



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN
QUÍMICA APLICADA**

T E S I S

**“ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LA
COPOLIMERIZACIÓN DE ACETATO DE VINILO Y
ACRILATO DE BUTILO EN MICROEMULSIONES
ESTABILIZADAS ANIÓNICA Y ESTÉRICAMENTE EN
PROCESOS POR LOTES Y SEMICONTINUOS”**

Presentada por:

VÍCTOR MANUEL OVANDO MEDINA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Saltillo, Coahuila

Junio de 2007

TESIS CON CARACTER ABIERTO

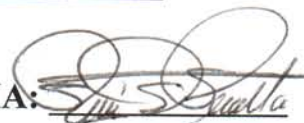
PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: VICTOR MANUEL OVANDO MEDINA FIRMA



TITULO: Estudio Teórico y Experimental de la Copolimerización de Acetato de Vinilo y Acrilato de Butilo en Microemulsiones Estabilizadas Aniónica y Estéricamente en Procesos por Lotes y Semicontinuos

ASESORES: Dr. René Darío Peralta Rodríguez FIRMA:



Dr. Eduardo Mendizábal Mijares FIRMA:



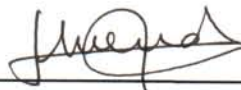
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 21 de Junio de 2007



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Estudio Teórico y Experimental de la Copolimerización de Acetato de Vinilo y Acrilato de Butilo en Microemulsiones Estabilizadas Aniónica y Estéricamente en Procesos por Lotes y Semicontinuos

Presentada por:

VICTOR MANUEL OVANDO MEDINA

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

DR. RENÉ DARÍO PERALTA RODRÍGUEZ
DR. EDUARDO MENDIZÁBAL MIJARES

SINODALES



Dr. Raúl Guillermo López Campos
Presidente



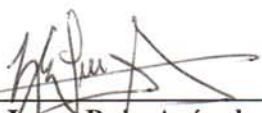
Dra. Graciela Morales Balado
Secretario



Dr. Jorge Herrera Ordoñez
1er. Vocal



Dr. Enrique Saldivar Guerra
2do. Vocal



Dr. Jorge Puig Arévalo
3er. Vocal

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento más sincero a las siguientes personas e instituciones por su contribución y apoyo durante mis estudios de doctorado:

Dr. René Darío Peralta por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo de tesis bajo su dirección, por su colaboración, paciencia y apoyo brindados desde siempre y sobre todo por esa gran amistad que me brindó y me brinda, por escucharme y aconsejarme siempre.

Dr. Eduardo Mendizábal Mijares, quien fue co-director de esta tesis, por sus consejos, dedicación, contagioso entusiasmo y paciencia para leer y corregir mi trabajo, así como para orientar el trabajo cada vez que fue necesario.

Dr. Jorge Herrera Ordóñez, Dr. Enrique Saldívar, Dr. Raúl Guillermo López Campos, Dr. Jorge Emilio Puig y Dra. Graciela Morales por haberse dado el tiempo para revisar el manuscrito de mi tesis doctoral y haber fungido como sinodales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 165731 proporcionada para estudios de doctorado.

A mi esposa M.C. Iveth Dalila Antonio Carmona por su apoyo y amor incondicional, toda la paciencia, por confiar y creer en mí.

A mi Madre y a mis hermanos por su cariño, su apoyo, su dedicación y empeño por ayudarme a ser una mejor persona cada día. Por tanto esfuerzo para que yo alcanzara esta meta.

A mis ex-compañeros que hoy ya son doctores, Hugo Martínez Gutiérrez, Carlos Tena Salcido, Isabel Facundo Arzola, Raquel Ledezma, Shirley Carro, Leonor Méndez, Yolanda

del Ángel Vargas, Tania Lara, por todo el ánimo, y sobre todo por su valiosa amistad, con los que comparto las mismas experiencias, por su apoyo y ánimo en cada etapa que se pasa y viene a lo largo de estos años de estudio.

De igual forma, los docentes e investigadores que se desempeñaron como profesores de los diversos seminarios y asignaturas correspondientes a este doctorado cuentan con mi reconocimiento, dado que sus ideas, y planteamientos, permitieron delinear gran parte de los temas que se abordan en este trabajo.

Así también a todo el personal del CIQA, tanto del Departamento de Ingeniería de Reacciones de Polimerización como Posgrado, Administración, Biblioteca, Mantenimiento y Limpieza, ya que dentro de los ámbitos que a cada uno le competen me colaboraron sin ponerme ningún impedimento, al contrario, me brindaron siempre una sonrisa.

A M.C. Gladys Yakeline Cortez Mazatán por su valiosa ayuda en la realización de algunas reacciones de polimerización en microemulsión.

A la Dra. Raquel Ledezma y a María Lourdes Guillen Cisneros por su gran ayuda en el análisis y discusión de resultados de RMN – ^1H y de Cromatografía de Permeación en Gel de los polímeros obtenidos.

A Patricia Siller por su apoyo en la obtención de buena parte de la bibliografía citada en este trabajo.

DEDICATORIAS

A mis padres

A mi esposa Iveth Dalila

A mis hermanos

“La formulación de un problema, es más importante que su solución” (Einstein, Albert)

RESUMEN

Las características interesantes de las microemulsiones, tales como su gran área interfacial, transparencia óptica, estabilidad termodinámica y gran variedad de estructuras, pueden ser ventajosamente utilizadas para producir materiales novedosos con morfologías interesantes y polímeros con propiedades específicas. Una de las principales metas de los reportes en la literatura ha sido producir látices estables con alto contenido de sólidos y diámetros de partículas menores a 50 nm, los cuales no pueden obtenerse mediante el proceso clásico de polimerización en emulsión.

Este trabajo está enfocado principalmente al estudio de la copolimerización de acetato de vinilo (VAc) y acrilato de butilo (BuA) en microemulsiones estabilizadas con una mezcla de surfactantes aniónico y no-iónico en procesos por lotes y semicontinuos. Mediante copolimerizaciones en microemulsión en régimen semicontinuo, fue posible obtener látices con alto contenido de polímero (aproximadamente 40% en peso), diámetros de partículas menores a 50 nm y relaciones de polímero/surfactante de aproximadamente 14.5:1 p/p. Los estudios revelan que la velocidad de crecimiento volumétrico de las partículas puede ser controlada con la velocidad de alimentación de monómero (R_a), independientemente de que se utilice un proceso de polimerización en semicontinuo con semilla o haciendo la reacción completamente en régimen semicontinuo. Bajo las condiciones empleadas en este trabajo, se comprobó que (a diferencia de lo que se obtiene en un proceso por lotes) mediante la polimerización en semicontinuo es posible la obtención de copolímeros de composición homogénea, lo que se atribuye a las condiciones ávidas de monómero en el sistema.

En el estudio de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA se observaron diferentes etapas de consumo de monómero. Al inicio de la reacción se obtuvo un copolímero rico en BuA y después una etapa controlada por el consumo de VAc y la prácticamente desaparición del BuA. Este comportamiento en el consumo de monómeros trae como resultado la obtención de copolímeros de alto peso molecular al inicio ($M_w \sim 6 \times 10^6$ g/mol) y de menor peso molecular hacia el final de la reacción ($M_w \sim 2 \times 10^6$ g/mol)

debido a las diferentes reactividades y a las diferentes formas de terminación de cada monómero, en particular de los eventos de terminación por transferencia de cadena al monómero. Además, la dependencia de la velocidad de polimerización con la concentración de monómeros es de la forma: $R_p \propto [VAc + BuA]^{1.26}$, lo cual concuerda con otros reportes en la literatura sobre polimerización en microemulsión.

A la fecha no se ha reportado en la literatura la modelación matemática de la cinética y formación de partículas en la copolimerización en microemulsión. El trabajo de esta tesis también consideró el desarrollo de un modelo matemático capaz de reproducir de manera satisfactoria los datos experimentales de conversión, composición del copolímero, diámetro promedio y número de partículas en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA. El modelo utiliza un número mínimo de parámetros de ajuste (la mayor parte de los parámetros involucrados fueron tomados de la literatura) y es sensible a variables como la temperatura, concentración de iniciador, concentración de monómeros y composición de los comonómeros. Uno de los principales usos del modelo en este trabajo fue para explicar el mecanismo de formación de partículas observado en la mayoría de los sistemas de polimerización en microemulsión. Además, el modelo desarrollado puede ser empleado como una herramienta de control y de diseño de experimentos en la copolimerización en microemulsión.

Los valores de razones de reactividad del sistema VAc/BuA reportados en la literatura presentan una amplia variabilidad. Estos datos han sido obtenidos a partir de polimerizaciones en masa, solución y emulsión. Recientemente, se ha publicado que los valores de las razones de reactividad dependen del medio de polimerización. Por esto, se propuso un método para la estimación de razones de reactividad en microemulsión, el cual presenta varias ventajas con respecto a los métodos usualmente empleados. El método desarrollado es de alcances más amplios que el aplicado en este trabajo, ya que puede ser utilizado en la determinación de razones de reactividad en otros sistemas de copolimerización como emulsión, sistemas micelares y, en general, en aquellos en los que exista algún tipo de compartimentalización. Adicionalmente, los reportes en la literatura demuestran que, si se utilizan datos a bajas conversiones, las razones de reactividad estimadas pueden diferir de los valores estimados utilizando datos a altas conversiones. El

método propuesto en esta tesis utiliza datos de composición del copolímero tanto a bajas como a altas conversiones por lo que los valores de r_1 y r_2 estimados de esta manera son válidos en todo el intervalo de reacción. En el transcurso de esta investigación, se demostró que, en realidad, los valores de las razones de reactividad son independientes del proceso de polimerización empleado para su determinación siempre y cuando los factores que afectan su cálculo sean tomados en cuenta de manera correcta. Los valores de las razones de reactividad obtenidos en este trabajo fueron: $r_{VAc} = 0.028$ y $r_{BuA} = 6.219$. Además, al probar este método de estimación con otro par de monómeros, estireno/acrilato de butilo se obtuvo: $r_{Sty} = 1.01$ y $r_{BuA} = 0.18$. Los resultados para ambos sistemas de comonómeros son similares a los reportados en polimerizaciones en medios homogéneos como polimerizaciones en masa y en solución.

CONTENIDO

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Los surfactantes y las microemulsiones	1
1.1.1 Tipos de microemulsiones	3
1.2 Polimerización en microemulsión	4
1.3 Características de los monómeros y surfactantes estudiados	5
1.3.1 Acetato de vinilo y acrilato de butilo	5
1.3.2 Historia e importancia comercial del acetato de vinilo	6
1.3.3 Los surfactantes	7
1.4 Reacciones de copolimerización	7
1.5 Métodos más comunes para la determinación de razones de reactividad	8
1.5.1 Fineman-Ross	9
1.5.2 Kelen-Tudos	9
1.5.3 Métodos no-lineales	10
1.5.3.1 Método de la curva de ajuste	11
1.5.3.2 Método no-lineal de Tidwell-Mortimer	11
CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	12
2.1 Hipótesis	12
2.2 Objetivos	13
2.2.1 General	13
2.2.2 Específicos	13
CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES	14
3.1 Polimerizaciones en microemulsión por lotes	14
3.2 Reacciones de copolimerización en microemulsión por lotes	18
3.3 Polimerizaciones en microemulsión con alto contenido de polímero	21
3.4 Modelos matemáticos para la polimerización en microemulsión	30

3.4.1 Polimerización en emulsión	30
3.4.2 Modelos para la polimerización en microemulsión	33
3.5 Comentarios sobre los antecedentes	35
CAPÍTULO 4: MODELADO DE LA COPOLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN	36
4.1 Modelado matemático	36
4.1.1 Base teórica del modelo propuesto	37
4.1.1.1 Consideraciones realizadas	37
4.1.2 Esquema cinético	38
4.1.3 Generación y crecimiento de las partículas	41
4.1.3.1 Nucleación micelar	42
4.1.3.2 Nucleación homogénea	42
4.1.3.3 Balance global de partículas	42
4.1.4 Balance de masa de los radicales en la fase acuosa	43
4.1.5 Velocidad de reacción	44
4.1.6 Concentraciones de equilibrio	47
4.1.7 Coeficientes de captura de radicales por las micelas y por partículas	51
4.1.8 Coeficientes de desorción de radicales de las partículas	52
CAPÍTULO 5: UN MÉTODO PARA LA ESTIMACIÓN DE LAS RAZONES DE REACTIVIDAD EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS	55
5.1 Ecuaciones para la estimación de las razones de reactividad	56
CAPÍTULO 6: METODOLOGÍA	59
6.1 Reactivos y materiales	59
6.2 Equipo	60
6.2.1 Concentración micelar crítica	60
6.2.2 Regiones de microemulsión	60
6.2.3 Polimerizaciones	61

6.3 Procedimiento experimental	62
6.3.1 Diagramas de fase	62
6.3.2 Polimerización por lotes	63
6.3.3 Polimerización en semicontinuo	65
6.4 Gravimetría	67
6.5 Caracterización de los látices y de los polímeros obtenidos	68
6.5.1 Purificación de los copolímeros	68
6.5.2 Composición de los copolímeros	68
6.5.3 Tamaño de partícula	70
6.5.4 Peso molecular	71
CAPÍTULO 7: RESULTADOS	73
7.1 Regiones de microemulsión y concentración micelar crítica	73
7.2 Efecto de la concentración de monómeros en las polimerizaciones por lotes de VAc y BuA: Resultados experimentales	79
7.3 Resultados de las simulaciones	93
7.3.1 Análisis de algunos parámetros importantes del modelo	93
7.3.1.1 Coeficiente de desorción	93
7.3.1.2 Constante de descomposición y concentración del iniciador	96
7.3.1.3 Constantes de transferencia de cadena al monómero	99
7.3.2 Comportamiento del diámetro de partícula promedio con la composición y con la solubilidad en el agua de los monómeros	103
7.3.3 Parámetros utilizados en la reproducción de los datos experimentales en la polimerización por lotes de VAc y BuA	104
7.4 Comparación de los datos experimentales con los simulados y discusión	106
7.4.1 Cinéticas	106
7.4.2 Partición de los monómeros	110
7.4.3 Formación de partículas	117
7.4.4 Pesos moleculares y número promedio de radicales por partículas	121
7.5 Efecto de la composición en la alimentación de monómeros y determinación	

de las razones de reactividad	130
7.5.1 Sistema acetato de vinilo y acrilato de butilo	130
7.5.2 Sistema estireno y acrilato de butilo	136
7.5.3 Discusiones sobre el uso de razones de reactividad en sistemas heterogéneos	139
7.6 Reacciones de copolimerización en semicontinuo: Resultados y discusiones	143
7.6.1 Efecto de la velocidad de alimentación en semicontinuo en la copolimerización sembrada	144
7.6.1.1 Discusiones sobre el efecto de la velocidad de alimentación en semicontinuo en la copolimerización sembrada	163
7.6.2 Efecto de la velocidad de alimentación en semicontinuo en la copolimerización sin semilla	174
7.6.3 Efecto de la concentración de surfactante en la copolimerización sin semilla en régimen semicontinuo	189
7.6.4 Efecto de la distribución de monómero inicial	194
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	200
8.1 Conclusiones	200
8.2 Recomendaciones	203
REFERENCIAS	204
LISTA DE FIGURAS	212
LISTA DE TABLAS	223

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Los surfactantes y las microemulsiones

Una molécula típica de un surfactante posee dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, fosfato, amina, amida, etc., y un grupo no-polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquílico. La parte polar posee afinidad por los solventes polares en particular el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila. Por el contrario el grupo no-polar se conoce como la parte hidrófoba. Existen cuatro clases básicas de surfactantes que se definen como sigue (Salager, 2002):

- 1) *Aniónicos*, tienen una carga negativa en el grupo hidrófilo como puede ser un carboxilo (RCOO^-M^+) o un sulfato ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$).
- 2) *Catiónicos*, poseen una carga positiva en el grupo hidrófilo, como por ejemplo, un haluro de amonio cuaternario ($\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$).
- 3) *No iónicos*, en los que el grupo hidrófilo no tiene carga, pero debe su solubilidad en agua a sus grupos altamente polares tales como los polioxietilenos ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$).
- 4) *Anfóteros*, en los que la molécula contiene, o puede contener tanto cargas positivas como negativas.

Los surfactantes en solución, forman diferentes estructuras fluidas multimoleculares (micelas). Debido a la doble afinidad, las moléculas de surfactante muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, de forma tal, que su grupo polar se encuentre dentro del agua y su grupo no polar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie, (Myers, 1992). Este comportamiento es más favorable termodinámicamente que la disolución completa en cualquiera de las dos fases. A medida que se incrementa la cantidad de surfactante a una solución acuosa del mismo, la tensión interfacial tiende a disminuir, hasta que se alcanza una concentración en donde la interfase se satura y ya no es

posible que la tensión interfacial disminuya más. A la concentración de surfactante en la que ocurre este fenómeno se le llama concentración micelar crítica, *CMC* (Dotson y cols., 1996).

La tensión interfacial no es la única propiedad que cambia abruptamente a concentraciones cercanas a la *CMC*. Cuando se grafica una propiedad física como por ejemplo la conductividad de la solución (siempre que el surfactante sea iónico), la tensión superficial, la presión osmótica o la turbidez en función de la concentración de surfactante, se observa una discontinuidad, la cual es causada por la formación de agregados micelares.

Si las cantidades de surfactante, fase continua y además una fase orgánica (monómero) son las adecuadas, es posible que se forme una microemulsión. Entre las características de las microemulsiones están las de ser isotrópicas, transparentes y termodinámicamente estables. La primera descripción de una microemulsión la publicaron Hoar y Schulman (Hoar y Schulman, 1943) y más adelante Schulman y cols. (Schulman y cols., 1959) postularon un mecanismo para explicar su formación e introdujeron el término microemulsión. Entre las principales aplicaciones de las microemulsiones están: síntesis de polímeros, recuperación mejorada de petróleo, cosméticos, substitutos de sangre, etc.

Cuando la cantidad de surfactante es muy baja para lograr solubilizar completamente la fase orgánica es posible que se obtenga una emulsión. Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables y turbios cuyo tamaño promedio de gotas (1 a 10 μm) tiende a crecer continuamente con el tiempo. La emulsificación no es un proceso espontáneo y se requiere la adición de energía mediante agitación mecánica vigorosa. La estabilidad de una emulsión es cinética en principio y está determinada por la barrera potencial generada entre dos partículas debida a la competencia entre las interacciones de Van der Waals y las fuerzas repulsivas de doble capa. En contraste, la formación de una microemulsión es un proceso espontáneo, aunque una microemulsión puede formarse de un solo surfactante, es más común utilizar una mezcla de surfactantes o una mezcla de un surfactante y un alcohol de cadena corta, llamado cosurfactante (Candau, 1992). El rol del alcohol es complejo y ha sido ampliamente estudiado. Los alcoholes son esenciales en la formulación de microemulsiones a base de surfactantes aniónicos los cuales son muy hidrófilos.

1.1.1 Tipos de microemulsiones

En la Figura 1.1 se muestra una ilustración de las estructuras más comunes encontradas en las microemulsiones. Dependiendo de la proporción de los componentes y la influencia de ciertos parámetros (fuerza iónica, temperatura, naturaleza de la fase orgánica, entre otros) el diagrama presenta dominios mono- o multifásicos.

En las regiones ricas ya sea de agua o de aceite del dominio monofásico (a escala macroscópica) del diagrama de fases, las microemulsiones consisten de gotas uniformes y esféricas rodeadas por una capa de surfactante y dispersas en un medio continuo. El tamaño de partícula es de aproximadamente 10^{-2} μm , lo que explica la transparencia óptica de esos sistemas (la longitud de onda de la luz visible está entre 380 y 780 nm). Las gotas pueden estar hinchadas con aceite (monómero) y dispersas en agua, conocidas como “microemulsiones normales u o/w”, o hinchadas con agua (en donde generalmente se encuentra un monómero soluble en el agua como la acrilamida) y dispersas en un medio orgánico, conocidas como “microemulsiones inversas o w/o”. En las regiones intermedias que contienen cantidades equivalentes de agua y aceite y donde ocurre inversión de fases, la estructura no es del todo globular y la curvatura de la película de surfactante es cercana a cero. Esta estructura se describe normalmente como *bicontinua desordenada* formada por estructuras tubulares de agua interconectadas entre sí por un medio oleico (Candau, 1992).

Las microemulsiones forman numerosos equilibrios. Los equilibrios de fases Winsor se ilustran en la Figura 1.1. En los sistemas Winsor I (WI), una microemulsión o/w está en equilibrio con un exceso de aceite, mientras que los sistemas WII consisten de una microemulsión (agua disuelta en aceite) en equilibrio con un exceso de agua. En los sistemas WIII, una fase intermedia de microemulsión coexiste con una fase en exceso de agua y otra de aceite. Las microemulsiones del tipo WI y WII tienen forma globular, mientras que las fases intermedias en los sistemas WIII son bicontinuas.

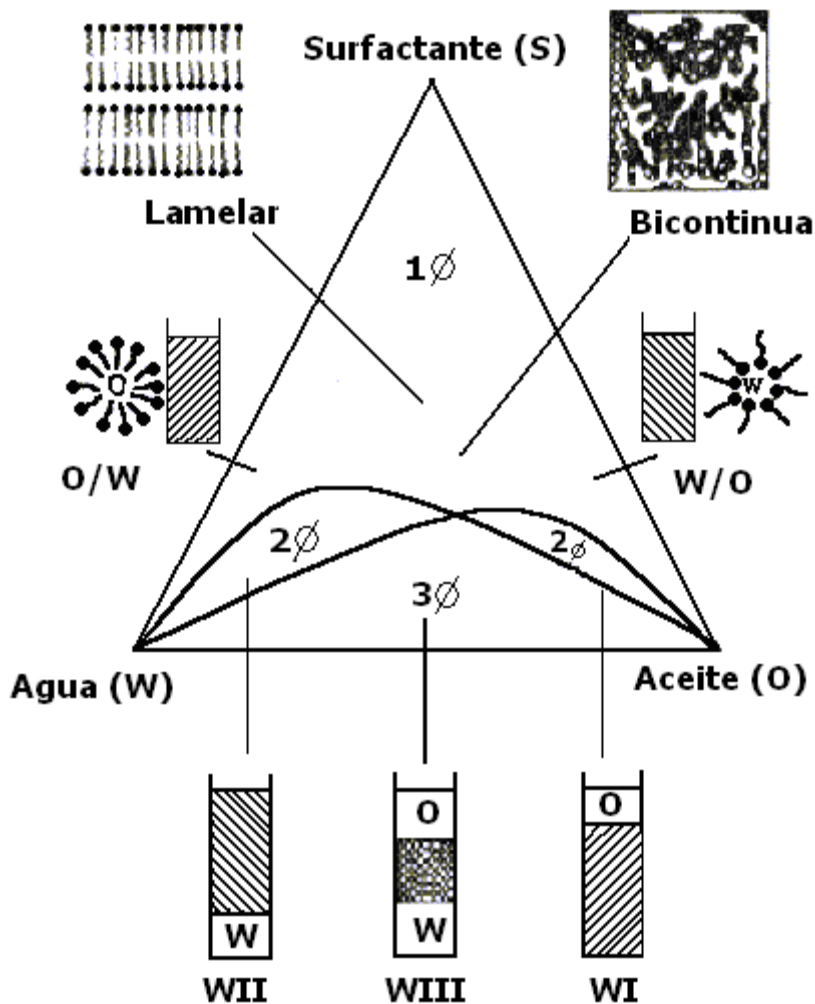


Figura 1.1 Ilustración de algunos equilibrios de fases encontrados en sistemas multicomponentes.

1.2 Polimerización en microemulsión

El concepto de polimerización en microemulsión apareció alrededor de 1980, al parecer como consecuencia de numerosos estudios realizados sobre sistemas de microemulsiones después de la crisis del petróleo de 1974. Desde entonces, este campo de investigación ha venido creciendo rápidamente como lo demuestra el constante incremento en el número de artículos orientados a la polimerización en microemulsión (Pavel, 2004). La polimerización en microemulsión es un proceso alternativo a la polimerización en emulsión, ya que permite no solo la obtención de polímeros con masas molares altas ($10^5 - 10^6$ g/mol) y

velocidades de reacción elevadas debido a que los radicales libres crecen en relativo aislamiento (Candau, 1992) sino que además, es posible obtener látices que contienen partículas con diámetros más pequeños que los que se obtienen en la polimerización en emulsión (Puig, 1996; Katime y cols., 1997). Los polímeros preparados mediante polimerización en microemulsión tienen un enorme potencial para ser utilizados industrialmente, en medicina y en otras aplicaciones biológicas (Antonietti, 1995; Puig, 1999). Algunas de las desventajas de la polimerización en microemulsión en un proceso por lotes son que los látices poseen un contenido de polímero bajo (típicamente 5 – 10% en peso) y un alto contenido de surfactante que se utiliza para formar la microemulsión de partida (típicamente 5 a 15% en peso). Estos inconvenientes han retardado el escalamiento industrial de este proceso de polimerización. (Pavel, 2004).

1.3 Características de los monómeros y surfactantes estudiados

1.3.1 Acetato de vinilo y acrilato de butilo

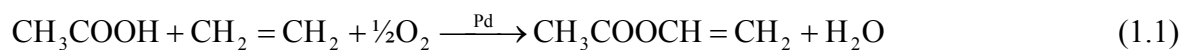
En el campo de la polimerización en emulsión, los látices de poli (acetato de vinilo) (PVAc) son de gran interés debido a su amplia aplicación industrial (recubrimientos, pinturas, adhesivos y cuando se agrega un agente de entrecruzamiento fotopolimerizable, puede tener aplicaciones en la industria como composites adhesivos ópticos). Se han realizado muchos estudios para su síntesis mediante polimerización en emulsión, así como también su copolimerización en emulsión, en particular con acrilato de butilo (BuA). El mecanismo de la polimerización del VAc se desvía notablemente de la teoría clásica. Este comportamiento está relacionado con las características físicas del VAc: solubilidad en agua cerca de 2.5 g/100 g de agua, lo que permite nucleación homogénea en la fase acuosa, la cual compite con la nucleación micelar (Kong y cols., 1988).

La síntesis de copolímeros del VAc encuentra algunos problemas debido a la gran discrepancia observada en las razones de reactividad de los sistemas binarios, principalmente con los acrilatos, lo que mediante un proceso de polimerización por lotes lleva a obtener copolímeros altamente heterogéneos con respecto a la composición y microestructura y a que el BuA posee una solubilidad en el agua de 0.14 g/100 g de agua (Delgado, 1986). En el caso del par VAc/BuA las razones de reactividad reportadas son

$r_{VAc} = 0$ a 0.04 y $r_{BuA} = 3$ a 8 (Kong y cols. 1988, Delgado, 1986). Los homopolímeros que ellos forman también son muy diferentes, el PVAc es amorfo con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 32°C y el poli(acrilato de butilo) tiene una T_g de -54°C (Brundup e Inmergut, 1989).

1.3.2 Historia e importancia comercial del acetato de vinilo

En 1914, Klatte (Klatte, 1914) patentó un proceso para la producción de ésteres de alcohol vinílico (incluyendo el acetato de vinilo, VAc) y a los pocos años sintetizó el poli(acetato de vinilo), PVAc. En 1924 Herrmann y Haehnel describieron un proceso (Herrmann y Haehnel, 1924) para la producción de poli(vinil alcohol), PVOH, mediante saponificación alcalina de PVAc puesto que el alcohol vinílico no puede ser polimerizado directamente. De hecho, el alcohol vinílico existe solo en cantidades minúsculas en forma de enol de acetaldehído. Aproximadamente 3×10^9 kg de acetato de vinilo son manufacturados anualmente, principalmente mediante la adición oxidativa de ácido acético a etileno en presencia de paladio como catalizador (Yildirim-Erbil, 2000).



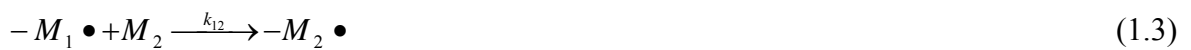
La polimerización de VAc para la obtención de PVOH es realizada mediante polimerización en solución por radicales libres con metanol como solvente. Este proceso tiene varias características atractivas desde el punto de vista industrial pero posee grandes desventajas también, una de las cuales es la dificultad para alcanzar pesos moleculares altos. Cuando son requeridos altos pesos moleculares de PVAc, éstos se obtienen mediante polimerización en emulsión. Los látices sintéticos de PVAc fueron los primeros obtenidos a escala industrial, en Alemania en los 1930s. Con la adición de PVOH como emulsificante, los látices de PVAc llegaron a ser el producto principal de la industria de adhesivos y recubrimientos. Su bajo costo y desempeño, incrementado por la copolimerización con acrilatos y otros ésteres vinílicos, han asegurado su ventaja.

1.3.3 Los surfactantes

En este trabajo se determinaron los diagramas parciales de una fase o límites de las regiones de microemulsión usando la mezcla de un surfactante iónico y diferentes no-iónicos. El surfactante iónico fue el dodecil sulfato de sodio (SDS) mientras que los no-iónicos fueron oligómeros de poli-óxidos de etileno (PEO), en particular el Tween-20[®] (PEO (20) monolaureato de sorbitan) y el Brij-35[®] (PEO (23) dodecil éter). Los copolímeros en bloque e injertados de PEO tienden a agregarse en la fase acuosa, se sabe que la formación compleja entre los emulsificantes aniónicos y PEOs afecta los parámetros coloidales de los sistemas micelares. Lo que conduce a la formación de tales sistemas complejos aún no es totalmente conocido debido a la alta dependencia del sistema de la naturaleza de las interacciones. El Brij-35 fue utilizado en las polimerizaciones en vista de sus características en la estabilización de las microemulsiones y su relativa ampliación de la región de microemulsión.

1.4. Reacciones de copolimerización

Mayo y Lewis (Mayo y Lewis, 1944) introdujeron el primer modelo cinético para la copolimerización por radicales libres, conocido como el modelo cinético terminal. La ecuación de copolimerización fue establecida basándose en los pasos de propagación (etapas en las que ocurre el consumo de monómero más significativamente) y esta toma en cuenta la contribución de cuatro posibles reacciones separadas:



en donde k_{ij} son los coeficientes de propagación y $M_i \bullet$ los radicales terminados en monómero i (M_i).

El desarrollo de la ecuación de copolimerización tiene las siguientes suposiciones (Hagiopol, 1999):

1. El consumo de monómero y la composición del copolímero pueden ser determinados únicamente en términos de las reacciones de propagación.
2. Los macro-radicales libres tienen períodos de vida muy cortos comparados con los de la reacción de manera que expresiones de pseudo-estado estacionario pueden ser utilizadas para las concentraciones de centros activos.
3. Solamente la última unidad monomérica agregada afecta la reactividad del macro-radical libre. Se considera que las constantes de velocidad de reacción específica no se ven afectadas por la longitud de la cadena.
4. Posibles interacciones entre los comonómeros, o entre los comonómeros y el disolvente, no son tomadas en cuenta.

Bajo estas condiciones, la ecuación final de copolimerización es:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{M_1 + r_2 M_2} \quad (1.6)$$

en donde M_i son las fracciones mol de los monómeros. r_1 y r_2 se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1.7)$$

la ecuación (1.6) es una relación entre la composición instantánea del copolímero y la composición de la mezcla de monómeros y las razones de reactividad del par de monómeros. Las razones de reactividad son independientes de la composición y son características de cada par de monómeros en estudio.

1.5 Métodos más comunes para la determinación de razones de reactividad

Durante más de medio siglo desde el desarrollo de la ecuación de Mayo-Lewis para copolimerización basada en el modelo cinético terminal, una cantidad importante de literatura se ha generado en esta área. Esta gran cantidad de datos experimentales ha sido principalmente utilizada para determinar razones de reactividad. Se requiere conocer las

razones de reactividad para predecir la composición del copolímero y su micro-estructura, las velocidades de polimerización, pesos moleculares y sus distribuciones como función de la mezcla de comonómeros. Varios métodos para la estimación de las razones de reactividad se han desarrollado basados en la ecuación de la composición del copolímero y realizando las copolimerizaciones a conversiones menores del 5%, entre los más comunes podemos citar los siguientes.

1.5.1 Fineman-Ross

En este método desarrollado en 1950 por los autores del mismo nombre (Finemann y Ross, 1950), Fineman y Ross formularon la ecuación de Mayo-Lewis de manera que los datos experimentales cayeran en una línea recta partiendo de:

$$\frac{M_{10}}{M_{20}} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = \frac{m_2}{m_1} \frac{M_{10}^2}{M_{20}^2} r_1 - r_2 \quad (1.8)$$

la cual puede ser re-arreglada como:

$$\frac{M_{10}}{1 - M_{10}} \left(2 - \frac{1}{m_1} \right) = \frac{(1 - m_1) M_{10}^2}{m_1 (1 - M_{10})^2} r_1 - r_2 \quad (1.9)$$

A menos que se diga lo contrario, en este capítulo m_i representa la fracción mol del monómero i en el copolímero, M_{i0} es la fracción mol del monómero i en la alimentación. En el método Fineman-Ross $(M_{10}/M_{20})(1 - m_2/m_1)$ se grafica vs. $(M_{10}/M_{20})(1 - m_2/m_1)$, y r_1 y r_2 son obtenidos como la pendiente y el intercepto de la línea recta, respectivamente.

1.5.2 Kelen-Tudos

En el método de Kelen-Tudos, K-T, (Kelen y Tudos, 1975), la ecuación (1.8) se transforma a su forma simétrica dividiéndola por:

$$\alpha + \frac{M_{10}^2}{M_{20}^2} \frac{m_2}{m_1} \quad (1.10)$$

resultando:

$$\frac{(M_{10}/M_{20})(1-m_2/m_1)}{\alpha + (M_{10}^2/M_{20}^2)m_2/m_1} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \frac{(m_2/m_1)M_{10}^2/M_{20}^2}{\alpha + (m_2/m_1)M_{10}^2/M_{20}^2} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (1.11)$$

α está definida por

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{M_{10}^2}{M_{20}^2} \frac{m_2}{m_1}\right)_{\min} \left(\frac{M_{10}^2}{M_{20}^2} \frac{m_2}{m_1}\right)_{\max}} \quad (1.12)$$

en donde

$$\left(\frac{M_{10}^2}{M_{20}^2} \frac{m_2}{m_1}\right)_{\min} \text{ y } \left(\frac{M_{10}^2}{M_{20}^2} \frac{m_2}{m_1}\right)_{\max}$$

son los valores más bajos y más altos del conjunto de puntos experimentales, respectivamente, con lo que las características de los experimentos son incorporadas en el método de estimación.

La ecuación (1.11) puede representarse gráficamente utilizando las siguientes coordenadas:

$$\eta = \frac{(M_{10}/M_{20})(1-m_2/m_1)}{\alpha + (M_{10}^2/M_{20}^2)m_2/m_1} \quad (1.13)$$

y

$$\xi = \frac{(M_{10}^2/M_{20}^2)m_2/m_1}{\alpha + (M_{10}^2/M_{20}^2)m_2/m_1} \quad (1.14)$$

resultando $-r_2/\alpha$ como el intercepto y $r_1 + r_2/\alpha$ como la pendiente.

El método de K-T ha sido ampliamente usado no solo para copolimerización por radicales libres, sino también para copolimerizaciones iónicas.

1.5.3 Métodos no-lineales

Con la finalidad de utilizar la ecuación de Mayo-Lewis de manera rigurosa, se debe evitar la linealización ya que esto podría conducir a valores de parámetros incorrectos. Los métodos de Fineman-Ross y K-T son los métodos lineales más utilizados y aunque son de gran ayuda, ellos son pobres desde el punto de vista estadístico.

1.5.3.1 Método de la curva de ajuste

Este método consiste en preparar una gráfica de la composición del copolímero determinada experimentalmente m_1 contra la composición del comonomero alimentada y entonces trazar una curva con la ecuación:

$$m_1 = \frac{M_1^2(r_1 - 1) + M_1}{M_1^2(r_1 + r_2 - 2) + 2M_1(1 - r_2) + r_2} \quad (1.15)$$

para valores dados de razones de reactividad. Si esta curva no pasa por los datos experimentales, otro par de valores de razones de reactividad es seleccionado hasta obtener un ajuste satisfactorio.

1.5.3.2 Método no-lineal de Tidwell-Mortimer

En una revisión crítica de los métodos utilizados para determinar razones de reactividad con el modelo terminal, Tidwell y Mortimer (Tidwell y Mortimer, 1965) señalaron los defectos de los diferentes métodos lineales y sugirieron el uso de un procedimiento por mínimos cuadrados no-lineales. Este método tomó como función de minimización:

$$SS = \sum_{i=1}^n \left[m_{1i}^{\text{exp}} - \frac{M_{1i}^2(r_1 - 1) + M_{1i}}{M_{1i}^2(r_1 + r_2 - 2) + 2M_{1i}(1 - r_2) + r_2} \right]^2 \quad (1.16)$$

en donde m_{1i}^{exp} es el punto experimental i , n representa el número de experimentos.

Los métodos arriba mencionados son válidos a bajas conversiones porque asumen que a estos valores de conversión, la composición acumulada en el copolímero es igual a la composición instantánea. Cuando los mismos métodos de estimación son aplicados a datos obtenidos a altas conversiones, los valores de las razones de reactividad que se obtienen son diferentes a aquellos obtenidos a bajas conversiones, aún cuando se trate de datos obtenidos de polimerizaciones en masa, en donde no existe una partición de monómeros. Tal es el caso del sistema estireno/acrilato de butilo, para el que se han reportado valores de razones de reactividad de $r_{\text{estireno}} = 0.882$ y $r_{\text{BuA}} = 0.206$ a bajas conversiones y $r_{\text{estireno}} = 1.058$ y $r_{\text{BuA}} = 0.239$ a altas conversiones (Ziaee y Nekoomanesh, 1998). En principio, este problema podría resolverse utilizando un método de estimación de razones de reactividad que no tuviera la restricción de utilizar datos a conversiones bajas.

CAPÍTULO 2

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

La partición de los monómeros entre las fases presentes en la copolimerización en microemulsión de acetato de vinilo y acrilato de butilo tiene un efecto importante sobre la cinética de la reacción y las características de los polímeros y los coloides obtenidos.

Debido a las características del par de monómeros mencionado (razones de reactividad y solubilidades en agua), en un proceso por lotes existirán dos etapas en la formación del copolímero, la primera controlada por el consumo de acrilato de butilo y la segunda por el consumo de acetato de vinilo.

La partición de los monómeros entre las fases presentes en una copolimerización en microemulsión, afecta el cálculo de los valores de las relaciones de reactividad. Al tomar en cuenta esta partición, las relaciones de reactividad serán similares a las reportadas para la polimerización en masa del par de monómeros arriba mencionados.

En la polimerización en microemulsión en régimen semicontinuo, la velocidad de alimentación y la concentración de surfactante tienen un efecto importante sobre la cinética de la reacción y las características de los polímeros y los coloides obtenidos.

2.2 Objetivos

2.2.1 General

Estudiar de manera teórica y experimental aspectos cinéticos y coloidales de la copolimerización de acetato de vinilo y acrilato de butilo en microemulsiones estabilizadas aniónica y estéricamente en procesos por lotes y semicontinuos.

2.2.2 Específicos

- a) Desarrollar un modelo matemático para la cinética de la copolimerización en microemulsión a temperatura constante que permita predecir conversión, tamaño promedio de partícula y número de partículas como función del tiempo de reacción, al variar las condiciones de la polimerización tales como: concentración y tipo de iniciador, temperatura y concentración de monómeros.
- b) Establecer los diagramas de fases y las regiones de microemulsión de los sistemas VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/Tween-20:SDS (3:1 p/p), VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/Brij-35:SDS (3:1 p/p) a 60°C.
- c) Elegir el surfactante PEO que amplíe la región de microemulsión y estudiar el efecto de la concentración total de monómero en la copolimerización en microemulsión del sistema VAc:BuA(85:15)/agua/PEO:SDS a 60 °C y a una concentración de iniciador operando en un reactor por lotes.
- d) Estudiar el efecto de la relación VAc/BuA en la copolimerización en microemulsión del sistema VAc:BuA/agua/PEO:SDS a 60 °C a una concentración total de monómero operando en un reactor por lotes.
- e) Desarrollar un método que permita estimar las razones de reactividad del par VAc/BuA utilizando datos de composición del copolímero (a conversiones bajas, intermedias y altas) obtenidos mediante polimerización en microemulsión y estudiar el efecto de la partición de los monómeros sobre las razones de reactividad. El método de estimación de razones de reactividad será verificado con el sistema Sty/BuA.
- f) Estudiar la polimerización en microemulsión del sistema VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/PEO:SDS a 60 °C operando en un reactor en semicontinuo.

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES

3.1 Polimerizaciones en microemulsión por lotes

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, el concepto de polimerización en microemulsión comenzó a aparecer alrededor de 1980. Un primer objetivo de los investigadores ha sido la obtención de látices estables de tamaño nanométrico (< 50 nm) no obtenibles mediante el proceso clásico de polimerización en emulsión (Candau, 1992). Stoffer y Bone (Stoffer y Bone, 1980 a, b) reportaron la polimerización en microemulsión w/o del acrilato de metilo (MA) y del metacrilato de metilo (MMA). Sin embargo, debido a que una gran cantidad de alcohol fue utilizada, la polimerización se llevó a cabo en la fase continua por lo que sus resultados son muy parecidos a los de una polimerización en solución. Atik y Thomas (Atik y Thomas, 1981; 1982) reportaron la polimerización de estireno y de estireno-divinilbenceno en sistemas micelares (menos del 2% de monómero) del tipo aceite en agua (o/w) utilizando diferentes sistemas de iniciador y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante y hexanol como cosurfactante, obteniendo partículas de látex monodispersas con diámetros en el orden de los 20 a los 30 nm los cuales fueron estables a la dilución. Con el propósito de facilitar el entendimiento del mecanismo de reacción en la polimerización en microemulsión, a partir de la década de 1990 se ha publicado una gran cantidad de trabajos en microemulsiones del tipo o/w (Antonietti y cols., 1991; Rodríguez-Guadarrama y cols., 1993; Gan y cols., 1993). Los surfactantes catiónicos más comunes que se han utilizado en la polimerización en microemulsión son el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), CTAB y el bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB). Los surfactantes no-iónicos también han sido utilizados en microemulsiones ternarias para la polimerización de estireno y metacrilato de metilo (MMA) (Larpen y Tadros, 1991). Las microemulsiones ternarias aniónicas o/w con dodecil sulfato de sodio (SDS) se han utilizado para el estudio de la polimerización de acrilato de butilo (BuA) (Capek y Potisk, 1995a). Es generalmente aceptado que la polimerización en microemulsión procede mediante un mecanismo de nucleación continua

de partículas (Candau y cols., 1985) y en contraste a la polimerización en emulsión, la cinética presenta solo dos intervalos de velocidad de polimerización (Guo y cols. 1992a). De los trabajos relacionados con el par de monómeros estudiados en esta tesis (acetato de vinilo, VAc, y acrilato de butilo, BuA) podemos mencionar el de López y cols. (López y cols., 1997) quienes reportan la polimerización en microemulsión del VAc en microemulsiones ternarias, utilizando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) como iniciador, también conocido como V-50. Estos investigadores reportaron que la velocidad de polimerización (R_p) sólo presenta dos intervalos durante el transcurso de la reacción y que la velocidad de polimerización máxima, $R_{p_{max}}$, depende de las concentraciones de iniciador V-50 y del VAc, de la forma $R_{p_{max}} \propto [V-50]^{0.69}$ y $R_{p_{max}} \propto [VAc]^{0.39}$. Los diámetros de partícula fueron determinados por dispersión cuasielástica de luz (QLS), los cuales resultaron menores a 50 nm e independientes de la concentración de V-50. Se determinó que el diámetro de partícula (D_p) crece y que la concentración de partículas en los látices disminuye al aumentar la temperatura. Otros investigadores han realizado polimerizaciones del VAc en sistemas de tres componentes. Zaragoza (1996) utilizando, bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante y V-50 como iniciador, obtuvo microlátices que fueron estables durante el transcurso de la reacción. Los diámetros de partícula al final de la polimerización fueron pequeños (47 nm) y pesos moleculares promedio en peso (Mw) elevados (1.5×10^6 a 2.7×10^6). Treviño y cols. (Treviño y cols., 1999) reportan la polimerización de VAc en microemulsiones ternarias estabilizadas con una mezcla de surfactantes catiónicos (bromuro de dodeciltrimelamonio, DTAB y bromuro de didodecildimetilamonio, DDAB) utilizando como iniciador V-50. Se obtuvieron partículas de látex con diámetros entre 70 y 110 nm y masas molares similares a las reportadas por Zaragoza (Zaragoza, 1996) entre 1.2 y 2.0×10^6 g/mol. Se observó que el tamaño de partícula se incrementa con la conversión. Debido a que se presentó coagulación, las velocidades máximas obtenidas (0.03-0.06 mol/L·min) fueron más pequeñas que las reportadas para microemulsiones estabilizadas con CTAB (0.06-0.10 mol/L·min) (López y cols., 1997). También se ha reportado que el pH del medio de reacción tiene un efecto importante sobre la descomposición del KPS cuando es utilizado en la polimerización en microemulsión de VAc (Sosa y cols., 2000) con AOT como surfactante. A pH y flujo de

radicales constantes, el KPS da velocidades de reacción y conversiones finales mayores a las obtenidas usando V-50, debido a las diferentes interacciones electrostáticas de los radicales libres del KPS y V-50 con las gotas de microemulsión cargadas negativamente (efecto de jaula electrostática). Las fuertes repulsiones electrostáticas de los radicales libres de KPS y las gotas de microemulsión favorecen la reacción entre los radicales libres de KPS y las moléculas de VAc disueltas en la fase acuosa, elevando de esta manera la velocidad de nucleación y la velocidad de polimerización. La nucleación homogénea es importante en la polimerización del VAc debido a su alta solubilidad en el agua. También se ha observado que el uso de cosurfactantes juega un rol importante en la polimerización de VAc en microemulsiones estabilizadas con AOT (Herrera y cols., 2003). Se ha demostrado que la adición de un alcohol (*n*-Butanol, *n*-BuOH) como cosurfactante incrementa la región de microemulsión normal. Los látices obtenidos en el sistema AOT/*n*-BuOH fueron más grandes que aquellos obtenidos en sistemas con otros surfactantes libres de alcohol pero más pequeños que los obtenidos en microemulsiones estabilizadas con AOT (Sosa y cols., 2000).

Uno de los primeros reporte sobre el efecto de la concentración y tipo de iniciador en la polimerización en microemulsión del BuA fue el de Potisk y Capek (Potisk y Capek, 1994). Estos autores trabajaron con polimerizaciones en microemulsión normal del BuA al 7.7% en peso estabilizadas con 15.4% en peso de SDS, a una temperatura de 60°C variando la concentración de tres iniciadores: persulfato de amonio (APS, soluble en el agua), peróxido de dibenzoílo (DBP) y 2,2-azobis-isobutironitrilo (AIBN), estos dos últimos solubles en la fase oleica. Se obtuvieron látices estables, translúcidos y azulados con D_p entre 40 y 60 nm. Al graficar la velocidad de polimerización, R_p contra conversión encontraron solo dos intervalos de reacción, en donde a la terminación del primer intervalo se alcanza la velocidad de polimerización máxima, $R_{p_{max}}$, cerca del 30% de conversión a la máxima concentración de APS. A medida que la concentración de iniciador disminuye, la conversión a la cual ocurre $R_{p_{max}}$ también disminuye. También se determinó que R_p varía con la concentración de APS de la siguiente forma: $R_p \propto [APS]^{0.46}$ y que la velocidad de polimerización es más rápida con APS que las iniciadas con DBP y AIBN. Esta diferencia es el resultado de los diferentes mecanismos de iniciación y terminación (partición del

iniciador entre el monómero y el agua, ubicación del sitio de reacción y contribución de radicales primarios a la terminación).

Además de estudiar el efecto de la concentración y tipo de iniciador en la polimerización en microemulsión del BuA, también estudiaron el efecto de la concentración de monómero (Capek y Potisk, 1995b) a 60°C usando SDS como surfactante y dos tipos de iniciadores uno soluble y otro insoluble en agua, APS y DBP, respectivamente; las pruebas se llevaron a cabo variando la concentración de monómero entre 3.1 y 7.7% en peso y trabajaron con concentraciones de SDS de aproximadamente 15%. Encontraron dos intervalos de velocidad de polimerización R_p . Determinaron que al terminar el intervalo I se alcanza la velocidad de polimerización máxima $R_{p_{max}}$ y ocurre al 35% de conversión cuando se trabaja con la concentración mayor de monómero. Observaron que al aumentar la concentración de BuA el número de partículas, N_p , en el sistema disminuye. Cuando se trabajó con concentraciones de monómero bajas $R_{p_{max}}$ se alcanza a conversiones menores debido a que hay más surfactante libre y por lo tanto el número de partículas en el sistema aumenta ($R_{p_{max}}$ es proporcional a N_p). Los diámetros que se obtuvieron fueron de 25 a 60 nm. Las polimerizaciones iniciadas con APS fueron más rápidas que las iniciadas con DBP, esto debido a la baja actividad de iniciación del DBP en las micelas o partículas.

Estos mismos autores documentaron en otro trabajo (Capek y Potisk, 1995c) el efecto de la concentración de surfactante, SDS, en las polimerizaciones en microemulsiones normales de BuA, iniciadas con APS o DBP a 60°C, variando la concentración de surfactante entre 8.6 y 12.6% en peso aproximadamente, manteniendo constante la del monómero en 10% en peso con respecto al agua. Los microlátices obtenidos fueron estables, translúcidos y con una coloración azulosa y con diámetros en un intervalo de 45 a 65 nm. Observaron que $R_{p_{max}}$ se alcanzó entre el 10 y el 35% de conversión, esto debido a que $R_{p_{max}}$ se incrementa al disminuir la concentración de surfactante, y es más evidente con el DBP. Determinaron que $R_p \propto [\text{SDS}]^x$ donde x es -0.96 para APS y -0.66 para DBP. Este comportamiento se debe a que al incrementarse la concentración de SDS disminuye la concentración de monómero en el sitio de las partículas donde ocurre la polimerización, esto es, en la región de las colas hidrocarbonadas.

3.2 Reacciones de copolimerización en microemulsión por lotes

La homopolimerización en microemulsión en cierto grado ha sido bien estudiada, pero la copolimerización en microemulsión, en particular, no lo ha sido tanto (Bhawal y col., 2003). Entre los reportes que se encuentran en la literatura están los de Candau y col. (Candau y cols., 1986) quienes reportan la polimerización en microemulsiones inversas de acrilamida (AM) y acrilato de sodio (NaAA) estudiada por resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C), ellos observaron que la composición promedio del copolímero es independiente del grado de conversión e iguales a la composición inicial de las mezclas de monómeros (composiciones homogéneas) y que las distribuciones de secuencias de los monómeros presentaron una estadística Bernoulliana, es decir, distribuciones “al azar” en las que la probabilidad de encontrar una unidad monomérica dada en una cadena de copolímero no depende de la naturaleza de sus unidades vecinas (Odian, 2004). Estos autores determinaron las razones de reactividad de ambos monómeros, las cuales fueron cercanas a la unidad ($r_{\text{AM}} = 0.92$ y $r_{\text{NaAA}} = 0.89$), resultados muy diferentes a los reportados para polimerizaciones en solución o en emulsión inversa. Estos resultados de composición del copolímero y razones de reactividad implican un proceso de polimerización por nucleación micelar y crecimiento de partículas por colisiones más que por difusión de monómero a través del medio continuo, en otras palabras, el crecimiento de las partículas en las polimerizaciones compartimentalizadas (emulsión o microemulsión) puede ser por difusión de los monómeros desde las gotas o micelas no iniciadas (según el proceso de polimerización del que se trate) hacia las partículas en crecimiento a través de la fase continua, lo que se conoce como “*proceso de difusión*” o por el choque de micelas no iniciadas con partículas activas “*proceso de colisión*” (Candau y cols., 1985). En un proceso de colisión las proporciones de los monómeros en el sitio de reacción (las partículas) pueden ser mantenidas iguales a su valor inicial durante toda la polimerización, sin embargo, en un proceso de difusión las proporciones de los monómeros en el sitio de reacción dependerán de la solubilidad y de la difusividad de los monómeros en la fase continua, conduciendo a la formación de un copolímero de composición diferente a la composición inicial.

Pokhriyal y cols. (Pokhriyal y cols., 2000) estudiaron la copolimerización de acrilato de 2-etilhexil (EHA) y acrilonitrilo (AN) en emulsión y microemulsión estabilizadas con dodecil

sulfato de sodio (SDS), en función de la concentración de iniciador, temperatura, concentración del monómero alimentado y de la cantidad de surfactante. La velocidad de polimerización en emulsión fue más rápida que la polimerización en microemulsión. Se encontró que la velocidad de polimerización, porcentaje de conversión y número final de las partículas de látex dependen de la concentración de iniciador, temperatura de reacción y concentración del acrilonitrilo alimentado. Observaron que cuando se partía de una emulsión, los látices resultantes eran traslucidos, estables y con tamaños de partículas similares a los que se obtienen mediante polimerización en microemulsión ($D_p \approx 40$ nm), además de observar una disminución del tamaño de partícula con la conversión. Esta disminución del tamaño de partícula con la conversión fue principalmente atribuida al consumo del monómero EHA presente en la interfase partícula-fase acuosa incrementando la velocidad de difusión de los monómeros desde los reservorios y a la producción local de calor que incrementa la región de microemulsión.

Donescu y cols. (Donescu y cols., 1999) estudiaron la copolimerización en microemulsión del sistema VAc:EHA, n-propanol (nPrOH), agua y polioxietilen(25) nonil-feniletóxido (NPEO₂₅) o el mono-éster maléico del NPEO₂₅ como surfactantes a 65°C. Ellos encontraron que la posibilidad de formación de microemulsión se incrementaba al aumentar la cantidad de surfactante o la de VAc en la mezcla de comonómeros y que la formación de nanoestructuras se debe a la asociación del nPrOH con el agua.

También se han realizado polimerizaciones utilizando surfactantes capaces de polimerizar, tal es el caso reportado por Fu y Qutubuddin (Fu y Qutubuddin, 2002). Ellos polimerizaron estireno en microemulsión normal con un surfactante catiónico llamado cloruro de vinilbencildodecildimetilamonio (VDAC), el cual polimeriza su grupo hidrófilo, utilizando 0.5% en peso de 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) con respecto al estireno como iniciador a 60°C. Ellos obtuvieron una suspensión de látices transparentes o hidrogeles, dependiendo de su composición. Los hidrogeles contenían alrededor del 92% en peso de agua y exhibían transición reversible de gel a sol al incrementar la temperatura.

Capek y Juranicova (Capek y Juranicova, 1996) copolimerizaron acrilato de butilo y acrilonitrilo a 60° C con iniciadores solubles en la fase acuosa (peroxodisulfato de amonio, AP) y en la fase orgánica (peróxido de di-benzoilo, DBP). La máxima velocidad de

polimerización fue proporcional a la potencia 0.48 y 0.65 de la concentración de AP y DBP, respectivamente. La velocidad de polimerización fue inversamente proporcional a la concentración de acrilonitrilo. Ellos obtuvieron microlátices estables y transparentes con diámetros de partícula entre 40 y 50 nm. La velocidad de copolimerización fue función del tipo de iniciador AP y DBP; la polimerización iniciada por AP fue más rápida que las iniciadas con DBP.

Capek (Capek, 1999a) menciona que los microlátices del copolímero preparados mediante la copolimerización de BuA/AN en microemulsión son estables y azulosos, con un diámetro de partícula de 40 nm. En todas las pruebas iniciadas con APS la conversión final fue 100%, mientras que para el sistema iniciado con DBP se observó una conversión límite del 90%. Esta conversión límite no puede atribuirse al consumo del iniciador porque la vida media del DBP es ~ 70 horas a 60°C , más bien puede deberse a las reacciones de las moléculas de iniciador con los radicales en crecimiento. La velocidad máxima con APS o DBP se localizó entre un 15% y 20% de conversión, respectivamente.

Barton y Capek (Barton y Capek, 2000) estudiaron la formación de microemulsiones inversas (w/o) en sistemas Winsor IV (Winsor IV se refiere a una microemulsión de una sola fase, macroscópicamente, ya sea normal o inversa, lo que comúnmente llamamos "microemulsión") conteniendo los comonómeros Acrilamida (AAm)/BuA usando como fase orgánica continua tolueno (W_{TIV}) y BuA (W_{BuAIV}). También estudiaron la transformación del sistema W_{TIV} a uno tipo Winsor I (WI) mediante la adición de una solución acuosa de AAm. Además, estudiaron la homopolimerización y la copolimerización de los comonómeros en estos sistemas usando APS como iniciador. Las velocidades de copolimerización y homopolimerización fueron como sigue: $AAm (W_{TIV}) > BuA/AAm (W_{TIV}) \sim BuA/AAm(W_{TI}) > BuA(W_{BuAIV}) \gg BuA(W_{TIV})$. Este comportamiento cinético se debe a que los radicales monoméricos que salen de la fase acuosa entran a la fase orgánica e inician la polimerización de los monómeros allí, teniendo como resultado la formación de partículas de copolímero parcialmente hidrófobas.

3.3 Polimerizaciones en microemulsión con alto contenido de polímero

Las grandes cantidades de surfactantes utilizadas en las polimerizaciones en microemulsión son necesarias para la formación de las partículas de tamaños pequeños y para impartir estabilidad a las partículas de polímero durante la polimerización y su almacenamiento, sin embargo esto puede tener efectos adversos puesto que los surfactantes pueden de-sorberse de las partículas de polímero cuando el látex es sometido a ciclos de enfriamiento y descongelado o cuando se ponen en presencia de cantidades importantes de electrolitos. Además la presencia de surfactantes en la formación de películas puede provocar sensibilidad al agua lo cual es una desventaja cuando el látex es utilizado como recubrimiento protector (Xu y Gan, 2005). Como se resume en la Tabla 3.1, con la finalidad de hacer la polimerización en microemulsión comercialmente viable se han desarrollado diferentes estrategias para disminuir la cantidad de surfactante utilizado y aumentar el contenido de polímero, entre las que figuran las siguientes: Polimerizaciones en sistemas tipo Winsor I, el uso de surfactantes de “*alta solubilización de monómero*” (surfactantes que incrementan la región de microemulsión) y la polimerización en régimen semicontinuo.

El primer trabajo orientado a la optimización de la polimerización en microemulsión es el reportado por Gan y cols. (Gan y cols., 1994a) quienes nombraron a su sistema de polimerización como tipo-Winsor I el cual consiste de dos fases; es decir, la formación de una microemulsión estabilizada con bromuro de dodeciltrimetil amonio (DTAB) y la colocación de una fase superior de estireno. Ellos utilizaron como iniciador un sistema tipo redox: persulfato de amonio (APS)/N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA) polimerizando a una temperatura de 30°C durante 20 horas.

En sus experimentos variaron tanto la cantidad de estireno puesta en la parte superior, la concentración de iniciadores así como la cantidad de surfactante en la microemulsión inicialmente formada, observando que los tamaños de partícula se incrementaban cuando incrementaban la cantidad de estireno en la parte superior, estando éstos entre 60 nm para una concentración de estireno en la parte superior de 2% en peso y 130 nm para una cantidad de 15% en peso de estireno en la fase superior mientras que la polidispersidad (D_w/D_n obtenida por microscopía de transmisión de electrón) fue inversamente

proporcional a la cantidad de estireno en la parte inferior para una concentración de 1% en peso de DTAB en la microemulsión y 1 mmol/litro de iniciadores. Hallaron también que el tamaño de partícula disminuía con la concentración de iniciadores, por ejemplo para 10% en peso de estireno en la fase superior con 1% en peso de DTAB en la microemulsión y una concentración de 6 mmol/litro de iniciadores el tamaño de partícula obtenido fue de 60 nm mientras que en esas mismas condiciones pero con 1 mmol/litro de iniciadores el tamaño era de 100 nm.

Tabla 3.1 Lista de artículos publicados orientados a obtener látices con alto contenido de polímero y bajo contenido de surfactante mediante polimerización en microemulsiones.

Autor	Año	Estrategia
Gan y cols.	1994(a)	Sistema tipo-Winsor I.
Loh y cols.	1996	Sistema tipo-Winsor I.
Xu y cols.	1996	Surfactante de alta solubilización de monómero.
Xu y cols.	1998(a)	Surfactante de alta solubilización de monómero.
Rabelero y cols.	1997	Adición múltiple de monómero.
Roy y Devi	1997	Polimerización en semicontinuo.
Ming y cols.	1998(a)	Polimerización en semicontinuo.
Ming y cols.	1998(b)	Polimerización en microemulsión modificada en régimen semicontinuo.
Xu y cols.	1999	Polimerización en microemulsión modificada en régimen semicontinuo y uso de “ <i>fibras-huecas</i> ”
Sosa y cols.	2001	Múltiple adición de monómero.
Hermanson y Kaler	2003	Múltiple adición de monómero.
Ramírez y cols.	2004	Polimerización en semicontinuo.
Xue y cols.	2005	Polimerización en semicontinuo.
Treviño y cols.	2005	Polimerización en semicontinuo.

Observaron también que el tamaño de partícula disminuía al incrementar la concentración de DTAB en la microemulsión inicial, lo cual implica que existió mayor nucleación de partículas durante la reacción y por lo tanto se obtuvieron distribuciones de tamaños de partículas amplias como lo demuestran los valores de D_w/D_n los cuales crecieron de 1.16 a 1.26 conforme la concentración de DTAB se incrementó de 0.5 a 3.0% en peso. A partir de estos resultados, ellos concluyeron que la condición general para obtener partículas de polímero monodispersas es controlar las etapas de nucleación y de crecimiento. La velocidad de crecimiento puede ser controlada por la difusión de monómero desde la fase superior hacia la microemulsión, mientras que la velocidad de nucleación puede incrementarse con el incremento en la concentración de iniciador.

Posteriormente, el grupo de investigación de Gan, también polimerizó metacrilato de metilo (MMA) en sistemas tipo-Winsor I (Loh y cols., 1996) usando como surfactante bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) y persulfato de potasio (KPS) como iniciador. En este trabajo ellos variaron la concentración de MMA tanto en la microemulsión como en la fase superior así como también la concentración de CTAB y KPS en la microemulsión y el área interfacial, A_i , entre la fase microemulsión y la fase superior de MMA (área de sección transversal del tubo de reacción), reportando un tiempo requerido para alcanzar $\approx 90\%$ de conversión de 12 horas. Los resultados que obtuvieron muestran que A_i controla la velocidad de difusión de MMA desde la fase superior hacia la microemulsión, observando además, que el diámetro de las partículas decrece al incrementar A_i , lo que implica que más partículas son nucleadas. Por otro lado, la concentración de KPS tuvo solo un ligero efecto de decrecimiento sobre los diámetros de partícula, D_p , yendo éstos de 46.2 a 42.0 nm al incrementar cuatro veces la concentración de KPS desde 0.24 a 1.0 mM. También, observaron que al incrementar la cantidad de MMA en la fase superior el D_p también se incrementa. Comentan que debido a la alta solubilidad del MMA en el agua y su mecanismo de nucleación, no fue posible obtener distribuciones de tamaños de partícula estrechas. Mediante este método de polimerización se obtuvieron altos pesos moleculares, con valores de M_w que variaron entre 4×10^6 y 7×10^6 y cuyas distribuciones de pesos moleculares fueron estrechas al inicio de la polimerización y amplias a altas conversiones con una relación de polímero a surfactante de 8:1 en peso.

Entre los reportes que utilizan surfactantes que son capaces de solubilizar grandes cantidades de monómero podemos mencionar el trabajo de Xu y cols. (Xu y cols., 1996) quienes sintetizaron un surfactante con una ramificación en la parte lipófila (12-butinoyloxy-9-octadecenoato de sodio conocido como SBOA) utilizado para polimerizar acrilato de butilo (BuA) con KPS y peróxido de benzoilo (BPO) como iniciadores en microemulsión convencional por lotes. En sus experimentos la concentración de BuA fue variada entre 14.28 y 27.14 % en peso pero con una relación de polímero/surfactante baja ≈ 2.7 p/p demostrando que la velocidad de polimerización, R_p , se incrementa al incrementar el contenido de monómero de la forma $R_p \propto [\text{BuA}]^{0.70}$ con un periodo de velocidad constante similar a los que se obtienen mediante polimerización en emulsión, desafortunadamente estos autores no reportan los tamaños de partícula obtenidos; sin embargo, mencionan que las microemulsiones fueron estables y rojizas. En otro reporte, el grupo de investigación de Xu, describe la polimerización de estireno en forma similar a la arriba mencionada pero utilizando 12-hexinoyloxy-9-octadecenoato de sodio (SHOA) como surfactante (Xu y cols., 1998a) en donde también observaron un periodo de velocidad de polimerización constante

El surfactante empleado en una polimerización en microemulsión por lotes (bajo contenido de polímero ≈ 4 a 8 % en peso) puede ser aprovechado más eficientemente si las micelas vacías presentes en el látex final fueran rellenas con monómero para continuar la polimerización hasta formar un látex con un contenido de polímero alto pero con la cantidad de surfactante inicial. Variaciones de este método han sido reportadas en la literatura (i) un método de polimerización discontinua en donde se adiciona monómero mediante “*disparo*” a tiempos específicos durante la reacción (este es el método conocido como adición múltiple de monómero o por su nombre en inglés *multiple shoot addition*) y (ii) un método continuo en donde se adiciona monómero continuamente al sistema de reacción. Rabelero y cols. (Rabelero y cols., 1997) fueron los primeros en reportar la obtención de un látex de poliestireno con alto contenido de sólidos, alrededor de 40% en peso mediante la adición múltiple de estireno (Sty) a una microemulsión que inicialmente consistía de 6% en peso de Sty, 14.1% en peso de DTAB y 79.9 % en peso de agua usando V-50 como iniciador. La relación en peso de poliestireno/DTAB en el látex final fue de aproximadamente 4:1. Ellos reportan que aunque el tamaño promedio de partícula se

incrementa durante el proceso, éste fue menor a 50 nm mientras que el M_w permaneció aproximadamente constante durante el proceso (2.1×10^6 a 2.7×10^6 g/mol) lo cual implica que el mecanismo de terminación predominante fue el de transferencia de cadena al monómero.

La comparación de las características de los látices que se obtienen mediante emulsión convencional y los que se obtienen en microemulsión mediante el proceso de adición múltiple de monómero ha sido reportada por Sosa y cols. (Sosa y cols., 2001) quienes obtuvieron látices de poli(acetato de vinilo), PVAc, con alto contenido de polímero (cerca de 30% en peso) partiendo de una microemulsión que consistía de 3% en peso de acetato de vinilo (VAc) y 97% en peso de una solución acuosa de bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) al 1% en peso iniciada con 1% en peso de KPS con respecto al monómero en la microemulsión de partida. Sus resultados demuestran que el D_p crece continuamente entre 30 nm en la primera adición y 70 nm al final de la polimerización mientras que la polidispersidad de tamaños permanece aproximadamente constante ($D_w/D_n \sim 1.15$), lo que indica que las partículas pre-existentes sirven como semillas para la absorción de monómero y que la nucleación de nuevas partículas parece ser un evento de menor importancia. Al polimerizar bajo las mismas condiciones que en el proceso de adición múltiple de monómero pero en emulsión por lotes (30 % en peso de monómero en la carga inicial), el D_p final resultó mucho más grande ~ 169 nm.

Más recientemente, similar a lo reportado por Rabelero y cols., Hermanson y Kaler (Hermanson y Kaler, 2003), estudiaron la cinética y el mecanismo de la polimerización de metacrilato de hexilo (C_6MA) en microemulsión mediante adición múltiple de monómero utilizando DTAB y bromuro de didodecildimetil amonio (DDAB) como surfactantes, alcanzando 17.1% en peso de sólidos en el látex final y D_p final de 53.6 nm. Mediante la aplicación de un modelo matemático demostraron que el crecimiento de las partículas durante las etapas de adición puede estar influenciado por la concentración de monómero en el sitio de polimerización y por la actividad de los radicales iniciados previos a una adición. El análisis de la velocidad de polimerización demostró que el monómero agregado no reacciona con los radicales previamente generados, lo cual al parecer es debido a limitaciones por difusión dentro de las partículas pre-existentes o a la terminación de radicales por transferencia de cadena al surfactante. Las predicciones de tamaños de

partícula de su modelo demuestran que un crecimiento importante de las partículas pre-existentes que contienen radicales activos solo puede darse en sistemas con bajas velocidades de desorción de radicales y/o radicales con baja eficiencia.

Entre los trabajos en régimen semicontinuo se encuentra el que reportan Roy y Devi (Roy y Devi, 1997) quienes describen la copolimerización de BuA y MMA en microemulsión utilizando el surfactante aniónico disulfonado Dowfax 2A-1 y los iniciadores KPS, persulfato de amonio (APS), azo-*bis*-iso-butironitrilo (AIBN) y BPO. La adición semicontinua fue en forma de monómero pre-emulsificado (el monómero mezclado con cierta parte del surfactante y el agua en la receta). Cuando la concentración de surfactante utilizada fue variada entre 1.5 y 6% en peso se observó que a muy bajas y a altas concentraciones de surfactante ocurre la formación de coagulo por lo que los autores recomiendan utilizar 2 a 3% en peso de surfactante para un contenido de sólidos de ~30% en peso, bajo tales condiciones el Dp obtenido es de ~ 40 nm. La formación de coagulo a bajas concentraciones de surfactante es resultado de un decremento en el espesor de la doble capa debido al decremento de la concentración de surfactante lo que genera inestabilidad de las partículas de látex, mientras que a altas concentraciones de surfactante, la estabilidad del látex puede verse reducida debido a un incremento de la concentración iónica en la fase continua. Los látices obtenidos mostraron estabilidad mecánica, electrolítica y al enfriamiento-descongelamiento. Por otro lado, las distribuciones tanto de pesos moleculares ($M_w \sim 1.2 \times 10^6$ g/mol, $M_w/M_n \sim 2.86$ a 5.56) como de tamaños de partículas fueron bimodales lo cual es indicativo de que los fenómenos de nucleación micelar y homogénea coexistieron durante la polimerización.

