



“2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata”

Saltillo, Coahuila a 16 de Agosto de 2019

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por NELSON ALBERTO JIMÉNEZ REYES titulado Modelado Matemático de la Polimerización en Emulsión Controlada por Nitróxidos: Formulación y Validación del Modelo con Datos Experimentales el cual fue presentado el día de hoy 16 de agosto de 2019, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Claude St. Thomas
Presidente

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Secretario

Dra. Lorena Farias Cepeda
Vocal

Vo. Bo. de los asesores

Dr. Enrique Saldívar Guerra

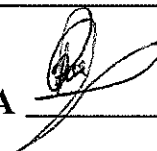
Dr. José Ramiro Infante Martínez

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: NELSON ALBERTO JIMÉNEZ REYES

FIRMA



TITULO: Modelado Matemático de la Polimerización en Emulsión Controlada por Nitróxidos: Formulación y Validación del Modelo con Datos Experimentales.

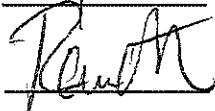
ASESORES: Dr. Enrique Saldívar Guerra

FIRMA



Dr. José Ramiro Infante Martínez

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.

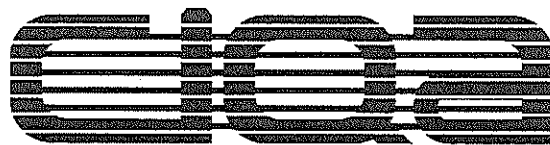
Saltillo, Coahuila, a 16 de Agosto de 2019

Sello de la Institución





Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Modelado Matemático de la Polimerización en Emulsión Controlada por
Nitróxidos: Formulación y Validación del Modelo con Datos
Experimentales**

Presentada por:

NELSON ALBERTO JIMÉNEZ REYES

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Enrique Saldívar Guerra
Dr. José Ramiro Infante Martínez

Saltillo, Coahuila

Agosto, 2019

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Modelado Matemático de la Polimerización en Emulsión Controlada por Nitróxidos:
Formulación y Validación del Modelo con Datos Experimentales**

Presentada por:

NELSON ALBERTO JIMÉNEZ REYES

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

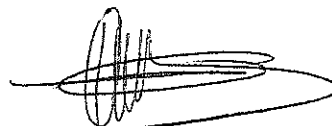
Asesorado por:

**Dr. Enrique Saldívar Guerra
Dr. José Ramiro Infante Martínez**

SINODALES



Dr. Claude St. Thomas
Presidente



Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Secretario



Dra. Lorena Farias Cepeda
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 16 de agosto de 2019



NELSON ALBERTO JIMÉNEZ REYES

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Se agradece plenamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca 636560 y al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por facilitar el uso de sus instalaciones para el desarrollo del este trabajo.

A mis asesores Dr. Enrique Saldívar Guerra y Dr. José Ramiro Infante Martínez, por su apoyo continuo y confianza en mí persona para desarrollar este trabajo.

A mis sinodales Dr. Dámaso Navarro, Dra. Lorena Farías y Dr. Claude St. Thomas por los valiosos comentarios y observaciones que hicieron a este trabajo.

A la M.C. Almendra Ordaz, por su invaluable guía en este trabajo, consejos y amistad a lo largo de su desarrollo.

A mis padres Rosa e Hilario y hermanos Isaac, Eva, Jesús y Emily que siempre me han apoyado en los proyectos que realizo.

A Cristina mi amiga y novia por todo su apoyo, comprensión, amistad y amor durante esta etapa de mi vida.

RESUMEN

Se desarrolló un modelo matemático para describir la cinética de la polimerización en emulsión controlada por nitróxido, así como su validación con datos experimentales reportados en la literatura. Se realizaron simulaciones para copolimerizaciones estireno/acrilato de butilo con TEMPO y OH-TEMPO en proceso semi-continuo. El modelo se utiliza como herramienta para calcular los efectos cuantitativos de las principales variables del proceso, el enfoque se basa en balances de población que describen el número de partículas que contienen n radicales propagantes, incluye partición del radical estable nitróxido y especies alcoxiaminas en las fases acuosa y partículas. Se observó que el modelo es capaz de predecir la conversión, número de partícula, diámetro de partícula, reparto termodinámico de monómero, balances de especies nitróxidos-alcoxiaminas, y radicales en fase acuosa y partícula. Se compararon los perfiles calculados con el modelo contra los valores experimentales, se corroboró cómo al aumentar la relación estireno/TEMPO de 10 a 25 impacta en un aumento del 900% en el número de partículas y una disminución del 50% en el diámetro. Para el caso del estudio de la relación OH-TEMPO se observa el efecto del aumento o disminución del tiempo de inducción en la polimerización al cambiar la relación OH-TEMPO/KPS.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS.....	V
LISTA DE ESQUEMAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	2
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
HIPÓTESIS	3
1. ANTECEDENTES.....	4
1.1. Polimerización por radicales libres.....	4
1.1.1. Mecanismo de la polimerización por radicales libres	4
1.1.2. Cinética y velocidad de polimerización.....	5
1.2. Procesos de polimerización en sistemas heterogéneos	6
1.3. Polimerización en emulsión	7
1.3.1. Componentes de la polimerización en emulsión	9
1.3.2. Intervalos de la polimerización en emulsión.....	10
1.3.3. Nucleación de partículas	10
1.3.4. Velocidad de polimerización.....	11
1.3.5. Técnicas de polimerización en emulsión.....	13
1.4. Polimerización radicalica controlada en sistemas heterogéneos.....	15

1.5. Polimerización radicalica controlada por nitróxidos	16
1.5.2. Monómeros utilizados en la polimerización controlada por nitróxidos.....	18
1.5.3. Aplicaciones de la polimerización controlada por nitróxidos	19
1.6. Modelos previos.....	19
1.6.1. Modelos matemáticos de miniemulsión controlada por nitróxidos	21
2. MODELO MATEMÁTICO	24
2.1. Función de distribución de partículas.....	25
2.2. Balances de monómero	28
2.2.1. Balance general de monómero	29
2.2.2. Reparto de monómero	29
2.3. Balance general de polímero	31
2.4. Reparto de tensoactivo	31
2.5. Balance de especies en fase acuosa.....	33
2.5.1. Método del pseudohomopolímero	33
2.5.2. Balance de iniciador	33
2.5.3. Balance de radicales primarios R_w	34
2.5.4. Balance de radicales monoméricos P_w0	35
2.5.5. Balance de radicales poliméricos de longitud 1 P_w1	36
2.5.6. Balance de radicales polímeros de longitud l P_wl	36
2.5.7. Solución para radicales en fase acuosa (QSSA)	37

2.6. Balance de nitróxido	39
2.7. Balance de alcoxiamina	41
3. SOLUCIÓN DEL MODELO.....	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1 Polimerización en emulsión por lotes	45
4.2 Polimerización en emulsión en semicontinuo controlada por TEMPO	55
4.3 Polimerización en emulsión en semicontinuo controlada con OH-TEMPO	68
4.4 Análisis de sensibilidad paramétrica	73
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	78
APÉNDICE I	81
BIBLIOGRAFÍA	85

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1.1 Mecanismo cinético simplificado para la polimerización por radicales libres.</i>	<i>5</i>
<i>Tabla 1.2 Características de las técnicas de polimerización en fase dispersa.</i>	<i>7</i>
<i>Tabla 1.3 Carga típica de un reactor de polimerización en emulsión.</i>	<i>8</i>
<i>Tabla 1.4 Modelos de polimerización en emulsión previos.</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 2.1 Mecanismo de reacción para la polimerización en emulsión controlada por nitróxidos.</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 4.1 Diseño experimental BuA/Estireno.</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 4.2 Formulaciones de emulsiones simuladas.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 4.3 Formulación de RSC-4.</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 4.4 Formulación de RSC-5.</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 4.5 Formulación de RSC-6.</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 4.6 Formulación de RSC-7.</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 4.7 Formulación de RSC-8.</i>	<i>68</i>

LISTA DE ESQUEMAS

<i>Esquema 1.1 Mecanismo disociación-asociación.</i>	<i>16</i>
<i>Esquema 1.2 Desactivación reversible de un polímero vivo por su reacción con un radical nitróxido para formar una alcoxiamina polimérica.</i>	<i>17</i>
<i>Esquema 1.3 Paso activación-propagación-desactivación en la polimerización controlada por nitróxidos. ..</i>	<i>18</i>
<i>Esquema 2.1 Equilibrio nitróxido-alcoxiamina en el radical primario</i>	<i>34</i>
<i>Esquema 2.2 Equilibrio nitróxido-alcoxiamina en el radical monomérico.....</i>	<i>35</i>
<i>Esquema 2.3 Equilibrio nitróxido-alcoxiamina en el radical de longitud 1.....</i>	<i>36</i>
<i>Esquema 2.4 Equilibrio nitróxido-alcoxiamina en el radical de longitud l.....</i>	<i>37</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 Intervalos en la polimerización en emulsión.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1.2 Estructuras de algunos radicales nitróxidos disponibles para NMRP.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3.1 Algoritmo general de solución del modelo.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.1 Comparación de conversión entre emulsión tradicional a 70°C y una emulsión controlada por nitróxido a 135°C.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.2 Comparación de número de partículas.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.3 Comparación de diámetro de partícula contra conversión.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4.4 Comparación de número total de partícula contra tiempo.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.5 Comparación de diámetro de partícula.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.6 Monómero presente en la reacción.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.7 Polímero presente en la reacción.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.8 Variación de volumen de fase partícula y fase gotas.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.9 Concentración de radicales en fase acuosa.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.10 Número promedio de radicales por partícula.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.11 Comparación de log (Pw) respecto al tiempo.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.12 Comparación de radicales promedio respecto al tiempo.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.13 Monómero presente en la reacción.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.14 Polímero presente en la reacción.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.15 Comparación de volumen de partículas y de gotas.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.16 Comparación de conversión en el modelo contra valores experimentales.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.17 Comparación de diámetro de partícula del modelo contra valores experimentales.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.18 Comparación del número total de partículas por litro de agua del modelo contra valores experimentales.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4.19 Comparación de diámetro de partículas contra el tiempo del modelo contra valores experimentales.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.20 Comparación de número total de partículas por litro de agua del modelo contra valores experimentales.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.21 Radicales en fase acuosa.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.22 Monómero presente en la reacción.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.23 Polímero presente en la reacción.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.24 Volumen de partícula y de gotas de monómero.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.25 Número promedio de radicales por partícula.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.26 Balance de alcoxiamina-nitróxido totales presente en la reacción.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.27 log(Pw) radicales totales en fase acuosa.</i>	<i>65</i>

<i>Figura 4.28 Monómero presente en la reacción.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.29 Polímero presente en la reacción.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.30 Volumen de partículas y gotas de monómero.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.31 Radicales promedio por partícula.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.32 Balance de alcoxiamina-nitróxido totales presente en la reacción.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.33 Comparación de conversión en el modelo contra datos experimentales utilizando OH-TEMPO. .</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.34 Número total de partículas contra la conversión.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.35 Número total de partículas contra el tiempo</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.36 Diámetro promedio de partícula contra conversión.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.37 Diámetro promedio de partícula contra tiempo.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.38 log (Pw) radicales totales en fase acuosa.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.39 Consumo de monómero contra la conversión.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.40 Consumo de monómero contra el tiempo.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.41 Polímero presente en la reacción contra tiempo.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.42 Polímero presente en la reacción contra conversión.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.43 Balance de nitróxido y alcoxiamina (OH-TEMPO).</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.44 Comparación de conversión con la variación de OH-TEMPO/KPS.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.45 Comparación de número total de partículas con la variación de OH-TEMPO/KPS.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.46 Comparación de diámetro promedio de partículas con la variación de OH-TEMPO/KPS.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.47 Comparación de balance de nitróxido-alcoxiamina con la variación de OH-TEMPO/KPS.....</i>	<i>77</i>

NOTACIÓN

a_{ed}	área superficial ocupada por una molécula de tensoactivo en una gota de monómero
a_{em}	área superficial ocupada por una molécula de tensoactivo en una micela
a_m	área superficial de la micela
b	parámetro de absorción de isoterma de Langmuir
e_0	velocidad de entrada a partículas de radicales iniciadores
e_i	velocidad de entrada a partículas de radicales tipo i
e_{m0}	velocidad de entrada a micelas de radicales iniciadores
e_{mi}	velocidad de entrada a micelas de radicales tipo i
$F(m)$	función de distribución para número de partículas con masa m
F_n	función de distribución para el número de partículas con n radicales
f	eficiencia del iniciador
H_j	moles de polímero
I	moles iniciador
k_{ci}	constante de acoplamiento (desactivación) de nitróxido
k_{di}	constante de desacoplamiento (activación) de alcoxiamina
k_d	constante de velocidad de la descomposición del iniciador
k_{inh}^w	constante de velocidad para la inhibición en fase acuosa
k_{inhpi}^w	constante de velocidad para la inhibición de radical tipo i
K_{idw}	coeficiente de reparto entre gotas y fase acuosa de monómero
K_{ipw}	coeficiente de reparto entre partículas y fase acuosa de monómero
$k_{m_{mi}}$	coeficiente de transferencia de masa de radicales tipo i a micelas
$k_{m_{mR}}$	coeficiente de transferencia de masa de radicales iniciadores a micelas
$k_{m_{pi}}$	coeficiente de transferencia de masa de radicales tipo i a partículas
$k_{m_{Ri}}$	coeficiente de transferencia de masa de radicales monoméricos tipo i entrando a partículas

K_N	coeficiente de reparto de nitróxido entre fase acuosa y fase partícula
K_{N-p}	coeficiente de reparto de alcoxiamina entre fase acuosa y fase partícula
$k_{p_{ij}}$	constante de velocidad para la propagación entre radical tipo i y monómero j
$k_{p_{ij}}^w$	constante de velocidad de la propagación entre radical tipo i y monómero j en fase acuosa
k_{r_i}	constante de velocidad de inicio de la cadena con monómero i
$k_{t_{ij}}$	constante de velocidad de terminación total entre radicales de tipo i y j
$k_{tc_{ij}}$	constante de velocidad de terminación por combinación entre radicales de tipo i y j
$k_{tc_{ij}}^w$	constante de velocidad de terminación por combinación entre radicales de tipo i y j en fase acuosa
$k_{td_{ij}}$	constante de velocidad de terminación por desproporción entre radicales de tipo i y j
$k_{td_{ij}}^w$	constante de velocidad de terminación por desproporción entre radicales de tipo i y j en fase acuosa
M	concentración micelar
M_j	monómero j
m	masa del polímero
M_d	monómero en gotas
M_p	monómero en partículas
M_w	monómero en fase acuosa
m_{di}	coeficiente de partición entre fase acuosa y fase partícula de monómero i
N_A	Número de Avogadro
N_p	nitróxido en partículas
N_w	nitróxido en fase acuosa
$N - P_p$	alcoxiamina en partículas
$N - P_w$	alcoxiamina en fase acuosa
n	número de radicales o exponente de radio para expresión de entrada

\bar{n}	número promedio de radicales
p_{ip}	probabilidad de que un radical en las partículas sea de tipo i
p_{iw}	probabilidad de que un radical en fase acuosa sea de tipo i
r	radio de partícula
r_m	radio micelar
S_a	tensoactivo adsorbido en partículas de polímeros
S_d	tensoactivo adsorbido en gotas de monómero
S_F	tensoactivo libre (no adsorbido)
S_p	tensoactivo total en partículas
t	tiempo
V_q	volumen en fase acuosa
V_w	volumen de agua
V_d	volumen de gotas de monómero
v	volumen de partícula
v_{ip}	probabilidad de que una alcoxiamina que esté en las partículas sea de tipo i
v_{iw}	probabilidad de que una alcoxiamina que esté en fase acuosa sea de tipo i
W_R	masa total del reactor
w_i	fracción peso de componente i

Subíndices

aq	fase acuosa
d	gotas
f	alimentación
p	fase partícula
pol	fase polímeros
w	agua o fase acuosa



INTRODUCCIÓN

El impacto de los procesos de polimerización por radicales libres han sido sobresalientes en el área de la tecnología desde hace ya muchos años debido a su gran importancia en el sector industrial. Es la técnica de polimerización más empleada en la industria, debido a que puede ser utilizada para una gran variedad de especies monoméricas y su proceso requiere de una purificación mínima en los reactivos y productos¹. Aproximadamente el 50% de todos los polímeros que se utilizan en la vida diaria son producidos por radicales libres.

Sin embargo, en los últimos 20 años, la polimerización por radicales libres ha experimentado un cambio sustancial debido al desarrollo de técnicas de radicales libres controladas. La importancia en estos procesos ha ido en aumento a causa de la necesidad de sintetizar materiales poliméricos de estructura controlada y de alto peso molecular.

Dentro de la polimerización radicalica controlada, las cuales pueden ser aplicadas a una gran variedad de monómeros, las técnicas son: polimerización mediada por nitróxido o NMP por sus siglas en inglés (Nitroxide Mediated Polymerization), polimerización radical por transferencia de átomo o ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) y polimerización por transferencia de cadena en adición-fragmentación reversible RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer)².

Este tema de tesis se desarrolla para la polimerización en emulsión controlada por nitróxido, el cual tiene significativas ventajas sobre otro tipo de técnicas como solución o masa, tales atributos son la producción de polímeros con altos pesos moleculares y mayor control de la temperatura, que a la vez son particulares de la polimerización radicalica controlada y proporcionan características específicas del material producido.

El diseño y el funcionamiento eficiente de los procesos de polimerización en emulsión controlado por nitróxidos se apoyan en el conocimiento mecanístico



acumulado de estos sistemas, el cual permite que se pueda expresar en forma cuantitativa. Las herramientas con las cuales se realiza dicho trabajo son la modelación y simulación matemática.

El propósito de esta tesis es desarrollar un modelo matemático que represente las características de la polimerización en emulsión controlada por nitróxidos. De esta forma se contará con un arquetipo que emule el comportamiento de este proceso y que sea un comparativo con resultados experimentales obtenidos en el equipo de trabajo³.

JUSTIFICACIÓN

Se proyecta una aportación de carácter teórico-práctico, que implica evidencia empírica, con el fin de ayudar al esclarecimiento de un constructo complejo y dinámico como lo es la modelación matemática de la polimerización controlada por nitróxidos.

Esta aportación consta básicamente de dos puntos de impacto; el conceptualizar y el materializar. El primero, se realiza por medio de la revisión sistemática de las características del proceso que se estudia en este proyecto; y el segundo, mediante ecuaciones que representan el comportamiento del sistema en cuestión.

El estudio es viable, ya que existe información sobre el tema en cuanto al mecanismo se refiere, de igual forma se cuenta con las herramientas necesarias para llevar a cabo dicho estudio. Desde luego, existen nuevas aportaciones en este campo y se espera interpretar y representar de la manera más objetiva dichos aspectos. Por lo anterior, se confía que el presente trabajo, se utilice como una herramienta para explicar el comportamiento de este proceso de una manera cuantitativa.



OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un modelo matemático y simulador de uso general para describir las características de los procesos de la polimerización en emulsión controlada por nitróxido.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adaptar el modelo matemático y simulador desarrollado en el grupo de trabajo para describir características como conversión, tiempo de polimerización, número de partículas, consumo de monómero, radicales totales en fase acuosa y promedio de radicales por partícula de la polimerización en emulsión controlada por nitróxido.
- Utilizar el modelo y simulador desarrollado para explicar los resultados experimentales obtenidos en el grupo de trabajo para la polimerización en emulsión mediante un proceso semi-continuo.
- Crear un ambiente de trabajo (interfase de usuario del simulador) con en el cual se puedan realizar las simulaciones.

HIPÓTESIS

Desarrollar un modelo matemático para la simulación del proceso de polimerización en emulsión controlada por nitróxido mediante el cual se obtengan las principales características por medio de una función de distribución y que dicho modelo se pueda comparar con resultados experimentales.



1. ANTECEDENTES

1.1. Polimerización por radicales libres

Se han dado grandes descubrimientos respecto a los polímeros, algunos tienen una utilidad directa y otros tienen innovación que pueden adaptarse a diversas aplicaciones, la polimerización por radicales libres (FRP) es uno de estos descubrimientos. Los primeros trabajos acerca de este tema fueron publicados entre los años de 1940 y 1950, sin embargo, incluso en la década de 1930 la aplicabilidad de esta técnica propulsó su uso en el ámbito comercial, para la fabricación de diversos polímeros a partir de derivados del petróleo⁴.

La polimerización por radicales libres, se realiza a través de un mecanismo en cadena que básicamente consiste en cuatro tipos de reacciones: (a) generación de radicales por descomposición térmica (iniciación), (b) adición de monómero al radical (propagación), (c) reacciones de transferencia, terminación por desproporción, y (d) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por recombinación)⁵.

1.1.1. Mecanismo de la polimerización por radicales libres

La comprensión cinética de los procesos de polimerización es de fundamental importancia para la generación eficiente de los productos poliméricos que son utilizados para diversas aplicaciones. Sin embargo, la evaluación y el análisis de las tasas de reacción, así como las distribuciones de peso molecular resultante de las polimerizaciones de radicales libres están lejos de ser simples, debido a la naturaleza de sus diversas reacciones.

El esquema cinético de FRP incluye la iniciación, propagación y reacciones de terminación, pero también se pueden incluir reacciones adicionales como la transferencia de cadena o al monómero para mejorar la descripción del proceso⁶.

Cada reacción está asociada con la expresión de velocidad cinética (que sigue el comportamiento de la ley de Arrhenius), que contiene un coeficiente de velocidad específico⁷.

1.1.2. Cinética y velocidad de polimerización

Para derivar una expresión de velocidad de reacción se considera un mecanismo simplificado de tres etapas de polimerización, detalladas en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Mecanismo cinético simplificado para la polimerización por radicales libres.

Reacción	Mecanismo simplificado	Tasa de reacción	Mecanismo detallado para la iniciación química
Iniciación	No especificado	R_i	$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I^\bullet$ $I^\bullet + M \xrightarrow{k_i} P_1^\bullet$
Propagación	$P^\bullet + M \xrightarrow{k_p} P^\bullet$	$R_p = k_p[M][P^\bullet]$	$P_i^\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}^\bullet$
Terminación	$P^\bullet + P^\bullet \xrightarrow{k_{t,c,d}} P$	$R_t = k_t[P^\bullet]^2$	$P_i^\bullet + P_j^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{i+j}$ $P_i^\bullet + P_j^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_i + P_j$

El progreso de la reacción se mide en términos de conversión, y como la mayor parte del monómero es consumida en la etapa de propagación (esta es la denominada hipótesis de cadena larga, LCH), la velocidad de polimerización se define como:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][P^\bullet] \quad 1.1$$

Donde k_p es la constante de propagación, $[M]$ es la concentración de monómero y $[P^\bullet]$ es la concentración del radical propagante. Otra forma de presentar la velocidad de polimerización es mediante la solución de los radicales primarios modificando la ecuación 1.1:

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{2fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad 1.2$$

La ecuación 1.2 indica una dependencia de primer orden con respecto a la concentración de monómero y una sujeción de raíz cuadrada con respecto a la concentración del iniciador.

1.2. Procesos de polimerización en sistemas heterogéneos

Una polimerización heterogénea se caracteriza por tener al menos dos fases durante el proceso de polimerización, un ejemplo sencillo sería un caso en el que se tiene una fase compuesta por el monómero(s) (fase dispersa) la cual es inmisible en la fase continua (ejemplo agua), el resultado final es un polímero que puede encontrarse disperso en la fase continua.

La ciencia de los coloides define este tipo de sistema como uno que combina dos propiedades: la heterogeneidad y la dispersidad. La heterogeneidad es la coexistencia de diferentes fases, además es una propiedad cualitativa, y que define los procesos o mecanismos que se llevan a cabo entre los límites de ambas fases. La dispersidad es una medida cuantitativa que se caracteriza por relacionar las fracciones en que se dividen la fase heterogénea del sistema, además, es la responsable de las interacciones entre las fases, define las nuevas propiedades coloidales en ausencia de un sistema homogéneo, ya que al aumentar la dispersión los efectos interfaciales adquieren una mayor importancia⁸.

En años recientes las reacciones de polimerización heterogéneas han ido adquiriendo una mayor importancia científica, tecnológica y comercial no solo por ser un método que produce altas cantidades de materiales poliméricos, sino también, desde el punto de vista ecológico, ya que muchos involucran una fase acuosa en lugar de disolventes orgánicos⁹.

Además, ofrecen ventajas importantes sobre los sistemas homogéneos, como el efecto de compartimentación, el contenido de sólidos, los altos pesos moleculares, baja viscosidad en el sistema de polimerización y una remoción de calor más fácil ya que se encuentran en un medio acuoso; lo anterior, conlleva el poder producir este conjunto de reacciones en reactores y equipos de mezcla convencional. El tamaño de las partículas va desde milímetros a nanómetros y permite variación en la morfología (polímeros en bloques, al azar, etc.), lo cual es difícil de obtener por otros mecanismos. También puede variar la morfología de las partículas (porosas, núcleo-coraza, etc.).

Dependiendo de la solubilidad de los reactivos (monómero e iniciador principalmente) en la fase y el intervalo de tamaño gota-partícula, los procesos de polimerización se clasifican como dispersión, precipitación, suspensión y polimerización en emulsión (dentro de este último encontramos miniemulsión y microemulsión). En la tabla 1.2 se presentan las principales características de algunos de ellos:

Tabla 1.2 Características de las técnicas de polimerización en fase dispersa¹⁰.

Tipo de polimerización	Radio de partícula	Tamaño de gota	Iniciador (soluble en)	Fase continua	Fase partícula (dispersa)
Suspensión	$> 10\mu m$	$1 - 10\mu m$	Aceite	Agua	Gotas después de polimerización
Dispersión	$> 1\mu m$	N/A	Aceite	Agua	Gotas hinchadas de monómero a tiempo 0
Precipitación	$0.1 - 10\mu m$	Generalmente N/A	Agua	Agua	Como emulsión, pero sin monómero
Emulsión	$50 - 300nm$	$1 - 10\mu m$	Agua	Agua	Gotas hinchadas de monómero a tiempo 0
Miniemulsión	$30 - 100nm$	$30 nm$	Agua o Aceite	Agua	Monómero + polímero + co-tensoactivo
Microemulsión	$10 - 30nm$	$10 nm$	Agua	Agua	Monómero + polímero + co-tensoactivo

En el presente trabajo se centra en la polimerización en emulsión (controlada por nitróxidos) para lo cual se debe hacer énfasis en este proceso que a continuación se describe.

1.3. Polimerización en emulsión

Este proceso fue desarrollado en los Estados Unidos durante la Segunda Guerra Mundial para manufacturar hule sintético. Los polímeros en emulsión son la base de pinturas acuosas, adhesivos y de acabados para textiles como papel, piel, entre otros. Esta tecnología ha llegado a ser un arte empírico muy complejo porque a pesar de que las características de estos procesos se han estudiado por aproximadamente 60 años, todavía existen aspectos que no están comprendidos completamente debido a la complejidad del sistema.



Los componentes esenciales de un sistema de polimerización en emulsión son: agua, monómero(s), iniciador, tensoactivo y un agente de transferencia de cadena (puede o no estar presente). Una carga típica de un reactor de polimerización se muestra en la tabla 1.3:

Tabla 1.3 Carga típica de un reactor de polimerización en emulsión¹⁰.

Partes en peso	Componentes
100	Monómero
180	Agua
2-5	Tensoactivo
0.1-0.5	Iniciador soluble en agua
0-0.1	Agente de transferencia de cadena

Este proceso ofrece algunas ventajas únicas comparadas con otras técnicas de radicales libres. La rapidez de reacción y el peso molecular pueden ser altos a tiempos cortos de reacción y la viscosidad del producto (látex) es baja e independiente del peso molecular. El agua provee un medio ideal de transferencia de calor durante la reacción, además de que es el mejor solvente desde el punto de vista ambiental. El látex se puede secar de manera segura, sin tener el riesgo de fuego o contaminación ambiental del aire. Hay que mencionar que el costo del proceso aumenta significativamente en comparación con otros.

