







Saltillo, Coahuila a 12 de agosto de 2024

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Tesis preparado por ARIADNA JIMÉNEZ VICTORIA titulado Polimerización en Emulsión Usando el Líquido Iónico C1TG®y DTAB como Tensoactivos; Estudio del Tamaño de Partícula y su Distribución: Modelación Matemática, Simulación y Validación Experimental el cual fue presentado el día 5 de agosto de 2024, 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. Luis Ernesto Elizalde Herrera Presidente

Dr. Iván de Jesús Zapata González Primer Vocal

Dr. Enrique Saldívar Guerra

Dr. Claude St. Thomas Secretario

uu

Dra. Lorena Farias Cepeda Segundo Vocal

Dr. Victor Manuel Ovando Medina Tercer Vocal

Vo. Bo. ASESORES

Dr. René Darío Peralta Rodríguez

Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, San José de los Cerritos, CP. 25294, Sáltillo, Coah., México. Tel: (844) 438 9830 www.ciga.mx



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ARIADNA JIMÉNEZ VICTORIA

TITULO: Polimerización en Emulsión Usando el Líquido Iónico C1TG®y DTAB como Tensoactivos; Estudio del Tamaño de Partícula y su Distribución: Modelación Matemática, Simulación y Validación Experimental.

ASESORES: Dr. Enrique Saldívar Guerra

Dr. René Darío Peralta Rodríguez

FIRMA FIRMA State

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.

Sello de la Institución Sello de la Institución Dra. Julieta Torres González Directora General del CIQA



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

TESIS

Polimerización en Emulsión Usando el Líquido Iónico C1TG®y DTAB como Tensoactivos; Estudio del Tamaño de Partícula y su Distribución: Modelación Matemática, Simulación y Validación Experimental

Presentada por:

ARIADNA JIMÉNEZ VICTORIA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Enrique Saldívar Guerra Dr. René Dario Peralta Rodríguez

Agosto, 2024

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

TESIS

Polimerización en Emulsión Usando el Líquido Iónico C1TG®y DTAB como Tensoactivos; Estudio del Tamaño de Partícula y su Distribución: Modelación Matemática, Simulación y Validación Experimental

Presentada por:

ARIADNA JIMÉNEZ VICTORIA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Enrique Saldívar Guerra Dr. René Dario Peralta Rodríguez

SINODALES

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera Presidente

Dr. Iván de Jesús Zapata González Primer Vocal

Dr. Claude St. Thomas Secretario

Dra. Lorena Farias Cepeda Segundo Vocal

Dr. Víctor Manuel Ovando Medina Tercer Vocal

Saltillo, Coahuila, México.

Agosto, 2024

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 5 de agosto de 2024

ARIADNA JIMÉNEZ VICTORIA

Nombre y Firma



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Polimerización en Emulsión Usando el Líquido Iónico C1TG®y DTAB como Tensoactivos; Estudio del Tamaño de Partícula y su Distribución: Modelación Matemática, Simulación y Validación Experimental

Presentada por:

Ariadna Jiménez Victoria

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Enrique Saldívar Guerra Dr. René Darío Peralta Rodríguez

Saltillo, Coahuila Agosto, 2024

Página | 6

Contenido

TESIS	6
Lista de Figuras	10
Lista de Tablas.	10
Lista de Símbolos y Acrónimos	13
Capítulo 1 Introducción	15
1.1 Introducción	16
1.2 Justificación	17
1.3 Hipótesis	17
1.4 Objetivo general 1.4.1 Objetivos específicos	17 18
1.5 Contribuciones	18
Capítulo 2 Antecedentes	20
2.1 Fundamentos de la polimerización	21
2.2 Métodos de polimerización	22
 2.3 Tecnicas de polimerización 2.3.1 Polimerización en emulsión 2.3.1.1 Componentes de la polimerización en emulsión 2.3.1.2 Medio continuo 2.3.1.3 Tensoactivos 2.3.1.4 Clasificación de tensoactivo 2.3.1.5 Monómeros 2.3.1.6 Iniciador 2.4 Teoría clásica de la polimerización en emulsión 2.4.1 Mecanismo de polimerización en emulsión 2.4.1.1 Nucleación (Intervalo I) 2.4.1.2 Crecimiento (Intervalo II) 2.4.1.3 Agotamiento (Intervalo III) 2.5 Procesos de polimerización en emulsión 2.5.1 Semi lote 	24 25 26 26 27 28 29 29 29 30 31 31 33 34 36 37
2.5.1 Semi lote 2.5.2 Polimerización en emulsión de semillas in situ	37 37
2.6 Estabilidad de partículas	37
2.7 Líquidos iónicos 2.7.1 Tensoactivo C1EG™	40 43
2.8 Determinación de la concentración micelar crítica	43

