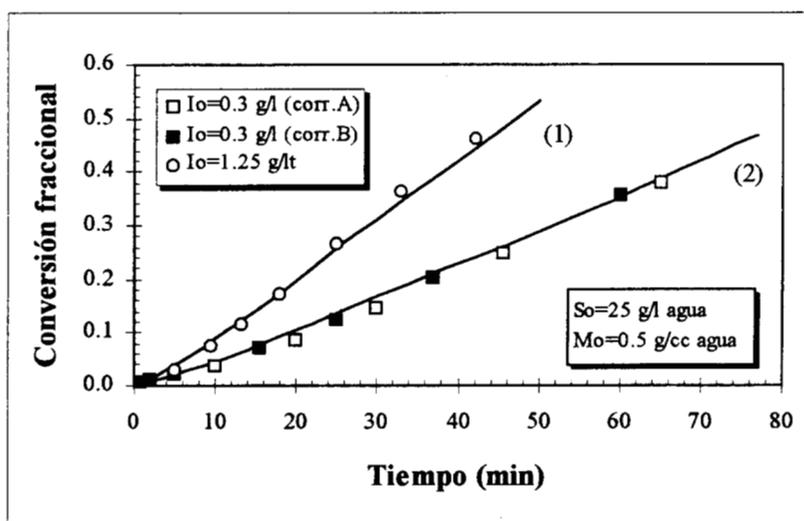


Figura 6.2 Efecto de la concentración de iniciador  $I_0$  en la evolución de la conversión de monómero de la polimerización en emulsión de estireno a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , empleando SDS como tensoactivo y KPS como iniciador. Comparación de la predicción del modelo propuesto (línea continua) contra información experimental. Curva 1:  $I_0=1.25\text{ g/l}$  agua, datos experimentales tomados de la literatura (Harada y colab., 1972). Curva 2:  $I_0=0.3\text{ g/l}$  de agua, datos experimentales obtenidos en el presente trabajo; en esta curva se intercalan puntos de dos corridas diferentes (cuadros negros y blancos) con el fin de verificar reproducibilidad.

En la figura 6.2, se compara la predicción del modelo (línea continua) contra datos experimentales para dos concentraciones diferentes de iniciador. Los puntos experimentales que corresponden a una concentración de iniciador de  $0.3\text{ g/l}$  de agua (curva 2), son los que se obtuvieron de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo anterior. En esta curva se intercalaron los resultados de dos corridas diferentes (cuadros negros y blancos) con el fin de verificar reproducibilidad. Los puntos experimentales de la curva 1 (concentración de iniciador= $1.25\text{ g/l}$  de agua) fueron tomados de la literatura (Harada y colab., 1972) para el mismo sistema en estudio. En esta gráfica se

observa también que el modelo se ajusta muy razonablemente a los puntos experimentales y que a mayor concentración de iniciador mayor tasa de polimerización. Independientemente del mecanismo de nucleación considerado, este comportamiento era de esperarse ya que al generarse más radicales, esto da lugar a que se forme una mayor cantidad de partículas de polímero y por lo tanto que la tasa de reacción sea mayor.

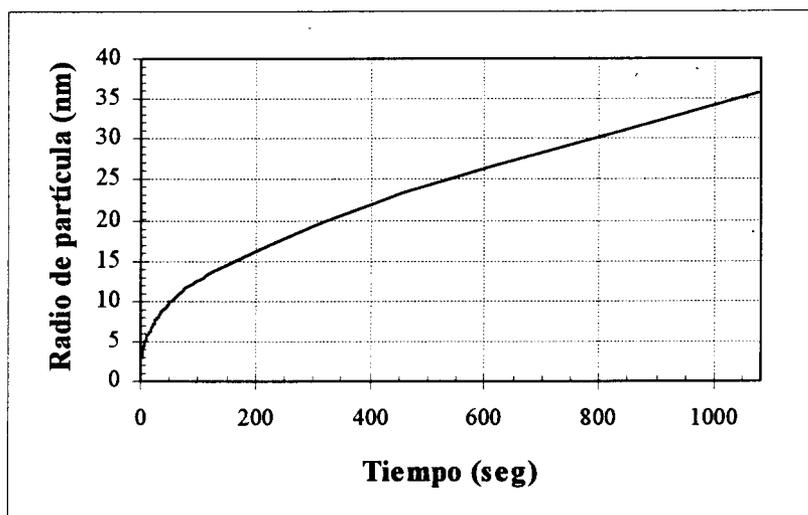


Figura 6.3 Predicción de la evolución del radio de partícula  $r$ , para las condiciones de la curva 2, de la figura 6.2.

Por otra parte, en la figura 6.3 se muestra la predicción del modelo para la evolución del radio de partícula  $r$ , en la que se observa que durante el intervalo I ( $t < 66$  seg.),  $r < 10$  nm; esto es consistente con información experimental de literatura (Hansen y Ugelstad, 1982; Lichti y colab. 1983), ya que de acuerdo a esta, al comienzo del intervalo II del sistema estireno-SDS-KPS, el radio de las partículas es aproximadamente de 10 a 20 nm.

## EVOLUCION DE LA CONCENTRACION DE PARTICULAS Y DE LA TASA DE NUCLEACION

Como ya se expuso en el capítulo II, desde hace varias décadas existe debate en cuanto al papel que desempeñan las micelas en el mecanismo de nucleación para la polimerización en emulsión de estireno. Se ha considerado que la formación de partículas ocurre por la entrada de radicales en micelas hinchadas con monómero (nucleación micelar) (Harkins, 1947; Smith y Ewart, 1948; Harada y colab., 1972; Nomura y colab., 1993), por la precipitación de cadenas que se propagan en la fase acuosa (nucleación homogénea) (Fitch y Tsai, 1971) o por coagulación de las partículas nucleadas homogéneamente (nucleación homogénea-coagulativa) (Roe, 1968; Lichti y colab., 1983). La función de las micelas en estos dos últimos mecanismos es únicamente la de proveer el tensoactivo necesario para estabilizar las partículas de polímero mientras que en el mecanismo micelar, además de esta función, las micelas constituyen los sitios de nucleación. Hansen y

Ugelstad proponen que coexisten la nucleación homogénea y la micelar, dominando esta última a mayor concentración de tensoactivo.

Trabajos recientes (Morrison y colab., 1992; Casey y colab., 1993) sugieren que la contribución de la nucleación homogénea en la tasa global de formación de partículas no es significativa y que entonces las micelas deben de estar involucradas directamente en el proceso de nucleación. En contraparte, Lichti y colaboradores (1983), midieron la distribución de tamaño de partícula (DTP) al comienzo del intervalo II y de la observación de que esta distribución presenta un sesgo positivo (la mayor parte de las moléculas son de volúmen pequeño), concluyeron que la tasa de formación de partículas debe ser una función creciente (o al menos no decreciente) en el tiempo y que la mayoría de las partículas debieron haberse formado hacia el final del intervalo I, lo cual es opuesto según ellos, a lo que se esperaría si las partículas se forman a partir de micelas ya que en este caso se tendría un sesgo negativo de la DTP debido a que la tasa de nucleación sería decreciente por la disminución de la concentración de micelas.

En el presente trabajo se demuestra que no existe contraposición entre la forma creciente de la tasa de nucleación y el mecanismo micelar de formación de partículas:

En la figura 6.4 se muestra la evolución, de acuerdo al modelo, de la concentración de partículas de polímero y de la relación tasa de nucleación micelar/tasa de nucleación homogénea ( $N_m/N_h$ ) para las condiciones de la curva 2 de la figura 6.2, donde dicha relación, de acuerdo a la ecuación (4.9a) esta dada por

$$\frac{N_m}{N_h} = \frac{[m] \left( K_{ams} [M^*] + K_{ami} \left( \sum_{j=2}^4 [IM_j^*] \right) \right)}{K_p [M]_w [IM_4^*]}$$

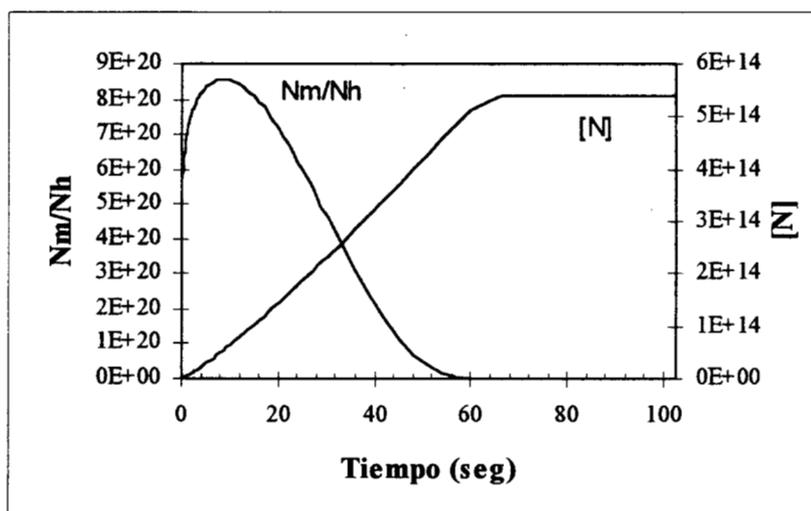


Figura 6.4 Predicción de la evolución de la concentración de partículas  $[N]$  y de la relación tasa de nucleación micelar/tasa de nucleación homogénea  $N_m/N_h$ , correspondientes a la curva 2, de la figura 6.2.