También en este proceso se pueden obtener copolímeros con una gran variedad de estructuras como son los polímeros en bloques, al azar, aleatorios y alternados. Las propiedades finales de estos se alteran de acuerdo con el método de adición del monómero, la temperatura de la reacción, tipo o naturaleza del iniciador, el tensoactivo y el agente de transferencia de cadena.



1.3.1. Componentes de la polimerización en emulsión

Los factores de estudio en la polimerización en emulsión son tales como la partición de monómero, parámetros de copolimerización y deriva de composición, a continuación, se detallan los componentes básicos de la emulsión.

Monómero: Estos reactivos deben tener la cantidad mínima de solubilidad en el agua en relación con la difusión de los radicales de entrada.

Iniciador: El iniciador deberá ser soluble en agua, existen dos sistemas de este tipo; disociativo e iniciadores redox. Los persulfatos inorgánicos son por mucho los tipos más utilizados para las reacciones de polimerización, en donde el ion persulfato sufre una reacción homolítica en dos aniones de radical sulfato. Los iniciadores disociativos son utilizados comúnmente en un intervalo de temperatura de 50-90°C. Los iniciadores redox por el contrario son agentes que comprenden un agente reductor y uno oxidante cuya interacción mutua produce radicales libres.

Tensoactivo: También denominado emulsificante, jabón o estabilizador es una molécula anfifílica, es decir, que tiene una parte de su estructura hidrofílica (polar) y otra hidrofóbica (apolar). En este proceso tiene tres propósitos principales: estabilización de gotas de monómero, generación de micelas y estabilización de las partículas de polímero en crecimiento que conducen al producto final, se clasifican principalmente de acuerdo con su grupo hidrófilo de la siguiente forma¹¹:

- Tensoactivos aniónicos: En los que el segmento hidrófilo es un anión.
- Tensoactivos catiónicos: En donde la parte hidrófila es un catión.
- Tensoactivos anfóteros: Donde las propiedades del segmento hidrófilo están en función del pH.

Agua: Actualmente en el proceso de polimerización en emulsión se utiliza agua desionizada porque las especies iónicas naturalmente afectan la estabilidad coloidal. De igual forma el contenido de oxígeno es importante ya que este puede actuar como un inhibidor o retardante en la polimerización dependiendo de la

solubilidad del monómero en el agua y de la agitación durante el desarrollo de la técnica.

1.3.2. Intervalos de la polimerización en emulsión

Tomando como referencia la evolución de las entidades coloidales presentes en un sistema de polimerización en emulsión por lotes, Gardon propone distinguir tres intervalos que se desarrollarán durante este proceso, los cuales se representan en la figura 1.1^{12,13}.

- I. Se lleva a cabo la nucleación y aumenta el número de partículas, el monómero se encuentra presente en forma de gotas.
- II. Se da el crecimiento de partículas debido al consumo de monómero de las gotas hacia las partículas de polímero.
- III. El número de partículas permanece constante, ya que no hay monómero en forma de gotas y disminuye la velocidad de polimerización.

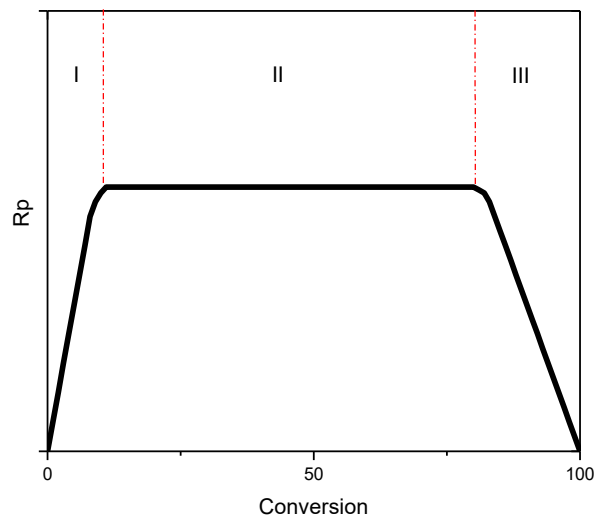


Figura 1.1 Intervalos en la polimerización en emulsión¹⁴.

1.3.3. Nucleación de partículas

El mecanismo de nucleación puede ocurrir por nucleación micelar, homogénea o ambas. En cualquier caso, el proceso comienza con la generación de



radicales libres en fase acuosa. La mayoría de los radicales libres son anfifílicos por naturaleza y a medida que crecen en forma de oligómeros se vuelven más hidrófobos hasta alcanzar una longitud crítica. En esta longitud las moléculas formadas ya no son solubles en agua, por lo cual tienden a formar una nueva partícula llamada primaria o precursora; este mecanismo es conocido como nucleación homogénea.

En el denominado mecanismo de nucleación micelar, la entrada de un radical a una micela produce una nueva partícula de polímero. Como resultado de la compartimentación de los radicales en la fase partícula, la velocidad de polimerización será alta en esta fase en comparación con la velocidad en las gotas de monómero. Este mecanismo de nucleación fue cuantificado por Smith-Ewart quienes afirmaron que la nucleación de partículas se detendrá cuando la concentración de tensoactivo esté por debajo de la Concentración Micelar Crítica (CMC), bajo este mecanismo se desarrolla el presente trabajo¹⁴.

En el intervalo I, el número de partículas cambia debido a su formación continua. A consecuencia de lo anterior, la velocidad de polimerización no es constante y aumenta hasta un máximo, cuando se alcanza este valor se termina la formación de partícula y en un marco ideal el número de estas permanecen constante, lo que marca el inicio del intervalo II.

1.3.4. Velocidad de polimerización

La cinética es controlada principalmente por la distribución y el intercambio de radicales en las partículas, varios autores han considerado que la velocidad de polimerización aumenta, permanece constante y disminuye en los intervalos I, II y III respectivamente. La velocidad de polimerización en emulsión está dada por la ecuación 1.3:

$$R_p = \frac{K_p C_{Mp} \bar{n} N_p}{N_A} \quad 1.3$$

Donde K_p es la constante cinética de propagación, C_{Mp} concentración de monómero en partículas, \bar{n} es el número de radicales promedio por partícula, N_p es el número de partícula y N_A es el número de Avogadro.

La R_p disminuye en el intervalo III debido a las limitaciones de la difusión de monómero; C_{Mp} mantienen su valor durante los intervalos I y II siempre que el área interfacial de gotas de monómero sea lo suficientemente alta para permitir el transporte de monómero a las partículas de polímero.

En el caso de \bar{n} (número promedio de radicales), pueden existir tres casos que describen Smith-Ewart de la siguiente manera;

- **Caso 1:** $\bar{n} < 0.5$; los radicales producidos por transferencia de cadena al monómero dentro de las partículas tienen una alta probabilidad de ser desorbidos a la fase acuosa. Los tamaños de partícula son pequeños y las bajas velocidades de captura de radicales favorecen este caso.
- **Caso 2:** $\bar{n} = 0.5$; si la velocidad de transferencia de cadena-desorción de radicales es insignificante en comparación con la captura de radicales libres en partículas y la mutua tasa de terminación de radicales es muy alta, tal que solo partículas con cero y un radical pueden existir, entonces solamente la mitad de partículas totales contienen un radical.
- **Caso 3:** $\bar{n} > 0.5$; en este caso no hay terminación como en los anteriores; así dos o más radicales pueden coexistir en una partícula. Partículas de tamaño grande y velocidades de captura de radicales elevadas benefician este tipo de casos.

Lo casos 1 y 2 corresponden a sistemas denominados cero-uno, en donde los radicales crecen de forma aislada, alcanzando pesos moleculares altos. Lo anterior es por lo cual a la polimerización en emulsión se le conoce como un sistema compartimentado. En el caso 3, su característica básica es que pueden crecer partículas en presencia de más de un radical, este sistema se aproxima a una polimerización en masa.

N_p , alcanza su valor máximo durante el intervalo I, y se supone que se mantiene constante durante los intervalos II y III. Considerando los parámetros anteriores, no

es plausible el tener un perfil de R_p general, sin embargo, se puede dar una aproximación que se representa en la figura 1.1.

1.3.5. Técnicas de polimerización en emulsión

Una forma de clasificación de las técnicas en emulsión es por el tipo de alimentación que se utiliza para llevar a cabo la polimerización; en este caso se tiene la emulsión por lotes (*batch*), emulsión semicontinuo (*semibatch*), reactor continuo (CSTR) y el reactor tubular (PFR)¹⁵. A continuación, se describen los reactores utilizados en esta investigación.

1.3.5.1. Polimerización en emulsión por lotes (*Batch*)

Una emulsión por lotes es aquella que se carga inicialmente con una formulación establecida de materias primas que reaccionarán posteriormente hasta un grado de conversión dependiente del tiempo de reacción. Los reactores por lotes se usan frecuentemente para homopolimerización, pero en general, no son ideales para polimerizaciones que involucran más de un monómero ya que la composición puede variar cuando las reactividades de los monómeros difieren.

1.3.5.2. Polimerización en emulsión en semicontinuo

Generalmente, la polimerización en semicontinuo involucra la adición de monómero o alguna otra materia prima, ya sea con una velocidad constante o variante con el tiempo durante la reacción. Una de las ventajas que ofrece el realizar la polimerización en semicontinuo es el mejor control de la distribución de tamaño de partícula.

Operando el reactor en forma semicontinua con respecto a la alimentación de monómero, el cambio de la composición puede ser eliminado teóricamente. Por consiguiente, las propiedades y características del polímero producido pueden ser muy diferentes para cada sistema de alimentación de monómero.

En un proceso de polimerización en semicontinuo, solo una parte de la formulación total es adicionada al inicio de la reacción, el resto es adicionada durante el curso



de la polimerización. La adición controlada del monómero al medio de reacción facilita el control de la velocidad de polimerización, control de la generación de calor, así como también las propiedades y morfología de las partículas formadas.

Es importante resaltar que en este estudio la mayoría de las simulaciones fueron llevadas a cabo mediante polimerización en régimen semicontinuo.

Existen diferentes opciones para la adición del monómero y del tensoactivo en el medio de reacción. Se puede agregar el monómero solo en una corriente, mientras que en otra se agrega paralelamente la solución micelar. Otra opción es agregar ambos componentes en forma de emulsión (monómero/tensoactivo/agua). La forma de agregar tensoactivo es muy importante para determinar el tamaño de partícula del polímero y la estabilidad coloidal del látex producido.

En la industria, en los procesos de polimerización en emulsión en semicontinuo se utiliza comúnmente de un 5 a un 10% del total de monómero en la carga inicial, lo cual es considerando como la etapa de semilla. La adición del resto del monómero tiene como propósito hacer crecer la semilla. El objetivo de usar una semilla es para controlar el tamaño de partícula (D_p) y la distribución de tamaño de partícula. Sin embargo, si la concentración de tensoactivo es muy alta o si el N_p en la etapa de la semilla es muy bajo, nuevas partículas pueden ser formadas durante la etapa de adición en semicontinuo, dando un incremento en la distribución de tamaño de partícula que a veces puede ser indeseado. Al fenómeno que produce esta nueva generación de partículas se le llama nucleación secundaria^{16,17}.

El monómero puede ser adicionado a velocidades diferentes durante la reacción de polimerización en semicontinuo:

1. Cuando la velocidad de adición del monómero es menor que la velocidad máxima de reacción de polimerización, en este caso la concentración de monómero dentro de las partículas cae por debajo de los valores de saturación y, la velocidad de polimerización es controlada directamente por la velocidad de adición del monómero, lo que se conoce como condiciones de avidez de

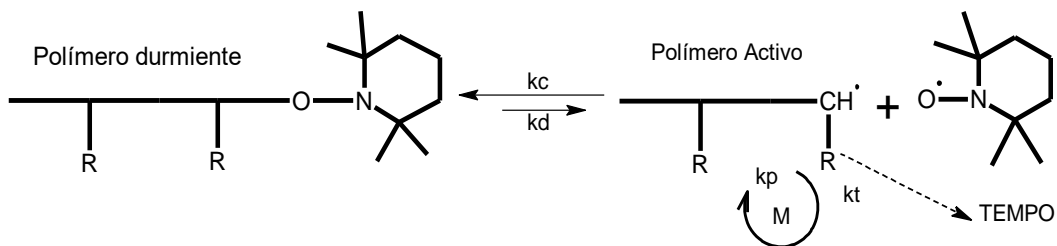
monómero. La conversión y la velocidad de polimerización global se incrementan a medida que la velocidad de adición del monómero bajo condiciones de avidez es incrementada. Más aún, bajo condiciones de avidez, la relación polímero/monómero en el sitio de la polimerización es muy alta y es más probable que ocurran las reacciones de transferencia de la cadena al polímero. Además de la composición en el caso de la copolimerización, estas condiciones proveen gran versatilidad para el control de las propiedades, particularmente el D_p , distribución de tamaño de partícula y en la morfología.

2. Cuando la velocidad de adición del monómero es mayor que la velocidad de reacción de polimerización, se conoce como condiciones de inundación de monómero¹⁸. Cuando la velocidad de adición excede los valores máximos para las condiciones de avidez de monómero, las curvas de conversión contra tiempo se traslapan con las curvas de las polimerizaciones por lotes conformando el hecho de que la velocidad de polimerización en lotes es la máxima de polimerización que puede ser alcanzada.

1.4. Polimerización radicalica controlada en sistemas heterogéneos

Este tipo de polimerizaciones han provocado mucho interés en el ámbito científico, así como en el industrial, ya que las estructuras de este tipo de polímeros pueden ser preparadas para aplicaciones especiales. Una de las características especiales de la polimerización radicalica viviente/controlada es el equilibrio que existe entre las especies activas y durmientes.

El intercambio entre especies activas y durmientes es rápido, pero mantiene un lento y simultáneo crecimiento de todas las cadenas favoreciendo una baja concentración de radicales y minimizando la velocidad de terminación. Las principales técnicas de este tipo que tienen control de la distribución de peso molecular, composición y estructura son: polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) y polimerización por adición, fragmentación, transferencia reversible (RAFT) y polimerización mediada por nitróxidos (NMP) las anteriores tienen características muy especiales. En el presente estudio es de vital importancia el describir el proceso NMPR.



Esquema 1.2 Desactivación reversible de un polímero vivo por su reacción con un radical nitróxido para formar una alcoxiamina polimérica.

Los radicales nitróxido a temperatura ambiente son estables y pueden permanecer en almacenamiento durante mucho tiempo. En general, es posible sintetizar polímeros estables y reproducibles por el proceso de miniemulsión; sin embargo, para la técnica de emulsión se presentan problemas de estabilidad coloidal o deficiente carácter viviente/controlado. Este tipo de sistema se ha limitado principalmente a estireno utilizando como nitróxido al TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-n-oxi). Algunos otros nitróxidos utilizados son el DBN, DEPN, o el TIPNO. En la figura 1.2 se muestran algunos tipos de nitróxidos²³.

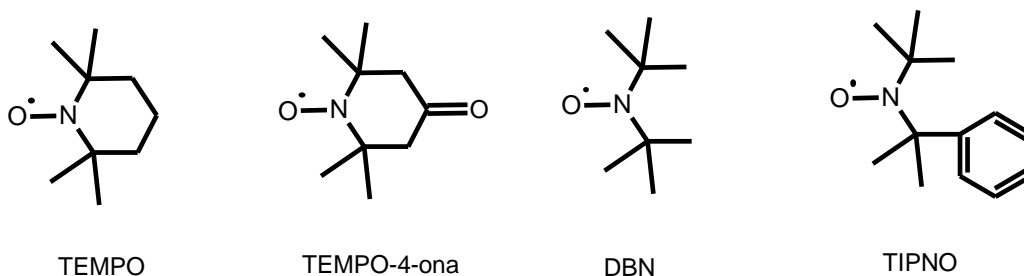
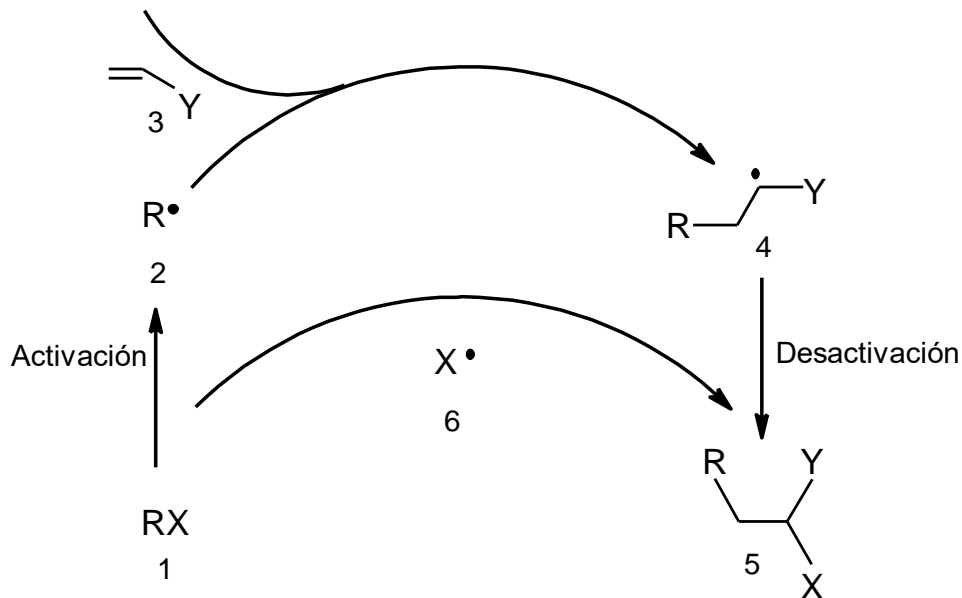


Figura 1.2 Estructuras de algunos radicales nitróxidos disponibles para NMRP.

1.5.1. Efecto del radical persistente

En el esquema 1.3, se presentan las reacciones centrales en una polimerización mediada por nitróxido. Una vez que la alcoxiamina está presente en el medio de reacción donde se lleva a cabo la polimerización, ésta se descompondrá para dar un radical activo 2 y un radical estable nitróxido 6. El radical 2 se adicionará al doble enlace presente en 3, formándose el nuevo radical 4, el cual será desactivado por 6 para formar 5, de estructura similar a 1, que en turno realizará el mismo paso anterior. Las especies durmientes representan las especies que predominan en este mecanismo de reacción. Así, se reduce la importancia de

reacciones de acoplamiento entre 2-2, 2-4 o 4-4 y los radicales durmientes reaccionan casi exclusivamente con 6. La explicación para esta preferencia de los radicales no se basa en la diferencia en las constantes cinéticas entre las reacciones de acoplamiento y las de desactivación, sino en la diferencia entre la rapidez de dichas reacciones. La reacción de acoplamiento entre radicales activos es de segundo orden respecto a éstos, cuya concentración es del orden de 10^{-8} M, mientras que la reacción de desactivación involucra la colisión entre uno de estos radicales y el radical estable, cuya concentración es de cerca de 10^{-3} M. Con cada paso de terminación, un radical estable persistente se acumula. La cantidad de radical persistente presente es igual a la cantidad de producto de la reacción de acoplamiento entre radicales activos poliméricos, y puede llegar a ser tan baja como 1%⁶. Fisher ha presentado un análisis completo para este concepto conocido como “efecto del radical persistente”²⁴.



Esquema 1.3 Paso activación-propagación-desactivación en la polimerización controlada por nitroxidos.

1.5.2. Monómeros utilizados en la polimerización controlada por nitroxidos

La principal desventaja del proceso de polimerización por radicales libres controlado por nitroxidos es el número reducido de monómeros sobre los cuales aplica, mostrando su mejor funcionamiento con monómeros estirénicos, donde se

han empleado principalmente nitróxidos de estructura piperidina como lo es el TEMPO como agentes controladores. Los metacrilatos no pueden ser homopolimerizados por este proceso empleando TEMPO (se agregará una pequeña cantidad de BuA para analizar el efecto en la reacción), debido a la presencia de reacciones de desproporción, donde la abstracción de hidrógeno del grupo α – metilo lleva a la formación de un alqueno y una cadena de polímero muerto. El metacrilato de metilo ha sido utilizado de forma controlada empleando concentraciones bajas de estireno y DEPN como controlador. Con el surgimiento de nuevos nitróxidos se han logrado realizar polimerizaciones de acrilatos, acrilamidas y acrilonitrilo.

1.5.3. Aplicaciones de la polimerización controlada por nitróxidos

El desarrollo de los procesos de polimerización controlada por nitróxidos, se ha debido al creciente interés en materiales funcionalizados y con estructura definida, como copolímeros en bloques, injertados y entrecruzados, con posibles aplicaciones en la fabricación de recubrimientos, adhesivos, geles, aditivos, así como en áreas de la electrónica y medicina²⁵.

1.6. Modelos previos

A la fecha se cuenta con una cantidad considerable de artículos los cuales describen modelos de polimerización en sistemas heterogéneos como lo son la suspensión, emulsión y miniemulsión, sin embargo, para emulsión controlada por nitróxidos no se cuenta con literatura reportada. La velocidad de polimerización en la fase partícula no solo involucra al reparto de monómero, sino también absorción, desorción de radicales y fenómenos como la nucleación. Cada uno de los factores al momento de realizar la modelación deben de ser tomados en cuenta para representar el sistema lo más cercano posible a la realidad.

Es claro que se tiene un gran número de modelos reportados en la literatura (tabla 1.4) los cuales describen variables particulares que se presentan en el proceso de emulsión, sin embargo, para este caso de técnica controlada por nitróxidos no se cuenta con algún modelo que describa dicho proceso. El sistema del cual se tienen

reportes y que ayuda al entendimiento general de la emulsión controlada por nitróxidos es la miniemulsión, por lo cual se describirán los modelos más sobresalientes de este proceso con el fin de ejemplificar criterios, y definiciones que pueden ser utilizadas en el modelo a desarrollar.

Tabla 1.4 Modelos de polimerización en emulsión previos.

Grupos	Avances importantes y resultados	Sistema
Ballard et al.²⁶	Modelo de co-polimerización para sistemas 0-1	S/BD
Broadhead et al.²⁷	Modelo de copolimerización para un reactor continuo, PSD.	S/BD
Congalidis et al.²⁸	PSD, modelo de co-polimerización	MMA, S
Dougherty²⁹	Copolimerización, MWD y PSD	S, MMA
Dubé et al.³⁰	Ramificación de cadena larga, modelo de co-polimerización, PSD y MWD	BD/AN
Forcada y Asua^{31,32}	Unidades por cadena y PSD	S/MMA
Giannetti et al.³³	Reviews en PSD	S/MMA
Giannetti³⁴	Modelo de copolimerización	S/AN
Guillot³⁵	Aspectos termodinámicos en copolimerización	S/AN
Hamielec et al.³⁶	Ramificación, entrecruzamiento, PSD y MWD	S/AN
Lichti et al.³⁷	Reviews en PSD y MWD	S/AN
Lin et al.³⁸	Composición azeotrópica, modelo de copolimerización	S/AN
Mead y Poehlein³⁹	Modelo de copolimerización y PSD	S/MA, St/AN
Min y Ray⁴⁰	Modelo de homopolimerización PSD y MWD	MMA

Nomura et al. ⁴¹	Modelo de copolimerización y PSD	MMA/S
Penlidis et al. ⁴²	Modelo para un reactor continuo, batch, PSD, MWD, modelamiento en estado estacionario y dinámico en un reactor batch, semi-batch y continuo, review de modelos de copolimerización	PVC, VAc, VAc/PVC
Rawlings y Ray ⁴³	Mejora al modelo de Min y Ray, PSD, MWD, operación en un reactor continuo	MMA
Saldívar et al. ⁴⁴	Versión más reciente del modelo Min y Ray, PSD, MWD y modelo para copolimerización	MMA/S, S/BD, S/ α -metil S
Morbidelli et al. ⁴⁵	Modelamiento de la distribución de peso molecular y modelo para copolimerización	AN/S/VAc
Urretabizkai a et al. ⁴⁶	Modelo de terpolimerización	MMA/BA/VAc

S: estireno, BD: butadieno, MMA: metacrilato de metilo, AN: acrilonitrilo, VAc: acetato de vinilo, PVC: policloruro de vinilo, BA: butil acrilato, PSD: distribución de tamaño de partícula, MWD: distribución de peso molecular.

1.6.1. Modelos matemáticos de miniemulsión controlada por nitróxidos

Uno de los más recientes trabajos bajo el cual se realizan esfuerzos del desarrollo de modelos en sistemas dispersos es el reportado por Zetterlund et al.⁴⁷ para la polimerización en miniemulsión controlada por nitróxidos. Se supone que la iniciación se da en fase orgánica (a diferencia de la emulsión que se lleva a cabo en la fase acuosa), los nitróxidos que se utilizan son TEMPO y OH-TEMPO debido a que la velocidad de polimerización, peso molecular y polidispersidad se ven afectados marginalmente utilizando indistintamente ambos nitróxidos en la miniemulsión de estireno a 125°C. Para resolver los balances se sugirieron coeficientes de reparto de nitróxido de 98.8 (TEMPO), 2.2 (OH-TEMPO) donde el coeficiente está dado por la relación $\frac{N_{organica}}{N_{acuosa}}$, por lo cual el TEMPO es un nitróxido muy hidrófobo y el OH-TEMPO es muy hidrofílico. Se determinó que el coeficiente de partición de nitróxido no influye en la cinética de la polimerización bajo ciertas

condiciones del sistema, aunque lo anterior es contrario a la intuición ya que se esperaría que en un aumento de la solubilidad en agua del nitróxido resultaría una concentración más baja en partícula y por lo tanto una menor tasa de polimerización y disminución en la distribución de pesos moleculares. Además, de los coeficientes de reparto mencionados se supone uno de 0.2 el cual sirve para ilustrar un nitróxido altamente soluble en agua. Se concluyó que la cinética es independiente del reparto de nitróxido en el momento que se llega al estado estacionario, antes de esto los radicales propagantes aumentan y la concentración de nitróxido disminuye asumiendo que la transferencia de nitróxido es suficientemente rápida para mantener el equilibrio.

En 2006 Zetterlund et al.⁴⁸ utilizaron ecuaciones de Smith-Ewart modificadas para investigar cuantitativamente los efectos de compartimentación en la polimerización controlada por nitróxidos en sistemas dispersos; dicho estudio se llevó a cabo para el sistema específico TEMPO/Estireno a 125°C con iniciación térmica incluida en el modelo y teniendo en cuenta la compartimentación de radicales propagantes y nitróxido. Para partículas con diámetros inferiores a 60 nm se mostró una reducción en la velocidad de polimerización de forma drástica, mayor número de ciclos de activación y desactivación experimentados por cadena para crecer hasta cierto grado de polimerización.

En 2010 Zetterlund et al.⁴⁹ realizaron un estudio extenso sobre los efectos de segregación, confinamiento y reparto de nitróxido. Se observó que la compartimentación opera a través del efecto de segregación en la terminación y el efecto de espacio confinado en la desactivación, bajo ciertas condiciones es posible obtener un aumento en el control y en el carácter viviente debido a la compartimentación, existe un tamaño crítico de partícula donde los resultados anteriores disminuyen con cualquier cambio en el sistema (coeficientes de velocidad, temperatura) que conduce a una disminución en el número de radicales en propagación y de nitróxidos en partícula. La salida de nitróxido neutraliza el efecto de espacio confinado en la desactivación, si el nitróxido es suficientemente soluble en agua los efectos de compartimentación se pierden. En el caso de que el



radical nitróxido sea lo suficientemente hidrófilo se pierde el control sobre la polimerización.