2.9 Métodos para determinar el tamaño de partícula en un coloi 2.9.1 Dispersión de luz dinámica (DLS) 2.9.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	de 47 47 48
2.10 Distribución de tamaño de partícula (DTP)	48
Capítulo 3 Modelo Matemático	50
3.1 Introducción	51
3.2 Mecanismos y esquema cinético 3.2.1 Mecanismo cinético	52 53
 3.3 Tipos de modelos 3.3.1 Modelo cero-uno 3.3.2 Modelo pseudo-masa 3.3.3 Uso de otros modelos y técnicas de solución 	55 55 57 57
3.4 Técnica de solución de los modelos	60
3.5 Modelo matemático para la distribución de tamaño de partíc emulsión utilizado en POLYRED	cula en polimerización en 61
3.6 Modelo de balance de población propuesto	63
Capítulo 4 POLYRED	65
4.1 Introducción	66
4.2 Módulos 4.2.1 Módulos de copolimerización en emulsión (Harmon, 2003)	67 68
Capítulo 5 Experimental y Metodología	70
5.1 Determinación de la CMC de los tensoactivos (C1EG™ Y T2EG) 71
5.2 Polimerizacion en emulsión 5.2.1 Materiales y métodos	71 71
5.3 Experimental	73
5.4 Caracterización	74
5.5 La ecuación que estima N $_{\mathfrak{p}}$ a partir de D $_{\mathfrak{p}}$ y conversión	75
5.6 Métodos estadísticos	76
Capítulo 6 Resultados y discusión	77
6.1 Resultados 6.1.1 Experimental	78 78
Análisis global	¡Error! Marcador no definido.
Efectos de la concentración de tensoactivo	89
Efectos del iniciador	92
	Página 8

Análisis factorial	93
Cinética	95
Pesos moleculares 6.1.3 POLYRED	96 105
7 Conclusiones y Trabajo Futuro	<i>113</i>
7.1 Conclusiones	114
7.2 Trabajo Futuro	115
8 Referencias	116
Apéndices	130
Apéndice A Determinación de CMC	131
Apéndice B Modelo propuesto B1 Modelo matemático B2 Balance de especies en la fase acuosa B3 Balance y reparto del tensoactivo B4 Termodinámica de reparto de monómero	133 133 136 139 141
Apéndice C Solución numérica del modelo matemático para distribución del tamaño de partícula en polimerización en emulsión. C1 Elementos finitos C2 Solución C2.1 Balance poblacional	143 143 144 144
Apéndice D Datos Experimentales	160
Agradecimientos	161

Lista de Figuras

rigura 2. 1. Sintesis de nyion 6.6	22
Figura 2. 2. Iniciación (PRL)	23
Figura 2. 3. Propagación (PRL)	24
Figura 2. 4. Estructura SDS	27
Figura 2. 5. Evolución de algunos parámetros característicos durante una polimerizad	ión
en emulsión	30
Figura 2. 6. Mecanismo de nucleación micelar	32
Figura 2.7. Mecanismo de nucleación homogénea	32
Figura 2.8. Representación simplificada del primer intervalo	33
Figura 2.9. Representación simplificada del segundo intervalo	34
Figura 2.10. Representación simplificada del tercer intervalo	35
Figura 2.11. Teoría DLVO	38
Figura 2.12. Estabilidad de partículas derivada de las cargas superficiales	39
Figura 2.13. Esquema de las fuerzas que actúan en una molécula de líquido en el seno	o del
líquido y en la superficie. (L., Transmission electron microscopy, 1984)	45
Figura 2.14. Determinación de la CMC por tensión superficial	46
Figura 2.15. Conductividad en función de la concentración (Búcsi & Oremusová, 2003) 46
Figura 4. 1. Reactor EMCER-TANK	69
5	
Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización	74
Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG™y b) DTAB	74 74
Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG™y b) DTAB	74 74
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG™y b) DTAB Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C. 	74 74 A. <i>1,</i>
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG™y b) DTAB Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C. B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante p 	74 74 A.1, H 79
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG[™]y b) DTAB Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C. B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante p Figura 6. 2 Estructura molecular del IL C1EG[™] 	74 74 A.1, H 79 81
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG™y b) DTAB Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C. B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante p Figura 6. 2 Estructura molecular del IL C1EG[™] Figura 6. 3.(A Y B) Comparación de los resultados experimentales (conversión vs Tiematica) 	74 74 A.1, H 79 81 po)
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG[™]y b) DTAB Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C. B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante p Figura 6. 2 Estructura molecular del IL C1EG[™] Figura 6. 3.(A Y B) Comparación de los resultados experimentales (conversión vs Tiemate IL C1EG[™] Y DTAB y DTAB para la polimerización en emulsión de estireno, 70°C e 	74 74 A.1, H 79 81 po)
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG[™]y b) DTAB Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C. B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante p Figura 6. 2 Estructura molecular del IL C1EG[™] Figura 6. 3.(A Y B) Comparación de los resultados experimentales (conversión vs Tiem de IL C1EG[™] Y DTAB y DTAB para la polimerización en emulsión de estireno, 70°C e iniciador V-50. 	74 74 A.1, H 79 81 po) 85
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización	74 74 A.1, H 79 81 po) 85
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización. Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG™y b) DTAB. Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C. B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante p Figura 6. 2 Estructura molecular del IL C1EG[™] Figura 6. 3.(A Y B) Comparación de los resultados experimentales (conversión vs Tiem de IL C1EG[™] Y DTAB y DTAB para la polimerización en emulsión de estireno, 70°C e iniciador V-50. Figura 6. 4. Comparación de los resultados experimentales de conversión vs tiempo variando la concentración de tensoactivo (en 7.7 veces de la CMC y 10.9 veces de la C 	74 74 A.1, H 79 81 po) 85 MC)
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización. Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG™y b) DTAB. Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG™ y T2EG a 25°C. B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante p Figura 6. 2 Estructura molecular del IL C1EG™ Figura 6. 3.(A Y B) Comparación de los resultados experimentales (conversión vs Tiem de IL C1EG™ Y DTAB y DTAB para la polimerización en emulsión de estireno, 70°C e iniciador V-50. Figura 6. 4. Comparación de los resultados experimentales de conversión vs tiempo variando la concentración de tensoactivo (en 7.7 veces de la CMC y 10.9 veces de la C del IL C1EG™ y comparándolo con los resultados al variar la concentración del tensoactivo del seriera la variar la concentración del tensoactivo del variar la concentración del variar del variar la variar variando variar variar	74 74 A.1, H 79 81 po) 85 MC) tivo
 Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización. Figura 5. 2. Estructuras moleculares de a) IL C1EG™y b) DTAB. Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C. B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante p Figura 6. 2 Estructura molecular del IL C1EG[™]	74 74 A.1, H 79 81 po) 85 MC) tivo