De la figura 6.4 se observa que el número de partículas permanece constante a partir de los 66 segundos de reacción aproximadamente, por lo que a partir de este tiempo puede considerarse que comienza el intervalo II. También se observa que prácticamente durante todo el intervalo I, la tasa de nucleación micelar es varios órdenes de magnitud mayor que la tasa de nucleación homogénea, lo cual implica que la tasa de captura de radicales en micelas es mucho mayor que la tasa de propagación de estos en la fase acuosa, coincidiendo en este punto con Hansen y Uglestad en el sentido de que para este sistema (estireno-SDS-KPS) domina la nucleación micelar sobre la homogénea (Hansen y Ugelstad, 1982). El porque se tiene un máximo en la relación  $N_m/N_h$  se debe a que, como veremos más adelante, al disminuir la concentración de micelas esto provoca que se incremente la concentración de radicales en la fase acuosa, incluyendo los radicales de tamaño  $j-1$  ( $IM_4^*$ ) que dan lugar a la formación de partículas por nucleación homogénea.

En la figura 6.5 se muestra la evolución de la concentración de partículas  $[N]$  y de la tasa de nucleación  $d[N]/dt$  de acuerdo a la ecuación (4.9) del modelo propuesto para las condiciones de la curva 2 de la figura 6.2. De la figura 6.5 se observa que la tasa de formación de partículas, presenta una forma creciente en el tiempo, lo cual contrasta con lo expuesto a este respecto por Gilbert, Napper y colaboradores ya que según ellos, de acuerdo al mecanismo micelar, la tasa de nucleación debe ser decreciente en el tiempo (figura 2.4a) debido a la disminución en la concentración de micelas.

De la figura 6.6, resulta evidente porque se obtiene una tasa de nucleación creciente. En esta figura se grafican la evolución de la concentración de micelas  $[m]$  y del término  $K_{ams}[M^*] + K_{ami} \left( \sum_{j=2}^4 [IM_j^*] \right)$ , cuyo producto (despreciando nucleación homogénea) nos da la tasa global de nucleación  $d[N]/dt$ .

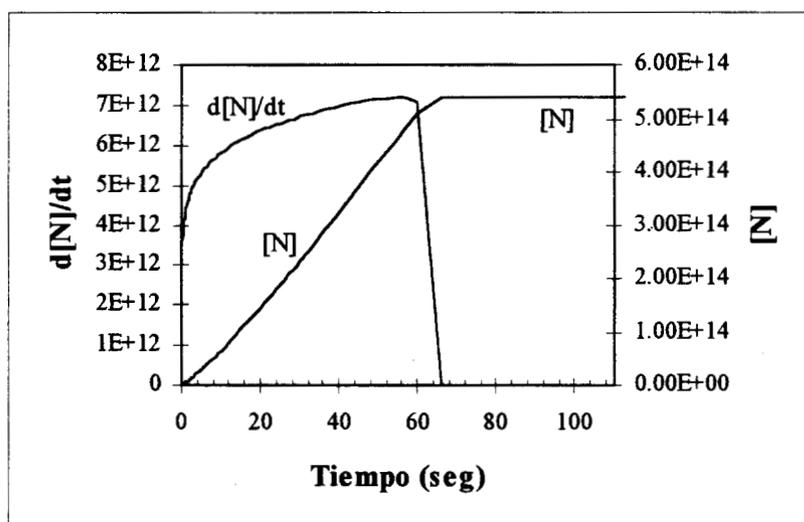


Figura 6.5 Predicción de la evolución de la concentración de partículas  $[N]$  y de la tasa de nucleación  $d[N]/dt$ , correspondiente a la curva 2, de la figura 6.2.

Se observa que conforme progresa la reacción, efectivamente disminuye la concentración de micelas, pero sin embargo la concentración de radicales aumenta del tal forma que el producto de ambos términos también se incrementa, de aquí que  $d[N]/dt$  sea una función creciente en el tiempo. La interpretación física que se propone para explicar este comportamiento es la siguiente: al comienzo del intervalo I la concentración de micelas es tal, que los radicales que son generados en la fase acuosa por descomposición del iniciador y por desorción de radicales de las partículas son capturados casi completamente por las micelas para formar partículas nuevas, por lo que la concentración de radicales en la fase acuosa al comienzo de la etapa de nucleación es baja (tomando como referencia el intervalo II). A medida que disminuye la concentración de micelas, esto permite que dicha concentración de radicales se incremente. Al comienzo de la reacción la tasa de generación de radicales es prácticamente igual a su tasa de desaparición por captura en micelas, por lo que casi no existe acumulación de radicales en la fase acuosa; al progresar la reacción y disminuir la concentración de micelas, la tasa de desaparición cada vez va siendo menor con respecto a la tasa de generación y consecuentemente cada vez existe mayor acumulación de radicales en la fase acuosa. Dado que la tasa de formación de partículas (despreciando nucleación homogénea) es proporcional al producto de la concentración de micelas y de radicales, la tasa de nucleación se incrementa hasta un máximo hacia el final del intervalo I, lo cual demuestra que sí es factible obtener tasas de nucleación crecientes en base al mecanismo micelar, lo cual es congruente con el sesgo positivo observado en la distribución de tamaño de partícula de Gilbert; Napper y colaboradores (figura 2.4c).

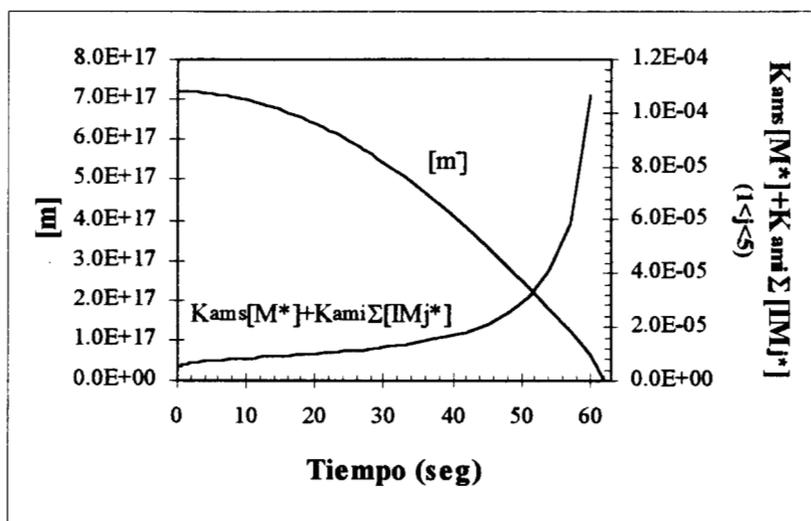


Figura 6.6 Predicción de la evolución de la concentración de micelas  $[m]$  y del término  $K_{ams}[M^*] + K_{ami} \left( \sum_{j=2}^4 [IM_j^*] \right)$ . El producto de ambos da la curva para  $d[N]/dt$ , de la figura 6.5.

En este contexto, el papel de las micelas en la cinética de nucleación de la polimerización en emulsión de estireno, no es solo el de actuar como sitios de nucleación y de proveer el tensoactivo necesario para estabilizar las partículas, sino que también actúan como reguladoras de la

concentración de radicales en la fase acuosa, de la misma forma que las partículas de polímero regulan dicha concentración durante el intervalo II.

### EVOLUCION DEL NUMERO PROMEDIO DE RADICALES POR PARTICULA

En la figura 6.7, (análoga a la figura 2.3, en la que se grafican resultados del modelo de Hansen y Ugelstad), se muestra la evolución del número promedio de radicales por partícula  $\bar{n}$ , junto con la evolución de  $[N]$  para las condiciones que hemos tomado como referencia para la presente discusión. En esta figura se observa que durante la etapa de nucleación  $\bar{n}$  disminuye desde 1 hasta aproximadamente 0.5 y continúa disminuyendo en el intervalo-II ( $[N]=\text{constante}$ ) hasta alcanzar un mínimo cuando  $\bar{n}$  toma el valor de 0.35, después del cual  $\bar{n}$  tiende a 0.5 (*caso 2 de Smith y Ewart*).

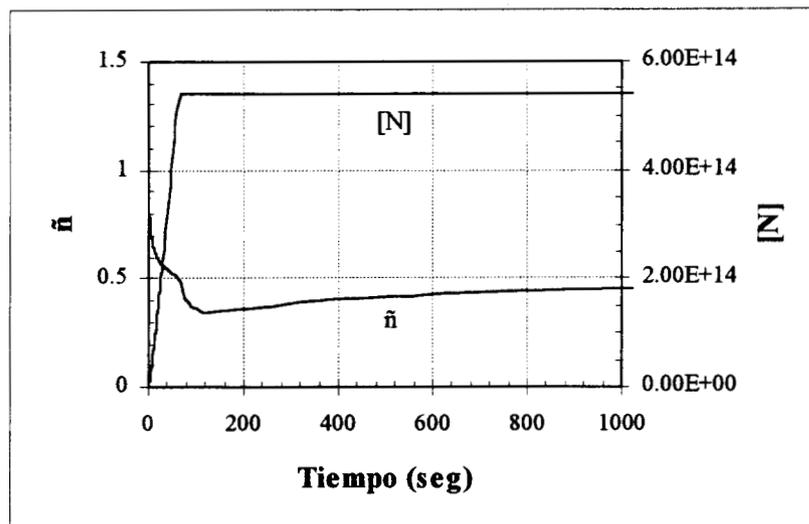


Figura 6.7 Predicción de la evolución de la concentración de partículas  $[N]$ , y del número promedio de radicales por partícula  $\bar{n}$ , para las condiciones de la curva 2, de la figura 6.2.