En 2012 Bentein et al.⁵⁰ realizaron ecuaciones tridimensionales de Smith-Ewart que describen la compartimentación de radicales iniciadores y nitróxidos, los cuales se combinaron en una metodología desarrollada para la cinética de la polimerización en sistemas homogéneos, lo anterior permitió desarrollar la cinética de miniemulsión controlada por nitróxido ideal hasta altas conversiones teniendo en cuenta la iniciación térmica de estireno. El efecto de partición de nitróxido es limitado y más pronunciado sobre la tasa de polimerización, sin embargo, a mayores conversiones el efecto sobre la tasa de polimerización es parcialmente contrarrestado con la difusión más lenta de los radicales nitróxidos en la fase orgánica debido al aumento de las viscosidades tras la formación del polímero. Finalmente, las simulaciones no revelaron influencia significativa de la relación de monómero inicial a volumen de agua en la miniemulsión. Una de las desventajas de este sistema es que se toma un número de partículas inicial y diámetro de partículas promedio constante por lo cual no se toma en cuenta la nucleación secundaria, en el modelo se desprecian los fenómenos que ocurren en la fase acuosa con el fin de facilitar la solución del sistema.

El comparar el modelo realizado en este trabajo con los anteriormente desarrollados es de alguna forma parcialmente arbitrario debido a que los procesos son diferentes, sin embargo, existen características de la miniemulsión que pueden ser tomadas en cuenta al momento de modelar la polimerización en emulsión. Hay que indicar que en la emulsión existe un reparto termodinámico de monómero, situación que no se presenta en la miniemulsión. En este trabajo la concentración de radicales nitróxido y alcoxiamina se tomará como un valor continuo, se supondrá que la cantidad de las especies anteriores son muy altas en la fase partícula. Y por último el modelo presentado puede ser utilizado para sistemas de copolimerización.

2. MODELO MATEMÁTICO

El modelo que se presenta está basado ampliamente en el trabajo realizado por Saldívar et al.⁴⁴ y en Cano-Valdez et al.⁵¹ pero se han hecho contribuciones considerables que representan el sistema controlado por nitróxidos. El esquema cinético utilizado se presenta en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Mecanismo de reacción para la polimerización en emulsión controlada por nitróxidos.

Fase Acuosa		Fase Partícula	
Iniciación		Propagación	
Térmica	$I_w \xrightarrow{fk_d} 2R_w$	Radical Monomérico	$P_0 + M_i \xrightarrow{k_{pij}} P_i$
Propagación		Radical polimérico	$P_i + M_i \xrightarrow{k_{pij}} P_i$
Radical Monomérico	$R_w + M_{iw} \xrightarrow{k_{ri}} P_{0w}$	Especies durmientes-vivientes	
Radical Polimérico	$P_{iw}^l + M_{jw} \xrightarrow{k_{pij}^w} P_{jw}^{l+1}$ $l = 1, 2, 3 \dots, cr - 1$	Monomérico	$N_p + P_0 \xrightleftharpoons[k_d]{k_c} [N - P_0]_p$
Especies durmientes-vivientes		Polimérico	$N_p + P_i \xrightleftharpoons[k_d]{k_c} [N - P_i]_p$
Primario	$N_w + R_w \xrightleftharpoons[k_d]{k_c} [N - R]_w$	Terminación	
Monomérico	$N_w + P_{0w} \xrightleftharpoons[k_d]{k_c} [N - P_0]_w$	Combinación	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tcij}} D_{i+j}$ $i, j = 1, 2, 3 \dots, \infty$
Polimérico	$N_w + P_{iw} \xrightleftharpoons[k_d]{k_c} [N - P_i]_w$	Desproporción	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tdij}} D_i + D_j$ $i, j = 1, 2, 3 \dots, \infty$
Terminación			
Combinación	$P_{iw}^l + P_{jw}^m \xrightarrow{k_{tcij}^w} D_w^{l+m}$ $l = 0, 2, 3 \dots, cr - 1$		
Desproporción	$P_{iw}^l + P_{jw}^m \xrightarrow{k_{tdij}^w} D_w^l + D_w^m$ $l = 0, 2, 3 \dots, cr - 1$		

2.1. Función de distribución de partículas

Para modelar la distribución de tamaño de partícula, parte primordial de este modelo, se deriva la siguiente ecuación de balance de población:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial F_n(m, t) V_w}{\partial t} + \frac{\partial \left(\frac{dm}{dt} \right)_n F_n(m, t) V_w}{\partial m} = N_A V_w \left(\sum_{i=1}^c e_i + e_0 \right) [F_{n-1}(m, t) - F_n(m, t)] \\
 & + V_w \sum_{i=1}^c [d_i (1 + n) F_{n+1}(m, t) - d_i n F_n(m, t)] + V_w \sum_{i=1}^c k_x [X]_p [(n + 1) F_{n+1}(m, t) - n F_n(m, t)] \\
 & + \frac{V_w}{2 N_A v} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_i p_j k_{tij} [(n + 2)(n + 1) F_{n+2}(m, t) - n(n - 1) F_n(m, t)] \\
 & V_w \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} [N]_p [(n + 1) F_{n+1}(m, t) - n F_n(m, t)] \\
 & + V_p V_w N_A \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} [N - P]_p [F_{n-1}(m, t) - F_n(m, t)] + \frac{F_n^f W_w^f Q^f}{\rho_w} + \frac{F_n W_w Q}{\rho_w} \\
 & \left. \frac{V_w}{N_A} \sum_{n=0}^n \left[\frac{1}{2} \int_{m_{nuc}}^{m-m_{nuc}} \beta(m - m^*, m^*) F_{n-n}(m - m^*, t) F_n(m^*, t) dm^* - \int_{m_{nuc}}^m \beta(m, m^*) F_n(m, t) F_n(m^*, t) dm^* \right] \right]
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Donde $F_n(m, t) dm$ es el número de partículas por litro de agua con n radicales y con masa de polímero entre m y $m + dm$ al tiempo t . (dm/dt) es la tasa de crecimiento de las partículas.

De manera general, el primer término de lado derecho describe la entrada de diferentes radicales a partículas, el segundo término corresponde a la desorción de radicales, el tercer término representa la inhibición, el cuarto término la terminación (para dicha terminación se toman en cuenta ambas terminaciones acoplamiento-desproporción), el quinto y sexto termino son acoplamiento y desacoplamiento con nitróxido y alcoxiamina respectivamente. El séptimo y octavo término son referentes a flujos de entradas y salidas de partículas, y, por último, el noveno término representa la coagulación presente en el sistema.

Para el caso de estudio se decidió no tomar en cuenta el tamaño de partícula como un variable más debido al nivel de dificultad que esto agrega al sistema por lo cual, se utiliza un tamaño promedio de partícula (el segundo término de la izquierda se

elimina). Debido a la naturaleza del sistema experimental con el cual se desea comparar, se eliminaron los términos de inhibición, de flujo de entrada y salidas de partículas. Y para facilitar el estudio y solución del sistema no se toma en cuenta el término de coagulación del sistema (estabilidad). Por lo tanto, la ecuación resultante y que se resuelve para la distribución de partículas se representa en la ecuación 2.2.

El modelo resuelve la función de distribución de tipos de partículas con n radicales, elimina la dependencia del tamaño (ya que utiliza un tamaño promedio de partícula), así como otras características claves para el entendimiento de la polimerización controlada por nitróxidos, la ecuación de balance de población resultante es:

$$\begin{aligned}
 \frac{dF_n V_w}{dt} = & N_A V_w \left(\sum_{i=1}^c e_i + e_0 \right) [F_{n-1} - F_n] + V_w \sum_{i=1}^c [d_i(1+n)F_{n+1} - d_i n F_n] \\
 & + \frac{V_w}{2N_A v} \left[\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_i p_j k_{tij} \right] [(n+2)(n+1)F_{n+2} - n(n-1)F_n] \\
 & + V_w \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} [N]_p [(n+1)F_{n+1} - nF_n] + V_w V_p N_A \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} [N - P]_p [F_{n-1} - F_n]
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Para $n > 1$

Con condiciones iniciales:

$$t = 0 \quad F_n(t) = 0$$

Los coeficientes de entrada de radicales en partícula y micela se calculan de acuerdo con las siguientes expresiones respectivamente:

$$\begin{aligned}
 e_i &= 4\pi r^n k_{mpi} [P_i]_w \\
 e_0 &= 4\pi r^n k_{mpR} [R]_w \\
 e_{mi} &= a_m k_{mmi} M [P_i]_w \\
 e_{m0} &= a_m k_{mmR} M [R]_w
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Para el caso particular de $F_1(t)$ al cual hay que añadir el término de nucleación, queda la ecuación 2.4:

$$\begin{aligned}
 \frac{dF_1 V_w}{dt} &= N_A V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c e_{mi} + e_{m0} \right) + HomNuc + N_A V_w \left(\sum_{i=1}^c e_i + e_0 \right) [F_0 - F_1] \\
 &+ V_w \sum_{i=1}^c [d_i 2F_2 - d_i F_1] + \frac{V_w}{2N_A v} \left[\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_i p_j k_{tij} \right] [6F_3] + V_p \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} [N]_p [2F_2 - F_1] \\
 &+ V_p N_A \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} [N - P]_p [F_0 - F_1]
 \end{aligned} \quad 2.4$$

Y el número total de partículas F_T es: $F_T = \sum_{i=0}^{\infty} F_i$

$$F_T = \sum_{i=0}^{\infty} F_i \quad 2.5$$

Asumiendo $F_f = 0$, para un valor finito de f , entonces:

$$\begin{aligned}
 F_T &= F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_f \\
 F_0 &= F_T - F_1 - F_2 - \dots - F_f
 \end{aligned} \quad 2.6$$

La ecuación para F_T es:

$$\frac{dF_T V_w}{dt} = N_A V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c e_{mi} + e_{m0} \right) + HomNuc \quad 2.7$$

Donde $HomNuc$ se refiere a nucleación homogénea.

Notar que si se considera que solo radicales poliméricos acuosos con longitud mayor a $j = j_e$ se permite que entren a partículas y micelas, entonces $e_{mi} = e_{m0} = 0$

Por otro lado, adimensionalizando las ecuaciones 2.2, 2.4 y 2.7 se tienen:

Si $V_w = Constante$

$$V_w \frac{dF_T}{dt} = N_A V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c e_{mi} + e_{m0} \right) + HomNuc \quad 2.8$$

Haciendo que F_T , F_1 y F_n sean:

$$\bar{F}_T = \frac{F_T}{M_{f \text{ dimless}}}; \quad \bar{F}_1 = \frac{F_1}{M_{f \text{ dimless}}} \quad y \quad \bar{F}_n = \frac{F_n}{M_{f \text{ dimless}}} \quad 2.9$$

Sustituyendo \bar{F}_T :

$$V_w M_f \frac{d\bar{F}_T}{dt} = N_A V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c e_{mi} + e_{m0} \right) + HomNuc \quad 2.10$$

Despejando:

$$\frac{d\bar{F}_T}{dt} = \frac{N_A V_{aq}}{V_w M_f} \left(\sum_{i=1}^c e_{mi} + e_{m0} \right) + \frac{HomNuc}{V_w M_f} \quad 2.11$$

De manera similar para F_1 sustituyendo \bar{F}_1 :

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{F}_1}{dt} &= \frac{N_A V_{aq}}{V_w M_f} \left(\sum_{i=1}^c e_{mi} + e_{m0} \right) + \frac{HomNuc}{V_w M_f} + N_A \left(\sum_{i=1}^c e_i + e_0 \right) [\bar{F}_0 - \bar{F}_1] \\ &+ \sum_{i=1}^c [d_i 2\bar{F}_0 - d_i \bar{F}_1] + \frac{1}{2N_A v} \left[\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_i p_j k_{tij} \right] [6\bar{F}_3] + V_p \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} [N]_p [2\bar{F}_2 - \bar{F}_1] \\ &+ V_p N_A \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} [N - P]_p [\bar{F}_0 - \bar{F}_1] \end{aligned} \quad 2.12$$

Se generaliza para partículas F_n donde $n \geq 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{F}_n}{dt} &= N_A \left(\sum_{i=1}^c e_i + e_0 \right) [\bar{F}_{n-1} - \bar{F}_n] + \sum_{i=1}^c [d_i (1+n) \bar{F}_{n+1} - d_i n \bar{F}_n] \\ &+ \frac{1}{2N_A v} \left[\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_i p_j k_{tij} \right] [(n+2)(n+1) \bar{F}_{n+2} - n(n-1) \bar{F}_n] \\ &+ V_p \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} [N]_p [(n+1) \bar{F}_{n+1} - n \bar{F}_n] + V_p N_A \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} [N - P]_p [\bar{F}_{n-1} - \bar{F}_n] \end{aligned} \quad 2.13$$

2.2. Balances de monómero

Las ecuaciones de balance de materia respecto a los monómeros presentes se dividen en dos balances principales:

- Balance general de monómero
- Reparto termodinámico de monómero

Se presentan las ecuaciones finales de cada uno de los balances.

2.2.1. Balance general de monómero

$$\frac{dM_j}{dt} = \frac{w_{M_j}^f Q^f}{M_{M_j}} - V_{aq} \left[\sum_{i=1}^c k_{pij} [P_i]_w [M_j]_w \right] - \frac{V_w}{N_A} \left[\sum_{n=1}^{\infty} n F_n \right] \left[\sum_{i=1}^c p_i k_{pij} [M_j]_p \right] \quad 2.14$$

Cuando $j = 1, \dots, c$, con $c = \text{número de monómeros}$

La ecuación 2.14, representa un sistema semicontinuo con el término de flujo de entrada, pero sin colocar un flujo de salida, el segundo y tercer elemento corresponde al consumo de monómero en fase acuosa y en fase partícula respectivamente, el consumo únicamente se lleva a cabo cuando el monómero reacciona con los radicales propagantes en ambas fases del sistema.

2.2.2. Reparto de monómero

El describir el reparto de monómero puede ser mediante métodos termodinámicos o estadísticos, para el presente estudio se utiliza el método de coeficientes de partición, que se basa en elementos termodinámicos, y que tiene alta precisión y datos que se tienen a disponibilidad.

El balance de monómero en las tres fases (gotas, partículas y agua) está dado por:

$$M_i^m = [M_i^m]_d V_d + [M_i^m]_w V_{aq} + [M_i^m]_p V_p \quad 2.15$$

Los coeficientes de partición con acuerdo a Hamielec, son:

$$K_{idw} = \frac{[M_i^m]_d}{[M_i^m]_w} \quad ; \quad K_{ipw} = \frac{[M_i^m]_p}{[M_i^m]_w} \quad 2.16$$

Para poder resolver el reparto de monómero se tendrán entonces, tres ecuaciones algebraicas no lineales asociadas, para cada una de ellas se tienen ecuaciones adicionales propias a la fase en la cual se encuentra el monómero.

2.2.2.1. Reparto de monómero en fase gotas

De acuerdo con Guillot se define el hinchamiento total de la partícula definido como χ :

$$\frac{V_p \sum_{i=1}^c [M_i^m]_p}{P} = \chi \quad 2.17$$

Con la ecuación 2.15, con la ecuación de 2.17, y con los coeficientes de reparto se tienen:

$$1 - \frac{V_p}{P\chi} \sum_{i=1}^c \frac{M_i^m}{\left[\frac{K_{idw}V_d + V_{aq}}{K_{ipw}} + V_p \right]} = 0 \quad 2.18$$

Esta ecuación representa el hinchamiento de polímero con monómero en las partículas, dicho de otra manera, es el monómero en gotas.

2.2.2.2. Reparto de monómero en partículas

Para el balance de monómero en fase partícula se debe de tomar en cuenta el espacio que ocupa el polímero y el monómero en partículas diferenciándose en la densidad de cada una de las especies, entonces por la aditividad de volúmenes se tiene:

$$V_p = V_{pol} + V_p \sum_{i=1}^c \frac{[M_i^m]_p}{\rho_i} \quad 2.19$$

Donde la primera parte corresponde al volumen del polímero y la segunda a los volúmenes de los monómeros (ρ_i es la densidad de monómero), agrupando con ecuaciones se tiene:

$$1 - \frac{V_{pol}}{V_p} - \sum_{i=1}^c \frac{\frac{M_i^m}{\rho_i}}{\frac{K_{idw}V_d + V_{aq}}{K_{ipw}} + V_p} = 0 \quad 2.20$$

La ecuación 2.20, representa el monómero presente en la fase partícula.

2.2.2.3. Reparto de monómero en fase acuosa

Utilizando criterios previos anteriores se tiene:

$$1 - \frac{V_{aq}}{V_w} + \frac{V_{aq}}{V_w} \sum_{i=1}^c \frac{[M_i^m]_w}{\rho_i} = 0 \quad 2.21$$



Que representa el monómero presente en la fase acuosa, el segundo término representa al volumen del agua y el tercero al volumen del monómero disuelto en fase acuosa.

Por lo tanto, las ecuaciones que describen el reparto de monómero en el sistema de emulsión son las ecuaciones 2.18, 2.20 y 2.21, para fase gota, partícula y acuosa respectivamente.

2.3. Balance general de polímero

El balance de polímero expresado como moles de cada monómero i convertido en polímero se representa como:

$$\frac{dH_j}{dt} = V_{aq} \left[\sum_{i=1}^c k_{pij} [P_i]_w [M_j]_w \right] + \frac{V_w}{N_A} \left[\sum_{n=1}^{\infty} n F_n \right] \left[\sum_{i=1}^c p_i k_{pij} [M_j]_p \right] \quad 2.22$$

En la ecuación 2.22, se tienen elementos que se presentaron en el balance general de monómero, ya que el monómero que se consume se transforma en polímero, por lo cual los términos son iguales pero inversos, debe de mencionarse que el término de flujo de monómero no puede aparecer en la ecuación de polímero ya que dicho término solo es representativo de las especies monoméricas que entran al sistema, en el caso del balance de polímero no se tienen entradas ni salidas de flujos por lo cual solo hay producción de polímero debido al consumo de monómero.

2.4. Reparto de tensoactivo

Dado que el tensoactivo reside en varios sitios, es necesario hacer un balance para su reparto el cual es:

$$S = S_a + S_d + S_f \quad 2.23$$

El término de la izquierda es el tensoactivo total, el primer término de la derecha son los moles de tensoactivo adsorbidas en partículas, el segundo son los moles de tensoactivo adsorbidas en las gotas de monómero y el último término son los moles de tensoactivo libres (en fase acuosa, ya sea en solución o como micelas).



Los moles de tensoactivo adsorbidos en partículas se pueden estimar mediante una isoterma de Langmuir, como sigue:

$$S_a = \frac{S_p \Gamma_{\infty} b S_F}{V_{aq} \left(1 + \frac{b S_F}{V_{aq}} \right)} \quad 2.24$$

Donde, S_p Superficie total de las partículas Γ_{∞} y b Parámetros de la isoterma. La superficie total se calcula con la ecuación:

$$S_p = V_w \left(\sum_{n=1}^{\infty} F_n \right) 4\pi r^2 (m) \quad 2.25$$

Los moles de tensoactivo adsorbidos en gotas de monómero se pueden estimar como sigue:

$$S_d = \frac{3V_d}{N_A r_d a_{ed}} \quad \text{Con:} \quad 2.26$$

Combinando las ecuaciones 2.23 y 2.24 se puede escribir una sola ecuación algebraica en S_F de la siguiente manera:

$$S - S_d = \frac{S_p \Gamma_{\infty} b S_F}{V_{aq} \left(1 + \frac{b S_F}{V_{aq}} \right)} + S_F \quad 2.27$$

La ecuación 2.27, al realizar arreglos algebraicos y definiendo los términos.

$$a = S - S_d, \quad c = \frac{S_p \Gamma_{\infty} b S_F}{V_{aq}} ; \quad d = \frac{b}{V_{aq}} \quad 2.28$$

Resulta una ecuación cuadrática en S_F , la cual se resuelve mediante el método general de solución:

$$d S_F^2 + (1 + c - da) S_F - a = 0 \quad 2.29$$

La formación de micelas por tensoactivo libre se representa con la ecuación 2.30, (si $M > 0$):

$$M = \frac{\left(\frac{S_F}{V_{aq}} - [S]^{cmc}\right) N_A a_{em}}{4\pi r_m^2} \quad 2.30$$

Con la ecuación anterior se calcula el número de micelas por litro de agua, para ello se debe de conocer $[S]^{cmc}$ que es la concentración micelar crítica del tensoactivo la cual se encuentra reportada en la literatura.

2.5. Balance de especies en fase acuosa

Aunque en balances anteriores se tienen especies que se encuentran en fases acuosas, los siguientes únicamente se encuentran en fase acuosa, no tienen presencia en fase partícula y representan la iniciación de la emulsión, característica importante del modelo presentado.

Las especies las cuales se describen son iniciador, radicales primarios, monoméricos y poliméricos. Se describe brevemente un método que simplifica las ecuaciones de balance, ya que al ser un sistema de copolimerización las interacciones en el sistema aumentan de manera importante.

2.5.1. Método del pseudohomopolímero

Con el fin de facilitar las ecuaciones en la fase acuosa se utiliza el enfoque de pseudohomopolímero⁴⁵ (también conocido como constantes aparentes). Para aplicar este enfoque se toma la suma sobre los componentes c para cada una de las ecuaciones para radicales de longitud 1 y radicales de longitud l .

2.5.2. Balance de iniciador

En el caso del iniciador que es soluble solo en fase acuosa se tiene que el consumo se realiza de acuerdo con la ecuación 2.31.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad 2.31$$

No se tienen flujos de entrada ni salida para el iniciador (recordando que para este sistema solo se tiene una entrada de monómero).

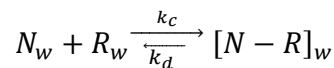
2.5.3. Balance de radicales primarios R_w

Los radicales primarios se forman debido a la descomposición de iniciador, el balance puede representarse como:

$$\begin{aligned} \frac{dR_w}{dt} = & 2fk_dI - V_{aq} \sum_{i=1}^c k_{ri}[R]_w[M_i]_w - V_w \sum_{n=1}^{\infty} F_n e_0 - V_{aq} e_{m0} - V_{aq} k_t^w [R]_w [P]_w \\ & + V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N - R]_w - V_{aq} \sum_{i=0}^c p_{iw} k_{ci} [R]_w [N]_w \end{aligned} \quad 2.32$$

El primer término representa la formación de radicales primarios debido a la descomposición de iniciador, el segundo término es la propagación de radical primario con una unidad monomérica que dará como resultado la formación de un radical polimérico de longitud 1, los siguientes dos términos son entrada de radical primario a partícula y a micela respectivamente, por lo cual pasa a ser una especie de la fase partícula, el quinto término representa la terminación del radical primario con cualquier especie de radical presente en fase acuosa. El penúltimo elemento es el desacoplamiento de un alcoxiamina primaria en un radical primario y un radical estable, el último término representa el acoplamiento de un radical primario con un radical estable nitróxido que dará como resultado la formación de una alcoxiamina primaria.

Debido a la naturaleza de diferentes velocidades de acoplamiento-desacoplamiento existentes en la reacción del radical primario, así como de los restantes radicales se establece un equilibrio nitróxido-alcoxiamina representado por el esquema 2.1:



Esquema 2.1 Equilibrio nitróxido-alcoxiamina en el radical primario

El balance al cual obedece dicho mecanismo se representa como:

$$\frac{d(N - R)_w}{dt} = V_{aq} \sum_{i=0}^c p_{iw} k_{ci} [R]_w [N]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N - R]_w \quad 2.33$$

Elementos que se describen en la ecuación 2.32.

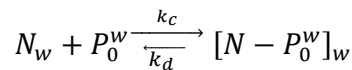
2.5.4. Balance de radicales monoméricos P_w^0

Una especie que se integra al sistema en fase acuosa son los radicales monoméricos que se definen como:

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_w^0}{dt} = & \frac{V_w}{N_A} \sum_{n=1}^{\infty} nF_n \sum_{i=1}^c \psi_i \sum_{j=1}^c k_{tr_{ij}} P_j [M_i]_p - V_w 4\pi r^n \left(\sum_{n=1}^{\infty} F_n \sum_{i=1}^c k_{m_{pi}} p_{iw} \right) [P^0]_w \\
 & - V_{aq} \sum_{i=1}^c (a_m k_{m_{mi}} p_{iw}) M [P^0]_w - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{p_{ij}}^w p_{iw} \right) [P^0]_w [M_j]_w \\
 & - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{t_{ij}}^w p_{iw} p_{jw} \right) [P_i^0]_w [P]_w + V_{aq} \sum_{i=0}^c v_{iw} k_{di} [N - P^0]_w \\
 & - V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P^0]_w [N]_w
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

En la ecuación 2.34, el primer término se refiere a la desorción de radicales monoméricos (no se describen los radicales de reentrada de radicales monoméricos), el segundo y tercer término corresponde a entrada a partículas y micelas respectivamente, el cuarto término describe la propagación del radical monomérico mediante la reacción un monómero presente en fase acuosa, el término cinco es la terminación del radical monomérico con cualquier tipo de radical, los últimos dos términos representan las reacciones de desacoplamiento-acoplamiento respectivamente.

Así como se describió en la ecuación de radicales primarios, en los radicales monoméricos igualmente existe un equilibrio nitróxido-alcoxiamina representado por el esquema 2.2.



Esquema 2.2 Equilibrio nitróxido-alcoxiamina en el radical monomérico.

El anterior mecanismo se representa con la ecuación 2.35, la descripción es similar al equilibrio en los radicales primarios.

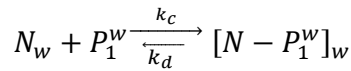
$$\frac{d(N - P^0)_w}{dt} = V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P^0]_w [N]_w - V_{aq} \sum_{i=0}^c v_{iw} k_{di} [N - P^0]_w \tag{2.35}$$

2.5.5. Balance de radicales poliméricos de longitud 1 P_w^1

El siguiente caso representa el balance explícito de los radicales de longitud 1 en fase acuosa.

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_w^1}{dt} = & V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c k_{p_i}^w [M_i]_w \right) [R]_w + V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{p_{ij}}^w p_{jw} [M_i]_w \right) [P^0]_w \\
 & - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{p_{ji}}^w p_{iw} [M_j]_w \right) [P^1]_w - V_w 4\pi r^n \sum_{n=1}^{\infty} F_n \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{mpi} [P^1]_w \\
 & - V_{aq} \sum_{i=1}^c (a_m k_{m_{mi}} p_{iw}) M [P^1]_w - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_{iw} p_{jw} k_{t_{ij}}^w \right) [P^1]_w [P]_w \\
 & + V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N - P^1]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P^1]_w [N]_w
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

En primer y segundo término de la ecuación 2.36, representan la formación de radicales de longitud 1 mediante la reacción de radicales primarios y radicales monoméricos. Los términos tres, cuatro y cinco describen la reacción de propagación de los radicales de longitud 1, la entrada de radicales monoméricos a partículas y entradas a micelas respectivamente. Los últimos términos se deben a las reacciones de desacoplamiento-acoplamiento. Al igual que en los balances de radicales anteriores se tiene el mecanismo de equilibrio nitróxido-alcoxiamina como se muestra en el esquema 2.3:



Esquema 2.3 Equilibrio nitróxido-alcoxiamina en el radical de longitud 1.

Y representado por la ecuación 2.37

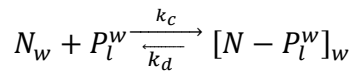
$$\frac{d(N - P^1)_w}{dt} = V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P^1]_w [N]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N - P^1]_w \tag{2.37}$$

2.5.6. Balance de radicales polímeros de longitud l P_w^l

Desde los radicales de longitud dos hasta los de longitud menor a la crítica se pueden generalizar en la siguiente ecuación;

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_w^l}{dt} = & V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{p_{ij}}^w p_{jw} [M_i]_w \right) [P^{l-1}]_w - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{p_{ji}}^w p_{iw} [M_j]_w \right) [P^l]_w - \\
 & V_w 4\pi r^n \sum_{n=1}^{\infty} F_n \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{mpi} [P^l]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c (a_m k_{m_{mi}} p_{iw}) M [P^l]_w \\
 & - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_{iw} p_{jw} k_{t_{ij}}^w \right) [P^l]_w [P]_w + V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N - P^l]_w \\
 & - V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P^l]_w [N]_w
 \end{aligned}
 \tag{2.38}$$

En esta ecuación se tienen radicales desde la longitud 2 hasta $[P^{cr-1}]_w$, teniendo así una ecuación recursiva que depende de la anterior. Al igual que en ecuaciones anteriores se colocan los términos más importantes y que ya se describieron en los balances de los radicales de especies anteriores. Como en los casos anteriores existe un equilibrio nitróxido-alcoxiamina representado por el mecanismo y con la ecuación 2.39.