Ming y cols. (Ming y cols., 1998a, b) mediante la modificación del método de polimerización en sistemas tipo-Winsor I agregando lentamente el monómero mediante goteo directamente a una microemulsión ternaria pre-polimerizada (mejor conocido como método de polimerización en microemulsión modificada) demostraron que es posible obtener látices de estireno, MMA, metacrilato de butilo (BMA), o BuA con $D_p < 20$ nm, contenidos de polímero entre 10 y 30 % en peso y relaciones en peso de polímero/surfactante entre 7:1 y 30:1 utilizando dodecil sulfato de sodio (SDS) como surfactante (Ming y cols., 1998a). Como resultado de las diferentes solubilidades en agua

de los monómeros estudiados, en el caso de MMA, acrilato de metilo (MA) y BuA, el D_p permanece casi constante durante la polimerización debido a que la nucleación homogénea se favorece, mientras que en el caso de estireno y BMA se observó un incremento en el D_p durante casi toda la polimerización. Estos mismos autores utilizaron este método de polimerización para la obtención de látices de PMMA (Ming y cols., 1998b) con contenidos de polímero de 6 a 24% en peso con menos de 1% en peso de DTAB como surfactante y D_p que variaron entre 33 y 46 nm, a diferencia del comportamiento reportado utilizando SDS como surfactante, se observó que el D_p crece durante la polimerización.

El método de polimerización en microemulsión modificada puede realizarse ya sea mediante goteo de monómero o el uso de fibras huecas inmersas en la microemulsión a través de las cuales es difundido el monómero, ver Figura 3.1. Xu y cols. (Xu y cols., 1999) prepararon exitosamente microlátices de poliestireno con relaciones en peso de polímero/surfactante de 14:1 mediante el método de microemulsión modificada y de 10:1 utilizando fibras-huecas. Cuando utilizaron fibras-huecas la microemulsión inicial estaba compuesta de 0.5% en peso de estireno, 1% en peso de CTAB y 98.5 % en peso de agua y una vez que las partículas iniciales estaban formadas después de 15 minutos de pre-polimerización, el estireno adicional fue continuamente distribuido hacia la microemulsión a través de las fibras-huecas. La difusión de estireno fue regulada controlando la presión ejercida por nitrógeno en el reservorio de estireno. Los látices obtenidos de esta manera presentaron D_p de aproximadamente 40 nm con índices de polidispersidad de tamaño de partícula (D_w/D_n) similares a los obtenidos mediante el proceso de microemulsión modificada (1.06 a 1.24).

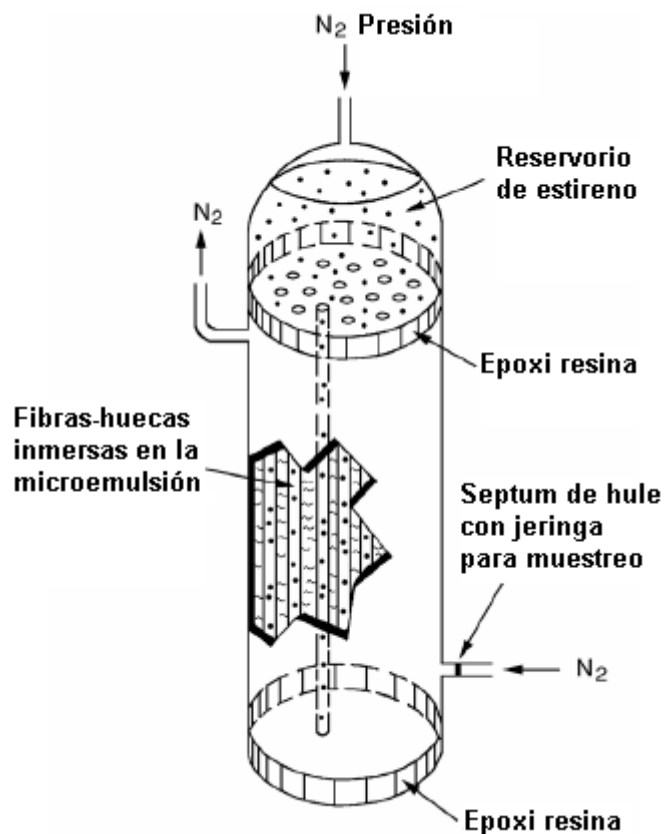


Figura 3.1 Representación esquemática del método de polimerización en microemulsión con alimentación de monómero mediante el uso de fibras-huecas. (Tomado de Xu y Gan, 2005).

La mayoría de los trabajos que se han reportado están dirigidos a la optimización del surfactante empleado en la polimerización en microemulsión y a incrementar el contenido de polímero en el látex final. Sin embargo, se han reportado muy pocos estudios sistemáticos para elucidar el proceso de polimerización y de nucleación de partículas en microemulsiones con alto contenido de polímero. El trabajo reportado por el grupo de investigación de López (Ramírez y cols., 2004) estudia el efecto de la concentración de KPS sobre la formación de partículas de poli(acrilato de butilo), PBuA, en microemulsiones sembradas en régimen semicontinuo al utilizar la mezcla de SDS/AOT como surfactantes. Los látices obtenidos presentaron $D_p < 40$ nm con contenidos de polímero cercanos al 30% en peso y con relaciones en peso de polímero/surfactante de 20:1, observando que el D_p se incrementa al incrementar la concentración de iniciador. Los autores dividen el proceso en

tres partes: etapa por lote (sembrado), etapa de adición semicontinua y periodo de post-adición. En la etapa de sembrado observaron que el diámetro de partícula alcanza un valor máximo a partir del cual comienza a disminuir mientras que el número de partículas, N_p , se incrementa. Durante el periodo semicontinuo el D_p y el N_p se incrementan pero durante el periodo de post-adición, el D_p continúa creciendo en tanto que el N_p decrece. Los autores atribuyeron el decrecimiento en N_p durante el periodo de post-adición al fenómeno de coalescencia debido a que cuando termina la alimentación de monómero al reactor el sistema trata de disminuir su energía libre por lo que concluyen que la concentración de monómero en la fase acuosa es crucial para la formación de partículas. Por lo tanto, explican que la coalescencia podría estar presente desde el inicio del segundo periodo de polimerización y llegar a ser predominante durante el periodo de post-adición. Algo muy importante que estos autores no mencionan es que el BuA prefiere residir en la interfase de las partículas e interactúa con la parte polar del surfactante como un co-surfactante (Donescu y cols., 2002) y favoreciendo de este modo la estabilidad de las partículas. Entonces, cuando el BuA deja de ser alimentado al reactor, este efecto de sinergia, desaparece propiciando la coalescencia de las partículas. En otro trabajo publicado por el mismo grupo de López (Treviño y cols., 2005) obtuvieron látices de copolímero de BuA e isocianato de dimetil-*meta*-isopropenilbencilo (TMI) mediante microemulsión en régimen semicontinuo estabilizados con una mezcla de SDS y AOT con contenidos de polímero de $\sim 25\%$ en peso y D_p entre 40 y 50 nm y una relación en peso de polímero a surfactante de $\sim 13.5:1$. Hallaron también que el D_p tiene una dependencia inversa con la velocidad de alimentación atribuida a la presencia de coalescencia inducida por el entrecruzamiento de los grupos isocianato del TMI sobre la superficie de las partículas. Xue y cols. (Xue y cols., 2005) estudiaron el efecto de la velocidad de dosificación de monómero en la polimerización en microemulsión modificada de MMA sobre la velocidad de polimerización y sobre el peso molecular. Usando 1 a 2% en peso de SDS como surfactante y KPS, APS o el par redox peróxido de hidrógeno/TMEDA como iniciadores. Ellos obtuvieron látices con contenidos de polímero entre 10 y 30 % en peso y D_p entre 20 y 40 nm además de observar que la velocidad de polimerización y el peso molecular se incrementan al incrementar la velocidad de dosificación.

En resumen, podemos decir que, aunque en la polimerización en microemulsión convencional las relaciones de monómero/surfactante son bajas y se produce solamente un látex con un contenido de polímero relativamente bajo, ha sido posible obtener látices con alto contenido de polímero y de tamaños de partícula nanométricos con bajas concentraciones de surfactante mediante la modificación de diferentes métodos de polimerización en microemulsión. Entre estos se incluyen el uso de surfactantes capaces de solubilizar grandes cantidades de monómero en la polimerización en microemulsión convencional, polimerización en microemulsión sembrada, polimerización en sistemas tipo-Winsor I, polimerización en microemulsión con adición semicontinua de monómero y, mediante el uso de fibras-huecas. De todos éstos, el uso de la polimerización en semicontinuo se ha venido incrementado para preparar una amplia gama de nanopartículas con relaciones de polímero a surfactante tan altos como 10 y tamaños de partículas que van desde los 20 a los 80 nm de diámetro.

3.4 Modelos matemáticos para la polimerización en microemulsión

3.4.1 Polimerización en emulsión

Puesto que la polimerización en microemulsión es muy similar a la polimerización en emulsión aunque difieren en el comportamiento cinético de la reacción, haremos una breve descripción cualitativa de la polimerización en emulsión y así tener un marco de referencia para discutir el mecanismo de la polimerización en microemulsión.

Aunque la cantidad de literatura científica sobre polimerización en emulsión es numerosa, parece ser insuficiente para comprender la influencia de fenómenos físicos tales como, emulsificación, agitación, contenido de sólidos y escala de operación sobre las propiedades del producto. Las características importantes del látex final son por ejemplo: tamaño promedio de partícula (y su distribución), distribución de pesos moleculares y composición, entre otras. La elección de la receta, configuración del reactor y condiciones del proceso determinan fuertemente la calidad del látex final. La habilidad para controlar el proceso de polimerización es esencial para garantizar propiedades del producto constantes (Richards y cols., 1998). Aunque la polimerización en emulsión fue reportada por primera vez por Luther y Hueck en Alemania (Luther y Hueck, 1932), no fue sino hasta la Segunda Guerra

Mundial cuando se vio la importancia de este proceso. Las primeras teorías sobre la polimerización en emulsión aparecieron a finales de los años cuarenta cuando Harkins (Harkins, 1947) describió cualitativamente el proceso y que podemos resumir como sigue: al inicio de la polimerización, el sistema consiste de micelas hinchadas con monómero, gotas de monómero emulsificado, surfactante libre y monómero disuelto molecularmente en el agua (Figura 3.2).

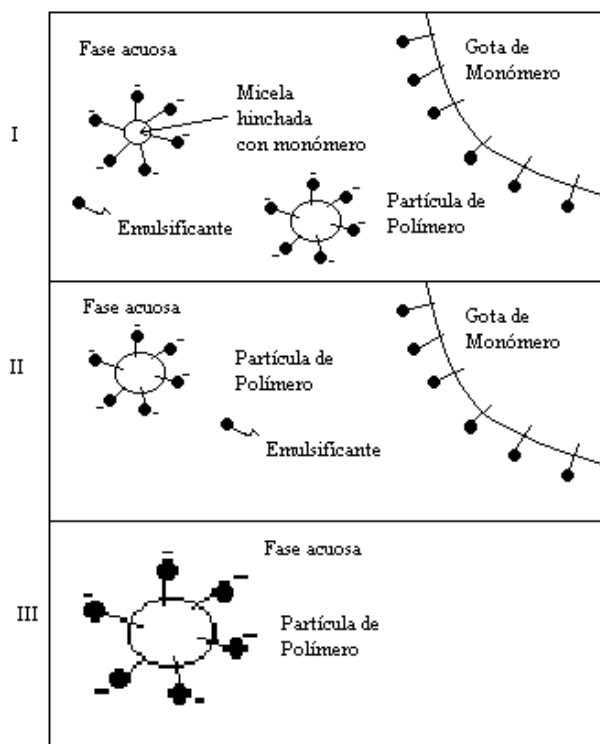


Figura 3.2 Esquema del modelo de Harkins para la polimerización en emulsión.

Durante la polimerización en emulsión por lotes de monómeros escasamente solubles en el agua tales como el estireno, pueden distinguirse tres intervalos de polimerización (Figura 3.3): formación de partículas (I), polimerización con gotas de monómero (II), y polimerización sin gotas de monómero (III). La formación de partículas está controlada por la nucleación micelar. Una vez que el iniciador es agregado, ocurre la generación de radicales en la fase acuosa (si éste es soluble en ella). La polimerización real inicia en la fase acuosa por reacción de radicales de iniciador con moléculas de monómero. Después de algunos pasos de propagación en la fase acuosa, el radical oligomérico entra a las micelas

hinchadas con monómero y entonces se forma una partícula, dentro de la cual, comienza a crecer una cadena de polímero. Al final del intervalo I todas las micelas han desaparecido y la nucleación de partículas se termina. Las moléculas de surfactante, inicialmente presente formando micelas se encuentran luego sobre la superficie de las partículas dando estabilidad coloidal. Durante la segunda etapa del proceso, la polimerización se da en las partículas hinchadas con monómero, las cuales absorben monómero de las gotas de monómero emulsificado por difusión a través de la fase acuosa. El tercer intervalo comienza cuando las gotas de monómero han desaparecido. En esta etapa, la velocidad de reacción comienza a decaer debido a la disminución de la concentración de monómero en las partículas de polímero. Para monómeros de solubilidad en agua moderada, tales como el VAc, la nucleación homogénea juega un rol importante (Hansen y Ugelstad, 1978). Los oligómeros crecen en la fase acuosa hasta alcanzar un límite de solubilidad. Entonces, los oligómeros precipitan para formar partículas primarias parcialmente estabilizadas. Las partículas de polímero crecen por absorción de monómero y por polimerización así como por coagulación. Contrario a la polimerización de monómeros de escasa solubilidad en agua, es difícil observar los diferentes intervalos durante la polimerización de monómeros con moderada solubilidad en agua.

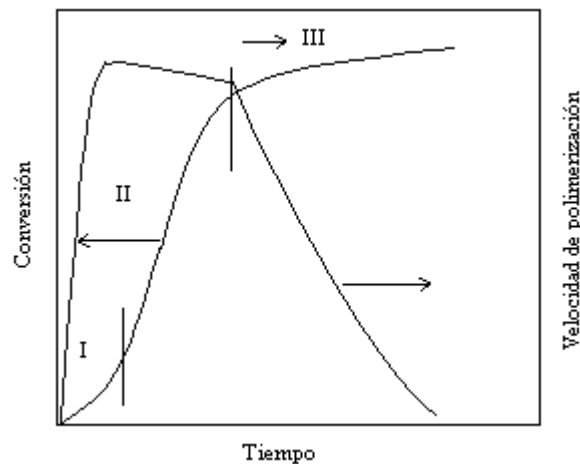


Figura 3.3 Intervalos de la polimerización en emulsión (Gilbert, 1995).

Los primeros estudios cinéticos sobre polimerización en emulsión estuvieron limitados a aspectos como el efecto de la concentración de iniciador y emulsificante sobre el número de

partículas y la velocidad de polimerización en forma cualitativa. Smith y Ewart (Smith y Ewart, 1948) fueron los primeros que expresaron cuantitativamente la postulación de Harkins en una forma empírica que relaciona el número de partículas con la velocidad de iniciación y la concentración de surfactante como se muestra a continuación:

$$N_p = 0.37(\rho / \mu)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (3.1)$$

en donde N_p es el número de partículas por litro de agua; a_s , es el área superficial ocupada por una molécula de surfactante; S , es la concentración de surfactante; ρ , la velocidad de generación de radicales en la fase acuosa por el iniciador y μ la velocidad de crecimiento de las partículas. La ecuación 3.1 es ampliamente conocida como la ecuación de Smith-Ewart e indica que el número de partículas tiene una dependencia de 0.6 con la concentración de surfactante y una dependencia de 0.4 con la concentración de iniciador. Los modelos de 1960s y 1970s fueron versiones más o menos extendidas/modificadas de la expresión de Smith-Ewart pero aplicadas a diferentes sistemas de monómeros (Gardon, 1968a, b, c).

3.4.2 Modelos para la polimerización en microemulsión

En lo que respecta a la polimerización en microemulsión, pocos modelos matemáticos han sido reportados en la literatura. Uno de ellos (Guo y cols., 1992b) se desarrolló para la simulación de la homopolimerización de estireno en microemulsión en un sistema de cuatro componentes, el modelo considera que la nucleación ocurre en las gotas de microemulsión y que cuando éstas desaparecen, la nucleación puede continuar por entrada de un radical a lo que denominaron *micelas mixtas*, es decir, micelas formadas por surfactante y alcohol (utilizado como cosurfactante) y algunas moléculas de monómero. En el desarrollo de su modelo, asumen que las partículas de polímero contienen un solo radical en crecimiento (cinética cero-uno) además de que la concentración de radicales en la fase acuosa se encuentran en estado pseudo-estable. Para ellos, los únicos radicales que pueden desorberse desde las partículas son los generados por reacciones de transferencia de cadena al monómero por lo que el coeficiente de desorción de radicales se relacionó con la velocidad de transferencia de cadena al monómero y con la probabilidad de desorción. Este modelo representa bien los datos experimentales a bajas conversiones pero sobreestima el número

de partículas y la velocidad de reacción a altas conversiones (Figura 3.4) El hecho de que el modelo sobre estime el número de partículas fue atribuido a lo siguiente: aunque el modelo considera que la formación de partículas sucede solo por nucleación micelar, las partículas podrían flocular en la última etapa de la polimerización (conversiones altas) y por lo tanto disminuir el número de partículas. Las partículas formadas a conversiones altas podrían ser tan pequeñas e inestables que podrían coagular.

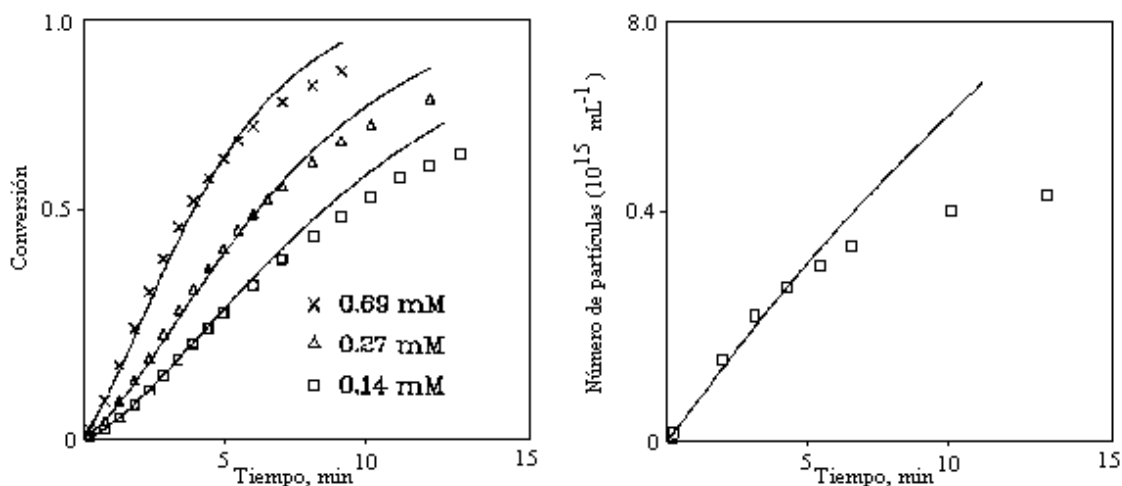


Figura 3.4 Comparaciones entre los resultados experimentales (puntos) y los obtenidos mediante simulación (curvas continuas) por Guo y cols., 1992.

Morgan y cols. (Morgan y cols. 1997) propusieron un modelo para la simulación de la polimerización en microemulsión del metacrilato de hexilo. Este modelo asume que las constantes de captura de radicales por las partículas y las micelas tienen el mismo valor. Además, suponen que todos los radicales que se generan dentro de las partículas por transferencia de cadena al monómero son desorbidos y que los radicales permanecen activos durante toda la reacción, por lo que no existen reacciones de terminación de radicales. Este modelo predice muy bien los datos experimentales de la conversión y la velocidad de reacción del metacrilato de hexilo; sin embargo, el modelo no predice la densidad en número de partículas, ni el tamaño de las partículas ni el peso molecular del polímero. Además, predice que la velocidad máxima de polimerización ocurre siempre a un mismo valor de conversión independientemente del monómero utilizado, lo cual es contrario a lo observado experimentalmente (López y cols., 1997; Treviño y cols., 1999;

Capek y Potisk, 1995b). Además, debido a las consideraciones que hace, su utilidad para analizar el efecto de los diferentes parámetros cinéticos es reducida.

Mendizábal y cols. (Mendizábal y cols., 1998) desarrollaron un modelo que describe la variación con el tiempo de la conversión, peso molecular promedio, tamaño de partículas y número promedio de cadenas de polímero por partícula. En este modelo se toma en cuenta, además de la nucleación micelar, la nucleación homogénea debido a que la gran cantidad de surfactante presente en una polimerización en microemulsión hace posible la estabilización de oligómeros que precipitan. Este modelo representa muy bien los datos experimentales para la polimerización de estireno a 60 °C pero requiere la estimación de parámetros tales como las constantes de la velocidad de propagación en la fase acuosa así como de las constantes de captura de radicales por las micelas y las partículas.

A la fecha solo se ha reportado un modelo simplificado para la copolimerización en microemulsión. Sanghvi y cols. (Sanghvi y cols., 2000) utilizaron un modelo matemático para representar los datos cinéticos de la copolimerización en microemulsión del sistema estireno/acrilonitrilo. Este modelo no requiere el cálculo de la partición de monómeros entre cada una de las fases, sino que toma una concentración global de monómeros y un solo parámetro ajustable. Este modelo predice muy bien la variación de la conversión con el tiempo del sistema estireno-acrilonitrilo a bajas conversiones y a altas temperaturas; sin embargo, a altas conversiones el modelo se desvía considerablemente de los datos experimentales.

3.5 Comentarios sobre los antecedentes

Como podemos observar en los antecedentes presentados, la copolimerización en microemulsión de sistemas de monómeros que presentan tanto solubilidades como reactividades marcadamente diferentes como el VAc/BuA no ha sido reportada hasta ahora, ni en polimerizaciones por lotes (bajo contenido de polímero) ni en procesos en régimen semicontinuo (contenido de polímero alto). Aparte de que no se ha publicado ningún modelo matemático que permita comprender el efecto de la velocidad de alimentación en copolimerizaciones en semicontinuo sobre la cinética de la polimerización, características de los látices (tamaño de partícula) y del polímero (pesos moleculares) además de elucidar el mecanismo de nucleación en este tipo de reacciones de copolimerización.

CAPÍTULO 4

MODELADO DE LA COPOLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN

4.1 Modelado matemático

A la fecha, únicamente se ha reportado un modelo simplificado para la copolimerización en microemulsión por lotes (Sanghvi y cols., 2000), el cual no considera el cálculo de la partición de monómeros entre cada una de las fases para determinar la concentración de las especies reaccionantes, sino que toma una concentración global de monómeros. Este modelo predice muy bien la variación de la conversión con el tiempo del sistema estireno-acrilonitrilo a bajas conversiones y a altas temperaturas; a altas conversiones el modelo se desvía considerablemente de los datos experimentales.

Generalmente, un proceso de polimerización en semicontinuo inicia con una operación en lotes en la cual ocurre la formación de partículas. El intervalo de tiempo entre la iniciación y el comienzo de la adición es llamado tiempo de pre-periodo, t_{pp} (Sajjadi y Brooks, 2000a). Aunque se han publicado algunos trabajos sobre polimerización en microemulsión en régimen semicontinuo orientados a disminuir la relación surfactante a polímero y al estudio de aspectos coloidales (número y diámetro promedio de partículas), no se ha reportado un estudio sistemático que trate sobre la cinética de la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo ni se ha publicado un modelo que permita elucidar el efecto de diferentes factores (flujo de alimentación, período de pre-polimerización, cantidad de monómero(s) cargados inicialmente al reactor) sobre la cinética de la reacción.

En este trabajo se propone un modelo para la simulación de la copolimerización en microemulsión en régimen por lotes y en semicontinuo del sistema acetato de vinilo (VAc)/acrilato de butilo (BuA). La elección de este sistema de co-monómeros en particular nos da la posibilidad de estudiar el comportamiento de un sistema con un monómero de

solubilidad relativamente alta en agua (VAc) y otro con mucho más baja solubilidad en agua (BuA) así como razones de reactividad marcadamente diferentes.

4.1.1 Base teórica del modelo propuesto

4.1.1.1 Consideraciones realizadas

El modelo consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas basado en balances de masa y de población y está sujeto a las siguientes consideraciones:

- i. El reactor está completamente mezclado.
- ii. Las partículas de polímero activas contienen un solo radical en crecimiento (cinética cero-uno).
- iii. Las partículas se generan por nucleación micelar y homogénea.
- iv. Las gotas de microemulsión no iniciadas sirven como reservas de monómero.
- v. La terminación de una cadena en crecimiento se da principalmente por captura de un radical y por transferencia de cadena al monómero.
- vi. El sitio principal de la reacción son las partículas de polímero.
- vii. El número crítico de unidades monoméricas, c , de un radical oligomérico para precipitar en la fase acuosa es independiente de su composición (contenido de VAc y BuA) y solo es importante el tipo de unidad monomérica situada en el extremo de la cadena como se especifica en la siguiente consideración.
- viii. Siguiendo el modelo propuesto por Mayo-Lewis, las cadenas en crecimiento tienen un efecto terminal, es decir, que la reactividad de la cadena en propagación depende únicamente de la unidad monomérica situada en el final de la cadena.

4.1.2 Esquema cinético

En la fase acuosa pueden ocurrir las siguientes reacciones:

a) *Iniciación.*

Un iniciador soluble en el agua, de concentración I , por ejemplo KPS, es utilizado comúnmente en una polimerización en microemulsión, éste se descompone en dos radicales libres altamente reactivos R^\bullet , los cuales reaccionan con el monómero disponible en la fase acuosa



en donde k_I es la constante de descomposición del iniciador, M_{Aw} y M_{Bw} se refieren a la concentración de los monómeros A (VAc) y B (BuA) en la fase acuosa, P_{iA} y P_{iB} son las concentraciones de radicales monoméricos A y B en la fase acuosa.

La velocidad de iniciación es:

$$R_I = 2fk_I[I] \quad (4.1a)$$

en donde f es la eficiencia del iniciador.

b) *Propagación.*



en donde k_{pwAA} , k_{pwAB} , k_{pwBA} y k_{pwBB} son las constantes de propagación en la fase acuosa, donde $1 \leq i \leq c-1$ y c es el número crítico de unidades monoméricas de un radical oligomérico para su precipitación en la fase acuosa. Es aquí donde se hace uso de la consideración número vii. P_{iA} y P_{iB} son las concentraciones de radicales monoméricos A y B en la fase acuosa de tamaño i .

c) *Terminación.*



en donde k_{twAA} , k_{twAB} , k_{twBA} y k_{twBB} son las constantes de terminación en la fase acuosa por encuentro de dos radicales.

También pueden ocurrir los siguientes eventos en la fase acuosa:

d) *Desorción de radicales de las partículas de polímero.* Las reacciones de transferencia de cadena al monómero y al agente de transferencia de cadena, ATC, (si lo hubiera) en las partículas de polímero producirán un radical monomérico. Tal radical puede desorberse hacia la fase acuosa, especialmente cuando los monómeros o el ATC son muy solubles en agua y cuando las partículas son muy pequeñas.



en donde N_1 y N_0 se refieren al número de partículas activas e inactivas, respectivamente. k_{dA} y k_{dB} son las constantes de desorción de radicales con extremo reactivo A y B, respectivamente.

e) *Captura de radicales oligoméricos por las gotas de microemulsión.* Si una micela captura un radical, entonces ésta se convierte en partícula. Esta es la llamada nucleación micelar discutida al principio. Buena parte de las partículas son generadas de esta forma.



N_d es el número de gotas de microemulsión, k_{cmA} y k_{cmB} son las constantes de captura de radicales con extremo reactivo A y B por las micelas.

f) *Captura de radicales por las partículas.* Las partículas compiten con las micelas por la absorción de radicales de la fase acuosa. La cantidad de radicales que entran a las partículas es proporcional a la superficie total de las partículas.



en donde $N_1 + N_0 = N$; N es el número total de partículas, k_{cpA} y k_{cpB} son las constantes de captura por las partículas de radicales con extremo reactivo A y B , respectivamente.

g) *Generación de partículas inactivas por encuentro de dos radicales oligoméricos.* Este evento se produce cuando dos radicales oligoméricos se encuentran en la fase acuosa y generan una partícula cuyo radical es de tamaño mayor al crítico. Esta partícula es inactiva.



h) *Un radical precipita y forma una partícula activa.* Esta es otra forma de nucleación de partículas (nucleación homogénea). Cuando un radical oligomérico alcanza el tamaño crítico precipita, absorbe monómero y surfactante para estabilizarse y continua creciendo.



En las partículas de microlátex sucede lo siguiente:

a) *Propagación.* Esta es la etapa en donde se consume la mayor parte del monómero.



en donde, k_{pAA} , k_{pBB} , k_{pAB} y k_{pBA} son las constantes de propagación de los radicales dentro de las partículas, respectivamente; M_{Ap} y M_{Bp} son las concentraciones de los monómeros dentro de las partículas. M_{iA}^{\bullet} y M_{iB}^{\bullet} representan las cadenas en propagación con extremo reactivo A y B dentro de las partículas de polímero, respectivamente.

b) *Terminación por captura de un radical.*



en donde, k_{tAA} , k_{tBB} y k_{tAB} son las constantes de terminación de los radicales dentro de las partículas.

c) *Terminación por transferencia de cadena a monómero.*



en donde, k_{tmAA} , k_{tmAB} , k_{tmBA} y k_{tmBB} son las constantes de transferencia de cadena al monómero

4.1.3 Generación y crecimiento de las partículas

La nucleación de partículas es el fenómeno más importante en una polimerización en microemulsión, puesto que la velocidad de polimerización y la distribución de tamaños de

partículas (la cual influye en las propiedades físicas del látex) están directamente relacionadas con el número total de partículas. Los mecanismos principales de nucleación de partículas son la micelar y la homogénea, ambos fenómenos coexisten en muchas polimerizaciones en microemulsión.

4.1.3.1 Nucleación micelar

En la nucleación micelar, un radical de la fase acuosa entra a una gota de microemulsión para formar una partícula activa, lo que se puede representar por:

$$\frac{dN_m}{dt} = \left(k_{cmA} \sum_{i=1}^c P_{iA} + k_{cmB} \sum_{i=1}^c P_{iB} \right) N_d \quad (4.13)$$

en donde t es el tiempo, N_m es el número de partículas formadas por nucleación micelar, N_d es el número total de gotas de microemulsión presentes en el sistema, P_{ij} representa los radicales libres de tamaño i en la fase acuosa con un extremo reactivo A y B , respectivamente.

4.1.3.2 Nucleación homogénea

En este proceso, un radical reacciona con monómero de la fase acuosa para producir un radical oligomérico mayor al tamaño crítico, P_{c+1} , el cual precipita y adsorbe surfactante para formar una partícula activa.

$$\begin{aligned} \frac{dN_H}{dt} &= k_{pwAA} P_{cA} M_{Aw} + k_{pwAB} P_{cA} M_{Bw} + k_{pwBA} P_{cB} M_{Aw} + k_{pwBB} P_{cB} M_{Bw} \\ &= P_{cA} (k_{pwAA} M_{Aw} + k_{pwAB} M_{Bw}) + P_{cB} (k_{pwBA} M_{Aw} + k_{pwBB} M_{Bw}) \end{aligned} \quad (4.14)$$

en donde N_H es el número de partículas generadas por nucleación homogénea.

4.1.3.3 Balance global de partículas

La variación global de partículas con respecto al tiempo está dada por la suma de las partículas generadas por nucleación micelar, homogénea.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_m}{dt} + \frac{dN_H}{dt} \quad (4.15)$$

Además:

$$\frac{dN_0}{dt} = (k_{dA} + k_{dB})N_1 + (N_1 - N_0)(k_{cpA}P_A + k_{cpB}P_B) \quad (4.16a)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -(k_{dA} + k_{dB})N_1 + (N_0 - N_1)(k_{cpA}P_A + k_{cpB}P_B) + \frac{dN_H}{dt} + \frac{dN_m}{dt} \quad (4.16b)$$

en donde $N=N_1 + N_0$.

$$\frac{dN_1}{dt} = -(k_{dA} + k_{dB})N_1 + (N - 2N_1)(k_{cpA}P_A + k_{cpB}P_B) + \frac{dN_H}{dt} + \frac{dN_m}{dt} \quad (4.17)$$

4.1.4 Balance de masa de los radicales en la fase acuosa

Para los radicales monoméricos con grupo reactivo A se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{1A}}{dt} = & \left(\begin{array}{c} \text{generación} \\ \text{por iniciador} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{desorción de} \\ \text{radicales monoméricos} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{absorción por} \\ \text{gotas de microemulsión} \\ \text{y por partículas} \end{array} \right) \\ & - \left(\begin{array}{c} \text{desaparición para} \\ \text{formar uno de tamaño 2} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{desaparición} \\ \text{bimolecular} \end{array} \right) \end{aligned} \quad (4.18)$$

Esta ecuación se puede escribir matemáticamente como:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{1A}}{dt} = & (2fk_I I) \left(\frac{M_{Aw}}{M_{Aw} + M_{Bw}} \right) + \left(k_{dA} \frac{N_1}{N_{AV}} \right) - \left(\frac{k_{cmA}N_d + k_{cpA}N}{N_{AV}} \right) P_{1A} + \\ & - (k_{pwAA}M_{Aw} + k_{pwAB}M_{Bw})P_{1A} - 2(k_{twAA}P_{1A}P_A + k_{twAB}P_{1A}P_B) \end{aligned} \quad (4.19)$$

y de manera análoga para los radicales con grupo reactivo B:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{1B}}{dt} = & (2fk_I I) \left(\frac{M_{Bw}}{M_{Aw} + M_{Bw}} \right) + \left(k_{dB} \frac{N_1}{N_{AV}} \right) - \left(\frac{k_{cmB}N_d + k_{cpB}N}{N_{AV}} \right) P_{1B} + \\ & - (k_{pwBB}M_{Bw} + k_{pwBA}M_{Aw})P_{1B} - 2(k_{twBB}P_{1B}P_B + k_{twBA}P_{1B}P_A) \end{aligned} \quad (4.20)$$

en donde $P_A = \sum_{i=1}^c P_{iA}$ y $P_B = \sum_{i=1}^c P_{iB}$. En las ecuaciones 4.19 y 4.20, como una aproximación, la concentración de radicales generados por iniciador aparece multiplicada por la fracción de monómero tipo A y B en la fase acuosa para tomar en cuenta la fracción de radicales generados por el iniciador que reaccionan con monómero A o B.

Para los radicales de tamaño i ($2 \leq i \leq c$) con extremo reactivo A:

$$\frac{dP_{iA}}{dt} = \left(\begin{array}{l} \text{generación de oligómeros} \\ \text{con extremo reactivo A} \\ \text{de tamaño } i \text{ por propagación} \\ \text{de un radical de tamaño } i-1 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{desaparición por captura} \\ \text{por micelas y partículas} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{desaparición de} \\ \text{radicales de tamaño } i \\ \text{por propagación para} \\ \text{generar uno de tamaño } i+1 \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{desaparición por reacción} \\ \text{con otros radicales} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{desaparición} \\ \text{bimolecular} \end{array} \right) \quad (4.21)$$

$$\frac{dP_{iA}}{dt} = (k_{pwAA}M_{Aw}P_{i-1A} + k_{pwBA}M_{Aw}P_{i-1B}) - (k_{cmA}N_d + k_{cpA}N) \frac{P_{iA}}{N_{AV}} - (k_{pwAA}M_{Aw}P_{iA} + k_{pwAB}M_{Bw}P_{iA}) - 2(k_{twAA}P_{iA}P_A + k_{twAB}P_{iA}P_B) \quad (4.22)$$

Para los radicales de tamaño i ($2 \leq i \leq c$) con extremo reactivo B:

$$\frac{dP_{iB}}{dt} = (k_{pwBB}M_{Bw}P_{i-1B} + k_{pwAB}M_{Bw}P_{i-1A}) - (k_{cmB}N_d + k_{cpB}N) \frac{P_{iB}}{N_{AV}} - (k_{pwBB}M_{Bw}P_{iB} + k_{pwBA}M_{Aw}P_{iB}) - 2(k_{twBB}P_{iB}P_B + k_{twBA}P_{iB}P_A) \quad (4.23)$$

4.1.5 Velocidad de reacción

En una polimerización en régimen semicontinuo la alimentación puede ser una corriente de monómero puro o una pre-emulsificada (mezcla de monómero, agua y surfactante). En el siguiente análisis, se asume una alimentación de monómero puro. La polimerización puede darse tanto en la fase acuosa como en las partículas de polímero. Un balance de masa para un elemento de volumen ΔV (Figura 4.1) en un reactor en régimen semicontinuo es como sigue:

$$\left(\text{Velocidad de acumulación} \right)_i = \left(\text{Velocidad de alimentación} \right)_i - \left(\text{Velocidad de consumo} \right)_i \quad (4.24)$$

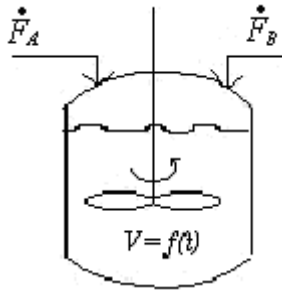


Figura 4.1 Reactor semicontinuo.

Poniendo la ecuación (4.24) en términos de las moles de A y B:

$$\frac{dn_A}{dt} = \dot{F}_A - R_{PA}V \quad (4.25)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \dot{F}_B - R_{PB}V \quad (4.26)$$

en donde \dot{F}_A y \dot{F}_B representan los flujos molares de alimentación al reactor de los monómeros A y B en mol/min, n_A y n_B son los moles de A y B presentes en el reactor al tiempo t , R_{PA} y R_{PB} son las velocidades de polimerización de A y B, V representa el volumen total del reactor.

El volumen de la mezcla de reacción en el reactor puede calcularse como sigue:

$$V = V_0 + (t - t_{pp})(\dot{F}_A \bar{V}_A + \dot{F}_B \bar{V}_B) \quad (4.27)$$

en donde t_{pp} es el tiempo correspondiente al pre-periodo de polimerización (intervalo de tiempo entre el inicio de la polimerización y el comienzo de la adición de los monómeros), \bar{V}_A y \bar{V}_B son los volúmenes molares de A y de B.

Para una cinética 0-1 y tomando el total de partículas en crecimiento, las velocidades de polimerización de A y B pueden expresarse como:

$$R_{PA} = \left(k_{pAA} N_{1A} M_{Ap} + k_{pBA} N_{1B} M_{Ap} \right) / N_{AV} + k_{pwAA} M_{Aw} P_A + k_{pwBA} M_{Aw} P_B \quad (4.28)$$

y

$$R_{PB} = (k_{pBB}N_{1B}M_{Bp} + k_{pAB}N_{1A}M_{Bp})/N_{AV} + k_{pwBB}M_{Bw}P_B + k_{pwAB}M_{Bw}P_A \quad (4.29)$$

en donde N_{1A} y N_{1B} son el número de partículas activas que contienen radicales tipo A y B, respectivamente.

Asumiendo el estado pseudo-estacionario para los radicales que se encuentran dentro de las partículas:

$$k_{pBA}M_{Ap}N_{1B} = k_{pAB}M_{Bp}N_{1A} \quad (4.30)$$

o bien:

$$N_{1B}/N_{1A} = k_{pAB}M_{Bp}/k_{pBA}M_{Ap} = \alpha \quad (4.31)$$

en donde $N_{1A} + N_{1B} = N_1$

Haciendo manipulaciones algebraicas, se obtiene:

$$R_{pA} = \left(\frac{1}{1+\alpha}\right)(k_{pAA}M_{Ap} + k_{pAB}M_{Bp})N_1/N_{AV} + (k_{pwAA}M_{Aw}P_A + k_{pwBA}M_{Aw}P_B) \quad (4.32)$$

$$R_{pB} = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)(k_{pBB}M_{Bp} + k_{pBA}M_{Ap})N_1/N_{AV} + (k_{pwBB}M_{Bw}P_B + k_{pwAB}M_{Bw}P_A) \quad (4.33)$$

A partir de la definición de conversión instantánea y para un proceso en semicontinuo:

$$X_i = \frac{\text{polímero formado}}{\text{monómero alimentado al tiempo } t} = \frac{\left[n_{i0} + (t - t_{pp}) \dot{F}_i \right] - n_i}{n_{i0} + (t - t_{pp}) \dot{F}_i} \quad (4.34)$$

en donde n_{i0} son los moles de monómero i cargados inicialmente en el reactor.

Resolviendo para n_i y derivando con respecto al tiempo:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{F}_i - \left[n_{i0} + (t - t_{pp}) \dot{F}_i \right] \frac{dX_i}{dt} - X_i \dot{F}_i \quad (4.35)$$

sustituyendo la ecuación (4.35) en las ecuaciones (4.25) y (4.26) y resolviendo para dX_i/dt se obtiene una expresión que define la variación de las conversiones individuales con el tiempo:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{R_{pi} \left[V_0 + (t - t_{pp}) (\dot{F}_A \bar{V}_A + \dot{F}_B \bar{V}_B) \right] - X_i \dot{F}_i}{n_{i0} + (t - t_{pp}) \dot{F}_i} \quad (4.36)$$

Caso límite: Polimerización por lotes.

$$\dot{F}_A = \dot{F}_B = 0$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{R_{pi}}{n_{i0}/V_0} = \frac{R_{pi}}{M_{i0}} \quad (4.37)$$

El cambio en el número de gotas de microemulsión (N_d) conforme la reacción avanza estará dado por la desaparición de éstas debido a la nucleación de partículas:

$$-\frac{dN_d}{dt} = \rho_D N_d = \left(k_{cmA} \sum_{i=1}^c P_{iA} + k_{cmB} \sum_{i=1}^c P_{iB} \right) N_d \quad (4.38)$$

en donde ρ_D es la velocidad de absorción de radicales tipo A y B por las gotas de microemulsión. Esta ecuación es válida solamente cuando la concentración de monómeros en las gotas de microemulsión sea mayor que cero.

4.1.6 Concentraciones de equilibrio

Es necesario conocer las concentraciones de equilibrio de las diferentes especies en cada una de las fases. Éstas pueden determinarse a partir del equilibrio termodinámico de hinchamiento. Una expresión para el equilibrio termodinámico de hinchamiento de partículas en la polimerización en emulsión fue inicialmente propuesta por Morton (Morton y cols., 1954) y subsecuentemente mejorada por Ugelstad (Ugelstad y cols., 1983). En esta sección se hace uso de dicha expresión para describir el comportamiento del equilibrio termodinámico de hinchamiento de las partículas para la copolimerización en microemulsión. Para ello se considera que el sistema está compuesto de tres fases: las partículas de polímero, las gotas de microemulsión y la fase continua (agua).

La energía libre de mezcla de un componente i en una fase dada Q , está representada por la teoría de Flory-Huggins, expresada por Ugelstad como (Armitage y cols., 1994):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT}\right)_{iQ} &= \ln(\phi_{iQ}) + \sum_{j=1}^n (1 - m_{ij}^*) \phi_{jQ} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \chi_{ij}^* \phi_{jQ}^2 \\ &+ \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} \sum_{k=j+1, k \neq i}^n \phi_{jQ} \phi_{kQ} (\chi_{ij}^* + \chi_{ik}^* - \chi_{jk}^* m_{ij}^*) + 2\gamma \bar{V}_i / r_Q RT \end{aligned} \quad (4.39)$$

en donde χ_{ij}^* es el parámetro de interacción de Flory-Huggins entre el componente i y el j obtenido experimentalmente, ϕ_{iQ} es la fracción volumen del componente i en la fase Q , $m_{ij}^* = \bar{V}_i / \bar{V}_j$, r_Q es el radio de la fase Q (micelas hinchadas o partículas de polímero), R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, γ es la tensión interfacial y \bar{V}_i es el volumen molar del componente i .

Las expresiones para la energía libre molar parcial del componente A en cada una de las fases son:

1. Fase acuosa.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta\bar{G}_A}{RT}\right)_a &= \ln \phi_{A,w} + (1 - m_{AB}) \phi_{B,w} + (1 - m_{AW}) \phi_{W,w} + \chi_{AB} \phi_{B,w}^2 + \chi_{AW} \phi_{W,w}^2 \\ &+ \phi_{B,w} \phi_{W,w} (\chi_{AB} + \chi_{AW} - \chi_{BW} m_{AB}) \end{aligned} \quad (4.40)$$

2. Fase orgánica.

$$\left(\frac{\Delta\bar{G}_A}{RT}\right)_d = \ln \phi_{A,d} + (1 - m_{AB}) \phi_{B,d} + \chi_{AB} \phi_{B,d}^2 + \frac{2\gamma_d \bar{V}_A}{r_d RT} \quad (4.41)$$

3. Fase del polímero.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta\bar{G}_A}{RT}\right)_p &= \ln(\phi_{A,p}) + (1 - m_{AB}^*) \phi_{B,p} + \phi_{P,p} + \chi_{AB}^* \phi_{B,p}^2 + \chi_{AP}^* \phi_{P,p}^2 \\ &+ \phi_{B,p} \phi_{P,p} (\chi_{AB}^* + \chi_{AP}^* - \chi_{BP}^* m_{AB}^*) + \frac{2\gamma_p \bar{V}_A}{r_p RT} \end{aligned} \quad (4.42)$$

en donde r_p es el radio de las partículas de polímero, el cual cambia durante la polimerización, r_d es el radio de las micelas hinchadas con monómero y γ_p es la tensión interfacial entre las partículas de polímero y el agua, la cual está dada por

$\gamma_p = \gamma_d(\phi_1 + \phi_2) + \gamma_{cop}\phi_{P,p}$, γ_{cop} es la tensión interfacial del copolímero a conversión total, siendo esta de 30 dinas/cm (Delgado, 1986). γ_d es la tensión interfacial de las micelas hinchadas con monómero y fue fijada a un valor de 2 dinas/cm (Guo y cols., 1992 a).

$$\text{Además, } \chi_{BA}^* = \frac{\chi_{AB}^*}{m_{BA}^*} \text{ y } m_{BA}^* = \frac{1}{m_{AB}^*}$$

Ecuaciones análogas pueden escribirse para el componente B.

La formación de partículas de polímero a partir de las gotas de microemulsión y la polimerización en la fase acuosa conducen el sistema a una condición de no-equilibrio, provocando un flujo de los monómeros entre las fases para restablecer el equilibrio. La condición de equilibrio es obtenida cuando la energía libre molar parcial de mezcla de los monómeros en las diferentes fases son las mismas. Por lo tanto, la condición de equilibrio puede ser expresada por un conjunto de ecuaciones no lineales que incluyen balances termodinámicos y de materia. Las siguientes expresiones describen el sistema de ecuaciones no lineales.

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\Delta\bar{G}_A}{RT}\right)_d &= \left(\frac{\Delta\bar{G}_A}{RT}\right)_w & \left(\frac{\Delta\bar{G}_B}{RT}\right)_d &= \left(\frac{\Delta\bar{G}_B}{RT}\right)_w \\ \left(\frac{\Delta\bar{G}_A}{RT}\right)_p &= \left(\frac{\Delta\bar{G}_A}{RT}\right)_w & \left(\frac{\Delta\bar{G}_B}{RT}\right)_p &= \left(\frac{\Delta\bar{G}_B}{RT}\right)_w \end{aligned} \right\} \quad (4.43)$$

en donde los subíndices d , w y p se refieren a las fases orgánica, acuosa y de las partículas, respectivamente.

Los balances de materia para cada uno de los componentes en cada una de las fases son:

Componente A:

$$n_A \bar{V}_A = \phi_{A,d} V_d + \phi_{A,w} V_w + \phi_{A,p} V_p \quad (4.44)$$

Componente B:

$$n_B \bar{V}_B = \phi_{B,d} V_d + \phi_{B,w} V_w + \phi_{B,p} V_p \quad (4.45)$$

en donde n_A y n_B son el número de moles de A y B, respectivamente; V_d , V_w y V_p son los volúmenes totales de las fases orgánica, acuosa y de las partículas, respectivamente. Nótese

que el volumen de la fase acuosa está conformado por el agua y el monómero disuelto en ésta.

Agua:

$$n_w \bar{V}_w = \phi_{W,w} V_w \quad (4.46)$$

Copolímero:

$$\frac{x_A n_A \overline{MW}_A}{\rho_{PA}} + \frac{x_B n_B \overline{MW}_B}{\rho_{PB}} = \phi_{P,p} V_p \quad (4.47)$$

en donde ρ_{PA} y ρ_{PB} son las densidades de los homopolímeros de A y B, respectivamente; \overline{MW}_A y \overline{MW}_B son los pesos moleculares de los monómeros A y B, respectivamente.

Además deben cumplirse las siguientes condiciones:

$$\phi_{A,d} + \phi_{B,d} = 1.0 \quad (4.48)$$

$$\phi_{A,w} + \phi_{B,w} + \phi_{W,w} = 1.0 \quad (4.49)$$

$$\phi_{A,p} + \phi_{B,p} + \phi_{P,p} = 1.0 \quad (4.50)$$

$\phi_{W,w}$ es la fracción volumen del agua en la fase acuosa.

El volumen promedio de las partículas puede calcularse con la siguiente expresión (Mendizábal y cols., 1998):

$$V_{part} = \frac{\text{volumen de polímero}}{N} \quad (4.51)$$

Asumiendo que las partículas son esféricas, podemos calcular el radio promedio como sigue:

$$r_p = \sqrt[3]{\frac{3V_{part}}{4\pi}} \quad (4.52)$$

La solución del conjunto de ecuaciones (4.43) a (4.50) proporcionará la fracción volumen de cada componente en las tres fases y el volumen de las fases en equilibrio como una función de la conversión. Las concentraciones estarán dadas por:

$$M_{Aw} = \frac{\phi_{Aw}}{V_A}, \quad M_{Bw} = \frac{\phi_{Bw}}{V_B}, \quad M_{Ap} = \frac{\phi_{Ap}}{V_A}, \quad M_{Bp} = \frac{\phi_{Bp}}{V_B} \quad (4.53)$$

4.1.7 Coeficientes de captura de radicales por las micelas y por partículas

La nucleación de partículas es por mucho el fenómeno más importante en polimerizaciones heterogéneas (emulsión, mini-emulsión y microemulsión). Esto no solamente se debe a que la velocidad de polimerización está directamente relacionada con el número total de partículas sino también a que la distribución de tamaños de partículas es un indicador clave de las propiedades físicas del látex. Aunque se han hecho muchos esfuerzos por varios grupos de investigación, la generación de partículas no es del todo comprendida, entre las principales razones de esto podemos mencionar las siguientes (Gao y Penlidis, 2002):

1. La medición del tamaño de partícula presenta problemas experimentales difíciles (efectos de dilución cuando se utilizan técnicas de dispersión de luz, destrucción de las partículas cuando se usan técnicas de microscopía de transmisión, etc).
2. Hay varios micro-procesos complejos que ocurren simultáneamente, por ejemplo, absorción de radicales, precipitación, coagulación, etc. y cada micro-proceso es por si mismo difícil de comprender y modelar.

Hansen y Ugelstad (Hansen y Ugelstad, 1978) fueron los primeros que intentaron cuantificar los efectos de la longitud de cadena, tamaño de partícula y densidad de carga en la superficie sobre la velocidad de absorción por las partículas. Ellos propusieron el concepto de absorción reversible/irreversible, el cual postula que un radical absorbido podría escapar de la partícula varias veces antes de ser absorbido irreversiblemente. Una expresión para la captura de radicales es:

$$k_c = 4\pi D_w r F_c N_{Av} \quad (4.54)$$

en donde D_w es la difusividad de los radicales en la fase acuosa, r es el radio de la fase (en nuestro caso partículas o micelas) y F_c es un factor de eficiencia de absorción de radicales, el cual toma en cuenta los efectos de la solubilidad del radical, interacciones de tipo electrostático en la superficie y del tamaño de partícula. El cálculo detallado de F_c es complicado y requiere muchos parámetros adicionales que son difíciles de obtener. Las

conclusiones de Hansen y Ugelstad fueron: a) cuando los radicales son grandes e hidrófobos, la absorción es irreversible y por lo tanto $F_c \approx 1$; b) cuando las partículas son pequeñas, los efectos electrostáticos son despreciables y c) si los radicales son pequeños y muy hidrófilos, la absorción tiende a ser reversible y por lo tanto, F_c tiende a cero.

En este trabajo de tesis, hemos utilizado la teoría de difusión de Hansen y Ugelstad para el cálculo de los coeficientes de captura de radicales por las partículas y por las micelas de la manera siguiente:

$$k_{cmA} = k_{cmB} = 4\pi Dif_w r_{mic} N_{Av} F_c \quad (4.55)$$

y

$$k_{cpA} = k_{cpB} = 4\pi Dif_{part} r_{part} N_{Av} F_c \quad (4.56)$$

en donde r_{mic} y r_{part} son el radio de las micelas y de las partículas, respectivamente; Dif_w y Dif_{part} son las difusividades de los radicales en la fase acuosa y en las partículas, respectivamente. El factor F_c en las ecuaciones (4.55) y (4.56) fue tomado como un parámetro ajustable.

4.1.8 Coeficientes de desorción de radicales de las partículas

Como se mencionó en la sección anterior, los radicales pueden desorberse de las partículas de polímero, esto se debe a factores como la solubilidad y movilidad de los radicales en la fase continua, entre otros. Entre más pequeñas sean las partículas de polímero, más fácilmente se desorberán los radicales. Las desviaciones de la teoría de Smith-Ewart observadas en polimerizaciones heterogéneas están íntimamente relacionadas con el fenómeno de desorción. Es comúnmente aceptado que los radicales que se desorben son los radicales monoméricos generados por transferencia de cadena al monómero, (Guo y cols. 1992(b); Nomura y Harada, 1981) una vez que estos radicales sin fragmento de iniciador se desorben, prefieren permanecer en la vecindad de la partícula por lo que pueden ser re-absorbidos (Forcada y Asua, 1990) como se muestra en la Figura 4.2.

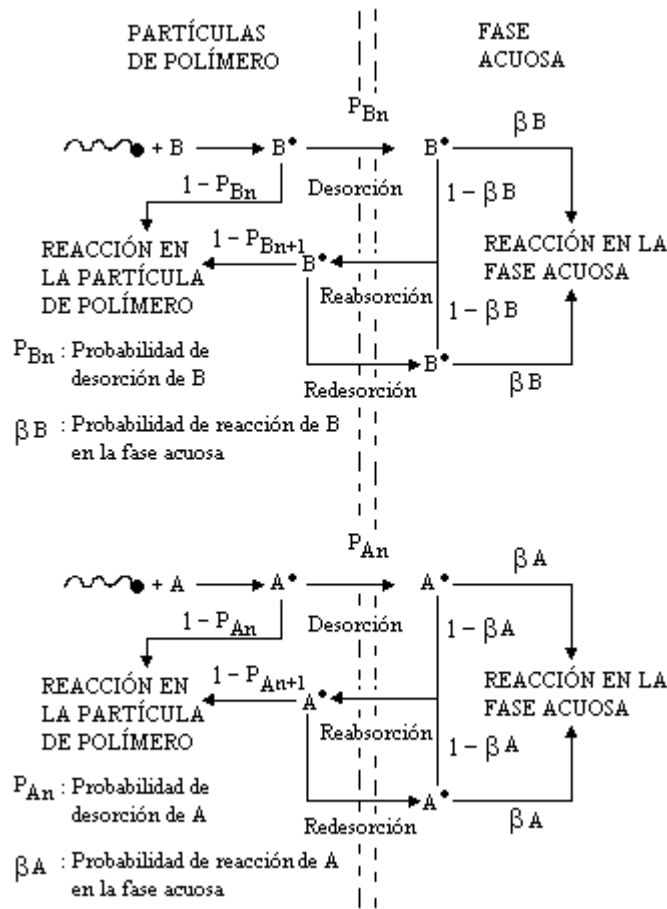


Figura 4.2 Representación esquemática del proceso de desorción de radicales en una polimerización heterogénea (Forcada y Asua, 1990).

En este trabajo hemos utilizado la expresión reportada por Arzamendi y Asua (Arzamendi y Asua, 1989) para el cálculo de los coeficientes de desorción de radicales aplicada a copolímeros, los cuales se expresan como una función de la velocidad de transferencia de cadena al monómero y de la probabilidad de desorción de las unidades monoméricas:

$$k_{di} = \frac{(k_{mAi}P_A^{des} + k_{mBi}P_B^{des})M_{ip}(2Dif_p / r_p^2)}{(2Dif_p / r_p^2 + k_{piA}M_{Ap} + k_{piB}M_{Bp})} \quad (4.57)$$

en donde Dif_p es la difusividad de los radicales dentro de las partículas; P_A^{des} y P_B^{des} son las probabilidades de hallar un radical tipo A y B dentro de las partículas, las cuales están dadas por:

$$P_A^{des} = \frac{k_{pBA} M_{Ap}}{k_{pBA} M_{Ap} + k_{pAB} M_{Bp}} \quad (4.58)$$

y

$$P_B^{des} = 1 - P_A^{des} \quad (4.59)$$

Como podemos ver, el modelo desarrollado en este trabajo, contiene una gran cantidad de parámetros, los cuales pueden ser obtenidos ya sea de la literatura o estimados utilizando los resultados experimentales como se detallará más adelante.

CAPÍTULO 5

UN MÉTODO PARA LA ESTIMACIÓN DE LAS RAZONES DE REACTIVIDAD EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

Las propiedades de los copolímeros dependen de la naturaleza de los monómeros, de su composición y de su distribución de secuencias, las cuales están fuertemente ligadas a las reactividades de los monómeros (Sanghvi y col., 2002). Como se mencionó en la introducción de esta tesis, históricamente, la manera de determinar las razones de reactividad para un par de monómeros ha sido determinando la composición del copolímero para diferentes relaciones de los monómeros en la alimentación, considerando que la composición en la mezcla de reacción permanece aproximadamente constante durante la reacción, lo cual solamente es válido cuando se permite una conversión baja ($< 10\%$). Esta consideración puede generar errores importantes cuando el par de monómeros presenta razones de reactividad marcadamente diferentes (De la Cal y cols., 1991). Además, es difícil realizar experimentos a bajas conversiones, ya que los errores relativos pueden ser significantes. Para resolver estas dificultades, varios autores han propuesto el uso de datos experimentales obtenidos a conversiones altas (Montgomery y Fry, 1968; Yamada y cols., 1978). Batalle y Bourassa (Batalle y Bourassa, 1989) utilizaron la ecuación del copolímero integrada analíticamente por Meyer y Lowry (Meyer y Lowry, 1965) para estimar las razones de reactividad del sistema VAc/BuA utilizando datos de composición del copolímero contra conversión global obtenidos mediante polimerización en emulsión, estos autores no tomaron en cuenta el efecto de la partición de los monómeros entre las diferentes fases. En una polimerización en microemulsión, a diferencia de una polimerización en masa, la concentración de monómeros en la alimentación es diferente a la concentración de monómeros en el sitio de polimerización, sobre todo cuando alguno de los monómeros posee alta solubilidad en agua (Bhawal y cols., 2003) afectando de esta manera la velocidad de incorporación de los dos monómeros en el copolímero.

En la siguiente sección, se presenta un método para calcular las razones de reactividad a partir de datos experimentales de composición acumulada en el copolímero y datos de

conversión. Los datos corresponden tanto a valores de bajas conversiones como a altas. El método toma en cuenta además la partición de los monómeros entre cada una de las fases presentes. Los valores de razones de reactividad que se obtengan mediante este método serán utilizados en las simulaciones que se realicen con el modelo matemático desarrollado en el Capítulo 4.

5.1 Ecuaciones para la estimación de las razones de reactividad

La composición acumulada en el copolímero está dada por

$$\bar{F}_1 = \frac{f_{10} - f_1(1 - X)}{X} \quad (5.1)$$

en donde X es la conversión total en fracción mol, f_{10} es la fracción mol del monómero 1 al inicio de la reacción y f_1 es la fracción mol del monómero 1 en el reactor a un tiempo dado.

Shawki y Hamielec (Shawki y Hamielec, 1979) utilizaron la ecuación integrada del copolímero para estimar razones de reactividad:

$$\ln(1 - X) = \int_{f_{10}}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad (5.2)$$

en donde F_1 representa la composición instantánea del copolímero y está dada por:

$$F_1 = \frac{r_1 \frac{M_1}{M_2} + 1}{2 + r_1 \frac{M_1}{M_2} + r_2 \frac{M_2}{M_1}} \quad (5.3)$$

En el caso de una polimerización heterogénea, M_1 y M_2 corresponden a las concentraciones de los monómeros 1 y 2 en el sitio de polimerización, en este caso, en las partículas de polímero. r_1 y r_2 son las razones de reactividad de los monómeros 1 y 2, respectivamente.

La forma diferencial de la ecuación (5.2) puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{df_1}{dX} = \frac{F_1 - f_1}{X - 1} \quad (5.4)$$

Derivando la ecuación (5.1) con respecto a X

$$\frac{d\bar{F}_1}{dX} = \frac{X[(X-1)df_1/dX + f_1] - [f_{10} - f_1(1-X)]}{X^2} \quad (5.5)$$

Combinando la ecuación (5.5) con (5.4) se obtiene:

$$\frac{d\bar{F}_1}{dX} = \frac{F_1 - [f_{10} - f_1(1-X)]}{X} \quad (5.6)$$

o bien

$$\frac{d\bar{F}_1}{dX} = \frac{F_1 - \bar{F}_1}{X} \quad (5.7)$$

La ecuación (5.7), está sujeta a la condición:

$$\bar{F}_1 = 0 \text{ en } X = 0$$

la cual puede ser utilizada como función objetivo para estimar las razones de reactividad a partir de datos experimentales de composición acumulada en el copolímero a diferentes valores de conversión total, sin embargo es necesario conocer las concentraciones de los monómeros en el sitio de polimerización (las partículas). Puesto que en la mayoría de los sistemas de polimerización heterogénea la velocidad de transferencia de masa de los monómeros entre las diferentes fases es mucho mayor que la velocidad de polimerización, la concentración de los monómeros en las partículas de polímero, fase acuosa y gotas de microemulsión están en equilibrio termodinámico (De la Cal y cols., 1991), lo que nos permite utilizar las ecuaciones de equilibrio termodinámico y de balances de masa presentados en el Capítulo 4 para calcular las concentraciones de los monómeros en cada una de las fases presentes.

El procedimiento de estimación de las razones de reactividad se describe a continuación:

1. Suponer valores iniciales para r_1 y r_2 .
2. Para las condiciones de cada experimento: Integrar numéricamente la ecuación (5.7); a cada paso de integración en $(X + \Delta X)$, las concentraciones de los monómeros en cada una de las fases son calculadas utilizando las ecuaciones de equilibrio termodinámico y de balances de masa presentadas en el Capítulo 4). Puesto que en las ecuaciones son requeridas las conversiones individuales, estas se obtienen con \bar{F}_1 y X :

$$X_A = \frac{(n_{A0} + n_{B0})X\bar{F}_1}{n_{A0}} \quad (5.8)$$

$$X_B = \frac{(n_{A0} + n_{B0})X(1 - \bar{F}_1)}{n_{B0}} \quad (5.9)$$

3. Lo realizado en el paso 2 es acoplado con un método de minimización no lineal para la estimación de parámetros por ejemplo: Gauss-Newton o Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963). Hasta que al comparar cada par de datos $(\bar{F}_1, X)_{\text{observado}}$ con su correspondiente $(\bar{F}_1, X)_{\text{calculado}}$ el error sea minimizado.

En nuestro caso, hemos utilizado la subrutina GREG (Stewart y cols., 1990) la cual utiliza el condicional de máxima probabilidad y argumentos Bayesianos (Box y Draper, 1965).

CAPÍTULO 6

METODOLOGÍA

6.1 Reactivos y materiales

El persulfato de potasio (KPS, 99.99% de pureza), la hidroquinona (HQ, 99% de pureza) y los surfactantes no-iónicos Brij-35 (polioxietileno(23) dodecil éter, HLB = 16.9, 99% de pureza) y Tween-20 (polioxietileno(20) monolaureato de sorbitán, HLB = 16.7) fueron adquiridos de Aldrich. El dodecil sulfato de sodio (SDS) se adquirió de Fluka grado Ultra para biología molecular con una pureza > 99%. En la Tabla 6.1 se muestran las propiedades de los surfactantes utilizados en esta investigación. El acetato de vinilo (VAc) fue purificado lavándolo con una solución acuosa de NaOH al 10% en peso, posteriormente fue secado con cloruro de calcio anhidro (CaCl_2) durante 12 horas antes de ser destilado a 35°C bajo presión reducida. El acrilato de butilo (BuA) de Aldrich solamente fue secado con CaCl_2 y destilado a 40°C a presión reducida. Cuando se utilizó estireno (Aldrich, 99% de pureza) solamente fue destilado a presión reducida a 30°C. Los monómeros destilados se almacenaron a 4°C y se utilizaron dentro de los 15 días posteriores a su destilación. El agua utilizada fue desionizada grado tridestilada obtenida de un sistema formado de dos columnas de intercambio iónico de Cole-Parmer Instruments–Company. El argón de ultra-alta pureza (Infra) se pasó a través de una columna eliminadora de oxígeno Labclear® modelo Dpp-250-R1 (Aldrich) antes de ser utilizado. Cloroformo deuterado (99.9 % D) y tetrahidrofurano (THF) grado HPLC (pureza >99.9%) ambos de Aldrich, fueron utilizados para determinar los espectros de resonancia magnética nuclear y distribución de masas molares, respectivamente.

Tabla 6.1 Propiedades de los surfactantes utilizados. ^{a)}

Surfactante	CMC (mmol/L)	HLB ^{b)}	Mw (g/mol)	Nag ^{c)}
Brij-35	0.05 a 0.1	16.9	1200	20 a 40
Tween-20	0.06	16.7	1228	ND ^{d)}
SDS	7.0 a 10.0	40.0	289	62

a) Fuente: www.sigmaaldrich.com/img/assets/15402/Detergent_Selection_Table.pdf

b) Balance Hidrófilo – Lipófilo.

c) Nag: número de agregación

d) ND: no ha sido determinado.

6.2 Equipo

6.2.1 Concentración micelar crítica

La concentración micelar crítica (CMC) de la mezcla de surfactantes (SDS/Brij-35 3:1 p/p) fue determinada midiendo la variación de la densidad de diferentes concentraciones de la mezcla total de surfactantes en agua a 25°C utilizando un densímetro marca Anton Paar modelo 5000.

6.2.2 Regiones de microemulsión

La obtención de los diferentes diagramas de fases se realizó siguiendo la metodología reportada en otros trabajos (López, 1997; Sosa y cols., 2000). El equipo que se utilizó para la determinación de las regiones de microemulsión consistió en una parrilla de agitación magnética sobre la cual se colocó un cristizador de vidrio. El cristizador se mantuvo con un nivel de agua a temperatura constante de manera que las muestras colocadas en él fueran cubiertas casi completamente. La temperatura fue controlada usando un baño de circulación de agua marca Fisher Scientific modelo 9510 con verificador de temperatura externa como se muestra en la Figura 6.1.

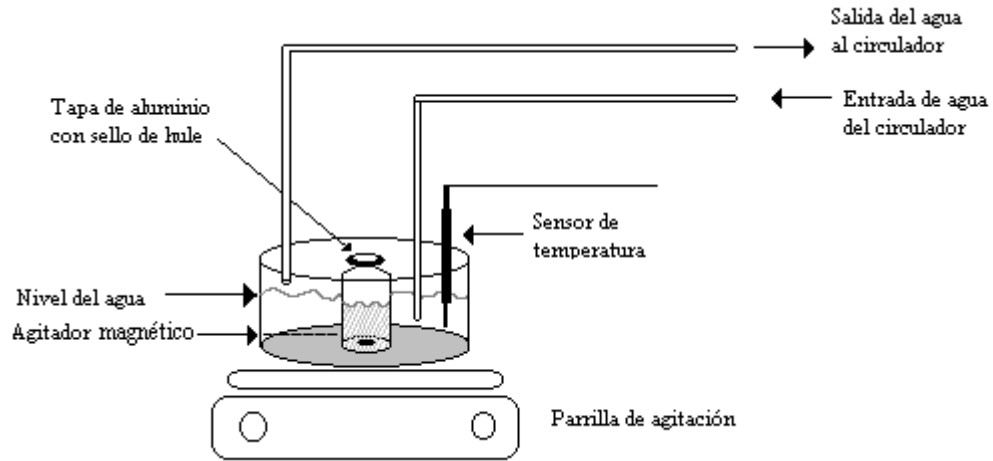


Figura 6.1 Equipo utilizado en la determinación de las regiones de microemulsión.