Figura 7. 1. Conversión vs tiempo, simuladas por POLYRED y experimentales para poli	i metil
metacrilato a 70 °C, V-50	108
Figura 7. 2. Diámetro promedio de partícula, D _p (nm) vs tiempo obtenidas usando	
POLYRED y experimentalmente para la polimerización en emulsión de estireno y	
metacrilato de metilo	110
Figura 7. 3. Número de partículas en crecimiento de la masa de la partícula del polím	ero,
obtenida por POLYRED a 50°C, y usando SDS 0.03 mol/l (6.9x10 ⁻³ kg), K ₂ S ₂ O ₈ 0.0028 n	10I/I
(6x10 ⁻⁴ kg), St 0.102 kg, 0.098 kg y 0.800 kg H ₂ O	112

Lista de Tablas.

Tabla 3-1. Mecanismo cinético de la polimerización en emulsión en la fase acuosa	47
Tabla 3-2. Mecanismo cinético de la polimerización en emulsión en fase partículas	54
Tabla 5-1. Formulaciones para las reacciones de polimerización en emulsión de estirenc	уy
metacrilato de metilo (mol), 70°C en un reactor de 100 ml	725
Tabla 5-2. Propiedades físicas del C1EG™	735
Tabla 5-3. Propiedades físicas del T2EG	736
Tabla 6-1. Concentración micelar critica de los líquidos iónicos C1EG™ y T2EG en agua d	25 ג
°C	80

Tabla 6- 2. CMC de tensoactivos convencionales
Tabla 6-3. Diseño experimental y respuestas principales mostradas como fracciones de un
diseño factorial. Muestra los resultados del promedio de conversión, el diámetro promedio
de partículas de látex Dp (nm), peso molecular número (Mn) e índice de dispersidad de
pesos moleculares (Ð), cantidades en moles de monómeros, moles de tensoactivos y moles
de iniciador. Las reacciones se efectuaron a 70°C durante dos horas. El rectángulo rojo
enmarca el diseño experimental (variables independientes)
Tabla 6-4. Resultados de peso molecular y polidispersidad de las reacciones de
polimerización en emulsión de St y MMA (promedios de al menos dos repeticiones) 70°C e
iniciador V-50
Tabla 6-5. Diámetro promedio de partícula a conversión final determinados mediante DLS y
TEM
Tabla 6-6. Parámetros utilizados para las simulaciones en POLYRED 105