Este comportamiento se atribuye a que antes del mínimo, las condiciones son tales que se favorece la reacción de transferencia de cadena al monómero intrapartícula y la desorción de los radicales producidos por esta reacción y consecuentemente se favorece también la formación de partículas inactivas  $N_0$  (partículas que no contienen radicales) por lo que  $\bar{n}$  tiende a disminuir, es decir, antes del mínimo el sistema tiende hacia el *caso 1 de Smith y Ewart*. Dichas condiciones son:

- 1) La baja tasa de captura de radicales en partículas ocasionada por una alta concentración de micelas (tres órdenes de magnitud mayor que la concentración de partículas), es decir, las partículas de polímero no pueden competir significativamente con las micelas en la captura de radicales, por lo que una vez que se forma una partícula es poco probable que otro radical entre en ella; esto es congruente con los experimentos sembrados arriba de cmc, de Hansen y Ugelstad (figura 2.2), en los que se observa que la presencia de la semilla no afecta de manera importante el número de partículas finales. Esto trae como consecuencia que el intervalo de

tiempo entre capturas sucesivas de radicales sea muy grande, de tal forma que existe una alta posibilidad de que ocurra transferencia de cadena al monómero en el interior de las partículas y de que el radical generado por esta reacción se desorba hacia la fase acuosa, generándose así partículas inactivas y por lo tanto ocasionando que  $\bar{n}$  disminuya (esto es congruente con los resultados de peso molecular que se muestran posteriormente)

- 2) El tamaño pequeño de las partículas, ya que de acuerdo a la ecuación (4.57) la tasa de desorción depende en forma inversa al volumen de las partículas.

Continuando con el análisis de la figura 6.7, el quiebre de la curva de  $\bar{n}$  en la coordenada ( $t=66$  seg.,  $\bar{n}=0.5$ ) se debe a la disminución abrupta en la tasa de nucleación (ver figura 6.5), la cual durante el intervalo I contribuía en forma muy importante en la generación de partículas activas. Al cesar la nucleación entonces  $\bar{n}$  disminuye más rápidamente debido a la desorción de radicales. Con el progreso de la reacción las partículas de polímero incrementan su tamaño y por lo tanto se disminuye la desorción de radicales por lo que  $\bar{n}$  pasa por un mínimo después del cual tiende hacia 0.5.

La curva de la evolución de  $\bar{n}$  de acuerdo al modelo de Hansen y Ugelstad (ver figura 2.3) no exhibe el quiebre que hemos mencionado, sin embargo sus resultados son cuestionables ya que de la forma de la curva de la evolución de número de partículas que ellos obtienen, se deduce que su modelo predice una tasa de nucleación decreciente, lo cual, como ya se discutió, es inconsistente con el sesgo positivo de la distribución de tamaño de partícula experimental de Lichti y colaboradores. Estos resultados de Hansen y Ugelstad se atribuyen a que en su modelo no consideran acumulación de radicales en la fase acuosa (ver modelo matemático de Hansen y Ugelstad en el capítulo II), aspecto que como ya se demostró anteriormente, es clave para obtener tasas de nucleación crecientes.

## **EVOLUCION DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO INSTANTANEO Y DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES**

Como ya se expuso en el capítulo III, los radicales que se encuentran en la fase acuosa pueden experimentar cualquiera de los siguientes tres eventos (figuras 3.1 y 3.4): (1) reacciones en la fase acuosa, como lo son propagación (incluyendo nucleación homogénea) y terminación, (2) entrada en micelas (nucleación micelar) y, (3) entrada en partículas, evento que da lugar a las reacciones intrapartícula de propagación, terminación y transferencia de cadena, que a la vez determinan el peso molecular del polímero. Puesto que estos eventos ocurren en forma paralela, lo que ocurra en uno de ellos necesariamente se refleja de alguna manera en los otros dos, por lo tanto es factible obtener información de los eventos (1) y (2) mediante el seguimiento de la evolución del peso molecular del polímero obtenido durante el curso de la reacción.

Por otra parte, el hecho de que la distribución de pesos moleculares DPM sea un acumulado de las cantidades de polímero de diversos pesos moleculares, producidas desde el inicio de la reacción hasta un determinado instante, hace de la DPM una herramienta muy útil para inferir información de la etapa de nucleación aún cuando la DPM se obtenga en el intervalo II, ya que en ella se encuentra en cierta forma la historia de la reacción.

En la teoría de Gilbert, Napper y colaboradores que se expuso en el capítulo II, se mencionó que se ha propuesto (Whang y colab., 1991) como evidencia de la nucleación homogénea coagulativa a

la distribución de pesos moleculares numeral de muestras de reacción tomadas al inicio del intervalo II. Dicha distribución (figura 2.6) muestra una región en la que la transferencia de cadena controla el peso molecular del producto y otra región de menor peso molecular en la que existe una desviación a este comportamiento, atribuyéndosele esta desviación a la coagulación de radicales oligoméricos.

A continuación se exponen los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo, referentes al peso molecular del polímero, y en base a estos se explica, en el contexto del mecanismo de nucleación micelar, las observaciones experimentales de Whang y colaboradores que mencionamos en el párrafo anterior.

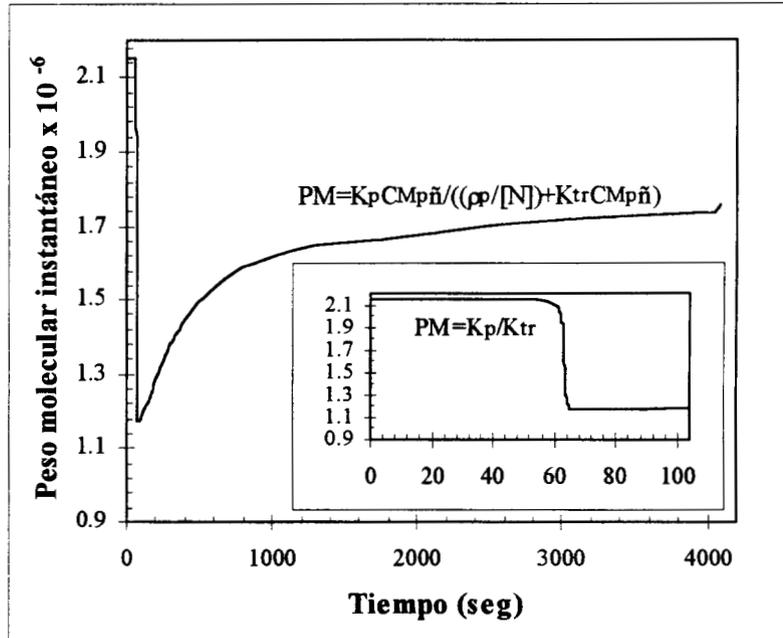


Figura 6.8 Evolución teórica del peso molecular instantáneo, correspondiente a la curva 2, de la figura 6.2. En el recuadro se muestra un ampliación de la misma gráfica para el intervalo de tiempo 0-100 seg.; para  $t < 66$  seg. el peso molecular del polímero esta dado por la relación  $K_p/K_{tr}$ .

En la figura 6.8 se muestra la predicción del modelo para la evolución del peso molecular promedio instantáneo correspondiente a la curva 2, de la figura 6.2. En esta gráfica se observa que dicho peso molecular se mantiene prácticamente constante en la etapa de nucleación para después disminuir drásticamente al final de dicha etapa y posteriormente aumentar lentamente durante el intervalo II. Para explicar este comportamiento nos referiremos a la ecuación que se empleó para realizar este cálculo (ecuación 4.59):

$$\overline{PM}_{inst} = \frac{K_p C_{Mp} \bar{n} (PM_{mon})}{\left(\frac{\rho_p}{[N]}\right) + K_{tr} C_{Mp} \bar{n}} \quad (4.59)$$

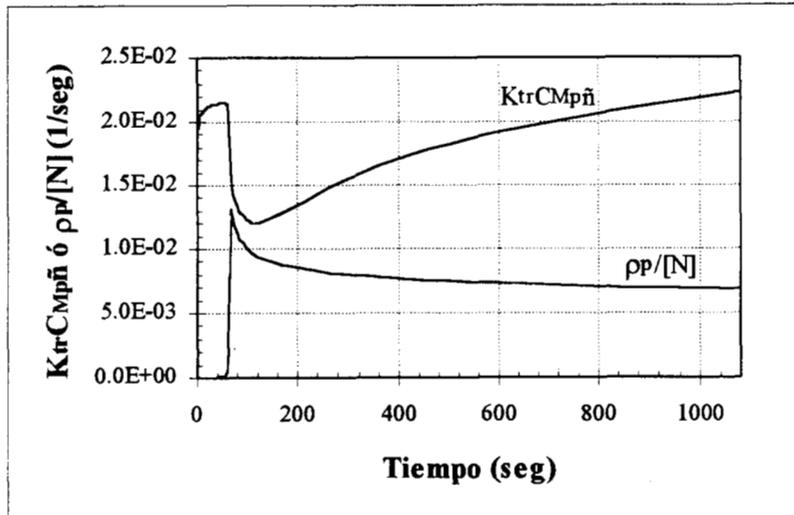


Figura 6.9 Predicción de la evolución de las tasas de transferencia de cadena  $K_{tr}C_{Mp}\bar{n}$ , y de captura de radicales por partícula ( $\rho_p/[N]$ ), correspondientes a la curva 2, de la figura 6.2.