6.2.3 Polimerizaciones

Para la realización de las polimerizaciones se utilizó un reactor esférico de vidrio enchaquetado de dos bocas con capacidad para 250 mL, con válvula de muestreo en el fondo y agitación magnética. En una de las bocas (línea 3 Figura 6.2) del reactor se acopló una llave de paso para la aplicación de vacío o alimentar argón. Cuando se polimerizó en lotes se colocó otra llave de paso en la otra boca del reactor (línea 1 Figura 6.2) por donde se inyectaron los monómeros. Cuando se polimerizó en semicontinuo se colocó en la otra boca del reactor (línea 1 Figura 6.2) un septum por donde se pasó la aguja de una jeringa Hamilton GASTIGHT[®] de 100 mL adaptada a una bomba de dosificación marca Kd-Scientific (Figura 6.2). A través de la chaqueta del reactor se hizo pasar agua fría o caliente según se requiriera como se detalla en el procedimiento experimental.

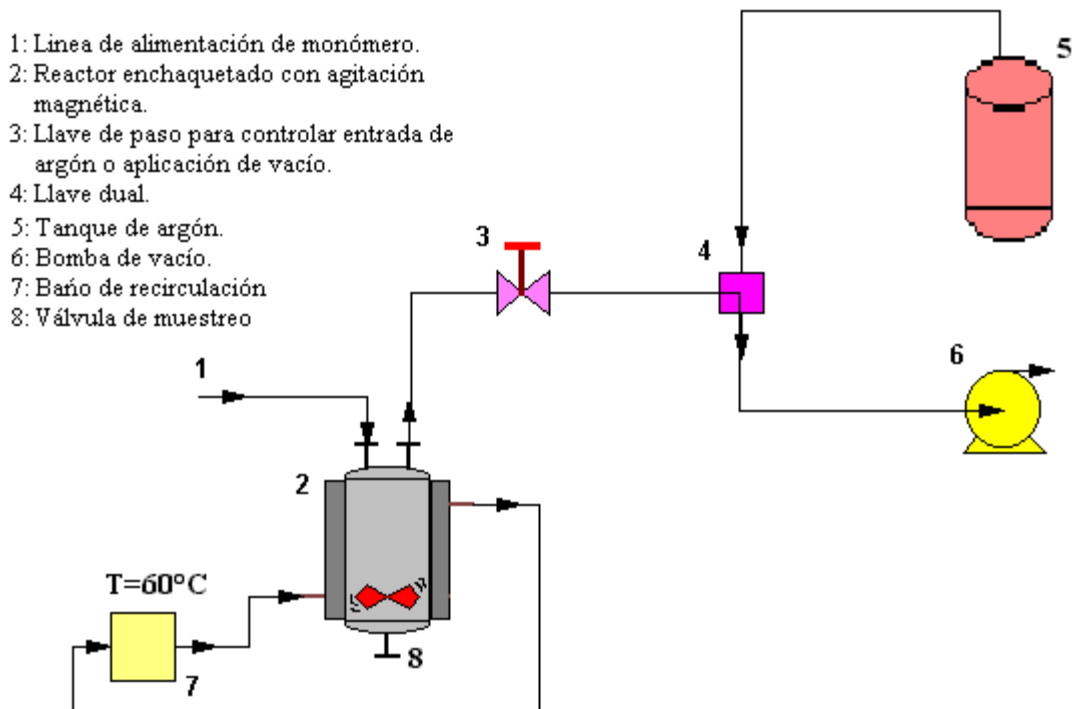


Figura 6.2 Representación esquemática del sistema utilizado para realizar las polimerizaciones en microemulsión.

6.3 Procedimiento experimental

6.3.1 Diagramas de fase

Las regiones de microemulsión o/w se determinaron para los sistemas: VAc:BuA (85:15)/Agua/SDS:Tween-20 (3:1), VAc:BuA (85:15)/Agua/Tween-20, VAc:BuA (85:15)/Agua/SDS:Brij-35 (3:1), VAc:BuA (85:15)/Agua/Brij-35 (las relaciones fueron en peso). El procedimiento consistió en preparar soluciones, ya fuera de un solo surfactante o de una mezcla de surfactantes, en agua en el intervalo de $0 < [S] < 12\%$ en peso las cuales fueron tituladas con la mezcla de monómeros VAc:BuA (85:15 p/p). Se tomaron de 2 a 2.5 g de solución de surfactante y se pusieron en un vial de 5 mL de capacidad con un agitador magnético de 0.8 cm de longitud; el vial fue sellado con un tapón de aluminio con sello de hule y pesado. Antes de comenzar la titulación con monómero los viales con muestra fueron puestos en el baño de temperatura constante a 60°C por 10 minutos. Se preparó una mezcla de monómeros VAc:BuA (85:15 p/p) y se tomó una alícuota en una jeringa de

plástico con la cual se adicionó manualmente la mezcla de monómeros al vial con la solución de surfactante. Se realizaron adiciones pequeñas de la mezcla de monómero para permitir el equilibrio del sistema antes de agregar monómeros nuevamente. La adición continuó hasta observar una ligera turbidez en el sistema, la composición a la cual fue observado este cambio, se tomó como el límite de la región de microemulsión normal. La cantidad de la mezcla de monómeros adicionada se calculó por diferencia entre el peso final del vial y el peso antes de comenzar la titulación.

Como se muestra en los resultados, el sistema de surfactantes que permitió una ampliación de la región de microemulsión fue el que se obtuvo con la mezcla SDS:Brij-35 (3:1 p/p) por lo que las polimerizaciones se realizaron utilizando esta mezcla de surfactantes.

6.3.2 Polimerización por lotes

En la Tabla 6.2 se muestran las recetas utilizadas para las copolimerizaciones de VAc y BuA en microemulsión por lotes. Es importante señalar que el objetivo principal de esta tesis fue el de estudiar la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA, sin embargo, con la finalidad de validar el método propuesto para la determinación de razones de reactividad en sistemas heterogéneos, se realizaron copolimerizaciones en microemulsión del par de monómeros estireno (Sty) y BuA cuyas recetas se presentan en la Tabla 6.3. El reactor (con llaves de paso y válvula de muestreo) cargado con la mezcla de surfactantes, iniciador, el agua más un exceso de 3.5 gramos que se pierden al aplicar vacío y el agitador magnético fue inicialmente pesado. A través de la chaqueta del reactor se hizo pasar agua fría durante 10 minutos y se aplicó vacío abriendo lentamente la llave de paso conectada a la llave dual (Figura 6.2) para evitar la formación de espuma y la pérdida de sólidos por arrastre. Una vez abierta completamente la llave de paso, se deja así durante 50 minutos, tiempo necesario para perder aproximadamente los 3.5 gramos de exceso de agua y extraer la mayor parte del oxígeno disuelto en el agua. Posteriormente, el reactor fue saturado con argón, se secó la chaqueta del reactor y se pesó nuevamente para determinar la cantidad de agua perdida durante la desgasificación. Es importante mencionar que en los experimentos pocas veces se perdió la cantidad exacta de agua en exceso, la cantidad de agua extraída durante la aplicación de vacío fue de 3.5 ± 0.5 g lo que no representa problemas siempre y

cuando sea tomado en cuenta en los balances de materia. El reactor desgasificado fue conectado nuevamente a la línea de argón teniendo el cuidado de purgar la línea aplicando vacío y saturándola con argón antes de abrir nuevamente la llave de paso para permitir el flujo de argón hacia el reactor durante el tiempo que duró la polimerización.

Antes de agregar la mezcla de monómeros, esta fue desgasificada para eliminar el oxígeno disuelto. En un matraz previamente pesado junto con un septum utilizado para taparlo, fueron pesadas las cantidades de las mezclas de monómeros necesarias más un exceso de 0.3 gramos de la mezcla (mismos que se quedan en el matraz y en la jeringa que se utiliza para adicionar los monómeros al reactor). El matraz fue tapado con el septum y sellado con papel Parafilm[®] para evitar la entrada de oxígeno y entonces fue congelado en un baño de hielo seco y acetona. Una vez congelada la mezcla de monómeros, se aplicó vacío durante 20 minutos y posteriormente el matraz fue saturado con argón. Los monómeros fueron descongelados exponiendo el matraz a un flujo de agua a temperatura ambiente antes de ser adicionados al reactor.

El reactor fue calentado durante 10 minutos (tiempo aproximado para que la mezcla dentro del reactor alcanzara 60°C) pasando agua a 60°C a través de la chaqueta proveniente de un baño de recirculación marca Polyscience modelo 8002. Una vez calentado el reactor a la temperatura de reacción, en una jeringa de plástico con una aguja de 12.7 cm (5 pulgadas) de longitud (previamente pesada, desgasificada y saturada con argón) fue extraída la mezcla de monómeros del matraz en el que fueron desgasificados, se abrió la llave de paso para permitir el flujo de argón hacia el reactor y evitar la entrada de oxígeno al sistema. Al momento de agregar el monómero, se abrió la llave de paso de adición de monómero, y la mezcla de monómeros fue inyectada rápidamente al reactor. Una vez adicionado el monómero al reactor, la llave de adición fue cerrada. El tiempo de inicio de la reacción fue tomado al momento de agregar los monómeros. La jeringa utilizada para adicionar los monómeros y el matraz en el que estos fueron desgasificados se pesaron inmediatamente para calcular por diferencia de pesos la cantidad exacta de monómeros adicionada al reactor. Para calcular la conversión y los tamaños de partícula durante la reacción se tomaron muestras abriendo el flujo de argón y la válvula de muestreo. Las muestras para conversión se tomaron en viales con tapón de lana de pesos conocidos y con 0.5 g de una solución acuosa de hidroquinona de 0.5% en peso. Las muestras para diámetros de partículas fueron

tomadas en viales sin hidroquinona y solamente fueron enfriadas en un baño de agua y hielo para inhibir la reacción.

Tabla 6.2 Recetas utilizadas en las copolimerizaciones por lotes en microemulsión de la mezcla VAc/BuA a 60°C.

Corrida Componente, (g)	A	B	C	D	E
H ₂ O	140.874	139.437	138.00	138.0	138.00
SDS	4.594	4.547	4.50	4.5	4.50
Brij-35	1.531	1.515	1.50	1.5	1.50
VAc	2.550	3.825	5.10	3.0	0.90
BuA	0.450	0.6750	0.90	3.0	5.10
KPS	0.060	0.0900	0.12	0.12	0.12

Tabla 6.3 Recetas utilizadas en las copolimerizaciones por lotes en microemulsión de la mezcla Sty/BuA a 60°C.

Corrida Componente, (g)	F Sty/BuA = 80:20 p/p	G Sty/BuA = 50:50 p/p
H ₂ O	87.30	87.30
SDS	10.00	10.00
Sty	2.5129	1.5076
BuA	0.6325	1.5113
KPS	0.060	0.06

6.3.3 Polimerización en semicontinuo

En las Tablas 6.4 y 6.5 se muestran las condiciones y las recetas utilizadas en las polimerizaciones en régimen semicontinuo. Las polimerizaciones en semicontinuo se realizaron partiendo de una polimerización en lotes como se detalló en la sección anterior.

Cuando la R_{pmax} es alcanzada, sucede que el monómero está siendo consumido rápidamente y por lo tanto, la acumulación de monómero debería ser más baja una vez comenzada la adición en semicontinuo que si se comienza a adicionar monómero antes de alcanzar esta velocidad de polimerización. Después de transcurrido el tiempo necesario para alcanzar R_{pmax} (aproximadamente de 3 a 4 minutos) se comenzó la adición de la mezcla de monómeros en forma semicontinua utilizando una bomba de dosificación previamente calibrada para los flujos deseados. La mezcla de monómeros adicionada en semicontinuo fue desgasificada congelándola con hielo seco y acetona y aplicando vacío durante 60 minutos. La mezcla de monómeros fue descongelada exponiéndola al flujo de agua a temperatura ambiente, entonces fue extraída con una jeringa Hamilton GASTIGHT® a la cual se le adaptó una manguera (incompatible con la mezcla de monómeros) y al final de la manguera se adaptó una aguja de 12.7 cm (5 pulgadas) de longitud. La jeringa con la mezcla de monómeros fue montada en la bomba de dosificación y la aguja insertada al reactor a través de un septum colocado en la boca de adición de monómero. En algunos experimentos no se partió de una microemulsión, sino que todo el monómero de la receta se alimentó en semicontinuo (Tabla 6.5).

Tabla 6.4 Recetas utilizadas en las copolimerizaciones en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA partiendo de polimerizaciones en lotes.

Componente, g	H		I		J		K	
	Inicial	SC ^b	Inicial	SC	Inicial	SC	Inicial	SC
H ₂ O	94.10		94.10		93.9		93.70	
SDS	3.031		3.032		3.032		3.033	
Brij-35	1.015		1.013		1.013		1.015	
KPS	0.060		0.062		0.061		0.061	
VAc	2.605	50.78	2.605	51.30	2.618	52.34	2.568	51.13
BuA	0.462	9.00	0.462	9.10	0.462	9.23	0.456	9.02
F_{madd} , ^a g/min		0.504		0.306		0.207		0.104

a) Flujo másico de adición de la mezcla de monómeros.

b) SC: adicionado en semicontinuo.

Tabla 6.5 Recetas utilizadas en las copolimerizaciones en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA partiendo de cero de monómero en la carga inicial.

Componente, g	L		M		N	
	Inicial	SC ^b	Inicial	SC	Inicial	SC
H ₂ O	93.20		93.0		93.4	
SDS	3.035		3.033		0.751	
Brij-35	1.014		1.009		0.252	
KPS	0.062		0.061		0.061	
VAc		52.24		49.40		31.45
BuA		9.22		8.72		5.55
F _{madd} , ^a g/min		0.508		0.305		0.308

a) Flujo másico de adición de la mezcla de monómeros.

b) SC: adicionado en semicontinuo.

6.4 Gravimetría

Antes de explicar el procedimiento que se utilizó para el cálculo de la conversión, es importante definir algunos términos que se utilizarán de aquí en adelante. a) Conversión instantánea: se define como la razón de polímero formado a monómero alimentado a un tiempo t . b) Conversión instantánea individual: se define como el peso de uno de los monómeros en el copolímero formado con respecto al monómero en cuestión alimentado a un tiempo t . c) Conversión global: es la razón de polímero formado a un tiempo t con respecto al monómero total en la receta. Ya sea que se trate de un proceso en lotes o en semicontinuo, la conversión instantánea es una especificación real del sistema y define el estado y las propiedades de la mezcla de reacción. Mientras que la conversión global es solamente una medida de la velocidad de polimerización global y no está físicamente relacionada con el estado del sistema.

Para calcular la cantidad de polímero, las muestras fueron primeramente congeladas poniéndolas a una temperatura de -40°C y posteriormente liofilizadas durante 14 a 18 horas

(dependiendo de la cantidad de muestra tomada) poniéndolas en un equipo Labconco Freeze Dry System/R45 a una presión absoluta de ≈ 300 mBar.

La conversión de monómero a polímero de cada muestra en las reacciones en lotes se calculó de la manera siguiente:

$$X_i = \frac{m_{msec} - m_{vl} - m_{sol}}{m_{tot0}} \quad (6.1)$$

en donde m_{msec} corresponde al peso del vial con la muestra liofilizada y el tapón de lana, m_{vl} es el peso del vial limpio y el tapón de lana, m_{sol} representa el peso del surfactante, iniciador e hidroquinona (obtenidos de la composición inicial) y m_{tot0} es el peso de monómero en la muestra a conversión cero, obtenido también de la composición inicial.

Por otro lado, la determinación del grado de conversión en las polimerizaciones en semicontinuo se describe detalladamente en la sección de resultados (**Sección 7.6.1**).

6.5 Caracterización de los látices y de los polímeros obtenidos

6.5.1 Purificación de los copolímeros

Las muestras liofilizadas que se tomaron para determinar conversión, fueron lavadas varias veces con agua caliente para eliminar la mayor cantidad de surfactante e hidroquinona presentes en las muestras. Las muestras lavadas fueron secadas a 40°C en una estufa de vacío durante 24 horas. Posteriormente, para eliminar el surfactante remanente las muestras de copolímero fueron disueltas en cloroformo y precipitadas con éter etílico anhidro y nuevamente secadas durante 12 horas en una estufa de vacío a 40°C .

6.5.2 Composición de los copolímeros

La determinación de la composición de los copolímeros se hizo mediante resonancia magnética nuclear, en un equipo FTNMR Gemini 200, Varian (200MHz). Los desplazamientos químicos estuvieron expresados en partes por millón y con referencia al tetrametilsilano (TMS). Las muestras de copolímero purificadas se disolvieron en cloroformo deuterado a una concentración de 10 mg/mL. La Figura 6.3 muestra un espectro típico del copolímero VAc/BuA.

Las composiciones de los copolímeros fueron determinadas de las intensidades relativas (integración directa) de los picos a y b (Fig. 6.3). La cantidad de VAc presente se calculó como sigue:

$$\%VAc = \frac{2S_2}{2S_2 + S_1} \times 100 \quad (6.2)$$

S_1 y S_2 son las áreas de los picos a y b, respectivamente, como se muestra en la Figura 6.3.

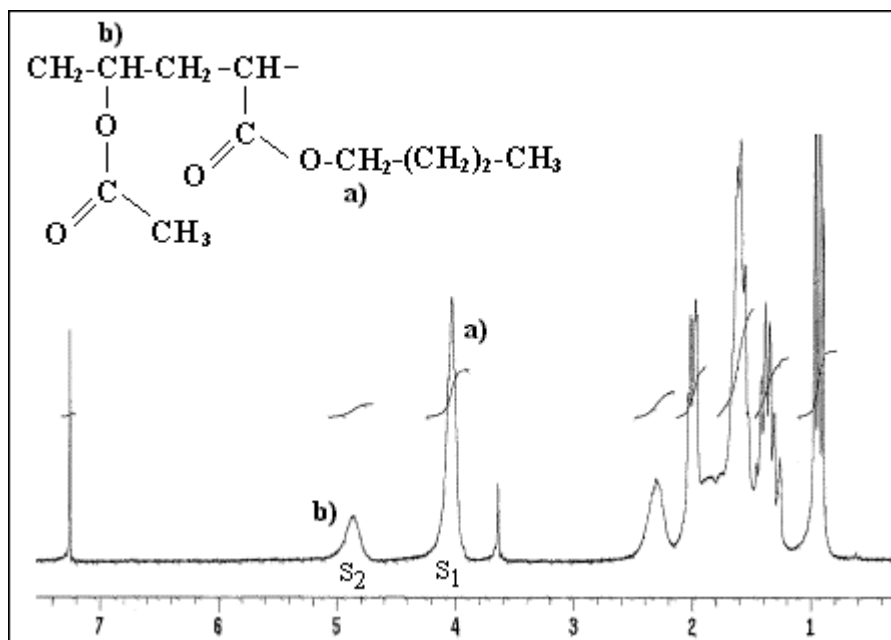


Figura 6.3 Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) del copolímero de VAc/BuA.

En la Figura 6.4 se muestra un espectro típico de RMN de protón del copolímero de Sty/BuA obtenido en este trabajo. Los protones del grupo fenilo aparecen alrededor de $\delta \sim 7$ ppm mientras que los de grupo $-\text{O}-\text{CH}_2-$ correspondientes al BuA aparecen alrededor de $\delta \sim 4$ ppm.

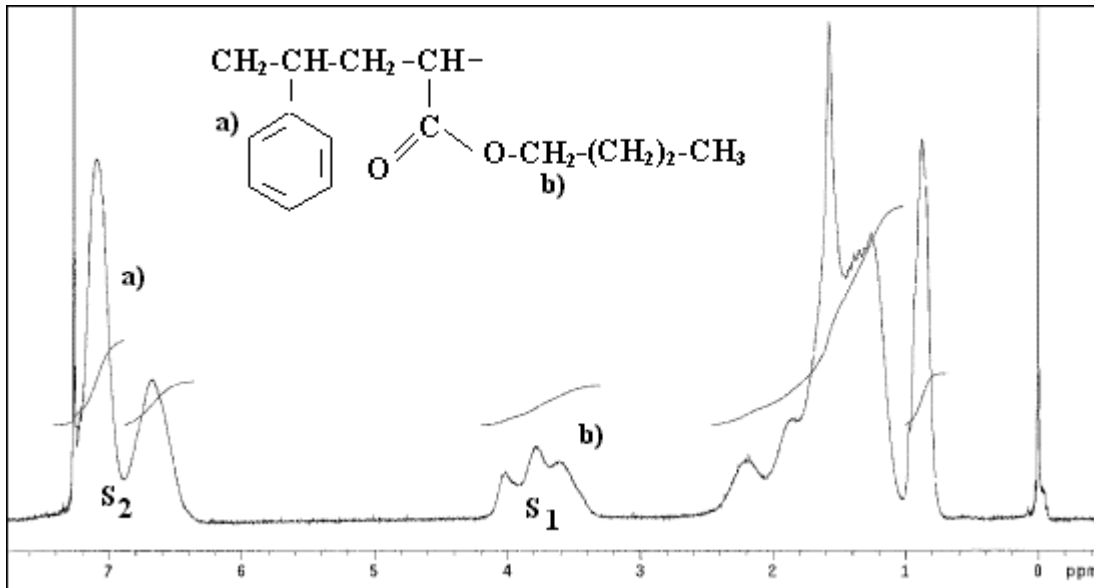


Figura 6.4 Espectro característico de RMN de protón del copolímero de Sty/BuA.

La composición de estireno en el copolímero fue calculada a partir del área del pico de los protones del grupo fenilo mostrados en la Figura 6.4 y del área correspondiente a los protones del grupo $-O-CH_2-$ del acrilato de butilo como sigue:

$$\%Sty = \frac{2S_2}{2S_2 + 5S_1} \times 100 \quad (6.3)$$

6.5.3 Tamaño de partícula

El diámetro promedio de partícula (D_p) y la distribución de tamaños de partículas (PSD) de los látices obtenidos fueron determinados por espectroscopía de correlación de fotón (PCS) en un dispersor de luz Zetasizer nano-S90 de Malvern Instruments equipado con un láser de He-Ne con potencia de 4.0mW y una longitud de onda $\lambda = 633$ nm. Las mediciones fueron hechas a un ángulo de 90° en una celda de vidrio con apertura redondeada modelo PCS8501. El concepto de dispersión de luz toma la idea de que las partículas en suspensión tienen un patrón de movimiento aleatorio (movimiento Browniano) y que las partículas más pequeñas se mueven más rápido que las partículas grandes. Cuando un rayo de luz (por ejemplo un láser) de intensidad conocida es dirigido a las partículas en movimiento, la luz es dispersada pero con una intensidad diferente; este cambio en la frecuencia está

directamente relacionado con el tamaño de las partículas. La intensidad de la luz dispersada es correlacionada por el equipo a diferentes intervalos de tiempo.

La ecuación de Stokes-Einstein está relacionada con el coeficiente de difusión de la siguiente manera:

$$R_H = \frac{\kappa T}{6\pi\eta D} \quad (6.4)$$

en donde κ es la constante de Boltzmann, η es la viscosidad del disolvente y D es el coeficiente de difusión, T es la temperatura y R_H es el radio hidrodinámico de las partículas.

El coeficiente de difusión es obtenido del ajuste de la intensidad de la señal, detectada por el equipo, con una función de correlación de decaimiento exponencial:

$$g(\tau) = \frac{I(t)I(t+\tau)}{\langle I(t) \rangle^2} = A + \sum B \exp(-2q^2 D \tau) \quad (6.5)$$

en donde q es el vector de dispersión y está dado por $q = (4\pi n / \lambda) \text{seno}(\theta / 2)$, n es el índice de refracción de la muestra y τ es el tiempo de correlación.

6.5.4 Peso molecular

Los pesos moleculares de las muestras se determinaron utilizando un equipo de HPLC Hewlett-Packard serie 1100 equipado con detector de índice de refracción. Se utilizaron estándares de poliestireno. Las muestras de copolímero fueron disueltas en THF a una concentración de 5 mg/mL. El análisis se hizo tomando en consideración los parámetros de Mark-Houwink, K y α , los cuales fueron calculados utilizando los valores de los homopolímeros de VAc y BuA ponderándolos con la composición del copolímero determinada previamente por RMN de protón como se detalla a continuación. En la Tabla 6.6 se muestran los valores de los parámetros de Mark-Houwink (Jovanovic y Dubé, 2001) para los homopolímeros de VAc, BuA y Sty, en donde puede verse que las constantes de VAc y BuA son muy parecidas a las del poliestireno.

Tabla 6.6 Parámetros de Mark-Houwink.

Polímero	$K(x10^3 \text{ mL/g})$	α
Poli(acrilato de butilo)	11	0.708
Poli(acetato de vinilo)	15.6	0.708
poliestireno	16	0.700

Para promediar las constantes de los homopolímeros con la composición del copolímero se utilizó la ecuación:

$$K_{PVAc-BuA} = K_{PVAc} \bar{F}_{VAc} + K_{PBuA} (1 - \bar{F}_{VAc}) \quad (6.6)$$

En donde K_{PVAc} y K_{PBuA} son los parámetros K de Mark-Houwink de los homopolímeros de VAc y BuA, respectivamente.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS

7.1 Regiones de microemulsión y concentración micelar crítica

Los diagramas parciales de fases pseudo-ternarios de los sistemas VAc/BuA (85:15 p/p)/agua/Tween 20 y VAc/BuA (85:15 p/p)/agua/Brij 35 son presentados en la Figura 7.1, mientras que en la Figura 7.2 se muestran las regiones de microemulsión de los sistemas VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:Tween (3:1 p/p) y VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:Brij 35 (3:1 p/p) a 60 °C y su comparación con la región de microemulsión obtenida por Torres-Plata (Torres-Plata, 2001) para los mismos sistemas pero utilizando AOT en lugar de los surfactantes no-iónicos. En ambas figuras las regiones de microemulsión de una fase están denotadas por μ . Las mezclas fueron transparentes y fluidas que consistieron de agregados micelares hinchados con monómero. Puede verse que cuando se utilizan Tween 20 o Brij 35 para estabilizar las mezclas de monómeros, las regiones de microemulsión son ligeramente más estrechas que cuando se utilizan mezclados con el surfactante aniónico SDS. Las regiones de microemulsión que se obtienen utilizando Tween 20 o Brij 35 mezclados con SDS son más estrechas que las que se obtienen cuando se utiliza AOT en lugar de los no-iónicos excepto que a bajas relaciones de surfactante/agua el sistema con Brij-35 presenta una región un poco más amplia que cuando se utiliza AOT, como puede verse en la Figura 7.2.

Se sabe que la incorporación de una pequeña cantidad de surfactante no-iónico resulta en una disminución marcada en la concentración micelar crítica (CMC) de la mezcla de surfactantes (Capek, 1999b). En la Figura 7.3 se muestra una gráfica de la variación de la densidad como función de la concentración en mmol/L de la mezcla de surfactantes SDS:Brij 35 (3:1 p/p) en agua a 25°C, esta concentración se define como la suma de los moles de ambos surfactantes disueltos en el agua. El valor de la CMC se presenta cuando la curva cambia de pendiente y corresponde al valor en el que las rectas se cruzan (antes y después del cambio de pendiente). El valor de CMC que se obtuvo fue de 5.8 mmol/L; este

valor es, como se esperaba, más bajo que el reportado para SDS a la misma temperatura (8.7 mmol/L, Safarpour y cols., 1999), determinada mediante potenciometría.

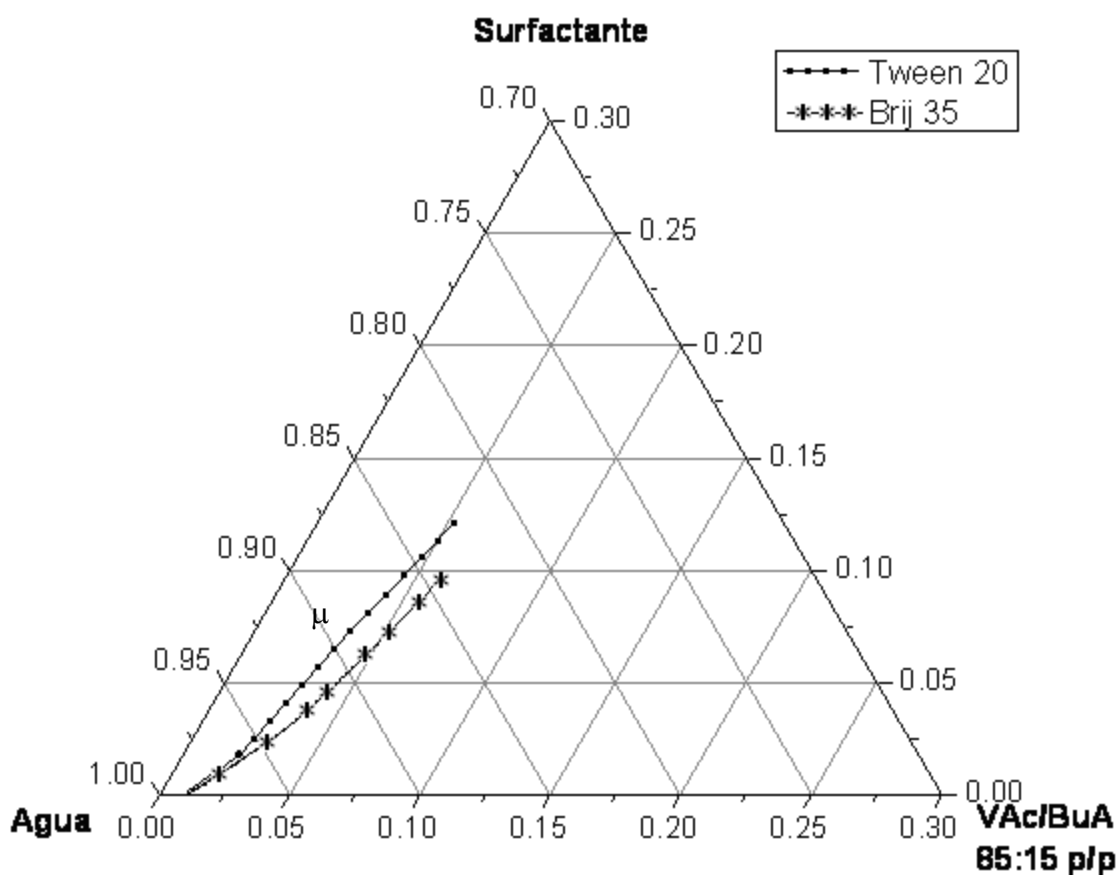


Figura 7.1 Diagrama parcial de fases en el que se muestran las regiones de microemulsión de los sistemas pseudo-ternarios VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/Tween 20 y VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/Brij 35 a 60 °C.

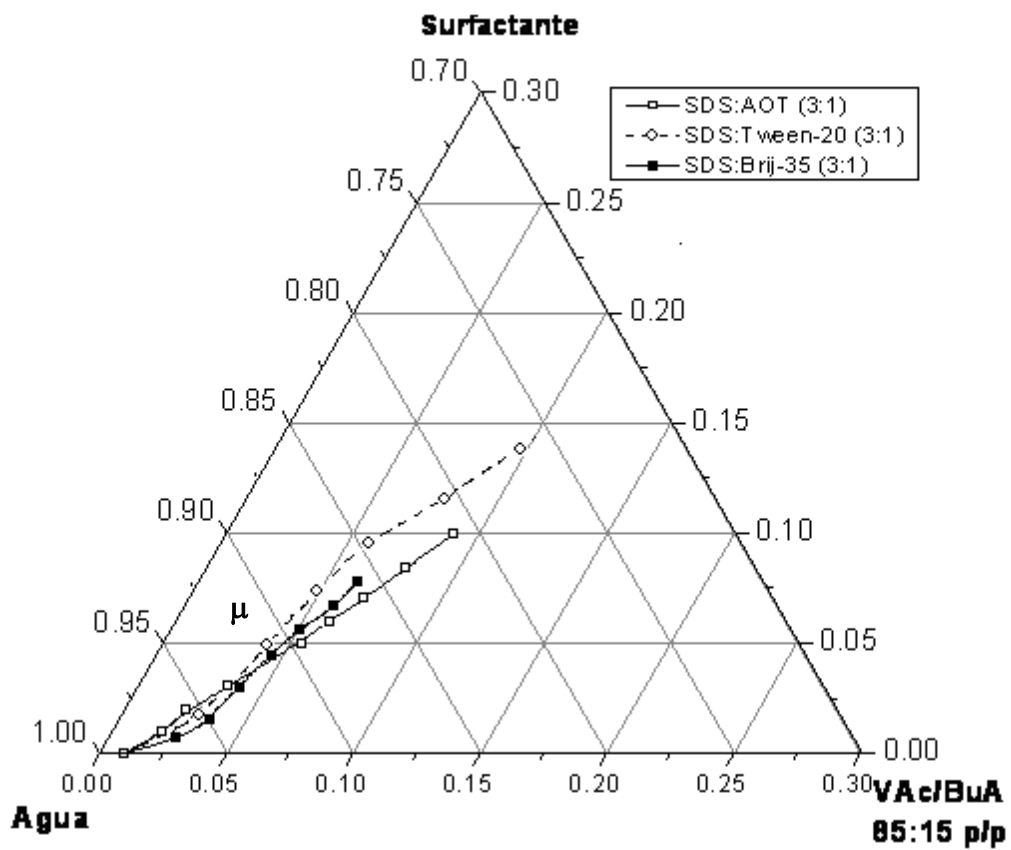


Figura 7.2 Diagrama parcial de fases en el que se muestran las regiones de microemulsión de los sistemas pseudo-ternarios VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:Tween (3:1 p/p) y VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:Brij 35 (3:1 p/p) a 60 °C y su comparación respecto al sistema VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:AOT (3:1 p/p) (Torres-Plata 2001).

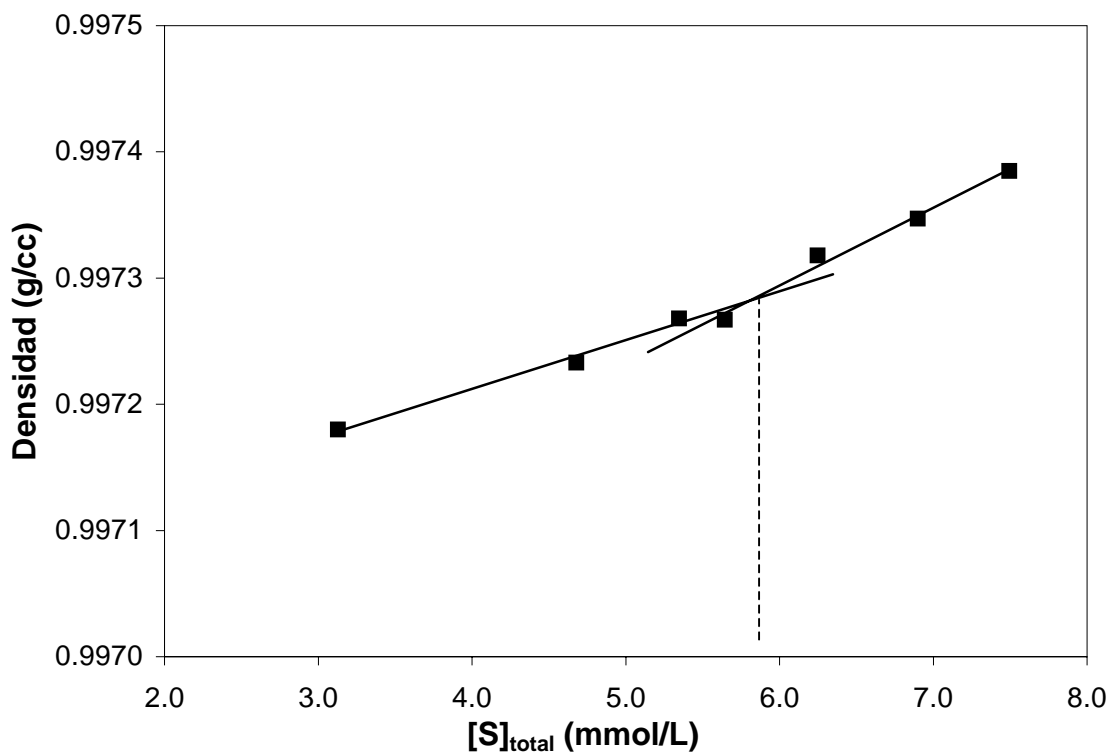


Figura 7.3 Variación de la densidad de la mezcla de surfactantes SDS:Brij 35 (3:1 p/p) con diferentes concentraciones en agua a 25 °C. La línea discontinua señala el punto correspondiente a la CMC de la mezcla.

La comprensión del límite de solubilización de un monómero en agregados micelares es de considerable importancia en la interpretación de la cinética de la polimerización. En este trabajo hemos calculado, la capacidad de solubilización a partir de los datos obtenidos en la determinación de las regiones de microemulsión, tomando en cuenta la cantidad de monómero solubilizado en el agua, es decir, dividiendo la cantidad total de monómeros en la microemulsión entre la cantidad de la mezcla de surfactantes presente en esa microemulsión. Los resultados se presentan en la Figura 7.4.

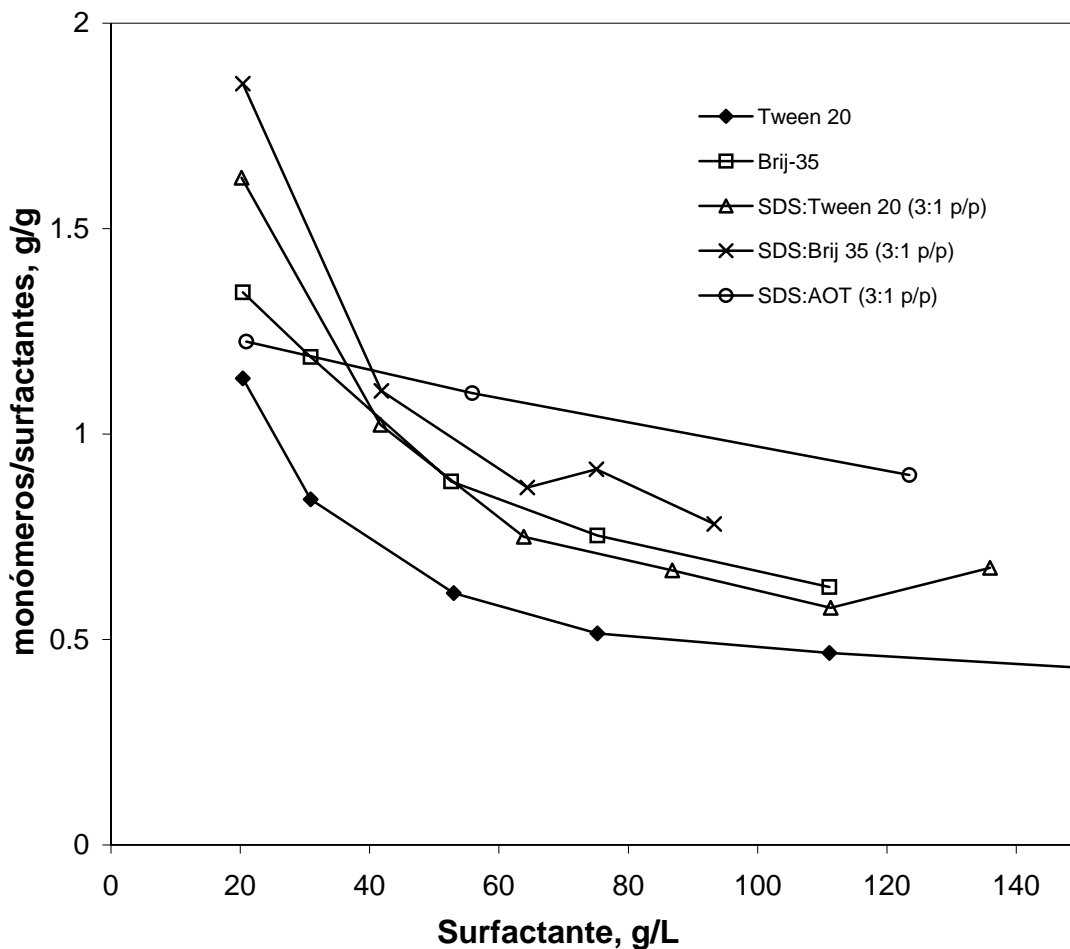


Figura 7.4 Modificación de la solubilización de la mezcla de monómeros VAc:BuA (85:15 p/p) contra la concentración de diferentes surfactantes en agua.

En la Figura 7.4 pueden observarse capacidades de solubilización entre 0.4 y 1.9 gramos de monómeros por gramo de surfactantes; el valor más bajo corresponde al sistema en donde se utilizó únicamente Tween 20 como surfactante mientras que los valores más altos fueron para las mezclas SDS:Brij 35 y SDS:AOT. Donescu y cols. (Donescu y cols., 2002) reportaron las capacidades de solubilización de diferentes monómeros utilizando únicamente SDS como surfactante, observando que por ejemplo para VAc la capacidad de solubilización resultó independiente de la concentración de SDS además de observar un efecto sinérgico del BuA como co-emulsificante, el cual se ve incrementado con la concentración de SDS. Mientras que en nuestro caso, se observa una disminución de la

capacidad de solubilización con el incremento de la concentración de surfactantes. Donescu y cols., también demostraron mediante estudios de fluorescencia que los monómeros hidrófobos se localizan hacia el interior hidrocarbonado de las micelas mientras que los hidrófilos se localizan cerca de las cabezas polares del surfactante. Los surfactantes no-iónicos como los polióxidos de etileno aquí utilizados (Tween 20 y Brij 35) tienden a formar agregados en la fase acuosa. Se sabe que existen interacciones complejas entre un surfactante iónico y uno no-iónico, las cuales afectan las propiedades coloidales de los sistemas micelares. Estas interacciones son aún pobremente comprendidas debido a que estos sistemas son altamente dependientes de la naturaleza de dichas interacciones (Feitosa y cols., 1996). Como se mencionó antes, la incorporación de una pequeña cantidad de surfactante no-iónico a un sistema formado por micelas iónicas, resulta en una disminución en la concentración micelar crítica (CMC) de las micelas mixtas (formadas por surfactante iónico y no-iónico). Esta disminución de la CMC en las micelas mixtas se debe a las interacciones favorables (atractivas) de los grupos no-iónicos y las cabezas iónicas. La presencia de la parte no-iónica entre las cabezas polares iónicas introduce suficiente separación entre los grupos sulfato (cuando se trata de SDS) de manera que cualquier cambio en la fuerza iónica tiene un efecto sobre la interacción electrostática. (Capek, 1999b). La ligera ampliación de la región de microemulsión cuando se utiliza la mezcla SDS:Brij-35 a bajas concentraciones de surfactante podría implicar que el efecto del BuA como co-surfactante es dominante en esta región y que deja de serlo al incrementar la concentración de surfactante, particularmente cuando el contenido de Brij-35 es incrementado debido a la localización de este surfactante no-iónico.

La naturaleza y el grado de las interacciones entre los reactivos y los productos de la reacción también afectarán de forma compleja el tamaño de las partículas de polímero y la velocidad de polimerización. En la literatura, existe muy poca información sobre la cinética de la polimerización en microemulsión estabilizada estéricamente. Sin embargo, se ha demostrado (Chern y cols., 1997) que la estabilización estérica, como la proporcionada por los surfactantes de polióxidos de etileno (Brij-35), no es suficiente para evitar que las partículas coagulen unas con otras. Por estas razones, en este trabajo se ha utilizado una mezcla de surfactantes aniónicos y no-iónicos (alta solubilización de monómeros y

estabilidad de partículas combinada: electrostática y estérica) en las reacciones de copolimerización.

7.2 Efecto de la concentración de monómeros en las polimerizaciones por lotes de VAc y BuA: Resultados experimentales

En la Figura 7.5 se presentan los datos experimentales de conversión contra tiempo a diferentes concentraciones de monómeros VAc:BuA (85:15 p/p) en el reactor. Puede observarse que se obtuvieron altas conversiones ($> 90\%$) y altas velocidades de reacción. Las microemulsiones inicialmente transparentes se tornaron azulosas y translúcidas al inicio de la polimerización pero se hicieron opacas al final de la reacción. Los látices obtenidos fueron muy estables y no presentaron separación de fases después de un año de almacenamiento. Puede verse en esta misma figura que la conversión final se incrementa al incrementar la concentración de la mezcla de monómeros. En la Figura 7.6 se muestran las curvas de las velocidades de polimerización (R_p) en función de la conversión en donde pueden observarse dos periodos de polimerización, lo cual es típicamente observado en reacciones de homopolimerización en microemulsión (Gómez-Cisneros y cols., 2002). El primer periodo corresponde a la formación y crecimiento de las partículas hasta alcanzar un máximo en R_p alrededor del 18% de conversión, a partir del cual R_p comienza a decaer debido a que las micelas hinchadas con monómero desaparecen y, por lo tanto, la concentración de monómero en las partículas disminuye ya que está siendo consumido.

A partir de una gráfica logarítmica de la velocidad de polimerización máxima, $R_{p_{\max}}$, contra la concentración molar de la mezcla de monómeros $[VAc+BuA]$ (ver Figura 7.7) se encontró que $R_{p_{\max}} \propto [VAc+BuA]^{1.26}$. Este valor es diferente al reportado por Torres-Plata (Torres-Plata, 2001) quién encontró $R_{p_{\max}} \propto [VAc+BuA]^{1.65}$ pero utilizando V-50 como iniciador y AOT (aniónico) como surfactante, en donde observaron un efecto de jaula electrostática entre los radicales cargados positivamente con la interfase de las partículas con carga negativa debido al AOT.

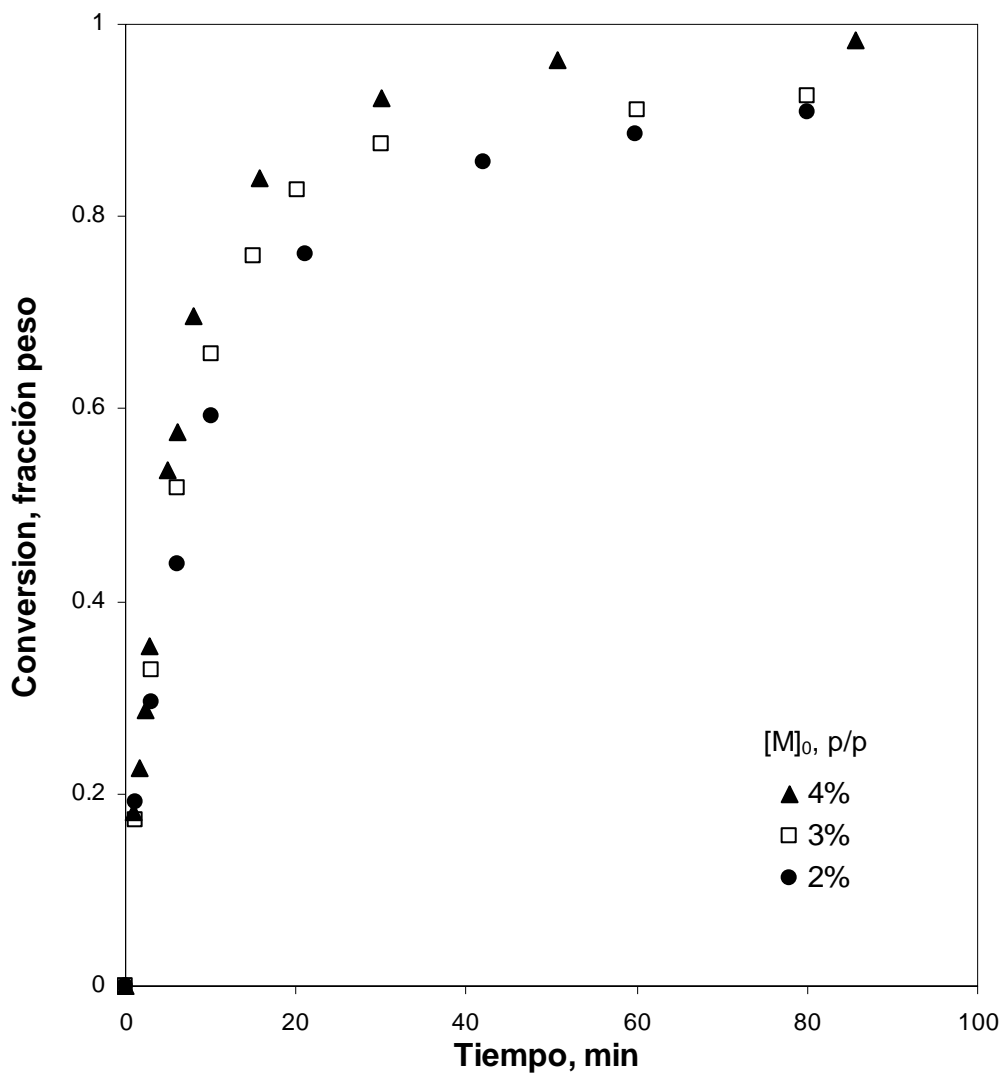


Figura 7.5 Gráfica de conversión contra tiempo en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial.

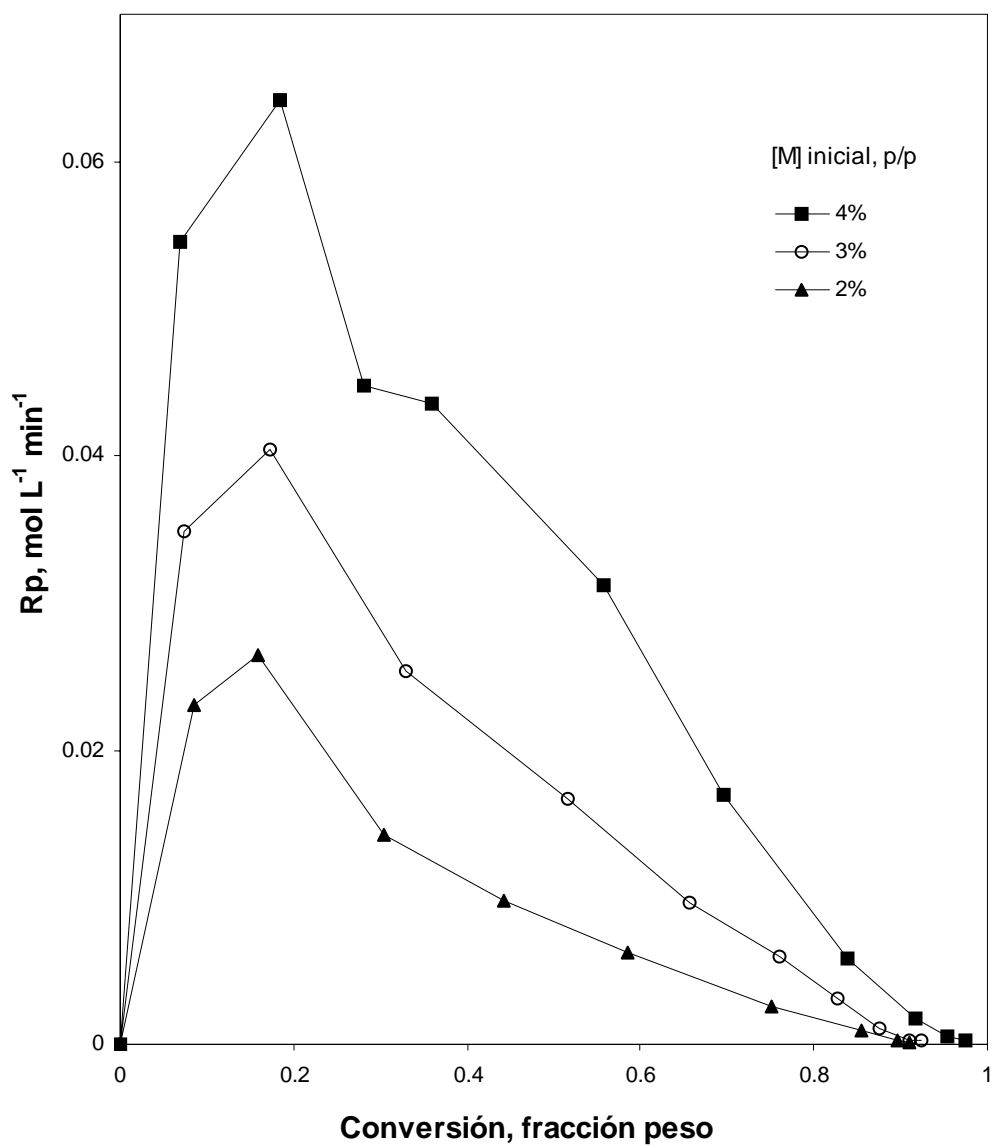


Figura 7.6 Velocidades de copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial (% en peso). Las curvas continuas son utilizadas sólo como guías.

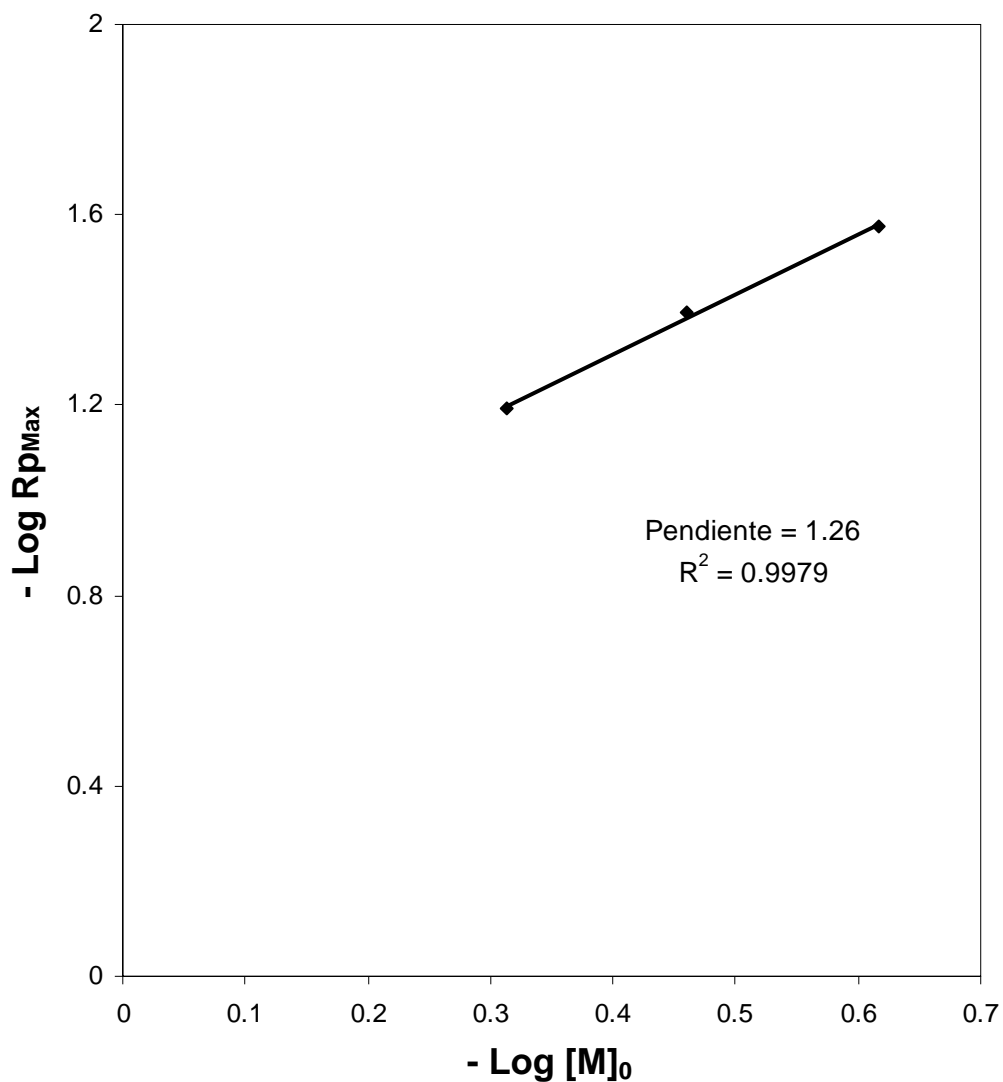


Figura 7.7 Gráfica logarítmica de $R_{p\text{max}}$ contra la concentración inicial de la mezcla de monómeros.

La Figura 7.8 muestra la evolución de los diámetros promedio de las partículas en función de la conversión. Puede observarse que el diámetro promedio aumenta con el avance de la reacción y con el contenido de la mezcla de monómeros en la receta. Se observa que el

diámetro de partícula después de alcanzar un valor de aproximadamente 30 nm comienza a decrecer alcanzando un mínimo entre el 25 y 30% de conversión, lo cual está relacionado con la generación de nuevas partículas. En la Figura 7.9 se muestra que la densidad en número de partículas aumenta en todos los casos con la conversión, pero no es una función del contenido de monómeros en la receta. Para calcular el número de partículas a partir de los datos de conversión y de tamaño de partícula se utilizó la siguiente ecuación:

$$N_p = \frac{6[M]_0 X}{\pi Dp_z^3 \rho_p} \quad (7.1)$$

en donde N_p es el número de partículas por volumen de agua, $[M]_0$ representa la concentración global inicial de monómero, g/cm^3 ; X es la fracción de conversión global; Dp_z es el diámetro de partícula promedio z y ρ_p es la densidad del copolímero en g/cm^3 . En la ecuación anterior, estrictamente se debió utilizar el diámetro promedio volumen (Dp_v) pero como una aproximación hemos utilizado el promedio z . La aplicación del promedio z en dicha ecuación causa una subestimación de N_p .

Puesto que la densidad del copolímero varía a medida que avanza la reacción es necesario utilizar una regla de mezclado del tipo:

$$1/\rho_p = y_{VAc} / \rho_{PVAc} + y_{BuA} / \rho_{PBuA} \quad (7.2)$$

en donde y_{VAc} y y_{BuA} corresponden a las fracciones en peso de VAc y BuA en el copolímero, respectivamente. ρ_{PVAc} y ρ_{PBuA} representan las densidades de los homopolímeros de VAc y BuA, respectivamente.

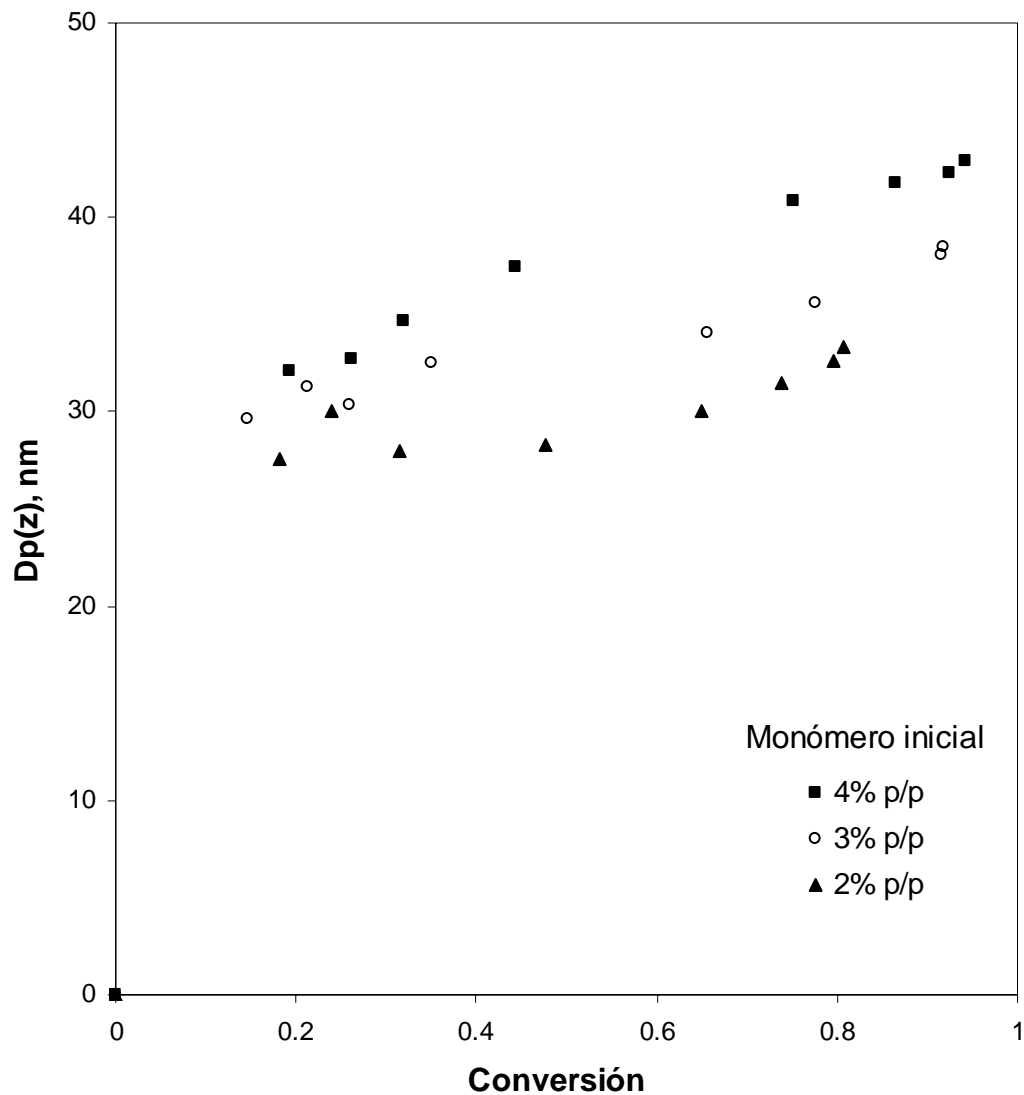


Figura 7.8 Diámetros de partícula promedio-z obtenidos en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial (% en peso).

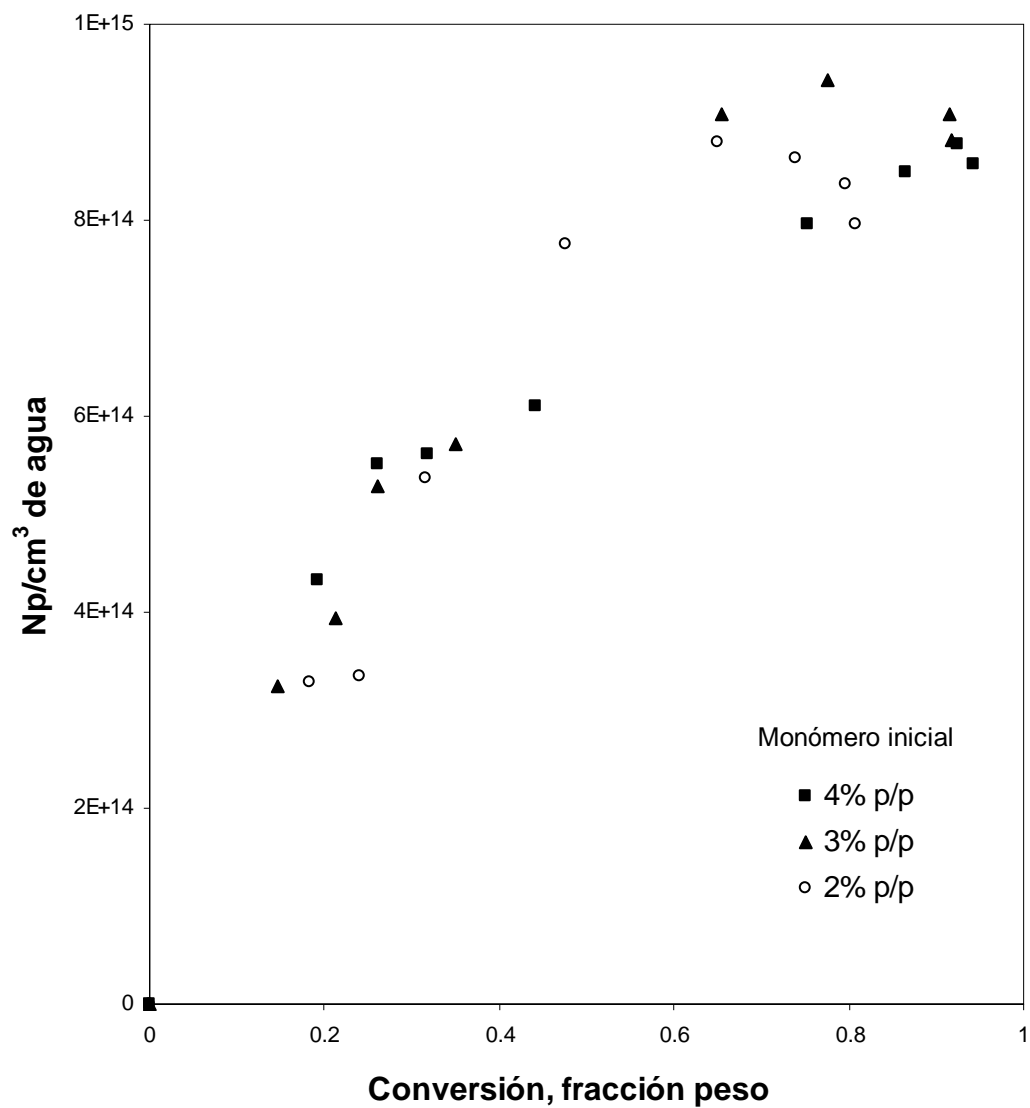


Figura 7.9 Número de partículas experimental en función de la conversión obtenidos en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial (% en peso).

La Figura 7.10 muestra las distribuciones de tamaños de partículas (PSD) determinadas mediante dispersión cuasielástica de luz (QLS) correspondientes a látices obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C iniciadas con 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros y 3% en peso de la mezcla de monómeros a diferentes conversiones. Aunque no se determinaron los índices de polidispersidad de tamaños de partículas, puede verse que las PSDs son amplias ($D_p \sim 20$ a 100 nm) y que al aumentar la conversión prácticamente no se amplían las distribuciones, aunque se desplazan a diámetros mayores. En la Figura 7.11 se muestran las PSDs de los látices finales obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc:BuA (85:15 p/p) a 60°C iniciadas con 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros, en donde puede verse que no existe mucha diferencia en cuanto a la forma de las distribuciones aunque al aumentar el contenido de monómeros, la PSD se desplaza a tamaños de partículas más grandes como resultado de una mayor cantidad de monómero presente en los sitios de reacción.

En la Figura 7.12 se muestra la variación del peso molecular promedio peso, M_w , en función de la conversión obtenidos de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero y 4% en peso de la mezcla de monómeros. El M_w disminuye con el avance de la reacción después de alcanzar un valor máximo alrededor del 18 % de conversión. Este comportamiento ha sido reportado en otros sistemas de copolimerización (Capek y Juranicova, 1996). Este comportamiento del peso molecular con la conversión será tratado más adelante.

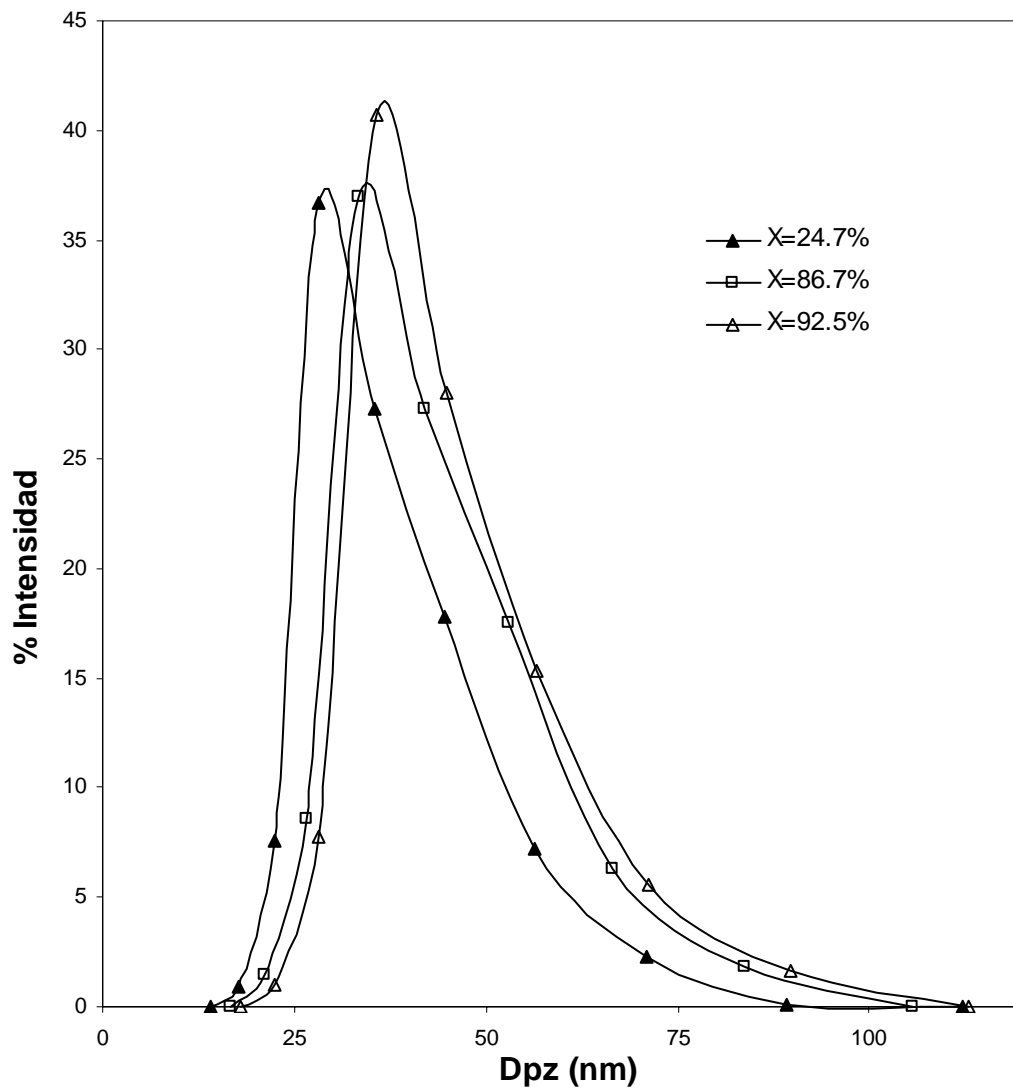


Figura 7.10 Distribución de tamaños de partículas de los látices obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) con 3% de monómero inicial iniciada con KPS a 60°C y a diferentes conversiones.