Esquema 2.4 Equilibrio nitróxido-alcoxiamina en el radical de longitud l.

$$\frac{d(N - P_w^l)}{dt} = V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P^l]_w [N]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N - P^l]_w
 \tag{2.39}$$

2.5.7. Solución para radicales en fase acuosa (QSSA)

Para dar solución a las ecuaciones de radicales en fase acuosa (radicales primarios, radicales monoméricos, radicales de longitud 1 y radicales de longitud l) se aplica la suposición de estado quasi-estacionario (QSSA) a las ecuaciones 2.32, 2.34, 2.36 y 2.38, se puede obtener una solución explícita para $[P^{cr-1}]_w$.

Las ecuaciones que definen las concentraciones de especies radicales de diversas longitudes en la fase acuosa dependen de $[R]_w$, $[P^0]_w$ y $[P]_w$. Se realiza un balance general sobre radicales totales, que se obtiene al sumar las ecuaciones de $[R]_w$, $[P^0]_w$, $[P^1]_w$, $[P^l]_w$, $[N - P^l]_w$ (términos explícitos en los balances de los distintos tipos de radicales en fase acuosa) donde $l = 2, 3, \dots, cr - 1$.

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_w}{dt} = & 2fk_dI - V_w 4\pi r^n \left(k_{mRp} [R]_w + \left(\sum_{i=1}^c p_{iw} k_{mpi} \right) \sum_{l=0}^{cr-1} [P^l]_w \right) \sum_{n=1}^{\infty} F_n \\
 & V_{aq} (a_m k_{mmR} M [R]_w) - V_{aq} \sum_{i=1}^c (a_m k_{m_{mi}} p_{iw}) M \sum_{l=0}^{cr-1} [P^l]_w \\
 & - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{p_{ij}}^w p_{iw} \right) [P^{cr-1}]_w [M_j]_w - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_{iw} p_{jw} k_{t_{ij}}^w \right) [P]_w^2 \\
 & + \frac{V_w}{N_A} \sum_{n=1}^{\infty} n F_n \sum_{i=1}^c \psi_i \sum_{j=1}^c k_{tr_{ij}} P_j [M_i]_p - V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [N]_w \left([R]_w + \sum_{l=0}^{cr-1} [P^l]_w \right) \\
 & - V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} \left([N - R]_w + \sum_{l=0}^{cr-1} [N - P^l]_w \right)
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

La ecuación 2.40, puede reescribirse y recordando las constantes cinéticas aparentes o el método del pseudohomopolímero, definiendo dichas constantes:

$$k_{mRp} = \sum_{i=1}^c k_{mpi} p_{iw} ; \quad k_{mmR} = \sum_{i=1}^c k_{m_{mi}} p_{iw} ; \quad k_t^w = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{tij}^w p_{iw} p_{jw} \tag{2.41}$$

Para efectos de simplificar la ecuación 2.40, se definen

$$[P]_w = [R]_w + \sum_{l=0}^{cr-1} [P^l]_w ; \quad [N - P]_w = [N - R]_w + \sum_{l=0}^{cr-1} [N - P^l]_w \tag{2.42}$$

Los criterios anteriores se sustituyen en la ecuación 2.40 quedando de la siguiente manera.

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_w}{dt} = & 2fk_dI - V_w 4\pi r^n \left(\sum_{i=1}^c p_{iw} k_{mpi} \right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} F_n \right) [P]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c (a_m k_{m_{mi}} p_{iw}) M [P]_w \\
 & - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c k_{p_{ij}}^w p_{iw} \right) [P^{cr-1}]_w [M_j]_w - V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c p_{iw} p_{jw} k_{t_{ij}}^w \right) [P]_w^2 \\
 & + \frac{V_w}{N_A} \sum_{n=1}^{\infty} n F_n \sum_{i=1}^c \psi_i \sum_{j=1}^c k_{tr_{ij}} P_j [M_i]_p - V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [N]_w [P]_w \\
 & + V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} ([N - P]_w)
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

La ecuación 2.43, representa el total de radicales presentes en la fase acuosa. El primer término es la formación de radicales debido al iniciador. El segundo y tercer término son las entradas de radicales de cualquier tipo a partículas y micelas respectivamente. El cuarto término es la propagación del radical, teniendo como límite la longitud crítica ya que si sobrepasa esa longitud se tendría una nucleación homogénea y dicho mecanismo no es estudiado en el presente trabajo. El quinto término considera la terminación de radicales lo cual dejará una ecuación de segundo grado. El sexto término indica la desorción de radicales monoméricos. Los últimos dos elementos corresponden al acoplamiento-desacoplamiento del radical nítróxido y los radicales propagantes en la fase acuosa.

Con QSSA la ecuación 2.43, se hace cero y resultará una sola ecuación algebraica no lineal en $[P]_w$; que depende de $[P^{cr-1}]_w$, que a su vez depende de $[P^0]_w$, $[R]_w$ y $[P]_w$. Así, resulta una sola ecuación algebraica no lineal en $[P]_w$; y una vez que se resuelve, se obtienen de manera explícita (hacia atrás) $[P^0]_w$, $[R]_w$, $[P^l]_w$, etc, donde $l = 2, 3, \dots, cr - 1$ (estas resueltas con QSSA).

2.6. Balance de nítróxido

El balance correspondiente a nítróxido se realiza de manera global es decir en fase partícula y en fase acuosa como se observa en la ecuación 2.44, para la formación de balance se retoman ecuaciones previamente definidas:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & V_w V_p \sum_{n=1}^{\infty} F_n \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} [N - P]_p - \frac{V_w}{N_A} \sum_{n=1}^{\infty} n F_n \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} [N]_p \\ & + V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N - P]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P]_w [N]_w \end{aligned} \quad 2.44$$

En el balance de nítróxido, el primer término se refiere al desacoplamiento de las especies alcoxiaminas en radicales propagantes y radicales estables nítróxidos. El término dos representa el acoplamiento de los radicales propagantes con el radical estable nítróxido. Para calcular las concentraciones de nítróxido de cada una de las fases se tiene la ecuación 2.45 del nítróxido total:



$$N_{Total} = [N]_p V_{pTotal} + [N]_w V_{aq} \quad 2.45$$

El volumen total de las partículas es:

$$V_{pTotal} = V_p V_w \sum_{n=0}^{\infty} F_n \quad 2.46$$

Para la solución de la ecuación 2.44, se necesita conocer la concentración de nitrógeno en cada fase esto se logra definiendo un coeficiente de reparto, que es el cociente de la concentración del nitrógeno presente en fase partícula y fase acuosa:

$$K_N = \frac{[N]_p}{[N]_w} \quad 2.47$$

Utilizando 2.27 y 2.45 en 2.44 se obtienen las ecuaciones que definen las concentraciones en fase acuosa y partícula, debe de expresarse que en caso, de que las ecuaciones presentadas en este capítulo son expresadas para resolver sistema es semicontinuo, para representar una solución para una configuración del reactor diferente al planteado algunas ecuaciones se modificarían, por ejemplo, para un sistema por lotes el reparto de nitrógeno se debería de tomar en cuenta las gotas de monómero presentes en las dos primeras fases de la polimerización en emulsión.

Modificando la ecuación 2.44, con la solución de las concentraciones de nitrógenos en las fases presentes entonces, el balance de nitrógeno quedará:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & V_w V_p \sum_{n=1}^{\infty} F_n \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} [N - P]_p - \frac{V_w}{N_A} \sum_{n=1}^{\infty} n F_n \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} \frac{N}{\left(V_p V_w \sum_{n=1}^{\infty} F_n + \frac{V_{aq}}{k_N} \right)} \\ & + V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N - P]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P]_w \frac{N}{(k_N V_p V_w \sum_{n=1}^{\infty} F_n + V_{aq})} \end{aligned} \quad 2.48$$

En este punto del balance de nitrógenos existen términos que se encuentran como incógnitas como $[N - P]_w$ y $[N - P]_p$ pero que se resolverán a partir de la definición y balance de alcoxiamina que se presenta en el siguiente apartado.

2.7. Balance de alcoxiamina

El balance correspondiente a alcoxiamina es similar al balance de nitróxido, pero con signo contrario. Para el balance de alcoxiamina se realiza de manera global es decir en fase partícula y en fase acuosa como se observa a continuación:

$$\begin{aligned} \frac{d(N-P)}{dt} = & \frac{V_w}{N_A} \sum_{n=1}^{\infty} n F_n \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} [N]_p - V_w V_p \sum_{n=1}^{\infty} F_n \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} \left([N-P]_p^{\alpha} + [N-P]_p^{\beta} \right) \\ & + V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [N]_w [P]_w - V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} [N-P]_w \end{aligned} \quad 2.49$$

Tomando en cuenta que la especie alcoxiamina dependiendo de su longitud de cadena se puede encontrar en cualquiera de las fases, es necesario definir el equilibrio termodinámico de la alcoxiamina. También se define una longitud crítica la cual nos dice que a partir de esta longitud la alcoxiamina se encontrará en la fase partícula.

Donde la alcoxiamina total está dada por:

$$(N - P_i) = (N - P)_i^{\alpha} + (N - P)_i^{\beta} \quad 2.50$$

En esta ecuación, $N - P_i^{\alpha}$ son los moles de alcoxiamina que se encuentran en partícula ($>$ que la longitud crítica) $N - P_i^{\beta}$ son los moles de alcoxiamina que se encuentran repartida ($<$ que la longitud crítica).

Por lo anterior se tiene un reparto termodinámico de $N - P_i^{\beta}$:

$$(N - P)_i^{\beta} = V_{pTotal} [N - P]_p^{\beta} + V_w [N - P]_w^{\beta} \quad 2.51$$

Al igual que el balance de nitróxido se define un coeficiente de reparto de alcoxiamina con la siguiente ecuación:

$$K_{N-P} = \frac{[N - P]_p^{\beta}}{[N - P]_w^{\beta}} \quad 2.52$$

Se define una relación de alcoxiamina para poder resolver el sistema y dejarlo solamente en función de $N - P$ (alcoxiamina total), la relación es:



$$\tau_{N-P} = \frac{(N-P)_i^\beta}{(N-P)_i^\alpha} \quad 2.53$$

Con las ecuaciones descritas anteriormente la ecuación 2.49 que representa el balance total de alcoxiamina se expresa:

$$\begin{aligned} \frac{d(N-P)}{dt} = & \frac{V_w}{N_A} \sum_{n=1}^{\infty} n F_n \sum_{i=1}^c p_{ip} k_{ci} \frac{N}{\left(V_p V_w \sum_{n=1}^{\infty} F_n + \frac{V_{aq}}{k_N} \right)} - V_w V_p \sum_{n=1}^{\infty} F_n \sum_{i=1}^c v_{ip} k_{di} \left(\frac{(N-P)}{1 + \tau_{N-P}} \right) \\ & \left[\frac{\tau_{N-P}}{V_p V_w \sum_{n=0}^{\infty} F_n} + \frac{1}{V_p V_w \sum_{n=0}^{\infty} F_n + \frac{V_w}{K_{N-P}}} \right] + V_{aq} \sum_{i=1}^c p_{iw} k_{ci} [P]_w \frac{N}{(k_N V_p V_w \sum_{n=1}^{\infty} F_n + V_{aq})} \\ & - V_{aq} \sum_{i=1}^c v_{iw} k_{di} \left(\frac{\tau_{N-P}}{\tau_{N-P} + 1} \right) \left(\frac{(N-P)}{V_p V_w \sum_{n=0}^{\infty} F_n K_{N-P} + V_w} \right) \end{aligned} \quad 2.54$$

La ecuación 2.54, es similar a la ecuación de balance de nitróxido, sin embargo, se definen los términos de alcoxiamina.

3. SOLUCIÓN DEL MODELO

El modelo que se presenta consiste en un sistema de Ecuaciones Algebraico-Diferenciales (EAD's) de forma:

$$\begin{aligned} F(t, y, y') &= 0 \\ y(t_0) &= y_0 \\ y'(t_0) &= y'_0 \end{aligned}$$

Donde F, y, y' son vectores de N-dimensiones. Las EAD's se resuelven con un algoritmo llamado DASSL (Differential/Algebraic System Solver)⁵² codificado en el lenguaje Fortran, se computó utilizando Force Fortran 2.0 con una PC's estándar (Lenovo ThinkPad E420).

Uno de los retos para resolver el sistema de EAD's es el cálculo de condiciones iniciales consistentes, estos son los valores iniciales de las variables y de sus derivadas que constituyen una solución a tiempo cero. Para este modelo el sistema es semi-implícito (para las derivadas) y de índice 1. Las variables que están representadas por las ecuaciones diferenciales comúnmente no son inconvenientes ya que se conocen los valores iniciales de las derivadas, sin embargo, para las variables algebraicas (no lineales) se requiere resolver el sistema asociado.

Para la solución de estos retos, las variables de reparto termodinámico (volumen de fases) y de concentración de radicales en fase acuosa constituye cada una un sistema algebraico no lineal de dimensión 3 y 1 respectivamente, estos sistemas se resolvieron utilizando el código NLEQ (Nonlinear Equations)⁵³.

El sistema entonces consta de 30 EAD's las cuales se describieron en el capítulo 2 del presente documento, y ecuaciones algebraicas no lineales igualmente descritas. Se cuenta con una hoja de datos de entrada que se detalla en el Apéndice I.

Para facilitar la solución del sistema se desarrolló un diagrama de flujo (esquema 3.1) que representa de manera general la solución del código. Se debe de tener en cuenta que solo se colocan aspectos generales y no particularidades del código de solución.

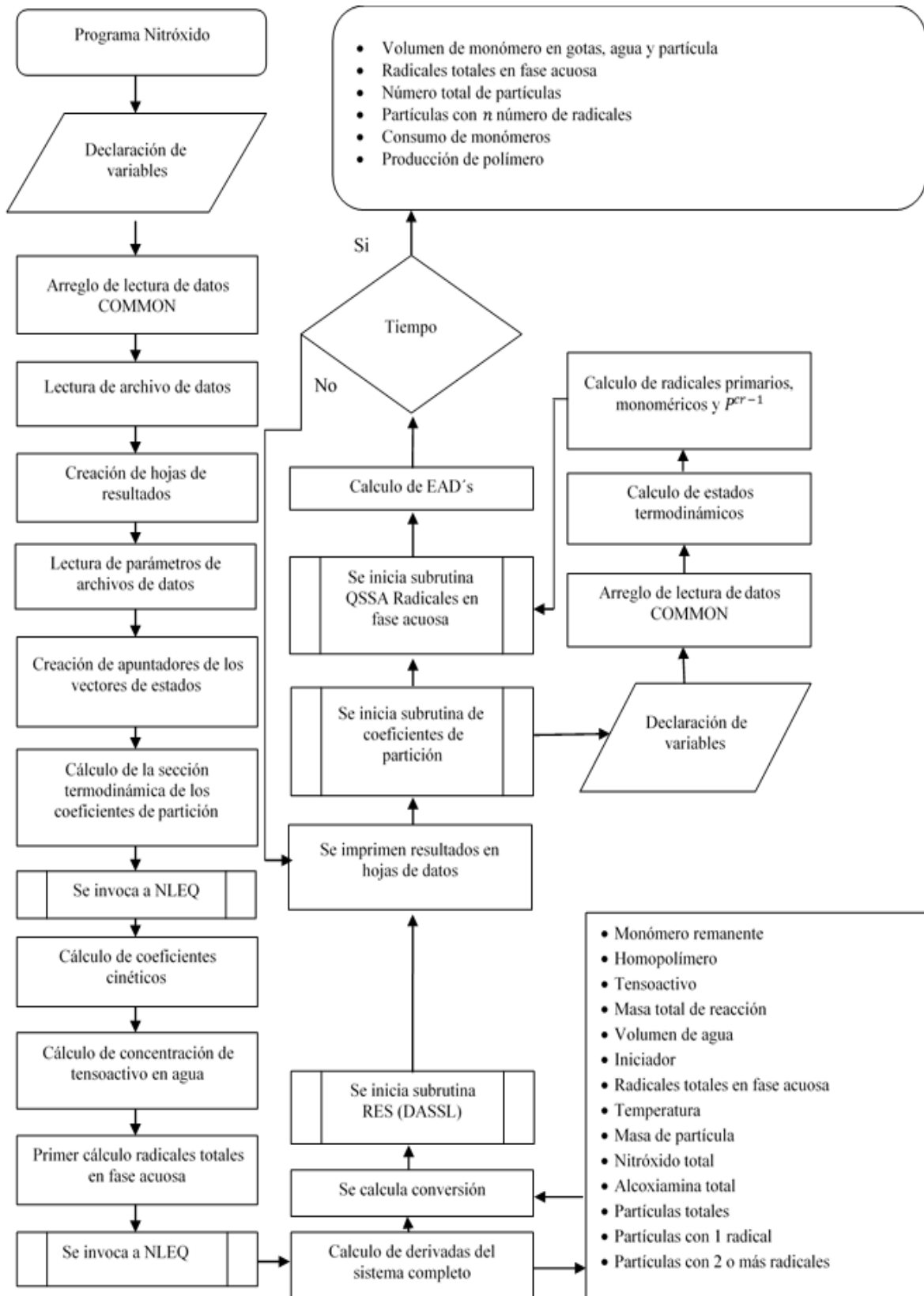


Figura 3.1 Algoritmo general de solución del modelo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el propósito de validar el modelo propuesto se realizan simulaciones en dos tipos de sistemas de polimerización en emulsión por lotes y en semicontinuo.

La realización del sistema por lotes se realiza con el fin de conocer el alcance del modelo y el tener una comparación entre una polimerización tradicional y una controlada por nitróxidos. Dicho análisis es solo con fines comparativos a nivel teórico ya que se ha demostrado que para sistemas en emulsión controlada por nitróxido en lotes no se logra tener sistemas estables con los contenidos en sólidos con los cuales se simula⁵⁴.

4.1 Polimerización en emulsión por lotes

El sistema estudiado es la copolimerización en emulsión por lotes tradicional de Estireno/Butil Acrilato, el diseño experimental es un medio factorial (tabla 4.1), en estas simulaciones se mantienen constantes: la temperatura, la relación entre monómeros y se hace variar la cantidad de iniciador, tensoactivo y la relación de monómero-agua se compara con una polimerización controlada por nitróxido igual en sistema por lotes utilizando la misma formulación y solo añadiendo controlador nitróxido como reactivo extra que para este caso es TEMPO.

Tabla 4.1 Diseño experimental BuA/Estireno.

RSC	Temperatura	%BuA/%S	[I]	[SDS]	M/w	[N]
1	-	+	+	+	-	+
2	-	+	-	-	+	+
3	-	+	-	-	-	+
Valores	+ = 70°C	+ = 5/95	+ = 0.004	+ = 0.028	+ = 0.55	+ = 0.0014
	- = 60°C	- = 95/5	- = 0.002	- = 0.014	- = 0.34	

Las constantes utilizadas se enlistan en el Apéndice I, las formulaciones para las reacciones se definen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Formulaciones de emulsiones simuladas.

	RSC 1	RSC 2	RSC 3
Estireno (moles)	0.95	0.95	0.95
Butil Acrilato (moles)	0.05	0.05	0.05
SDS/agua (mol/litros)	0.028	0.014	0.014
KPS (moles)	0.00082	0.00017	0.00041
TEMPO (moles)	0.01068	0.00022	0.00053
Agua (litros)	0.20448	0.08618	0.20448
Total (g)	311.92632	192.150236	310.99532
% en Sólidos	33.77	54.82	33.87

Aunque el motivo principal de esta tesis es el desarrollo de un modelo que permita predecir características específicas en una polimerización en emulsión en semi-continuo, se realizaron simulaciones con casos más sencillos con el fin de verificar la capacidad de comparar con simulaciones disponibles en la literatura y probar la efectividad del modelo. Dicho lo anterior, se realizaron predicciones del modelo para un reactor por lotes, se tomaron como referencia los datos generados por Saldívar et al.,^{55,56} las condiciones de polimerización se resumen en la tabla 4.2. Se tienen tres reacciones RSC-1, RSC-2 y RSC-3, las cuales se simulan con condiciones de una emulsión tradicional comparadas con una polimerización en emulsión controlada por nitroxidos.

Como se muestra en la tabla 4.2, se mantiene constante la relación de temperatura, relación de monómero y concentración de nitroxido (TEMPO), por lo cual, los efectos que se analizan son variación de iniciador, tensoactivo y contenido en sólidos.

En la figura 4.1, se aprecia cómo al disminuir la concentración de iniciador y tensoactivo la velocidad de polimerización disminuye (RSC-1; RSC-3), esto se debe a que en el caso de RSC-1, se tiene un mayor número de centros activos que iniciarán la polimerización, así como mayor número de micelas formadas por el tensoactivo que ayudará a que el consumo de monómero sea en un menor tiempo. Para el caso de RSC-2 se cuenta con el mismo número de centros activos y de micelas que en RSC-3, sin embargo, se aumenta el contenido en sólidos por lo cual,

el tiempo de conversión será mayor que en RSC-2 que en términos de centros activos y posible número de partículas será similar a RSC-3.

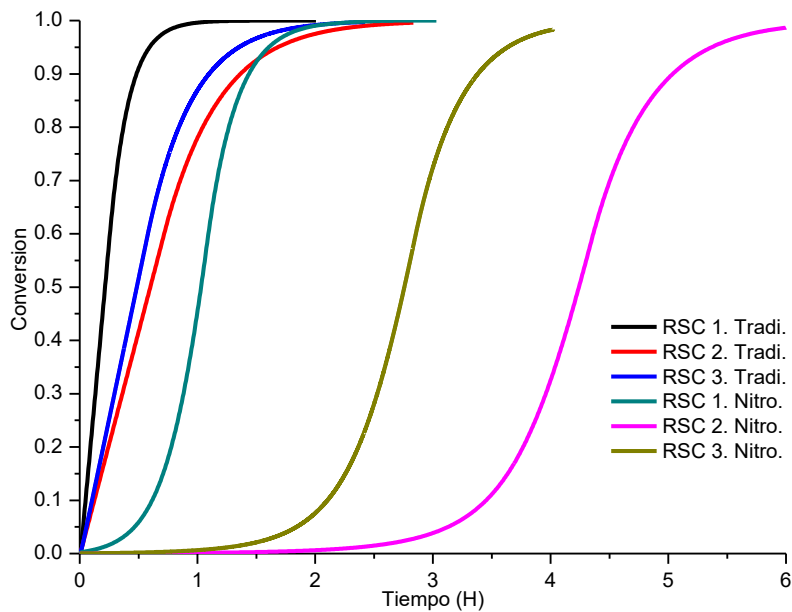


Figura 4.1 Comparación de conversión entre emulsión tradicional a 70°C y una emulsión controlada por nitróxido a 135°C.

Continuando con la descripción de la figura 4.1, para las simulaciones en emulsión controlada por nitróxidos se mantiene la formulación original, añadiendo 0.0014 moles de controlador TEMPO. Se puede observar que en RSC-2 y RSC-3 se tiene un tiempo de inducción de dos y una hora respectivamente, este comportamiento concuerda con los reportes en la literatura⁵⁷, se comprueba que la relación $[\text{TEMPO}]/[\text{INICIADOR}]$ es la responsable de la inducción, presente en las reacciones. Los comportamientos descritos en las reacciones de polimerizaciones tradicionales se repiten en la polimerización controlada por nitróxidos. El que se presenten estas inducciones en este tipo de sistemas se debe a que las temperaturas en la polimerización controladas son altas (para las simulaciones es de 135 °C) por lo cual, los radicales iniciadores son formados en los primeros instantes de la polimerización, al existir relación en exceso de nitróxidos, los radicales son “atrapados” y la inducción se presenta, el tiempo en el cual se logra iniciar el aumento de conversión es el tiempo aproximado en que existe el equilibrio de especies controladoras de la polimerización.

En la figura 4.2 se muestra el número total de partículas, en la polimerización tradicional se observa como en RSC-1 se tiene un mayor número de partículas debido a que existe un mayor número de micelas (tensoactivo) y mayor concentración de iniciador que a su vez se traduce en una mayor cantidad de centros activos⁵⁸. En el caso de RSC-2 el número de partículas es mayor que en RSC-3 debido a que existe una mayor cantidad de contenido en sólidos, es decir, monómero por lo cual, la cantidad de esta última especie aumenta en fase acuosa y propicia el que se puedan tener un mayor número de radicales propagantes que puedan nuclear un mayor número de micelas al inicio de la polimerización.

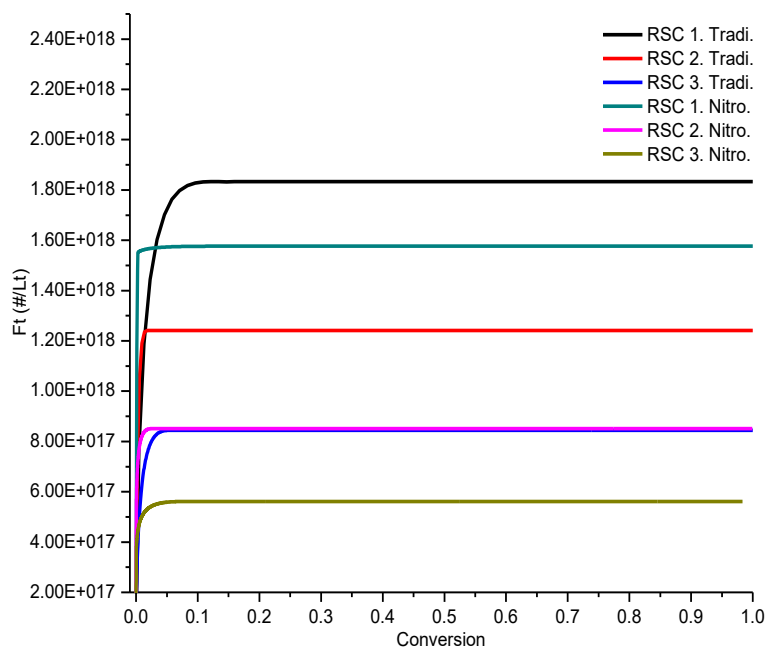


Figura 4.2 Comparación de número de partículas.

Para las simulaciones en sistemas controlados por lotes el comportamiento se da en el mismo sentido que las reacciones tradicionales. Para RSC-1 es la polimerización controlada con mayor número de partículas (1.8×10^{18} partículas/l) que se relaciona directamente con la mayor velocidad de polimerización, se observa cómo la formación de partículas se da en los primeros momentos de la polimerización en todas las reacciones (esto respecto a la conversión) lo que corrobora que la iniciación marca el inicio en la polimerización, momentos después se lleva a cabo el mecanismo de desactivación del radical ya presente en las partículas.

En la figura 4.3, se observa que el diámetro de partícula se comporta de manera similar en ambas polimerizaciones, estas dependen directamente del número total de partículas, también que el diámetro de partícula disminuye, con el aumento del número de partícula esto es comparable en RSC-1 y RSC-3 en el cual, el aumento es de 50 nm de diferencia. Para el caso de RSC-2 el aumento de diámetro de partícula es debido a la mayor formación de polímero, al tener un contenido en sólidos superior en comparación a RSC-1 y RSC-3.