En los primeros momentos de la reacción el número de partículas de polímero es pequeño y, como ya se explicó anteriormente, la concentración de radicales en la fase acuosa también es pequeña por lo que bajo estas condiciones ( $\rho_p/[N] \ll K_{tr}C_{Mp}\bar{n}$ ) (ver figura 6.9, para  $t < 66$  seg), es decir, la tasa de captura de radicales por partícula es mucho menor que la tasa de transferencia de cadena, por lo que el peso molecular de acuerdo a la ecuación (4.59) está dado por la relación  $K_p/K_{tr}$  (ver recuadro de la figura 6.8). A medida que se acerca el fin del intervalo I, crece la concentración de radicales en la fase acuosa y entonces el término  $(\rho_p/[N])$  es cada vez más importante. Cuando finaliza la etapa de nucleación,  $(\rho_p/[N])$  llega a un máximo y la tasa de transferencia disminuye (figura 6.9,  $t = 66$  seg) debido a que  $C_{Mp}$  y  $\bar{n}$  (figura 6.7,  $66 \text{ seg} < t < 120 \text{ seg}$ ) decrecen; esto da lugar a que el peso molecular promedio instantáneo determinado por la relación  $K_p C_{Mp} \bar{n} / (\rho_p/[N] + K_{tr} C_{Mp} \bar{n})$  llegue a un mínimo. Después de este punto  $(\rho_p/[N])$  disminuye y tiende al estado estacionario (figura 6.9,  $t > 66$  seg) debido a que  $[N]$  permanece constante (intervalo II), mientras que tanto la tasa de propagación como la de transferencia de cadena se incrementan debido al aumento en  $C_{Mp}$  y  $\bar{n}$  (figura 6.7,  $t > 120$  seg), esto ocasiona que el peso molecular se incremente en el intervalo II primero en forma rápida y posteriormente más lentamente debido a que el sistema tiende al estado estacionario en el intervalo II.

Como ya se explicó en la parte de discusión de la evolución del número promedio de radicales por partícula, durante la etapa de nucleación la concentración de micelas es tres órdenes de magnitud mayor que la concentración de partículas por lo que la probabilidad de que un radical entre en una partícula es pequeña comparada con la probabilidad de entrada en micelas. A consecuencia de esto, el intervalo de tiempo entre capturas sucesivas de radicales en partículas es tan grande que los radicales que estén propagándose en el interior de dichas partículas cesarán su crecimiento por transferencia de cadena antes que por terminación bimolecular por la entrada de otro radical, como lo sugiere Dunn (Dunn, 1993) (esto explica la región de peso molecular determinado por transferencia de cadena, en la distribución de pesos moleculares numeral de Gilbert, Napper y colaboradores).

Al incrementarse la concentración de radicales en la fase acuosa, esto provoca que también se incremente la tasa de entrada de radicales por partícula por lo que la terminación bimolecular cada vez toma mayor importancia con respecto a la transferencia de cadena y consecuentemente el peso molecular disminuye. Esto puede explicar el porqué de la desviación del control de peso molecular por transferencia de cadena, observada en la distribución de pesos moleculares numeral de Gilbert, Napper y colaboradores.

Es cuestionable el atribuir dicha desviación a la coagulación de partículas primarias, como lo hacen Gilbert, Napper y colaboradores para respaldar su mecanismo de nucleación homogénea-coagulativa, ya que después de la etapa de nucleación se esperaría que dicha desviación tendiera a desaparecer, sin embargo, como veremos a continuación, los resultados de distribución de pesos moleculares DPM que se obtuvieron en el presente trabajo sugieren que dicha desviación se acentúa más con el progreso de la reacción,

Cabe mencionar que los valores de  $(\rho_p/[N])$  de la figura 6.9, son similares en términos de orden de magnitud a los reportados en literatura para la polimerización en emulsión de estireno en sistemas sembrados (Hawket y colab., 1980; Maxwell y colab., 1991; Arcos y colab., 1995, Arcos, 1996).

En la figura 6.10 se muestra la predicción de la DPM de acuerdo al modelo propuesto en el presente trabajo, para  $t=60$  seg (figura 6.10a),  $t=90$  seg (figura 6.10b),  $t=600$  seg (figura 6.10c) y  $t=1200$  (figura 6.10d). correspondiente a la curva 2, de la figura 6.2.

Estas distribuciones son el acumulado de polímero a un tiempo  $t$ , de los pesos moleculares de la curva de la figura 6.8. Lo angosto de estas curvas de distribución se debe a que dichos pesos moleculares son promedios además de que se está considerando que todas las partículas tienen el mismo tamaño.

El pico de la figura 6.10a corresponde al polímero formado durante la etapa de nucleación ( $0 < t < 66$  seg, recuadro de la figura 6.8) y cuyo peso molecular ( $\sim 2 \times 10^6$ ) está determinado prácticamente por transferencia de cadena, es decir, por la relación  $K_p/K_{tr}$ .

En la figura 6.10b se muestra la distribución de pesos moleculares que predice el modelo para algunos segundos después de finalizada la etapa de nucleación ( $t=90$  seg). Se observa que esta distribución exhibe dos picos, en la que el pico de mayor peso molecular ( $\sim 2.08 \times 10^6$ ) corresponde al polímero formado en la etapa de nucleación mientras que el otro pico ( $\sim 1.2 \times 10^6$ ) corresponde al comienzo del intervalo II. La aparición de este último pico se debe a la disminución del peso molecular promedio instantáneo, ocasionado, como ya se explicó anteriormente, por el incremento en la tasa de captura de radicales en partícula ( $\rho_p/[N]$ ) y por la disminución de  $C_{Mp}$  y  $\bar{n}$ . Al progresar el intervalo II, el pico de menor peso molecular crece y ahora se desplaza hacia la derecha (figura 6.10c) por la disminución de  $(\rho_p/[N])$  y el incremento de  $C_{Mp}$  y  $\bar{n}$  que tienden a su valor en estado estacionario, mientras que el pico de mayor peso molecular, que corresponde al polímero formado en el intervalo I, tiende a disminuir.

En la figura 6.10d se observa que para  $t=1200$  seg, la contribución del polímero formado en la etapa de nucleación no es significativo con respecto a la cantidad total de polímero.

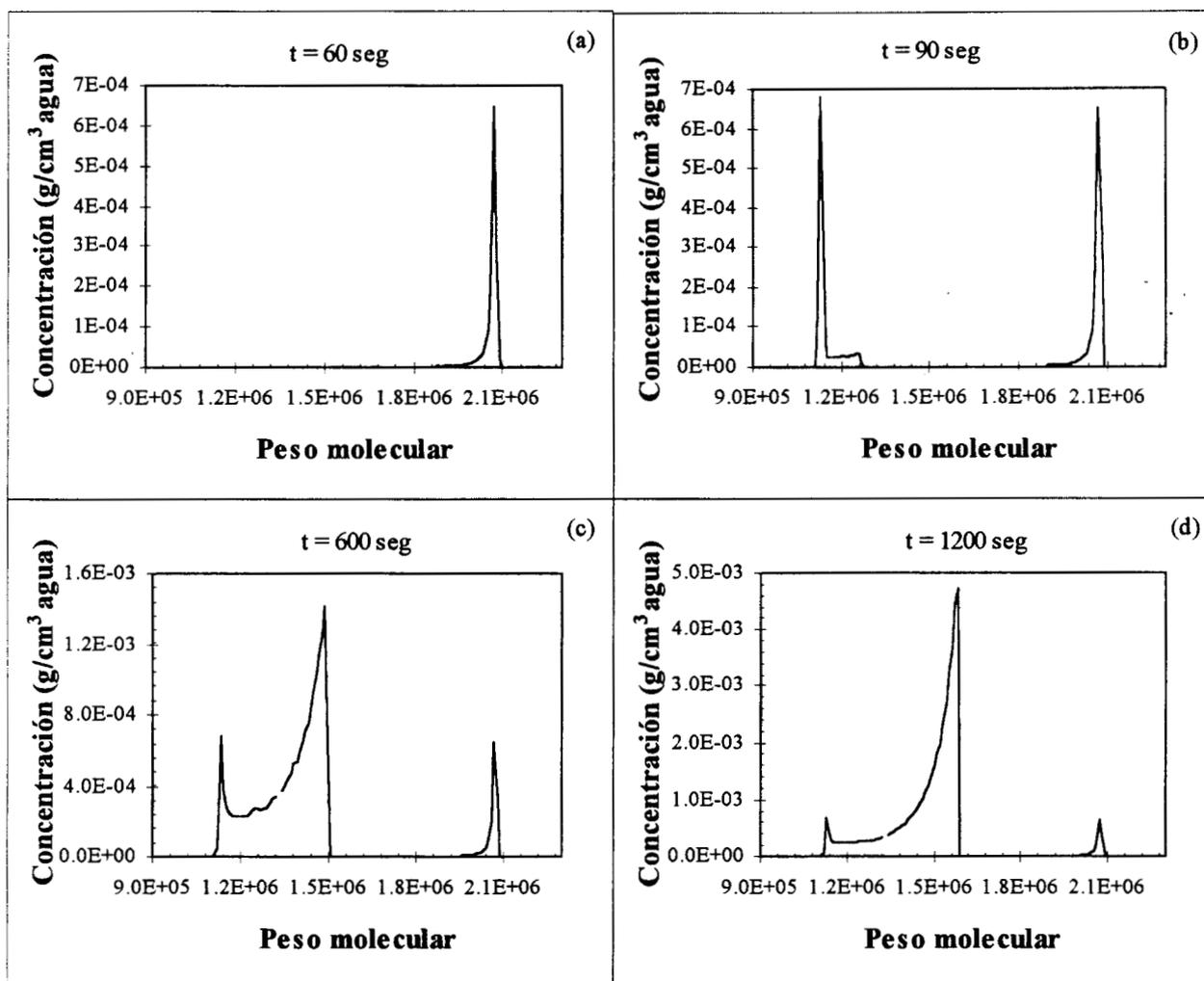


Figura 6.10 Evolución de la distribución de pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción correspondiente a la curva 2, de la figura 6.2. El pico de mayor peso molecular ( $\sim 2 \times 10^6$ ) corresponde al polímero formado en la etapa de nucleación, en donde dicho peso molecular está controlado por la reacción de transferencia de cadena al monómero.