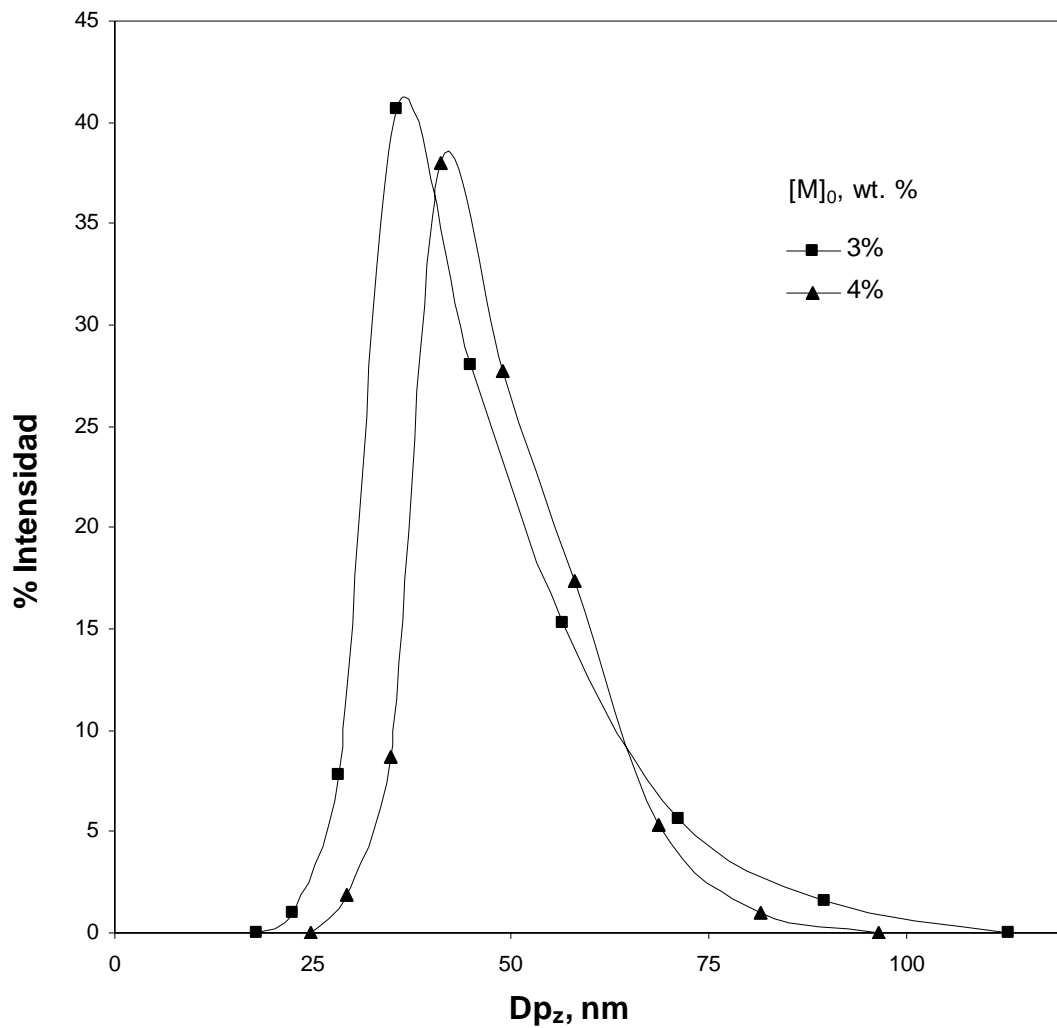


Figura 7.11 Distribución de tamaños de partículas de los látices finales obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C iniciadas con 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros.

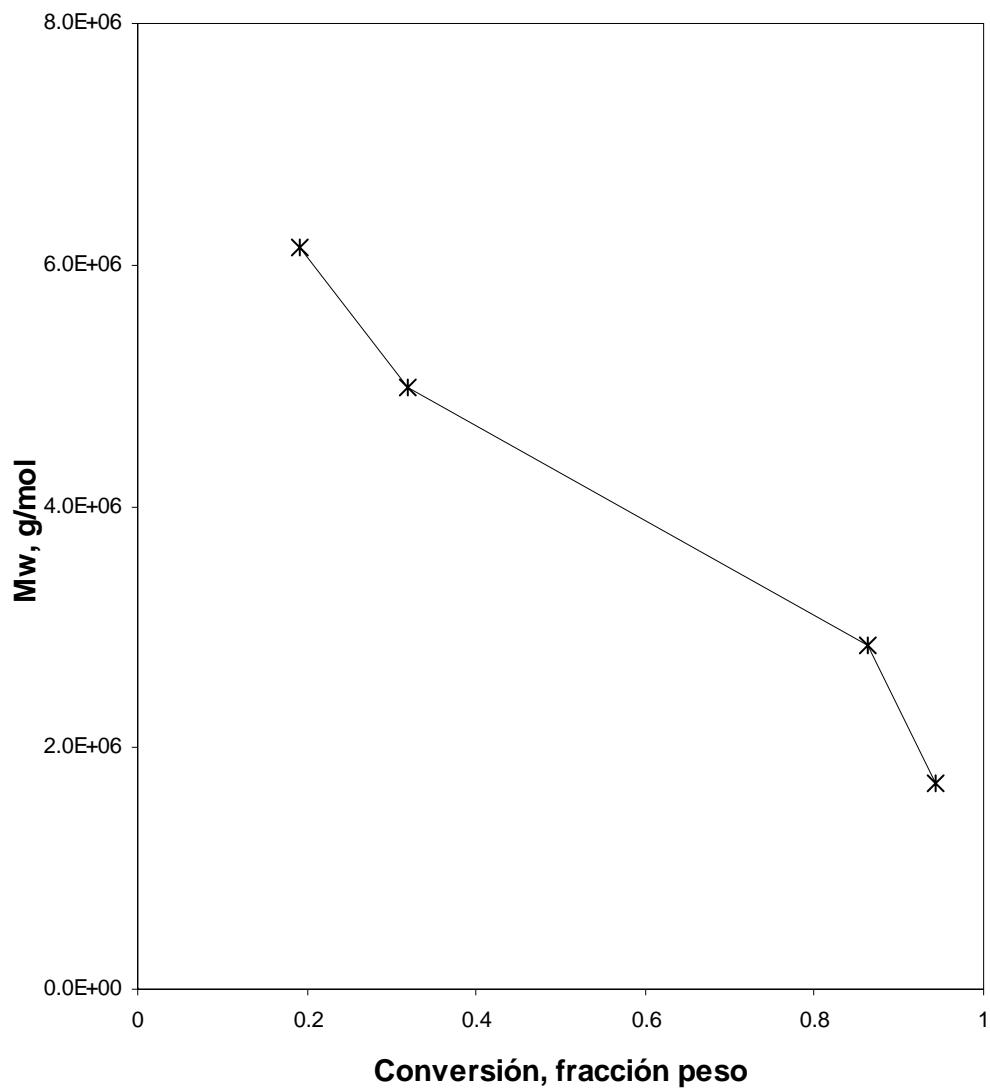


Figura 7.12 Peso molecular promedio peso en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero y 4% en peso de la mezcla de monómero.

En la Figura 7.13 se presentan las distribuciones de pesos moleculares a diferentes valores de conversión obtenidas en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero y 4% en peso de la mezcla de monómeros. La distribución de pesos moleculares, MWD, presenta al menos dos poblaciones, una correspondiente a bajos pesos moleculares y otra a altos valores de pesos moleculares; a medida que la reacción avanza, la población de altos pesos moleculares se hace menos importante. La disminución del peso molecular a medida que se agota el BuA se debe a que inicialmente las cadenas que se forman contienen una alta concentración de unidades monoméricas de BuA, el cual tiene una constante de transferencia adimensional relativamente baja de $k_{tmBB}/k_{pBB} = 6.6 \times 10^{-5}$ (Maeder y Gilbert, 1998), lo que permite que la cadena alcance pesos moleculares altos. A medida que más unidades monoméricas de VAc se agregan a las cadenas, la probabilidad de que ocurra transferencia al VAc se incrementa y puesto que su $k_{tmAA}/k_{pAA} = 1.75 \times 10^{-4}$ a 2.25×10^{-4} (Brandup e Inmergut, 1989) es al menos un orden de magnitud mayor que la del BuA, las cadenas crecen menos.

En la Figura 7.14 se presentan las distribuciones de pesos moleculares finales a diferentes concentraciones de la mezcla VAc/BuA (85:15 w/w) obtenidas en la copolimerización en microemulsión por lotes a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero y 4% en peso de la mezcla de surfactantes. A medida que la concentración inicial de la mezcla de monómeros en la receta aumenta, la MWD se hace ligeramente más estrecha, con la población de altos pesos moleculares menos notable, además de que el peso molecular disminuye ligeramente.

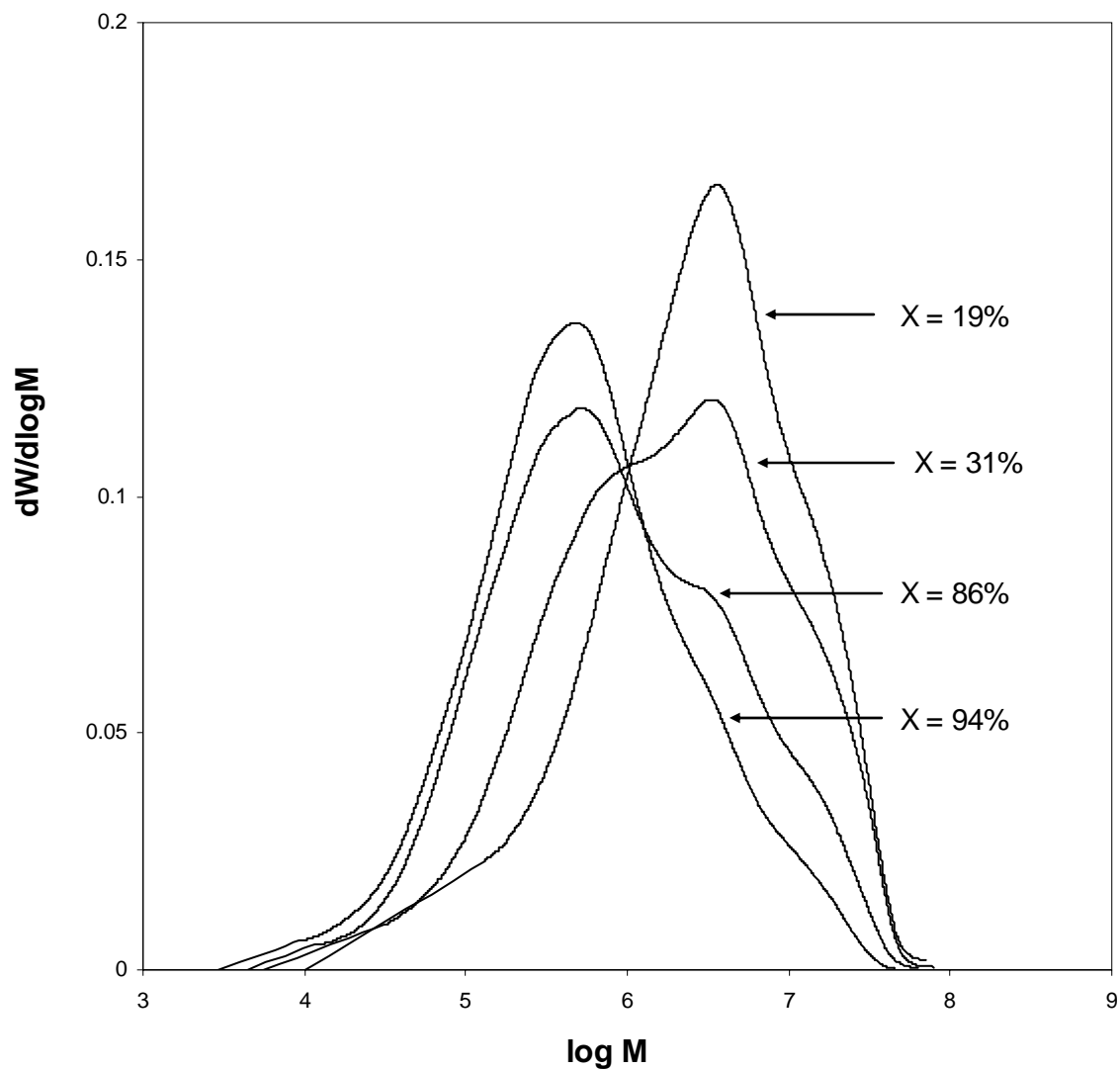


Figura 7.13 Distribuciones de pesos moleculares a diferentes valores de conversión en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros y 4% en peso de la mezcla de monómeros.

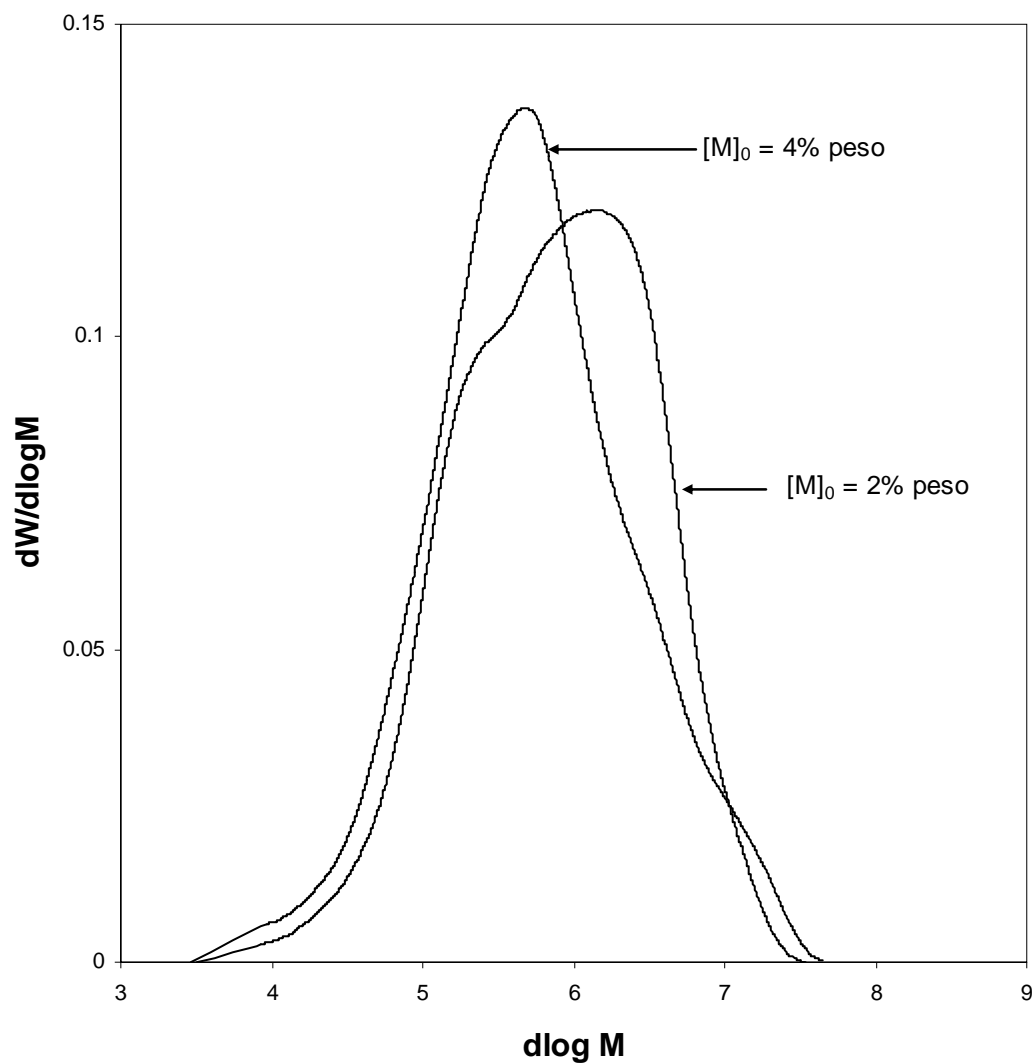


Figura 7.14 Efecto de la concentración inicial de monómero sobre las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros finales resultantes de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros y 4% de la mezcla de surfactantes.

7.3 Resultados de las simulaciones

7.3.1 Análisis de algunos parámetros importantes del modelo

El modelo desarrollado en este trabajo tiene parámetros que pueden ser obtenidos ya sea de la literatura o estimados utilizando los datos experimentales. Antes de discutir los resultados experimentales y de las simulaciones que se hicieron con el modelo, es necesario hacer un análisis de algunos factores importantes en una copolimerización en microemulsión, en particular de los coeficientes de desorción de radicales de las partículas, de la concentración de iniciador y de la constante de descomposición del iniciador.

7.3.1.1 Coeficiente de desorción

Debido a la compartimentalización del medio de reacción en una polimerización en microemulsión, solo puede estar presente un radical dentro de una partícula, ya que su terminación ocurre tan pronto como un segundo radical entra a una de ellas, de manera que una partícula contiene uno o cero radicales, por lo que el número promedio de radicales por partícula \bar{n} es igual a 0.5 (en el caso ideal). Este valor está fuertemente relacionado con la velocidad de desorción de radicales de las partículas porque al aumentar la desorción de radicales el valor de \bar{n} tenderá a disminuir. A la vez, la velocidad de desorción de radicales está también relacionada con la hidrofiliidad de los monómeros. Generalmente, mientras más hidrófilo sea el monómero, mayor será la tendencia a la desorción de los radicales. Consecuentemente, la desorción de radicales debe ser estudiada sistemáticamente, especialmente con monómeros altamente hidrófilos como el acetato de vinilo. En la Figura 7.15 se muestra el comportamiento de los coeficientes de desorción de radicales de las partículas en función de la conversión obtenidos durante la simulación de la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA.

Se observa que el coeficiente de desorción de radicales correspondiente al VAc es mucho más alto que el del BuA. El coeficiente de desorción total se define como la suma de los coeficientes de desorción de radicales individuales (tipo A y B). La desviación del comportamiento cinético de la polimerización en emulsión y en microemulsión de monómeros con solubilidad relativamente alta en agua (como el VAc) del Caso II de la teoría de Smith-Ewart es precisamente debido a que la desorción de radicales es un

mecanismo dominante en la polimerización. De hecho, la desorción de radicales es un proceso de difusión. El k_d está relacionado con la viscosidad interna de las partículas de látex. Ya que la concentración de polímero y por lo tanto la viscosidad en las partículas se incrementan en el transcurso de la reacción mientras que el tamaño promedio de las partículas aumenta, lo que disminuye la velocidad de desorción de radicales. Por ello, el coeficiente de desorción puede variar durante la reacción pero no así la constante de transferencia.

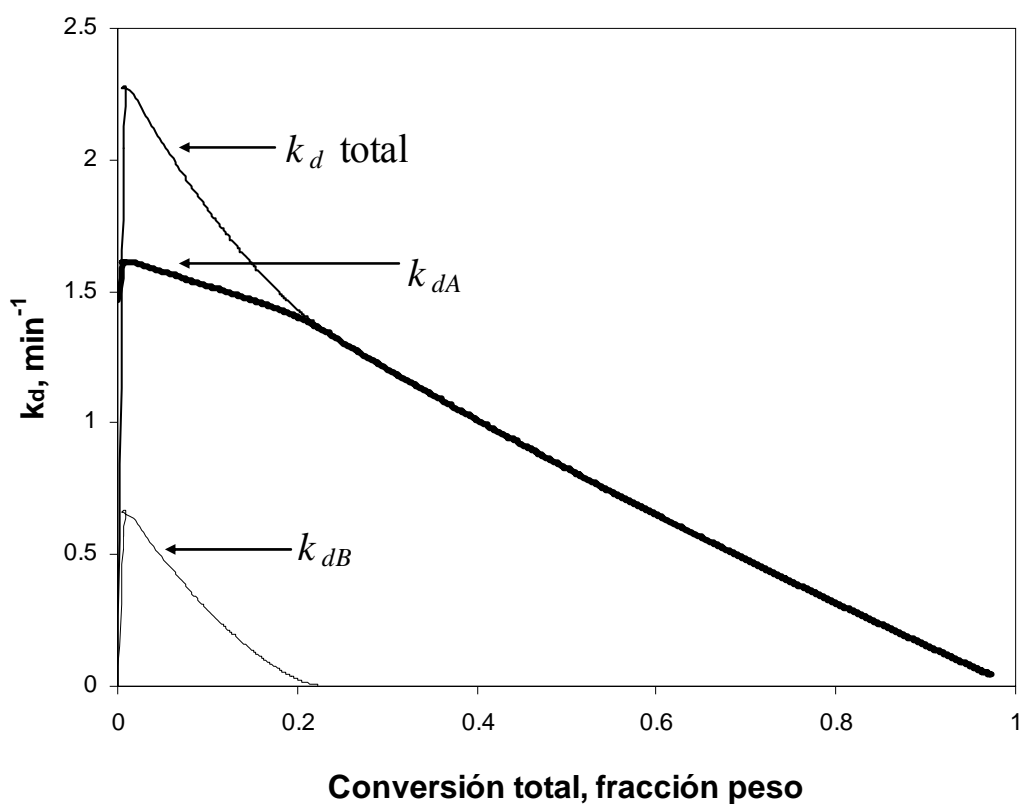


Figura 7.15 Coeficientes (velocidades) de desorción de radicales de las partículas en función de la conversión; k_d total se define como la suma de los coeficientes de desorción de radicales de VAc (A) y de BuA (B).

La forma como se definió en el capítulo 4 el coeficiente de desorción presentado en la Figura 7.15 en realidad es una velocidad de desorción:

$$k_{di} = \frac{(k_{mAi}P_A^p + k_{mBi}P_B^p)M_{ip}(2Dif_p / r_p^2)}{(2Dif_p / r_p^2 + k_{piA}M_{Ap} + k_{piB}M_{Bp})} \quad (4.57)$$

Puede verse en la expresión anterior que el coeficiente de desorción de radicales (velocidad de desorción) es función de la concentración de monómeros en las partículas, de la difusividad, de la velocidad de transferencia de cadena al monómero y de la probabilidad de desorción de las unidades monoméricas así como del tamaño de las partículas. La velocidad de desorción más que disminuir por efectos de difusión disminuye por el consumo de monómero. Sin embargo, cuando dividimos la velocidad de desorción entre las respectivas concentraciones de monómeros en las partículas, se obtienen valores prácticamente constantes, los cuales corresponden a las constantes de desorción, como puede verse en la Figura 7.16.

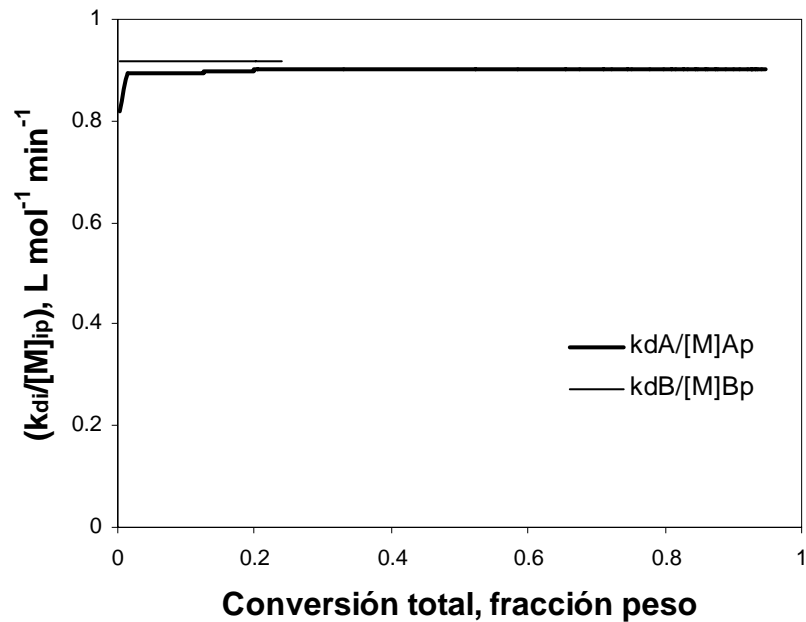


Figura 7.16 Constantes de desorción de radicales de las partículas (equivalentes al k' reportado por Mendizábal, 1998) en función de la conversión. A = VAc y B = BuA.

Se observa entonces que las constantes de desorción varían sólo a muy bajas conversiones, cuando las partículas son todavía pequeñas. Efectivamente, la constante de desorción es

mayor para el BuA que para el VAc pero la velocidad de desorción es mucho mayor para el VAc debido a la mayor cantidad de VAc utilizada en las polimerizaciones.

Mendizábal y cols. (Mendizábal y cols., 1998) en su modelo matemático para la homopolimerización en microemulsión, aunque no lo dicen explícitamente, consideraron el coeficiente de desorción como un parámetro ajustable, haciéndolo función de la concentración de monómero y de la constante de transferencia de cadena al monómero como sigue:

$$k_d = k' k_{tm} [M] \quad (7.3)$$

en donde k' es el parámetro de ajuste, k_{tm} es la constante de transferencia de cadena al monómero y $[M]$ es la concentración de monómero en las partículas. En su trabajo, reporta valores de $k' = 0.60$ para MMA y de 0.20 para el caso de estireno, con lo cual obtuvo resultados satisfactorios en la reproducción de sus datos experimentales. Si tomamos los respectivos valores de k_{tm} para el MMA y el Sty, se obtienen valores de $k'k_{tm}$ para el MMA y para el Sty de 1.87 y 0.18 (L/ mol•min), respectivamente. Estos valores comparan bien con los valores mostrados en la Figura 7.16 a pesar de que Mendizábal los tomó como parámetros de ajuste y en esta tesis se estiman con la ecuación 4.57, lo cual es una ventaja porque los parámetros desconocidos, y por lo tanto de ajuste, disminuyen.

7.3.1.2 Constante de descomposición y concentración del iniciador

El iniciador más utilizado en emulsión y en microemulsión es el ión persulfato, usualmente en forma de persulfato de potasio, sodio o amonio. Este tipo de iniciador es soluble en agua e insoluble en la mayoría de los monómeros que son insolubles en agua. El ión persulfato se descompone en la fase acuosa para generar radicales sulfato, los cuales inician la polimerización ya sea en esta fase o en la fase monómero-polímero después de difundirse a través de la interfase. La absorción de aniones de surfactante sobre las partículas hinchadas con monómero así como sobre las micelas hinchadas con monómero pueden formar una barrera repulsiva que impida la difusión de los radicales sulfato a través de dicha interfase. Por esto, la iniciación en la fase acuosa es la reacción más probable, conforme los radicales sulfato agregan unidades monoméricas, comienzan a comportarse como surfactantes y

entonces pueden ser adsorbidos en la interfase partículas de polímero-agua, con el extremo activo del radical orientado hacia el interior de las partículas de polímero (Vanderhoff, 1983). Otros iniciadores solubles en agua seguirían un patrón similar, dependiendo del tipo de grupo terminal del radical oligomérico, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno se descompone en la fase acuosa para formar radicales hidroxilo, los cuales no tienen carga. Por lo tanto, una capa de surfactante aniónico adsorbido en la superficie de las partículas de polímero no presentaría una barrera repulsiva que impidiera la difusión de los radicales hidroxilos sin carga, de manera que podrían iniciar la polimerización en la fase acuosa o difundirse a través de la interfase para iniciar la polimerización en las micelas hinchadas con monómero. Los hidroperóxidos son solubles tanto en el agua como en el monómero por lo que se distribuyen en ambas fases.

Para modelar, controlar y mejorar el producto, es útil conocer el coeficiente de descomposición del iniciador (k_I) y cómo puede verse afectado por factores como el pH, temperatura, concentración de surfactante y por la presencia de partículas de látex. Por ejemplo, es bien sabido que la descomposición del KPS en solución acuosa es de primer orden con respecto a la concentración del ión-persulfato y que el k_I es fuertemente dependiente del pH y de la temperatura (Kolthoff y Miller, 1951). Santos y cols. (Santos y cols. 1996) demostraron que en presencia de SDS el valor de k_I se incrementa, sin embargo, este incremento no es significativo mientras que la presencia de surfactantes no-iónicos no tiene ningún efecto sobre k_I .

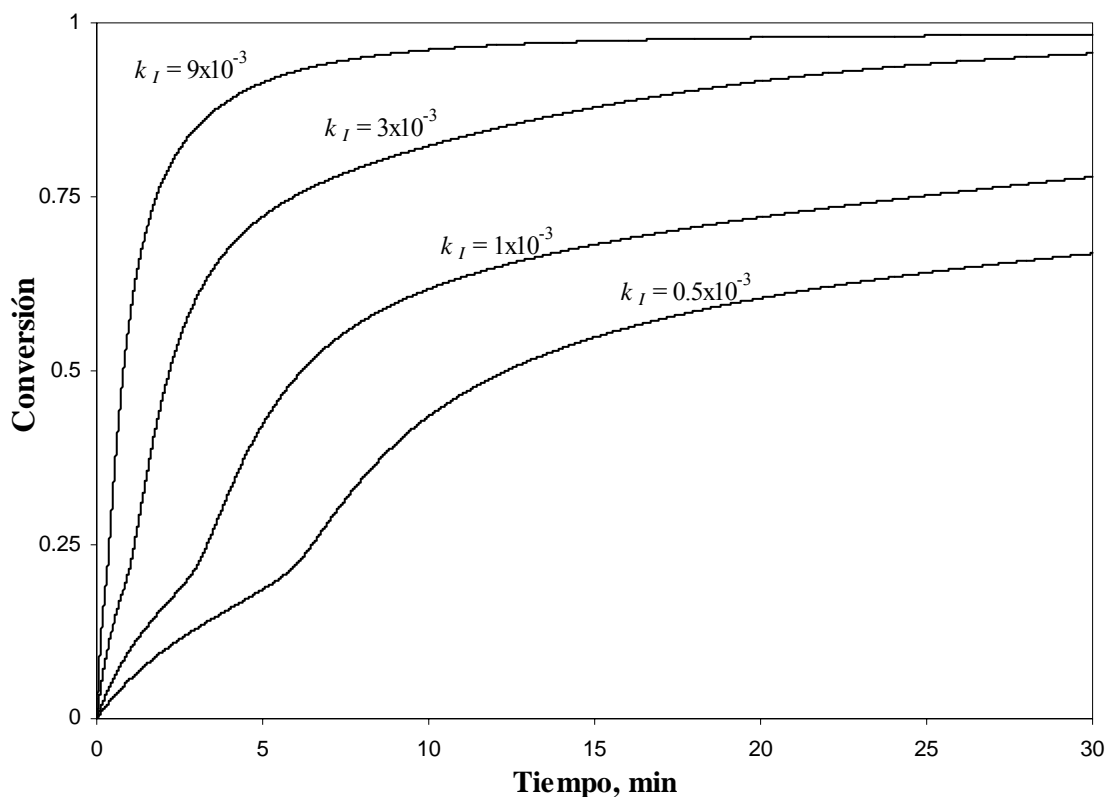


Figura 7.17 Simulación de la cinética de la copolimerización en microemulsión a diferentes valores de k_I en min^{-1} .

En la Figura 7.17 se muestra el efecto de variar el valor de k_I sobre la cinética de la copolimerización en microemulsión. Como puede observarse, al incrementar el valor de k_I el modelo predice un incremento en la velocidad de polimerización como consecuencia de una mayor velocidad de generación de radicales libres en la fase acuosa.

Al incrementar la concentración de iniciador, se observa un comportamiento similar al observado al incrementar la constante de descomposición del iniciador (Figura 7.18b). Como resultado de un incremento en el flujo de radicales, el número de partículas también se incrementa (Figura 7.18a).

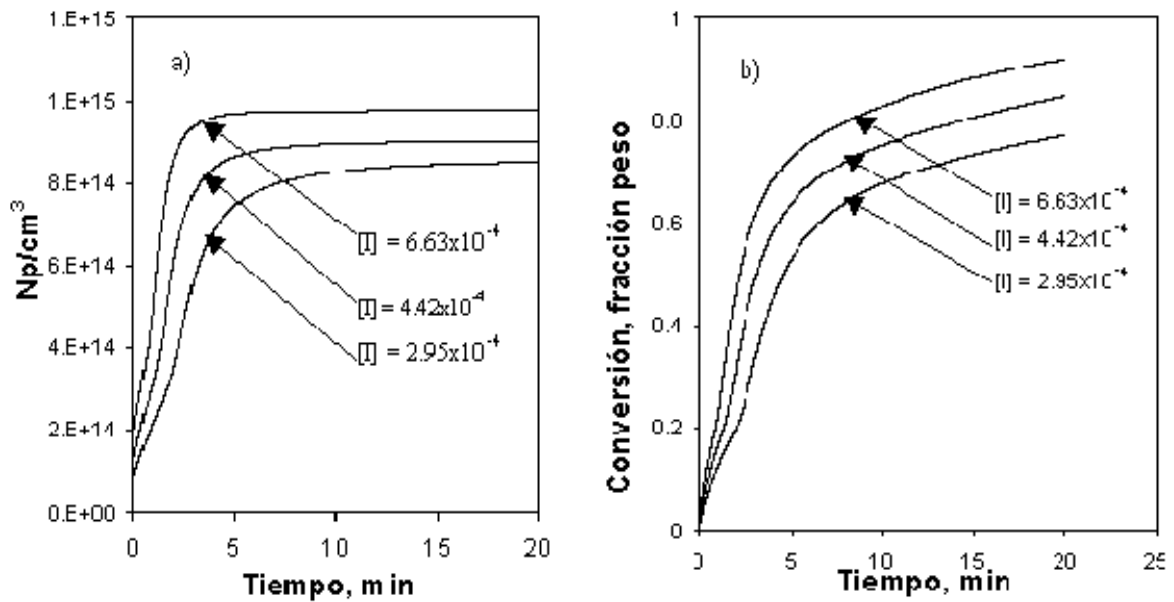


Figura 7.18 a) Número de partículas y b) cinética de la copolimerización en microemulsión en función de la conversión a diferentes concentraciones de iniciador KPS en moles. Receta: monómero: 4% en peso, surfactante: 4% en peso, agua: 92% en peso.

7.3.1.3 Constantes de transferencia de cadena al monómero

En la descripción clásica de la polimerización en emulsión, es generalmente aceptado que la nucleación ocurre en las micelas hinchadas con monómero y que la desaparición de las gotas de monómero marca el final de la etapa de nucleación (Intervalo I) y el inicio del Intervalo II. En la polimerización en microemulsión, se asume que el sitio principal de nucleación son las gotas de microemulsión o micelas hinchadas con monómero cuando se trata de monómeros hidrófobos como el estireno. En este tipo de polimerizaciones (microemulsión) se ha observado en la mayoría de los reportes un incremento en el número de partículas de polímero durante la reacción. En un intento por explicar este comportamiento en la nucleación, Guo y cols. (Guo y cols., 1992a) explicaron que debido a la alta concentración de surfactante en el sistema, ésta siempre excede la concentración micelar crítica, lo cual implica que existen “micelas mixtas” durante la polimerización. Las micelas mixtas son aglomerados de moléculas de surfactante, co-surfactante y una cantidad muy pequeña de moléculas de monómero en la interfase, las cuales son el resultado de

micelas inicialmente hinchadas con monómero que no fueron nucleadas y que sirvieron sólo como reservas de monómero. Al inicio de la polimerización, una parte de los radicales generados en la fase acuosa son capturados por las gotas de microemulsión (micelas hinchadas con monómero) polimerizando dentro de ellas. Una vez que se ha formado polímero dentro de las micelas, los monómeros se redistribuyen para mantener el equilibrio. Guo reportó que las gotas de microemulsión no-iniciadas se vacían a una conversión de 4% en el caso de homopolimerización de estireno. En este trabajo se encontró que en la copolimerización de VAc/BuA las micelas no iniciadas se vacían a conversiones menores al 10%, dependiendo del contenido inicial de monómeros y de las condiciones de la reacción (Ovando-Medina y cols., 2005). Una vez que las micelas se han vaciado casi totalmente (siempre permanece un número muy pequeño de moléculas de monómeros), las micelas mixtas pueden capturar un radical ya sea generado en la fase acuosa o generado en el interior de las partículas por reacciones de transferencia de cadena al monómero el cual es desorbido hacia la fase acuosa. Las micelas mixtas que capturan un radical pueden crecer a expensas del monómero presente en las partículas inactivas.

En este trabajo de tesis se realizaron simulaciones variando los valores de las constantes de transferencia de cadena con la finalidad de ver los diferentes comportamientos de la generación de partículas durante una copolimerización en microemulsión. Los resultados de estas simulaciones se incluyen en las Figuras 7.19 y 7.20, en donde se muestran N_1/N y el número total de partículas generadas, respectivamente.

La curva señalada con la letra A fue obtenida utilizando los valores de las constantes de transferencia dadas en la Tabla 7.1 ($k_{mij}/kp_{ij} = 10^{-6}$) mientras que la curva señalada con la letra B se obtuvo utilizando valores de $k_{mAA} = k_{mAB} = k_{mBB} = k_{mBA} = 1.0 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{min}$ ($k_{mij}/kp_{ij} \sim 10^{-7}$).

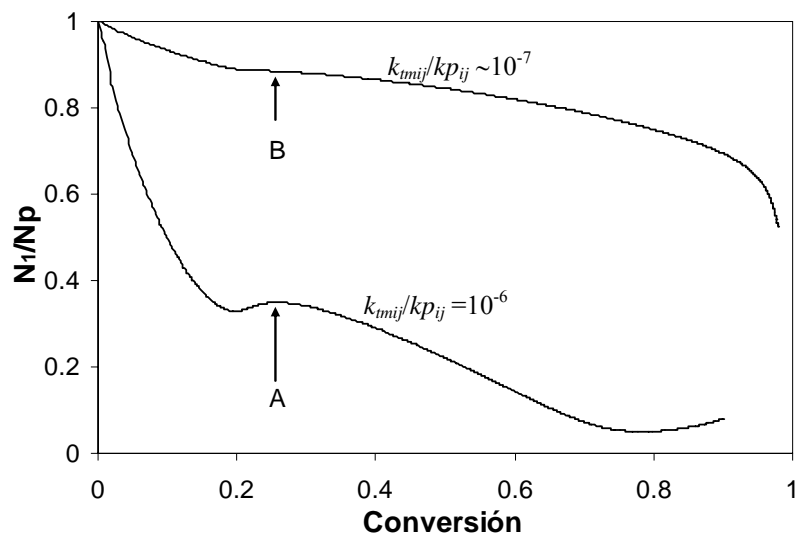


Figura 7.19 Número promedio de radicales por partícula en función de la conversión obtenido mediante simulaciones durante la copolimerización en microemulsión. Curva A: valores de constantes de transferencia de cadena al monómero en el orden de 1×10^3 ($k_{mij}/k_{p_{ij}} = 10^{-6}$); Curva B: valores de constantes de transferencia de cadena al monómero en el orden de 1×10^5 ($k_{mij}/k_{p_{ij}} \sim 10^{-7}$).

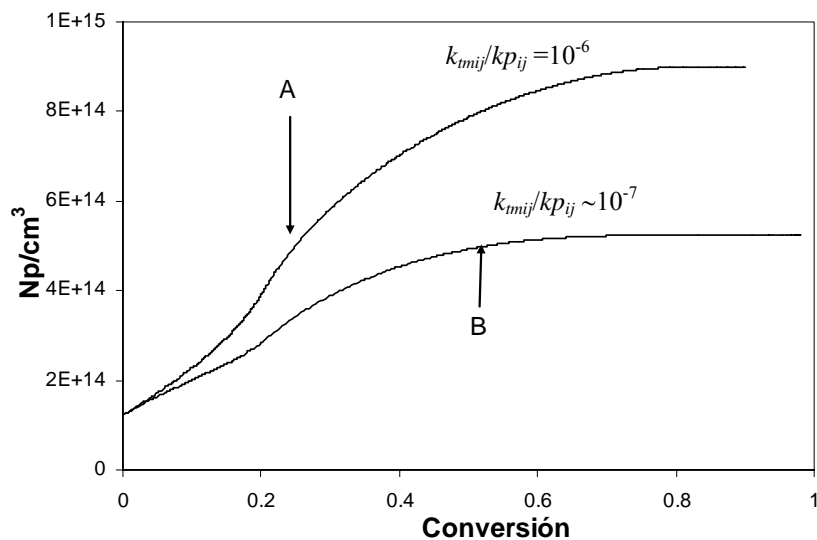


Figura 7.20 Número total de partículas, N_p , en función de la conversión obtenido mediante simulaciones de la copolimerización en microemulsión. Curva A: valores de constantes de transferencia de cadena al monómero en el orden de 1×10^3 ($k_{mij}/k_{p_{ij}} = 10^{-6}$); Curva B: valores de constantes de transferencia de cadena al monómero en el orden de 1×10^5 ($k_{mij}/k_{p_{ij}} \sim 10^{-7}$).

Al disminuir los eventos de transferencia de cadena al monómero en aproximadamente un orden de magnitud, el número total de partículas adquiere un comportamiento constante a partir de aproximadamente 50% de conversión. A pesar de tomar en cuenta la nucleación homogénea, no se observa la formación de partículas durante toda la polimerización, lo cual es diferente a lo que normalmente se reporta en polimerizaciones en microemulsión.

Como lo explican Guo y cols. (Guo y cols., 1992a), la generación de partículas durante casi toda la polimerización es debida a la existencia de micelas mixtas las cuales toman monómero de las partículas inactivas (cuando las micelas no-nucleadas se vacían). Al haber menos reacciones de terminación por transferencia de cadena al monómero las partículas permanecerán activas por más tiempo (es decir, hay más partículas activas que inactivas: $N_1 > N_0$), entonces, si una micela mixta captura un radical de la fase acuosa, habrán menos partículas inactivas de las cuales pueda tomar monómero para crecer.

Retomando, la suposición de la cinética cero-uno implica que la desorción de radicales es despreciable y solamente puede existir un radical en crecimiento dentro de una partícula y por lo tanto, cuando un segundo radical es capturado por una partícula activa, esta sufre una terminación inmediata lo que corresponde al Caso II de la teoría de Smith-Ewart. Si un sistema se comporta de esta manera se establece que $N_1 = N_0$ y en promedio una partícula dada contiene un radical la mitad del tiempo y la otra mitad del tiempo no contiene ningún radical ($\bar{n} = 0.5$). Igualmente, a cualquier tiempo dado la mitad de las partículas contiene un radical y la otra mitad no contiene ningún radical. La forma en que se ha definido \bar{n} en el modelo desarrollado en esta tesis, tiene la restricción de que \bar{n} puede tomar valores entre cero y uno, lo cual dependerá de los eventos de terminación, de desorción y de captura de radicales. Como se verá más adelante en la sección de discusiones, los valores experimentales de \bar{n} obtenidos son mayores a 0.5 a bajas conversiones (< 30% de conversión), lo que implica que en este intervalo de la reacción podría existir cierta acumulación de radicales en el interior de las partículas.

7.3.2 Comportamiento del diámetro de partícula promedio con la composición y con la solubilidad en el agua de los monómeros

Experimentalmente se observó un comportamiento inusual en la evolución del diámetro promedio de partícula en la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA. Al inicio de la reacción el D_p crece hasta un valor máximo a partir del cual comienza a decrecer alcanzando un mínimo. En la Figura 7.21, se presenta el comportamiento del D_p al hacer simulaciones de la copolimerización de VAc y BuA en microemulsión variando la composición de los monómeros cargados al reactor. Se observó que este comportamiento (máximo y mínimo) desaparece para contenidos altos de acrilato de butilo. Lo que nos lleva a pensar que la solubilidad en el agua del VAc o la presencia de monómero en la fase acuosa es la responsable del comportamiento en D_p observado (máximo y mínimo).

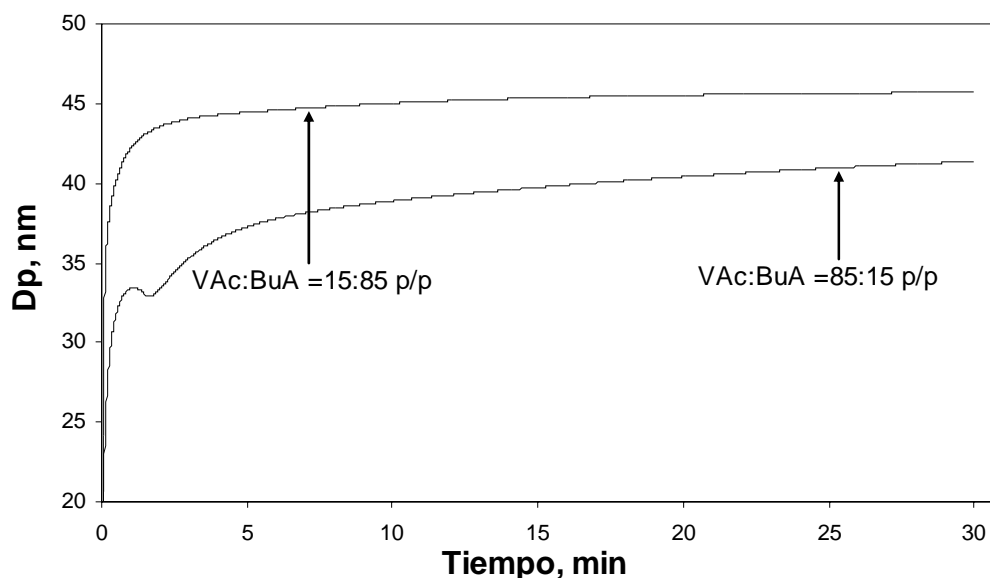


Figura 7.21 Diámetro de partículas en función del tiempo obtenido mediante simulaciones de la copolimerización en microemulsión a diferentes relaciones de VAc/BuA. Condiciones: 4% de monómeros, 4% de surfactante y 92% de agua con 2% de KPS con respecto al contenido de monómeros y a 60°C.

En la Figura 7.22 se muestra el efecto de cambiar el valor del parámetro de interacción del VAc con el agua sobre el D_p . Al incrementar el valor del parámetro de interacción entre el VAc y el agua, χ_{VAcW} , es como si lo hiciéramos más hidrófobo y por lo tanto, prefiriera

residir en el interior de las micelas o en las partículas de polímero, se observa que el mínimo observado en el comportamiento del D_p desaparece. Como se discutirá más adelante, el comportamiento del D_p durante la polimerización está relacionado con el mecanismo de copolimerización y con la presencia de nucleación homogénea.

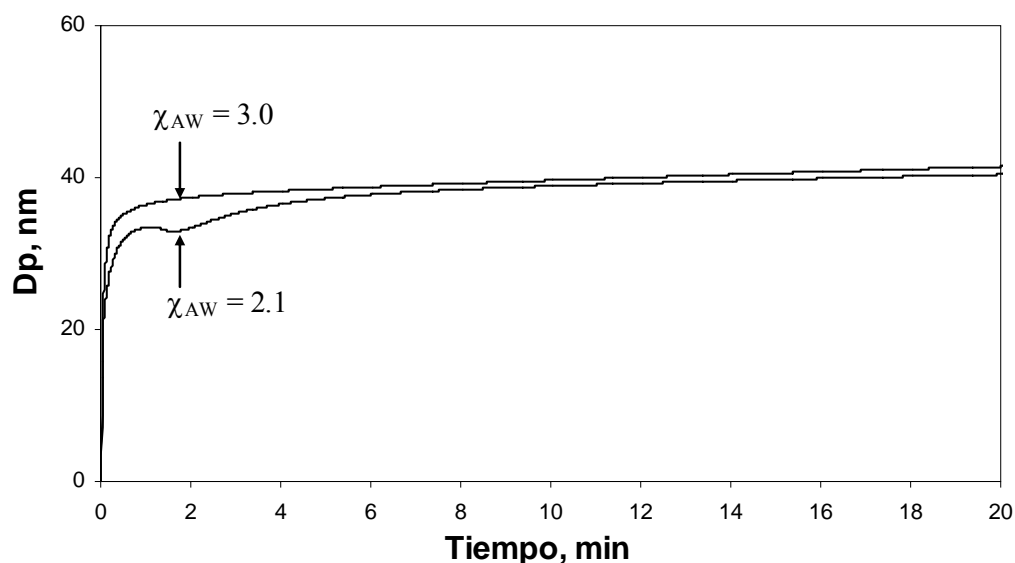


Figura 7.22 Diámetro de partículas en función del tiempo obtenido mediante simulaciones de la copolimerización en microemulsión a diferentes valores del parámetro de interacción de VAc con el agua. Condiciones: 4% de monómeros, 4% de surfactante y 92% de agua con 2% de KPS con respecto al contenido de monómeros y a 60°C.

7.3.3 Parámetros utilizados en la reproducción de los datos experimentales en la polimerización por lotes de VAc y BuA

Como se ha mostrado en las sub-secciones anteriores, el modelo aquí desarrollado indica que la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA es sensible a cambios en las constantes de descomposición del iniciador, a los coeficientes de desorción de las partículas y a las constantes de transferencia de cadena al monómero y entre otros factores a la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación al reactor. A continuación se muestra una lista de los valores de los parámetros utilizados en las simulaciones que reproducen de manera satisfactoria los datos experimentales de conversión, número de partículas y diámetros promedio en función del tiempo de reacción.

Tabla 7.1 Parámetros cinéticos para la simulación de la copolimerización en microemulsión de acetato de vinilo (A) y acrilato de butilo (B) a T = 60°C.

Parámetro	Valor	Unidades	Referencia
k_I (KPS)	2.052×10^{-3}	min^{-1}	Gao y Penlidis, 2002
f	0.5	Adimensional	Gao y Penlidis, 2002
χ_{AB}^*	0.15	Adimensional	Gugliotta y cols., 1995
χ_{BA}^*	0.45	Adimensional	Gugliotta y cols., 1995
χ_{Aw}^*	2.1	Adimensional	Gugliotta y cols., 1995
χ_{Bw}^*	4.2	Adimensional	Gugliotta y cols., 1995
m_{AB}^*	0.33	Adimensional	Gugliotta y cols., 1995
m_{BA}^*	3.03	Adimensional	Gugliotta y cols., 1995
m_{Aw}^*	0.37	Adimensional	Gugliotta y cols., 1995
m_{Bw}^*	1.31	Adimensional	Gugliotta y cols., 1995
k_{pAA}	1.40×10^8	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	Kong y cols., 1988
k_{pBB}	1.20×10^7	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	Kong y cols., 1988
k_{pAB}	k_{pAA}/r_A^a	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	
k_{pBA}	k_{pBB}/r_B^b	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	
c	20		Estimado
k_{pwAA}	1.40×10^8	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	Kong y cols., 1988
k_{pwBB}	1.20×10^7	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	Kong y cols., 1988
k_{pwAB}	k_{pAA}/r_A	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	
k_{pwBA}	k_{pBB}/r_B	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$	
k_{twAA}	1.740×10^{12}	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Gugliotta y cols., 1995
k_{twBB}	3.750×10^7	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Gugliotta y cols., 1995
k_{twAB}	8.100×10^9	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Gugliotta y cols., 1995
k_{twBA}	8.100×10^9	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Gugliotta y cols., 1995
γ_d	2.0	dinas/cm	Guo y cols., 1992(a)
r_{d0}^c	5×10^{-7}	cm	Guo y cols., 1992(a)
ρ_{pA}	1.1610	g/cm^3	Brandup e Immergut, 1989
ρ_{pB}	1.09	g/cm^3	Brandup e Immergut, 1989
Dif_w	1.0×10^{-7}	cm^2/min	Arzamendi y Asua, 1998
Dif_p	1.0×10^{-7}	cm^2/min	Arzamendi y Asua, 1998
F_c	1.0×10^{-3}	Adimensional	Estimado
Eg^d	0.09	Adimensional	Estimado
k_{imAA}/k_{pAA}	5.0×10^{-6}	Adimensional	Estimado
k_{imBB}/k_{pBB}	1.0×10^{-6}	Adimensional	Estimado
k_{imAB}	$3 * k_{imAA}$	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Estimado
k_{imBA}	k_{imBB}	$\text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Estimado
r_A	0.028	Adimensional	Determinado en este trabajo
r_B	6.219	Adimensional	Determinado en este trabajo

a), b) razones de reactividad de VAc y BuA, las cuales fueron estimadas utilizando el método propuesto en el Capítulo 5; c) radio inicial de las micelas hinchadas con monómero; d) parámetro de corrección para tomar en cuenta el efecto gel dentro de la partículas a conversiones altas.

7.4 Comparación de los datos experimentales con los simulados y discusión

7.4.1 Cinéticas

Puesto que la mayoría de los procesos de polimerización en semicontinuo comienzan con un bajo contenido de monómero, en esta sección se presenta el análisis del efecto que tiene la concentración de monómero sobre la cinética de la copolimerización en microemulsión por lotes del VAc y BuA y sobre las propiedades del copolímero y de los látices obtenidos para así poder realizar un estudio comparativo con la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo.

Las características finales de los látices y las propiedades de los copolímeros dependen de la concentración inicial de monómeros en el reactor. En la Figura 7.23 se presenta una comparación entre los datos experimentales y las predicciones del modelo de conversión contra tiempo a diferentes concentraciones de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en el reactor. Se observa una buena concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo. Aunque a tiempos cortos de reacción (< 6 minutos) el modelo se desvía de los datos experimentales correspondientes a la concentración más baja de la mezcla de monómeros (inserto en la Figura 7.23).

De las curvas de velocidad de polimerización (R_p) en función de la conversión se observaron dos periodos de polimerización (Figura 7.6). El primer periodo corresponde a la formación y crecimiento de las partículas hasta alcanzar un máximo en R_p alrededor del 18% de conversión, a partir del cual R_p comienza a decaer debido a que ya no existen micelas hinchadas con monómero que permitan mantener la concentración de monómero en las partículas a su nivel de saturación por lo que el monómero que se encuentra presente en las partículas disminuye (Mendizábal y cols., 1998; Capek y Juranicova, 1996).

El siguiente cambio de pendiente observado en la curva de velocidad de polimerización contra conversión ocurre entre 25 y 30% de conversión; este cambio en la pendiente de la velocidad de polimerización es debido a la casi total desaparición del monómero más reactivo (BuA) como se demuestra a continuación. A partir del análisis de la composición del copolímero por resonancia magnética nuclear, pueden determinarse la conversión individual de los monómeros y la conversión global a la cual el BuA es consumido casi totalmente (Delgado, 1986).

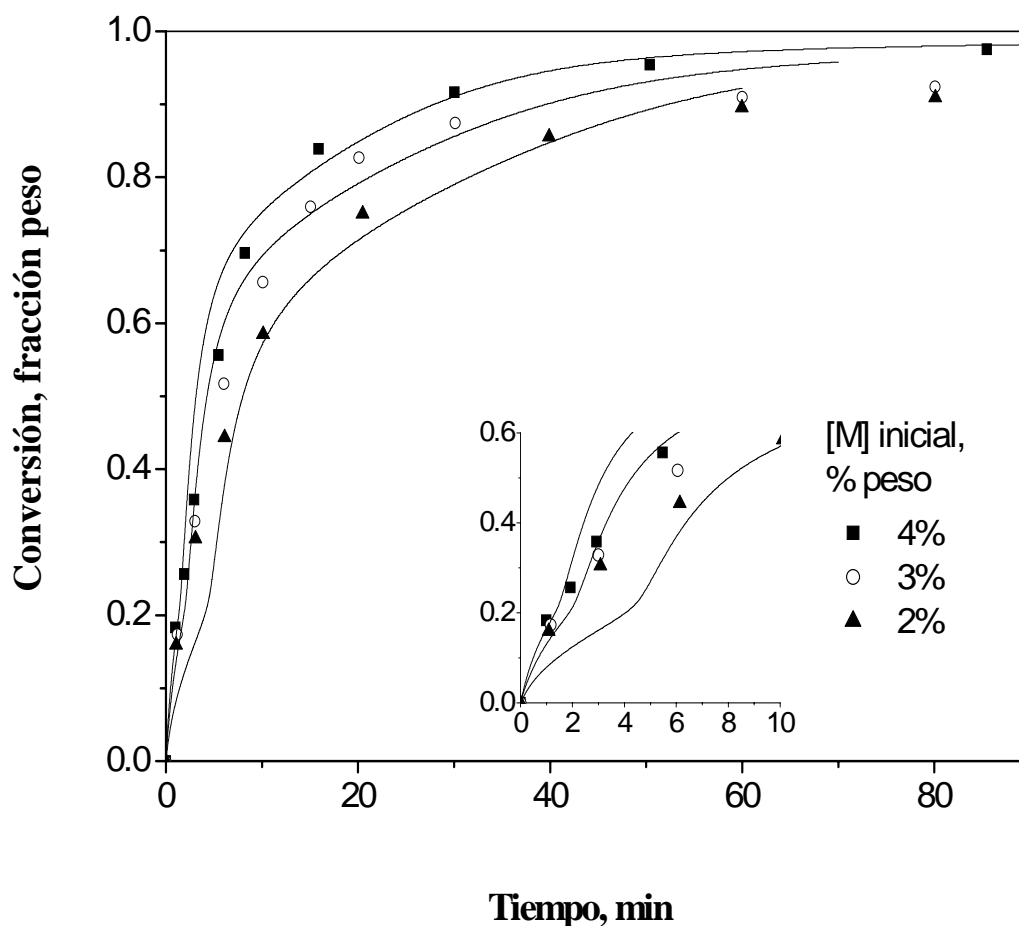


Figura 7.23 Gráfica de conversión contra tiempo de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial. Los símbolos corresponden a datos experimentales y las curvas continuas son predicciones del modelo.

La conversión global expresada como la fracción peso de los monómeros está dada por:

$$X_t = X_1 w_1 + X_2 w_2 \quad (7.4)$$

en donde X_t , X_1 y X_2 son la conversión global, de VAc y BuA, respectivamente, expresadas en fracción peso. w_1 y w_2 son las fracciones peso de VAc y BuA en la mezcla de monómeros. Cuando el BuA es consumido casi totalmente debe cumplirse que:

$$\begin{aligned} X_2 &\cong 1.0 \\ X_t &= X_1 w_1 + w_2 \end{aligned} \tag{7.5}$$

y el consumo de VAc es lineal con respecto a la conversión global y está dado por:

$$X_1 = -w_2 / w_1 + X_t / w_1 \tag{7.6}$$

La conversión a la cual la curva que describe la evolución del consumo de VAc (X_1) con la conversión global (X_t) se transforma en una línea recta con pendiente de $1/w_1$ e intercepto a la ordenada de $-w_2/w_1$ corresponde a la conversión global a la cual el BuA desaparece. En la Figura 7.24 se muestra la conversión individual de VAc en función de la conversión total en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) y 4% en peso de la mezcla de monómeros a 60°C en donde puede verse que el punto en el que el BuA desaparece casi por completo corresponde a un valor de conversión de 26%. De este punto en adelante, la velocidad de polimerización es controlada por el consumo de VAc y prácticamente ya no se forma un copolímero.

Las cinéticas de la polimerización en emulsión y microemulsión tienen mucho en común, una de las características más importantes es la compartimentalización, en donde los radicales que se encuentran en crecimiento dentro de las partículas están separados unos de otros, suprimiendo los eventos de terminación en gran medida y, como consecuencia, generando altas velocidades de polimerización. Aunque en los experimentos se observa una conversión límite, acentuada a bajas concentraciones de monómeros (Figura 7.5), se observó que a mayor contenido de monómeros la velocidad de polimerización es más alta, lo que se debe a un incremento en la concentración de monómeros en las partículas de polímero (Tabla 7.2).

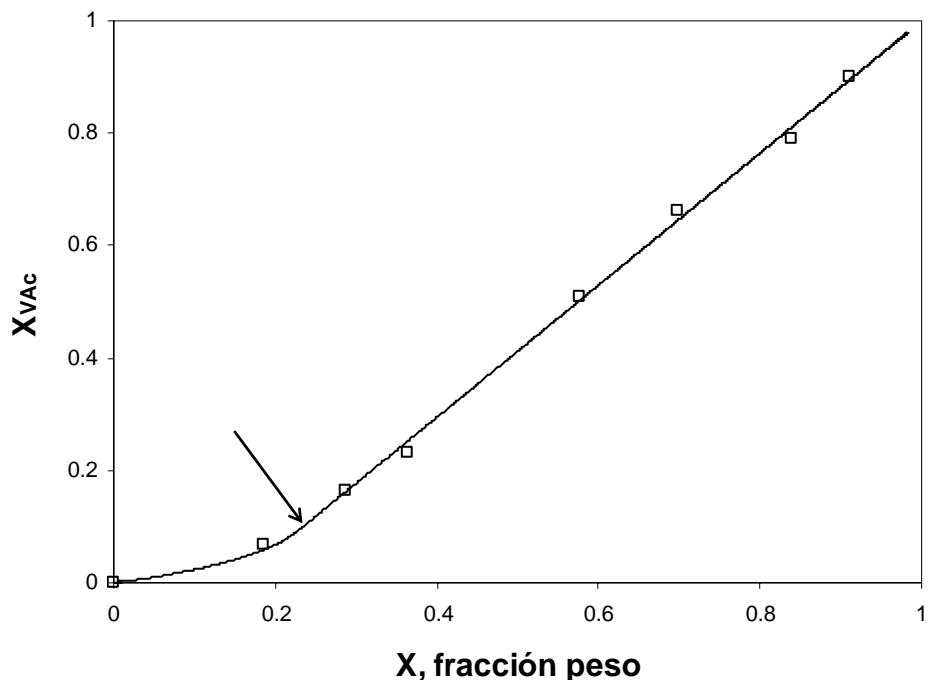


Figura 7.24 Conversión individual de VAc en función de la conversión total en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) y 4% en peso de la mezcla de monómeros a 60°C. La flecha indica el punto en el que la reacción comienza a ser controlada por el consumo de VAc.

Tabla 7.2 Partición de los monómeros en las microemulsiones iniciales calculada considerando equilibrio termodinámico a 60°C para 100 g de mezcla de reacción y diferentes contenidos de monómeros, M_0 .

M_0 % peso	VAc (g)		BuA (g)	
	Fase acuosa	Fase orgánica	Fase acuosa	Fase orgánica
2	1.495	0.204	0.058	0.241
3	1.861	0.688	0.032	0.418
4	1.978	1.421	0.021	0.579

7.4.2 Partición de los monómeros

En la Figura 7.25 se muestran las concentraciones de cada monómero en la fase partículas de polímero (del número total de partículas) obtenidas mediante simulación. Los puntos de inflexión en las curvas indican el punto en el cual las micelas hinchadas con monómero no iniciadas son vaciadas casi por completo, de estas gráficas se obtuvo que para 2, 3 y 4% en peso de contenido de monómeros en la carga inicial, las micelas no iniciadas son vaciadas a 1.1, 1.4 y 1.5% de conversión respectivamente, es decir, que el valor de conversión al cual las micelas no iniciadas son vaciadas depende del contenido de monómeros utilizado en la receta; por ejemplo Guo y colaboradores (Guo y cols., 1992a), reportan un valor de 4% de conversión para la desaparición de las micelas no iniciadas utilizando 4.85% en peso de estireno en presencia de 3.85% en peso de butanol como co-surfactante. La presencia de 1-butanol en la microemulsión tiene un efecto de inhibición a la difusión de los monómeros entre las diferentes fases presentes. También se observa en esta misma figura que el modelo predice que para una misma relación de VAc/BuA en la receta, el BuA se consume casi por completo a un mismo valor de conversión independientemente del contenido de monómeros. De la Tabla 7.2 podemos calcular que al inicio de la polimerización, para un 2% en peso de la mezcla alimentada de VAc/BuA (85:15 p/p), las relaciones de VAc:BuA en las fases acuosa y orgánica son 96:4 p/p y 45:55 p/p, respectivamente; mientras que para un 4% en peso de la mezcla alimentada las relaciones de VAc:BuA en las fases acuosa y orgánica son 99:1 p/p y 71:29 p/p, respectivamente. Esta partición de los monómeros así como las diferencias en sus razones de reactividad son las causantes de la obtención de composiciones heterogéneas en el copolímero, como se discutirá más adelante.

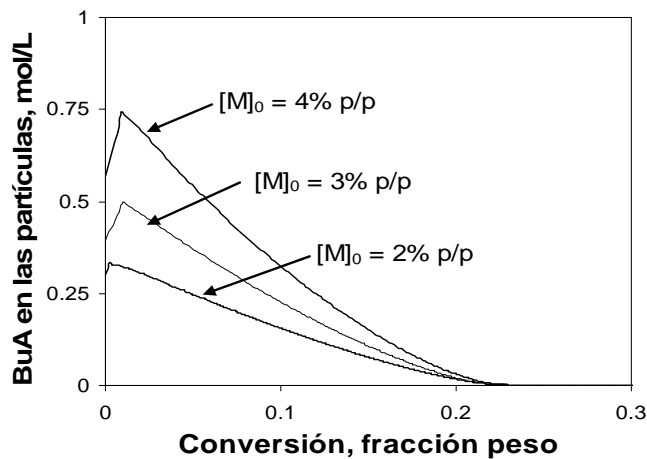
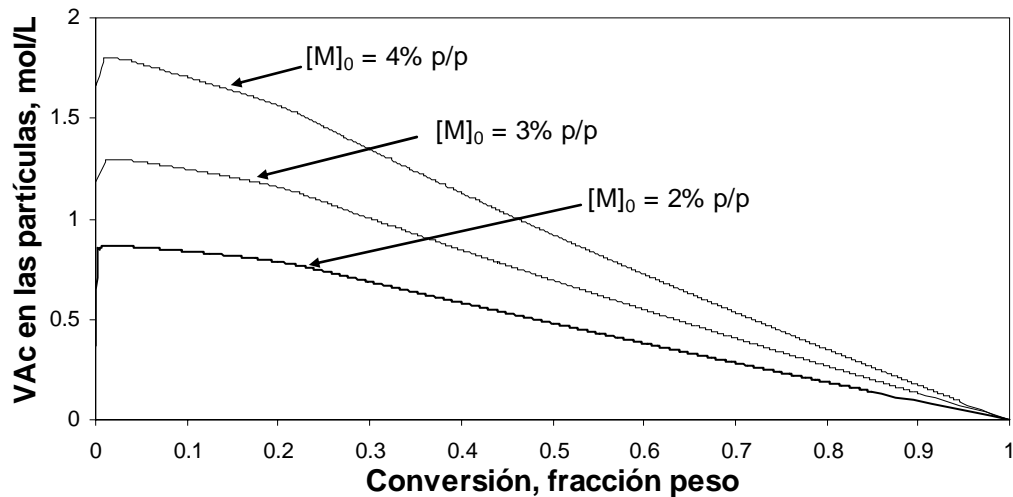


Figura 7.25 Concentración de cada monómero en las partículas de polímero en función de la conversión a diferentes concentraciones de la mezcla de VAc:BuA (85:15 p/p) en la copolimerización en microemulsión obtenidas mediante simulación.

La variación de la conversión final con las razones en peso de monómeros/agua (M/W) y monómeros/surfactantes, respectivamente, es mostrada en la Tabla 7.3. La conversión final se incrementa con el incremento en las razones monómeros/agua y monómeros/surfactantes. Un incremento de la razón monómeros/agua de 0.021 a 0.043 puede influir en la polimerización en la fase acuosa (en la formación de oligómeros y su naturaleza) pero no

en los eventos de crecimiento dentro de las partículas. De acuerdo con la cinética de Smith-Ewart, esto no debería influir en la velocidad de polimerización ni en el número de partículas. En la práctica este no es usualmente el caso, porque depende principalmente de la solubilidad del monómero en el agua y en la fase polímero. Con el afán de aclarar el efecto de la relación M/W sobre las conversiones finales, hemos graficado la fracción de copolímero formado en el reactor en función del tiempo de reacción como se muestra en la Figura 7.26.

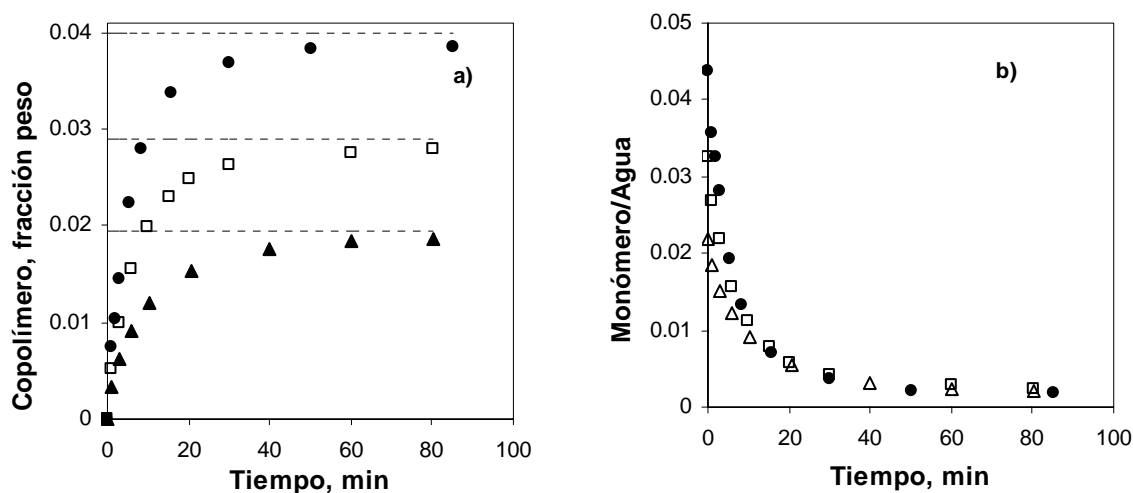


Figura 7.26 Fracción de copolímero formado (a) y relación de monómero/agua (b) en función del tiempo de reacción en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA a 60°C y a diferentes concentraciones de monómeros en la alimentación con 4% en peso de surfactantes y 2% de KPS con respecto al monómero. Las líneas discontinuas representan las composiciones en la alimentación, $[M]_0 = 4\%$ (\bullet), 3% (\square) y 2% (Δ).