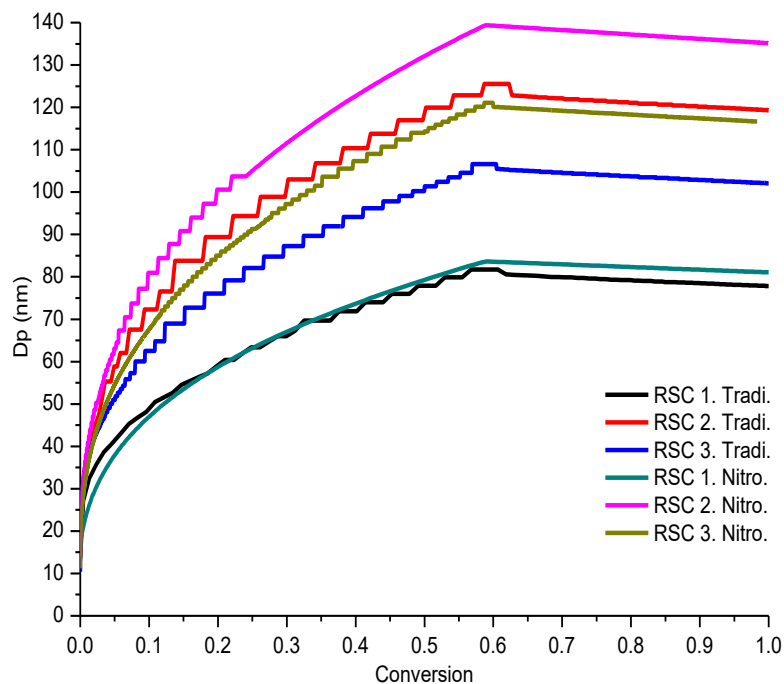


Figura 4.3 Comparación de diámetro de partícula contra conversión.

Se comparan los comportamientos anteriores, pero ahora en relación con el tiempo, se observa cómo para el caso del número total de partículas (figura 4.4) en la polimerización tradicional el número de partículas se da en los primeros minutos de la reacción (5-10 minutos). Para los casos de las polimerizaciones controladas, el aumento del número de partículas respecto al tiempo se da de manera gradual, esto es debido a que la iniciación se da en fase acuosa, es decir, los radicales al inicio solo están presentes en la fase acuosa, estos radicales inmediatamente se acoplan al radical estable nitróxido que propicia que la formación de partículas se de manera gradual durante el inicio de la polimerización.

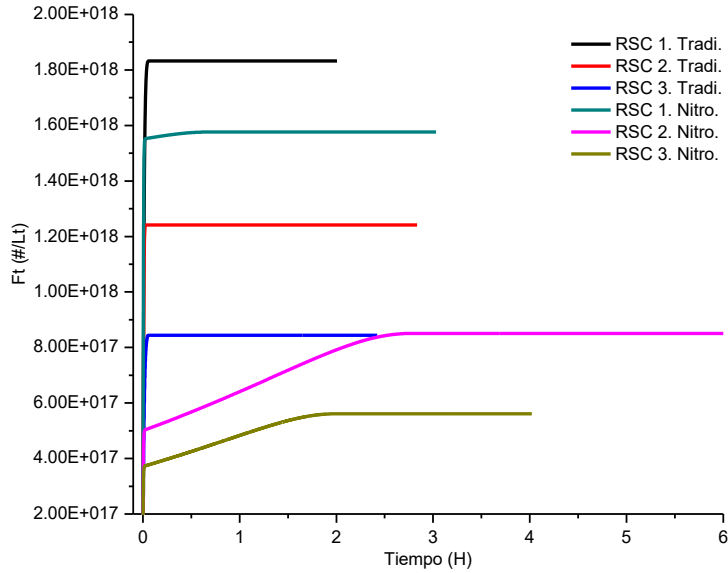


Figura 4.4 Comparación de número total de partícula contra tiempo.

Al igual que la comparación del diámetro de partícula en la figura 4.5, se tiene que para las reacciones controladas el aumento del diámetro de partícula se desarrolla de manera continua, esto se relaciona con la conversión. La RSC-2 al tener un mayor de contenido en sólidos, igualmente cuenta con un mayor tiempo en el crecimiento del diámetro de partícula. Para RSC-1 y RSC-2 el control tiene el mismo sentido en ambos casos, pero con una diferencia de casi 60 nm.

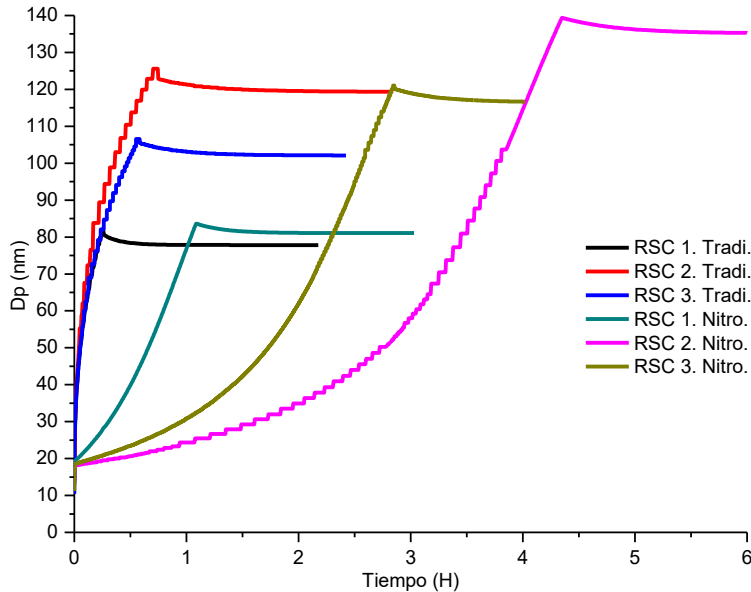


Figura 4.5 Comparación de diámetro de partícula.

Del modelo se pueden extraer datos importantes que experimentalmente no se pueden verificar, pero debido a las coincidencias que se logran con las simulaciones en la polimerización tradicional anteriormente descritos, se presentan comparaciones con conversión y tiempo. Como se observa respecto a la conversión los comportamientos de consumo de monómero, polímero y volúmenes de fase, figuras 4.6, 4.7 y 4.8 respectivamente no se ven afectados, incluso se sobreponen las líneas de tendencia. Esto debido a que dichos comportamientos no deben modificarse drásticamente ya que la cinética de consumo y producción de monómero y polímero no se ven modificados en el sistema por lotes, el volumen de partículas y de gotas de monómero son aspectos que dependen de lo anterior.

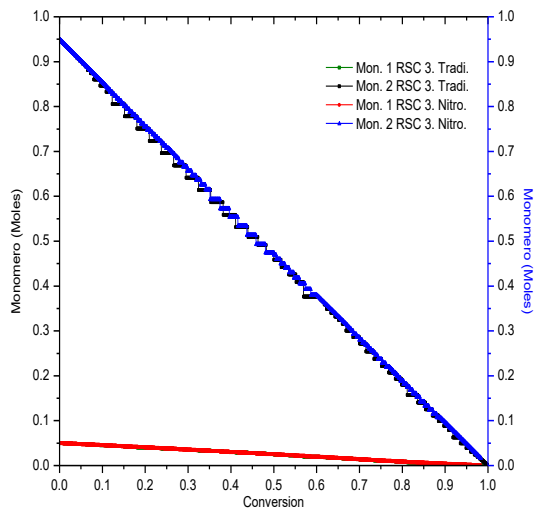


Figura 4.6 Monómero presente en la reacción.

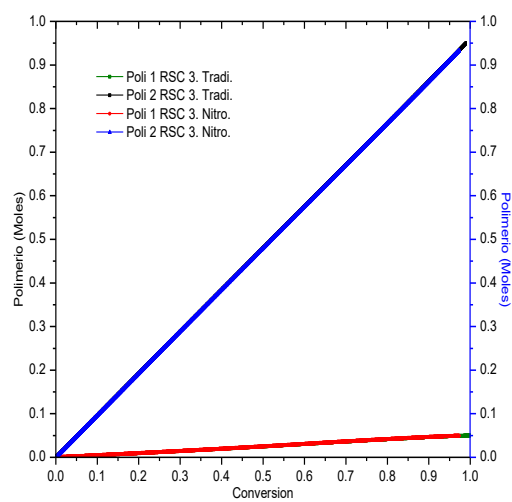


Figura 4.7 Polímero presente en la reacción.

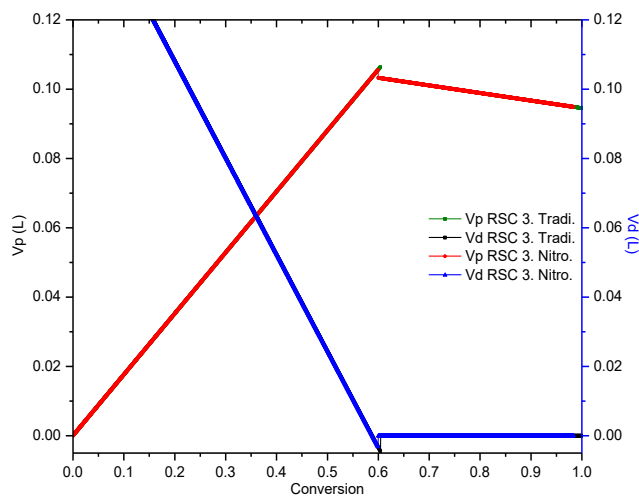


Figura 4.8 Variación de volumen de fase partícula y fase gotas.

Los comportamientos que sí se ven modificados son el número de radicales en fase acuosa y el número de radicales por partícula. En el primer caso se observa en la figura 4.9, cómo se tiene una caída dramática en la concentración de radicales en fase acuosa entre la polimerización tradicional y una controlada por nitróxidos. En la polimerización tradicional es constante y lenta respecto a la conversión, en el caso del sistema controlado este cambio disminuye en los primeros puntos para posteriormente aumentar hasta un valor aproximado de 1.25×10^{-11} moles/l esto es por el mecanismo de activación-desactivación dado por el nitróxido.

El comportamiento del número promedio de radicales por partícula que se puede observar en la figura 4.10, para la polimerización tradicional es como se reporta en la literatura^{59,60} 0.5 aproximadamente. Para el caso de la polimerización controlada por nitróxidos esta característica se ve aproximada a cero en los primeros momentos de la polimerización ya que los radicales iniciadores son captados por los radicales nitróxidos comportamiento señalado ya por Charleux et al.⁶¹ Conforme avanza la reacción y al tenerse el equilibrio de especies el número de radicales por partícula aumenta hasta alcanzar un máximo de 0.18 a una conversión de 0.5.

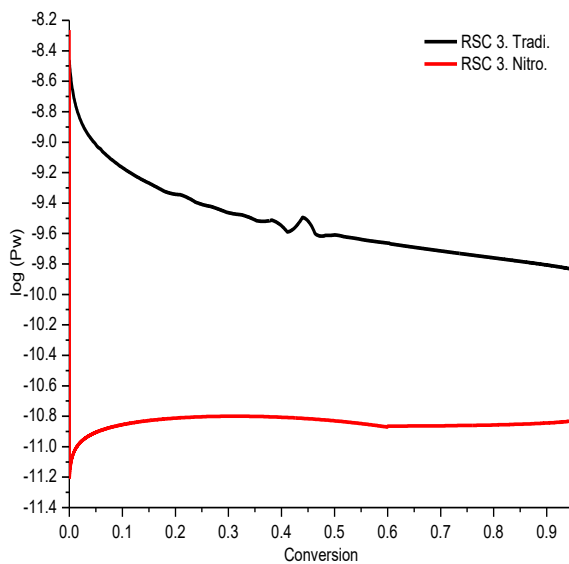


Figura 4.9 Concentración de radicales en fase acuosa.

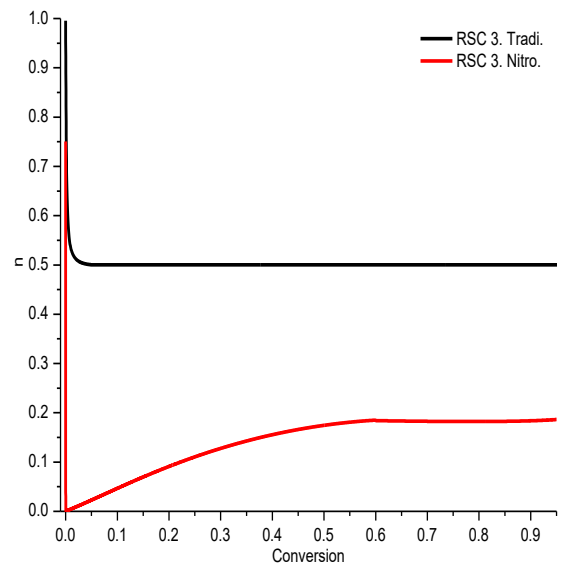


Figura 4.10 Número promedio de radicales por partícula

Las comparaciones de las reacciones que se llevan a cabo respecto al tiempo contienen aspectos interesantes, en el caso de la concentración de totales radicales en fase acuosa (figura 4.11) se puede corroborar lo descrito en párrafos anteriores, que en los primeros minutos de la reacción la concentración disminuye de manera importante en comparación a una polimerización tradicional. Se puede observar que en la reacción controlada existe un aumento e inmediatamente de ello una disminución de la concentración, el primer comportamiento se debe a que se logra el equilibrio de especies que controlan la reacción y el segundo punto tiene que ver con el efecto del radical persistente que se detalla más profundamente en las siguientes secciones.

En la figura 4.12, correspondiente a el número promedio de radicales por partícula, se nota que durante el intervalo de inducción la tendencia es casi cero, para después aumentar conforme avanza el número total de partículas tal como se presenta en la figura 4.1.

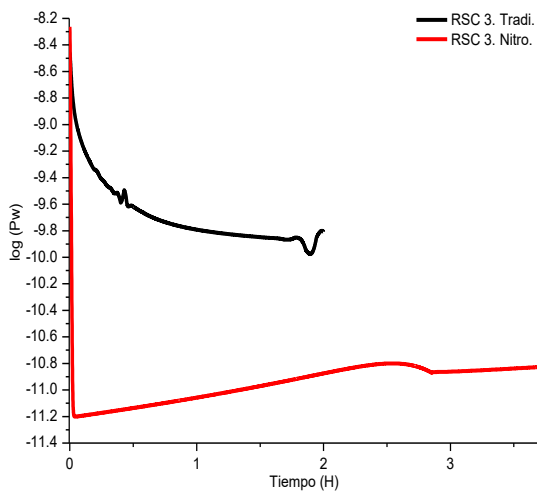


Figura 4.11 Comparación de log (Pw) respecto al tiempo.

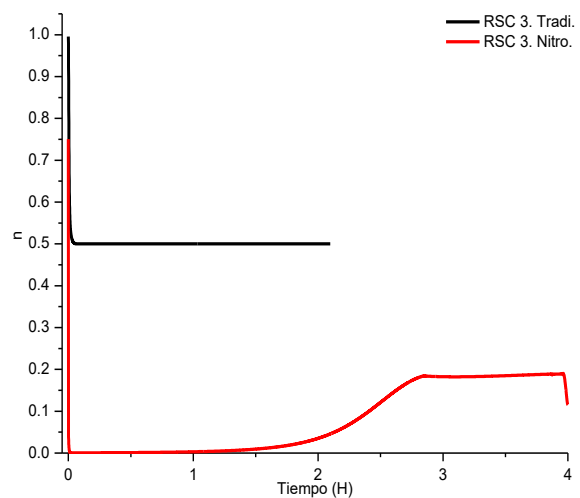


Figura 4.12 Comparación de radicales promedio respecto al tiempo.

En la figura 4.13, se observa cómo el consumo de monómero es lento, esto debido a la baja producción de radicales en fase acuosa, para después de alcanzar el equilibrio de especies vivientes-durmientes se comienza con el consumo de

monómero, debido al fenómeno de formación de polímero que se ve desplazada como se muestra en la figura 4.14.

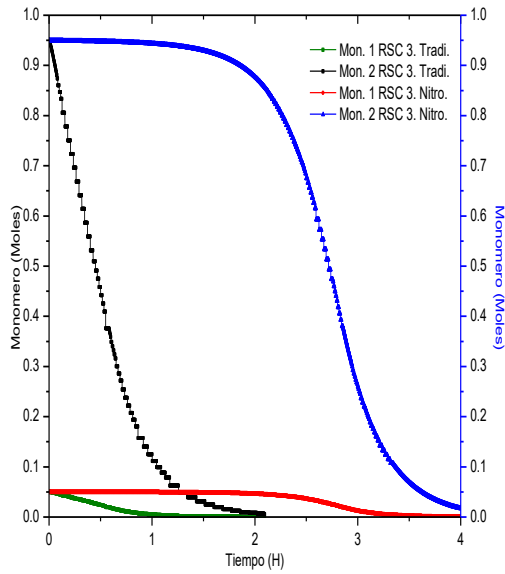


Figura 4.13 Monómero presente en la reacción.

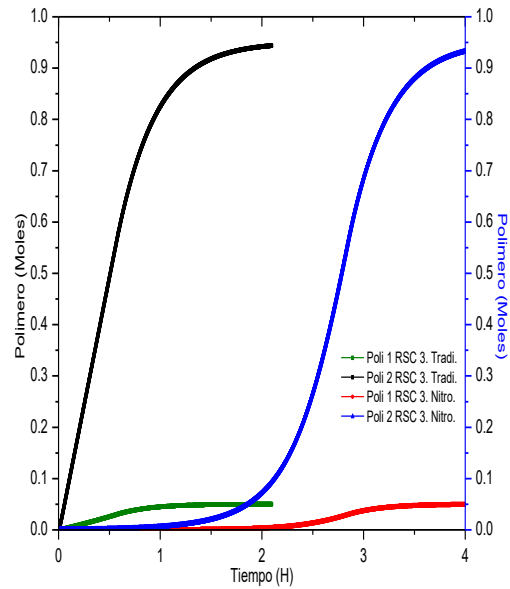


Figura 4.14 Polímero presente en la reacción.

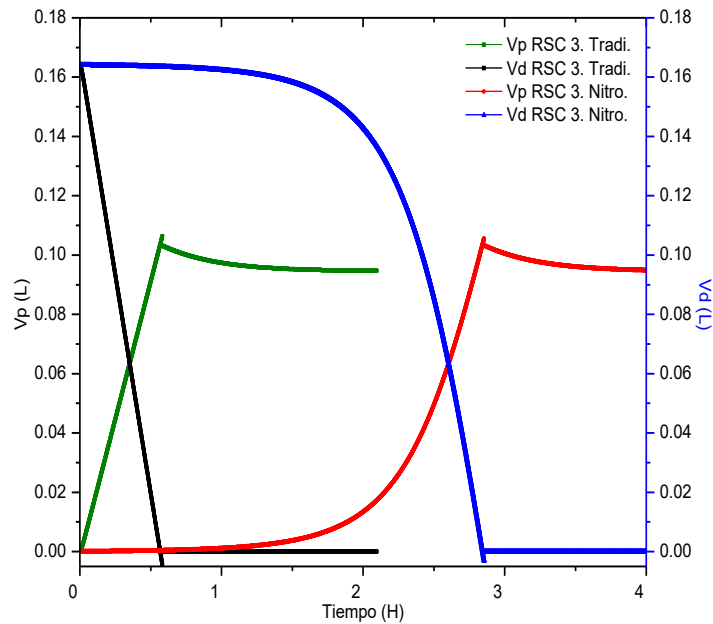


Figura 4.15 Comparación de volumen de partículas y de gotas.

Tanto el consumo de monómero (figura 4.13) como los volúmenes de partícula y el volumen de gotas de monómero, se ven afectados directamente por el tiempo en el que se lleva a cabo la inducción en el sistema, para el caso de la reacción tradicional

el consumo de monómero aumenta desde los primeros minutos de la polimerización, así como la formación de polímero que es inversa al consumo anterior. Es importante el señalar que los comportamientos después del tiempo de inducción de la polimerización controlada son similares a la polimerización tradicional. No se presentan especies nitróxidos ya que como se mencionó la comparación es con una polimerización tradicional por lo cual, el presentar las especies nitróxidos no tiene sentido.

4.2 Polimerización en emulsión en semicontinuo controlada por TEMPO

Para la validación del modelo propuesto se realizan comparaciones con valores experimentales reportados por González et al.⁶² condiciones de las reacciones que se llevaron a cabo con las formulaciones que se presentan en las tablas 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6. Los resultados que se presentan⁶², son comportamientos de conversión, diámetro de partícula, número total de partículas. Se debe de tener en cuenta que la simulación se lleva a cabo con las mismas formulaciones que se llevaron a cabo experimentalmente en la reacción, con flujos de entrada y tiempos de posreacción según sea el caso.

Las simulaciones que se presentan fueron ajustadas mediante parámetros de ajuste que se definieron como K_N y τ en el modelo matemático, el primero es el coeficiente de reparto del TEMPO en estas formulaciones $K_N = 98$ y se deja $\tau = 1$. Las presentes modificaciones se realizaron con el fin de ajustar los datos experimentales (conversión diámetro de partícula y número total de partícula)

Tabla 4.4 Formulación de RSC-4.

Reactivo	PM	gramos	Moles	
Estireno	104.15	1.5036	0.0144	Solución para nucleación
Butil Acrilato	128	1.4957	0.0117	
SDBS	342.4	5.2736	0.0154	
KPS	270	0.4990	0.0018	
TEMPO	156.25	0.2248	0.0014	
Agua	18	187		
Total		240.35446		
Relación Estireno/TEMPO		10		
sistema semicontinuo g/min	0.1632			Semicontinuo
sistema semicontinuo g/s	0.00272			
Tiempo H	4.53			
Tiempo s	16308			
g totales en semicontinuo	44.35776			
% Sólidos	19.70			

Tabla 4.3 Formulación de RSC-5.

Reactivo	PM	gramos	Moles	
Estireno	104.15	2.2554	0.0217	Solución para nucleación
Butil Acrilato	128	1.4957	0.0117	
SDBS	342.4	5.2736	0.0154	
KPS	270	0.499	0.0018	
TEMPO	156.25	0.2248	0.0014	
Agua	18	187		
Total		239.73538		
Relación Estireno/TEMPO		15		
sistema semicontinuo g/min	0.1632			Semicontinuo
sistema semicontinuo g/s	0.00272			
Tiempo H	4.39			
Tiempo s	15804			
g totales en semicontinuo	42.98688			
% Sólidos	19.50			

Tabla 4.6 Formulación de RSC-6.

Reactivo	PM	gramos	Moles	
Estireno	104.15	3.0072	0.0289	Solución para nucleación
Butil Acrilato	128	1.4957	0.0117	
SDBS	342.4	5.2736	0.0154	
KPS	270	0.499	0.0018	
TEMPO	156.25	0.2248	0.0014	
Agua	18	187		
Total		239.70382		
Relación Estireno/TEMPO		20		
sistema semicontinuo g/min	0.1632			Semicontinuo
sistema semicontinuo g/s	0.00272			
Tiempo H	4.31			
Tiempo s	15516			
g totales en semicontinuo	42.20352			
% Sólidos	19.49			

Tabla 4.5 Formulación de RSC-7.

Reactivo	PM	gramos	Moles	
Estireno	104.15	3.759	0.0361	Solución para nucleación
Butil Acrilato	128	1.4957	0.0117	
SDBS	342.4	5.2736	0.0154	
KPS	270	0.499	0.0018	
TEMPO	156.25	0.2248	0.0014	
Agua	18	187		
Total		239.77018		
Relación Estireno/TEMPO		25		
sistema semicontinuo g/min	0.1632			Semicontinuo
sistema semicontinuo g/s	0.00272			
Tiempo H	4.24			
Tiempo s	15264			
g totales en semicontinuo	41.51808			
% Sólidos	19.51			

En la figura 4.16, se muestra el comportamiento de la conversión. Se observa que se tiene una buena reproducción de los puntos que proporciona la base experimental, se tiene como en el sistema por lotes una marcada inducción en las reacciones y en todos los casos se inicia la polimerización en 3.5 horas aproximadamente^{54,63}. Después de ese punto de inducción las conversiones en las reacciones tienen velocidades distintas, sin embargo, mantienen el mismo comportamiento.

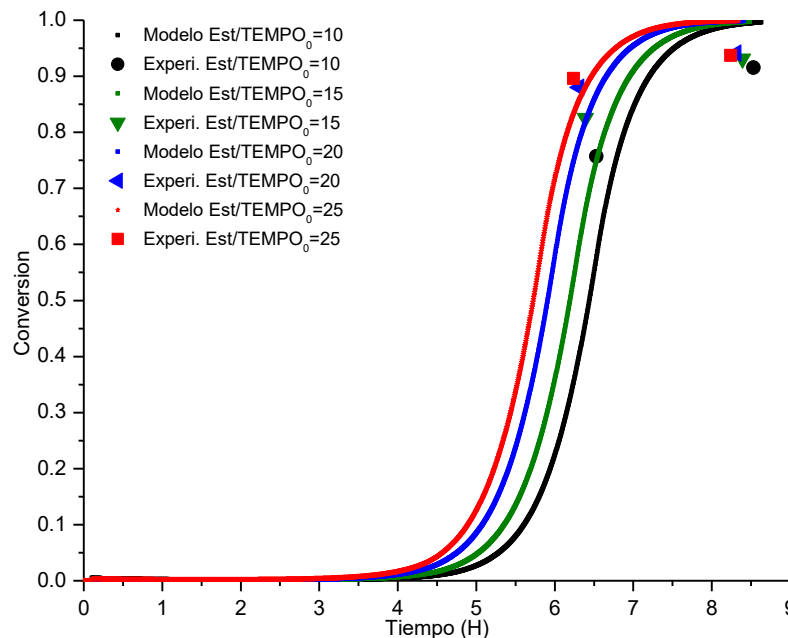


Figura 4.16 Comparación de conversión en el modelo contra valores experimentales.

El cambio fundamental entre las reacciones presentes en la relación de monómero y nitróxido en la etapa de nucleación Estireno/TEMPO para RSC-4, RSC-5, RSC-6,

RSC-7 es de 10, 15, 20 y 25 respectivamente, que son las reacciones experimentales que mostraron mejor estabilidad (en el presente trabajo no se modela la estabilidad de la emulsión). Se observa cómo al aumentar la relación de estireno en la etapa de nucleación, se logra incrementar la velocidad de polimerización de manera continua, los datos experimentales presentan la misma tendencia⁶⁴.

En la figura 4.17, se observa que el diámetro de partículas se ve directamente afectado con el aumento de la relación de Estireno/TEMPO. También se observa que al aumentar la cantidad de monómero presente en la nucleación de la polimerización el diámetro de partícula disminuye de manera gradual, este comportamiento es igual de visible que en los puntos experimentales, se tiene un aumento gradual del diámetro de partícula hasta alcanzar un máximo de 80 nm, para luego tener un pequeño decremento debido al aumento de la densidad de la partícula.

Continuando con la figura 4.17, y para el caso de RSC-7, ésta presenta un comportamiento similar a RSC-4 en términos de que se alcanza el punto máximo de diámetro a conversiones superiores, sin embargo, para el caso de RSC-7 se obtienen diámetros de 39 nm, estos datos coinciden con lo reportado experimentalmente⁶². Para los casos de RSC-5 y RSC-6 el diámetro de partícula se desarrolla con mayor velocidad respecto a la conversión en comparación a RSC-4. Los diámetros para RSC-5 y RSC-6 son de 61 y 51 nm respectivamente, es decir, si se aumenta la relación Estireno/TEMPO de 10 a 25 como se presenta en RSC-4 a RSC-7 la disminución del diámetro de partícula disminuye en un 50% aproximadamente, esto debido a la formación de mayor número de partículas en la nucleación de la polimerización. Se puede determinar que el modelo puede simular de manera predictiva y eficaz el comportamiento del diámetro de partículas para una emulsión controlada por nitróxidos.

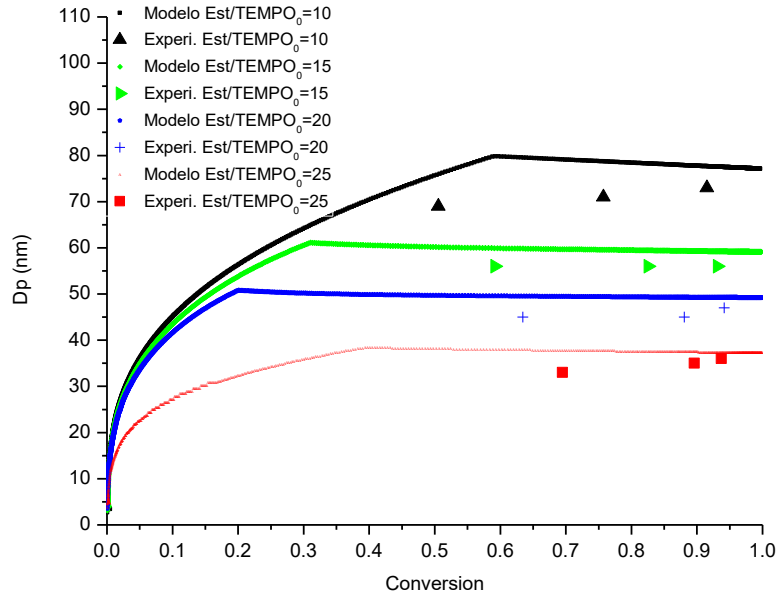


Figura 4.17 Comparación de diámetro de partícula del modelo contra valores experimentales.