Cromatogramas de GPC (empleando THF como solvente) de muestras de reacción tomadas a los (1) 45seg, (2) 120 seg y (3) 300 seg, se exhiben en las figuras 6.11, 6.12 y 6.13 respectivamente. De acuerdo con los resultados del modelo, el intervalo I tiene una duración de aproximadamente 66 seg, por lo que la muestra (1) corresponde a la etapa de nucleación mientras que las otras dos corresponden al intervalo II. En la tabla 6.1 se dan los resultados de volumen de elución y de peso molecular según la curva de calibración (figura 5.2b), para las muestras (1), (2) y (3).

Tabla 6.1. Resultados de GPC para muestras de reacción.

Número de muestra	Tiempo de reacción	Volúmen de elución(*)	Peso molecular(*)
(1)	45 seg	23.654 ml	$1.25 \times 10^6$
(2)	120 seg	23.274 ml	$1.43 \times 10^6$
(3)	300 seg	23.437 ml	$1.53 \times 10^6$

(\*) Valores correspondientes al máximo en la señal del cromatograma

Para la muestra (1) se esperaba obtener resultados similares a la DPM de la figura 6.10a ( $t=60$  seg), es decir, las expectativas eran las de obtener un peso molecular aproximadamente de  $2.08 \times 10^6$ ; esta diferencia entre los resultados del modelo y los experimentales, se debe a que el peso molecular de la muestra realmente se encuentra por arriba del límite de resolución de las columnas que es de  $2 \times 10^6$  aproximadamente (ver figuras 5.2). Para comprobar esto se inyectaron al GPC muestras de estandar de poliestireno de peso molecular  $2.7 \times 10^6$  obteniendose un volumen de elución de 23.555 ml (figura 6.14) que corresponde a un peso molecular de  $1.29 \times 10^6$ , según la curva de calibración, valor que evidentemente es menor que el peso molecular del estandar. De hecho si se sobreponen las curvas de distribución del estandar y de la muestra (1) se observa que sus bases coinciden, lo cual indica que se esta fuera del límite de resolución de las columnas, siendo en este caso irrelevante el valor del volumen de elución que corresponde al máximo de la distribución debido a los errores inherentes al caso. En suma, en lo que respecta a la muestra (1) se puede afirmar que su peso molecular es mayor que  $2 \times 10^6$ , lo cual es congruente con la figura 6.10a, sin embargo para obtener un valor experimental más preciso, se requeriría del empleo de columnas cromatográficas con una adecuada resolución para pesos moleculares arriba de  $2 \times 10^6$ , de las cuales no se dispone por el momento.

El peso molecular promedio de las muestras (2) y (3) obtenido experimentalmente (ver tabla 6.1), es congruente con la predicción del modelo, ya que de acuerdo a figuras 6.10b y 6.10c, para tiempos de reacción entre 90 y 600 seg, el intervalo de variación de peso molecular es de  $1.1 \times 10^6$  a  $2.1 \times 10^6$ . Para obtener resultados más sensibles de la DPM al comienzo el intervalo II, se requeriría también de columnas cromatograficas con mejor resolución para el intervalo de pesos moleculares mencionado, ya que las columnas empleadas no son capaces de separar adecuadamente cadenas poliméricas con pesos moleculares arriba de  $1 \times 10^6$  (ver figuras 5.2), razón por la cual probablemente se obtuvieron curvas monomodales para las muestras (2) y (3) en lugar de bimodales, como lo predice el modelo.

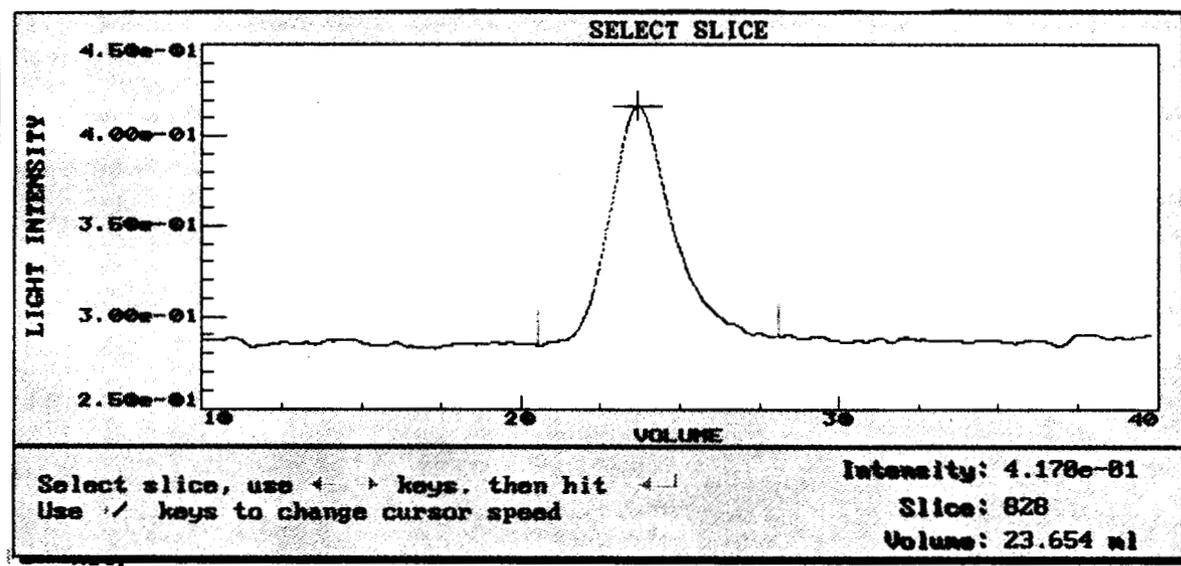


Figura 6.11 Cromatograma de GPC para una muestra tomada a los 45 seg de reacción

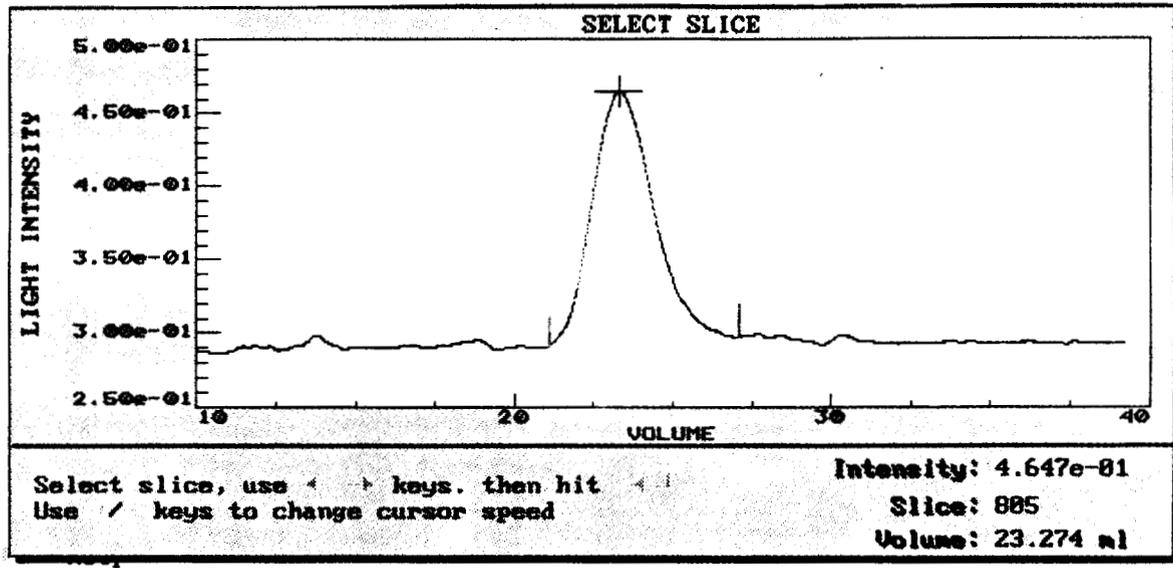


Figura 6.12 Cromatograma de GPC para una muestra tomada a los 120 seg de reacción