Aunque la conversión final disminuye al disminuir el contenido inicial de monómero en la receta, los porcentajes de monómero residual (la diferencia entre las líneas discontinuas y la fracción de copolímero en el reactor, Figura 7.26 a) al final de la reacción no son muy diferentes. Además, la relación M/W final no lleva una correlación con la conversión final, las cuales son para 2, 3 y 4% de $[M]_0$: $(1.9 \times 10^{-3}; 0.90)$, $(2.4 \times 10^{-3}; 0.93)$ y $(1.75 \times 10^{-3}; 0.97)$ respectivamente; el primer término entre paréntesis corresponde a la relación M/W y el segundo corresponde al valor de la conversión final). Lo que implica que las diferencias en

las conversiones finales podrían deberse al efecto que tiene la cantidad de agua en el cálculo de las conversiones, las cantidades residuales de monómeros son aproximadamente iguales, por ejemplo para 2 y 4% de $[M]_0$ se obtuvieron: 0.24 y 0.26 g de monómero residual, respectivamente. Sin embargo, no podemos negar tajantemente que la relación M/W tiene un efecto sobre las conversiones finales observadas. Generalmente, las conversiones límite encontradas en las polimerizaciones homogéneas son atribuidas al efecto gel, en donde las moléculas de monómero e iniciador están inmovilizadas en la mezcla monómero-polímero. El comportamiento aquí reportado también ha sido observado en la homopolimerización de BuA (Capek y Potisk, 1995a) pero tampoco ha sido posible dar una explicación contundente, porque la temperatura de transición vítrea del PBuA (-49 a -54°C; Brandrup e Immergut, 1989) y las conversiones finales por arriba de 95% indican que la conversión límite no puede deberse a una inmovilización de las moléculas de monómero e iniciador en la matriz polimérica sino más bien, en parte, a una disminución en el valor de las constantes de propagación por efectos de difusión, por lo que se requerirían tiempos muy largos de reacción para llegar a una conversión completa. Lo anterior explicaría solamente las conversiones límite observadas (menores a 100%) pero no el comportamiento del valor de conversión límite con respecto a la concentración inicial de monómeros utilizada. Algo que no hemos tomado en cuenta hasta ahora es que en los experimentos realizados, la cantidad de iniciador utilizada fue con respecto a la cantidad de monómeros (ver Tabla 6.2), por ejemplo, para una concentración inicial de monómeros de 4% en peso se utilizaron: 0.12 g de KPS para 6.0 g de (VAc + BuA) mientras que para una concentración inicial de monómeros de 2% en peso se utilizaron: 0.06 g de KPS para 3 g (VAc + BuA). Se ha observado que a concentraciones de monómero por debajo de 10^{-1} a 10^{-2} mol/L, la eficiencia del iniciador es directamente proporcional a la concentración de monómero (Odian, 2004). Bajo las condiciones en que se realizaron las polimerizaciones se tiene que las concentraciones de saturación de VAc y BuA en el agua son de 2.9×10^{-1} y 1.09×10^{-2} mol/L, respectivamente. Entonces, un incremento en la concentración de iniciador combinado con un incremento de su eficiencia al incrementar la concentración de monómero podría resultar en un incremento en la conversión final.

Tabla 7.3 Relaciones de monómero/agua (M/W) y monómero/surfactante (M/S) utilizadas en las polimerizaciones en microemulsión para diferentes concentraciones de la mezcla VAc/BuA 85:15 p/p.

%M ₀	M/W, p/p	M/S, p/p	Conversión final, p/p
2	0.021	0.49	0.90
3	0.032	0.74	0.93
4	0.043	1.0	0.97

Por otro lado, el cambio de pendiente en las curvas de velocidad de polimerización cuando el BuA ha sido consumido casi por completo fue explicado por Delgado (Delgado, 1986) y por Kong y cols. (Kong y cols., 1988) como un “efecto de copolimerización” inducido por el alto valor de la constante de propagación del VAc comparado con el del BuA ($k_{pVAc} = 4000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $k_{pBuA} = 200 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y no necesariamente a un cambio en la concentración de radicales, los cuales permanecen prácticamente constantes reportando incluso un incremento en la velocidad de polimerización. Para aclarar este *efecto de copolimerización*, Kong y cols. reportaron una expresión para la constante de propagación global a partir de la suma de las velocidades de polimerización de los co-monómeros:

$$Rp = Kp_{global} [M][R^*] \quad (7.7)$$

$$Kp_{global} = k_{PAB} / (1 + k_{PBA} / k_{PAB} M_{Ap} / M_{Bp}) \left\{ (r_A M_{Ap} / M_{Bp} + 1) f_A + (r_B + M_{Ap} / M_{Bp}) f_B \right\}$$

En donde $[M]$ y $[R^*]$ son las concentraciones totales de monómeros y de radicales en crecimiento en las partículas, f_A y f_B son las fracciones molares de A y B en el interior de las partículas, Kp_{global} es la constante de velocidad global.

En la Figura 7.27 hemos reproducido los datos de Kong y cols. de la constante de velocidad global. Puede verse que la constante de velocidad global adquiere valores bajos mientras el contenido de BuA sea lo suficientemente grande. Cuando la fracción mol de BuA cae por debajo del 5 al 10%, un incremento drástico es observado. Es esto a lo que ellos (Kong y cols.) denominan *efecto de copolimerización*.

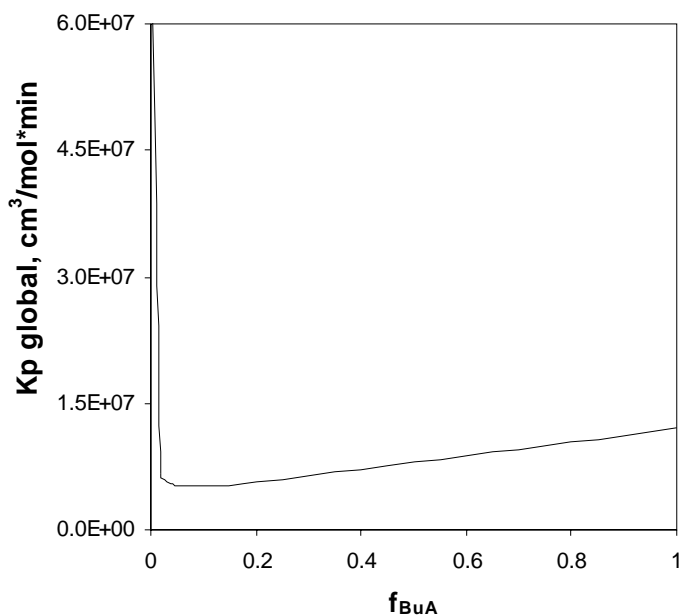


Figura 7.27 Cambio de la constante global de la velocidad de propagación en función de la composición de la mezcla de monómeros en la copolimerización por lotes de VAc y BuA. $k_{pVAc} = 2.40 \times 10^8 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$, $k_{pBuA} = 1.20 \times 10^7 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$ (Kong y cols., 1988), $r_{VAc} = 0.028$ y $r_{BuA} = 6.219$ (Determinados en este trabajo).

Un análisis detallado de la curva de conversión (inserto en la Figura 7.23) muestra que, al inicio de la polimerización y a baja concentración de monómeros, el consumo de monómeros es más alto que lo esperado teóricamente (predicho por el modelo). Un comportamiento muy similar ha sido reportado para la copolimerización en emulsión de BuA-acrilonitrilo (AN) por Capek (Capek y Orolinova, 1985); lo cual atribuyeron a la existencia de polimerización en la fase acuosa causada por la alta solubilidad en el agua del

AN (75 g/L). Esta polimerización en la fase acuosa es notable a muy bajas conversiones cuando el volumen de las partículas es todavía pequeño. Es posible que, para el sistema VAc/BuA, ocurra copolimerización en la fase acuosa, debido a la alta solubilidad del VAc en el agua, además, la constante de propagación del VAc es mayor que la del BuA. Como consecuencia, a muy bajas conversiones el copolímero es más rico en VAc de lo esperado, porque las cadenas de copolímero en la fase acuosa son más ricas en VAc que las que se forman dentro de las partículas. A medida que la conversión se incrementa, el volumen de las partículas también se incrementa y estas vienen a ser el sitio principal de la polimerización. Por todo lo anterior, a pesar de que en las simulaciones realizadas con el modelo desarrollado en este trabajo toman en cuenta la polimerización en la fase acuosa, fue asumido que las constantes de propagación son iguales tanto en la fase acuosa como en las partículas ($k_{pii} = k_{pwii}$, $k_{pij} = k_{pwij}$ y $k_{pji} = k_{pwji}$), lo cual no necesariamente es cierto como lo menciona Mendizábal (Mendizábal y cols., 1998) quien reporta que las constantes de propagación en el agua son alrededor de 10 veces mayores que en el interior de las partículas, lo que explica la diferencia entre los valores experimentales y los predichos por el modelo a bajas conversiones.

La velocidad global de polimerización en microemulsión, también está determinada por la partición de los monómeros entre las fases, nucleación de partículas, y por la absorción y desorción de radicales de las partículas (Gao y Penlidis, 2002). La estabilidad de las partículas se ve afectada por la cantidad y tipo de surfactante y el pH del medio dispersante. En este trabajo, cada componente de la mezcla de surfactantes empleados juega un rol de estabilización diferente: el surfactante aniónico estabiliza las partículas de polímero mediante un efecto electrostático mientras que el surfactante no-iónico (Brij -35) proporciona estabilidad de tipo estérico. El pH del medio de reacción cambia de un valor inicial cercano a 7 hasta 4 al final de la polimerización. Sosa y cols. (Sosa y cols., 1999) estudiaron los efectos electrostáticos en la polimerización en microemulsión de acetato de vinilo y hallaron que el pH del medio influye en la eficiencia del KPS para iniciar la reacción pero no afecta la eficiencia del V-50. Además de que a pH neutro, se alcanzan mayores conversiones y velocidades de polimerización más altas con KPS debido a las diferentes interacciones electrostáticas de los radicales libres del KPS con las gotas de microemulsión cargadas negativamente. Estos hechos influyen en la dependencia de la

velocidad de polimerización como función de la concentración de la mezcla de monómeros. El valor de 1.26 del exponente hallado en este trabajo para las polimerizaciones en lotes de VAc y BuA determinado de la gráfica logarítmica de la velocidad de polimerización máxima (Figura 7.7) es diferente del valor de 1.65 reportado por Torres-Plata (Torres-Plata, 2001) para el mismo par de monómeros, en donde el efecto de jaula electrostática está presente; esto es, los radicales primarios y/u oligoméricos son retenidos en la interfase de las partículas de polímero cargadas negativamente hasta que se hacen lo suficientemente hidrófobos para entrar a las partículas de polímero. Además, a 60°C el V-50 se descompone, independientemente del pH, diez veces más rápido que el KPS generando un mayor flujo de radicales ($k_{dV-50} = 3.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{dKPS} = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; Sosa y cols., 1999) mientras que el KPS se descompone a diferentes velocidades dependientes del pH, siendo la más alta velocidad de descomposición a pH de 7 (Behrman y Edwards, 1980). Consecuentemente, el cambio de iniciador y surfactante influye en el ambiente que rodea los sitios de polimerización, lo que resulta en diferentes dependencias de Rp_{max} con la concentración de la mezcla de monómeros. El valor de Rp_{max} y su relación con el contenido de monómeros es un dato importante porque puede servir como punto de partida para la polimerización en semicontinuo en donde la velocidad de alimentación y el tiempo al que Rp_{max} ocurre son un indicio de qué tan cercano a las condiciones ávidas de monómero se encuentra el sistema. Entonces, una velocidad de alimentación por arriba de la que dicta la Rp_{max} podría conducir el sistema a una condición inundada de monómero.

7.4.3 Formación de partículas

En las Figuras 7.28 y 7.29 se comparan los diámetros y números de partículas experimentales y las predicciones del modelo durante la reacción mientras que en la Tabla 7.4 se comparan los valores obtenidos al final de las polimerizaciones. Se observó que el diámetro de partícula después de alcanzar un valor de aproximadamente 30 nm decrece ligeramente alcanzando un mínimo lo que se explica por la formación de partículas nuevas con cadenas de peso molecular menor puesto que las cadenas que se forman a medida que el BuA es consumido son menores porque valor de la constante de transferencia de cadena a monómero del VAc es mayor, lo que da como resultado que las nuevas partículas tengan

un diámetro menor. Esta disminución en el tamaño promedio de partícula ocurre en el mismo intervalo de conversión en el que la polimerización comienza a ser controlada por el consumo de VAc. Después, el diámetro de las partículas se incrementa con la conversión.

Se observaron PSDs amplias como resultado de la nucleación continua de partículas y que al aumentar el contenido de monómeros, la PSD se desplaza a tamaños de partículas más grandes como resultado de una cantidad de monómero presente en las partículas. Aunque en los resultados mostrados más abajo en la Tabla 7.4 no puede observarse claramente que el número de partículas experimental sea función de la concentración de monómeros (probablemente debido al intervalo de concentraciones de monómeros estudiado y a la alta concentración de surfactante empleado), los valores finales de N_p predichos por el modelo si muestran una correlación del N_p final con la concentración inicial de monómeros. Esto explica el comportamiento de las PSD con el contenido inicial de monómeros empleado.

Capek y Potisk (Capek y Potisk, 1995b) estudiaron la polimerización en microemulsión del tipo o/w de BuA con iniciadores solubles en agua y/o el monómero a diferentes concentraciones de monómero. Ellos encontraron que la velocidad de polimerización se incrementa con el contenido de BuA lo que atribuyeron al incremento de la concentración de monómero en las partículas además de que el número promedio de radicales por partícula se incrementó exponencialmente con el contenido de monómero y con el tamaño de partículas.

Anteriormente se demostró que cuando se utilizan monómeros menos solubles en el agua (reflejado en el parámetro de interacción de Flory-Huggins de los monómeros con el agua) o cuando se incrementa el contenido de acrilato de butilo en la receta, los máximos y mínimos observados en el D_p se hacen menos marcados. Lo anterior implica que la nucleación homogénea podría ser la responsable de este comportamiento. Retomando lo dicho con respecto a una aceleración de la reacción cuando el BuA es consumido casi totalmente o mejor aún, cuando la reacción comienza a ser controlada por el consumo de VAc, existe una mayor tasa de transferencia de cadena al monómero lo que incrementa la concentración de radicales en la fase acuosa, aunque no en la concentración total de radicales. Entonces, existe una mayor generación de partículas por nucleación homogénea, lo que explica la disminución en el D_p .

Este incremento en la tasa de transferencia de cadena al monómero también implica un incremento en el número de partículas inactivas, las cuales sirven como reservorios para alimentar a las partículas que se generan continuamente, ya sea por nucleación homogénea o por micelas mixtas que capturan un radical de la fase acuosa. Todos estos factores conducen a la obtención de PSD's amplias.

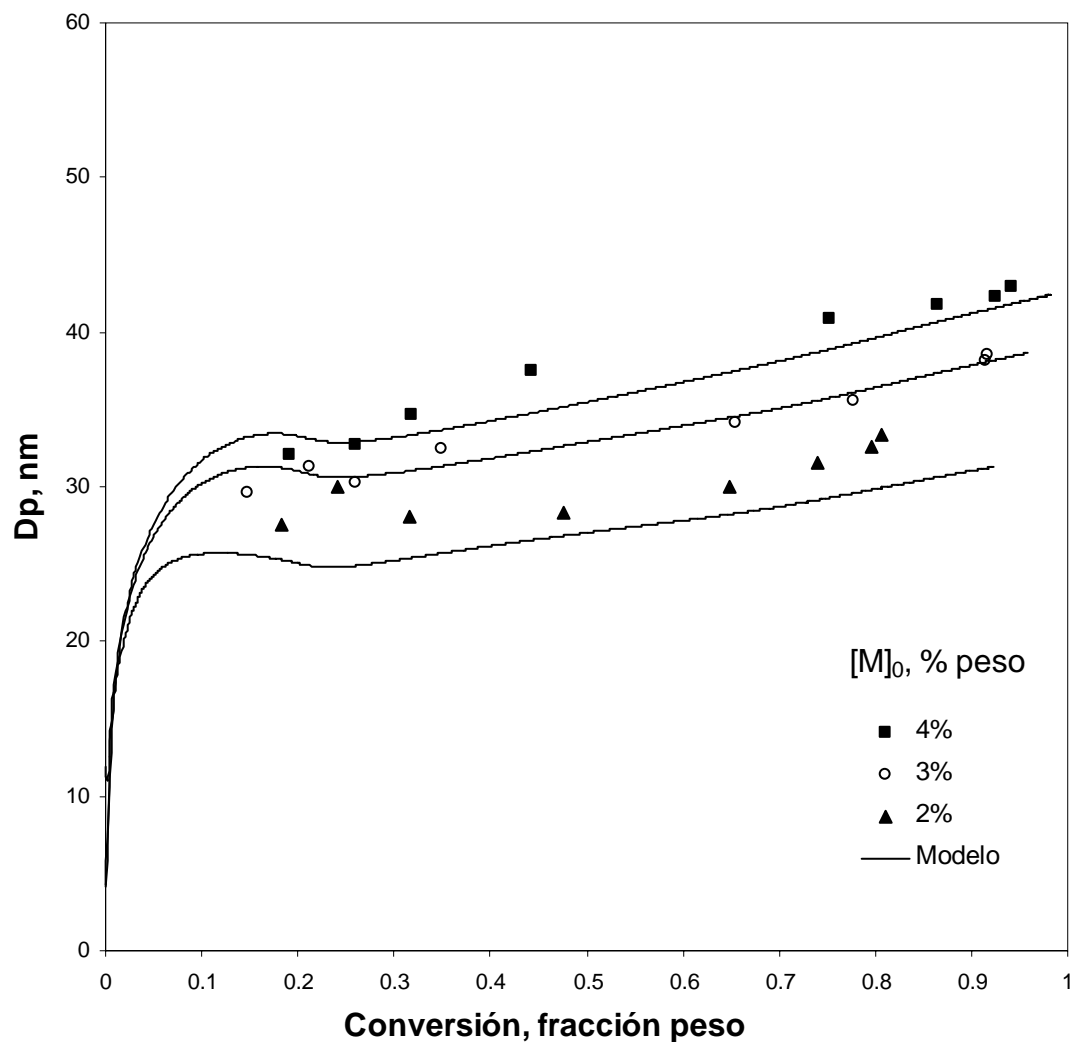


Figura 7.28 Diámetros de partícula promedio-z obtenidos en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C con diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial. Los puntos corresponden a datos experimentales obtenidos por PCS y las curvas continuas son predicciones del modelo.

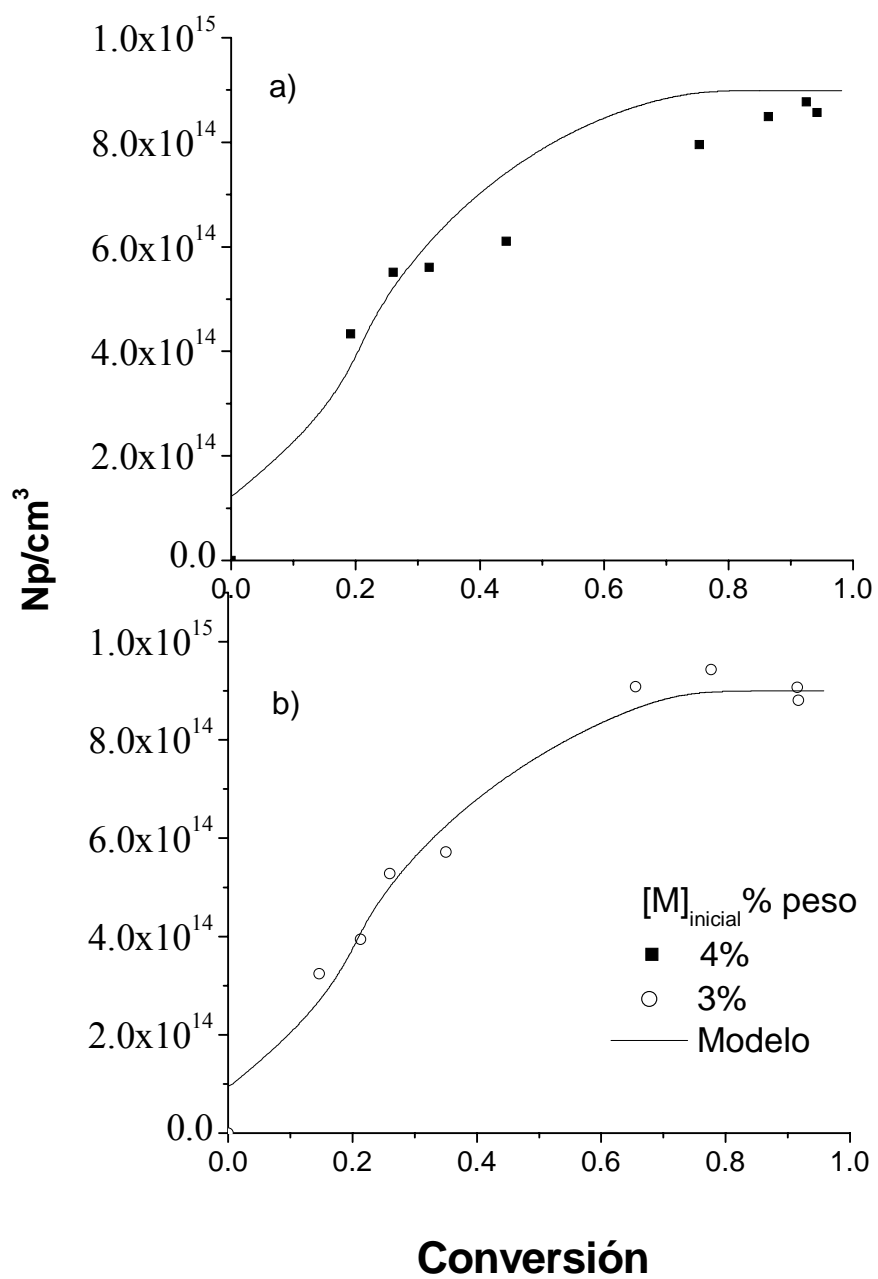


Figura 7.29 Número de partículas en función de la conversión obtenidos en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial. Los puntos corresponden a datos experimentales y las curvas continuas son predicciones del modelo.

Tabla 7.4 Características finales de los látices obtenidos en las polimerizaciones por lotes de VAc/BuA (85:15 p/p) a diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros.

[M] ₀ %	Conversión (% peso)	M _w x10 ⁻⁶ (g/mol)	PDI ^a	D _p (nm)		N _p x10 ⁻¹⁴ /cm ³ de agua	
				Exp. ^b	Sim. ^c	Exp.	Sim.
2	80.67	1.82	7.3	33.3	30.2	7.9	11.2
3	91.69	2.04	11.9	38.5	38.1	8.8	9.0
4	94.21	1.71	9.0	42.9	41.8	8.6	8.9

a) Índice de polidispersidad de pesos moleculares, b) Experimental, c) Simulación.

7.4.4 Pesos moleculares y número promedio de radicales por partículas

De los resultados de simulación, \bar{n} , definido para una cinética cero-uno como la razón del número de partículas activas entre el número total de partículas, N_1/N , se incrementa con el contenido de la mezcla de monómeros (Figura 7.30). Este comportamiento de \bar{n} es principalmente debido al incremento en el contenido de BuA, como se demuestra en la Figura 7.31. A partir del 10% de conversión, los valores de \bar{n} predichos por el modelo son menores que 0.5, lo que está en concordancia con lo que se ha reportado experimentalmente en la homopolimerización en microemulsión y en emulsión para VAc (Gómez-Cisneros y cols., 2005). En la primera etapa de la polimerización correspondiente a la nucleación y crecimiento de partículas, los radicales monoméricos generados por reacciones de transferencia de cadena al monómero dentro de las partículas de polímero (a intervalos de conversiones bajas a intermedias) son principalmente tipo BuA debido a la partición de este monómero, el cual prefiere residir en las partículas de polímero y no en la fase acuosa (Tabla 7.2); la hidrofobicidad de estos radicales tipo BuA resulta en una baja tasa de desorción de radicales.

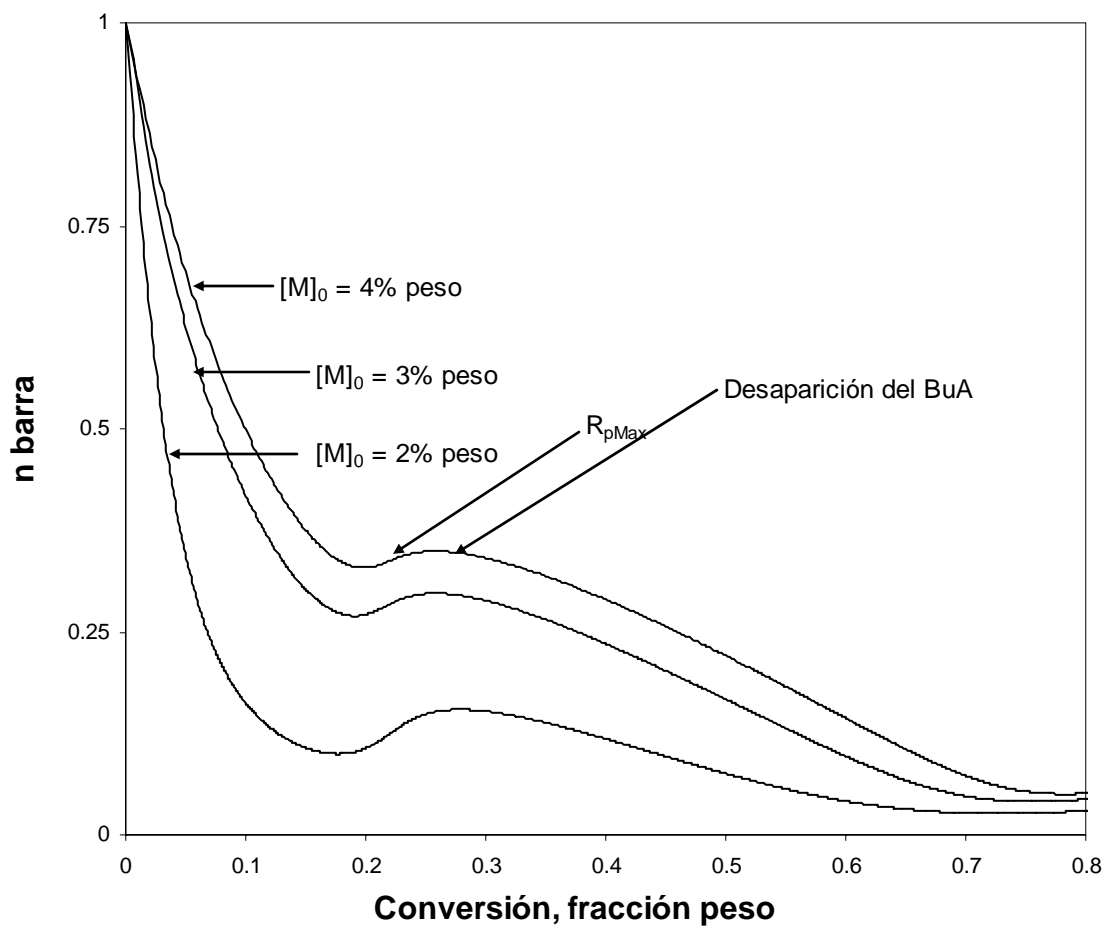


Figura 7.30 Número promedio de radicales por partícula durante la polimerización en microemulsión por lotes de VAc/BuA (85:15 w/w) a 60°C. 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros.

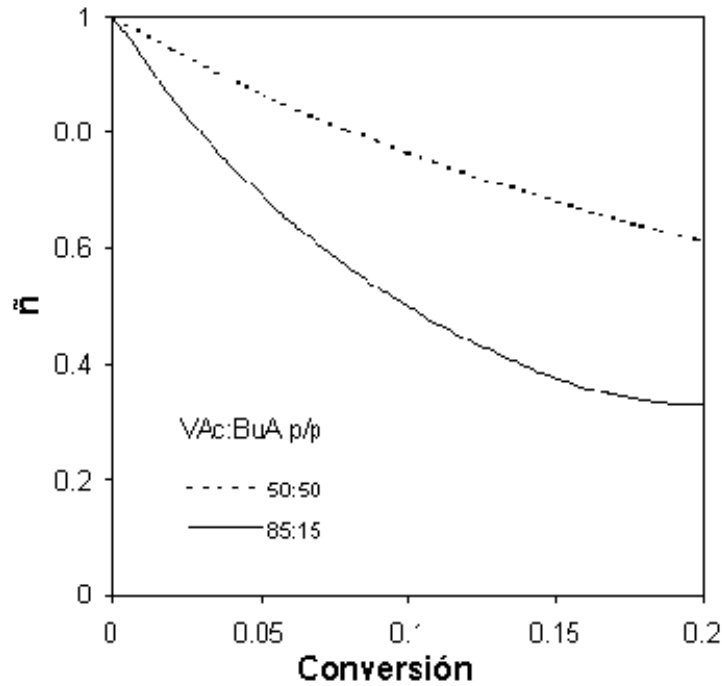


Figura 7.31 Número promedio de radicales por partícula durante la copolimerización en microemulsión de 4% en peso de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros, obtenidos mediante simulaciones.

El cálculo del número promedio de radicales por partículas a partir de datos experimentales es complicado cuando se trata de copolimerizaciones. Generalmente, la forma de determinar \bar{n} es utilizando los datos de velocidad de polimerización en la ecuación:

$$R_p = k_p [M] \bar{n} N / N_{AV} \quad (7.8)$$

En donde k_p es la constante de velocidad de homopropagación y $[M]$ es la concentración de monómero en las partículas. Es importante señalar que en la ecuación 7.8 se está despreciando la contribución de la polimerización en la fase acuosa a la velocidad de polimerización.

Cuando se trata de copolímeros, uno podría pensar en utilizar un promedio de los k_p 's de homopropagación, sin embargo, esto no es correcto. En este trabajo, se ha desarrollado una expresión para el k_p global de la siguiente manera:

La velocidad de polimerización global está dada por la suma de las velocidades de polimerización de cada monómero:

$$R_p = R_{p_A} + R_{p_B} \quad (7.9)$$

En donde los subíndices A y B se refieren a los monómeros (A = VAc, B = BuA).

De las ecuaciones 4.32 y 4.33 que expresan las velocidades de polimerización individuales y despreciando la polimerización en la fase acuosa como una simplificación:

$$R_p = \left\{ \left(\frac{1}{1+\alpha} \right) (k_{pAA} M_{Ap} + k_{pAB} M_{Bp}) + \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) (k_{pBB} M_{Bp} + k_{pBA} M_{Ap}) \right\} N_1 / N_{AV} \quad (7.10)$$

Cada término involucrado en la ecuación 7.10 ha sido previamente definido en el capítulo 4. Si la ecuación anterior es multiplicada y dividida por N_p entonces obtenemos una expresión análoga a la ecuación 7.8:

$$R_p = \frac{\left\{ \left(\frac{1}{1+\alpha} \right) (k_{pAA} M_{Ap} + k_{pAB} M_{Bp}) + \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) (k_{pBB} M_{Bp} + k_{pBA} M_{Ap}) \right\} \tilde{n} N_p}{N_{AV}} \quad (7.11)$$

O bien, si multiplicamos y dividimos por la concentración total de monómero en las partículas $[M]_p = M_{Ap} + M_{Bp}$:

$$R_p = \frac{\left\{ \left(\frac{1}{1+\alpha} \right) (k_{pAA} f_{Ap} + k_{pAB} f_{Bp}) + \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) (k_{pBB} f_{Bp} + k_{pBA} f_{Ap}) \right\} [M]_p \tilde{n} N_p}{N_{AV}} \quad (7.12)$$

En donde f_{ip} son las fracciones molares de los monómeros en el interior de las partículas, $f_{ip} = M_{ip} / (M_{Ap} + M_{Bp})$. El término encerrado entre llaves en la ecuación 7.12, es la constante global de velocidad de propagación y arroja resultados idénticos a la Kp_{global} reportado por Kong y cols. (Ecuación 7.7).

Utilizando la velocidad de polimerización experimental, el N_p experimental y las concentraciones de los monómeros en el interior de las partículas obtenidas de las ecuaciones de equilibrio termodinámico y de balance de masa, es posible hallar el \tilde{n} . Debido a las altas velocidades de polimerización iniciales, no fue posible tomar suficientes muestras a conversiones menores a 18% por lo que los valores de R_p calculados a bajas conversiones no son del todo confiables. Se ha utilizado el método propuesto por Chen y Wu (Chen y Wu, 1990) para el cálculo de \tilde{n} . Este método consiste básicamente en relacionar el número promedio de radicales por partícula con el volumen promedio de una

partícula, $v_n(t)$ y la velocidad de crecimiento volumétrico de las partículas. La expresión final para \tilde{n} que estos autores reportan es:

$$\frac{dv_n(t)}{dt} = K\tilde{n}(t) \quad (7.13)$$

En donde $v_n(t)$ es el volumen promedio número de las partículas obtenido de mediciones de la PSD a un tiempo t y está dado por:

$$v_n(t) = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} v_i n(v_i, t)}{\sum_{i=0}^{\infty} n(v_i, t)} \quad (7.14)$$

n es el número de partículas de volumen i (v_i) en la distribución de tamaños de partículas. Mientras que K está dado para copolímeros por:

$$K = \frac{k_{pBA}M_{Ap}K_A + k_{pAB}M_{Bp}K_B}{k_{pBA}M_{Ap} + k_{pAB}M_{Bp}} \quad (7.15)$$

$$K_A = \frac{(k_{pAA}M_{Ap} + k_{pAB}M_{Bp})PM_A}{\rho_{PA}N_{AV}} \quad (7.16)$$

$$K_B = \frac{(k_{pBB}M_{Bp} + k_{pBA}M_{Ap})PM_B}{\rho_{PB}N_{AV}} \quad (7.17)$$

PM_A y PM_B son los pesos moleculares de los monómeros A y B, respectivamente. Las otras variables ya han sido descritas en capítulos anteriores.

El \tilde{n} fue calculado tomando dos PSD's a diferentes tiempos para una misma reacción como:

$$\tilde{n} = \frac{\Delta v_n}{\Delta t \cdot K} \quad (7.18)$$

En la Figura 7.32 se muestran los resultados del cálculo de \tilde{n} utilizando la expresión 7.12 y mediante el método de Chen y Wu para la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C con 4% en peso de contenido de monómeros utilizando datos de PSDs obtenidos mediante dispersión de luz. El primer punto experimental ($\tilde{n} = 2.9$, $X \sim 18\%$) presentado en esta figura determinado con la ecuación 7.12 es mucho mayor que el

siguiente valor ($\bar{n} = 0.8$, $X \sim 22\%$), es decir, hay un cambio muy grande en el valor de \bar{n} en un intervalo de conversiones demasiado pequeño, posiblemente porque los valores de R_p fueron calculados como: $\Delta X/\Delta t$, y el primer punto de R_p ($X \sim 18\%$) fue calculado como la pendiente entre ese primer punto de conversión y el cero, lo que da un valor muy grande de R_p . Por otro lado, el valor de \bar{n} hallado utilizando el método de Chen y Wu también presenta un cambio muy grande entre el primer y el segundo punto posiblemente debido a que se utilizaron datos obtenidos por dispersión de luz, lo que podría estar afectando de manera significativa al valor de \bar{n} . Por todo esto, en el análisis del número promedio de radicales por partícula, el primer punto no será tomado en cuenta.

En la Figura 7.32 también se muestra una comparación con los resultados reportados por Kong y cols. para la copolimerización en emulsión de VAc:BuA 50:50 p/p. Puede verse que a bajas conversiones, cuando la polimerización es controlada por el consumo del BuA, el \bar{n} es > 0.5 . Como se mencionó antes, cuando la conversión es baja, puede existir una acumulación de radicales en las partículas y el modelo no es capaz de reproducir adecuadamente el \bar{n} ; a medida que el BuA es consumido y la polimerización comienza a ser controlada por el consumo de VAc, el \bar{n} comienza a caer muy por debajo de 0.5 y se obtiene una mejor concordancia entre los datos experimentales y los predichos por el modelo. Se observa un comportamiento similar en la evolución de \bar{n} con la conversión entre los datos reportados por Kong y cols. y los obtenidos con el modelo aquí desarrollado, los cuales a su vez son similares a las velocidades de polimerización, lo cual es resultado del mecanismo de polimerización observado (R_p controlada por el consumo de BuA al inicio, luego un periodo que es controlado por el consumo de ambos y finalmente R_p es controlada por el consumo de VAc).

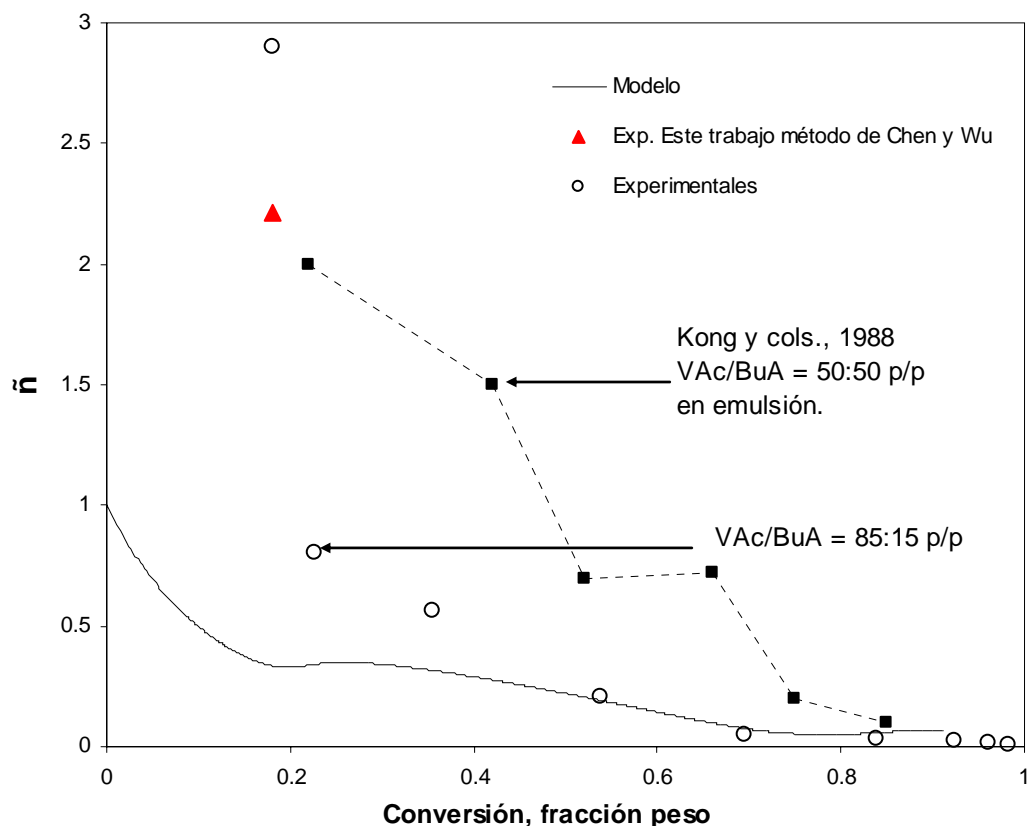


Figura 7.32 Número promedio de radicales por partícula en función de la conversión durante la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA (85:15 p/p) con 4% en peso de contenido de monómeros en la mezcla inicial y a 60°C. Los puntos unidos por la línea discontinua corresponden a los datos reportados por Kong y cols., 1988 para la copolimerización en emulsión con 33% de contenido de monómeros y una relación VAc:BuA de 50:50 p/p.

Es posible obtener valores de \bar{n} mayores a 0.5 cuando las constantes de velocidad de terminación para las diferentes especies radicalicas envueltas en el proceso de copolimerización son considerables. Capek y cols. (Capek y Orolinova, 1984) reportaron razones de k_t/k_p experimentales entre 20 y 120 para la polimerización en emulsión de BuA a 70°C, lo que resulta en un valor de k_{tBB} de 6×10^7 a 6×10^8 cm³/mol/s en contraste con el valor de 6×10^{12} para VAc (k_{tAA}). Debido a esta baja constante de velocidad de terminación Capek y Orolinova hallaron valores de \bar{n} mayores que 0.5 ($\bar{n} = 1.64$ para partículas de $D_p =$

75 nm). Delgado (Delgado, 1986) también reporta valores de \tilde{n} mayores a 0.5 en la copolimerización en miniemulsión de VAc y BuA ($\tilde{n} = 28.4$ a conversiones de 30%).

El hecho de que el modelo aquí desarrollado genere valores de $\tilde{n} > 0.5$ o de $\tilde{n} < 0.5$ podría a simple vista estar en contra de la suposición de la cinética cero-uno (Caso II de la cinética de Smith-Ewart, $\tilde{n} = 0.5$) en donde se considera que no hay desorción de radicales de las partículas y que la velocidad de captura de radicales por las partículas es mucho más baja que la velocidad de terminación. Si analizamos la forma de definir el \tilde{n} en este trabajo:

$$\tilde{n} = \frac{N_1}{N} \quad (7.19)$$

puede verse claramente que el máximo valor que \tilde{n} puede tener es uno y que la condición necesaria para que \tilde{n} tome un valor de 0.5 es que N_1 sea igual a $N/2$, lo cual dependerá de los valores que los coeficientes de desorción y de captura los cuales, como vimos en secciones anteriores, no tienen un valor constante durante la reacción.

El comportamiento de \tilde{n} , o más aún, de los eventos de terminación por transferencia de cadena al monómero también se ve reflejado en las distribuciones de pesos moleculares de los copolímeros. La Tabla 7.4 muestra que el M_w no es una función de la concentración de monómeros, aunque éste varíe con la conversión (Figura 7.12). Los índices de polidispersidad, PDI (M_w/M_n), obtenidos en este trabajo fueron mayores a los reportados para sistemas de homopolimerización en microemulsión (Gómez-Cisneros y cols., 2002; Gómez-Cisneros y cols., 2005; Sosa y cols., 2000).

Para analizar más detalladamente los pesos moleculares, se utilizó un programa comercial (Peak Fit v4.0® AISSN Software Inc.) con el que se realizaron deconvoluciones de las MWDs utilizando distribuciones Gaussianas para revelar poblaciones traslapadas, evitando poblaciones ficticias, esto es, utilizando el menor número de poblaciones posible que reprodujeran el área total de las distribuciones originales obtenidas por GPC y los resultados se muestran en la Figura 7.33.

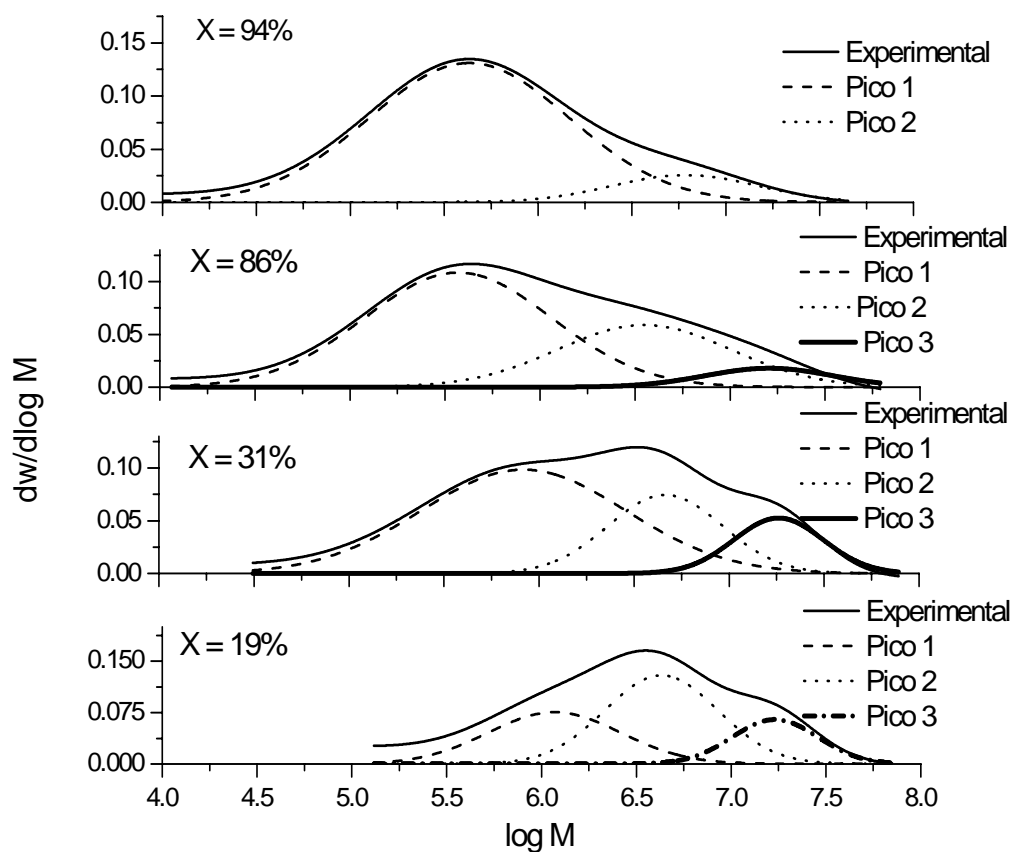


Figura 7.33 Deconvoluciones de las distribuciones de pesos moleculares a diferentes valores de conversión en la copolimerización por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de la mezcla de monómeros y 4% en peso de la mezcla de monómeros en la receta.

A bajas conversiones (19%) y hasta relativamente altas (86%) los resultados de las deconvoluciones muestran tres poblaciones de cadenas de polímero, las cuales evolucionan a dos poblaciones al final de la polimerización (94%). A medida que la concentración inicial de la mezcla de monómeros en la receta aumenta, la MWD se hace ligeramente más estrecha con la población de altos pesos moleculares menos notable (Figura 7.14), lo que da un indicio del efecto de la concentración de la mezcla de monómeros sobre la partición entre las fases presentes (Tabla 7.2) y su relación con el mecanismo de polimerización.

A bajas conversiones como ya se mencionó se forma un copolímero rico en BuA, de alto peso molecular, puesto que el BuA se termina prácticamente a una conversión de $\sim 25\%$, la curva de MWD a 19% de conversión muestra tres poblaciones, la población de bajas conversiones (PBuA) que es la de mayor peso molecular, luego una de peso molecular intermedio que se puede correlacionar con copolímeros con alto contenido de PVAc y la de menor peso molecular que es prácticamente de PVAc, a medida que avanza la reacción, como prácticamente hay solo VAc, el polímero que se forma es de bajo peso molecular (debido a la constante de transferencia alta de este monómero), la MWD se va hacia pesos moleculares menores y al tener menos proporción de las otras dos poblaciones, parece que se transforma en una distribución de dos poblaciones.

7.5 Efecto de la composición en la alimentación de monómeros y determinación de las razones de reactividad

7.5.1 Sistema acetato de vinilo y acrilato de butilo

Se realizaron copolimerizaciones de VAc y BuA en microemulsión en donde la concentración de la mezcla de surfactantes SDS:Brij-35 (3:1 p/p) fue de 4% en peso y 4% en peso de la mezcla de monómeros, las cuales fueron iniciadas con 2% en peso de KPS con respecto a la concentración de la mezcla de monómeros y variando la relación de VAc con respecto al BuA de la siguiente manera: 85:15, 50:50 y 15:85 en peso, respectivamente. La Figura 7.34 muestra las curvas de conversión contra tiempo resultantes, en donde puede verse que al incrementar el contenido de BuA en la mezcla inicial, la velocidad de polimerización también se incrementa debido a su mayor valor de razón de reactividad, además de que también se observa una buena concordancia entre los resultados experimentales y los valores predichos por el modelo.

Aunque en estos experimentos solo se determinaron los diámetros promedio de partículas de los látices a las conversiones finales, estos valores concuerdan de manera satisfactoria con lo predicho por el modelo como se muestra en la Figura 7.35. Al incrementar el contenido de BuA en la mezcla de monómeros, el D_p también se incrementa. El

comportamiento del D_p durante la reacción, es decir, el mínimo observado a altas concentraciones de VAc, se hace menos evidente al incrementar el contenido de BuA. Como se muestra en la Tabla 7.5, al incrementar el contenido de acrilato de butilo en la carga, el porcentaje total de monómero presente en la fase acuosa disminuye.

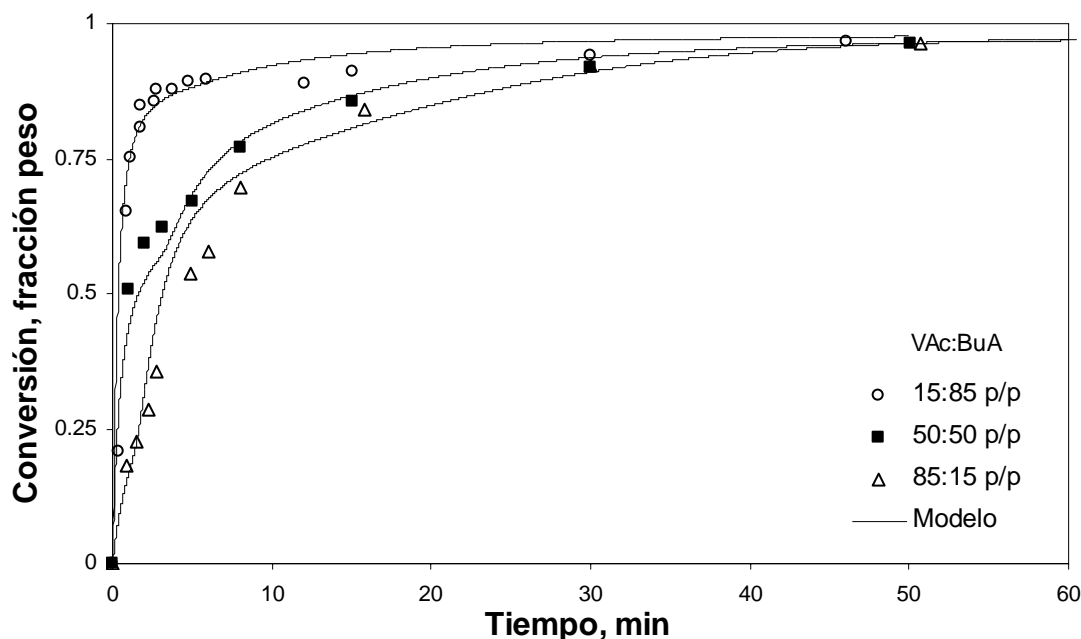


Figura 7.34 Gráfica de conversión contra tiempo de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA a 60°C , 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes, 4% en peso de la mezcla de monómeros y diferentes relaciones VAc/BuA en la carga inicial. Los símbolos corresponden a datos experimentales y las curvas continuas son predicciones del modelo.

Para esclarecer más este comportamiento, en la Figura 7.36 se muestran las concentraciones de cada monómero en la fase partículas de polímero (del número total de partículas) obtenidas mediante simulación. Los puntos de inflexión en las curvas indican el punto en el cual las micelas hinchadas con monómero no iniciadas son vaciadas casi por completo, de estas gráficas se obtuvo que para las relaciones 85/15, 50/50 y 15/85 p/p de VAc/BuA en la carga inicial, las micelas no iniciadas son vaciadas a 1.5, 2.0 y 2.6% de conversión, respectivamente y que el BuA es consumido casi por completo a 26, 58 y 89% de conversión, respectivamente, es decir, que el valor de conversión al cual las micelas no

iniciadas son vaciadas depende del contenido de monómeros (Figura 7.25) y de la composición de los monómeros utilizados en la receta.

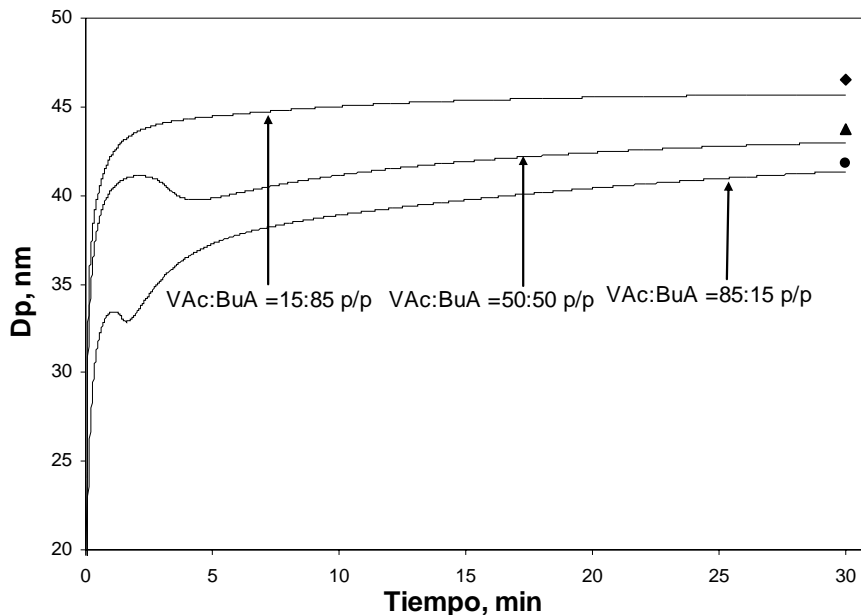


Figura 7.35 Diámetro promedio de partícula en función del tiempo de reacción en la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA a diferentes relaciones de monómeros. Las curvas continuas fueron obtenidas por simulación mientras que los puntos corresponden a valores experimentales.

Tabla 7.5 Partición de los monómeros en las microemulsiones iniciales a 60°C calculadas considerando equilibrio termodinámico a diferentes relaciones de la mezcla de monómeros VAc/BuA y 4% en peso de contenido de monómero.

VAc:BuA (p/p)	VAc (g)		BuA (g)		[M], % peso
	Fase acuosa	Fase orgánica	Fase acuosa	Fase orgánica	Fase acuosa
85:15	1.978	1.422	0.021	0.579	49.9
50:50	1.138	0.862	0.094	1.906	30.8
15:85	0.320	0.280	0.162	3.238	12.0

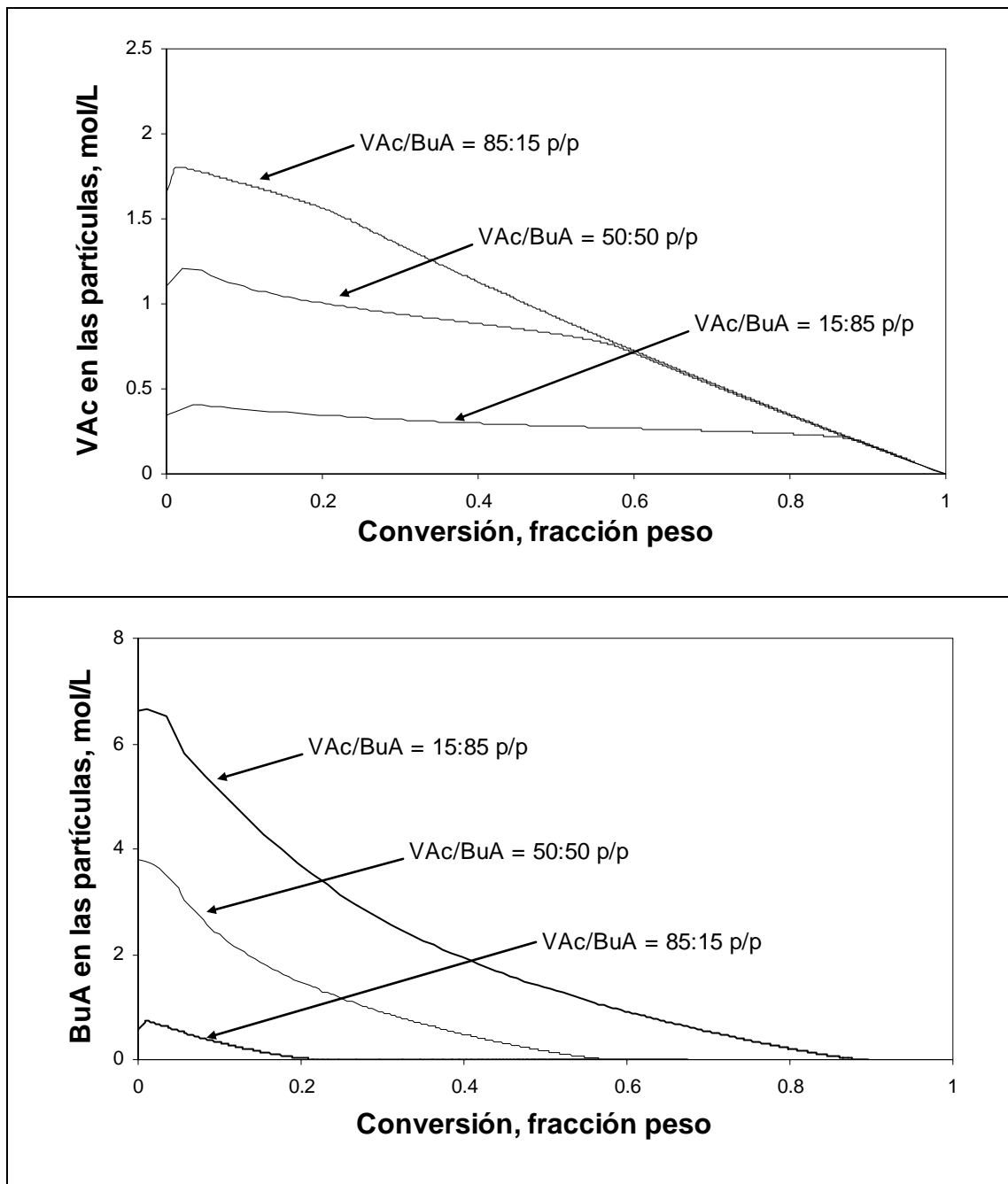


Figura 7.36 Concentración de cada monómero en las partículas de polímero en función de la conversión a diferentes relaciones de VAc:BuA en la alimentación inicial durante la copolymerización en microemulsión por lotes obtenidas mediante simulación.

Las composiciones acumuladas en el copolímero de las corridas arriba mencionadas son mostradas en la Figura 7.37. Las curvas continuas fueron calculadas con el modelo utilizando los valores de las razones de reactividad estimadas con el método descrito en el capítulo 5 las cuales resultaron ser: $r_1 = 0.028$ (VAc) y $r_2 = 6.219$ (BuA). Las composiciones heterogéneas observadas (composición variable y diferente a la de la alimentación) son típicas en la copolimerización por lotes cuando los monómeros tienen razones de reactividad muy diferentes. La composición menos heterogénea observada corresponde a la corrida en la que se utilizó una relación VAc/BuA 15:85 p/p. Conforme la reacción procede, la composición acumulada en el copolímero se aproxima a la composición inicialmente alimentada.

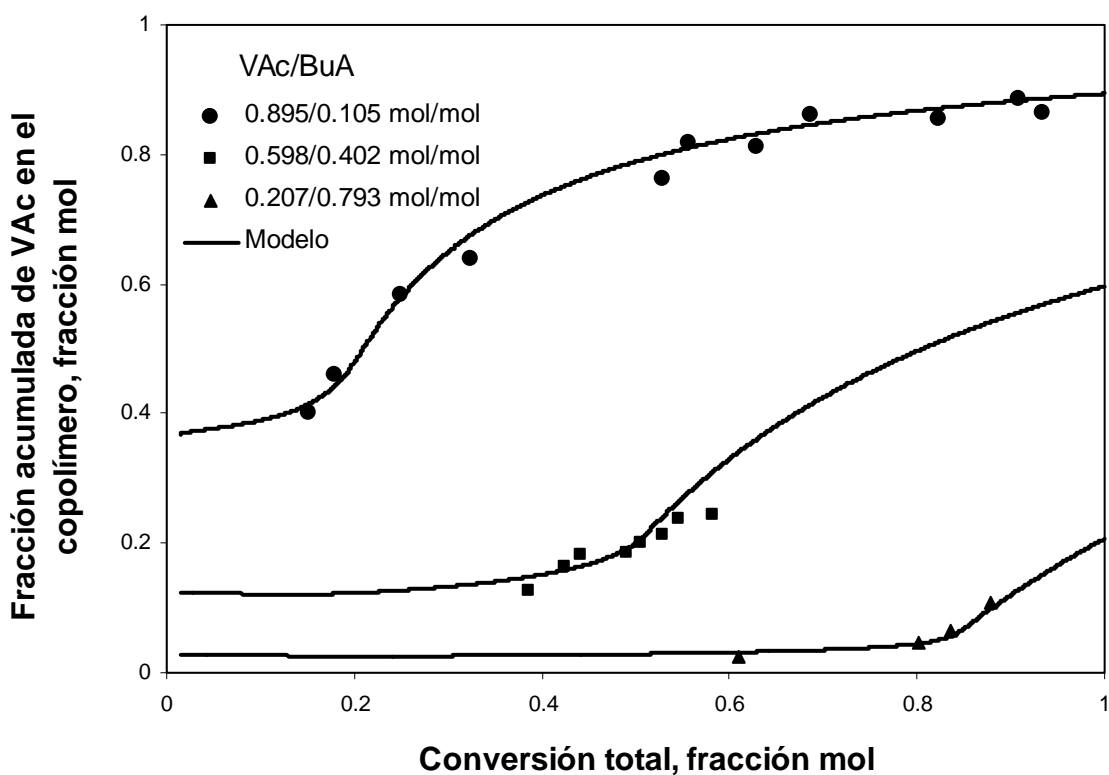


Figura 7.37 Composición acumulada de VAc en el copolímero en función de la conversión a diferentes relaciones de VAc/BuA. Los símbolos representan valores determinados experimentalmente mientras que las curvas continuas son predicciones del modelo.

Tabla 7.6 Razones de reactividad. Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales de composición acumulada en el copolímero. VAc =1, BuA=2.

	Método A*	Método B**
r_1	$0.028 \pm 3.2 \times 10^{-3}$	$0.016 \pm 1.8 \times 10^{-3}$
r_2	$6.219 \pm 3.1 \times 10^{-1}$	$15.62 \pm 5.9 \times 10^{-1}$
S**	1.18×10^{-2}	1.16×10^{-2}

* En el método A se tomó en cuenta la partición de los monómeros, en el método B no. ** Suma de cuadrados de los residuales.

Tabla 7.7. Razones de reactividad para el sistema VAc (1)/BuA (2) reportados en la literatura.

Fuente	Condiciones	r_1	r_2	r_2/r_1
Delgado, 1986	60 °C, masa.	0.037	6.35	172
Dubé y Penlidis, 1995	60 °C, masa.	0.026	5.938	228
Pichot y cols., 1981	60 °C, E*.	0.04	5.50	138
Bataille y Bourassa, 1989	60 °C, E.	0.024	10.67	445
Kong y cols., 1988	60 °C, E.	0.08	7.2	90
Este trabajo	60 °C, μ E*.	0.028	6.219	222

* E = emulsión; μ E = microemulsión.

En la Tabla 7.6 se muestran los resultados de la estimación de las razones de reactividad tomando en cuenta la partición de los monómeros entre las diferentes fases presentes (valores verdaderos, Método A) así como también, utilizando concentraciones totales de los monómeros en el reactor (valores aparentes Método B). En la Tabla 7.7 se presentan los diferentes valores de razones de reactividad reportados en la literatura para el par VAc/BuA

obtenidos mediante diferentes procesos de polimerización, en donde puede verse una variación muy amplia. Esta variabilidad puede deberse a los diferentes métodos de estimación y, en algunos casos, a que los datos fueron obtenidos mediante polimerizaciones en emulsión en donde no fue tomada en cuenta la partición de los monómeros en el cálculo de las razones de reactividad. Puesto que en el interior de las partículas sucede una polimerización en masa, es de esperarse que los valores de las razones de reactividad verdaderos sean muy parecidos a aquellos obtenidos de polimerizaciones en masa.

7.5.2 Sistema estireno y acrilato de butilo

Como se muestra en la Figura 7.38, bajo las mismas condiciones experimentales (concentración de surfactante, iniciador y temperatura), la velocidad de polimerización aumenta al incrementar el contenido de acrilato de butilo aunque no se observó una diferencia considerable hasta una conversión aproximada de 45%, a partir de la cual las curvas se separan. Se observó una conversión límite al incrementar el contenido de Sty en la receta a 80% en peso con respecto al BuA. En la Figura 7.39 se muestra la evolución en el tiempo del diámetro promedio de partícula para diferentes relaciones de Sty/BuA. Se observa que el diámetro promedio de partículas aumenta con el contenido de acrilato de butilo.

La fracción mol de Sty acumulada en el copolímero en función de la conversión es mostrada en la Figura 7.40 para dos diferentes relaciones de Sty/BuA. Puede verse que las composiciones de los copolímeros fueron heterogéneas aunque menos marcadas que en el caso del sistema VAc/BuA. Por ejemplo, para una fracción mol de Sty = 0.55 en la alimentación la composición en el copolímero a una conversión de aproximadamente 10% en peso fue de 0.67 de estireno mientras que para una fracción mol de Sty = 0.83 en la alimentación el contenido de estireno en el copolímero a una conversión de aproximadamente 10% fue de 0.87.

Al aplicar el método descrito en el capítulo 5 para la estimación de las razones de reactividad se obtuvieron valores de $r_1 = 1.01$ (Sty) y $r_2 = 0.18$ (BuA), los cuales son comparados con los reportados en la literatura en la Tabla 7.8. En donde, al igual que en el caso del sistema VAc/BuA, existe una variabilidad de valores muy amplia, sin embargo, los

valores calculados en este trabajo resultaron cercanos a los obtenidos mediante polimerización en masa.

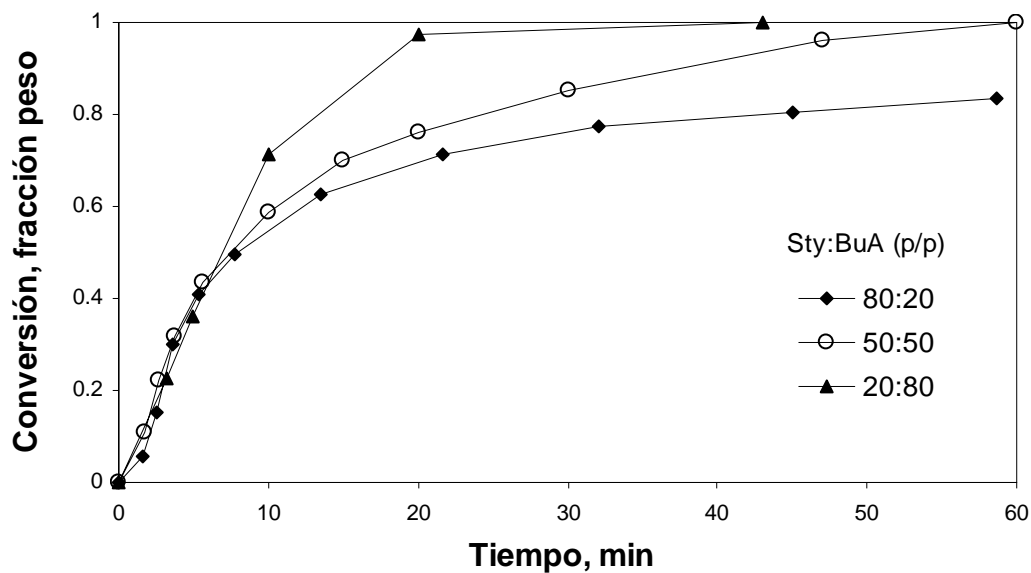


Figura 7.38 Conversión contra tiempo de la copolimerización en microemulsión por lotes de Sty y BuA a 60°C, 10% en peso de SDS, 3% en peso de la mezcla de monómeros y diferentes relaciones Sty:BuA en la carga inicial. Las curvas continuas son solamente utilizadas como guías.

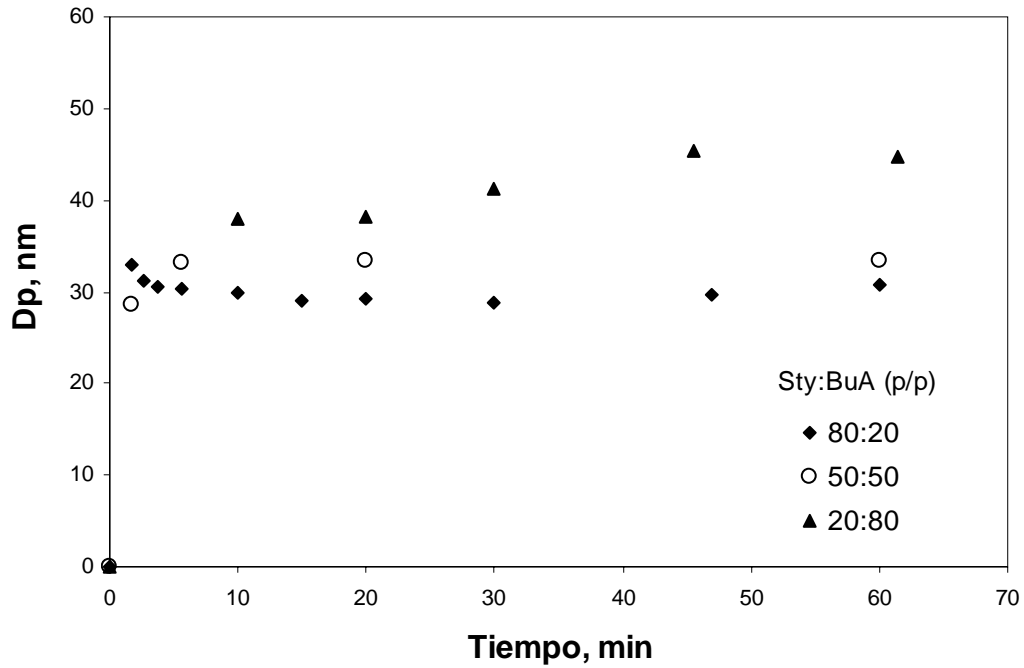


Figura 7.39 Diámetro promedio de partícula en función del tiempo de reacción en la copolimerización en microemulsión de Sty y BuA a diferentes relaciones de monómeros.