En la figura 4.18, en las reacciones RSC-4 a RSC-7 el número total de partículas aumenta en los primeros momentos de la conversión de la polimerización, en el caso de los puntos experimentales el aumento se da a mayores conversiones, sin embargo, en los mismos puntos experimentales se tienen comportamientos atípicos del número de partículas, en RSC-6 y RSC-7 en el tercer punto en ambas reacciones disminuye, mientras que para las simulaciones el número de partículas se mantiene constante, por lo cual para los casos de las simulaciones los comportamientos son de acuerdo a lo reportado en la literatura en la polimerización en emulsión.

Se observa cómo al aumentar la relación Estireno/TEMPO el número de partículas aumenta, la diferencia más importante se da cuando se realiza un incremento de la relación mencionada de 20 a 25, es decir, entre RSC-6 y RSC-7, donde el número de partícula cambia de 4×10^{18} a 1×10^{19} , que es un aumento de casi un 150%. Entre RSC-5 y RSC-6 el cambio de número de partícula es proporcional al incremento en la relación Estireno/TEMPO, la formación de las partículas para todas las reacciones (en las simulaciones) se lleva a cabo en los mismos espacios de la conversión.

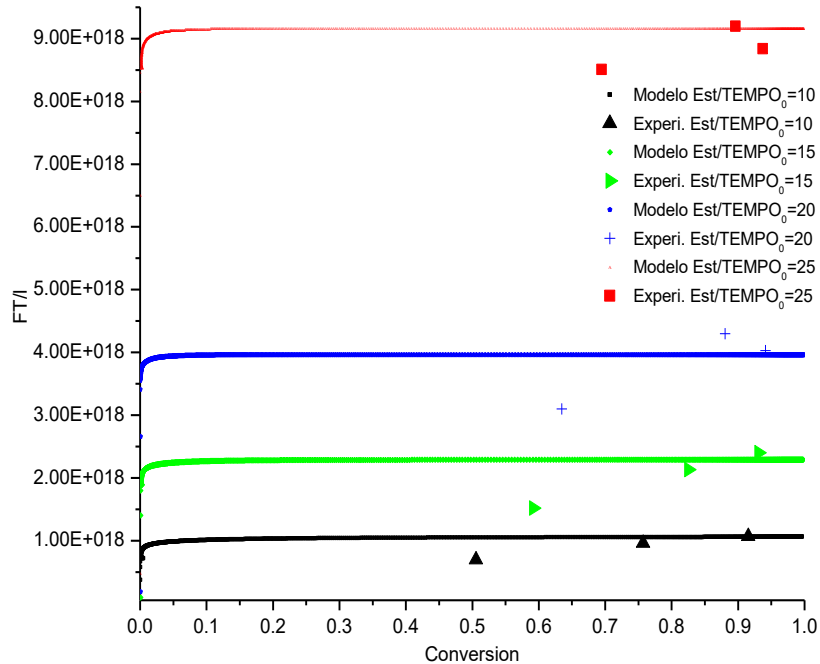


Figura 4.18 Comparación del número total de partículas por litro de agua del modelo contra valores experimentales.

En las figuras 4.19 y 4.20, se muestran las simulaciones respecto al tiempo (como se realizaron en la emulsión por lotes), para las reacciones controladas por nitróxidos en sistema semicontinuo se tiene un desplazamiento en el primer punto de medición experimental. Para las simulaciones puestas en referencia al tiempo se logra obtener el valor máximo del diámetro de las partículas (figura 19) en tiempos similares (los mismos valores que la figura 4.17); el punto importante es el desplazamiento que se tiene en el primer punto, esto demuestra una pequeña desviación del modelo respecto al tiempo de simulación. Se puede atribuir este comportamiento a que donde se realiza la primera medición experimental, coincide con el momento donde la alimentación de monómero termina (mismo proceso realizado en las simulaciones) durante este punto al cambiar la dinámica del proceso pueden presentarse comportamientos que se pueden controlar y que causarían cambios no esperados en las simulaciones, después de ciertos pasos el proceso se estabiliza y concuerda con los datos experimentales presentados por el grupo de trabajo.

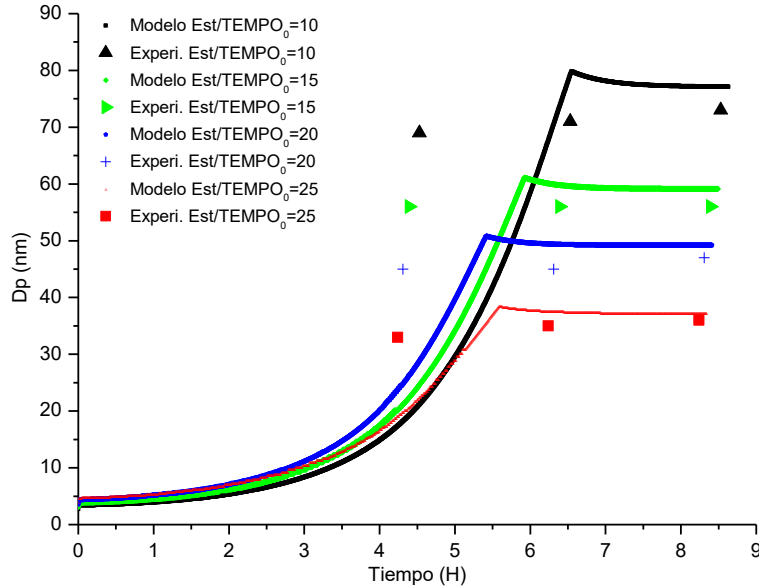


Figura 4.19 Comparación de diámetro de partículas contra el tiempo del modelo contra valores experimentales.

De la comparación de la formación de partículas contra el tiempo se puede observar cómo el aumento es más gradual que el que se presenta frente a la conversión, el número de partículas totales tiene un punto de incremento considerable al inicio de la conversión, después de ese punto el número de partículas se mantiene constante.

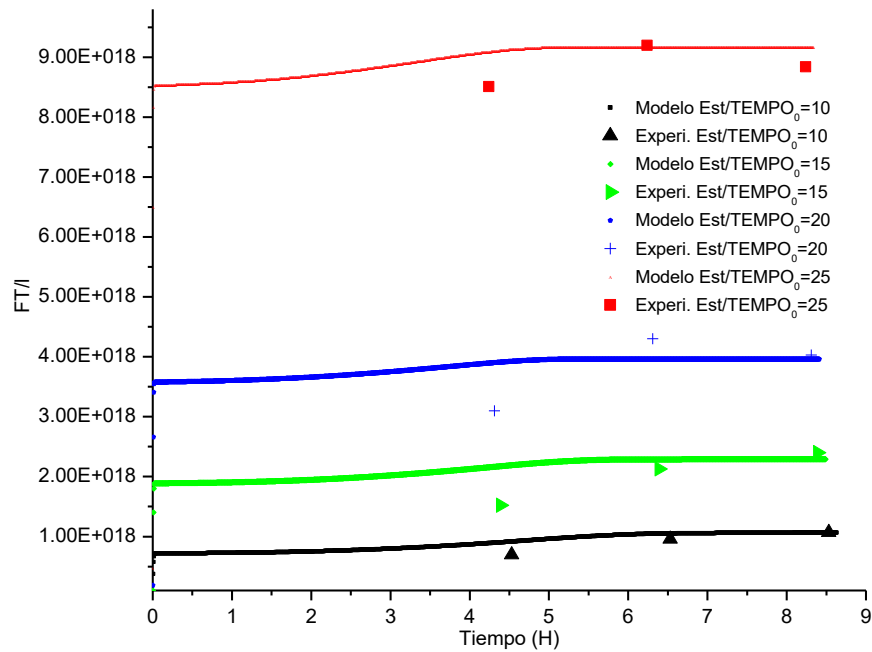


Figura 4.20 Comparación de número total de partículas por litro de agua del modelo contra valores experimentales.

En la validación del modelo al igual que en la versión por lotes, se pueden obtener datos que son sumamente importantes el detallarlos, ya que explican el comportamiento de la reacción, así como la validación de los datos presentados en apartados anteriores.

Debido a que el cambio sustancial que se da entre RSC-4, RSC-5, RSC-6 y RSC-7 es la relación Estireno/TEMPO en la etapa de nucleación, las siguientes figuras representan las comparaciones entre RSC-4 y RSC-7 con relaciones Estireno/TEMPO de 10 y 25 respectivamente. En el caso de los radicales en fase acuosa representados en la figura 4.21, se muestra cómo se tiene en los primeros momentos de la polimerización la formación de radicales iniciadores, sin embargo, debido al mecanismo de acoplamiento del radical iniciador con el radical estable nitróxido, disminuye de manera drástica casi inmediatamente después de la formación de los radicales; después de eso la concentración de radicales en fase acuosa se mantiene casi constante respecto a la conversión.

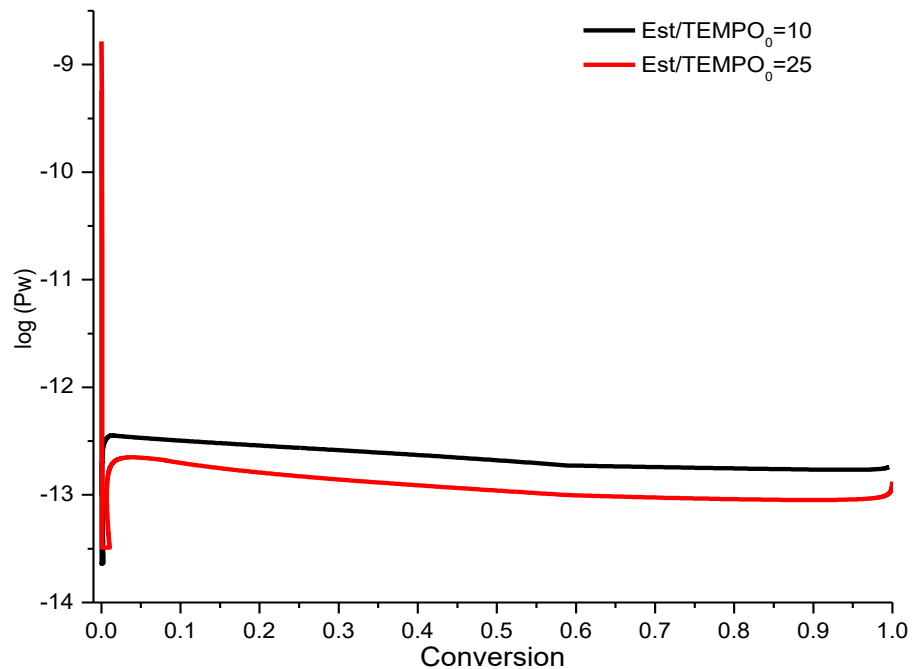


Figura 4.21 Radicales en fase acuosa.

En la figura 4.22, se muestra que el comportamiento del monómero presente en la reacción, para el caso del consumo de Butil Acrilato es igual en ambos casos. Para el estireno existe una disminución en la velocidad de consumo en RSC-7 para RSC-

4, esto puede atribuirse a que la relación Estireno/TEMPO es mayor y esto causa una mayor inducción en RSC-7, después que la conversión sobrepasa el 0.1, en ambas reacciones son similares los comportamientos e incluso se sobreponen.

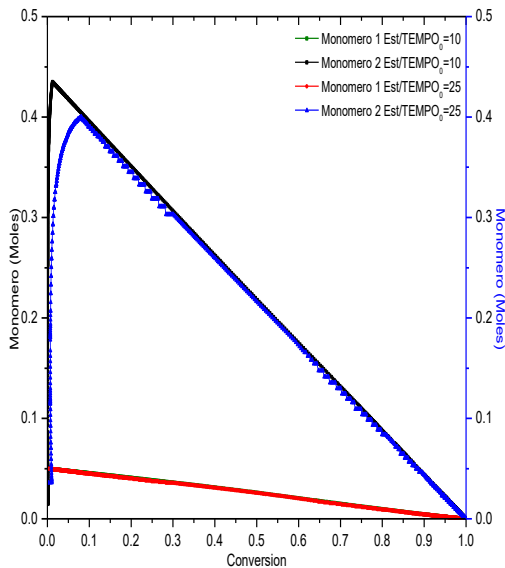


Figura 4.22 Monómero presente en la reacción.

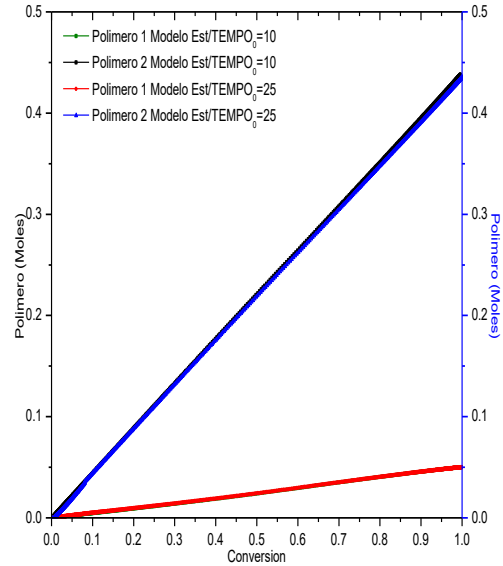


Figura 4.23 Polímero presente en la reacción.

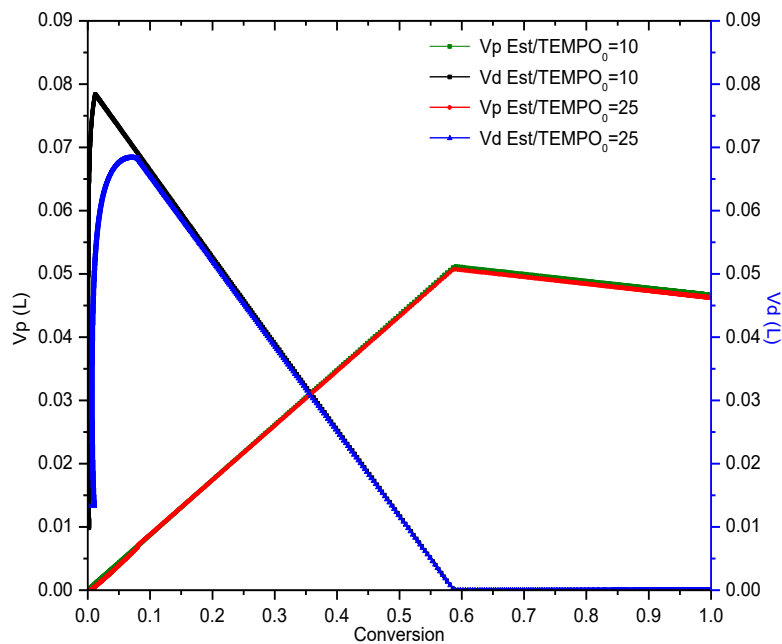


Figura 4.24 Volumen de partícula y de gotas de monómero.

Para el caso del polímero presente en RSC-4 y RSC-7 no se identifican cambios respecto a la conversión ya que los comportamientos se sobreponen unos con otros

tanto para el estireno como para el BuA, lo cual es esperado. Para el cambio en los volúmenes de partículas y gotas de monómero se tienen tendencias parecidas a las del consumo de monómero al igualarse después de sobrepasar 0.1 de la conversión, para el caso del volumen de gotas en RSC-7 se puede observar cómo se tiene un aumento en la primera fracción 0.1 de la conversión, debido a la mayor relación de Estireno/TEMPO en la etapa de nucleación.

Un aspecto en el cual se puede observar un cambio importante es en el número promedio de radicales por partícula (figura 4.25), pasando en RSC.4 de 0.045 a RSC-7 que es de 0.0054, es decir, un decremento de 8 veces cuando se aumenta la relación del monómero al controlador de nitróxido de 10 a 25 respectivamente⁶¹. Este comportamiento se justifica ya que existe una menor cantidad de radicales en fase acuosa que se presentó en la figura 4.21.

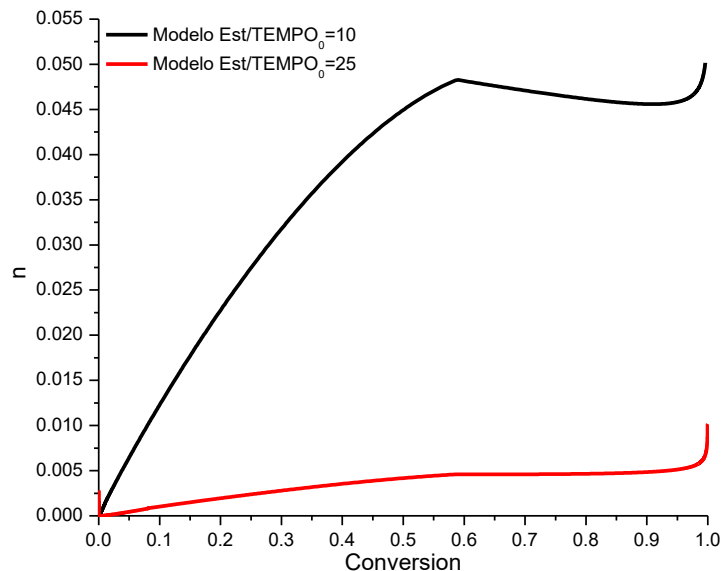


Figura 4.25 Número promedio de radicales por partícula.

Las dos especies que hacen que en la polimerización exista control son los radicales nitróxidos y las especies alcoxiaminas, en la figura 4.26, se muestran sus balances.

Se observa como en RSC-4 y RSC-7, en los primeros momentos de la polimerización, el nitróxido reacciona con los radicales presentes tanto en fase

acuosa como en fase partícula, convirtiéndose inmediatamente en especies alcoxiaminas⁶⁵ y así se mantienen constantes durante la reacción al aumentar la conversión. Poniendo atención en RSC-4 a partir de 0.5 de la conversión empieza a incrementarse la concentración de nitróxido, a este comportamiento se le conoce como efecto del radical persistente, debido a que en la reacción existen terminaciones que se minimizan, pero aún no se eliminan, el número de radicales totales disminuye y al ser el nitróxido un radical estable (no reacciona como agente de terminación) la concentración de esta especie aumenta conforme avanza la conversión. Para la reacción RSC-7 el efecto del radical persistente es menor pero igual se presenta, esto se debe a que la cantidad de nitróxido es inversa a la relación Estireno/TEMPO en la reacción, entonces entre mayor sea dicha relación menor será la cantidad de nitróxido presente para el control de la polimerización.

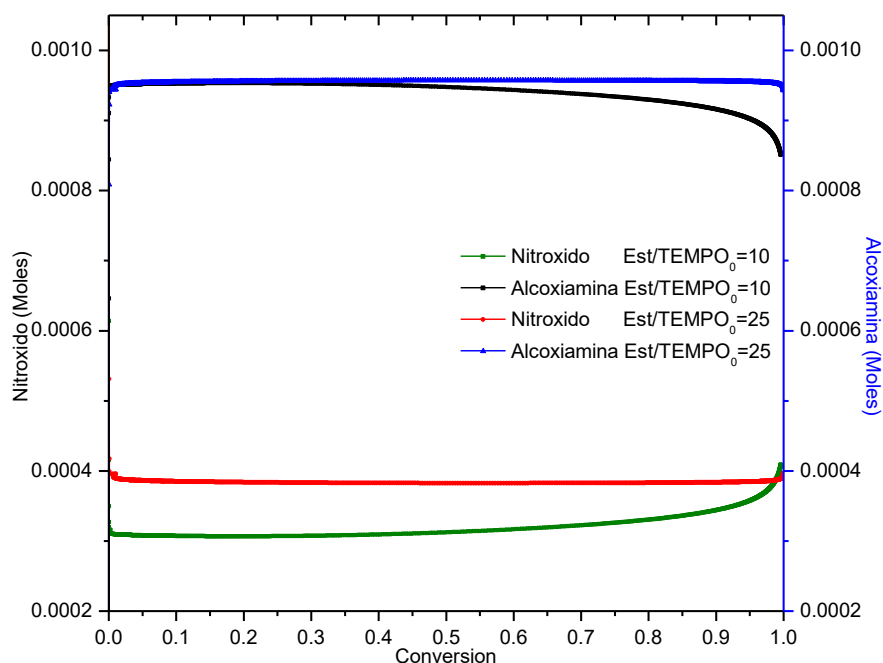


Figura 4.26 Balance de alcoxiamina-nitróxido totales presente en la reacción.

Recordando que las reacciones presentadas contienen un tiempo de inducción anteriormente detallado y como se observa en la figura 4.27, dado que la concentración de radicales en fase acuosa disminuye rápidamente, después comienza a existir un aumento en la concentración de radicales en fase acuosa esto se debe a que el tiempo de inducción en la reacción aunque se presenta hasta 4

horas aproximadamente, el equilibrio nitróxido-alcoxiamina existente permite la formación de radicales en fase acuosa, después de ese punto se nota una disminución de los radicales, este fenómeno se puede atribuir al efecto de radical persistente que se presenta en la polimerización controlada, hasta llegar a un punto donde los radicales se mantienen constantes.

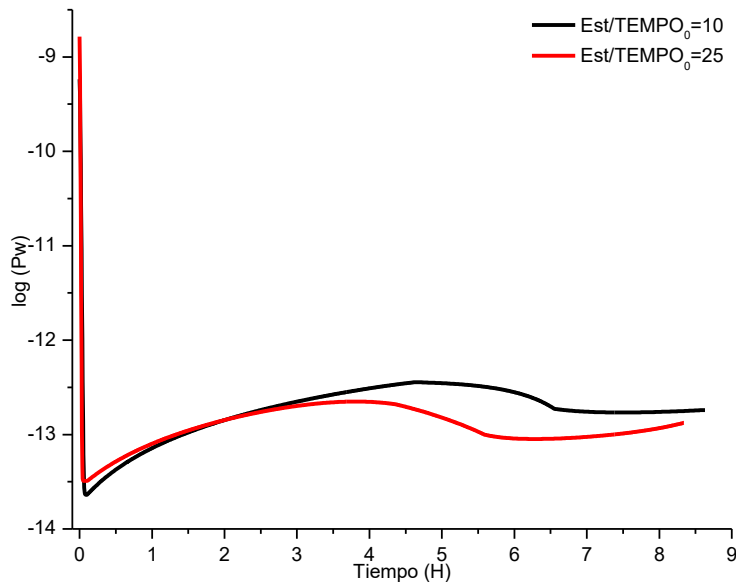


Figura 4.27 log(Pw) radicales totales en fase acuosa.

En la figura 4.28, se observa la acumulación de monómero, esto se presenta por el tiempo de inducción que presentan RSC-4 y RSC-7, donde el estireno para RSC-4 tiene un mayor tiempo y en consecuencia mayor masa acumulada, debido a que la relación Estireno/TEMPO es mayor, después de este tiempo la reacción procede con el comportamiento de una polimerización en emulsión tradicional. La figura 4.29, muestra que la formación de polímero es inversamente proporcional al consumo de monómero. Para el volumen de partículas y gotas de monómero (figura 4.30) se observa que mientras la inducción está presente en la reacción, existe un aumento en el volumen de las gotas y el volumen de partículas se mantiene casi en cero.

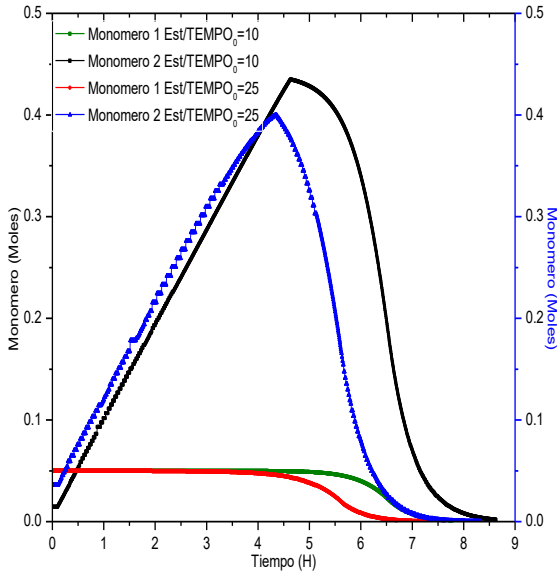


Figura 4.28 Monómero presente en la reacción.

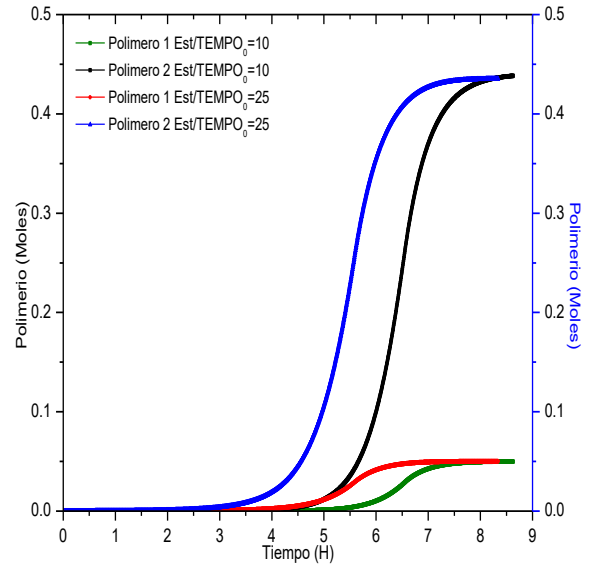


Figura 4.29 Polímero presente en la reacción.

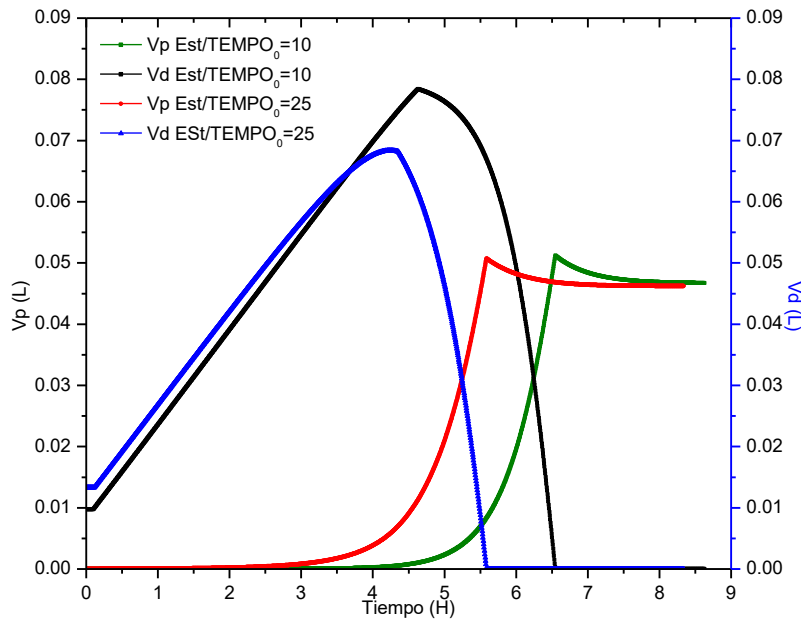


Figura 4.30 Volumen de partículas y gotas de monómero.

El promedio de radicales por partícula (figura 4.31,) disminuye al incrementar la relación Estireno/TEMPO, el tiempo de inducción influye de manera clara, donde se puede observar cómo mientras se presenta la inducción, el número de radicales promedio tiende a cero, conforme avanza la reacción el promedio aumenta.