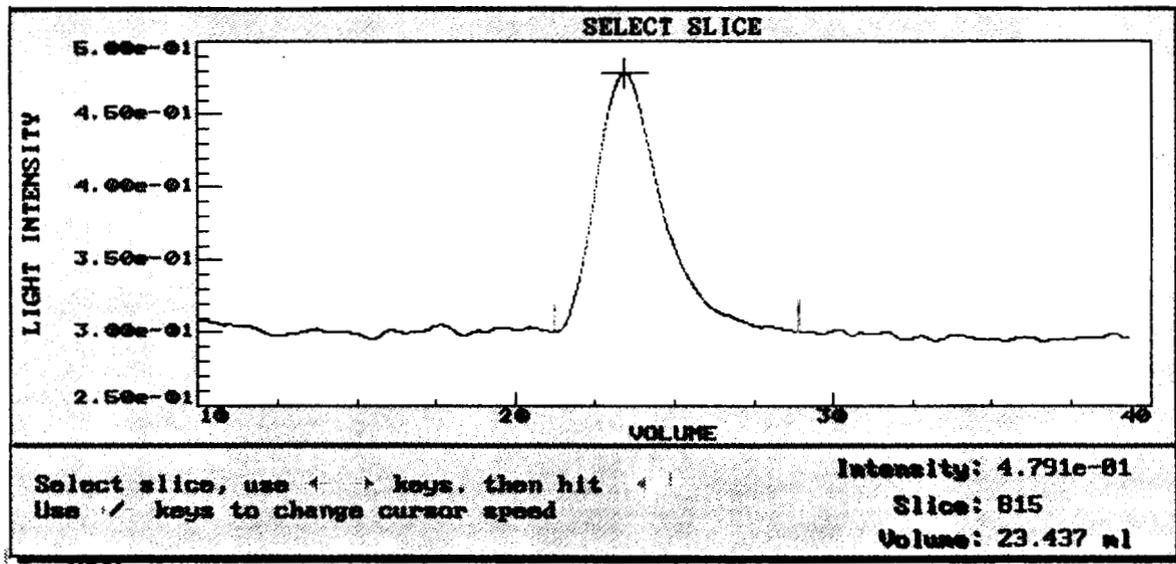


Figura 6.13 Cromatograma de GPC para una muestra tomada a los 300 seg de reacción

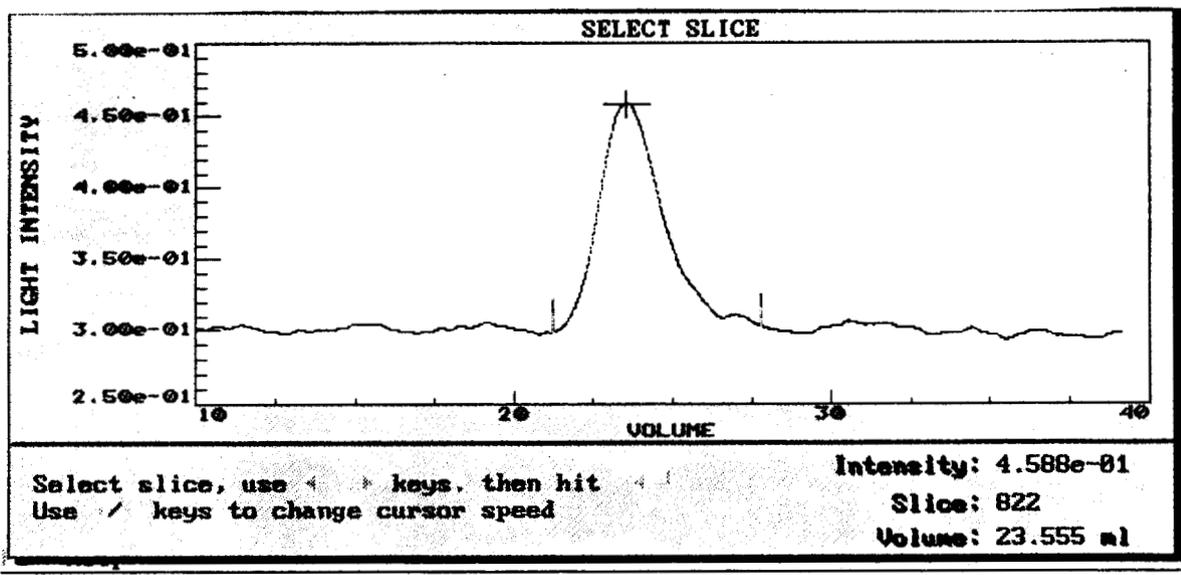


Figura 6.14 Cromatograma de GPC para un estandar de poliestireno de peso molecular= $2.7 \times 10^6$

## VII

### CONCLUSIONES

#### **CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS DEL PRESENTE TRABAJO**

Existen diferencias y similitudes importantes entre los resultados del presente trabajo y los reportados en literatura. Un aspecto clave de dichas diferencias es el tratamiento en forma semitransiente de la concentración de radicales en fase acuosa, ya que los modelos de la literatura no consideran acumulación de radicales en dicha fase (Smith y Ewart, 1948; Hansen y Ugelstad, 1979b) o bien emplean la concentración de radicales en estado estacionario (Maxwell y colab., 1991; Nomura y colab., 1993; ). El tratamiento temporal de este parámetro permitió tener mayor sensibilidad hacia la tasa de formación de partículas y hacia el peso molecular del polímero, lo que proporcionó información muy valiosa para poder plantear hipótesis que explican algunos aspectos mecanísticos del fenómeno de nucleación en la polimerización en emulsión de estireno arriba de CMC.

En lo que respecta a las similitudes, de manera global podemos decir que tanto los resultados de literatura como los propios tienden a confirmar la hipótesis de que, para el sistema en estudio, domina la nucleación micelar sobre la homogénea.

Una contribución muy importante de este trabajo, es la hipótesis que se plantea para explicar el papel de las micelas en la cinética de nucleación, en la que se propone que las micelas no sólo proveen el tensoactivo necesario para estabilizar las partículas de polímero y actuar como sitios de nucleación, sino que también actúan como reguladoras de la concentración de radicales en la fase acuosa. La congruencia que existe entre los resultados del modelo propuesto y los experimentales, así como también la congruencia con la información de literatura, sugiere la validez de esta hipótesis.

Al revisar las teorías y modelos de nucleación, desde los trabajos pioneros de Harkins y Smith y Ewart, es fácil darse cuenta que se ha avanzado bastante en la comprensión del fenómeno de nucleación y en general del proceso de polimerización en emulsión, sin embargo, aún no existe suficiente información experimental que permita validar de una manera más rigurosa las predicciones de los modelos de nucleación, por lo que todavía falta un largo camino por recorrer tanto en el aspecto teórico como de laboratorio.

Para futuros refinamientos del modelo será necesario incluir el efecto de la distribución de tamaño de partícula; el poder predecir este parámetro junto con la conversión y la DPM, proporcionaría argumentos muy fuertes que respaldarían a la nucleación micelar como mecanismo principal de formación de partículas en la polimerización en emulsión de estireno para concentraciones de tensoactivo mayores que CMC, así como también sería un sustento muy poderoso de la hipótesis que se planteó párrafos arriba, respecto al papel de las micelas en la cinética de nucleación.

Existe la posibilidad de extender la aplicación del modelo a condiciones de polimerización en microemulsión, en las que se ha observado (Guo y colab., 1992) que existe nucleación durante toda la reacción. Esto es importante ya que en este caso son menores las limitaciones del corto tiempo de nucleación y tamaño de partícula tan pequeño característicos de la polimerización en emulsión convencional, lo que permitirá seguir experimentalmente la evolución de la DTP y DPM durante la formación de las partículas de polímero. El hecho de que el peso molecular del polímero obtenido experimentalmente por el sistema en microemulsión para estireno (Guo y colab., 1992) y el peso molecular del polímero formado en la etapa de nucleación por el sistema en emulsión convencional (Whang y colab., 1991; Herrera y Olayo, 1995; este trabajo), estén determinados por la reacción de transferencia de cadena con monómero, sugiere que el mecanismo de nucleación podría ser muy similar en ambos sistemas, situación que se puede aprovechar para conocer más acerca de la formación de partículas tanto en la polimerización en emulsión como en microemulsión.

## **CONCLUSIONES PARTICULARES**

- Los resultados obtenidos sugieren que, para el sistema y condiciones en estudio, domina la nucleación micelar sobre la homogénea, debido a que la tasa de captura de radicales en micelas y partículas es mucho mayor que su tasa de propagación en fase acuosa.
- Los resultados de la simulación demuestran que sí es factible obtener tasa de nucleación crecientes para el mecanismo micelar, en contraste con lo expuesto por Lichti, Gilbert y Napper, quienes argumentan que la tasa de nucleación de acuerdo a dicho mecanismo presenta una forma decreciente. Dichos resultados permiten explicar en términos del mecanismo micelar, el sesgo positivo de la distribución de tamaño de partícula obtenida por Lichti y colaboradores.
- Los resultados obtenidos sugieren que durante la etapa de nucleación el peso molecular del polímero está controlado por transferencia de cadena, mientras que en la transición hacia el intervalo II y durante éste, existe una mayor contribución de la terminación bimolecular en el control del peso molecular, debido al incremento en la frecuencia de entrada de radicales en las partículas. Posterior trabajo experimental permitirá confirmar esta hipótesis.

- El aspecto clave que permitió tener mayor sensibilidad hacia la tasa de formación de partículas y hacia el peso molecular, con respecto a los modelos de la literatura, es el tratamiento en forma semi-transiente de la concentración de radicales en fase acuosa.
- Se obtuvo un modelo matemático que demuestra robustez en el intervalo de condiciones de reacción estudiadas, en el que se emplean únicamente dos parámetros de ajuste. Los valores empleados de estos parámetros se encuentran dentro de cotas experimentales, lo cual, adicionalmente a la congruencia de los resultados del modelo con los experimentales, sugiere la validez de dicho modelo y de las hipótesis que se derivan de él.