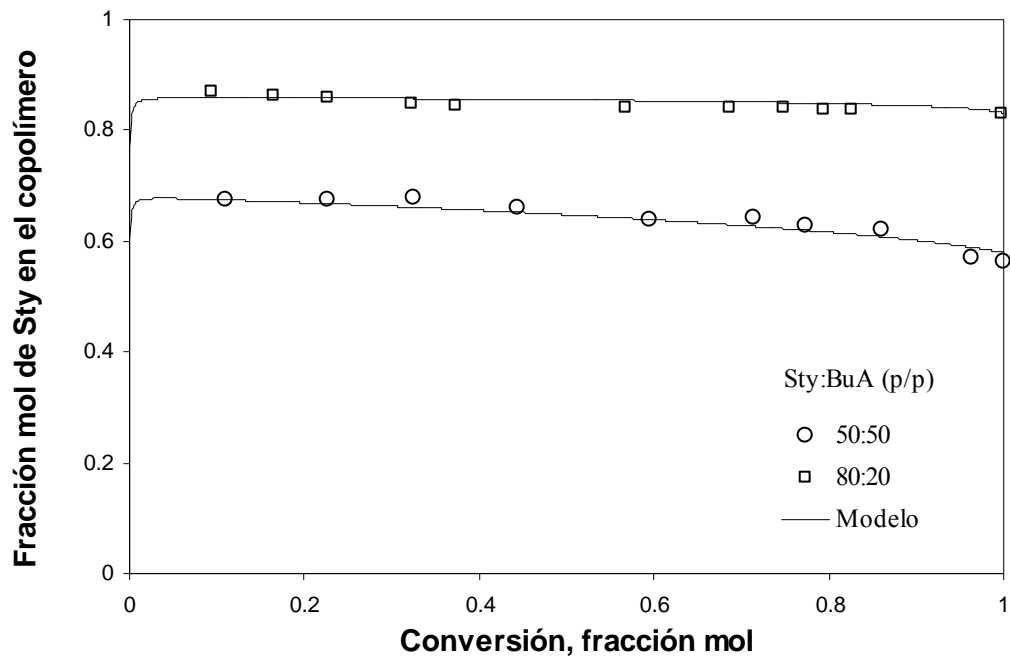


Figura 7.40 Fracción mol de Sty acumulada en el copolímero en función de la conversión a diferentes relaciones de Sty/BuA. Los símbolos representan valores determinados experimentalmente mientras que las curvas continuas son predicciones del modelo.

Tabla 7.8 Razones de reactividad del par de monómeros Sty (1)/BuA (2) reportados en la literatura.

Fuente	Proceso	r_1	r_2	r_1/r_2	Observaciones
Fernández-García y cols., 1999	Masa	0.865	0.189	4.6	Conversiones bajas, 50°C
Dubé y cols., 1990	Masa	0.956	0.183	5.2	Conversiones bajas, 50°C
X. Xu, y cols., 1998(b) ^{a)}	Masa	0.790	0.150	5.3	Conversiones bajas, 25°C
Ziaee y Nekoomanesh, 1998	Solución	0.882	0.206	4.3	Conversiones bajas, 80°C
Ziaee y Nekoomanesh, 1998	Solución	1.006	0.232	4.3	Conversiones altas, 80°C
Cruz y cols., 1985 ^{b)}	Emulsión	0.76	0.171	4.4	Conversiones bajas, 60°C
X. Xu, y cols., 1998(b) ^{a)}	Emulsión	0.660	0.120	3.3	Conversiones bajas, 25°C
X. Xu, y cols., 1998(b) ^{a)}	μemulsión	0.570	0.210	2.7	Conversiones bajas, 25°C
Este trabajo	μemulsión	1.010	0.180	5.6	Conv. de 0 a 100%, 60°C

a) Polimerización iniciada con rayos gamma; estimación de r_1 y r_2 sin tomar en cuenta la partición de los monómeros. c) Valores recalculados en esta tesis usando los datos experimentales reportados por los autores y sin tomar en cuenta la partición de los monómeros; las razones de reactividad reportados por los autores son $r_1 = 0.75$ y $r_2 = 0.20$.

7.5.3 Discusiones sobre el uso de razones de reactividad en sistemas heterogéneos

En las secciones previas que tratan sobre los copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de butilo, ha sido demostrado claramente que el proceso de polimerización en microemulsión afecta fuertemente las propiedades moleculares de los copolímeros así como también las características coloidales de los látices correspondientes. Debido a la gran diferencia en las razones de reactividad, siendo la razón de reactividad del acrilato de butilo la más alta, se encontró que los copolímeros preparados mediante un proceso por lotes exhiben una amplia heterogeneidad en su composición.

Debido a la partición de los monómeros, su concentración en los sitios principales de polimerización (las partículas de polímero) y en la alimentación difiere ampliamente, como puede verse en la Tabla 7.5. Por esto, cuando las razones de reactividad son estimadas a partir de datos obtenidos mediante polimerizaciones en medios heterogéneos (emulsión o microemulsión), los valores corresponden a razones de reactividad *aparentes*, los cuales pueden diferir ampliamente de los valores verdaderos. Otra razón por la que los valores de

las razones de reactividad difieren entre un reporte y otro aún utilizando datos obtenidos mediante polimerizaciones homogéneas (masa o solución) puede deberse a varios factores, particularmente al método de estimación (linealización de la ecuación de Lewis-Mayo) y a que los datos corresponden a conversiones bajas. Por lo tanto, un par de valores de razones de reactividad no nos asegura que pueda predecir composiciones del copolímero a altas conversiones; por ejemplo, Ziaee y Nekoomanesh (Ziaee y Nekoomanesh, 1998) demostraron que cuando las razones de reactividad del sistema Sty/BuA son calculadas usando datos obtenidos a bajas conversiones difieren cuando se utilizan datos obtenidos a altas conversiones, hallando $r_{\text{Sty}} = 0.882$, $r_{\text{BuA}} = 0.206$ a bajas conversiones y $r_{\text{Sty}} = 1.058$, $r_{\text{BuA}} = 0.239$ a altas conversiones. Lo que en un principio nos llevaría a pensar que se trata de sistemas cuyas razones de reactividad no son constantes durante toda la polimerización, sin embargo, lo más apropiado sería calcularlas usando datos obtenidos durante toda la reacción (conversiones bajas, medias y altas) como es el caso del método propuesto en este trabajo de tesis.

Algunos autores como Gan y cols. (Gan y col., 1994b) y Sanghvi y cols. (Sanghvi y cols., 2002) han calculado las razones de reactividad de monómeros con diferentes solubilidades usando datos obtenidos mediante copolimerización en microemulsión a bajas conversiones en donde se observa una partición de los monómeros entre las fases presentes, hallando que las razones de reactividad son diferentes a los valores reportados para datos obtenidos mediante polimerizaciones en medios homogéneos. Por ejemplo, Gan y cols. hallaron valores de razones de reactividad del sistema Sty/MMA de $r_{\text{Sty}} = 0.74$ y $r_{\text{MMA}} = 0.38$ mientras que los valores obtenidos mediante polimerización en masa son $r_{\text{Sty}} = 0.50$ y $r_{\text{MMA}} = 0.45$. Los valores hallados por Gan corresponden a valores aparentes porque no tomaron en cuenta la partición de los monómeros. Aunque en una publicación posterior, Klumperman y cols. (Klumperman y cols., 1996) critican los resultados hallados por Gan y cols. diciendo que la diferencia en los valores de razones de reactividad se debe al método de estimación; mientras que Gan utiliza el método de Finneman-Ross para estimar las razones de reactividad, Klumperman reinterpreta los datos de Gan utilizando un método de mínimos cuadrados no-lineales con error en la variable (EVM), el cual toma en cuenta los errores en la determinación de los datos utilizados en la estimación además del valor de la conversión a la cual fueron tomadas las muestras obteniendo $r_{\text{Sty}} = 0.55$ y $r_{\text{MMA}} = 0.42$; lo

que lleva a Klumperman y cols. a decir que en realidad las razones de reactividad obtenidas mediante microemulsión no son muy diferentes a los determinados mediante polimerización homogénea. En realidad, ambos conjuntos de reactividades (los determinados por Gan y Klumperman) corresponden a valores aparentes, porque ninguno toma en cuenta la partición de los monómeros, aunque los valores reportados por Klumperman son los valores *aparentes* correctos.

Por otro lado, Sanghvi y cols. reportan valores aparentes de razones de reactividad del par estireno/metacrilato de 2-hidroxietilo (2-HEMA) de: $r_{Sty} = 3.79$; $r_{2-HEMA} = 0.17$ y valores verdaderos (recalculados tomando en cuenta la partición de monómeros) de: $r_{Sty} = 0.57$; $r_{2-HEMA} = 23.24$. Comparando estos valores con los reportados para polimerizaciones en masa, los cuales son $r_{Sty} = 0.27$ y $r_{2-HEMA} = 0.49$, se observa una diferencia muy amplia tanto entre los valores aparentes como los verdaderos. Por esto, los autores concluyen que las razones de reactividad se ven afectadas por el medio de polimerización, aún y tomando en cuenta la partición de los monómeros. En principio, las razones de reactividad verdaderas deberían ser las mismas independientemente del método de polimerización utilizado para estimarlas. Estos autores utilizan coeficientes de partición (K_{Sty} y K_{2-HEMA}) y los “valores aparentes” de reactividad junto con las razones de reactividad obtenidas de polimerizaciones en masa para hallar la fracción mol de los monómeros en el sitio principal de polimerización (las partículas de polímero):

$$r_{Sty} = r'_{Sty} K_{Sty} \text{ y } r_{2-HEMA} = r'_{2-HEMA} / K_{2-HEMA} \quad (7.20)$$

y

$$\frac{f'_{Sty}}{f'_{2-HEMA}} = K_{S-2HEMA} \frac{f_{Sty}}{f_{2-HEMA}} \quad (7.21)$$

en donde r'_{Sty} y r'_{2-HEMA} son los razones de reactividad obtenidas mediante polimerización en masa, f_{Sty} / f_{2-HEMA} es la relación molar de estireno a 2-HEMA en la alimentación, y $K_{S-2HEMA}$ y f'_{Sty} / f'_{2-HEMA} son el coeficiente de distribución y la relación molar de estireno a 2-HEMA en el sitio de polimerización. Asumiendo además, que no existe estireno presente en la fase acuosa. Con la fracción mol “*real*” en el sitio principal de la polimerización, estos

autores recalcularon las razones de reactividad, obteniendo según ellos los valores reales de las razones de reactividad.

Entonces, el uso de coeficientes de partición erróneos puede llevar a la obtención de valores erróneos de razones de reactividad. Lo recomendable cuando se utilizan datos obtenidos mediante polimerización heterogénea es tomar en cuenta la partición de los monómeros entre las fases presentes, utilizar datos a diferentes valores de conversión (bajas, intermedia y altas), utilizar un método adecuado de estimación (estimación no-lineal para la minimización del error) y, además, calcular de manera apropiada la partición de los monómeros, por ejemplo, el procedimiento empleado en este trabajo, mediante balances de masa y de equilibrio termodinámico.

Además de los efectos de la partición de los monómeros sobre las razones de reactividad que se han venido discutiendo, la temperatura también podría tener un efecto sobre los valores de las razones de reactividad. Si analizamos la definición de las razones de reactividad:

$$r_i = \frac{k_{pii}}{k_{pij}} \quad (7.22)$$

En donde i y j se refieren al par de monómeros con $j \neq i$. De la ecuación de Arrhenius:

$$k_{pii} = A_{ii} \exp(-E_{ii} / RT) \quad (7.23)$$

$$k_{pij} = A_{ij} \exp(-E_{ij} / RT) \quad (7.24)$$

En donde A_{ii} y A_{ij} son los factores de colisión o “pre-exponenciales”, E_{ii} y E_{ij} son las energías de activación. Sustituyendo las expresiones 7.23 y 7.24 en la 7.22 se obtiene:

$$r_i = \frac{A_{ii}}{A_{ij}} \exp\left[\frac{E_{ij} - E_{ii}}{RT}\right] = \frac{A_{ii}}{A_{ij}} \exp\left[\frac{\Delta E}{RT}\right] \quad (7.25)$$

En donde $\Delta E = E_{ij} - E_{ii}$.

Puede verse en esta última ecuación que si el valor de ΔE es negativo ($E_{ii} > E_{ij}$) un incremento en la temperatura incrementará el valor de la razón de reactividad y por el contrario, si ΔE es positivo, un incremento en la temperatura disminuirá el valor de la razón

de reactividad. En ambos casos, la intensidad del efecto de la temperatura dependerá del valor absoluto de ΔE . Lo que justificaría en parte la variación en los valores de las razones de reactividad reportados en la literatura para un mismo proceso de polimerización como se muestra en la Tabla 7.8.

7.6 Reacciones de copolimerización en semicontinuo: Resultados y discusiones

En la obtención de látices de polímero a nivel industrial, pueden distinguirse dos casos límite: polimerización por lotes, en el cual todos los ingredientes del lote son puestos en el reactor antes de comenzar la polimerización (Secciones 7.2 a 7.5) y la polimerización en semicontinuo. En muchos casos, como en el de la elaboración de pinturas, la operación en semicontinuo puede ser utilizada para alargar el periodo de nucleación y disminuir la velocidad de crecimiento de las partículas controlando la velocidad de adición de los reactivos al reactor (Urquiola y cols., 1991). La alimentación en semicontinuo puede ser de monómero puro, M_{feed} , (en donde el agua, surfactantes, iniciadores y parte del monómero son cargados al reactor para comenzar la polimerización y el monómero restante es alimentado al reactor a una velocidad de flujo constante) o de monómero emulsificado, ME_{feed} , (en donde una parte del lote es puesto en el reactor y el resto es alimentado generalmente en forma de emulsión de monómero, es decir, monómero, surfactante e iniciador).

En este trabajo se han estudiado los efectos que tienen la velocidad de alimentación de monómeros en un proceso semicontinuo sembrado y sin sembrar, la concentración de surfactante así como la distribución de monómero (relación de semilla a monómero dosificado) sobre la cinética de la copolimerización en microemulsión de los monómeros VAc y BuA, los cuales fueron alimentados mezclados en relación 85:15 p/p (M_{feed}) así como también sobre las características de los látices y de los copolímeros obtenidos: el diámetro promedio de partícula, distribuciones de tamaños de partículas, pesos moleculares, distribuciones de pesos moleculares y la composición del copolímero.

A continuación se presentan los resultados obtenidos bajo las diferentes condiciones de polimerización estudiadas así como las discusiones con respecto a las velocidades de reacción, mecanismos de formación de partículas y sus distribuciones y sobre los pesos moleculares y composiciones de los copolímeros resultantes.

7.6.1 Efecto de la velocidad de alimentación en semicontinuo en la copolimerización sembrada

El efecto de la velocidad de alimentación de monómeros sobre la cinética de la copolimerización en microemulsión sembrada en régimen semicontinuo de los monómeros VAc y BuA ha sido estudiado utilizando 3% en peso de la mezcla de monómeros, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y 93% en peso de agua en la carga inicial. Todas las corridas fueron realizadas con un pre-periodo de tiempo, t_{pp} , de 4.5 minutos, que como se definió en el capítulo 4, es el intervalo de tiempo entre el inicio de la polimerización por lotes y el comienzo de la adición en semicontinuo de los monómeros. En la Figura 7.41 se muestran las conversiones instantánea y global en función del tiempo relativo, θ , para diferentes velocidades de alimentación de los monómeros.

El tiempo relativo fue definido en este trabajo como:

$$\theta = \frac{t - t_{pp}}{t_{feed} - t_{pp}} \quad (7.26)$$

en donde t es el tiempo al que fue tomada la muestra, t_{pp} es el tiempo del pre-periodo y t_{feed} es el tiempo total que dura la alimentación de monómero al reactor.

Puede verse en la Figura 7.41 que al disminuir la velocidad de alimentación, la conversión instantánea se incrementa y tiende a un valor aproximadamente constante a un menor tiempo de polimerización. Al final de la adición las curvas de conversión instantánea y global convergen.

En este trabajo, la velocidad de alimentación fue representada por R_a y está dada en g/min.

La conversión instantánea, x_i , definida como la cantidad de polímero formado al tiempo t dividida entre la cantidad de monómero alimentado al tiempo t , puede determinarse a partir del peso de polímero seco en la muestra y balances de masa simples (gravimetría). Para un proceso en régimen semicontinuo con M_{feed} , el monómero alimentado al reactor al tiempo t está dado por:

$$M = M_0 + (t - t_{pp})R_a \quad (7.27)$$

en donde M_0 es la cantidad en gramos de monómeros inicialmente cargados al reactor.

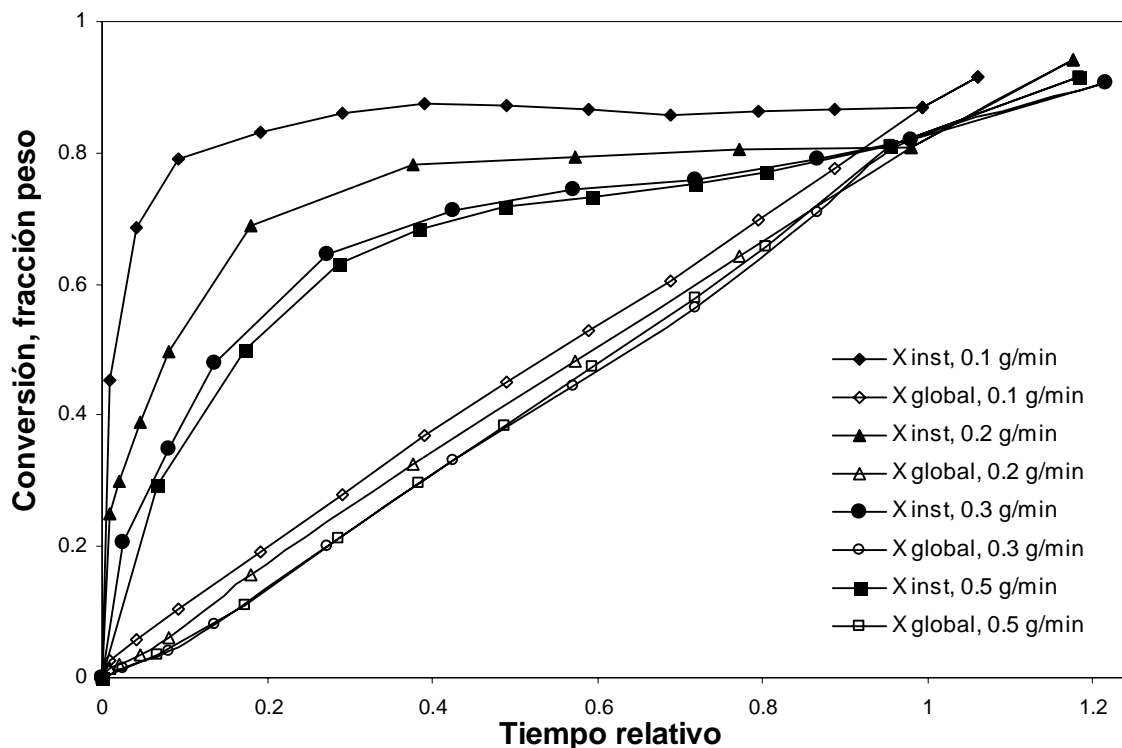


Figura 7.41 Evolución de la conversión global (símbolos vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) con respecto al tiempo relativo para diferentes velocidades de alimentación en la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo, utilizando en la mezcla inicial 3% en peso de la mezcla de monómeros y 4% en peso de la mezcla de surfactantes.

El procedimiento para el cálculo de la conversión instantánea es similar al detallado en la sección de metodología del capítulo 6.

Como se definió en la parte experimental, la conversión global está dada por la cantidad de copolímero formado al tiempo t dividido entre la cantidad total de monómero a agregar en la receta:

$$X_{glob} = \frac{\text{polímero formado}}{M_{tot}} \quad (7.28)$$

en donde X_{glob} es la conversión global y M_{tot} es la cantidad total de monómero a adicionar en la receta.

El polímero formado al tiempo t está dado por la cantidad de monómero agregado al reactor al tiempo t multiplicado por el valor de conversión instantánea al tiempo t , por lo que X_{glob} puede representarse como:

$$X_{glob} = \frac{[M_0 + (t - t_{pp})R_a]x_i}{M_{tot}} \quad (7.29)$$

En la Figura 7.42 se muestran la cantidad de copolímero formado, monómero alimentado y monómero acumulado en el reactor en función del tiempo de reacción. Las dos líneas que muestran el copolímero formado y el monómero alimentado divergen una de otra, indicando que el monómero se acumula en el reactor.

Se observa que la cantidad de monómero acumulado en el reactor se incrementa con la velocidad de alimentación. Al inicio de la adición, la cantidad de monómero acumulado en el reactor comienza a disminuir hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual comienza a incrementarse, mientras más baja es la velocidad de alimentación, más corto es el tiempo en el que se alcanza este valor mínimo en la concentración de monómero acumulado en el reactor (Inserto en la Figura 7.42). Este comportamiento en la concentración de monómero acumulado es similar al reportado por Sajjadi y Brooks (Sajjadi y Brooks, 2000a) para la homopolimerización en emulsión de BuA en semicontinuo.

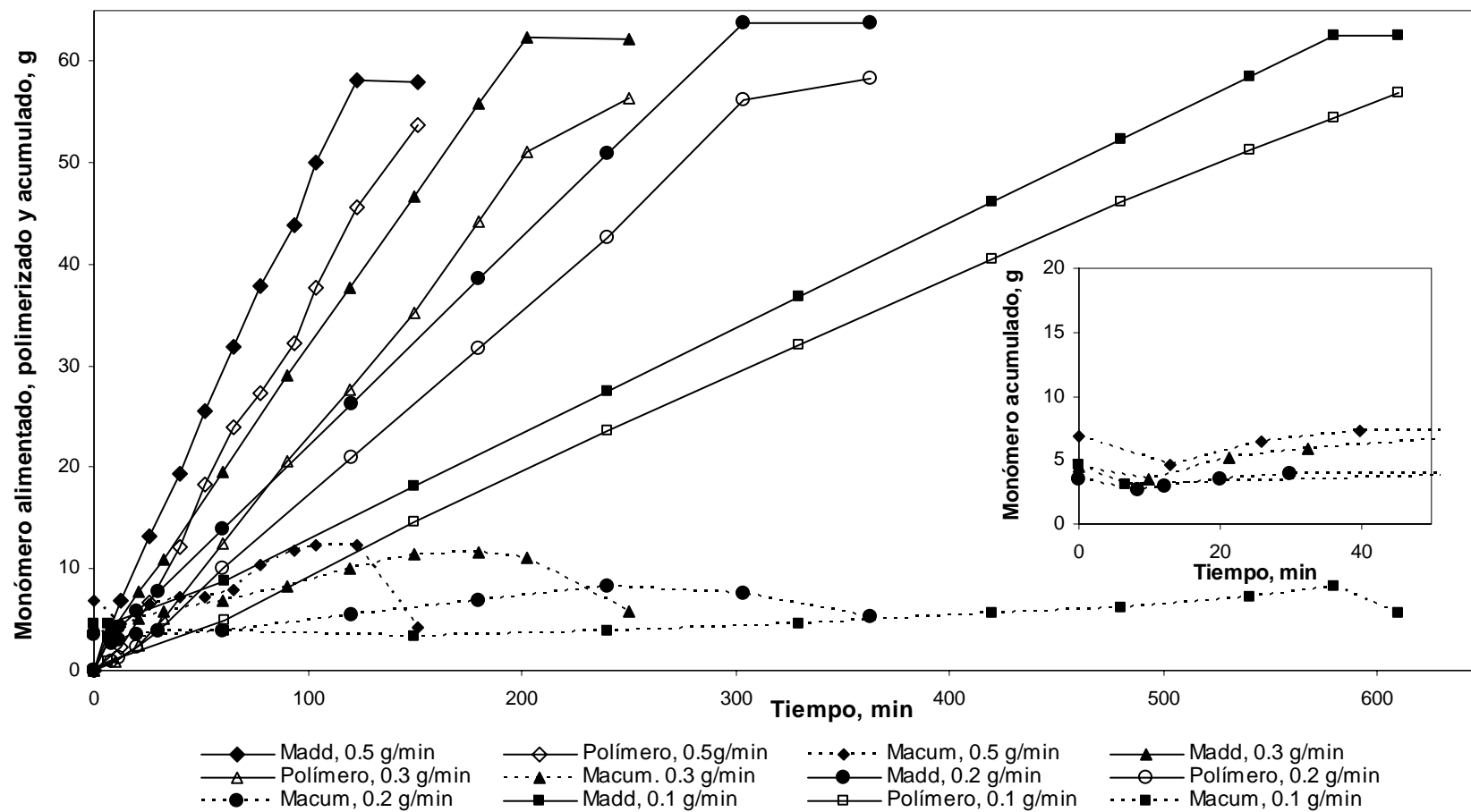


Figura 7.42 Copolímero formado (símbolos vacíos), monómero alimentado (símbolos llenos) y monómero acumulado (símbolos llenos y líneas discontinuas) en la copolimerización en semicontinuo de VAc y BuA en microemulsión a diferentes velocidades de alimentación de monómeros con 3% de monómero y 4% en peso de surfactantes en la carga inicial.

Si derivamos la ecuación 7.29 con respecto al tiempo es posible hallar una expresión para la velocidad de polimerización global, R_{pg} :

$$R_{pg} = M_{tot} \frac{dX_{glob}}{dt} = \frac{d}{dt} \left([M_0 + (t - t_{pp})R_a] x_i \right) = [M_0 + (t - t_{pp})R_a] \frac{dx_i}{dt} + R_a x_i \quad (7.30)$$

En donde la derivada de la conversión instantánea con respecto al tiempo puede determinarse ya sea como $\Delta x_i / \Delta t$ o haciendo un ajuste matemático de la conversión instantánea en función del tiempo y obtener su derivada analítica; el segundo procedimiento fue utilizado en este trabajo. En la Figura 7.43 se muestran las gráficas de velocidad de polimerización global en función del tiempo relativo obtenidas en las polimerizaciones en microemulsión a diferentes velocidades de alimentación de monómero. Puede verse que la velocidad de polimerización global se incrementa con la velocidad de alimentación y muestra un periodo de velocidad de polimerización aproximadamente constante. Al disminuir la velocidad de alimentación, el tiempo requerido para alcanzar la velocidad de polimerización aproximadamente constante se hace más corto.

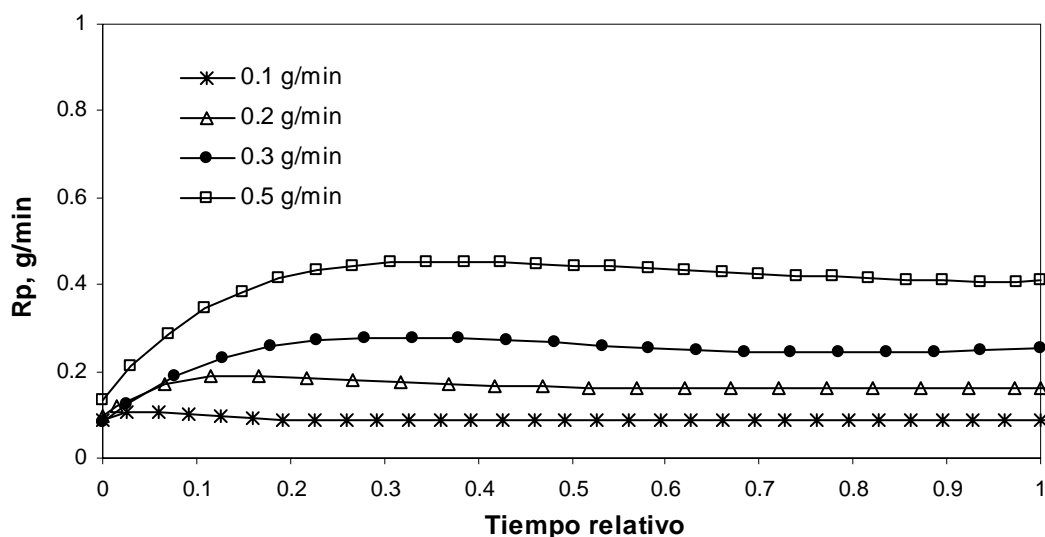


Figura 7.43 Velocidades de polimerización globales obtenidas en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros usando 4% en peso de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial.

En la Figura 7.44a se muestra la variación del diámetro promedio de partícula, D_p , en función del tiempo de reacción para las diferentes velocidades de alimentación utilizadas. Con el objetivo de aclarar y comparar tendencias entre las diferentes velocidades de alimentación, se ha graficado el D_p en función del tiempo relativo para la velocidad de alimentación más baja y la más alta, como se muestra en la Figura 7.44b. Puede verse en estas figuras que el D_p aumenta con la velocidad de alimentación. Al comparar los tamaños de partículas en función del tiempo relativo para la velocidad de alimentación más alta y la más baja, se observa que la diferencia en el D_p no es muy marcada aunque se puede notar la tendencia a un incremento en el D_p con la velocidad de alimentación como resultado de un incremento en la velocidad de crecimiento volumétrico de las partículas, lo que implica que menos partículas son formadas como se demostrará más adelante.

En la Figura 7.45 se muestra el N_p en función del tiempo relativo, razón de monómero a surfactante y contenido de sólidos (el contenido de sólidos es definido aquí como el porcentaje en peso de polímero presente en la mezcla total de reacción). El comportamiento del N_p es similar en todos los casos, el N_p crece continuamente a medida que la polimerización procede hasta el final de la alimentación ($\theta = 1$) excepto para la velocidad de alimentación más baja en la que el número de partículas permanece prácticamente constante a partir de que se alcanza un contenido de sólidos de aproximadamente 15% en peso. Al final del periodo de alimentación se observa un incremento muy marcado en el D_p y una disminución en el N_p , lo que podría implicar que ocurre coagulación de partículas. Puede verse también en esta gráfica un incremento en el N_p al disminuir la velocidad de alimentación como resultado de alargar el periodo de nucleación y de las condiciones de avidéz de monómero.

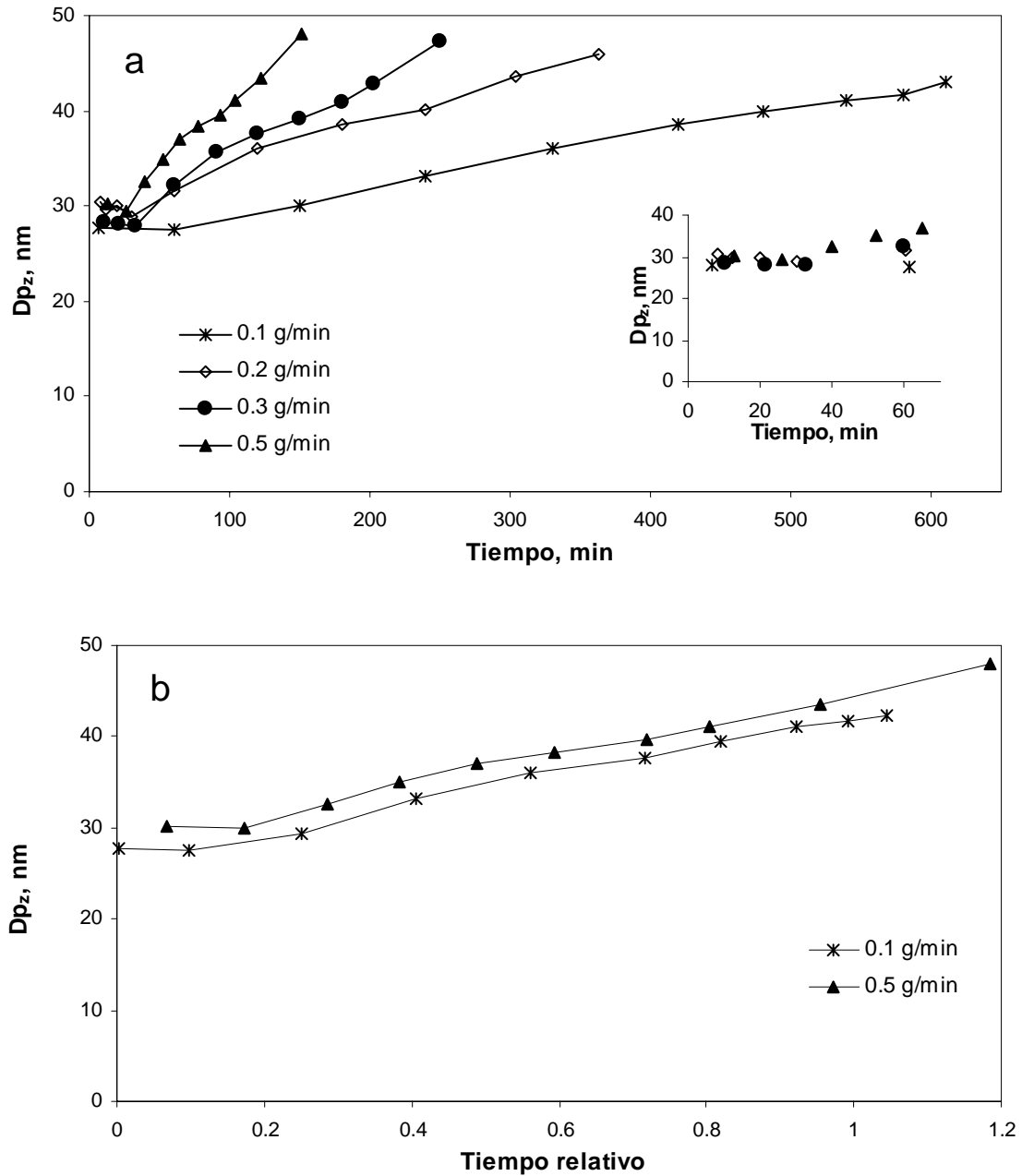


Figura 7.44 Diámetro promedio de partículas en función del tiempo de reacción (a) y del tiempo relativo (b) a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión usando 4% de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial.

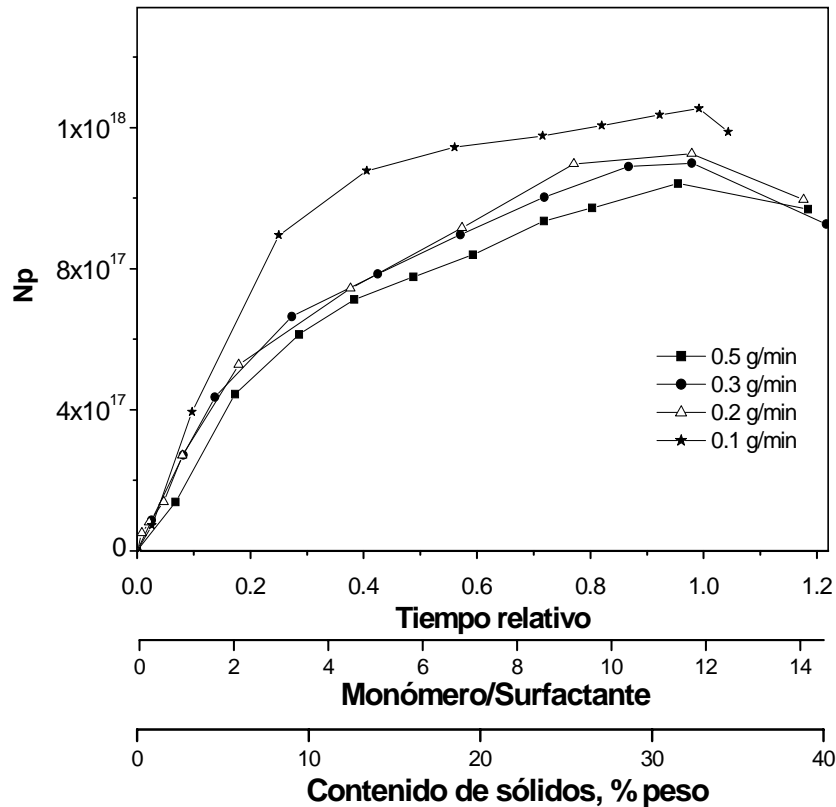


Figura 7.45 Número de partículas en función del tiempo relativo, razón de monómero a surfactante y contenido de sólidos a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros en la polimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C usando 4% de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial.

Es bien sabido que la técnica de dispersión de luz utilizada para determinar el D_p y sus distribuciones no es muy sensible para medir partículas muy pequeñas y además las medidas pueden ser imprecisas para partículas polidispersas. Un análisis de la superficie cubierta por el surfactante en las partículas de polímero puede ayudar a elucidar el mecanismo de nucleación de partículas. El cálculo de la superficie cubierta por el surfactante fue realizado de la siguiente manera (Sajjadi y Brooks, 1999a).

$$SC = 100 \times N_{Av} S_p a_s / \pi D_p^2 N_p \quad (7.31)$$

en donde SC es el porcentaje de área cubierta por el surfactante, N_{AV} es el número de Avogadro, S_p es la cantidad total de surfactante presente en el reactor, a_s es el área ocupada por molécula de surfactante, Dp_s es el diámetro promedio de las partículas hinchadas con monómeros y N_p es el número de partículas. El área ocupada por molécula de surfactante fue estimada ponderándola con respecto a la composición de los monómeros y al surfactante como se muestra en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9 Características promedio de los surfactantes utilizados en las polimerizaciones.

	SDS	Brij-35^{a)}
a_{siPVAc} , nm ²	0.80	1.08
a_{siPBuA} , nm ²	0.54	1.08
$a_{siPVAc/BuA}$, nm ²	0.772	1.08
Fracción mol utilizada ^{b)}	0.926	0.074

a) El peso molecular promedio del Brij-35 está reportado en el capítulo de metodología; b) mol SDS/(mol SDS+ mol Brij-35).

Los valores de a_s *SDS-PVAc* y a_s *SDS-PBuA* reportados en la Tabla 7.9 fueron tomados de la literatura (Sajjadi y Jahanzad, 2006) mientras que los valores de a_s *Brij35-PVAc* y de a_s *Brij35-PBuA* no se encuentran reportados en la literatura, pero basándonos en el número de unidades de óxido de etileno y en los valores que han sido reportados para algunos surfactantes no iónicos (polióxidos de etileno), los cuales varían en el intervalo de 0.58 nm² para surfactantes de polióxidos de etileno de peso molecular de 660 g/mol a 1.26 nm² para surfactantes de polióxidos de etileno de peso molecular de 2420 g/mol, hemos tomado el valor de 1.08 nm² para el Brij-35 adsorbido sobre PVAc y hemos tomado el mismo valor para Brij-35 adsorbido sobre PBuA (Sarac y cols., 2002).

Puesto que a_s depende del tipo de polímero sobre el cual se adsorbe el surfactante, se utilizó la siguiente regla de mezclado:

$$a_{siPVAc/BuA} = f_{0VAc} * a_{siPVAc} + (1 - f_{0VAc}) a_{siPBuA} \quad (7.32)$$

en donde $a_{siPVAc/BuA}$ es el área promedio ocupada por molécula de surfactante i sobre el copolímero VAc/BuA; f_{0VAc} es la fracción mol de VAc en la alimentación; a_{siPVAc} y a_{siPBuA} son las áreas ocupadas por molécula de surfactante i sobre los homopolímeros de VAc y BuA, respectivamente. El valor de a_s utilizado finalmente en el cálculo del área ocupada por el surfactante fue ponderado de la siguiente manera:

$$a_s = a_{sSDSPVAc/BuA} * f_{SDS} + a_{sBrij35PVAc/BuA} * f_{Brij35} \quad (7.33)$$

en donde $a_{sSDSPVAc/BuA}$ y $a_{sBrij35PVAc/BuA}$ corresponden al área promedio ocupada por molécula de SDS y Brij 35 sobre el copolímero VAc/BuA, respectivamente; f_{SDS} y f_{Brij35} son las fracciones mol de SDS y Brij 35 en la mezcla de surfactantes utilizada. Para una relación de SDS:Brij 35 = 3:1 p/p y una relación de VAc:BuA = 85:15 p/p, el valor obtenido de a_s mediante este procedimiento fue de 0.795 nm².

Para el cálculo del diámetro promedio de partícula hinchado se utilizaron las ecuaciones de equilibrio termodinámico descritas en el capítulo 4 (ecuaciones 4.43 a 4.50) para determinar las concentraciones de monómeros en las partículas. Con las conversiones individuales (obtenidas utilizando los datos de conversión instantánea obtenida de gravimetría y de composición acumulada en el copolímero) junto con la cantidad de monómero acumulado en el reactor y la cantidad de polímero formado, fue posible calcular los volúmenes de VAc y BuA sin reaccionar en el reactor y el volumen de polímero en el reactor. Estos datos de entrada son necesarios para el cálculo de la partición de monómeros entre las fases así como los volúmenes de las fases, en particular el volumen de la fase polímero (polímero y monómeros en las partículas).

En la Figura 7.46 se muestra una gráfica de la relación de área de surfactante disponible para cubrir las partículas sobre el área total de las partículas hinchadas con monómero, SC . Un valor de SC mayor a 100% implica que las partículas están completamente cubiertas por las moléculas de surfactante y que existe un exceso de micelas en la mezcla de reacción. En esta misma figura puede verse que la razón de superficie cubierta no cae a un valor por debajo del 100% de superficie cubierta sino hasta conversiones globales moderadamente altas (mayores al 50%).

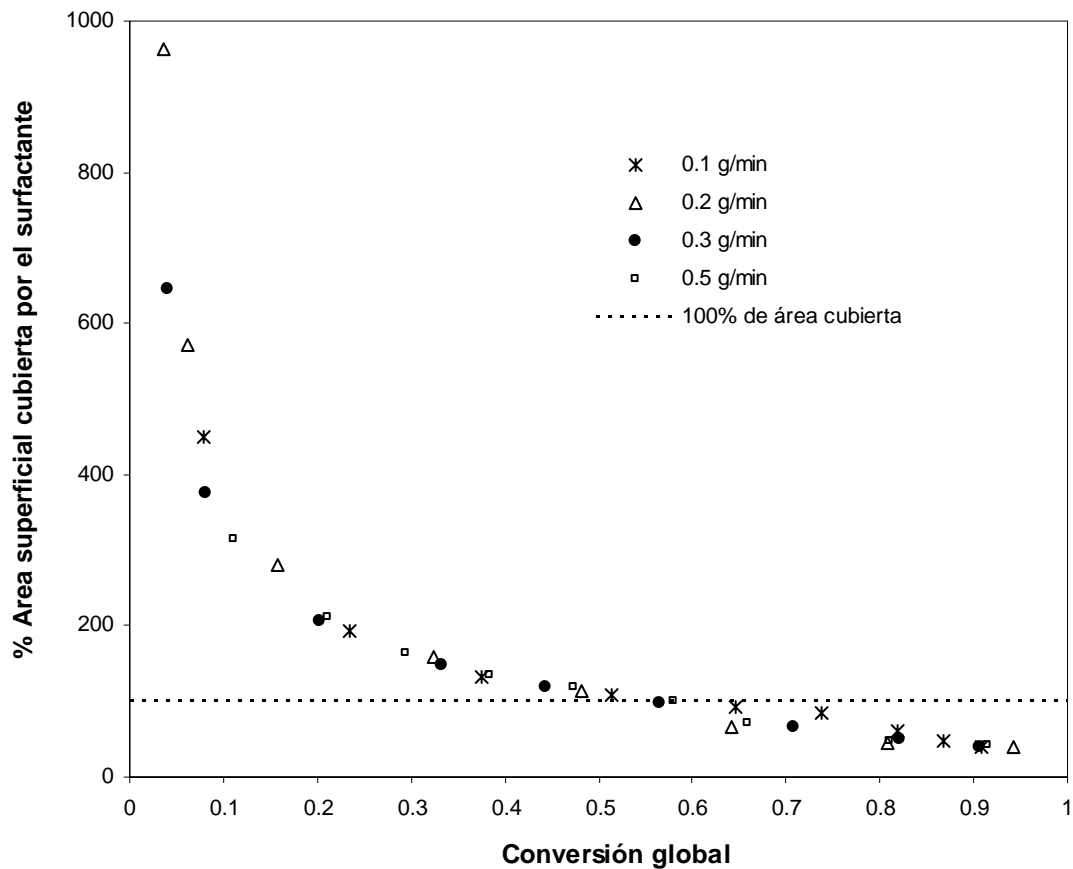


Figura 7.46 Fracción de superficie cubierta por el surfactante contra conversión global en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación.

En la Figura 7.47 se muestran las PSDs en función de la conversión en donde se observa que al aumentar la conversión las distribuciones se amplían y se desplazan hacia tamaños de partículas mayores independientemente de la velocidad de alimentación empleada. La Figura 7.48 muestra que al disminuir el flujo de alimentación, las curvas finales de PSD se desplazan hacia tamaños más pequeños.

En las Figuras 7.49 a 7.52 se muestran las distribuciones de pesos moleculares, MWDs, en función de la conversión para las diferentes velocidades de alimentación. En estas figuras

se puede observar que a la velocidad de alimentación más alta, existe un desplazamiento de las MWDs hacia pesos moleculares altos al aumentar la conversión, mientras que para velocidades de alimentación más bajas se observa un desplazamiento hacia pesos moleculares bajos a medida que se incrementa la conversión, respectivamente. En la Figura 7.53 se observa que las curvas finales de MWD presentan un pico a altos pesos moleculares, lo que indica que existen al menos dos poblaciones. También se observa que al aumentar la velocidad de alimentación las curvas se desplazan hacia pesos moleculares mayores y el pico de altos pesos moleculares se hace más notorio.

En la Figura 7.54 se muestra una gráfica del peso molecular promedio peso, M_w , en función de la conversión global para diferentes velocidades de alimentación. A velocidades de alimentación de 0.1 a 0.3 g/min, el M_w disminuye ligeramente con la conversión, mientras que para la velocidad de alimentación más alta el M_w se incrementa a lo largo de la reacción. También puede observarse que el M_w aumenta con la velocidad de alimentación. En la Tabla 7.10 se presentan las características finales de los copolímeros y de los látices obtenidos en las polimerizaciones. En esta tabla se observa que el número final de partículas disminuye ligeramente con la velocidad de alimentación y que se obtuvieron índices de polidispersidad ($PDI = M_w/M_n$) relativamente altos.

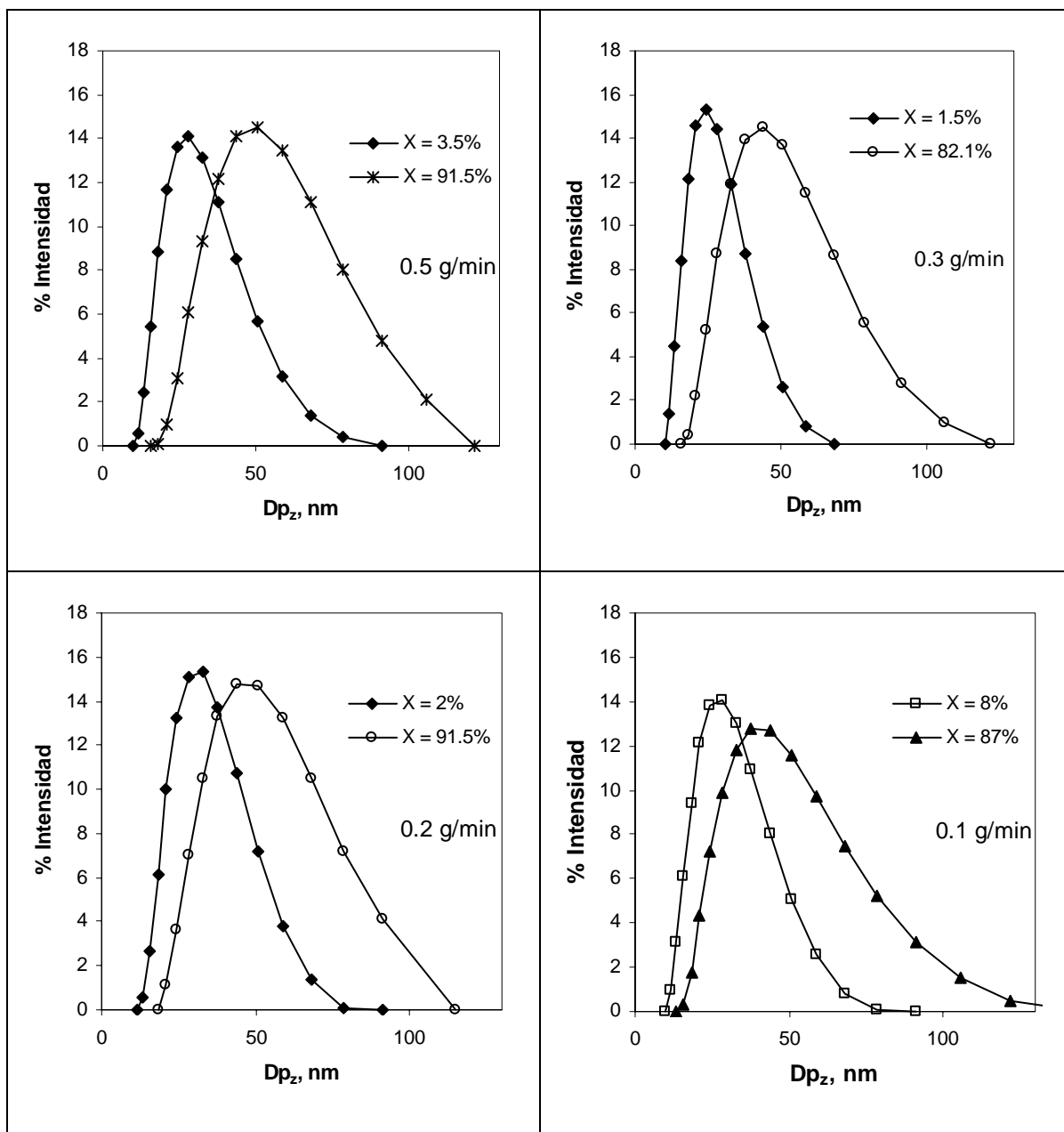


Figura 7.47 PSD en función de la conversión a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial.

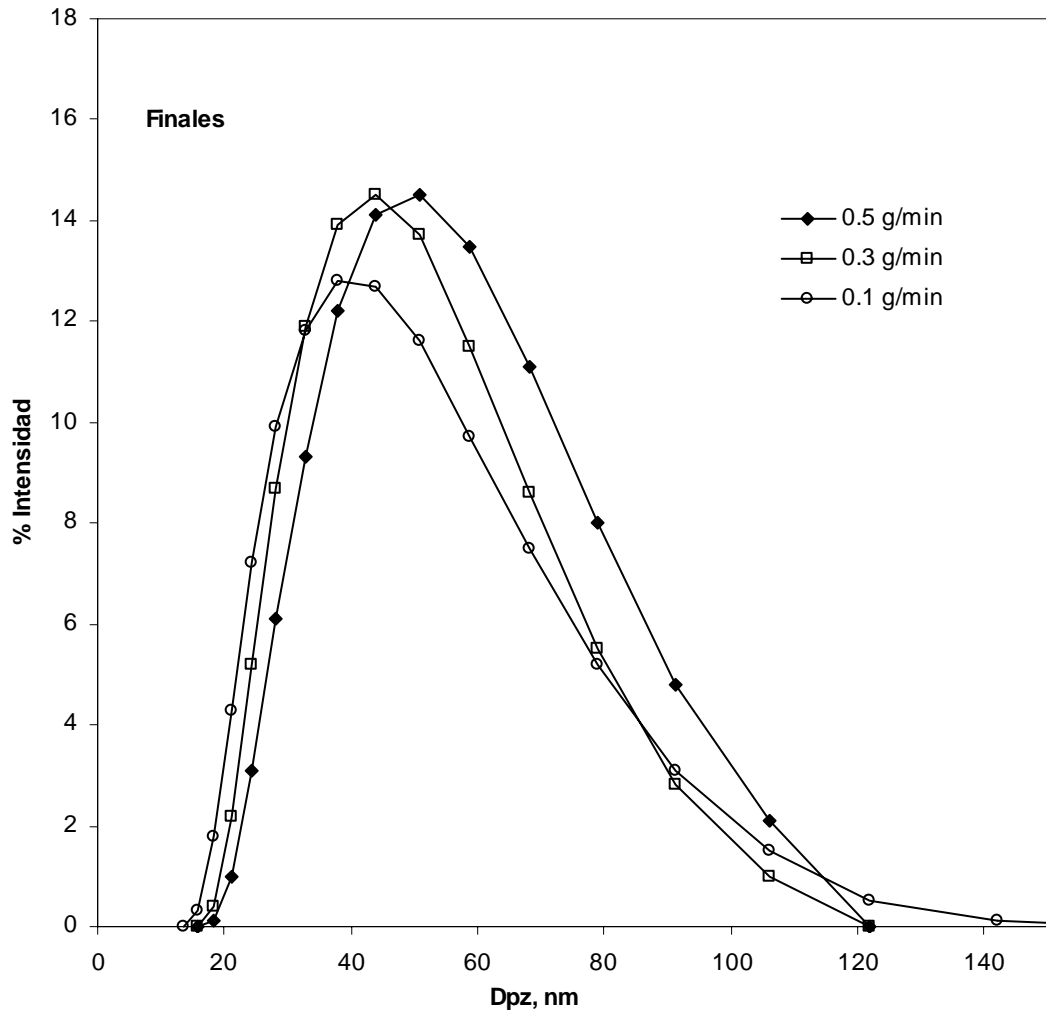


Figura 7.48 Comparación de las PSDs finales obtenidas en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial.

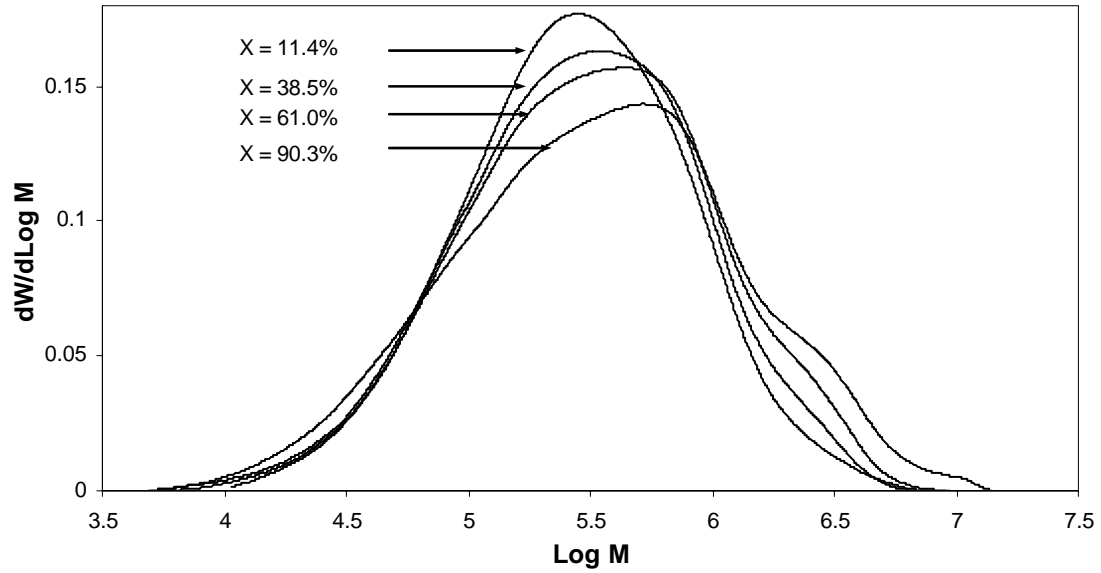


Figura 7.49 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial y con 0.5 g/min de velocidad de alimentación.

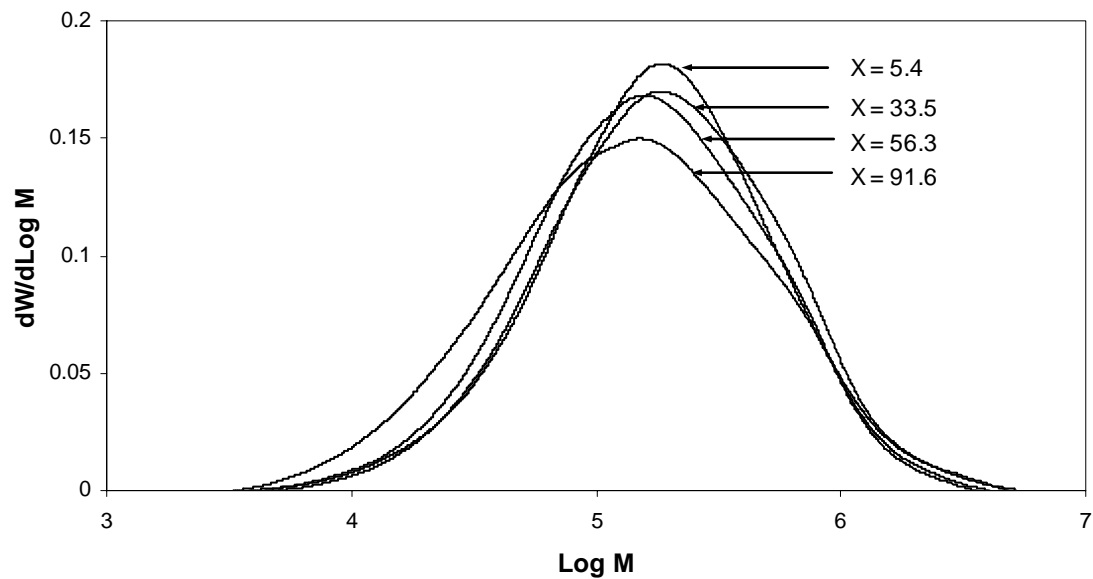


Figura 7.50 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial y con 0.3 g/min de velocidad de alimentación.

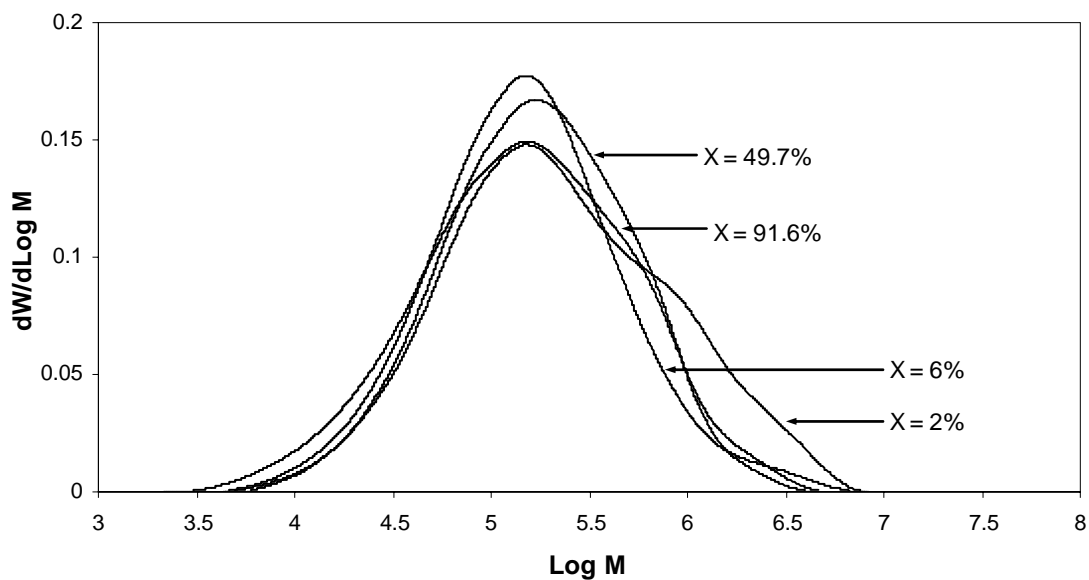


Figura 7.51 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial y con 0.2 g/min de velocidad de alimentación.

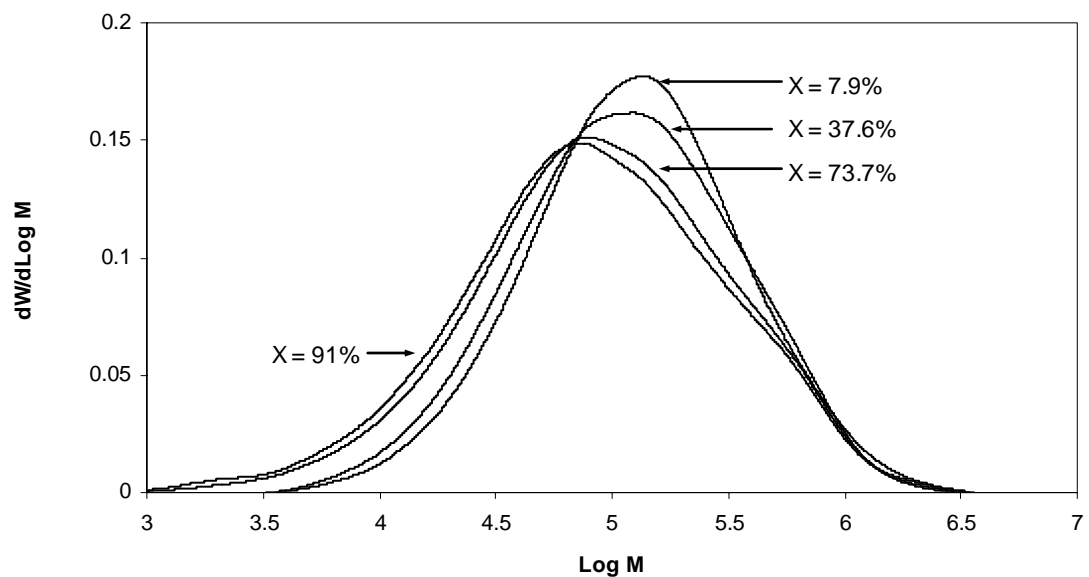


Figura 7.52 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial y con 0.1 g/min de velocidad de alimentación.

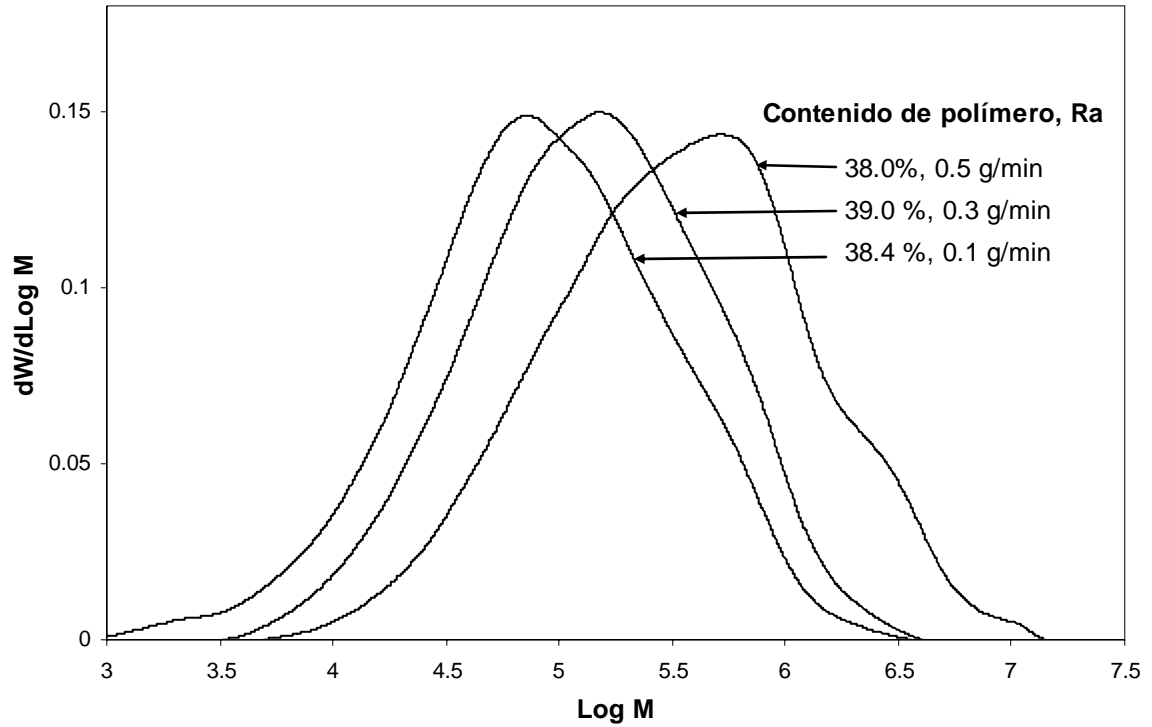


Figura 7.53 MWD de los copolímeros finales obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación.

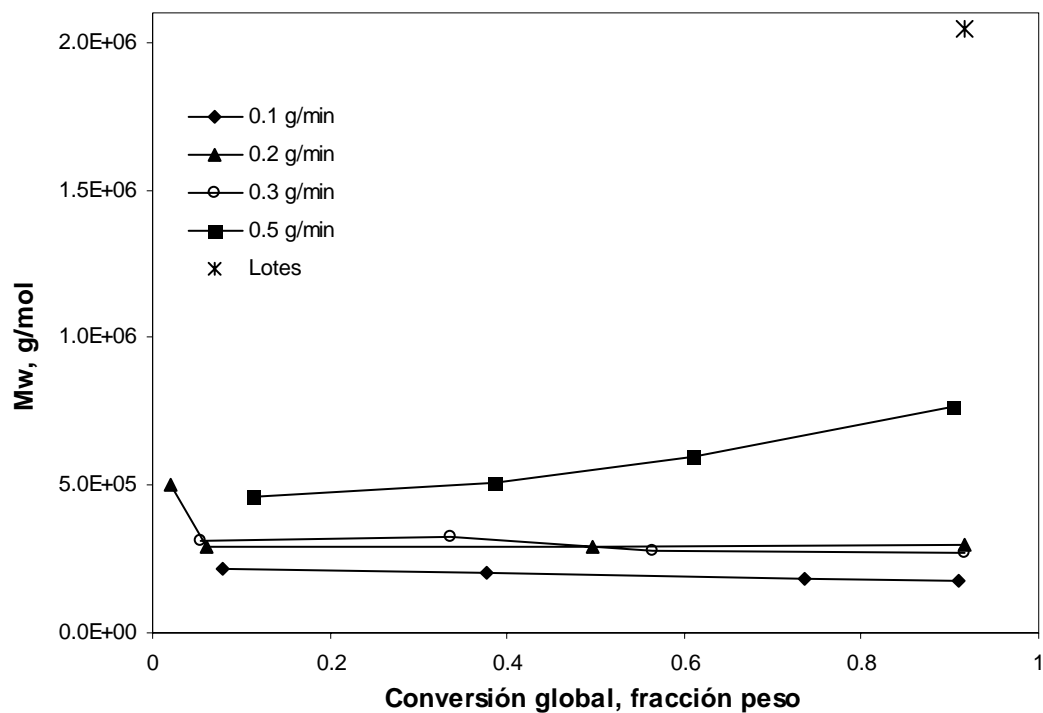


Figura 7.54 Peso molecular promedio peso, M_w , en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación y su comparación con lo obtenido en régimen por lotes.

En la Figura 7.55 se muestra la evolución de la composición del copolímero durante las polimerizaciones en semicontinuo y su comparación con la composición obtenida mediante polimerización en lotes. Se observa claramente que el proceso en semicontinuo permite obtener composiciones más homogéneas (cercanas a la composición de la alimentación) que el proceso por lotes y que la composición del copolímero es prácticamente independiente de la velocidad de alimentación. Las composiciones más heterogéneas (composición diferente a la de la alimentación y variable durante la reacción) se obtuvieron durante el periodo de transición.

Tabla 7.10 Características finales de los copolímeros y látices obtenidos en la copolimerización en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C a diferentes velocidades de alimentación.

Ra, g/min	PDI ^{a)}	Mn, g/mol	Np $\times 10^{-17}$	% Sólidos	P/S ^{b)}
0.1	5.3	33100	11.5	38.4	14.2
0.2	4.4	68500	9.9	40.0	14.6
0.3	4.0	66300	9.3	39.1	14.0
0.5	5.5	138500	9.6	37.8	13.4

a) Índice de polidispersidad, Mw/Mn.

b) Relación en peso de polímero a surfactante

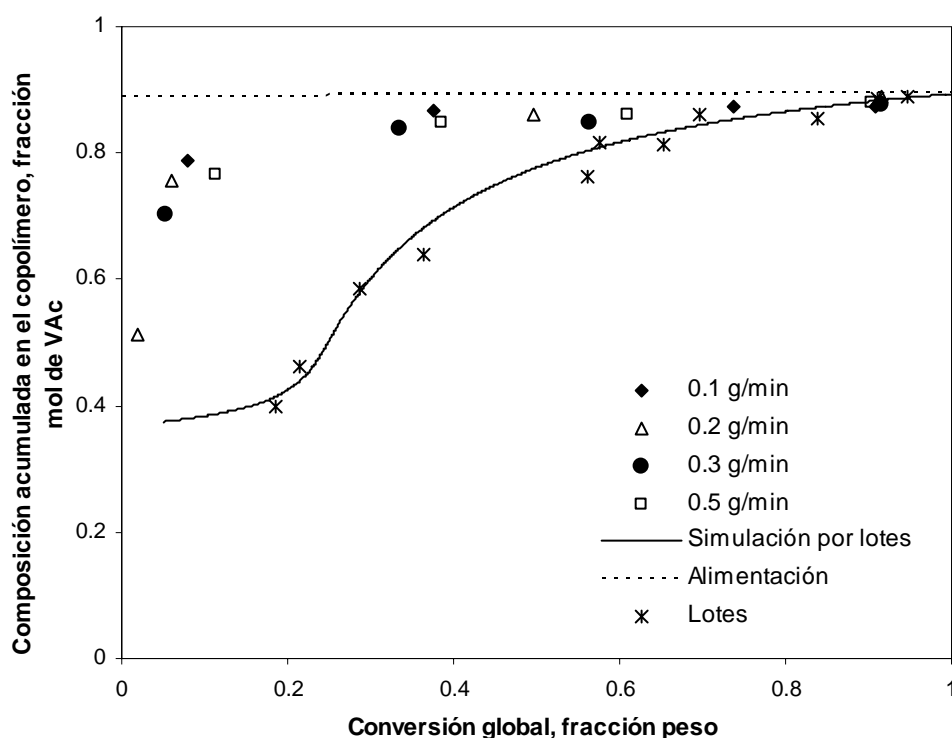


Figura 7.55 Composición del copolímero en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación y su comparación con lo obtenido en régimen por lotes (la curva continua fue obtenida mediante simulación usando $r_{VAc} = 0.028$ y $r_{BuA} = 6.219$).