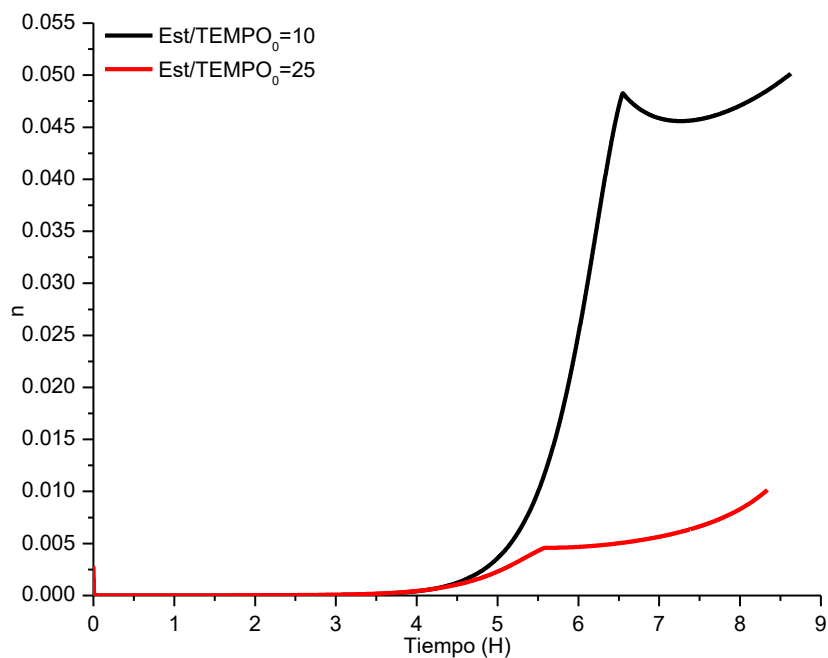


Figura 4.31 Radicales promedio por partícula.

El balance de las especies controladoras se presenta en la figura 4.32, se observa el mismo comportamiento analizado en su comparativa contra conversión, el efecto del radical persistente es más visible en RSC-4.

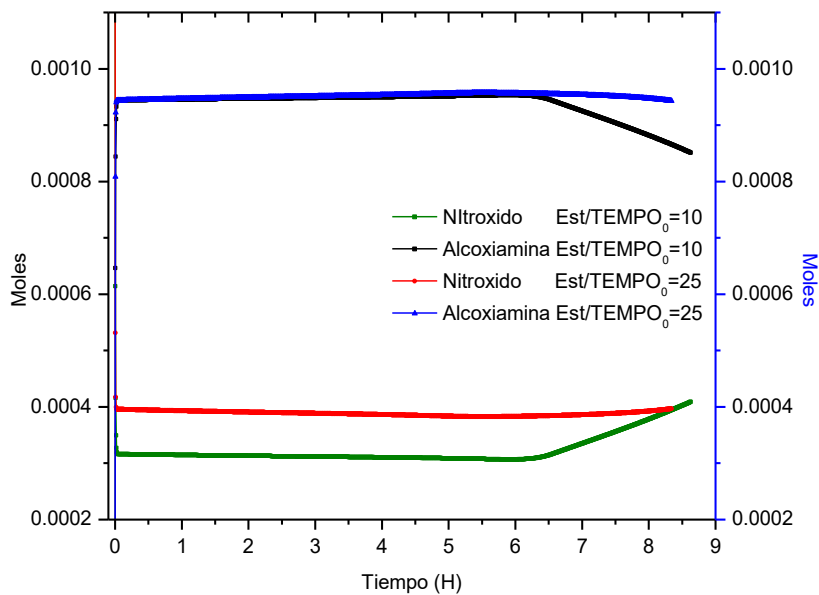


Figura 4.32 Balance de alcoxiamina-nitroxido totales presente en la reacción.

4.3 Polimerización en emulsión en semicontinuo controlada con OH-TEMPO

El modelo matemático como se menciona es de uso general y puede ser utilizado para la simulación por lo cual, para validar dicho objetivo se realizaron simulaciones utilizando OH-TEMPO como controlador nitróxido. La formulación que se utiliza es la descrita por González⁶⁶ y se presenta en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Formulación de RSC-8.

Reactivo	PM	gramos	Moles	
Estireno	104.15	1.5036	0.0144	Solución para nucleación
Acrilato de Butilo	128	1.2800	0.0100	
SDBS	342.4	5.2736	0.0154	
KPS	270	0.4990	0.0018	
TEMPO	156.25	0.2223	0.0014	
Agua	18	187		
Total		241.0337		
Relación Estireno/OH-TEMPO		10		
sistema semicontinuo g/min	0.2473			Semicontinuo
sistema semicontinuo g/s	0.0041216			
Tiempo H	3.05			
Tiempo s	10980			
g totales en semicontinuo	45.255168			
% en Sólidos	19.93%			

En la figura 4.33. se observa cómo los puntos experimentales y la simulación tienen un gran acercamiento respecto a la conversión, se nota que al igual que en las polimerizaciones controladas con TEMPO, las simulaciones que se realizan con OH-TEMPO cambian básicamente en el reparto de nitróxido en fases de 98 a 2.2 respectivamente, esto reportado por Ma et al.⁶⁷. Se verifica lo reportado por Tortosa et al.⁶⁸ donde se muestra una considerable disminución del tiempo de inducción con solo realizar el cambio del controlador nitróxido. Se tiene una pequeña inducción de 0.5 horas aproximadamente, para después desarrollar la polimerización de la manera esperada; los puntos experimentales son muy aproximados a la simulación solo alejándose en el segundo punto experimental justamente en el rango de tiempo donde se deja de alimentar el monómero en sistema semicontinuo y donde comienza el tiempo de posreacción. Como se comentó en apartados anteriores, ese cambio resulta en la variación de la dinámica del sistema lo que para efectos de modelado puede resultar en comportamientos

fuera de lo esperado, para después de algunos pasos volver a la solución de la reacción y así acoplarse lo mejor posible a los datos experimentales. Es importante decir que para RSC-8 no se realizaron ajustes en los parámetros como en las reacciones anteriores, por lo cual, las figuras que se presentan son obtenidas solo utilizando los datos experimentales con los que se cuenta y dejando los datos ajustables como unidades fijas iniciales.

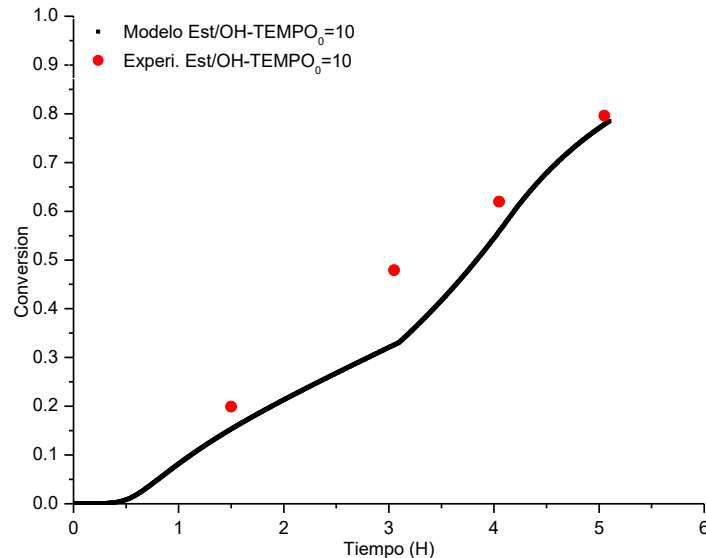


Figura 4.33 Comparación de conversión en el modelo contra datos experimentales utilizando OH-TEMPO.

En las figuras 4.34 y 4.35 donde se comparan el número total de partículas se tiene cómo en los datos experimentales el aumento se da de manera gradual, en cambio para la simulación el desarrollo se da en un rango menor de tiempo y conversión. Esto es debido a que el modelo es menos sensible a cambios en esta variable, a altas conversiones se alcanzan valores similares a lo reportado experimentalmente, al igual que en RSC-7 en RSC-8 se tiene un comportamiento que no es ideal en el último punto experimental (en el número de partículas) donde disminuye el valor del total de partículas, en el modelo este comportamiento no se puede describir debido a que este tipo de comportamiento no es previsto en el modelo, sin embargo, se tiene una aproximación que concuerda y que no es errónea. El comportamiento de la simulación en RSC-8 es lo esperado y se observa que el aumento se da de manera gradual, aunque en un menor rango que va de 1.0×10^{16} a 1.2×10^{16} ; el

aumento se da hasta una conversión aproximada de 0.5, que coincide con la conversión a la cual teóricamente dejaría de aumentar en los datos experimentales (suponiendo que el tercer punto fuese el máximo de partículas formadas)

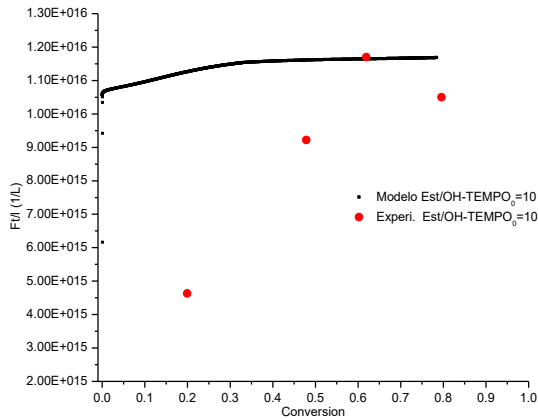


Figura 4.34 Número total de partículas contra la conversión.

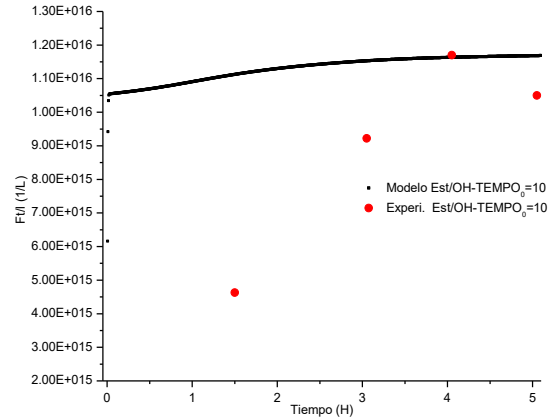


Figura 4.35 Número total de partículas contra el tiempo

El diámetro promedio de la partícula (figura 4.36 y 4.37) es muy próximo entre los puntos experimentales y la simulación realizada, teniendo en ambos casos aumentos continuos hasta llegar a un valor de 325 nm en ambos casos.

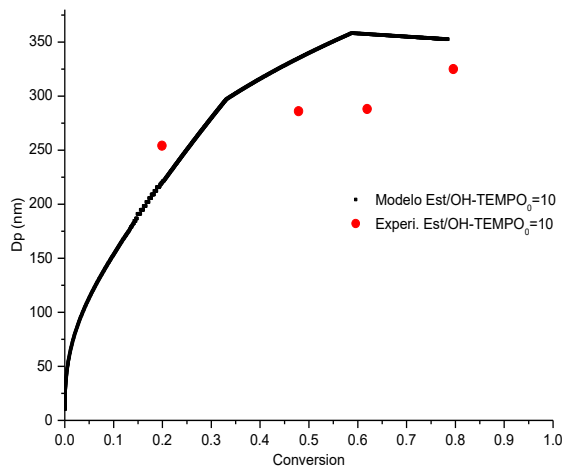


Figura 4.36 Diámetro promedio de partícula contra conversión.

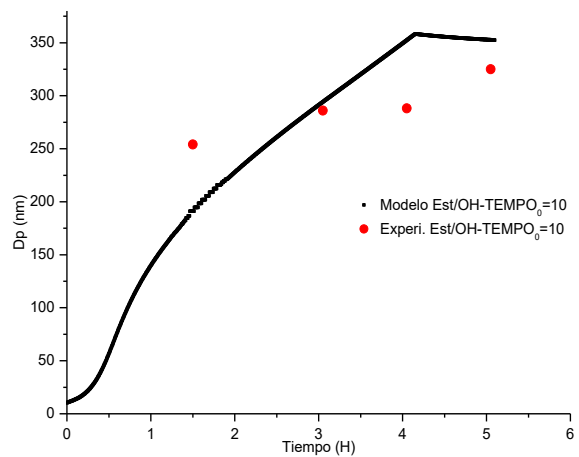


Figura 4.37 Diámetro promedio de partícula contra tiempo.

Al igual que en las reacciones anteriores se tienen como salida de la simulación diversos datos que pueden ser descritos, sin embargo, solo se presentan los que son de interés sustancial en el presente trabajo.

La figura 4.38 muestra el logaritmo de la concentración de radicales en fase acuosa, especies de suma importancia, ya que es el lugar donde se inicia la polimerización. Se observa cómo al inicio de la polimerización, debido a las altas temperaturas (135°C) a las cuales se activa el controlador OH-TEMPO la concentración de radicales disminuye de manera abrupta. Esto es porque los radicales producidos por el iniciador son inmediatamente atrapados por el radical estable para después mantener una caída continua debido al aumento del radical persistente²⁴.

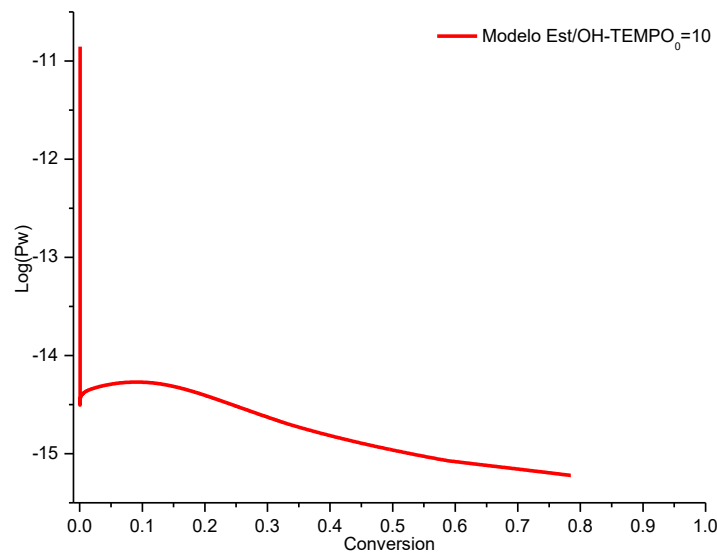


Figura 4.38 log (Pw) radicales totales en fase acuosa.

El consumo de monómero presentado en las figuras 4.39 y 4.40, tiene (para el caso de estireno) un aumento debido a la alimentación de monómero en semicontinuo. Si se compara con las figuras 4.22 y 4.28 este comportamiento solo se da respecto a la conversión, en RSC-8 la tendencia de crecimiento se da tanto en tiempo como en conversión. Después del tiempo de adición de monómero en el sistema semicontinuo el consumo se da de manera continua el cual, en todos los casos, representa un consumo controlado en la reacción. Situación diferente si se compara con la figura 4.13 en una polimerización tradicional, donde el consumo no se da de manera lineal, sino de manera polinómica. Para el acrilato de butilo el consumo ocurre desde el inicio y no existe acumulación ya que en el proceso semicontinuo no se agrega este reactivo, es decir, el total es agregado al inicio de la reacción.

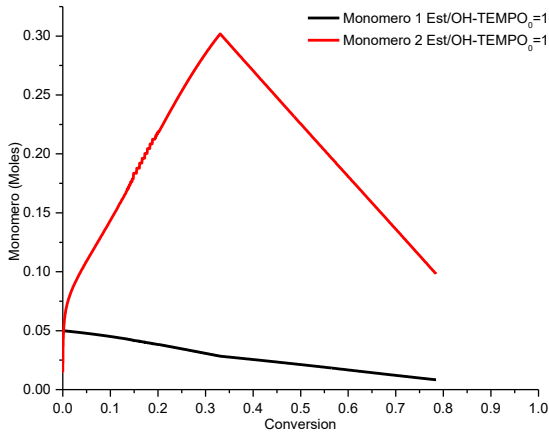


Figura 4.39 Consumo de monómero contra la conversión.

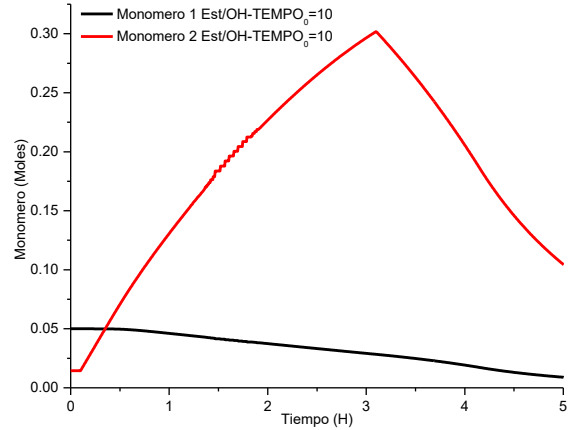


Figura 4.40 Consumo de monómero contra el tiempo.

La producción de polímero al ser inversa al consumo de monómero se comporta como se observa en las figuras 4.41 y 4.42, que es lo esperado en una polimerización controlada donde el polímero se forma de manera lineal. Aunque en las gráficas donde se utilizó TEMPO se tienen comportamientos similares, en RSC-8 la tendencia es mucho más marcada. Esto presuntamente debido a que el tiempo de inducción es mucho menor que en reacciones anteriores, dando lugar a que la reacción inicie en los primeros minutos de la reacción.

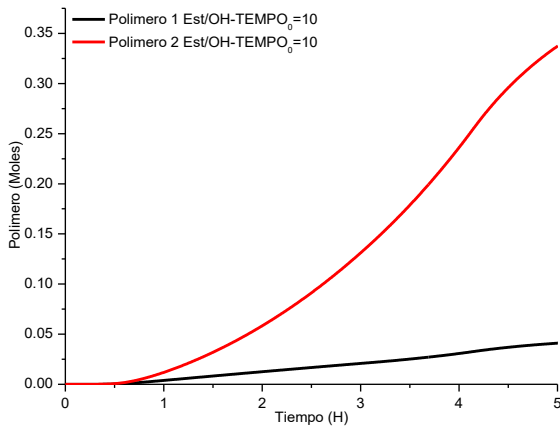


Figura 4.41 Polímero presente en la reacción contra tiempo.

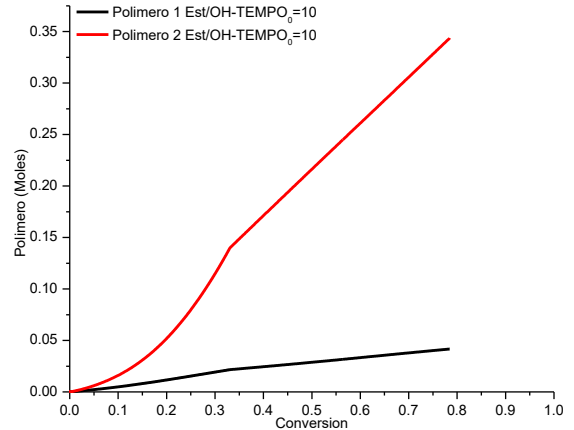


Figura 4.42 Polímero presente en la reacción contra conversión.

Respecto a las especies que controlan la polimerización, nitróxido-alcoxiamina, para RSC-8 se observa con mucha más facilidad el efecto del radical persistente presente, gracias a que la inducción se minimiza. En las reacciones con TEMPO, en el caso de RSC-8 el nitróxido presente en los primeros momentos de la

polimerización se acopla a los radicales presentes tanto en fase acuosa como en fase partícula. Después del balance de especies se ve inmerso en el efecto del radical persistente; este tipo de tendencias también han sido reportados por Zetterlund et al.⁴⁷ en miniemulsión.

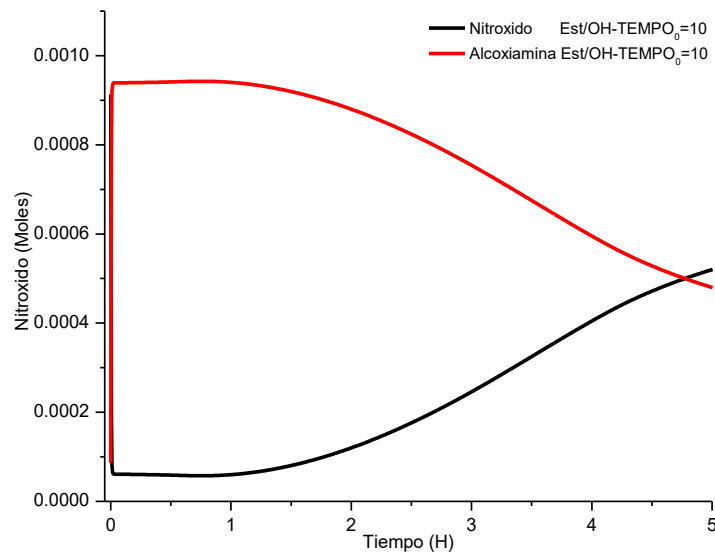


Figura 4.43 Balance de nitróxido y alcoxiamina (OH-TEMPO).

4.4 Análisis de sensibilidad paramétrica

En esta sección se muestran los resultados de un breve análisis de sensibilidad paramétrico realizado, que permite evaluar el comportamiento de la polimerización estireno-acrilato de butilo, controlada por OH-TEMPO (debido a que es la reacción que maximiza las características de una polimerización controlada por nitróxidos), el análisis se lleva a cabo con la relación OH-TEMPO/KPS, con el fin de conocer y verificar el presente modelo, así como comportamientos representativos del sistema.

La formulación para la realización del estudio es la que se presenta en la tabla 4.7, el cambio que se realiza es la cantidad de OH-TEMPO. Se toma como base de comparación RSC-8 que tiene una relación OH-TEMPO/KPS de 1.1. Se proponen RSC-9, RSC-10, RSC-11 y RSC-12 con una relación de 1.2, 1.3, 1.05 y 1 respectivamente. En la figura 4.44 se comparan los valores para la conversión, se aprecia que a medida que la relación OH-TEMPO/KPS incrementa, se observa un periodo de inducción más largo, que el que se presenta en reacciones anteriores.

El modelo predice un periodo de inducción de hasta cerca de 2.0 horas cuando la relación OH-TEMPO/KPS es de 1.3. La concentración más alta de OH-TEMPO para este caso ocasiona que los radicales generados por el iniciador se desactiven rápidamente por acción del agente nitróxido, retardando la polimerización, hasta que se alcanza el estado de cuasi-equilibrio para las alcoxiaminas formadas durante este periodo. Por lo tanto, este periodo de inducción está relacionado con el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre las especies activas y durmientes⁶⁵. Por otro lado, cuando la relación OH-TEMPO/KPS es ligeramente menor a 1.1 por ejemplo, RSC-12 que es de 1, la reacción presenta una iniciación marcadamente mayor, lo cual se puede explicar siguiendo el mismo principio que el empleado para la explicación del periodo de inducción. En este caso se requeriría de un cierto tiempo para alcanzar un equilibrio entre los radicales formados y el controlador OH-TEMPO, pero dado que ahora su concentración es menor, no será suficiente para desactivar a la mayor cantidad de radicales formados, lo que origina una aceleración durante el inicio de la polimerización. Debido a los altos niveles de KPS en comparación con el OH-TEMPO y a las altas temperaturas a las que se trabaja en una polimerización controlada por nitróxido, la polimerización será altamente sensible a valores de la relación OH-TEMPO/KPS menores a 1.1.

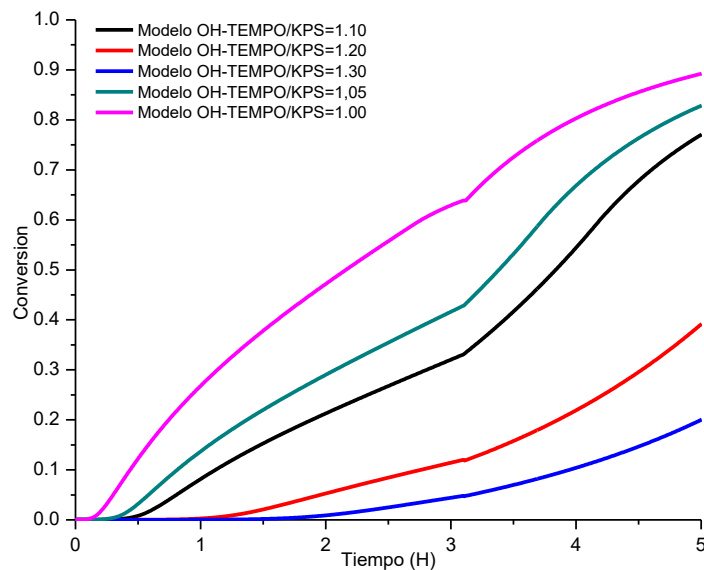


Figura 4.44 Comparación de conversión con la variación de OH-TEMPO/KPS.

Al igual que la conversión, el número total de partículas se ve modificado cuando se cambia la relación OH-TEMPO/KPS, lo cual se puede observar en la figura 4.45 donde al aumentar esta relación de 1.1. a 1.3 en RSC-8 y RSC-10 el número total de partículas disminuye de 1.15×10^{16} a 5.9×10^{15} que es casi un 92% de diferencia entre ambas reacciones. Al igual, si se disminuye la relación de 1.1 a 1 propuestas en RSC-8 y RSC-12 el número total de partículas aumenta en RSC-12 a 1.7×10^{16} tomando como base RSC-8, es decir, un aumento de casi el 48%. Las relaciones intermedias que se tienen en RSC-9 y RSC-11 corroboran lo analizado anteriormente.

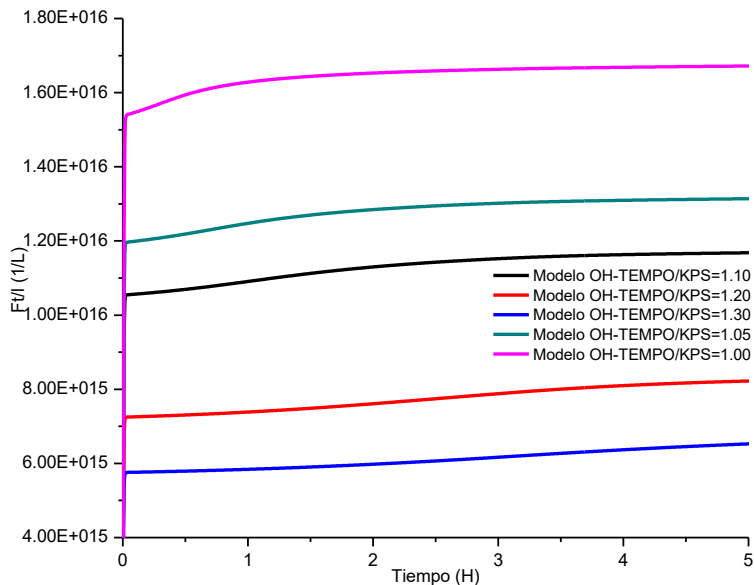


Figura 4.45 Comparación de número total de partículas con la variación de OH-TEMPO/KPS.

El diámetro promedio de partícula que se muestra en la figura 4.46, al estar relacionado con el número total de partículas, tanto en RSC-9 como en RSC-10 disminuye de manera gradual al aumentar la relación OH-TEMPO/KPS. Se puede notar que el periodo de inducción al igual que la conversión (figura 4.44) se ve minimizada cuando decrece esta relación. El rango en el cual se tiene el diámetro de partícula va de 300 a 350 nm, aunque en el caso del diámetro final en RSC-9 y RSC-10 es mayor debido a que el tiempo de simulación que se presenta solo determina una baja conversión para ambas reacciones, por lo cual, se espera que

el diámetro promedio aumente, para que esto coincida con un menor número de partículas totales como se muestra en la figura 4.45.