## NOMENCLATURA

### Símbolos

$a$	Constante de partición de radicales monoméricos entre las fases partícula y acuosa (adimensional)
$a_m$	Número de agregación micelar
$a_p$	Area de una partícula ( $\text{cm}^2$ )
$a_{\tau,t}$	Area de una partícula al tiempo $t$ , y formada en un tiempo $\tau$ ( $\text{cm}^2$ )
$a_s$	Area específica del tensoactivo ( $\text{cm}^2/\text{molécula}$ de tensoactivo; en el modelo de Smith y Ewart $a_s$ en $\text{cm}^2/\text{gr}$ de tensoactivo)
$A$	Area interfacial total (área de partículas de polímero + área micelar; modelo de Smith y Ewart) ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ de agua)
$A$	Constante de la ecuación de Szyszkowski ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$B$	Constante de la ecuación de Szyszkowski ( $\text{mN}/\text{m}$ )
$A_p$	Area total de las partículas de polímero ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ de agua)
$A_m$	Area micelar total ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ de agua)
$C_{Mp}$	Concentración de monómero en partículas ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ de partícula)
$C_{Mw}$	Concentración de monómero en la fase acuosa ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ de fase acuosa)
$C_{MT}$	Concentración total de monómero ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ de agua)
$d_{mon}$	Densidad del monómero ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$d_{pol}$	Densidad del polímero ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$D_m$	Difusividad efectiva para la desorción de radicales ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )
$D_{wi}$	Difusividad de los radicales iniciador en fase acuosa ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )
$D_{ps}$	Difusividad de los radicales monoméricos en fase partícula ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )
$D_{ws}$	Difusividad de los radicales monoméricos en fase acuosa ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )
$E_i$	Factor de energía de activación (factor de Boltzman) de absorción de radicales iniciador <sup>(*)</sup> (adimensional)
$f$	Factor de eficiencia del iniciador (adimensional)
$F_i$	Factor de efectividad de captura de radicales iniciador <sup>(*)</sup> (adimensional)
$F_i'$	Factor de efectividad de captura de radicales monoméricos <sup>(*)</sup> (adimensional)
$I_o$	Concentración inicial de iniciador ( $\text{g}/\text{cm}^3$ de agua)
$[I]_o$	Concentración inicial de iniciador ( $\text{moléculas}/\text{cm}^3$ de agua)
$[I]$	Concentración de iniciador a cualquier tiempo ( $\text{moléculas}/\text{cm}^3$ de agua)
$[IMj^*]$	Concentración en la fase acuosa de radicales iniciador con grado de polimerización $j$ ( $\text{moléculas}/\text{cm}^3$ de agua)
$j_{cr}$	Grado de polimerización para precipitación (nucleación homogénea) de radicales oligoméricos en crecimiento en la fase acuosa
$K_{ai}$	Coefficiente de captura de radicales en la especie coloidal $i^*$ ( $\text{cm}^3/\text{seg}$ )
$K_{ap}$	Coefficiente de captura de radicales en partículas ( $\text{cm}^3/\text{seg}$ )
$K_{am}$	Coefficiente de captura de radicales en micelas ( $\text{cm}^3/\text{seg}$ )
$K_d$	Coefficiente de desorción de radicales ( $1/\text{seg}$ )
$K_{desc}$	Constante de descomposición del iniciador ( $1/\text{seg}$ )
$K_o a_p/v$	Coefficiente de desorción de radicales (modelo de Smith y Ewart) ( $1/\text{seg}$ )
$K_P$	Constante de propagación del radical polimérico ( $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{seg}$ )

$K_{P1}$	Constante de propagación del radical con grado de polimerización igual a uno (cm <sup>3</sup> /mol·seg)
$K_t$	Constante de terminación de radicales en partículas (cm <sup>3</sup> /molécula·seg)
$K_{t0}$	Constante de terminación de radicales en partículas sin corrección por efecto gel (cm <sup>3</sup> /molécula·seg)
$K_{tw}$	Constante de terminación de radicales en la fase acuosa. Se considera que $K_{tw} \approx K_{t0}$ (cm <sup>3</sup> /molécula·seg)
$K_{tr}$	Constante de transferencia de cadena con monómero (cm <sup>3</sup> /mol·seg)
$K_{tw}$	Constante de terminación de radicales en fase acuosa (cm <sup>3</sup> /molécula·seg)
$[m]$	Concentración de micelas (micelas/cm <sup>3</sup> de agua)
$[M^*]$	Concentración en la fase acuosa de radicales monoméricos (moléculas/cm <sup>3</sup> de agua)
$M_0$	Concentración total inicial de monómero (g/cm <sup>3</sup> de agua)
$n$	Número de radicales que existen en el interior de una partícula (moléculas)
$\bar{n}$	Número promedio de radicales por partícula (moléculas)
$[n_T]$	Número de radicales contenidos en todas las partículas de polímero (moléculas/cm <sup>3</sup> de agua)
$N_A$	Número de Avogadro
$N_i(v,t)$	Número de partículas de volumen $v$ , a un tiempo $t$ , conteniendo $i$ radicales
$[N]$	Concentración total de partículas de polímero (partículas/cm <sup>3</sup> de agua)
$[N_i]$	Concentración de la especie coloidal $i$ , referida por cm <sup>3</sup> de agua <sup>(*)</sup>
$[N_n]$	Concentración de partículas de polímero con $n$ radicales en su interior (partículas/cm <sup>3</sup> de agua)
$N_{mo}$	Número inicial de micelas por gramo tensoactivo (micelas/gr)
$P_h$	Probabilidad de nucleación homogénea para un radical iniciador
$P_h'$	Igual que $P_h$ pero para un radical monomérico
$P_i$	Probabilidad de que un radical iniciador entre una especie coloidal $i^{(*)}$
$P_i'$	Probabilidad de que un radical monomérico entre una especie coloidal $i^{(*)}$
$PM_{inic}$	Peso molecular del iniciador (g/mol)
$Pm_{mon}$	Peso molecular del monómero (g/mol)
$PM_{Pol}$	Peso molecular del polímero (g/mol)
$q$	Probabilidad de desorción de un radical monomérico
$r$	Radio de una partícula de polímero (cm)
$r_i$	Radio de la especie coloidal $i^{(*)}$ (modelo de Hansen y Ugelstad) (cm)
$[R^*]$	Concentración total de radicales en la fase acuosa (radicales iniciador + radicales monoméricos) (moléculas/cm <sup>3</sup> de agua)
$S$	Cantidad de tensoactivo libre (disuelto en la fase acuosa) (g/cm <sup>3</sup> de agua)
$S_g$	Cantidad de tensoactivo adsorbido en la superficie de las gotas de monómero (g/cm <sup>3</sup> de agua)
$S_m$	Cantidad de tensoactivo micelar (g/cm <sup>3</sup> de agua)
$S_p$	Cantidad de tensoactivo adsorbido en la superficie de las partículas (g/cm <sup>3</sup> de agua)
$S_0$	Concentración inicial de tensoactivo (g/cm <sup>3</sup> de agua)
$t$	Tiempo (seg)
$t_1$	Tiempo a partir del cual ya no existen micelas (seg)
$v$	Volumen de una partícula de polímero (cm <sup>3</sup> )
$v_m$	Volumen de una micela (cm <sup>3</sup> )

$v_{\tau,t}$	Volumen de una partícula al tiempo $t$ , y formada en un tiempo $\tau$ (teoría de Smith y Ewart) ( $\text{cm}^3$ )
$V$	Volumen total de las partículas de polímero ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ de agua)
$W_i'$	Factor de retardo de difusión de radicales iniciador(*) (adimensional)
$X_i$	Módulo de Thiele(*) (adimensional)
$z$	Número mínimo de unidades monoméricas necesarias para que un radical iniciador oligomérico se adsorba en la interfase agua-partícula de polímero.

(\*) El subíndice  $i$  se refiere a micelas ( $i=m$ ), partículas conteniendo cero radicales ( $i=0$ ) ó partículas conteniendo un radical ( $i=1$ ).

### Letras griegas

$\delta$	Espesor de la película estancada que envuelve a las partículas de látex.
$\phi_{mon}$	Fracción volumen de monómero en las partículas
$\phi_{pol}$	Fracción volumen de polímero en las partículas
$\gamma$	Tensión interfacial en presencia de tensoactivo ( $\text{mN/m}$ )
$\gamma_0$	Tensión interfacial en ausencia de tensoactivo ( $\text{mN/m}$ )
$\mu$	Tasa de incremento de volumen de una partícula ( $\text{cm}^3/\text{seg}$ )
$\pi$	Pi
$\theta$	Parámetro de Smith y Ewart referente a la tasa de incremento de área de una partícula
$\rho_i$	Tasa de descomposición del iniciador (1/seg)
$\rho, \rho_p$	Tasa de entrada de radicales en partículas de polímero (1/seg)
$\rho_m$	Tasa de entrada de radicales en micelas (1/seg)
$\tau$	Tiempo de formación de una partícula de polímero (modelo de Smith y Ewart) (seg)
$\chi$	Parámetro de interacción polímero-solvente de Flory-Huggings

### Siglas

CMC	Concentración micelar crítica.
CSC	Concentración de estabilización crítica
DPM	Distribución de pesos moleculares
DTP	Distribución de tamaño de partículas
GPC	Cromatografía por permeación en gel
KPS	Persulfato de potasio
SDS	Dodecilsulfato de sodio