7.6.1.1 Discusiones sobre el efecto de la velocidad de alimentación en semicontinuo en la copolimerización sembrada

Al hacer el cálculo del diámetro promedio de partícula hinchado para determinar la razón de superficie cubierta y resolver las ecuaciones de equilibrio, se obtuvieron también las concentraciones de los monómeros en el interior de las partículas. En la Figura 7.56 a y b se muestra la fracción volumen de polímero en las partículas (ϕ_p^p) y los perfiles de las concentraciones de monómeros en la fase acuosa (M_{aq}) en función de la conversión global para las diferentes velocidades de alimentación mientras que en la Figura 7.56c se grafican las concentraciones en la fase acuosa en función de las concentraciones en la fase partículas. Puede verse en la Figura 7.56a que la fracción volumen de polímero en las partículas alcanza muy pronto un valor relativamente alto, entre 0.4 y 0.6 (conversiones globales menores a 3% y menos de 10 minutos de reacción incluyendo el tiempo de polimerización por lotes) y continúa creciendo subsecuentemente hasta conversiones de aproximadamente 40%, a partir de este punto se mantiene prácticamente constante. Al aumentar la velocidad de adición se observa que ϕ_p^p disminuye debido a que se requiere polimerizar una mayor cantidad de monómero por unidad de tiempo para mantener un valor dado de ϕ_p^p .

La Figura 7.56b muestra que M_{aq} se incrementa al iniciar la adición de la mezcla de monómeros para alcanzar un máximo en la vecindad de la concentración de saturación de VAc en el agua, la concentración de saturación del VAc en el agua a 25°C es 0.025 g/cm³, lo que es de esperarse para la relación de VAc/BuA utilizada en las polimerizaciones. Luego, M_{aq} decrece continuamente durante la polimerización. Aunque las concentraciones de los monómeros en las partículas y en la fase acuosa son función de la velocidad de alimentación, la relación de monómero en la fase acuosa a monómero en las partículas no es una función de la velocidad de alimentación sino del equilibrio termodinámico que se establece en el sistema (Figura 7.56c).

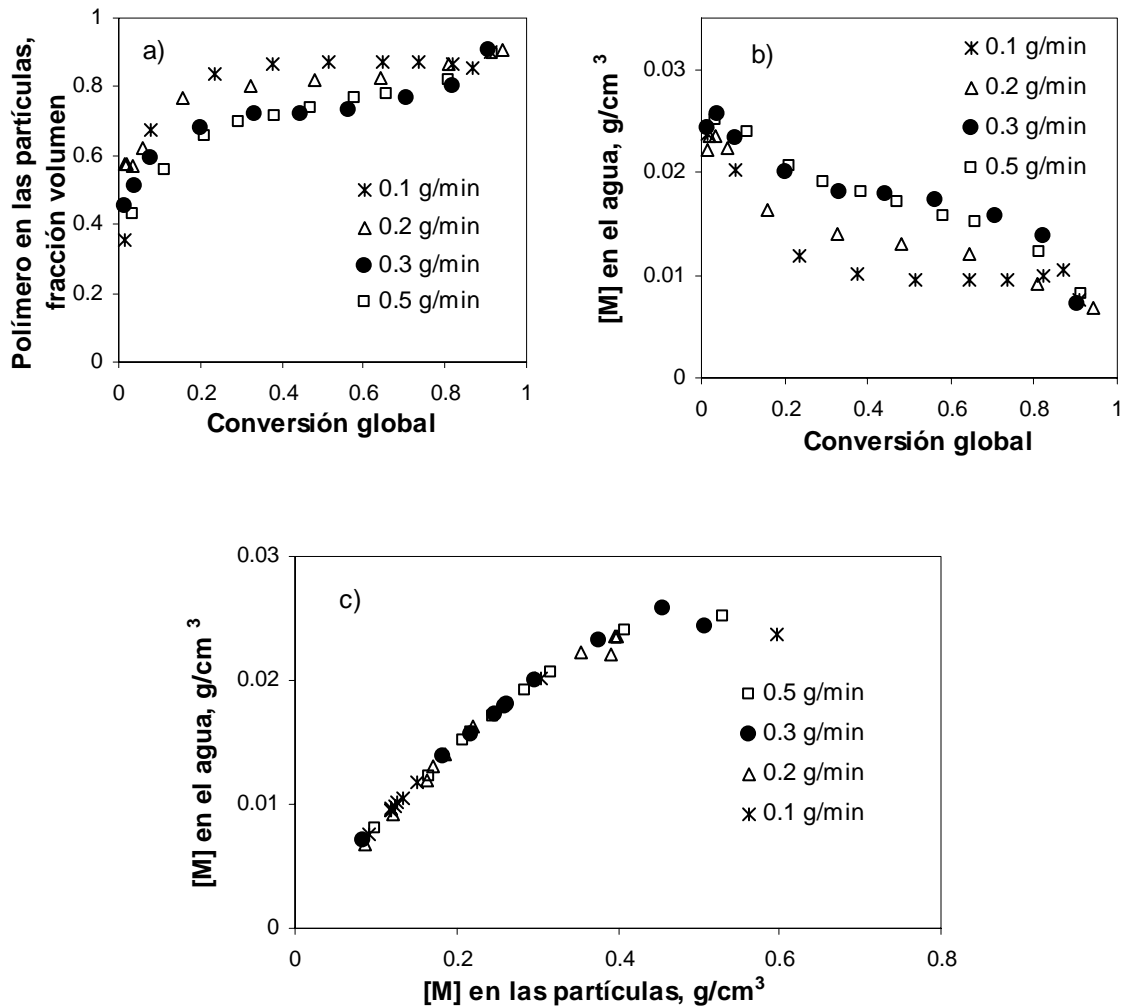


Figura 7.56 (a) Fracción volumen de polímero en las partículas; (b) Concentración de monómero en la fase acuosa; (c) Partición de monómero entre la fase acuosa y las partículas durante la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA en semicontinuo a diferentes velocidades de alimentación de monómeros.

Existen muchas correlaciones semi-empíricas para calcular la partición de monómero entre la fase acuosa y las partículas, tal es el caso de la reportada por Ballar y cols. (Ballar y cols., 1984) que fue aplicada en la polimerización de MMA:

$$M_w = M_w^{sat} \left(\frac{M_p}{M_p^{sat}} \right)^{0.60} \quad (7.34)$$

En donde M_p^{sat} y M_w^{sat} son las concentraciones del monómero en la saturación en las partículas y en la fase acuosa, respectivamente. M_p y M_w son las concentraciones bajo las condiciones de reacción del monómero en las partículas y en la fase acuosa, respectivamente. La ecuación anterior es válida sólo cuando la fase acuosa se encuentra saturada con monómero.

De la Figura 7.56 (c) se obtuvo la siguiente correlación:

$$M_w = 0.05(M_p)^{0.77} \quad (7.35)$$

En donde las concentraciones están dadas en g/cm^3 . La cual es parecida a la reportada por Ballar y cols. Esta correlación puede ser utilizada en cálculos futuros de partición de equilibrio para el sistema VAc/BuA (85:15 p/p) estudiado en esta tesis.

Antes de comenzar a discutir la cinética de la copolimerización en semicontinuo, es importante definir claramente a qué nos referimos con condiciones ávidas de monómero, ya que en muchos trabajos afirman estar en condiciones ávidas de monómero cuando la acumulación de monómero en el reactor es prácticamente nula, lo cual es una condición suficiente. Pero, la condición necesaria para considerar que un sistema se encuentra en condiciones ávidas de monómero o de avidez es que la concentración de monómero en la fase continua (acuosa) se encuentre por debajo del valor de saturación, de manera que nunca es posible saturar las partículas con monómero y por lo tanto, tampoco llega a darse la formación de gotas de monómero o micelas hinchadas con monómero que puedan servir como reservorios de monómero. Si esto sucede (saturación de la fase acuosa y de las partículas), se dice que el sistema se encuentra en condiciones inundadas con monómero. Entonces, de aquí en adelante, nos vamos a referir a condiciones ávidas de monómero cuando la concentración de monómero esté por debajo del valor de saturación en la fase acuosa.

Aunque no se ha reportado la concentración de saturación de la mezcla de VAc y BuA en la fase acuosa en copolimerizaciones heterogéneas, de los valores reportados para las homopolimerizaciones de estos monómeros, los cuales son 0.025 y $1.4 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, respectivamente y de los resultados mostrados en la Figura 7.56 (b), podemos afirmar que en todas las polimerizaciones nos encontramos por debajo de la concentración de saturación en la fase acuosa y que por lo tanto se operó en condiciones ávidas de monómero.

De acuerdo con el análisis de pseudo-estado estable de Wessling (Wessling, 1968), en condiciones escasas de monómero, la velocidad de homopolimerización dependerá de la velocidad de alimentación pero será independiente de esta si el sistema contiene un exceso de monómero (condiciones inundadas). Wessling demostró que en condiciones escasas de monómero y en el estado pseudo estable, la velocidad de polimerización guarda una relación recíproca con la velocidad de adición de la forma:

$$\frac{1}{Rp_{ss}} = \frac{1}{\dot{K}} + \frac{1}{Ra} \quad (7.36)$$

En donde \dot{K} es una constante que indica la capacidad del sistema para consumir monómero y es proporcional a Np , \tilde{n} y k_p . También demostró que cuando en el sistema existe una concentración fija de radicales en las partículas de polímero, la relación entre la Rp y la velocidad de alimentación es:

$$Rp_{ss} = Ra \quad (7.37)$$

Dimitratos y cols. (Dimitratos y cols., 1990) extendieron el desarrollo teórico de Wessling para aplicarlo a sistemas de copolimerización, ellos obtuvieron expresiones análogas a la que obtuvo Wessling:

$$\frac{1}{Rpi_{ss}} = \frac{1}{\dot{K}_i} + \frac{c_i}{Ra_i} \quad (7.38)$$

En donde c_i y \dot{K}_i son coeficientes constantes para el monómero i . Ellos demostraron que teóricamente c_i debe ser 1 y que

$$\dot{K} = k_{pAA} k_{pBB} b_i N \tilde{n} \quad (7.39)$$

En donde el factor b_i está dado por:

$$b_A = \frac{r_A m + 1}{k_{pBB} r_A m + k_{pAA} r_B} \text{ y } b_B = \frac{r_B + m}{k_{pBB} r_A m + k_{pAA} r_B} \quad (7.40)$$

En donde m es la razón de monómero A con respecto al monómero B en el interior de las partículas.

Dimitratos y cols. (Dimitratos y cols., 1990), hallaron que para la copolimerización en emulsión de VAc y BuA se cumple que:

$$c_{VAc} = 1.0464, c_{BuA} = 1.0057$$

y

$$\dot{K}_{VAc} = 0.03068 \text{ mol/min}, \dot{K}_{BuA} = 0.1082 \text{ mol/min}.$$

De los datos de conversión instantánea (peso de polímero/peso de monómero alimentado a un tiempo t) obtenidos en esta tesis y los de composición del copolímero, hemos calculado las conversiones individuales y las velocidades de polimerización de cada monómero. En las gráficas mostradas en la Figura 7.57 se muestra el inverso de la velocidad de polimerización de cada monómero en el estado pseudo estable en función del inverso de la velocidad de alimentación en min/mol.

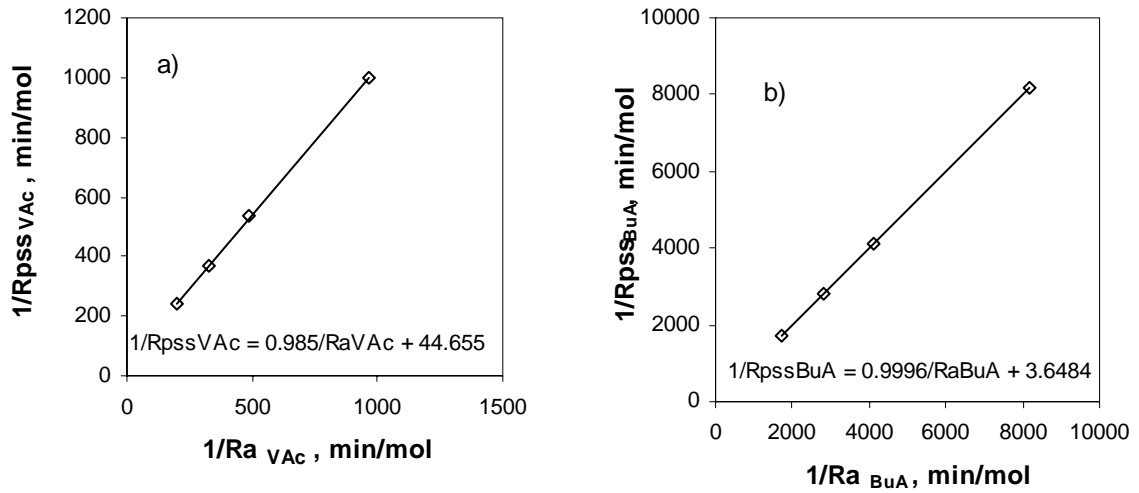


Figura 7.57 Inverso de la velocidad de polimerización global de cada monómero en el estado pseudo estable en función del inverso de la velocidad de alimentación en la copolimerización sembrada en régimen semicontinuo de VAc y BuA.

Puede verse en esta figura, que las velocidades de polimerización individuales siguen un comportamiento recíproco que se ajusta a las ecuaciones desarrolladas por Dimitratos (Dimitratos y cols., 1990), con los respectivos valores de:

$$c_{VAc} = 0.985, c_{BuA} = 0.999 \cong 1.0$$

y

$$\dot{K}_{VAc} = 0.022 \text{ mol/min}, \dot{K}_{BuA} = 0.274 \text{ mol/min}.$$

Los valores de c son bastante parecidos a los reportados por Dimitratos, en especial el valor de c para el BuA ya que el valor teórico de c es 1. El valor de \dot{K} depende de varios factores tales como el número de partículas en el sistema, el número promedio de radicales por partícula, de las constantes de propagación, etc. Como puede verse, el valor de \dot{K} para el VAc es parecido al que reportan Dimitratos y colaboradores mientras que el valor hallado para el BuA en esta tesis es mayor.

Como lo demuestra el tratamiento de Wessling, el tiempo requerido por ambos monómeros para alcanzar el estado pseudo estable depende de la velocidad de alimentación. Al incrementar la velocidad de alimentación de monómeros se extiende el tiempo necesario para llegar al estado pseudo estable. Dados los valores de c cercano a uno y \dot{K}_{BuA} alto, el BuA alcanza más rápido el estado pseudo estable que el VAc. Durante todo el tiempo de adición de monómeros, las velocidades de polimerización resultaron menores que las velocidades de alimentación, lo que implica que existe una acumulación de monómero en el reactor, como se muestra en la Figura 7.42.

Bataille y cols. (Bataille y cols., 1978) aplicaron la técnica de ME_{feed} , a la polimerización en emulsión de VAc hallando que la relación recíproca desarrollada por Wessling es aplicable en este sistema. Mientras que Moritz (Moritz, 1986) reportó que la relación $R_p = R_a$ es aplicable en el proceso M_{feed} en la polimerización en semicontinuo en emulsión de VAc utilizando alcohol polivinílico (PVOH) como surfactante. Lo que sugiere que, bajo condiciones específicas, ambas condiciones son prácticamente válidas.

Al comparar la polimerización en un proceso en semicontinuo con un proceso por lotes se encuentra que la velocidad de crecimiento volumétrico de las partículas es diferente. En una polimerización en semicontinuo, el periodo de nucleación es mayor que en un proceso por lotes conduciendo a la obtención de PSDs amplias. La velocidad de crecimiento volumétrico de una partícula se define como:

$$\mu = \frac{d}{dt}(v_p) \quad (7.41)$$

En donde v_p es el volumen de la partícula de polímero. La velocidad de crecimiento volumétrico de una partícula en un proceso en régimen semicontinuo y en condiciones escasas de monómero está dada por la siguiente ecuación (Sajjadi y Brooks, 2000a):

$$\mu(t) = \frac{Ra}{N_p} \quad (7.42)$$

Esta ecuación predice una relación directa entre la velocidad instantánea de crecimiento de una partícula y la velocidad de alimentación de monómero. Como resultado de la generación continua de partículas y por lo tanto de un incremento en N_p se observa que para una Ra fija, μ es una función decreciente con el tiempo durante el periodo de

nucleación (Sajjadi, 2001). En la Figura 7.58 se muestra una gráfica de la relación Ra/Np en función del tiempo relativo para las diferentes velocidades de alimentación empleadas. En esta figura puede verse que a medida que la polimerización avanza, la velocidad de crecimiento volumétrico decae continuamente hasta que alcanza un valor aproximadamente constante cuando el estado pseudo estable es alcanzado. Al disminuir la velocidad de alimentación, la velocidad de crecimiento tiende a un valor más bajo. Esto trae como consecuencia que cuando existe una menor velocidad de crecimiento de las partículas, las partículas necesitan menos surfactante para estabilizarse que cuando crecen más rápido, permitiendo así que haya más surfactante disponible para formar nuevas partículas.

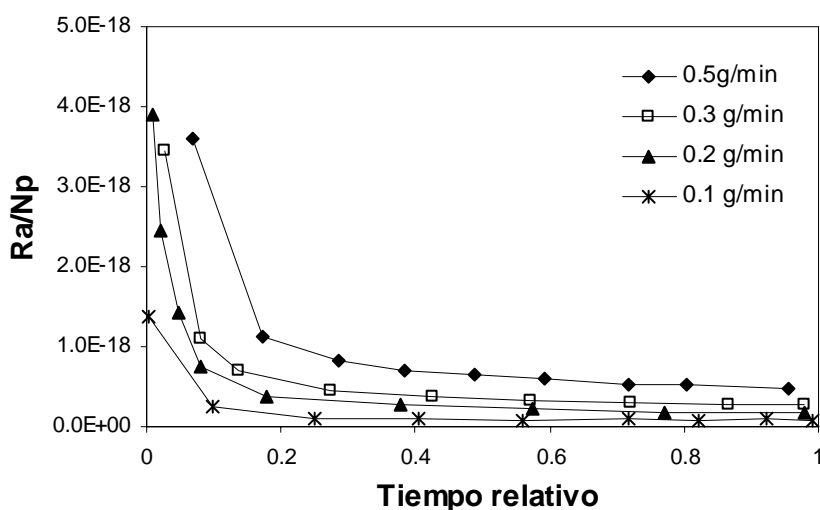


Figura 7.58 Velocidad de crecimiento volumétrico durante la copolimerización en microemulsión sembrada de VAc y BuA en régimen semicontinuo a diferentes velocidades de alimentación.

En principio, existen ciertas similitudes entre un proceso de polimerización por lotes (Batch) y un M_{feed} . Al inicio de la polimerización están presentes las mismas cantidades de surfactante, agua e iniciador en el reactor. Sin embargo, en el proceso M_{feed} , solo una parte muy pequeña del monómero total está presente inicialmente. Como se ha discutido previamente, a mayor velocidad de alimentación más alta es la velocidad de polimerización. Por esto, sería de esperarse que ocurran mayores diferencias a medida que la reacción

avanza. Las partículas de polímero formadas utilizando velocidades de alimentación altas deben crecer más rápidamente que las formadas utilizando una velocidad de alimentación más baja. El surfactante se tiene que difundir más rápido desde las micelas no iniciadas que contienen monómero cuando se utilizan altas velocidades de alimentación que cuando se utilizan velocidades de alimentación más bajas. Una vez que todo el surfactante se ha difundido hacia las partículas en crecimiento, la nucleación de partículas cesa. En el caso de utilizar velocidades de alimentación bajas, la velocidad de polimerización es forzada a disminuir, de manera que el tiempo requerido para la desaparición de las micelas es mayor. Puesto que el periodo de formación de partículas es forzado a extenderse durante buena parte de la reacción en un proceso en semicontinuo (comparado con uno por lotes), las partículas formadas en los inicios de la polimerización crecen en mayor medida que las formadas después, dando como resultado un desplazamiento de las PSDs hacia tamaños de partícula más grandes, como puede verse en las Figuras 7.47 y 7.48. Cuando las partículas en crecimiento, N_1 , son más que las que se encuentran inactivas (partículas que han sufrido alguna forma de terminación), N_0 , ocurre un fenómeno llamado ampliación estocástica, la cual es característica de los sistemas que se comportan de acuerdo con la cinética cero-uno (Sajjadi, 2001). Las partículas activas permanecen en crecimiento por un largo periodo de tiempo, de manera que sus tamaños son mayores que las que permanecen inactivas. Por otro lado, el bajo valor de superficie de partículas cubierta por las moléculas de surfactante (Figura 7.46) a conversiones globales mayores a 0.60, indica que la estabilización de las partículas puede deberse a la posible formación in situ de moléculas de surfactante (a las que aquí llamaremos oligo-surfactantes) en la fase acuosa (formadas por terminación de oligómeros derivados de iniciador) debido al largo periodo de polimerización. Una vez que el surfactante disponible para la estabilización de partículas y formación por nucleación micelar ha sido consumido, estos oligo-surfactantes favorecen la formación de partículas por nucleación homogénea.

Como ya se ha venido discutiendo, la velocidad de alimentación de monómeros tiene un efecto muy importante sobre la velocidad de polimerización y sobre los tamaños de partículas. Ahora, continuamos discutiendo sus efectos sobre los pesos moleculares de los copolímeros. Ya se ha mencionado que en la polimerización en microemulsión existe muy poca terminación bi-molecular debido al efecto de compartimentalización por lo que la R_p

es alta y la transferencia de cadena al monómero es el mecanismo de terminación de cadenas dominante en la mayoría de las polimerizaciones aceite en agua (o/w). En el proceso de transferencia de cadena al monómero, la cantidad de radicales no cambiará, pero, ya que la concentración de monómero es siempre muy baja, los radicales podrían terminar por la entrada de otro radical a la partícula, lo cual disminuirá la cantidad de radicales en el sistema. Como se muestra en las Figuras 7.53 y 7.54, las distribuciones de pesos moleculares se desplazan hacia pesos moleculares altos y el M_w se incrementa a medida que se incrementa la velocidad de alimentación. El comportamiento en el peso molecular aquí reportado, también ha sido observado por otros autores (Plessis y cols., 2001; Xue y cols., 2005; Al-Bagoury y Yaacoub, 2003). Cuando la velocidad de alimentación de monómeros se incrementa, la concentración de monómeros en las partículas también se incrementa (como se muestra en la Figura 7.56a) y, puesto que la velocidad de polimerización es directamente proporcional a la concentración de monómero en las partículas, la velocidad de polimerización también se incrementa. Esto implica que las cadenas en propagación agregan más unidades monoméricas a su estructura antes de sufrir alguna reacción de terminación, lo que incrementa el peso molecular. Por otro lado, como se muestra en la Figura 7.53, las MWD de los látices finales presentan una población de pesos moleculares elevados (un hombro en la MWD alrededor de 3×10^6 g/mol); estos pesos moleculares podrían estar relacionados con reacciones de transferencia de cadena al polímero. Britton y cols. (Britton y cols., 2001) realizaron estudios sobre el grado de ramificación en la copolimerización en semicontinuo de VAc y BuA. Estos autores encontraron que existe un efecto sinérgico en el grado de ramificación, en el que la presencia de pequeñas cantidades de un monómero con respecto al otro conduce a un incremento desproporcionado en el grado de ramificación. Esto es una consecuencia de la eficacia de las cadenas con extremo reactivo de VAc en la sustracción de átomos de H de los carbonos terciarios en los enlaces C—H en los eslabones de BuA en una cadena de copolímero (Esquema 1). Estos mismos autores demostraron que las cadenas de extremo reactivo tipo VAc sustraen átomos de hidrógeno de las unidades repetitivas de BuA por alrededor de 7 a 8 veces más rápidamente que de las unidades repetitivas de VAc, y además, que los radicales con extremo reactivo VAc son alrededor de 3 a 4 veces más efectivos en

7.6.2 Efecto de la velocidad de alimentación en semicontinuo en la copolimerización sin semilla

El efecto que tiene la velocidad de alimentación de monómeros sobre las características tanto cinéticas como coloidales en la copolimerización en régimen semicontinuo sin semilla, es decir, sin partir de una polimerización por lotes, fue estudiado en los experimentos identificados en la sección experimental como las reacciones L y M, en las cuales fueron utilizadas velocidades de alimentación de 0.3 y 0.5 g/min, respectivamente, y con las mismas cantidades de surfactantes e iniciador utilizadas en las polimerizaciones sembradas.

En la Figura 7.59 se muestran las curvas de conversión instantáneas y globales correspondientes a las corridas L y M arriba mencionadas en función del tiempo relativo de polimerización. Se observa que, las conversiones instantáneas y globales aumentan al disminuir la velocidad de alimentación y que en forma similar a la observada en el caso de alimentación semicontinua con semilla, se nota una tendencia a alcanzar el pseudo-estado estable. Las curvas correspondientes de monómero alimentado, polímero formado y monómero acumulado en el reactor se muestran en la Figura 7.60. Al inicio de la reacción se acumula monómero en el reactor y la velocidad de formación de copolímero es lenta, después de unos minutos la velocidad de acumulación de monómero es menor debido a que la velocidad de polimerización se incrementa. En esta figura también se observa que la velocidad de polimerización inicial se incrementa con la velocidad de alimentación. La Figura 7.61 muestra las velocidades globales de polimerización obtenidas con la ecuación 7.30 utilizando la derivada analítica de un ajuste polinomial de la conversión instantánea. Puede observarse claramente el tiempo necesario para alcanzar las condiciones de pseudo-estado estable. Bajo las condiciones de polimerización utilizadas, puede verse que en ambos casos las R_p de pseudo-estado estable son muy cercanas a las velocidades de alimentación y que este pseudo-estado estable es alcanzado más rápidamente al disminuir la velocidad de alimentación como resultado de favorecer las condiciones ávidas de monómero en el sistema.

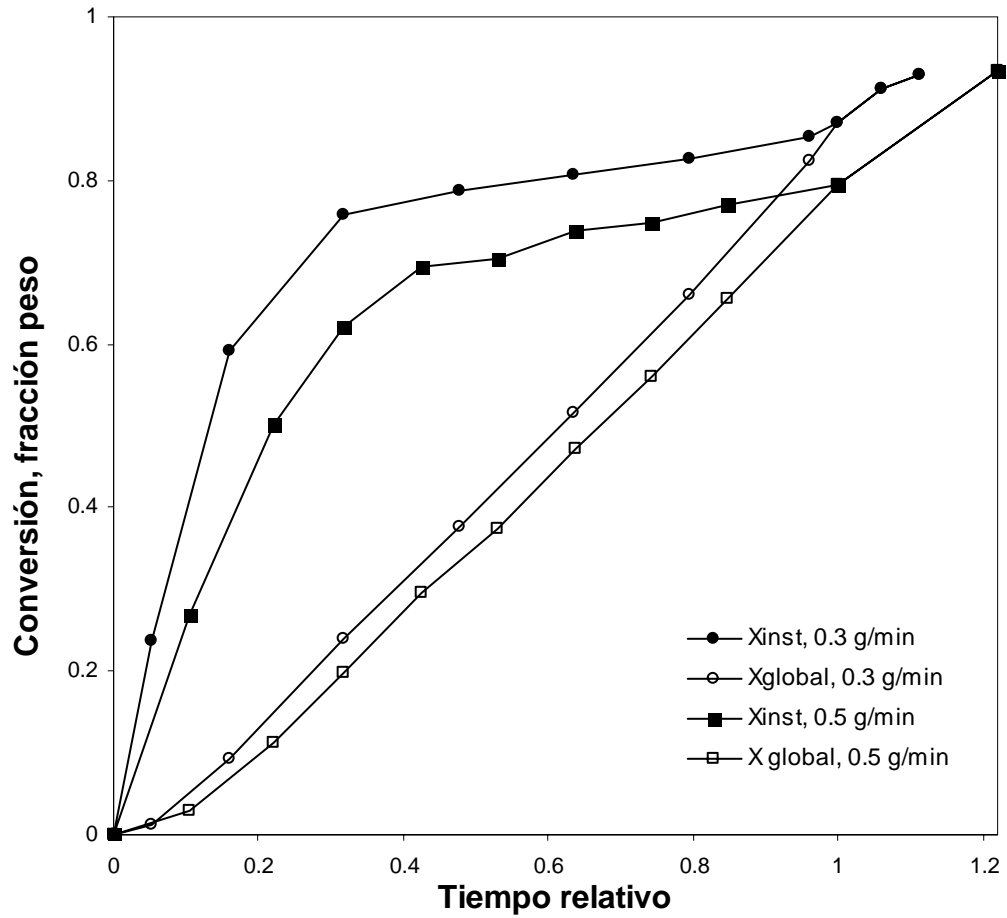


Figura 7.59 Evolución (tiempo relativo) de la conversión global (símbolos vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) para diferentes velocidades de alimentación en la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo sin semilla, utilizando 4% en peso de surfactantes en la mezcla inicial.

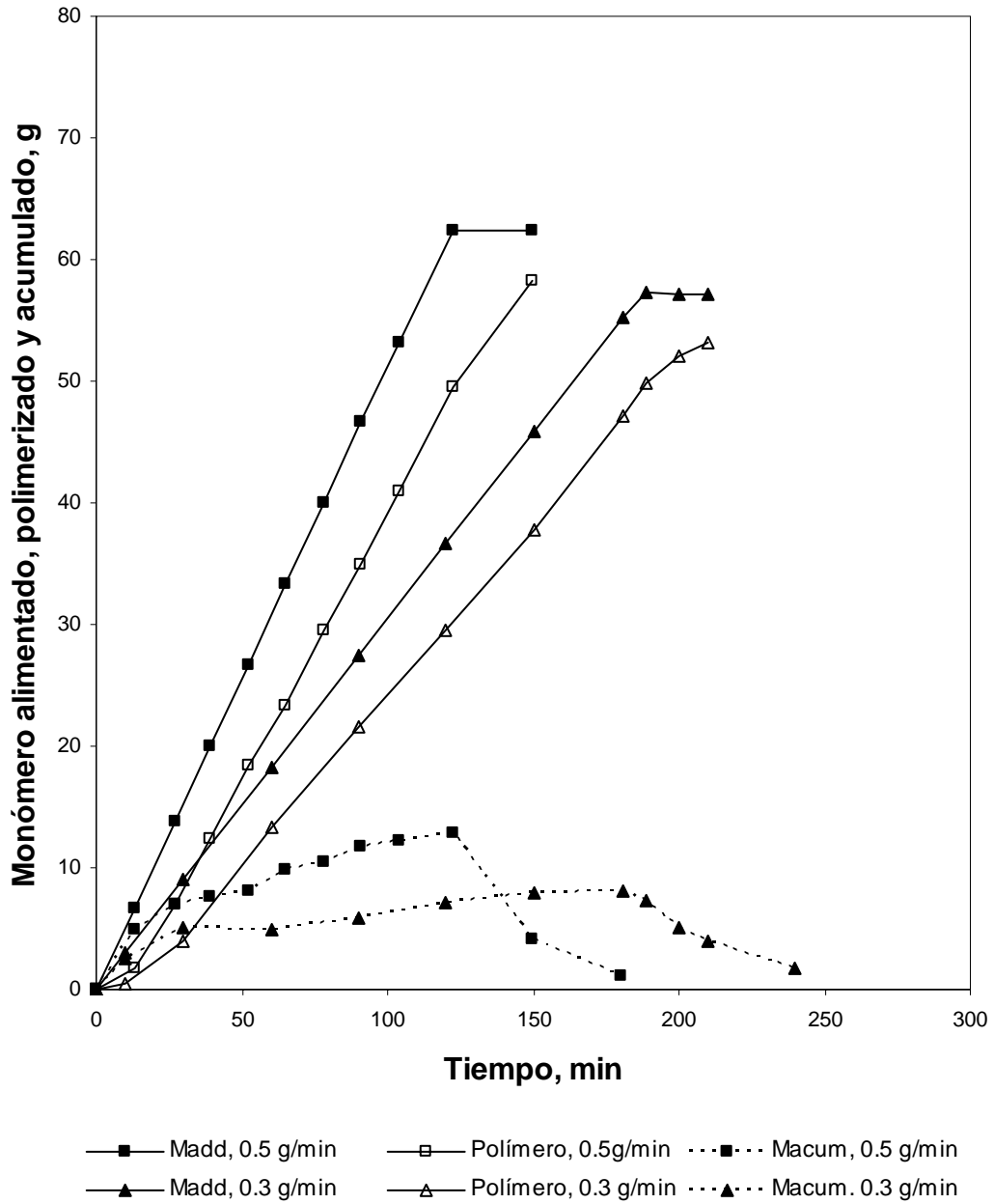


Figura 7.60 Copolímero formado (símbolos vacíos), monómero alimentado (símbolos llenos) y monómero acumulado (símbolos llenos y líneas discontinuas) en la copolimerización en semicontinuo de VAc y BuA sin semilla en microemulsión a diferentes velocidades de alimentación de monómeros utilizando 4% en peso de surfactantes en la carga inicial.

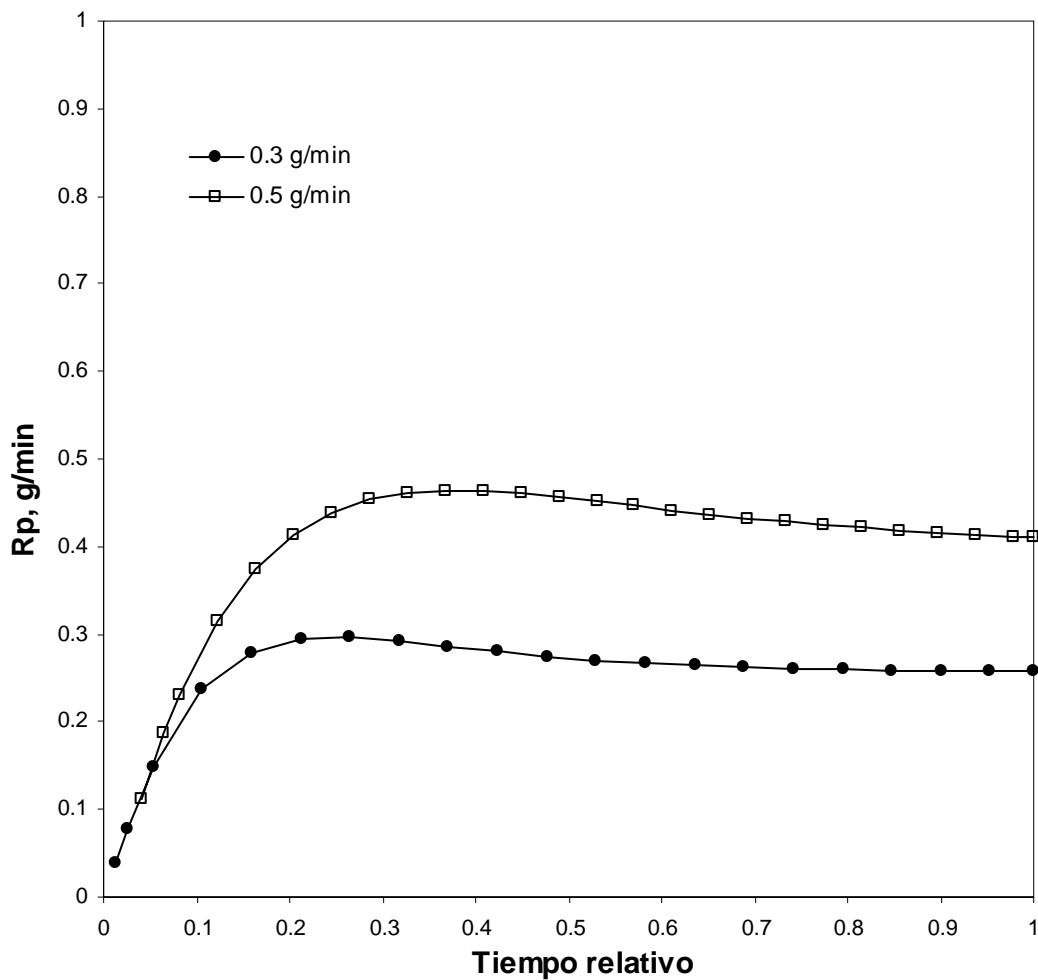


Figura 7.61 Velocidades de polimerización globales obtenidas en la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes en la carga inicial.

En la Figura 7.62 se muestra la evolución del diámetro promedio de partícula en función del tiempo relativo de polimerización para las dos diferentes velocidades de alimentación utilizadas en la copolimerización en régimen semicontinuo sin semilla. Mayores tamaños de partículas son obtenidos al incrementar la velocidad de alimentación. El tamaño de partícula se incrementa prácticamente durante toda la polimerización. En la Figura 7.63 se

muestra el número de partículas en función del tiempo relativo de polimerización, relación en peso de polímero a surfactante y contenido de sólidos a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros. Claramente se ve que un mayor número de partículas es formado al disminuir la velocidad de alimentación. En ambos casos, el N_p crece continuamente hasta alcanzar contenidos de sólidos de aproximadamente 30% a partir de este punto el N_p comienza a decaer como resultado de la coagulación. En las figuras 7.64 y 7.65 se comparan las PSDs obtenidas durante las copolimerizaciones y las PSDs finales para las velocidades de alimentación utilizadas. Al inicio de la polimerización se observan distribuciones de tamaños estrechas las cuales se hacen amplias hacia el final de la polimerización. Es probable que a bajos contenidos de polímero predomine un sólo mecanismo de formación de partícula, ya que al comenzar la adición primero se satura la fase acuosa, a medida que el monómero se acumula en el sistema, existe formación de partículas tanto por nucleación homogénea como micelar. Distribuciones de tamaños de partículas más estrechas son obtenidas con velocidades de alimentación menores, lo cual es resultado del mayor número de partículas formadas al disminuir la velocidad de crecimiento de las mismas.

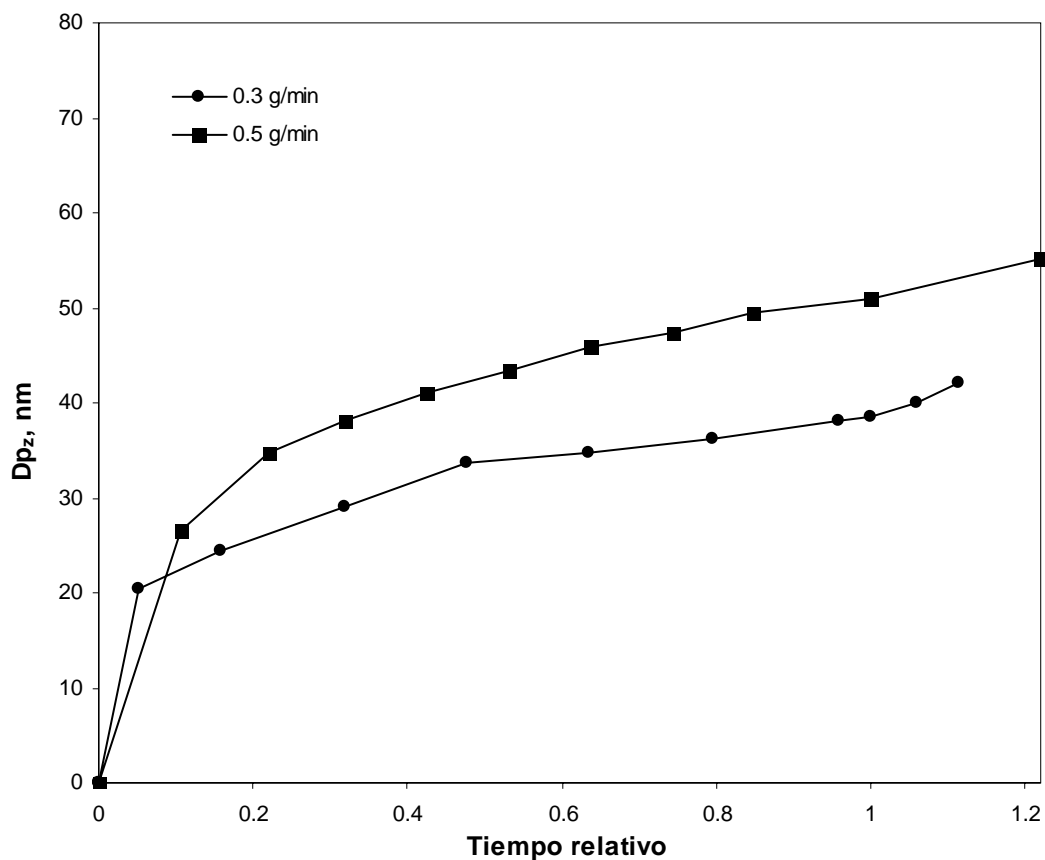


Figura 7.62 Diámetro promedio de partículas en función del tiempo relativo para diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión sin semilla usando 4% de surfactantes en la mezcla de reacción inicial.

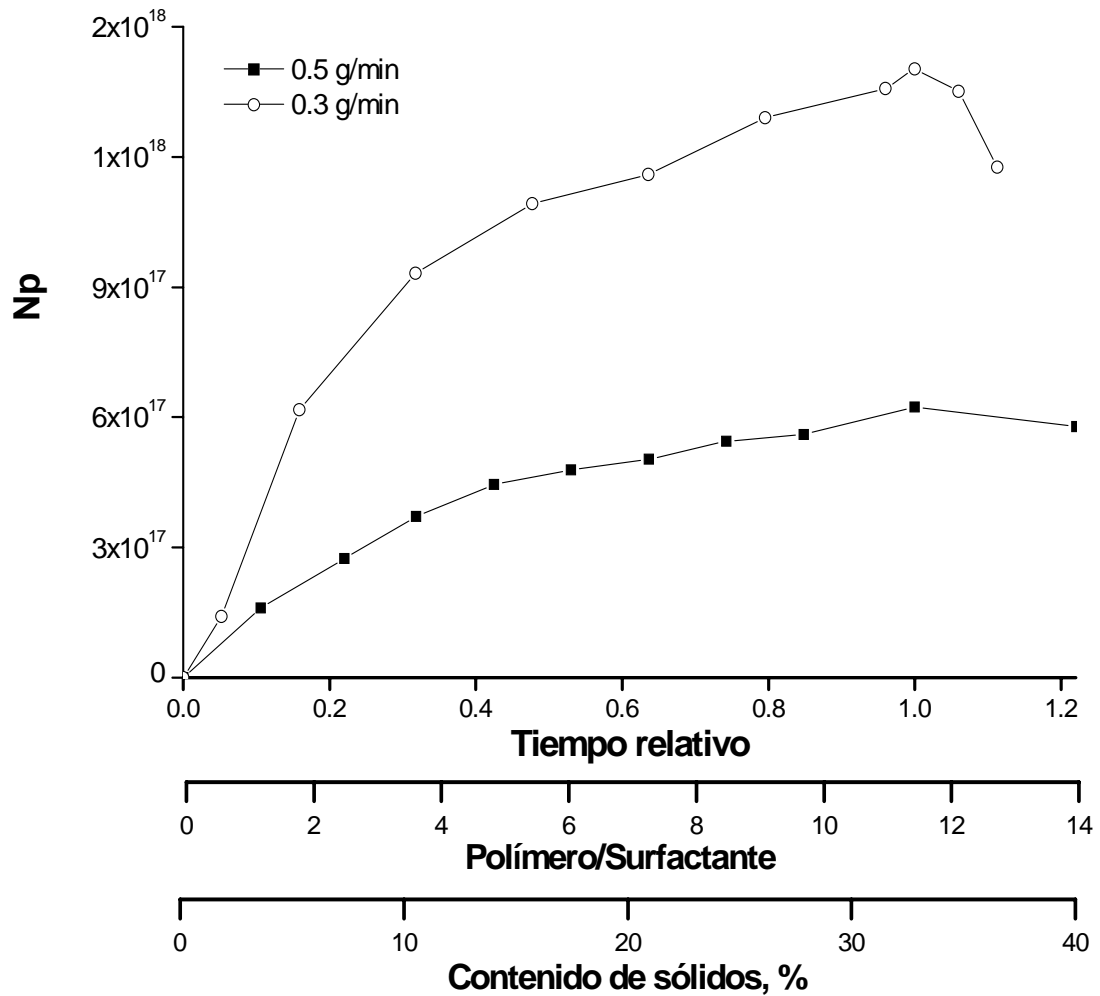


Figura 7.63 Número de partículas en función del tiempo relativo, relación en peso de polímero a surfactante y contenido de sólidos a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión usando 4% de surfactantes y sin semilla en la mezcla de reacción inicial.

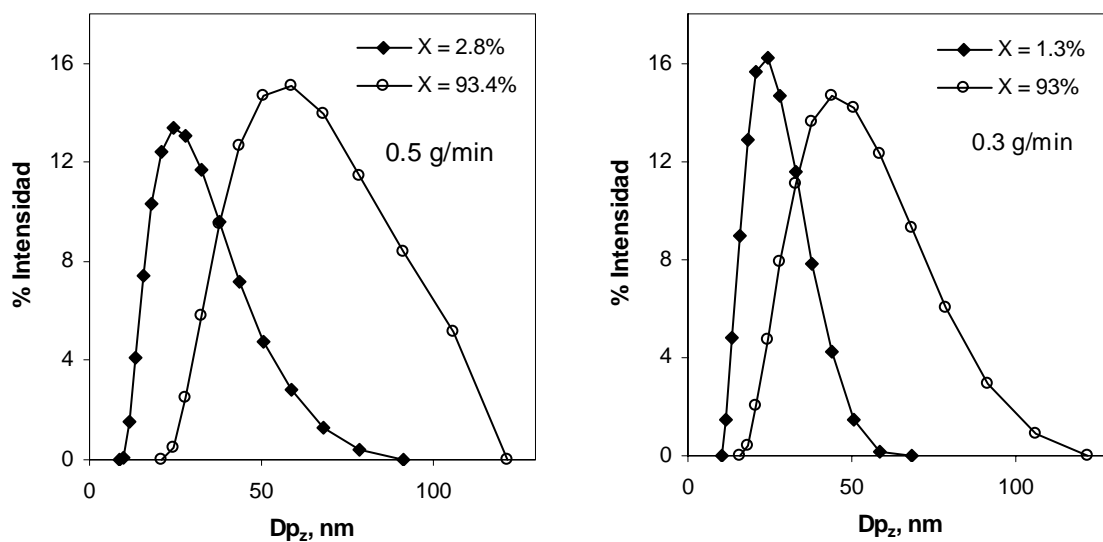


Figura 7.64 PSD en función de la conversión a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes y sin semilla en la mezcla de reacción inicial.

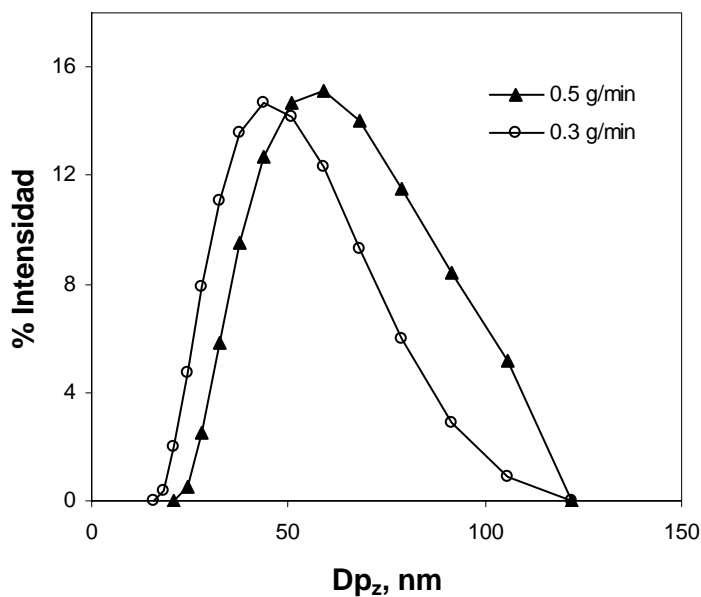


Figura 7.65 Comparación de las PSDs finales obtenidas en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes y sin semilla en la mezcla de reacción inicial.

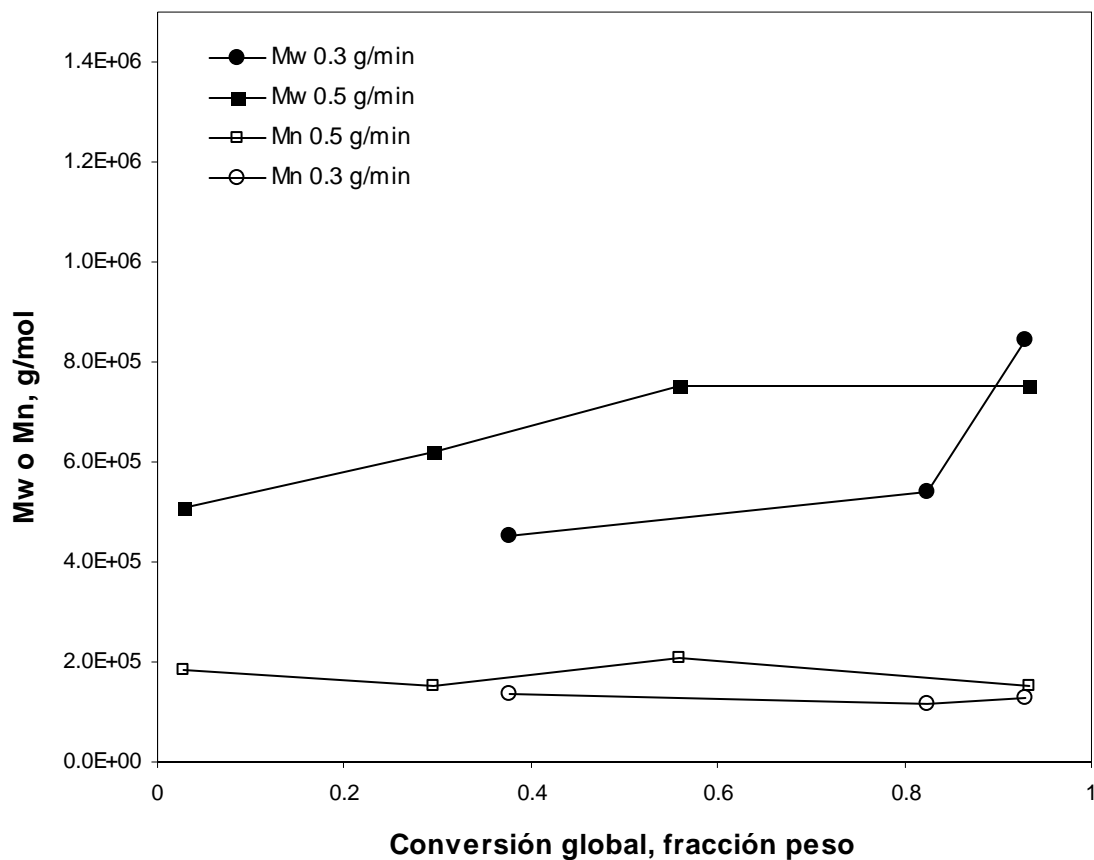


Figura 7.66 Peso molecular promedio peso y promedio número en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo sin semilla usando 4% en peso de surfactantes a diferentes velocidades de alimentación.

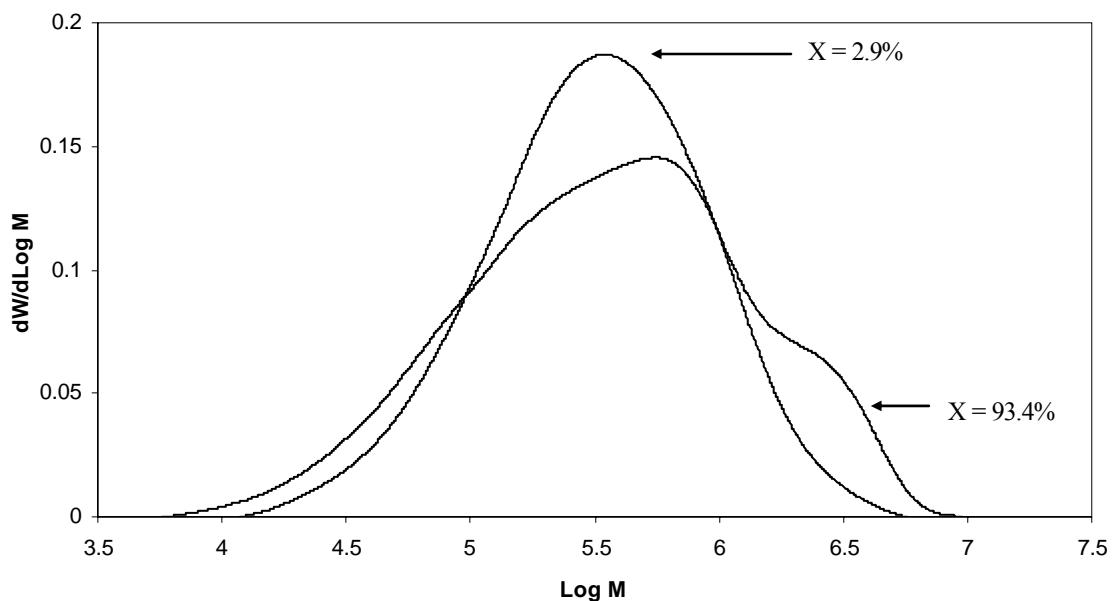


Figura 7.67 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo y sin semilla, usando 4% en peso de surfactantes y a una velocidad de alimentación de 0.5 g/min.

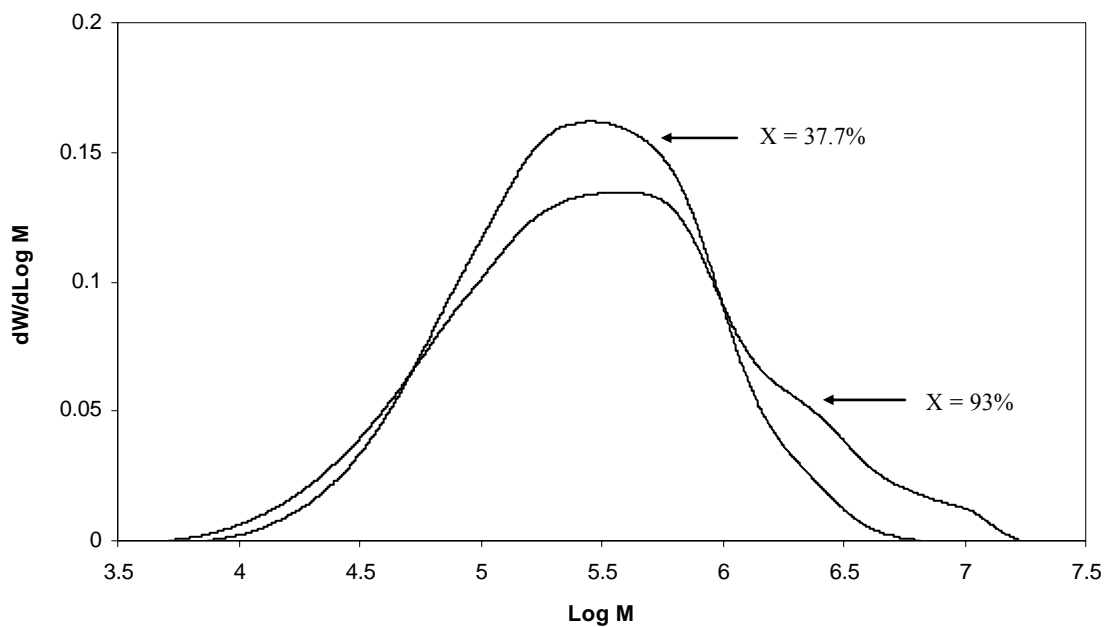


Figura 7.68 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo y sin semilla, usando 4% en peso de surfactantes y a una velocidad de alimentación de 0.3 g/min.

En la Figura 7.66 puede verse que el peso molecular promedio peso crece a medida que la reacción avanza y que los pesos moleculares promedio número sólo se incrementan ligeramente con la conversión. Se obtienen mayores pesos al incrementar la velocidad de alimentación como resultado de un incremento en la concentración de monómero en las partículas. En las Figuras 7.65 y 7.66 se muestran las distribuciones de pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en función de la conversión global para las velocidades de alimentación utilizadas en las polimerizaciones en semicontinuo sin semilla. En ambos casos las distribuciones son bastante simétricas a bajas conversiones y con una población pequeña de pesos moleculares elevados. A medida que la reacción procede, las distribuciones se hacen más amplias y se observa un hombro a altos pesos moleculares. Como se muestra en la Tabla 7.10, a menor velocidad de alimentación, el PDI (M_w/M_n) es mayor, se genera un mayor número de partículas y se favorecen las condiciones escasas de monómero en el sistema. La composición del copolímero permanece sin cambios al variar la velocidad de alimentación durante la copolimerización en semicontinuo sin sembrado (Figura 7.69).

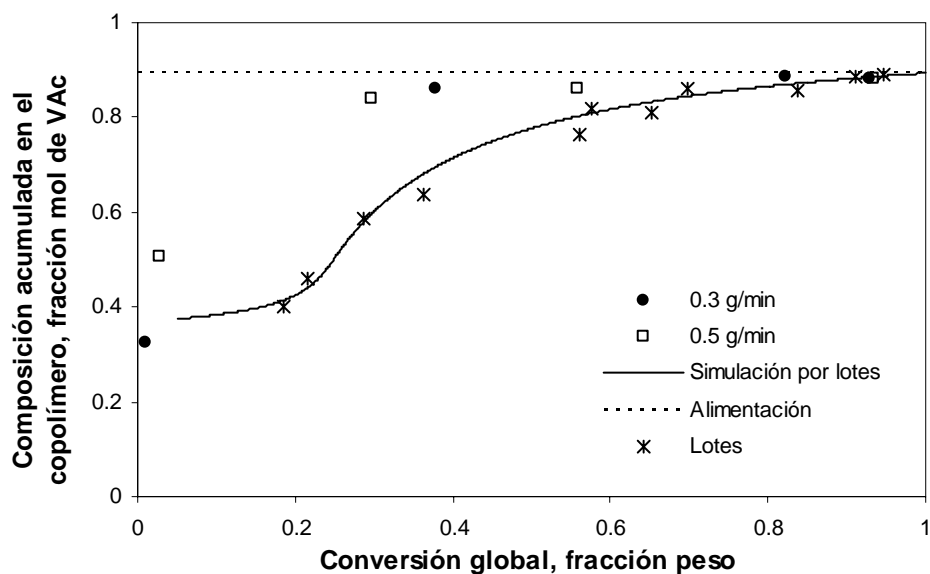


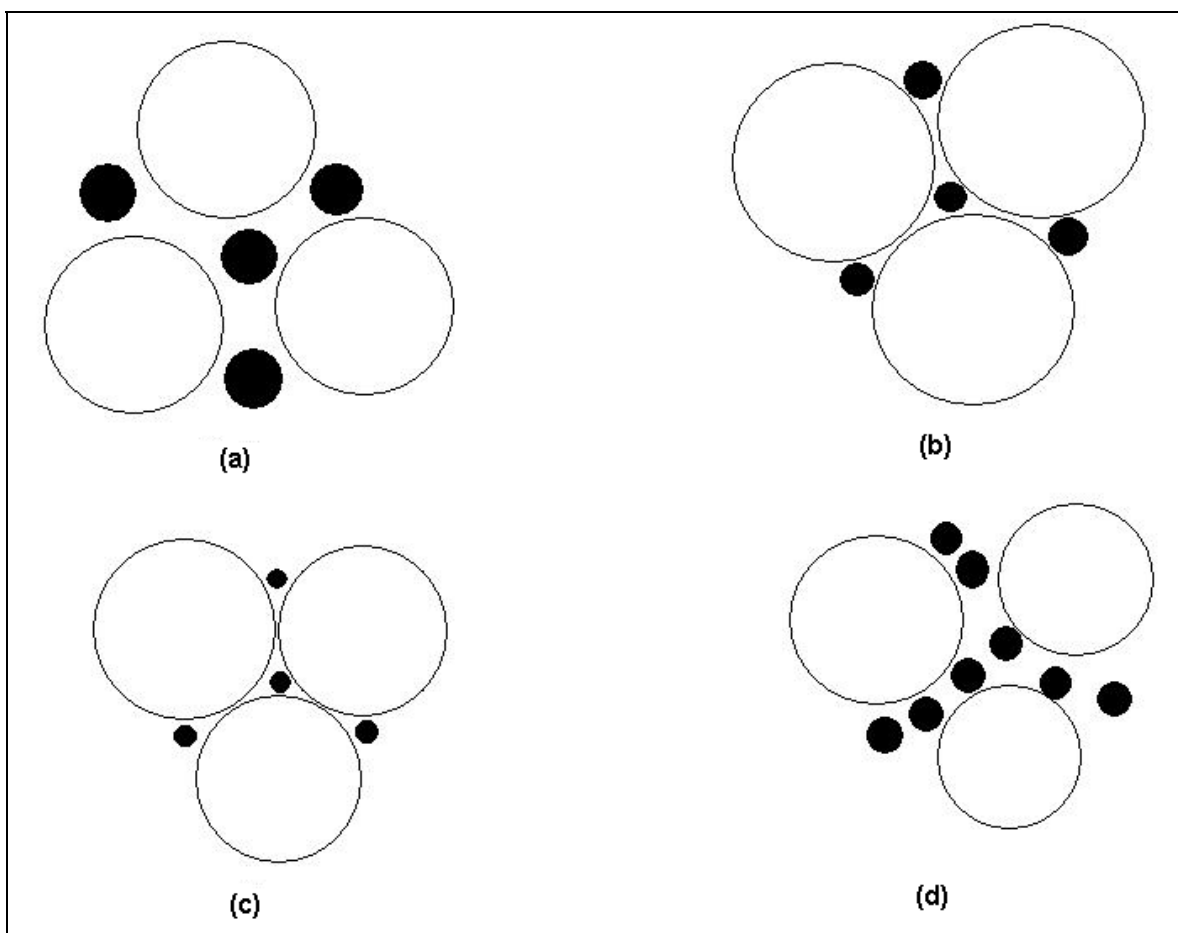
Figura 7.69 Composición del copolímero en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo sin semilla usando 4% en peso de surfactantes a diferentes velocidades de alimentación y su comparación con lo obtenido en régimen por lotes.

De los resultados anteriores, es claro que la velocidad de alimentación tiene un efecto muy fuerte sobre el comportamiento de la velocidad de copolimerización en régimen semicontinuo sin semilla y este efecto es mayor que en la copolimerización en semicontinuo sembrada.

El modo de adición de los monómeros afecta tanto a la formación de las partículas como a su crecimiento. Por ejemplo, en un proceso ME_{feed} bajo condiciones escasas de monómero, puede que el surfactante asociado al monómero alimentado permanezca en el agua o que se difunda hacia las partículas en crecimiento para estabilizarlas; si por el contrario, este mismo proceso se halla en condiciones inundadas, una pequeña parte del surfactante es adsorbido sobre las gotas de monómero. Si el surfactante se acumula en la fase acuosa, entonces podría ocurrir nucleación secundaria (formación de nuevas partículas) ya sea mediante nucleación micelar u homogénea. Esta nucleación secundaria contribuye a la ampliación de la PSD, lo cual puede ser aprovechado para incrementar el contenido de sólidos. Los látices con un alto contenido de sólidos son más baratos en términos de costos por unidad de producción y de embarque. El contenido de sólidos en un látex está determinado por su viscosidad. Dado que las partículas pequeñas se pueden acomodar en los espacios vacíos entre las partículas de mayor tamaño (Esquema 2); entonces, la alta viscosidad encontrada en los látices monodispersos puede ser reducida formando partículas polidispersas o mediante la obtención de PSDs relativamente amplias (Schneider y cols., 2002).

La polidispersidad de tamaños en una polimerización en emulsión o en microemulsión, está ligada a la duración del periodo de nucleación. Un periodo de nucleación corto producirá PSDs más estrechas que un periodo de nucleación largo. En las polimerizaciones en semicontinuo sin semilla, el monómero entrante saturará primero el agua y se difundirá hacia las micelas antes de que alguna reacción pueda ocurrir efectivamente, lo que podría generar un retraso muy corto en el inicio de la polimerización, comparado con un proceso por lotes. En los resultados mostrados en esta sección, se observa un periodo inicial de baja velocidad, lo cual es un poco diferente a lo que observaron Sajjadi y Brooks (Sajjadi y Brooks, 2000b) durante la polimerización de BuA en semicontinuo con ME_{feed} , quienes observaron un periodo de inhibición al inicio de la polimerización, el cual se alargaba al disminuir la velocidad de alimentación.

Esquema 2. Relación entre el tamaño de partícula, concentración y contenido de sólidos (ϕ_{smax}) en dos dimensiones. Elegir la relación correcta de diámetros nos permite minimizar el espacio vacío entre las partículas en (b). En (a), las partículas de menor diámetro son demasiado grandes para acomodarse en los intersticios entre las partículas grandes y en (c), ellas son demasiado pequeñas. Además, aún siendo correcta la relación de diámetros, hay muchas partículas pequeñas en (d) como para poder obtener un valor máximo de ϕ_{smax} . Tomado de: Schneider y cols., 2002.



El tiempo de transición (tiempo requerido para alcanzar el estado pseudo-estable) en la polimerización en semicontinuo sin semilla, se encuentra también bastante influenciado por la velocidad de alimentación, a menor velocidad de alimentación más corto es el tiempo de transición, esto es debido a que, al disminuir Ra , se forma un mayor número de partículas y a que menos monómero se acumula en el reactor. Aunque las polimerizaciones fueron

realizadas utilizando solo dos diferentes velocidades de alimentación, un análisis de la velocidad de polimerización en el estado pseudo-estable (Figura 7.70), muestra que bajo las condiciones empleadas en las polimerizaciones, y empleando la relación recíproca desarrollada por Dimitratos y cols. (Dimitratos y cols., 1990):

$$\frac{1}{R_{pi_{ss}}} = \frac{1}{\dot{K}_i} + \frac{c_i}{Ra_i} \text{ en donde}$$

$$c_{VAc} = 1.02, c_{BuA} = 0.999 \cong 1.0 \text{ y}$$

$$\dot{K}_{VAc} = 0.131 \text{ mol/min}, \dot{K}_{BuA} = 0.389 \text{ mol/min}.$$

Los valores de \dot{K}_i son mayores que los obtenidos en las polimerizaciones sembradas realizadas en este trabajo, lo que implica que en la polimerización sin semilla existe una mayor capacidad de consumo de monómero, además los valores de c_i son muy cercanos a 1, por lo que la expresión 7.38 puede escribirse como:

$$Rp \approx Ra \tag{7.43}$$

Wessling demostró que la relación $Rp = Ra$ es aplicable cuando el número promedio de radicales por partícula es constante. En nuestro caso, cuando no es utilizada una semilla en la polimerización, las condiciones de avidez se ven favorecidas, permitiendo así un incremento en Rp debido a un incremento en Np y a la menor acumulación de monómero en el reactor, lo que hace que la relación $Rp \approx Ra$ sea aplicable.

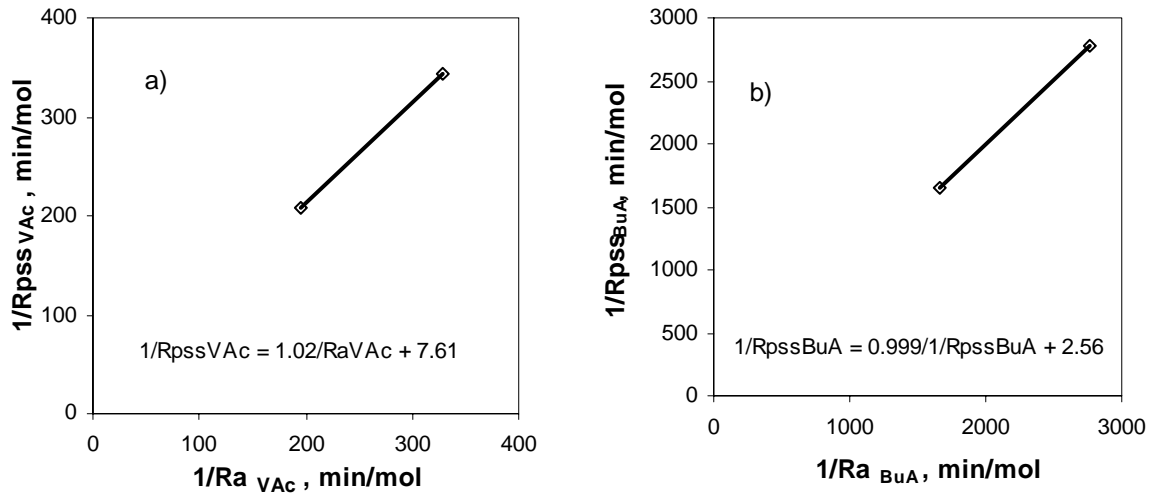


Figura 7.70 Inverso de la velocidad de polimerización global de cada monómero en el estado seudo estable en función del inverso de la velocidad de alimentación en la copolimerización sembrada en régimen semicontinuo de VAc y BuA.