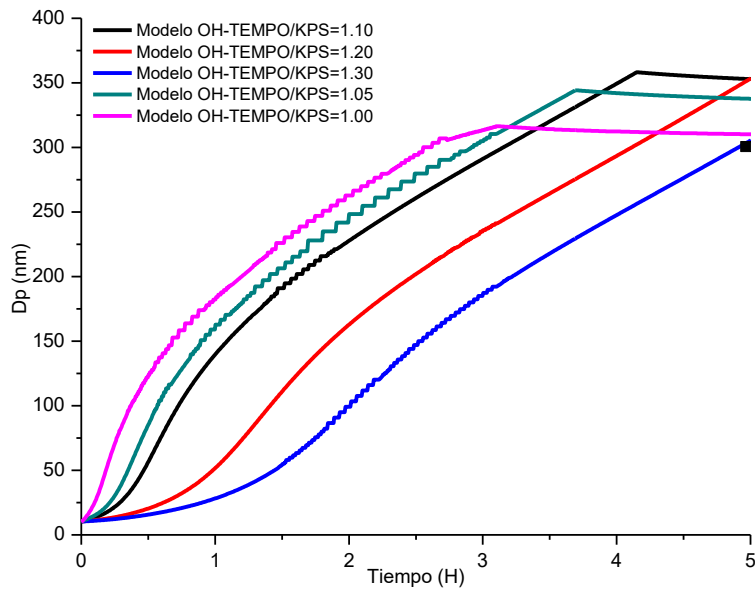


Figura 4.46 Comparación de diámetro promedio de partículas con la variación de OH-TEMPO/KPS.

Debido a que el análisis realizado no impacta en todos los comportamientos o de manera sobresaliente, no se presentan todas las figuras correspondientes como en estudios anteriores. En la figura 4.47 se observan los balances de nitróxido y alcoxiamina para RSC-8, RSC-10 y RSC-12 que resultan en las comparaciones más representativas como se analizó anteriormente. Se observa cómo al aumentar la relación OH-TEMPO/KPS el comportamiento es parecido al que se tiene en la figura 4.32, debido a una mayor cantidad del controlador nitróxido y que se refleja en un mayor tiempo de inducción en la polimerización; el efecto del radical persistente en RSC-10 se incrementa a partir de las 3 horas de la reacción, que coincide con el momento en que inicia el tiempo de pos-reacción. Para los balances de las especies controladoras en RSC-12, al disminuir la relación OH-TEMPO/KPS el efecto del radical persistente se refleja desde los primeros momentos de la polimerización debido a que al existir una menor concentración del controlador OH-TEMPO el número de radicales iniciadores que no se acoplan al radical estable aumenta, lo que impacta en una mayor cantidad de terminaciones y a su vez en el aumento del efecto del radical persistente.

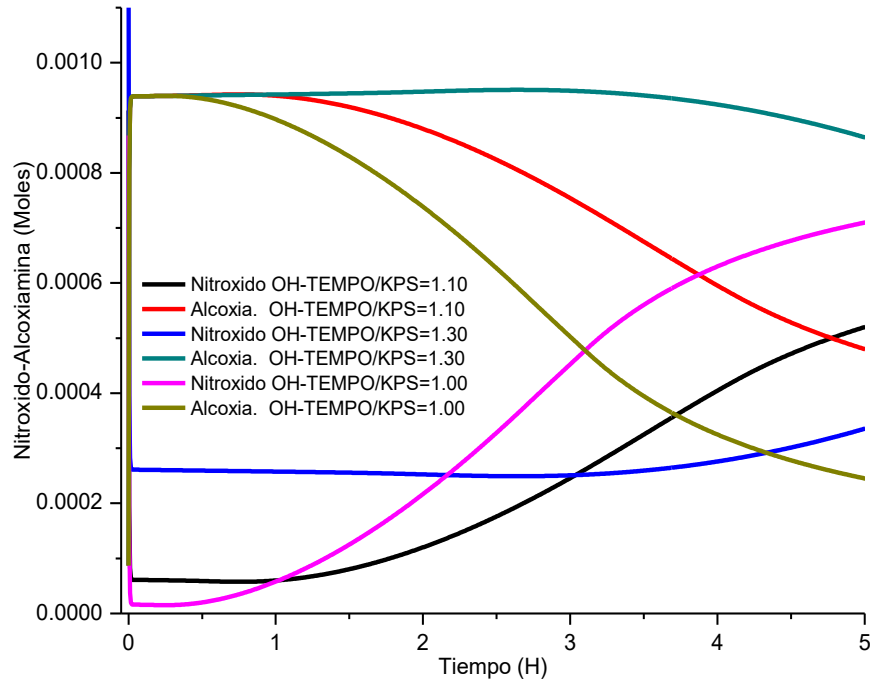


Figura 4.47 Comparación de balance de nitróxido-alcoxiamina con la variación de OH-TEMPO/KPS.

Por lo tanto, el cambio en la relación OH-TEMPO/KPS es de gran importancia para el análisis del efecto del radical persistente, que tendrá como consecuencia el tiempo de inducción en la reacción, así como efectos en el número total de partículas.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En los capítulos anteriores se describió el desarrollo e implementación del modelo matemático propuesto para la polimerización en emulsión controlada por nitróxidos. En el capítulo 4 se presenta una comparación de una emulsión por lotes de estireno/acrilato de butilo tradicional con una emulsión controlada vía nitróxido, después se presenta la validación del modelo en comparación con datos experimentales controlada con TEMPO y OH-TEMPO, así como un análisis de parámetros con este último controlador.

En los tres casos de estudio se implementó el mecanismo de reacción según fuera el caso. Se comprobó la validez del modelo al comparar las predicciones de este con datos experimentales generados por el grupo de trabajo. Con base en los resultados se pueden realizar varias aseveraciones.

Para el caso de la polimerización por lotes se logra verificar que el modelo en ausencia de un controlador nitróxido funciona como procedería una emulsión tradicional, se logran emular comportamientos registrados en la literatura. Se observa que al agregar el controlador nitróxido y existir un exceso respecto al iniciador KPS, se da un tiempo de inducción que se ha mencionado en literatura previa y de igual manera depende del contenido en sólidos. Se observa cómo al cambiar alguna concentración de reactivos el cambio respecto al número total de partículas o al diámetro de partículas va en el mismo sentido en la emulsión tradicional y en la controlada. Se corrobora que al estar presente el TEMPO en fase acuosa la disminución de la concentración de radicales en fase acuosa disminuye considerablemente hasta en un 2000% en referencia a la misma formulación sin controlador TEMPO. Las tendencias de consumo de monómero y producción de polímero no se ven afectadas respecto a la conversión, sin embargo, una diferencia notable es el tiempo en que inician los cambios en ambos balances, debido al tiempo de inducción presente en la reacción y al acoplamiento de los radicales con radicales estables nitróxidos.

Con el modelo se logró simular una polimerización semicontinua donde se agregó estireno como etapa de nucleación y posteriormente se agregó en forma semicontinua para al final dejar un tiempo de pos-reacción tal como se lleva a cabo experimentalmente. Se observó cómo al aumentar la relación estireno/TEMPO en la etapa de nucleación los efectos más representativos se dan en el número total de partículas, ejemplo de ello se observa en RSC-4 y RSC-7 donde al aumentar la relación estireno /TEMPO de 10 a 25 el número de partículas pasa de 1×10^{18} a 1×10^{19} , es decir, un aumento de 900%. Esto coincide con los datos experimentales, el diámetro de partícula es considerablemente afectado con una disminución del casi 50% de RSC-4 a RSC-7. Se puede comprobar que existe el efecto del radical persistente en la reacción, característica fundamental en una polimerización controlada por nitróxido, la disminución instantánea del nitróxido en el proceso y su aumento posterior, lo que valida el modelo y su comportamiento cinético, de igual forma se corrobora la disminución paulatina de los radicales totales en fase acuosa, lo que se relaciona con el acoplamiento entre el radical propagante para posteriormente ser dominado por el efecto del radical persistente.

Al igual se validó el modelo con OH-TEMPO para determinar el alcance al utilizar otro tipo de controlador nitróxido, así como su comparación experimental logrando resultados positivos en conversión y diámetro de partícula. Se logra una aproximación al número de partículas, para este caso en particular (RSC-8) se logra observar un aumento considerable del efecto del radical persistente y la disminución de la inducción en la polimerización casi es eliminada debido al aumento de la solubilidad del OH-TEMPO en fase acuosa, así como de la relación OH-TEMPO/KPS.

Por último, se estudió el efecto de la relación OH-TEMPO/KPS logrando observar que al aumentar dicha relación se incide en el tiempo de inducción en la polimerización, así como en las demás características como son el aumento del número de partículas, diámetro de partículas y el decremento del efecto del radical persistente. Si se disminuye la relación los efectos son inversos, esto concuerda



con los resultados obtenidos con TEMPO y sus respectivas comparaciones con los datos experimentales.

El modelo propuesto presenta limitaciones, por ejemplo, dada la complejidad que presenta la descripción de la estabilidad de la emulsión, se decidió simplificar el esquema de reacción en la distribución de número de partículas, por ende, es necesario incorporar los elementos que representen dicha estabilidad del sistema. Otro aspecto importante a considerar en futuros trabajos es modelar la distribución de pesos moleculares, así como la dispersidad, ya que son características importantes en los sistemas controlados por nitróxidos. Otro estudio que se recomienda realizar es un análisis más complejo de las variables que se involucran en el sistema y que no se desarrollaron en el presente trabajo.

APÉNDICE I

En la siguiente tabla se presentan la hoja de datos de entrada para la simulación, las casillas que se dejan en blanco son las variables que se varían y la receta completa se presentan en las formulaciones según cada caso de estudio.

Nombre	Código	Valor
Datos de Componentes		
1. Número de componentes	NCOMP	2
2. Número máximo de radicales	N_MAXRAD	5
3. Variable de DDASSL	DEL	1
4. Variable de DDASSL	INFO11	0
5. Variable de DDASSL	ATOL	1.00E-06
6. Variable de DDASSL	RRTOL	1.00E-06
Datos de formulación de emulsión		
7. Moles de surfactante	SURF	0.0154 ⁶²
8. Litros de agua	VH2O	0.187 ⁶²
9. Moles de iniciador	I_W	0.0018 ⁶²
10. Temperatura en K	T	408 ⁶²
11. Flujo másico salida	Q	0
12. Flujo másico de entrada	Qf	Variable
Parámetros cinéticos usados para calcular constantes cinéticas		
13. Constante de descomposición del iniciador	A_d	1.80E+17 ⁴³
14. Constante de descomposición del iniciador	E_d	34100 ⁴³
15. Constante para reacción de radicales primarios y monómero litros/gmol-sec	A_r(i)	2.47E+02, 4.50E+06 ⁶⁹
16. Constante para reacción de radicales primarios y monómero litros/gmol-sec	E_r(i)	0, 6220 ⁶⁹
17. Constante de propagación en litros/gmol-sec	A_p(i)	2.47E+02, 4.50E+06 ⁶⁹
18. Constante de propagación en litros/gmol-sec	E_p(i)	0, 6220 ⁶⁹
19. Constante de terminación total litros/gmol-sec	A_t(i)	5.6E+08, 6.52E+13 ⁶⁹
20. Constante de terminación total litros/gmol-sec	E_t(i)	0, 8870
21. Constante de propagación (sin efecto del gel) litros/g-s	A_po(i)	2.47E+02, 4.50E+13

22.	Constante de propagación (sin efecto del gel) litros/g-s	$E_{po}(i)$	0, 6220
23.	Constante de terminación total (sin efectos del gel)	$A_{to}(i)$	5.6E+8, 6.52E+13
24.	Constante de terminación total (sin efectos del gel)	$E_{to}(i)$	0, 8870
25.	Constante de transferencia del monómero en litros/gmol-sec	$A_{tr}(i)$	0, 0
26.	Constante de transferencia del monómero en litros/gmol-sec	$E_{tr}(i)$	0, 0
27.	Factor utilizado en el cálculo de K_t	$Fl(i,j)$	1, 1, 1, 1
28.	Eficiencia del iniciador	EFF	0.5
Parámetros cinéticos relacionados con entrada y desorción⁴³			
29.	Coefficiente de difusión para radicales tipo monomérico i en fase acuosa	$Dw(i)$	5.50E-10, 3.55E-13
30.	Coefficiente de difusión para radicales tipo monomérico i en partículas	$DP(i)$	5.50E-10, 3.55E-13
31.	Coefficiente de partición para radicales litros/gmol-sec	$MD(i)$	1, 1
32.	Coefficiente de entrada para radicales monoméricos	$K_{mr}(i)$	0, 0
33.	coeficiente de entrada para radicales de tipo i entrando a las partículas	$K_{mp}(i)$	3.00E-05, 3.00E-05
34.	Coefficiente de entrada para radicales de tipo i entrando a las micelas	$K_{mm}(i)$	3.00E-05, 3.00E-05
35.	Coefficiente de entrada para radicales primarios entrando a las micelas	K_{mmr}	3.00E-06
36.	Coefficiente de entrada para radicales iniciadores	K_{mpR}	3.00E-06
37.	Radio micelar	RAD_MIC	5.00E-08
38.	Concentración micelar critica	CMC	0.0017
39.	Área superficial estabilizada de una partícula por una molécula de emulsificador	A_{EP}	2.20E-17
40.	Área recubierta de una mis ceta por molécula de emulsificador	A_{EM}	7.50E-18
41.	Longitud critica para cada monómero	$CR_LENGTH_I(i)$	3, 60
Propiedades físicas del monómero y polímero			
42.	Peso molecular del monómero i en gramos/litro	$MN(i)$	128, 104.15
43.	Densidades de los monómeros en gramos/litro	$DEN_MON(i)$	894, 905

44.	Densidad del “Homopolímero”	DEN_HPOL(i)	1110, 1190
45.	Densidad del agua en gramos/litro	DEN_W	1000
46.	Radio de la gota de monómero en dm	R_D	1.00E-05
47.	Peso molecular del surfactante en gramos/gmol	MNS	288.38
48.	Peso molecular del iniciador en gramos/gmol	MNI	270.33
49.	Parámetro de adsorción isotérmica para surfactante	B_SURRF	2000
50.	Parámetro de adsorción isotérmica para surfactante	GAMMA_INF	3.50E-08
51.	Cantidad de monómero i remanente gmol	REM_MON(i)	Variable
52.	Cantidad dimensionada de “Homopolímero” i expresado como gmol para cada monómero	HPOL(i)	0,0
Parámetros termodinámicos⁴⁴			
53.	Constante de saturación del monómero a polímero (masa/masa) en partículas	MON_POL_RATIO_CONST	0.7
54.	Parámetros de cálculo de relación de saturación	MON_POL_RATIO_WT(i)	0,0
55.	Coefficiente de partición del monómero i (concentración en gotas/concentración en agua)	PART_DW(i)	59, 3330
56.	Coefficiente de partición del monómero i (concentración de partículas/concentración en agua)	PART_PW(i)	42, 2208
57.	Coefficiente de reactividad para composición copolímero	R(i,j)	0, 0.8, 0.15, 0
58.	Parámetro termodinámico	VRN	1
59.	Indicador NSTATUS=1=2=3	NSTATUS	1
60.	Fracción masa de iniciador en alimentación	w_i_f	0
61.	Fracción masa de surfactante en alimentación	w_s_f	0
62.	Fracción de homopolímero i en alimentación	w_hpol_f(i)	Variable
63.	Fracción masa de monómero i en alimentación	w_m_f(i)	0,0
64.	Conversión final	Convfin	0.9
Valores de Nitrógeno a utilizar^{67,70-72}			
65.	Moles totales de nitrógeno	Ntotal	Variable
66.	Constante de reparto de nitrógeno	K_N	Variable

67.	Constante de acoplamiento para el nitróxido con el monómero tipo i (Mol/L sec)	Kc(i)	1.2E+08, 5.7E+07
68.	Constante de desacoplamiento para la alcoxiamina con. unidad monomérica terminal tipo i (L ⁻¹)	Kd(i)	2.5E-03, 2.0E-03
69.	Coefficiente de reparto de la alcoxiamina	KNp	Variable
70.	Parámetro ajustable para resolver Npipalfa Npipbeta	Tao_npi	1
71.	Constante de equilibrio del nitróxido con monómero tipo 1	KEQ11	2.10E-11
72.	Constante de equilibrio del nitróxido con monómero tipo 2	KEQ12	2.00E-10

BIBLIOGRAFÍA

1. F. López. *Fundamentos de Polímeros*. (Universidad de los Andes, 2014).
2. Braunecker, W. A. & Matyjaszewski, K. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Progress in Polymer Science* **32**, 93–146 (2007).
3. González-Blanco, R., Cunningham, M. F. & Saldívar-Guerra, E. High Solids TEMPO-Mediated Radical Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 49–62 (2016).
4. Saldívar-Guerra, E. & Vivaldo-Lima, E. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. (John Wiley & Sons, Inc., 2013).
5. Odian, G. *Principles of Polymerization*. Wiley (Wiley, 2004).
6. Matyjaszewski, Krzysztof, T. P. D. *Handbook of Radical Polymerization*. (Wiley, 2002).
7. Fogler, H. S. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. (Pearson, 2001).
8. Adamson, A. & Gast, A. *Physical Chemistry of Surfaces*. (Wiley, 1997).
9. Anderson, C. D., Daniels, E. S., Joong, P., Chang, Y. & Han, D. *Emulsion Polymerisation and Latex Applications*. *Macromolecules* **14**, (2003).
10. Saldívar, E. *Emulsion Polymerization*. (2018).
11. El-Aasser S. *Future Directions in Polymer Colloids*. (Martinus Nijhoff Pu, 1987).
12. Gardon, J. L. Emulsion Polymerization. I. Recalculation and Extension of the Smith-Ewart Theory. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **6**, 623–641 (1968).
13. Gardon, J. L. Emulsion Polymerization. II. Review of Experimental Data in the Context of the Revised Smith-Ewart Theory. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **6**, 643–664 (1968).
14. Chern, C. S. Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics. *Prog. Polym. Sci.* **31**, 443–486 (2006).
15. Asua, M. *Polymer Reaction Engineering*. (Blackwell, 2007).
16. P., L. & El-Aasser S. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer*. (Wiley, 1997).
17. Erbil, Y. H. *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with*

Acrylic Monomers. Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers (CRC Press, 2000).

18. Krackeler, J. J. & Naidus, H. Particle Size and Molecular Weight Distributions of Various Polystyrene Emulsions. *J. Polym. Sci. Part C.* **235**, 207–235 (1969).
19. Al., G. et. United States Patent, 5,322,912. (1994).
20. Georges et al. United States Patent, 5,401,804. (1995).
21. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. & Hamer, G. K. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* **26**, 2987–2988 (1993).
22. Hoare, R. K. S. Hydrogels in Drug Delivery: Progress and Challenges. *Polym. Rev.* **49**, 1993–2007 (2008).
23. Grimaldi, S. *et al.* Acyclic B-phosphonylated Nitroxides: a New Series of Counter-Radicals for 'Living'/Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **33**, 1141–1147 (2000).
24. Fischer, H. The Persistent Radical Effect in Controlled Radical. *Polymer (Guildf)*. **37**, 1885–1901 (1999).
25. Jerome, R., Henriouille-Granville, M., Boutevin, B. & Robin, J. J. Telechelic Polymers: Synthesis Characterization and Applications. *Prog. Polym. Sci* **16**, 837–906 (1991).
26. Ballard, M., Gilbert, R. & Napper, D. Improved Methods for Solving the Smith - Ewart Equations in Steady State. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **19**, 533–537 (1981).
27. Broadhead, T. *et al.* Dynamic Modelling of the Batch, Semi- Batch and Continuous Production of Styrene/Butadiene Copolymers by Emulsion Polymerization. *Die Makromol. Chemie* **10**, 105–128 (1985).
28. Richards, J., Congalidis, J. & Gilbert, R. Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 2727–2756 (1989).
29. Dougherty, E. P. The SCOPE Dynamic Model for Emulsion Polymerization 1 . Comparison with Experiment and Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 3051–3078 (1986).
30. Dubé, M. A., Penlidis, A., Mutha, R. K. & Cluett, W. R. Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile/Butadiene. *Ind. Eng. Chem. Res* **35**, 4434–4448 (1996).
31. Forcada, J. & Asua, J. . Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl

- Methacrylate. II. Molecular Weights. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **29**, 1231–1242 (1991).
32. Forcada, J. & Asua, J. Modeling of Unseeded Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **28**, 987–1009 (1990).
 33. Giannetti, E., Storti, G. & Morbidelli, M. Emulsion Polymerizations. I. A Novel Approach to the Evaluation of the Molecular Weight Distributions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **26**, 1835–1865 (1988).
 34. Giannetti, E. Emulsion Polymerizations. 3. Theory of Emulsion Copolymerization Kinetics. *Macromolecules* **22**, 2094–2102 (1989).
 35. Guillot, J. Some Thermodynamic Aspects in Emulsion Copolymerization. *Makromol. Chem., Suppl.* **10/11**, 235–264 (1985).
 36. Hamielec, A., MacGregor, J. & Penlidis, A. Multicomponent Free-Radical Polymerization in Batch, Semi-Batch and Continuous Reactors. *Macromol. Symp.* **10/11**, 521–570 (1987).
 37. Lichti, G., Sangster, D., Whang, B., Napper, D. & Gilbert, R. Effects of Chain Transfer Agents on the Kinetics of Seeded Emulsion Polymerization of Styrene. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **78**, 2129–2145 (1982).
 38. Lin, C., Ku, H. & Chui, K. Simulation Model for the Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Styrene in Azeotropic Composition. *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 1327–1342 (1981).
 39. Mead, R. N. & Poehlein, G. W. Emulsion Copolymerization of Styrene-Methyl Acrylate and Styrene-Acrylonitrile in Continuous Stirred Tank Reactors. 1. *Ind. Eng. Chem. Res* **27**, 2283–2293 (1988).
 40. Min, K. W. & Ray, W. H. On the Mathematical Modeling of Emulsion Polymerization Reactors. *J. Macromol. Sci. Part C - Polym. Rev.* **8**, 1–56 (1972).
 41. Nomura, M., Kubo, M. & Fujita, K. Kinetics of Emulsion Copolymerization. III. Prediction of the Average Number of Radicals per Particle in an Emulsion Copolymerization System. *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 2767–2776 (1983).
 42. Penlidis, A., Hamielec, E. & MacGregor, J. Dynamic Modelling of the Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride. *J. Vinyl Addit. Technol.* **6**, 134–142 (1984).
 43. Rawlings, J. B. & Ray, W. H. The Modeling of Batch and Continuous Emulsion Polymerization Reactors. Part I: Model Formulation and Sensitivity to

- Parameters. *Polym. Eng. Sci.* **28**, 257–274 (1988).
44. Saldívar, E., Dafniotis, P. & Ray, W. Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. I. Model Formulation and Application to Reactors Operating with Micellar Nucleation. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **38**, 207–325 (1998).
 45. Storti, G., Carrà, S., Morbidelli, M. & Vita, G. Kinetics of Multimonomer Emulsion Polymerization. The Pseudo- Homopolymerization Approach. *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 2443–2467 (1989).
 46. Urretabizkaia, A., Arzamendi, G., Unzué, M. J. & Asua, J. M. High Solids Content Emulsion Terpolymerization of Vinyl Acetate, Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate. II. Open Loop Composition Control. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **32**, 1779–1788 (1994).
 47. Zetterlund, P. B. & Okubo, M. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization in Miniemulsion at Stationary State: Rationale for Independence of Polymerization Rate on Nitroxide Partitioning Using Oil-Phase Initiation. *Macromol. Theory Simulations* **14**, 415–420 (2005).
 48. Zetterlund, P. B. & Okubo, M. Compartmentalization in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization in Dispersed Systems. *Macromolecules* **39**, 8959–8967 (2006).
 49. Zetterlund, P. B. Nitroxide-mediated radical polymerization in dispersed systems: Compartmentalization and nitroxide partitioning. *Macromol. Theory Simulations* **19**, 11–23 (2010).
 50. Bentein, L., D'Hooge, D. R., Reyniers, M. F. & Marin, G. B. Kinetic Modeling of Miniemulsion Nitroxide Mediated Polymerization of Styrene: Effect of Particle Diameter and Nitroxide Partitioning up to High Conversion. *Polymer (Guildf)*. **53**, 681–693 (2012).
 51. Cano-Valdez, A., Saldívar-Guerra, E., González-Blanco, R., Cunningham, M. F. & Herrera-Ordóñez, J. Nitroxide Mediated Radical Emulsion Polymerization: Mathematical Modeling. *Macromol. Symp.* **374**, 1–11 (2017).
 52. Brenan, K. E., Campbell, S. L. & Petzold, L. R. *Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations. Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations* (SIAM, 1996).
 53. Nowak, U. & Weimann, L. *A Family of Newton Codes for Systems of Highly Nonlinear Equations A Family of Newton Codes for Systems.* **10**, (1991).
 54. Fu, Y., Cunningham, M. F. & Hutchinson, R. A. Modeling of Nitroxide-Mediated

- Semibatch Radical Polymerization. *Macromol. React. Eng.* **1**, 243–252 (2007).
55. Ray, W. H., Araujo, O., Giudici, R. & Saldivar, E. Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems . I . Experimental Results. *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 2360–2379 (2001).
 56. Saldivar, E., Araujo, O., Giudici, R. & López-Barrón, C. Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems. II. Styrenics. *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 2380–2397 (2001).
 57. Cunningham, M. F., Xie, M., McAuley, K. B., Keoshkerian, B. & Georges, M. K. Nitroxide-Mediated Styrene Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules* **35**, 59–66 (2002).
 58. Denisov, E. T., Denisova, T. G. & Pokidova, T. S. *Handbook of Free Radical Initiators*. (John Wiley & Sons, Inc., 2003).
 59. Li, B. - G & Brooks, B. W. Prediction of the Average Number of Radicals per Particle for Emulsion Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **31**, 2397–2402 (1993).
 60. Harada, M., Nomura, M., Eguchi, W. & Nagata, S. Studies of Effect of Polymer Particles on Emulsion Polymerization. *J. Chem. Eng. Japan* **4**, 54–60 (1971).
 61. Charleux, B. Theoretical Aspects of Controlled Radical Polymerization in a Dispersed Medium. *Macromolecules* **33**, 5358–5365 (2000).
 62. González-Blanco, R., Cunningham, M. F. & Saldivar-Guerra, E. High Solids TEMPO-Mediated Radical Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 49–62 (2016).
 63. Farcet, C., Lansalot, M., Charleux, B., Pirri, R. & Vairon, J. P. Mechanistic Aspects of Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion, Using a Water-Soluble Radical Initiator. *Macromolecules* **33**, 8559–8570 (2000).
 64. Zhang, M. & Ray, W. H. Modeling of ‘Living’ Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 1630–1662 (2002).
 65. Bonilla, J. *et al.* Detailed Modeling, Simulation, and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene. *Polym. React. Eng.* **10**, 227–263 (2002).
 66. González-Blanco, R. Polimerización Radicálica Mediada por Nitróxidos en Emulsión con Alto Contenido de Sólidos por Etapas y en Régimen Semicontinuo. (CIQA, 2013).

67. Ma, J. W., Cunningham, M. F., Mcauley, K. I. M. B., Keoshkerian, B. & Georges, M. K. Nitroxide Partitioning Between Styrene and Water. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **39**, 1081–1089 (2001).
68. Tortosa, K., Smith, J. & Cunningham, M. F. Synthesis of Polystyrene- Block - Poly (Butyl Acrylate) Copolymers Using Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization in Miniemulsion. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 957–961 (2001).
69. Brandrup, E. J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, E. A. & Bloch, D. R. *Polymer Handbook*. (John Wiley & Sons, Inc., 1999).
70. Zetterlund, P. B. & Okubo, M. Compartmentalization in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization in Dispersed Systems. *Macromolecules* **39**, 8959–8967 (2006).
71. Zetterlund, P. B. & Okubo, M. Nitroxide-mediated radical polymerization in miniemulsion at stationary state: Rationale for independence of polymerization rate on nitroxide partitioning using oil-phase initiation. *Macromol. Theory Simulations* **14**, 415–420 (2005).
72. Zetterlund, P. B. & Okubo, M. Compartmentalization in NMP in dispersed systems: Relative contributions of confined space effect and segregation effect depending on nitroxide type. *Macromol. Theory Simulations* **18**, 277–286 (2009).