## REFERENCIAS

- Arai, M., Arai, K. y Saito, S., (1979), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3655-3665.
- Arcos C., J. A., (1996), *Tesis de Maestría*, Universidad Autónoma Metropolitana; en redacción.
- Arcos C., J. A., Noriega B., J. y Olayo G., R., (1995), *Memorias del VIII Congreso Nacional de Polímeros*, Sociedad Polimérica de México, Guanajuato, Gto., México, pp. 16-21.
- Asua, J. M., Rodriguez, V. S., Sudol, E. D. y El-Aasser, M. S., (1989), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **27**, 3569-3587.
- Bird, Stewart, Lighthfoot, (1982), *Fenómenos de Transporte*, Editorial Reverté, España.
- Brandrup e Immergut, (1989), *Polymer Handbook*, Wiley, Nueva York, tercera edición.
- Casey, B. S., Morrison, B. R. y Gilbert, R. G., (1993), *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1041-1096.
- Casey, B. S., Morrison, B. R., Maxwell, I. A., Gilbert, R. G. y Napper, D. H. (1994), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 605-630.
- Daniels, E. S., Sudol, E. D. y El-Aasser, M. S., (1992), *ACS Sym. Ser.*, **492**, 1-11.
- Dunn, A. S., y Chong, L. C. H., (1970), *Br. Polym. J.*, **2**, 49.
- Dunn, A. S., (1992), *ACS Sym. Ser.*, **492**, 45-54.
- Dunn, A. S., (1993), *Polymer International*, **30**, 547-550.
- Feeney, P. J., Napper, D.H. y Gilbert, R.G., (1987), *J. Colloid and Interface Sci.* **118**, 493-505.
- Feeney, P. J., Napper, D.H. y Gilbert, R.G., (1984), *Macromolecules*, **17**, 2520-2529.
- Fitch, R. M., (1973), *Br. Polym. J.*, **5**, 467.
- Fitch, R. M., y Shih L-B., (1975), *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **56**, 1.
- Fitch, R. M., y Tsai, C. H., (1971), *Polymer Colloids*, R.M. Fitch editor, Pergamon, New York, p. 73.
- Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, pp. 203-217.
- Friis, N, y Hamielec, A. E. (1976), *ACS Sym. Ser.*, **24**, 82-91.
- Giannetti, E., Storti, G. y Morbidelli, M., (1988), *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **26**, 1835-1865.
- González Trejo, J. I., (1994), *Tesis de Maestría*, Universidad Autónoma Metropolitana
- Goodall, A. R., Wilkinson, M. C. y Hearn, J., (1975), *Prog. Colloid Interf. Sci.*, **53**, 327
- Hansen, F. K., (1992), *ACS Sym. Ser.*, **492**, 12-27.
- Hansen, F. K. y Ugelstad, J., (1978), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1953-1979.
- Hansen, F. K. y Ugelstad, J., (1979a), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3033-3045.
- Hansen, F. K. y Ugelstad, J., (1979b), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3047-3067.
- Hansen, F. K. y Ugelstad, J., (1982), en *Emulsion Polymerization*, Irja Piirma editor, Academic Press, Nueva York, pp. 51-92.
- Harada, M., Nomura, M., Kojima, H., Eguchi, W., y Nagata, S., (1972), *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 811-833.
- Harkins, W. D., (1947), *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428-1444.
- Hawket, B. S., Napper, D. H., y Gilbert, R. G., (1980), *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 1323-1343
- Herrera O., J. y Olayo G., R., (1995), *Memorias del VIII Congreso Nacional de Polímeros*, Sociedad Polimérica de México, Guanajuato, Gto., México, pp. 5-9.
- Liang, S., Fitch, R. M. y Ugelstad, J., (1984), *J. Colloid Interf. Sci.*, **97**, 336-347.

- Lichti, G., Gilbert, R. G. y Napper, D. H., (1977), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1957-1971.
- Lichti, G., Gilbert, R. G. y Napper, D. H., (1980), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1297-1323.
- Lichti, G., Hawkett, B. S., Gilbert, R. G., Napper, D. H. y Sangster, D. F., (1981), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 925-938.
- Lichti, G., Gilbert, R. G. y Napper, D. H., (1982), en *Emulsion Polymerization*, Irja Piirma editor, Academic Press, Nueva York, pp. 83-144.
- Lichti, G., Gilbert, R. G. y Napper, D. H., (1983), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 269-291.
- Limpert, R. J., Cotter, R. L. y Dark, W. A., (1974), *High Speed Gel Permeation Chromatography*, Waters Associates, Inc., Milford, Massachusetts, E. U. A.
- Lin, Ch. Ch. y Chiu, W. Y., (1979), *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2049-2063.
- Maxwell, I. A., Morrison, B. R., Napper, D. H. y Gilbert, R. G., (1991), *Macromolecules.*, **24**, 1629-1640.
- Maxwell, I. A., Morrison, B. R., Gilbert, R. G., Sangster, D. F. y Napper, D.H., (1992), *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **53**, 233-242.
- Min, K. W. y Ray, W. H., (1978), *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 89-112.
- Moore, J. C., (1964), *J. Polym. Sci. A*, 835.
- Morton, M., Kaisermann, S. y Altier, M. W., (1954), *J. Colloid Sci.*, **9**, 300-312.
- Morrison, B. R., Maxwell, I. A., Gilbert, R. G. y Napper, D. H., (1992), *ACS Sym. Ser.*, **492**, 28-44.
- Morrison, B. R., Casey, B. S., Lacik, I., Leslie, G. L., Sangster, D. F., Gilbert, R. G. y Napper, D. H. (1994), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 605-630.
- Nomura, M. (1982), en *Emulsion Polymerization*, Irja Piirma editor, Academic Press, Nueva York, pp. 191-219.
- Nomura, M. y Harada, M. (1981), *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 17-26.
- Nomura, M., Ikoma, J., y Fujita, K., (1993), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2103-2113.
- Odian, G., (1970), *Principles of Polymerization*, McGraw-Hill, Nueva York, pp. 279-300
- Patnode, W. y Scheiber, (1939), *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3449-3451.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. y Vetterling, W. T., (1986), *Numerical Recips, the Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, pp. 550-559.
- Rosen, M. J., (1978), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, E.U.A. pp. 109-113, 160
- Roe, C. P., (1968), *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 9, 20-33.
- Smith, W. V., (1948), *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3695-3702.
- Smith, W. V. y Ewarth, R. H., (1948), *J. Chem. Phys.*, **16**, 592-599.
- Storti, G., Polotti, G., Cociani, M. y Morbidelli, M., (1992), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 731-750.
- Tobita, H., Takada, Y. y Nomura, M., (1995), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 441-453.
- Ugelstad, J. y Hansen, F. K., (1976), *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 536-609.
- Villegas, A., (1994), *Tesis de Maestría*, UAM-I.
- Vanderhoff, J. W., (1993), *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2, 203-217.
- Wang, Q. Fu, S. y Yu, T., *Progr. Polym. Sci.*, **19**, 703-753.
- Whang, B. C. Y., Ballard, M. J., Napper, D. H. y Gilbert, R. G., (1991), *Aust. J. Chem.*, **44**, 1133-1137.

## APENDICE

En este apéndice se muestra los valores de las constantes empleadas en todas las simulaciones efectuadas en el presente trabajo (Temperatura = 50 ° C).

Parámetro	Valor	Unidades	Referencia/Observaciones
$a$	1300		Nomura y colab., 1993
$a_m$	71	moléculas/micela	Hansen y Ugelstad, 1979b; Rosen, 1978
$a_s$	$3.5 \times 10^{-15}$	( $\text{cm}^2/\text{molécula}$ )	Nomura y colab., 1993
$A$	$1 \times 10^{-4}$	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Hansen y Ugelstad, 1979b
$B$	7.37	( $\text{mN}/\text{m}$ )	Hansen y Ugelstad, 1979b
$C_{Mw}$	$3.5 \times 10^{-6}$	( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )	Vanderhoff, 1993
$d_{mon}$	0.8678	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Patnode y Sheiber, 1939
$d_{pol}$	1.0427	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Patnode y Sheiber, 1939
$D_{ps}$	$3 \times 10^{-6}$	( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )	Hansen y Ugelstad, 1979b
$D_{ws}$	$1.2 \times 10^{-5}$	( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )	Nomura y colab., 1993
$D_{wi}$	$5 \times 10^{-6}$	( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )	Hansen y Ugelstad, 1979b
$fK_{desc}$	$2.6 \times 10^{-6}$	( $1/\text{seg}$ )	Parámetro de ajuste. Su valor se discute en los capítulos III (consideración 9) y IV
$\gamma_o$	25.7	( $\text{mN}/\text{m}$ )	Hansen y Ugelstad, 1979b
$j_{cr}$	5		Maxwell y colab., 1991
$K_P$	$2.145 \times 10^5$	( $\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{seg}$ )	Brandrup e Immergut, 1989 (promedio de valores reportados en esta referencia)
$K_{P1}$	$1.8 \times 10^7$	( $\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{seg}$ )	Parámetro de ajuste. Su valor se discute en los capítulos III (consideraciones 6 y 7) y IV.
$K_{tr}$	10.7	( $\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{seg}$ )	Brandrup e Immergut, 1989
$K_{t0}$	$2.6 \times 10^4$	( $\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{seg}$ )	Nomura y colab., 1993
$PM_{inic}$	270.3	( $\text{g}/\text{mol}$ )	(peso molecular de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )
$PM_{mon}$	104.15	( $\text{g}/\text{mol}$ )	(peso molecular del estireno)
$PM_{tens}$	265.39	( $\text{g}/\text{mol}$ )	(peso molecular del SDS)
$r_m$	$2 \times 10^{-7}$	( $\text{cm}$ )	Hansen y Ugelstad, 1979b
$T$	50	(° C)	
$\chi$	0.43		Morton y colab., 1943
$z$	2		Maxwell y colab., 1991