7.6.3 Efecto de la concentración de surfactante en la copolimerización sin semilla en régimen semicontinuo

El efecto que tiene la concentración de surfactante en la copolimerización en régimen semicontinuo sin semilla, fue realizado comparando las corridas M y N descritas en la sección experimental. En ambas corridas se utilizó una velocidad de alimentación de monómeros de 0.3 g/min. En la corrida M, inicialmente se cargó al reactor una solución micelar con una relación de surfactantes/agua de 4/93 en peso, la cual corresponde a una concentración de surfactante de 4.12% en peso mientras que en la corrida N la relación surfactantes/agua fue de 1/93 que corresponde a 1.06% en peso de concentración de surfactante; por simplicidad, se mencionará que en estas corridas las concentraciones de surfactantes utilizadas fueron 4 y 1%, respectivamente.

En la Figura 7.71 (a) se muestran las conversiones instantáneas y las globales para las dos diferentes concentraciones de surfactantes empleadas. A pesar de incrementar la concentración de surfactante cuatro veces, no se aprecia una diferencia marcada en las conversiones. Con el fin de aclarar este resultado, en la Figura 7.71 (b) se muestra una gráfica del contenido de copolímero en función del tiempo relativo, en donde pueden verse las diferencias en las velocidades de formación de copolímero. El incremento en la velocidad de polimerización es debido a que un mayor número de partículas es formado al incrementar la concentración de surfactante (Figura 7.72). Al inicio de las polimerizaciones se obtuvieron PSDs relativamente estrechas mientras que al final de la polimerización, la distribución de tamaños de partículas es más estrecha para la mayor cantidad de surfactante utilizada (Figura 7.73). Como se muestra en la Figura 7.74, para la menor cantidad de surfactante, la SC cae por debajo del 100% a muy bajas conversiones y cuando el surfactante ha sido absorbido por completo y la SC disminuye hasta valores menores a 100% de área cubierta, la formación de partículas es menos pronunciada.

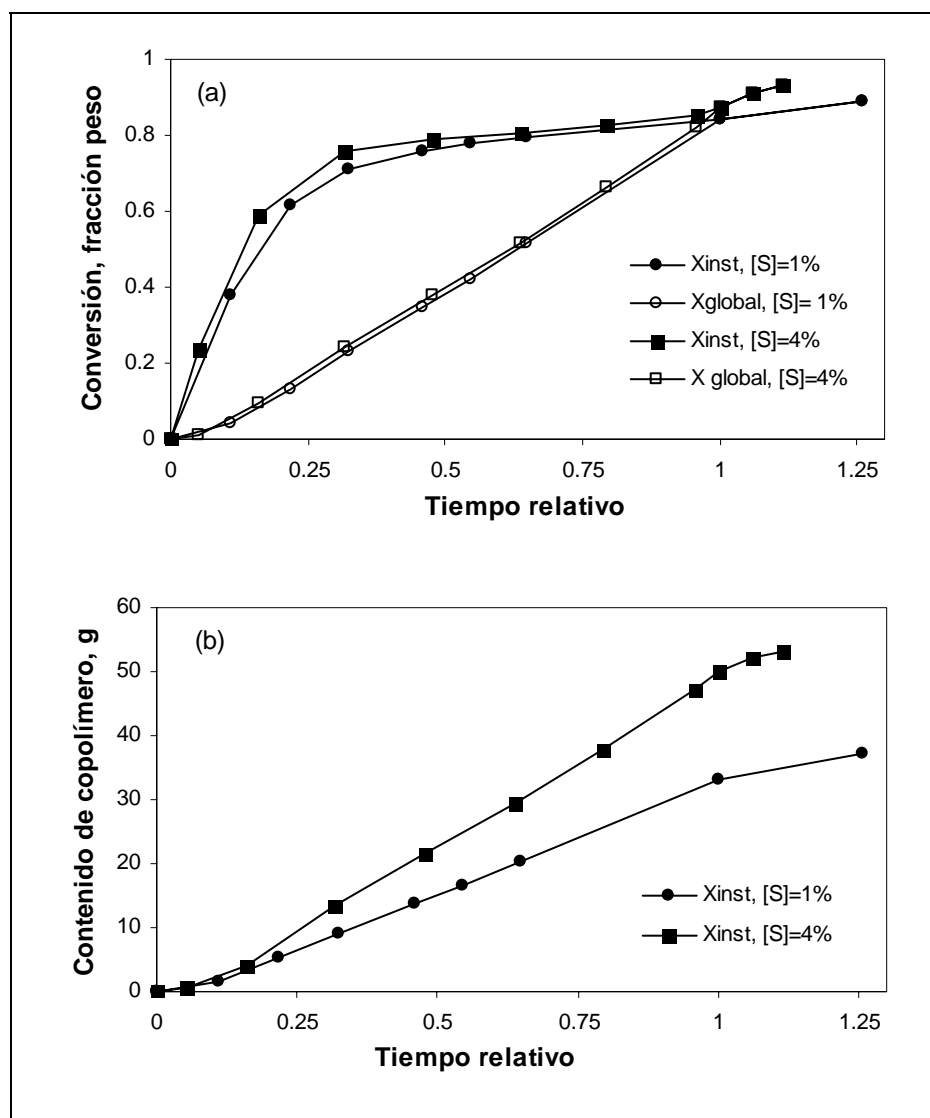


Figura 7.71 (a) Evolución en el tiempo de la conversión global (símbolos vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) y (b) Contenido de copolímero en función del tiempo relativo para diferentes concentraciones de surfactantes en la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo sin semilla a una velocidad de alimentación de 0.3 g/min.

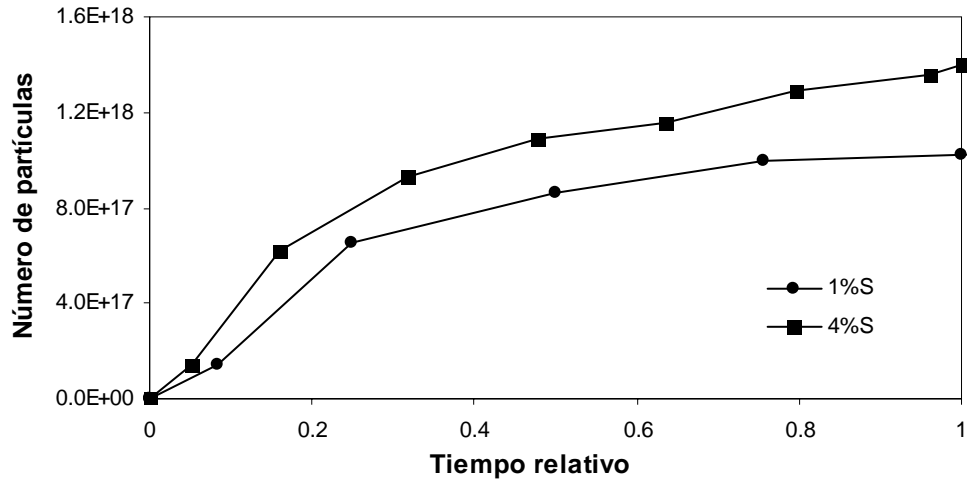


Figura 7.72 Número de partículas versus conversión en la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes concentraciones de surfactantes y con 0.3 g/min de flujo de alimentación.

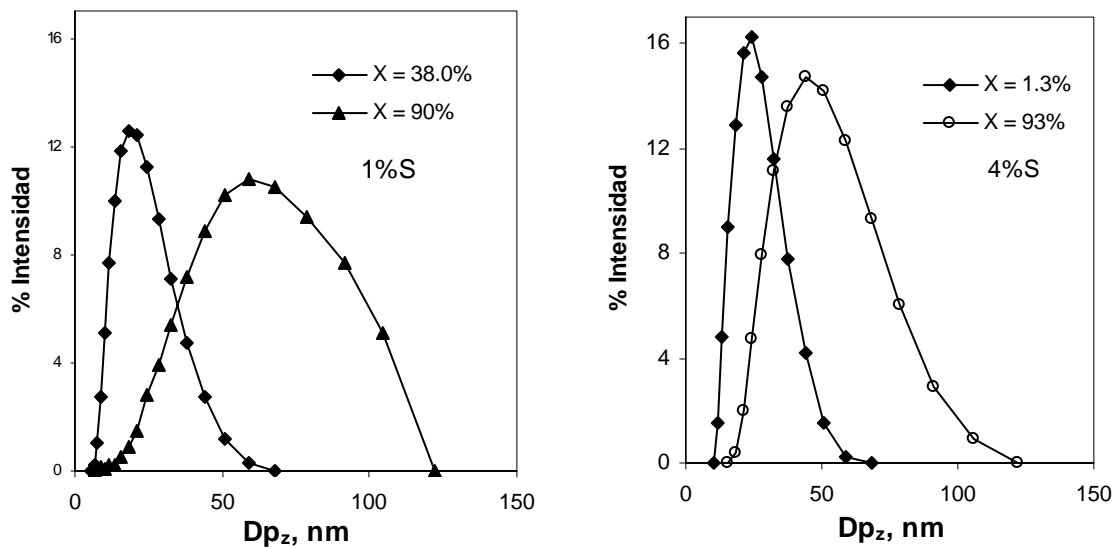


Figura 7.73 Comparación de las PSDs obtenidas durante la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes concentraciones de surfactantes utilizando un flujo de alimentación de 0.3 g/min.

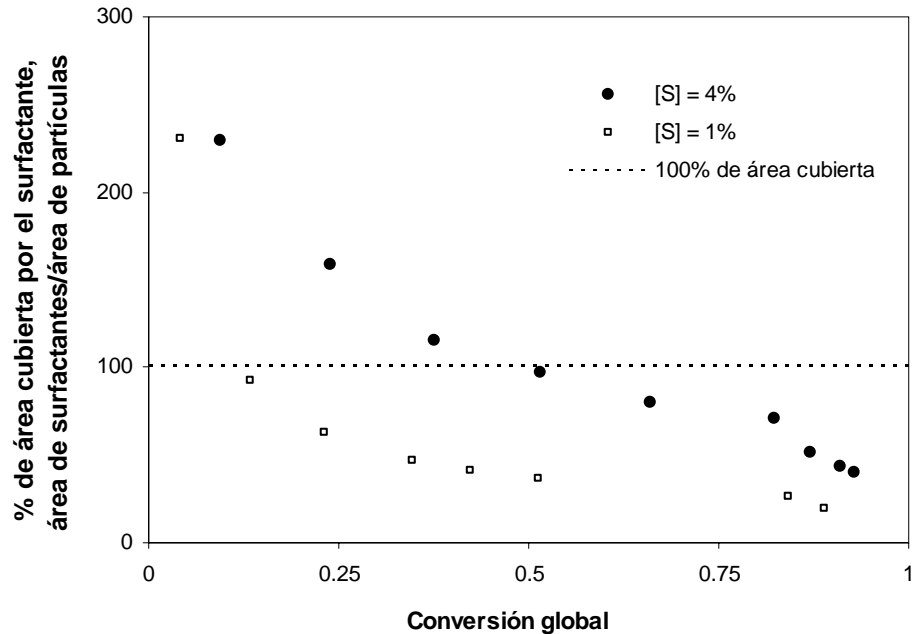


Figura 7.74 Razón de superficie cubierta por el surfactante contra conversión global en la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes concentraciones de surfactantes y con 0.3 g/min de flujo de alimentación.

Como puede verse en la Tabla 7.11, utilizando 1% de surfactante, el contenido de sólidos máximo que puede ser alcanzado es menor. A un contenido de sólidos (polímero formado) de 29.5% en peso, la viscosidad de la mezcla de reacción es tan alta que impide la agitación en el sistema por lo que la alimentación de los monómeros es detenida. No fueron observadas diferencias significativas con respecto a los pesos moleculares ni a los índices de polidispersidad (M_w/M_n).

Tabla 7.11 Características de los copolímeros y látices obtenidos en las copolimerizaciones en semicontinuo sin semilla al final del periodo de adición ($\theta = 1$) a diferentes concentraciones de surfactantes en la carga inicial y a una velocidad de alimentación de 0.3 g/min.

[S], % peso	% Sólidos	Mw, g/mol	Mn, g/mol	PDI	Np
1.0	29.5	8.5E+05	1.23E+05	6.9	1.08E+18
4.0	37.8	8.4E+05	1.26E+05	6.7	1.40E+18

Uno de los factores más importantes en las polimerizaciones tanto en emulsión como en microemulsión es el surfactante. Como se muestra en la Tabla 6.1, la CMC del SDS es de alrededor de 10 mmol/L mientras que la del Brij-35 es de aproximadamente 0.1 mmol/L. Esto indica que todas las polimerizaciones fueron realizadas utilizando concentraciones de surfactantes por arriba de la CMC, (incluida la polimerización en la que se utilizó 1% en peso de surfactantes) en las que la formación de partículas ocurre en gran medida por nucleación micelar. Sin embargo, a la concentración de surfactantes de 1% en peso se formaron menos partículas. En un proceso en semicontinuo, como se ha demostrado en secciones anteriores, la velocidad de polimerización puede estar controlada por la velocidad de alimentación de monómeros si la velocidad de alimentación utilizada es lo suficientemente baja. Conforme la velocidad de alimentación de monómero es reducida, se alcanza un punto en el que la velocidad de polimerización está altamente controlada por la velocidad de alimentación y cualquier variación en la formulación del proceso no afectará a la velocidad de polimerización, como es el caso de la concentración de surfactante (Sajjadi y Brooks, 2000a). En este trabajo se halló que la concentración de surfactante no tiene un impacto muy fuerte sobre la velocidad de polimerización como se deduce de la Figura 7.71a. Podemos decir entonces que en nuestro caso, la velocidad de polimerización de estado pseudo-estable es menos sensible a variaciones en la formulación a bajas velocidades de alimentación en donde la velocidad de polimerización está altamente controlada por la velocidad de alimentación.

Un incremento en la concentración de surfactante de cuatro veces utilizando una velocidad de alimentación de 0.3 g/min, incrementa el número final de partículas en un 29% como se puede ver de los datos mostrados en la Tabla 7.11. La teoría de Smith-Ewart predice que el N_p es proporcional a $[S]^{0.6}$. Sajjadi y Brooks (Sajjadi y Brooks, 1999b) hallaron que en la polimerización en emulsión de BuA por lotes N_p es proporcional a $[S]^{0.54}$ en este trabajo, aunque solo tenemos dos diferentes concentraciones de surfactante, como una simple aproximación hemos calculado que N_p es proporcional a $[S]^{0.20}$. Esto es, el impacto de la concentración de surfactante sobre el N_p es mucho menor que lo que se esperaría de acuerdo con la teoría de Smith-Ewart, sin embargo, esta comparación no es del todo objetiva debido a las diferentes condiciones de polimerización.

Los diámetros de partículas obtenidos a un contenido de copolímero de 33 g fueron: ($[S] = 1\%$, $D_p = 37.0\text{nm}$) y ($[S] = 4\%$, $D_p = 35.5\text{nm}$). Puesto que en la polimerización en la que se utilizó 1% de surfactante, este es consumido tempranamente en la reacción, es probable que se hayan formado partículas por nucleación homogénea estabilizadas en cierto grado por cadenas de oligo-surfactante (definido en las secciones previas), las cuales pudieron coagular unas con otras, ya sea que coagularan entre dos partículas pequeñas o una partícula pequeña con una de mayor tamaño, lo que explicaría la PSD tan amplia obtenida para la menor cantidad de surfactante utilizada.

7.6.4 Efecto de la distribución de monómero inicial

Se realizaron dos experimentos para investigar los efectos de la distribución de monómeros entre la carga inicial y la alimentada sobre la cinética de la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo de VAc y BuA. Estos experimentos corresponden a las reacciones identificadas como I y M en la parte experimental de este trabajo. Hemos definido a la distribución de monómero, M_0/M_{add} , como los gramos de monómero inicialmente cargados al reactor entre los gramos de monómero alimentados de manera semicontinua. Por ejemplo, $M_0/M_{add} = 0\%$ implica que cero gramos de monómero fueron cargados al reactor, es decir, reacciones sin semilla, y $M_0/M_{add} = 100\%$ implica que todo el monómero fue cargado al reactor inicialmente, lo que correspondería a una operación por lotes. Los efectos de M_0/M_{add} fueron estudiados a dos diferentes velocidades de

alimentación de monómeros. Las corridas I y M fueron realizadas utilizando una velocidad de alimentación de monómeros de 0.3 g/min y con 4% en peso de la mezcla SDS:Brij-35 (3:1 p/p) en la carga inicial.

En la Figura 7.75 se muestran las conversiones instantánea y global en función del tiempo relativo para los experimentos. Puede verse en esta figura que para una velocidad de alimentación de 0.3 g/min, la velocidad de polimerización es ligeramente más alta cuando se utiliza una relación de monómero inicial a monómero alimentado $M_0/M_{add} = 0\%$ aunque al inicio de la reacción la velocidad de polimerización es mayor cuando se utiliza $M_0/M_{add} = 5\%$ como resultado de tener presente un mayor número de partículas formadas.

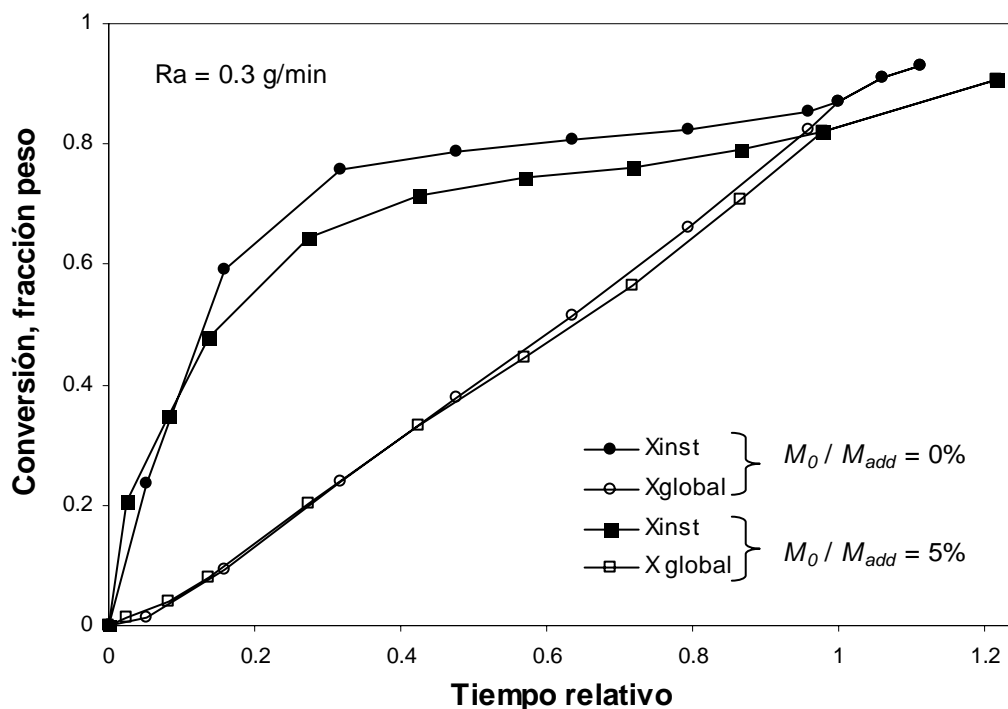


Figura 7.75 Evolución en el tiempo de la conversión global (símbolo vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) para diferentes distribuciones de monómeros en la copolimerización de VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión en régimen semicontinuo con 0.3 g/min de flujo de alimentación.

En la Figura 7.76 se comparan los diámetros promedio obtenidos en estos mismos experimentos. Tamaños de partículas mayores son obtenidas utilizando $M_0/M_{add} = 5\%$. En ambos casos D_p crece continuamente durante la reacción con la característica de que cuando la adición de monómero comienza para $M_0/M_{add} = 5\%$ D_p permanece sin cambio durante un periodo muy corto de la polimerización. Como se muestra en la Figura 7.77, a tiempos cortos de reacción, N_p es similar para los dos casos, pero a un tiempo relativo de aproximadamente 0.2, la formación de partículas es menos intensa utilizando $M_0/M_{add} = 5\%$ como resultado de una mayor velocidad de crecimiento de las partículas.

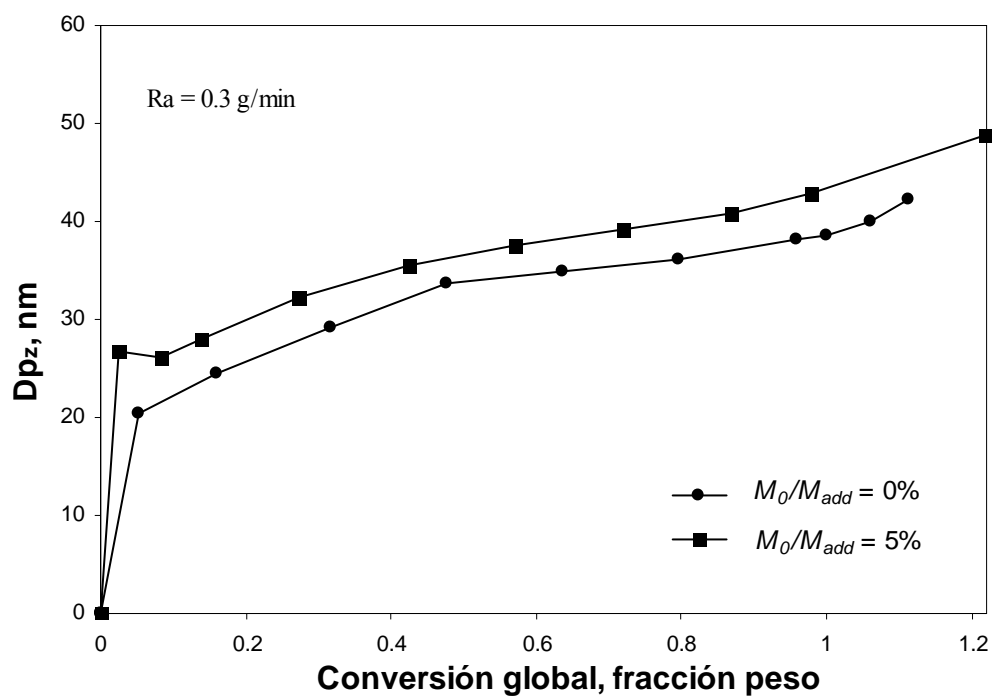


Figura 7.76 Diámetro promedio de partículas versus conversión para diferentes distribuciones de monómeros en la copolimerización de VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión en régimen semicontinuo con 0.3 g/min de flujo de alimentación.

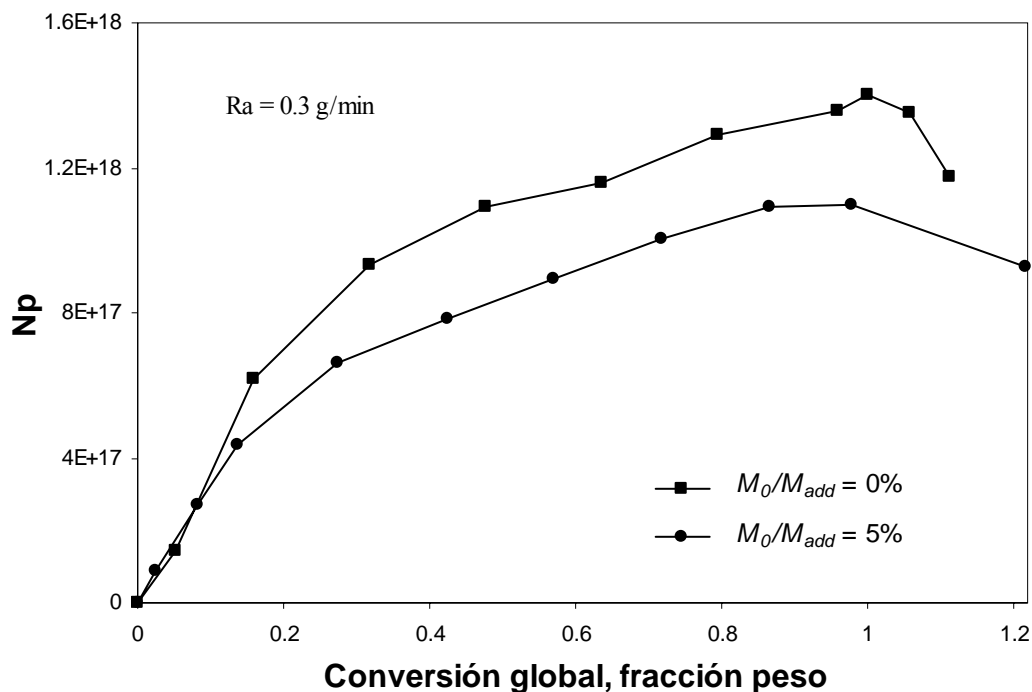


Figura 7.77 Número de partículas versus conversión para diferentes distribuciones de monómeros en la copolimerización de VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión en régimen semicontinuo con 0.3 g/min de flujo de alimentación.

En un proceso por lotes, el tamaño de las partículas puede ser controlado variando la concentración de surfactante e iniciador, puesto que el control de la distribución de tamaños de partículas es muy difícil. El proceso en semicontinuo ofrece la oportunidad de controlar tanto el tamaño promedio como la distribución de las partículas a una concentración de surfactante y/o iniciador dada. Cuando un proceso en semicontinuo es realizado sin agregar una cantidad de monómero al inicio de la reacción (sin semilla), se observa generalmente que el número de partículas cambia durante casi toda la reacción. De manera que, se recomienda agregar entre el 5 y 10% en peso del monómero total al inicio de la reacción (para la formación de una semilla) y permitir su polimerización completa antes de comenzar la adición en semicontinuo del resto de los monómeros (Britton y cols., 2001). Esta pre-polimerización o pre-periodo de tiempo, puede considerarse como una etapa de sembrado. La principal intención de este procedimiento es separar la etapa de nucleación de la de crecimiento de las partículas para incrementar la estabilidad coloidal. Al-Bagoury y

Yaacoub, (Al-Bagoury y Yaacoub, 2003) hallaron que en la copolimerización de BuA con un monómero sacárido, al incrementar la relación de M_0/M_{add} el índice de polidispersidad de tamaños de partículas (PDI-tamaño, no confundirnos con la definición de PDI de pesos moleculares) disminuye, siempre y cuando el tiempo del pre-periodo de polimerización sea lo suficientemente largo como para permitir la polimerización completa del monómero inicialmente cargado. En las polimerizaciones reportadas en esta sección, el tiempo del pre-periodo de polimerización utilizando $M_0/M_{add} = 5\%$ no fue lo suficientemente largo como para evitar la formación de nuevas partículas durante la reacción como se muestra en la Figura 7.77 pero la PSD obtenida al final de la polimerización es ligeramente más estrecha cuando se utiliza una $M_0/M_{add} = 5\%$ que cuando no se utiliza una semilla ($M_0/M_{add} = 0\%$) como puede verse en la Figura 7.78.

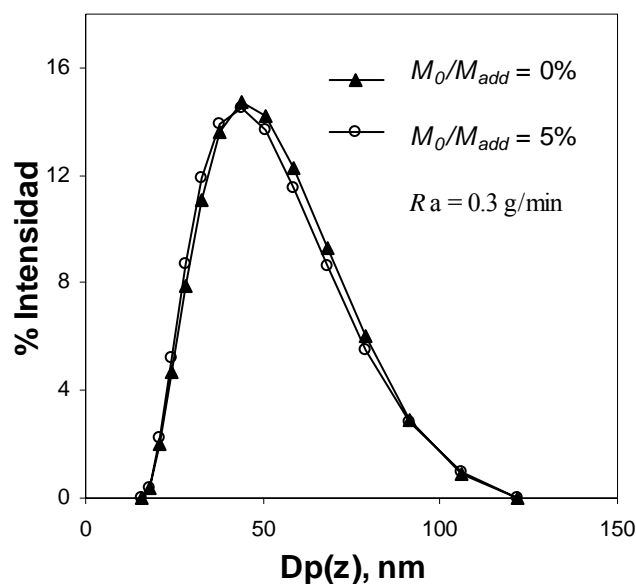


Figura 7.78 Distribución de tamaños de partículas obtenidas en la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes relaciones de monómero inicial a monómero alimentado utilizando un flujo de alimentación de 0.3 g/min.

Polimerizando en semicontinuo sin semilla ($M_0/M_{add} = 0\%$), es posible obtener tamaños de partícula menores que cuando se utiliza $M_0/M_{add} > 0\%$, ya que de esta manera se favorecen las condiciones escasas de monómero permitiendo así la formación de un mayor número de partículas; en otra palabras, la velocidad de crecimiento de las partículas es menor. Por otro lado, la velocidad de polimerización es mayor con $M_0/M_{add} = 5\%$ como resultado de tener un mayor número de partículas inicialmente.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

8.1 Conclusiones

1) En los diagramas parciales de fases pseudo-ternarios de los sistemas VAc/BuA (85:15 p/p)/agua/Tween 20, VAc/BuA (85:15 p/p)/agua/Brij-35 y VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:Tween (3:1 p/p) y VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:Brij-35 (3:1 p/p) a 60°C, las regiones de microemulsión que se obtienen utilizando Tween 20 o Brij-35 mezclados con SDS son más estrechas que las que se obtienen cuando se utiliza AOT en lugar de los no-iónicos excepto que a bajas relaciones de surfactante/agua el sistema con Brij-35 presenta una región un poco más amplia que cuando se utiliza AOT. Esta ligera ampliación de la región de microemulsión podría implicar que el efecto del BuA como co-surfactante es dominante en esta región y que deja de serlo al incrementar la concentración de surfactante, particularmente cuando el contenido de Brij-35 es incrementado.

2) El modelo matemático desarrollado e implementado en esta tesis es capaz de reproducir de manera satisfactoria los datos experimentales de conversión, composición del copolímero, diámetros promedio y número de partículas en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA. Una de las ventajas de este modelo es que utiliza un número mínimo de parámetros de ajuste. Uno de los principales usos del modelo en esta tesis fue el que se hizo para aclarar el mecanismo de formación de partículas observado en la mayoría de los sistemas de polimerización en microemulsión. Particularmente, se demostró que al menos en el caso de la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA, la formación de partículas durante la mayor parte de la reacción está relacionada con los eventos de terminación por transferencia de cadena al monómero. Es decir, que conforme la terminación por transferencia de cadena al monómero se incrementa más partículas inactivas existen en el sistema, las cuales sirven como reservas de monómero para las micelas vacías que capturan un radical de la fase acuosa. Si la terminación por transferencia de cadena al monómero es suprimida y a pesar de que existe una gran cantidad de surfactante disponible para la estabilización de partículas, no se observa la generación de

partículas durante toda la reacción. Además, puesto que el modelo desarrollado es sensible a variables como la temperatura, concentración de iniciador y de monómeros y composición de los comonómeros, puede ser empleado como una herramienta de control y de diseño de experimentos para la copolimerización en microemulsión.

3) El método para la estimación de razones de reactividad desarrollado en esta tesis presenta varias ventajas con respecto a los métodos usualmente empleados. Por ejemplo, puede ser empleado en la determinación de razones de reactividad en otros sistemas de polimerización como emulsión, sistemas micelares y en general en aquellos en los que exista algún tipo de compartimentalización. Una característica de este método es que no presenta la restricción ni el error introducido en la estimación de las razones de reactividad de suponer que a bajas conversiones la composición de los comonómeros no cambia. Además, los reportes en la literatura demuestran que si se utilizan datos a bajas conversiones, las razones de reactividad estimadas pueden diferir de los valores estimados utilizando datos a altas conversiones, lo que se evita en el método propuesto en esta tesis. Recientemente, se han publicado trabajos en los que tanto los valores aparentes como los verdaderos de las razones de reactividad, dependen del medio de polimerización. En este trabajo se demostró que en realidad los valores verdaderos de las razones de reactividad son los mismos, independientemente del proceso de polimerización empleado para su determinación, siempre y cuando los factores que afectan su cálculo sean tomados en cuenta de manera correcta.

4) En el estudio de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA se observaron diferentes etapas en el consumo de monómero. Al inicio de la reacción se obtuvo un copolímero rico en BuA, una etapa intermedia caracterizada por la disminución de la cantidad de BuA y controlada por el consumo de VAc y BuA y finalmente una etapa controlada por el consumo de VAc y la prácticamente desaparición del BuA. Este comportamiento en el consumo de monómeros trae como resultado la obtención de copolímeros de alto peso molecular al inicio y de bajo peso molecular hacia el final de la reacción debido a los diferentes eventos de terminación de cada monómero, en particular de los eventos de terminación por transferencia de cadena al monómero. Se demostró que la velocidad de polimerización, diámetros de partículas y pesos moleculares en estos sistemas se ven afectados por la concentración de monómeros empleada.

5) Mediante copolimerizaciones en microemulsión de VAc y BuA en régimen semicontinuo, fue posible obtener látices con alto contenido de polímero (aproximadamente 40% en peso) y diámetros promedio de partículas menores a 50 nm. Los estudios revelan que la velocidad de crecimiento volumétrico puede ser controlada con la velocidad de alimentación de monómero, independientemente de que se utilice un proceso de polimerización en semicontinuo con semilla (inicio de la polimerización por lotes y posterior cambio a régimen semicontinuo) o partiendo completamente en semicontinuo. Es decir, la velocidad de crecimiento volumétrico disminuye al disminuir la velocidad de alimentación, favoreciendo la formación de un mayor número de partículas y por lo tanto tamaños de partículas menores. También se observó que los diámetros más pequeños fueron los obtenidos mediante la polimerización en semicontinuo sin semilla. Bajo las condiciones empleadas en este trabajo, se comprobó que (a diferencia de lo que se obtiene en un proceso por lotes) mediante la polimerización en semicontinuo es posible la obtención de copolímeros de composición homogénea, lo que se atribuye a las condiciones ávidas de monómero del sistema. Por otro lado, se observó que el contenido de sólidos está limitado por la viscosidad de los látices, la cual a su vez es función de la concentración de surfactante empleada.

La polimerización de pseudo estado estable en semicontinuo con semilla sigue el mecanismo propuesto por Wessling y modificado por Dimitratos, en el que la velocidad de polimerización sigue una relación recíproca con la velocidad de alimentación de monómeros. Sin embargo en las polimerizaciones en semicontinuo sin semilla, los valores altos de \dot{K} para cada monómero resultaron más altos que cuando se utiliza una semilla, por lo que para fines prácticos se puede decir que $R_p \sim R_a$. Este incremento en la velocidad de polimerización fue atribuido a un incremento en el número de partículas que se forman cuando no se utiliza una semilla.

8.2 Recomendaciones

Como consecuencia de este trabajo, se recomienda lo siguiente:

- 1) Probar el modelo matemático desarrollado para la copolimerización en semicontinuo variando la velocidad de alimentación de cada monómero con la finalidad de obtener una composición del copolímero lo más homogénea posible.
- 2) Probar el modelo matemático desarrollado y el método de estimación de razones de reactividad propuesto con otros pares de monómeros.
- 3) Realizar un estudio experimental para incrementar la relación polímero/surfactante y el contenido de polímero en los látices obtenidos mediante copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo.

REFERENCIAS

1. Al-Bagoury M, Yaacoub E. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90:2091.
2. Antonietti M, Bremser W, Müschenborn D, Rosenauer C, Schupp B. *Macromolecules* 1991, 24:6636.
3. Antonietti M. *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196:441.
4. Armitage PD, De la Cal JC, Asua JM. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 51:1985.
5. Arzamendi G, Asua JM. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 38:2019.
6. Atik SS, Thomas JK. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103:4279.
7. Atik SS, Thomas JK. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104:5868.
8. Ballard MJ, Napper DH, Gilbert RG. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1984, 22:3225.
9. Barton J, Capek I. *Macromolecules* 2000, 33:5353.
10. Bataille P, Bourassa H. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1989, 27:357.
11. Bataille P, Van BT, Pham QB. *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, 22:3145.
12. Berman EL, Edwards JO. *Rev. Inorg. Chem.* 1980, 2:179.
13. Bhawal S, Sanghvi PG, Devi S. *Eur. Polym. J.* 2003, 39:389.
14. Box GE, Draper NR. *Biometrika* 1965, 52:355.
15. Brandup J, Immergut H. Eds. *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, 1989.
16. Britton D, Heatley F, Lovell PA. *Macromolecules* 2001, 34:817.
17. Candau F, Leong YS, Fitch RM. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1985, 23:193.
18. Candau F, Zekhnini Z, Heatley F. *Macromolecules* 1986, 19:1895.
19. Candau, F. In Polymerization in organized media, Chap. 4. C.M. Paleos Ed. Gordon & Breach Eds. Philadelphia, 1992, p:215.
20. Capek I. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1999a, 80:85.

21. Capek I. Chem. Papers 1999b, 53(5):332.
22. Capek I, Barton J, Orolinova E. Chem. Zvesti 1984, 33:803.
23. Capek I, Barton J, Orolinova E. Acta Polymerica 1985, 34(4):187.
24. Capek I, Juranicova V. J. Polym. Sci.: Part: Polym. Chem. 1996, 34:575.
25. Capek I, Potisk P. Eur. Polym. J. 1995a, 31(12):1269.
26. Capek I, Potisk P. Macromol. Chem. Phys. 1995b, 196:723.
27. Capek I, Potisk P. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1995c, 33:1675.
28. Chen S, Wu K. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1990, 28:2857.
29. Chern CS, Lin SY, Chen LJ, Wu SC. Polymer 1997, 38:1977.
30. Cruz MA, Palacios J, García-Rejón A, Ruiz LM, Rios L. Makromol. Chem., Suppl. 1985, 10/11:87.
31. De la Cal JC, Leiza JR, Asua JM. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1991, 29:155.
32. Delgado J. Ph. D. dissertation, Lehigh University, 1986.
33. Dimitratos J, El-Aasser MS, Georgakis C, Klein A. J. Appl. Polym. Sci. 1990, 40:1005.
34. Donescu D, Vasilescu M, Fusulan L, Petcu C. Langmuir 1999, 15:27.
35. Donescu D, Fusulan L, Petcu C, Vasilescu M, Smarandache C, Capek I. Eur. Polym. J. 2002, 38:1691.
36. Dotson NA, Galván R, Laurence RL, Tirrell M. Polymerization Process Modeling, VCH Pubs, inc., New York, 1996, p:305-357.
37. Dubé MA, Penlidis A, O'Driscoll KF. Can. J. Chem. Eng. 1990, 68:974.
38. Dubé MA, Penlidis A. Macromol. Chem. Phys. 1995, 196:1101.
39. Feitosa E, Brown W, Swanson-Vethamuthu M. Langmuir 1996, 12:5985.
40. Fernández-García M, Fernández-Sanz M, López-Madruga E, Fernández-Monreal C. Macromol. Chem. Phys. 1999, 200:199.
41. Fineman M, Ross SD. J. Polym. Sci. 1950, 5:259.

42. Forcada J, Asua JM. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1990, 28:987
43. Fu X, Qutubuddin S. *Langmuir* 2002, 18:5058.
44. Gan LM, Chew CH, Ng SC, Loh SE. *Langmuir* 1993, 9:2799.
45. Gan LM, Lian N, Chew CH, Li GZ. *Langmuir* 1994a, 10:2197.
46. Gan LM, Lee KC, Chew CH, Ng SC, Gan LH. *Macromolecules* 1994b, 27:6335.
47. Gao J, Penlidis A. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27:403.
48. Gardon JL. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1968a, 6:623.
49. Gardon JL. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1968b, 6:643.
50. Gardon JL. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1968c, 6:665.
51. Gilbert RG. Emulsion Polymerization, Academic Press, New York, 1995.
52. Gómez-Cisneros M, López RG, Peralta RD, Cesteros LC, Katime I, Mendizábal E, Puig JE. *Polymer* 2002, 43:2993.
53. Gómez-Cisneros M, Treviño ME, Peralta RD, Rabelero M, Mendizábal E, Puig JE, Cesteros C, López RG. *Polymer* 2005; 46:2900.
54. Gugliotta LM, Arzamendi G, Asua JM. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 55:1017.
55. Guo JS, Sudol ED, Vanderhoff JW, El-Aasser MS. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1992a, 30:691.
56. Guo JS, Sudol ED, Vanderhoff JW, El-Aasser MS. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1992b, 30:703.
57. Hagiopol C. Copolymerization: Toward a systematic approach, Plenum Pubs. Kluwer Academic, New York, 1999.
58. Hansen FK, Ugelstad J. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1978; 16:1953.
59. Harkins WD. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69(6):1428.
60. Hermanson KD, Kaler EW. *Macromolecules* 2003, 36:1836.
61. Herrera JR, Peralta RD, López RG, Cesteros LC, Mendizábal E, Puig JE. *Polymer* 2003, 44:1795.

62. Herrmann WO, Haehnel W. D.R. Patent 450286, 1924.
63. Hoar TP, Schulman JH. Nature 1943, 152:102.
64. Jovanovic R, Dubé MA. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82:2958.
65. Katime I, Mendizábal E, Puig JE. Recent Dev. Phys. Chem. 1997, 1:271.
66. Kelen T, Tudos F. J. Macromol. Sci. Chem. 1975, A9(1):1.
67. Klatte F. U.S. Patent 1084581, 1914.
68. Klumperman B, Aerdt AM. Macromolecules 1996, 29:6679.
69. Kolthoff IM, Miller IK. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73:3055.
70. Kong KZ, Pichot C, Guillot J. Eur. Polym. J. 1988, 24(5):485.
71. Larpent C, Tadros TF. Colloid and Polym. Sci. 1991, 269:1171.
72. Loh SE, Gan LM, Chew CH. J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 1996, A33(3):371.
73. López RG, Treviño ME, Salazar LV, Peralta RD, Becerra F, Puig JE, Mendizábal E. Polymer Bulletin 1997, 38:411.
74. Luther M, Hueck C. U.S. Patent 1,846,078, 1932.
75. Maeder S, Gilbert RG. Macromolecules 1998, 31:4410.
76. Marquardt D. SIAM, J. Appl. Math. 1963, 11:431.
77. Mayo FR, Lewis FM. J. Am. Chem. Soc. 1944, 66(9):1594.
78. Mendizábal E, Flores J, Puig JE, López.-Serrano F, Alvarez J. Eur. Polym. J. 1998, 34(3/4):411.
79. Meyer VE, Lowry GG. J. Polym. Sci.: Part A: General Papers 1965, 3:2843.
80. Ming W, Jones FN, Fu S. Macromol. Chem. Phys. 1998a, 199:1075.
81. Ming W, Jones FN, Fu S. Polymer Bulletin 1998b, 40:749.
82. Montgomery DR, Fry CE. J. Polym. Sci.: Part C 1968, 25:59.
83. Morgan JD, Lusvardi KM, Kaler EW. Macromolecules 1997, 30:1897.

84. Moritz HU. In Steric stabilized emulsion polymerization of vinyl acetate: influence of Process conditions on kinetics and product properties. Reichert KH and Geisler W. Eds. Polym. React. Eng. Huttigand Wepf. Heidelberg, Berlin, 1986, p.101-124. Citado Por: Sajjadi y Brooks, 2000a.
85. Morton M, Kaizerman S, Altier MW. J. Colloid Interface Sci. 1954, 9:300.
86. Myers D. Surfactant Science and Technology, VCH Pubs, inc., New York, Second Edition, 1992, p.27-77.
87. Nomura M, Harada M. J. Appl. Polym. Sci. 1981, 26:17.
88. Odian G. Principles of Polymerization, Chap. 6, 4th Ed. John Wiley and Sons, New Jersey, 2004.
89. Ovando-Medina VM, Mendizábal E, Peralta RD. Polymer Bulletin 2005, 54:129.
90. Pavel FM. J. Disp. Sci. Technol. 2004, 25(1):1.
91. Pichot C, Llauro M, Pham Q. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1981, 19:2619.
92. Plessis C, Arzamendi G, Leiza JR, Schoonbrood HAS, Charmot D, Asua JM. Macromolecules 2001, 34:5147.
93. Pokhriyal NK, Sanghvi PG, Shah DO, Devi S. Langmuir 2000, 16:5864.
94. Potisk P, Capek I. Die Angew. Makromol. Chem. 1994, 222:125.
95. Puig JE. In The Polymeric Materials Encyclopedia, Synthesis, Properties and Applications, Vol. 6, JC Salomone Ed. CRC Press, Boca Raton, 1996.
96. Puig JE. Rev. Mex. Fis. 1999, 45(S1):18.
97. Rabelero M, Zacarias M, Mendizábal E, Puig JE, Dominguez JM, Katime I. Polymer Bulletin 1997, 38:695.
98. Ramírez AG, López RG, Tauer K. Macromolecules 2004, 37:2738.
99. Richards JR, Congalidis JP, Gilbert RG. J. Appl. Polym. Sci. 1989, 37:2727.
100. Rodríguez-Guadarrama LA, Mendizábal M, Puig JE, Kaler EW. J. Appl. Polym. Sci. 1993, 48:775.

101. Roy S, Devi S. *Polymer* 1997, 38(13):3325.
102. Safarpour MA, Rafati AA, Gharibi H, Rezaie-Sameti M. *J. Chin. Chem. Soc.* 1999, 46:983.
103. Sajjadi S, Brooks BW. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999a, 74:3094.
104. Sajjadi S, Brooks BW. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1999b, 37:3957.
105. Sajjadi S, Brooks BW. *Chem. Eng. Sci.* 2000a, 55:4757.
106. Sajjadi S, Brooks BW. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2000b, 38:528.
107. Sajjadi S. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2001, 39:3940.
108. Sajjadi S, Jahanzad F. *Chem. Eng. Sci.* 2006, 61:3001.
109. Salager JL. Cuaderno FIRP S300-A, Facultad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2002.
110. Sanghvi PG, Pokhriyal NV, Hassan PA, Devi S. *Polym. Int.* 2000, 49:1417.
111. Sanghvi PG, Pokhriyal NK, Devi S. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 84:1832.
112. Santos AM, Vindevoghel PH, Graillant C, Guyot A, Guillot J. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1996, 34:1271.
113. Sarac A, Yildirim Erbil H, Yildirim H. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86:844.
114. Schneider M, Claverie J, Graillant C, McKenna TF. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 84:1878.
115. Schulman JH, Stoeckenius W, Prince LM. *J. Phys. Chem.* 1959, 63:1677.
116. Shawki SM, Hamielec AE. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 23:3155.
117. Smith WV, Ewart RH. *J. Chem. Phys.* 1948, 16:592.
118. Sosa N, López RG, Peralta RD, Katime I, Becerra F, Mendizábal E, Puig JE. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200:2416.
119. Sosa N, Zaragoza EA, López RG, Peralta RD, Katime I, Becerra F, Mendizábal E, Puig JE. *Langmuir* 2000, 16:3612.
120. Sosa N, Peralta RD, López RG, Ramos LF, Katime I, Cesteros C, Mendizábal E, Puig JE. *Polymer* 2001, 42:6923.

121. Stewart W, Caracotsios M, Sørensen J. GREG Subroutine, Department of Chemical Engineering University of Wisconsin-Madison, USA, 1990.
122. Stoffer JO, Bone T. J. Disp. Sci. Technol. 1980a, 1:37.
123. Stoffer JO, Bone T. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980b, 18:2641.
124. Tidwell PW, Mortimer GA. J. Polym. Sci.: Part A. 1965, 3:369.
125. Torres-Plata H. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila, México, 2001.
126. Treviño ME, López RG, Peralta RD, Becerra F, Mendizábal E, Puig JE. Polymer Bulletin 1999, 42:411.
127. Treviño-Martínez ME, Angel-Vargas Y, Ramos-de-Valle LF, López-Campos RG. J. Vinyl and Additive Technol. 2005, 11(3):132.
128. Ugelstad, J.; Mork, P.C.; Mfutakamba, H.R.; Soleimany, E.; Nordhuus, I.; Nustad, K.; Schmid, R.; Berge, A.; Ellingsen, T.; Aune, O. In Science and Technology of Polymer Colloids, G.W. Poehlein; R.H. Ottewill; J.W. Goodwins, Eds.; NATO ASI Ser., 1983; Vol. 1.
129. Urquiola B, arzamendi G, Leiza JR, Zamora A, Asua JM, Delgado J, El-Aasser MS, Vanderhoff JW. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1991, 29:169.
130. Vanderhoff JW. In Science and technology of polymer colloids, Poehlein GW, Ottewill RH, Goodwin JW. Eds. NATO ASI Ser. 1983, Vol. 1, p. 1.
131. Wessling RA. J. Appl. Polym. Sci. 1968, 12:309.
132. Xu X, Fei B, Zhang Z, Zhang M. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1996, 34:1657.
133. Xu X, Zhang Z, Wu H, Ge X, Zhang M. Polymer 1998a, 39(21):5245.
134. Xu X, Ge X, Zhang Z, Zhang M. Polymer 1998b, 39(22):5321.
135. Xu XJ, Chew CH, Siow KS, Wong MK, Gan LM. Langmuir 1999, 15:8067.
136. Xu X, Gan LM. Current Opinion in Colloid and Interface Sci. 2005, 10:239.
137. Xue Y, Jiang W, Zhao Y, Yang W, Fu S, Vormerg L. J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem. 2005, 42:1147.

138. Yamada B, Itahashi M, Otsu T. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978, 16:1719.
139. Yildirim-Erbil H. Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers, CRC Press, Boca Raton, 2000.
140. Zaragoza EA. M. Sc. dissertation. Universidad Autónoma de Coahuila, México, 1996.
141. Ziaee F, Nekoomanesh M. Polymer 1998, 39:203.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** Ilustración de algunos equilibrios de fases encontrados en sistemas multicomponentes. (4)
- Figura 3.1** Representación esquemática del método de polimerización en microemulsión con alimentación de monómero mediante el uso de fibras-huecas. (Tomado de Xu y Gan, 2005). (28)
- Figura 3.2** Esquema del modelo de Harkins para la polimerización en emulsión. (31)
- Figura 3.3** Intervalos de la polimerización en emulsión (Gilbert, 1995). (32)
- Figura 3.4** Comparaciones entre los resultados experimentales (puntos) y los obtenidos mediante simulación (curvas continuas) por Guo y cols., 1992. (34)
- Figura 4.1** Reactor semicontinuo. (45)
- Figura 4.2** Representación esquemática del proceso de desorción de radicales en una polimerización heterogénea (Forcada y Asua, 1990). (53)
- Figura 6.1** Equipo utilizado en la determinación de las regiones de microemulsión. (61)
- Figura 6.2** Representación esquemática del sistema utilizado para realizar las polimerizaciones en microemulsión. (62)
- Figura 6.3** Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) del copolímero de VAc/BuA. (69)
- Figura 6.4** Espectro característico de RMN de protón del copolímero de Sty/BuA. (70)
- Figura 7.1** Diagrama parcial de fases en el que se muestran las regiones de microemulsión de los sistemas pseudo-ternarios VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/Tween 20 y VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/Brij 35 a 60 °C. (74)
- Figura 7.2** Diagrama parcial de fases en el que se muestran las regiones de microemulsión de los sistemas pseudo-ternarios VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:Tween (3:1 p/p) y VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:Brij 35 (3:1 p/p) a 60 °C y su comparación respecto al sistema VAc:BuA (85:15 p/p)/agua/SDS:AOT (3:1 p/p) (Torres-Plata 2001). (75)
- Figura 7.3** Variación de la densidad de la mezcla de surfactantes SDS:Brij 35 (3:1 p/p) con diferentes concentraciones en agua a 25 °C. La línea discontinua señala el punto correspondiente a la CMC de la mezcla. (76)
- Figura 7.4** Modificación de la solubilización de la mezcla de monómeros VAc:BuA (85:15 p/p) contra la concentración de diferentes surfactantes en agua. (77)

Figura 7.5 Gráfica de conversión contra tiempo en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial. (80)

Figura 7.6 Velocidades de copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial (% en peso). Las curvas continuas son utilizadas sólo como guías. (81)

Figura 7.7 Gráfica logarítmica de R_{pmax} contra la concentración inicial de la mezcla de monómeros. (82)

Figura 7.8 Diámetros de partícula promedio-z obtenidos en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial (% en peso). (84)

Figura 7.9 Número de partículas experimental en función de la conversión obtenidos en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial (% en peso). (85)

Figura 7.10 Distribución de tamaños de partículas de los látices obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) con 3% de monómero inicial iniciada con KPS a 60°C y a diferentes conversiones. (87)

Figura 7.11 Distribución de tamaños de partículas de los látices finales obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C iniciadas con 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros. (88)

Figura 7.12 Peso molecular promedio peso en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero y 4% en peso de la mezcla de monómero. (89)

Figura 7.13 Distribuciones de pesos moleculares a diferentes valores de conversión en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros y 4% en peso de la mezcla de monómeros. (91)

Figura 7.14 Efecto de la concentración inicial de monómero sobre las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros finales resultantes de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros y 4% de la mezcla de surfactantes. (92)

Figura 7.15 Coeficientes (velocidades) de desorción de radicales de las partículas en función de la conversión; k_d total se define como la suma de los coeficientes de desorción de radicales de VAc (A) y de BuA (B). (94)

Figura 7.16 Constantes de desorción de radicales de las partículas (equivalentes al k' reportado por Mendizábal, 1998) en función de la conversión. A = VAc y B = BuA. (95)

Figura 7.17 Simulación de la cinética de la copolimerización en microemulsión a diferentes valores de k_t en min^{-1} . (98)

Figura 7.18 a) Número de partículas y b) cinética de la copolimerización en microemulsión en función de la conversión a diferentes concentraciones de iniciador KPS en moles. Receta: monómero: 4% en peso, surfactante: 4% en peso, agua: 92% en peso. (99)

Figura 7.19 Número promedio de radicales por partícula (razón de partículas activas a total de partículas) en función de la conversión obtenido mediante simulaciones durante la copolimerización en microemulsión usando diferentes valores de constantes de transferencia de cadena al monómero. (101)

Figura 7.20 Número total de partículas, N_p , en función de la conversión obtenido mediante simulaciones de la copolimerización en microemulsión usando diferentes valores de constantes de transferencia de cadena al monómero. (101)

Figura 7.21 Diámetro de partículas en función del tiempo obtenido mediante simulaciones de la copolimerización en microemulsión a diferentes relaciones de VAc/BuA. Condiciones: 4% de monómeros, 4% de surfactante y 92% de agua con 2% de KPS con respecto al contenido de monómeros y a 60°C. (103)

Figura 7.22 Diámetro de partículas en función del tiempo obtenido mediante simulaciones de la copolimerización en microemulsión a diferentes valores del parámetro de interacción

de VAc con el agua. Condiciones: 4% de monómeros, 4% de surfactante y 92% de agua con 2% de KPS con respecto al contenido de monómeros y a 60°C. (104)

Figura 7.23 Gráfica de conversión contra tiempo de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial. Los símbolos corresponden a datos experimentales y las curvas continuas son predicciones del modelo. (107)

Figura 7.24 Conversión individual de VAc en función de la conversión total en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) y 4% en peso de la mezcla de monómeros a 60°C. La flecha indica el punto en el que la reacción comienza a ser controlada por el consumo de VAc. (109)

Figura 7.25 Concentración de cada monómero en las partículas de polímero en función de la conversión a diferentes concentraciones de la mezcla de VAc:BuA (85:15 p/p) en la copolimerización en microemulsión obtenidas mediante simulación. (111)

Figura 7.26 Fracción de copolímero formado (a) y relación de monómero/agua (b) en función del tiempo de reacción en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA a 60°C y a diferentes concentraciones de monómeros en la alimentación con 4% en peso de surfactantes y 2% de KPS con respecto al monómero. Las líneas discontinuas representan las composiciones en la alimentación, $[M]_0 = 4\%$ (●), 3% (Δ) y 2% (□). (112)

Figura 7.27 Cambio de la constante global de la velocidad de propagación en función de la composición de la mezcla de monómeros en la copolimerización por lotes de VAc y BuA. $k_{pVAc} = 2.40 \times 10^8 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$, $k_{pBuA} = 1.20 \times 10^7 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$ (Kong y cols., 1988), $r_{VAc} = 0.028$ y $r_{BuA} = 6.219$ (Determinados en este trabajo). (115)

Figura 7.28 Diámetros de partícula promedio-z obtenidos en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C con diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial. Los puntos corresponden a datos experimentales obtenidos por PCS y las curvas continuas son predicciones del modelo. (119)

Figura 7.29 Número de partículas en función de la conversión obtenidos en la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C y diferentes

concentraciones de la mezcla de monómeros en la carga inicial. Los puntos corresponden a datos experimentales y las curvas continuas son predicciones del modelo. (120)

Figura 7.30 Número promedio de radicales por partícula durante la polimerización en microemulsión por lotes de VAc/BuA (85:15 w/w) a 60°C. 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% de la mezcla de surfactantes y diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros. (122)

Figura 7.31 Número promedio de radicales por partícula durante la copolimerización en microemulsión de 4% en peso de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómeros, obtenidos mediante simulaciones. (123)

Figura 7.32 Número promedio de radicales por partícula en función de la conversión durante la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA (85:15 p/p) con 4% en peso de contenido de monómeros en la mezcla inicial y a 60°C. Los puntos unidos por la línea discontinua corresponden a los datos reportados por Kong y cols., 1988 para la copolimerización en emulsión con 33% de contenido de monómeros y una relación VAc:BuA de 50:50 p/p. (127)

Figura 7.33 Deconvoluciones de las distribuciones de pesos moleculares a diferentes valores de conversión en la copolimerización por lotes de VAc y BuA (85:15 w/w) a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de la mezcla de monómeros y 4% en peso de la mezcla de monómeros en la receta. (129)

Figura 7.34 Gráfica de conversión contra tiempo de la copolimerización en microemulsión por lotes de VAc y BuA a 60°C, 2% en peso de KPS con respecto al contenido de monómero, 4% en peso de la mezcla de surfactantes, 4% en peso de la mezcla de monómeros y diferentes relaciones VAc/BuA en la carga inicial. Los símbolos corresponden a datos experimentales y las curvas continuas son predicciones del modelo. (131)

Figura 7.35 Diámetro promedio de partícula en función del tiempo de reacción en la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA a diferentes relaciones de monómeros. Las curvas continuas fueron obtenidas por simulación mientras que los puntos corresponden a valores experimentales. (132)

Figura 7.36 Concentración de cada monómero en las partículas de polímero en función de la conversión a diferentes relaciones de VAc:BuA en la alimentación inicial durante la copolimerización en microemulsión por lotes obtenidas mediante simulación. (133)

Figura 7.37 Composición acumulada de VAc en el copolímero en función de la conversión a diferentes relaciones de VAc/BuA. Los símbolos representan valores determinados experimentalmente mientras que las curvas continuas son predicciones del modelo. (134)

Figura 7.38 Conversión contra tiempo de la copolimerización en microemulsión por lotes de Sty y BuA a 60°C, 10% en peso de SDS, 3% en peso de la mezcla de monómeros y diferentes relaciones Sty:BuA en la carga inicial. Las curvas continuas son solamente utilizadas como guías. (137)

Figura 7.39 Diámetro promedio de partícula en función del tiempo de reacción en la copolimerización en microemulsión de Sty y BuA a diferentes relaciones de monómeros. (138)

Figura 7.40 Fracción mol de Sty acumulada en el copolímero en función de la conversión a diferentes relaciones de Sty/BuA. Los símbolos representan valores determinados experimentalmente mientras que las curvas continuas son predicciones del modelo. (138)

Figura 7.41 Evolución de la conversión global (símbolos vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) con respecto al tiempo relativo para diferentes velocidades de alimentación en la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo, utilizando en la mezcla inicial 3% en peso de la mezcla de monómeros y 4% en peso de la mezcla de surfactantes. (145)

Figura 7.42 Copolímero formado (símbolos vacíos), monómero alimentado (símbolos llenos) y monómero acumulado (símbolos llenos y líneas discontinuas) en la copolimerización en semicontinuo de VAc y BuA en microemulsión a diferentes velocidades de alimentación de monómeros con 3% de monómero y 4% en peso de surfactantes en la carga inicial. (147)

Figura 7.43 Velocidades de polimerización globales obtenidas en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros usando 4% en peso de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial. (148)

Figura 7.44 Diámetro promedio de partículas en función del tiempo de reacción (a) y del tiempo relativo (b) a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión usando 4% de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial. (150)

Figura 7.45 Número de partículas en función del tiempo relativo, razón de monómero a surfactante y contenido de sólidos a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros en la polimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C usando 4% de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial. (151)

Figura 7.46 Fracción de superficie cubierta por el surfactante contra conversión global en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación. (154)

Figura 7.47 PSD en función de la conversión a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial. (156)

Figura 7.48 Comparación de las PSDs finales obtenidas en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes y 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial. (157)

Figura 7.49 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial y con 0.5 g/min de velocidad de alimentación. (158)

Figura 7.50 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial y con 0.3 g/min de velocidad de alimentación. (158)

Figura 7.51 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial y con 0.2 g/min de velocidad de alimentación. (159)

Figura 7.52 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial y con 0.1 g/min de velocidad de alimentación. (159)

Figura 7.53 MWD de los copolímeros finales obtenidos en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación. (160)

Figura 7.54 Peso molecular promedio peso, M_w , en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación y su comparación con lo obtenido en régimen por lotes. (161)

Figura 7.55 Composición del copolímero en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo usando 4% en peso de surfactantes, 3% en peso de la mezcla de monómeros en la carga inicial a diferentes velocidades de alimentación y su comparación con lo obtenido en régimen por lotes (la curva continua fue obtenida mediante simulación usando $r_{VAc} = 0.028$ y $r_{BuA} = 6.219$). (162)

Figura 7.56 (a) Fracción volumen de polímero en las partículas; (b) Concentración de monómero en la fase acuosa; (c) Partición de monómero entre la fase acuosa y las partículas durante la copolimerización en microemulsión de VAc y BuA en semicontinuo a diferentes velocidades de alimentación de monómeros. (164)

Figura 7.57 Inverso de la velocidad de polimerización global de cada monómero en el estado pseudo estable en función del inverso de la velocidad de alimentación en la copolimerización sembrada en régimen semicontinuo de VAc y BuA. (168)

Figura 7.58 Velocidad de crecimiento volumétrico durante la copolimerización en microemulsión sembrada de VAc y BuA en régimen semicontinuo a diferentes velocidades de alimentación. (170)

Figura 7.59 Evolución (tiempo relativo) de la conversión global (símbolos vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) para diferentes velocidades de alimentación en la

copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo sin semilla, utilizando 4% en peso de surfactantes en la mezcla inicial. (175)

Figura 7.60 Copolímero formado (símbolos vacíos), monómero alimentado (símbolos llenos) y monómero acumulado (símbolos llenos y líneas discontinuas) en la copolimerización en semicontinuo de VAc y BuA sin semilla en microemulsión a diferentes velocidades de alimentación de monómeros utilizando 4% en peso de surfactantes en la carga inicial. (176)

Figura 7.61 Velocidades de polimerización globales obtenidas en la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes en la carga inicial. (177)

Figura 7.62 Diámetro promedio de partículas en función del tiempo relativo para diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión sin semilla usando 4% de surfactantes en la mezcla de reacción inicial. (179)

Figura 7.63 Número de partículas en función del tiempo relativo, relación en peso de polímero a surfactante y contenido de sólidos a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión usando 4% de surfactantes y sin semilla en la mezcla de reacción inicial. (180)

Figura 7.64 PSD en función de la conversión a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes y sin semilla en la mezcla de reacción inicial. (181)

Figura 7.65 Comparación de las PSDs finales obtenidas en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) a diferentes velocidades de alimentación de la mezcla de monómeros en microemulsión usando 4% en peso de surfactantes y sin semilla en la mezcla de reacción inicial. (181)

Figura 7.66 Peso molecular promedio peso y promedio número en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo sin semilla usando 4% en peso de surfactantes a diferentes velocidades de alimentación. (182)

Figura 7.67 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo y sin semilla, usando 4% en peso de surfactantes y a una velocidad de alimentación de 0.5 g/min. (183)

Figura 7.68 MWD en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo y sin semilla, usando 4% en peso de surfactantes y a una velocidad de alimentación de 0.3 g/min. (183)

Figura 7.69 Composición del copolímero en función de la conversión en la copolimerización en microemulsión de VAc/BuA (85:15 p/p) en semicontinuo sin semilla usando 4% en peso de surfactantes a diferentes velocidades de alimentación y su comparación con lo obtenido en régimen por lotes. (184)

Figura 7.70 Inverso de la velocidad de polimerización global de cada monómero en el estado pseudo estable en función del inverso de la velocidad de alimentación en la copolimerización sembrada en régimen semicontinuo de VAc y BuA. (188)

Figura 7.71 (a) Evolución en el tiempo de la conversión global (símbolos vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) y (b) Contenido de copolímero en función del tiempo relativo para diferentes concentraciones de surfactantes en la copolimerización en microemulsión en régimen semicontinuo sin semilla a una velocidad de alimentación de 0.3 g/min. (190)

Figura 7.72 Número de partículas versus conversión en la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes concentraciones de surfactantes y con 0.3 g/min de flujo de alimentación. (191)

Figura 7.73 Comparación de las PSDs obtenidas durante la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes concentraciones de surfactantes utilizando un flujo de alimentación de 0.3 g/min. (191)

Figura 7.74 Razón de superficie cubierta por el surfactante contra conversión global en la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes concentraciones de surfactantes y con 0.3 g/min de flujo de alimentación. (192)

Figura 7.75 Evolución en el tiempo de la conversión global (símbolo vacíos) y de la conversión instantánea (símbolos llenos) para diferentes distribuciones de monómeros en la copolimerización de VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión en régimen semicontinuo con 0.3 g/min de flujo de alimentación. (195)

Figura 7.76 Diámetro promedio de partículas versus conversión para diferentes distribuciones de monómeros en la copolimerización de VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión en régimen semicontinuo con 0.3 g/min de flujo de alimentación. (196)

Figura 7.77 Número de partículas versus conversión para diferentes distribuciones de monómeros en la copolimerización de VAc/BuA (85:15 p/p) en microemulsión en régimen semicontinuo con 0.3 g/min de flujo de alimentación. (197)

Figura 7.78 Distribución de tamaños de partículas obtenidas en la copolimerización en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) sin semilla a diferentes relaciones de monómero inicial a monómero alimentado utilizando un flujo de alimentación de 0.3 g/min. (198)

LISTA DE TABLAS

- Tabla 3.1** Lista de artículos publicados orientados a obtener látices con alto contenido de polímero y bajo contenido de surfactante mediante polimerización en microemulsiones. (22)
- Tabla 6.1** Propiedades de los surfactantes utilizados. (60)
- Tabla 6.2** Recetas utilizadas en las copolimerizaciones por lotes en microemulsión de la mezcla VAc/BuA a 60°C. (65)
- Tabla 6.3** Recetas utilizadas en las copolimerizaciones por lotes en microemulsión de la mezcla Sty/BuA a 60°C. (65)
- Tabla 6.4** Recetas utilizadas en las copolimerizaciones en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA partiendo de polimerizaciones en lotes. (66)
- Tabla 6.5** Recetas utilizadas en las copolimerizaciones en microemulsión en semicontinuo de VAc/BuA partiendo de cero de monómero en la carga inicial. (67)
- Tabla 6.6** Parámetros de Mark-Houwink. (72)
- Tabla 7.1** Parámetros cinéticos para la simulación de la copolimerización en microemulsión de acetato de vinilo (A) y acrilato de butilo (B) a $T = 60^{\circ}\text{C}$. (105)
- Tabla 7.2** Partición de los monómeros en las microemulsiones iniciales calculada considerando equilibrio termodinámico a 60°C para 100 g de mezcla de reacción y diferentes contenidos de monómeros, M_0 . (109)
- Tabla 7.3** Relaciones de monómero/agua (M/W) y monómero/surfactante (M/S) utilizadas en las polimerizaciones en microemulsión para diferentes concentraciones de la mezcla VAc/BuA 85:15 p/p. (114)
- Tabla 7.4** Características finales de los látices obtenidos en las polimerizaciones por lotes de VAc/BuA (85:15 p/p) a diferentes concentraciones de la mezcla de monómeros. (121)

Tabla 7.5 Partición de los monómeros en las microemulsiones iniciales a 60°C calculadas considerando equilibrio termodinámico a diferentes relaciones de la mezcla de monómeros VAc/BuA y 4% en peso de contenido de monómero. (132)

Tabla 7.6 Razones de reactividad. Resultados obtenidos del ajuste de datos experimentales de composición acumulada en el copolímero. VAc =1, BuA=2. (135)

Tabla 7.7. Razones de reactividad para el sistema VAc (1)/BuA (2) reportados en la literatura. (135)

Tabla 7.8 Razones de reactividad del par de monómeros Sty (1)/BuA (2) reportados en la literatura. (139)

Tabla 7.9 Características promedio de los surfactantes utilizados en las polimerizaciones. (152)

Tabla 7.10 Características finales de los copolímeros y látices obtenidos en la copolimerización en semicontinuo de VAc/BuA (85:15 p/p) a 60°C a diferentes velocidades de alimentación. (162)

Tabla 7.11 Características de los copolímeros y látices obtenidos en las copolimerizaciones en semicontinuo sin semilla al final del periodo de adición ($\theta = 1$) a diferentes concentraciones de surfactantes en la carga inicial y a una velocidad de alimentación de 0.3 g/min. (193)