Tabla 6A-1. Efecto del tipo de tensoactivo sobre la conversión y el diámetro de partícula
para polimerizaciones de estireno81
Tabla 6A-2. Efecto del tipo de tensoactivo sobre la conversión y el diámetro de partícula
para polimerizaciones de MMA81
Tabla 6A-3. Efectos de las concentraciones de tensoactivo e iniciador sobre la conversión y el
diámetro de partícula para polimerizaciones de estireno con tensoactivo C1EG™82
Tabla 6A-4. Efectos de las concentraciones de tensoactivo e iniciador sobre la conversión y el
diámetro de partícula para polimerizaciones de estireno con tensoactivo DTAB82
Tabla 6A-5. Efectos de las concentraciones de tensoactivo e iniciador sobre la conversión y el
diámetro de partícula para polimerizaciones de MMA con tensoactivo C1EG™91

Tabla D-1.Formulaciones para las reacciones de polimerización en emulsión de estireno ymetacrilato de metilo (mol), 70°C en un reactor de 100 ml.1600

I _W	Iniciador
R _W	Radical oligomérico
P_w^l , P_p^l	Radical polimérico de longitud l en fase acuosa (w) o partícula (p)
M_w , M_p	Monómero en fase acuosa (w) o partícula (p)
P _p ⁰	Radical monomérico
D_w^{\mid} , D_p^{\mid}	polímero muerto en fase acuosa (w) o partícula (p)
di	Tasa de desorción de radicales de partículas, s ⁻¹
F _n f(m,t)	Partículas con n radicales en flujo de alimentación, L ⁻¹
<i>k</i> p	Constante cinética de propagación de radical con monómero j, Lmol ⁻¹ s ⁻¹
<i>e</i> , <i>e</i> ₀	Tasa de entrada de radicales poliméricos y de radicales primarios a partículas,
	respectivamente, mol s ⁻¹
<i>e</i> m, <i>e</i> m	Tasa de entrada de radicales poliméricos y de radicales primarios a micelas,
	respectivamente, mol L ⁻¹ g ⁻¹ s ⁻¹
<i>k</i> t	Constante cinética de terminación entre radicales , Lmol ⁻¹ s ⁻¹
[<i>M</i>] _p	Concentración de monómero en las partículas, mol L ⁻¹
NA	Número de Avogadro
[P] _w	Concentración de radicales poliméricos en el agua, mol L ⁻¹
V	Volumen de partícula, L
Va	Volumen de fase acuosa en el reactor, L
V _w	Volumen de agua en el reactor, L
ρ _w	Densidad del agua g L ⁻¹
d _{p1}	Diámetro de partículas, dm
$m_{ m d}$	Para desorber tiene que haber una transferencia al monómero, formando un
	radical monomérico en la fase partícula y desorber hacia el agua.
Subíndices	
Cr	Longitud crítica de radical para precipitación.
Р	Significa en partículas
W	significa en fase acuosa
D _w , D _{p1}	Coeficientes de difusión de radicales monoméricos en fase acuosa y
	partículas, respectivamente, dm ² s ⁻¹
<i>k</i> tr	Constante cinética de transferencia de radical con monómero, L mol ⁻¹ s ⁻¹
r	Radio de la partícula, dm (se consideran diferentes tamaños de la partículas)
k_{mp}	Coeficiente de transferencia de masa para radicales entrando a partículas,
	dm s ⁻¹
а	Area superficial de la micela, dm ²
K _{mm}	Coeficiente de transporte de masa para radicales entrando a micelas, dm g
M	Concentración de micelas, L ⁻¹

Lista de Símbolos y Acrónimos

$[P^l]_w$	Concentración de radicales de longitud l en fase acuosa, mol L ⁻¹
$[R]_w$	Concentración de radicales primarios en agua, mol L ⁻¹
nu	número fijo dependiendo del mecanismo de coalición o difusión (1 o 2)
K _d	Constante cinética de descomposición de iniciador, s ⁻¹
kr	Constante cinética de iniciación para monómero, L mol ⁻¹ s ⁻¹
δ (j-1)	Función delta de Kronecker. 1 cuando la variable j , 1 y cero en el resto del
	dominio
k _{td}	Constante cinética de terminación por desproporción entre radicales, Lmol-
	¹ S ⁻¹
k _{tc}	Constante cinética de terminación por combinación entre radicales, Lmol ⁻¹ s ⁻
	1
S _{ads}	Concentración de tensoactivo adsorbido (g/litro)
Ap	Área interfacial total dm ²
as	Área específica del tensoactivo dm ²
α	Constante de equilibrio adsorción-desorción
CMC	Concentración micelar crítica (g/litro)
S _{free}	Concentración de tensoactivo libre (g/litro)
Sp	Superficie total de las partículas
<i>a</i> ed	Área estabilizada por molécula de tensoactivo, dm ²
V _d	Volumen total de gotas de monómero, L
r _d	Radio promedio de gotas de monómero, dm
Sm	Concentración de tensoactivo micelar (g/volumen de fase acuosa)
a _{agr}	Número de agregación micelar (moléculas de tensoactivo por micela).
N _{Avog}	Número de Avogadro
PM _{surf}	Peso molecular del tensoactivo (g/mol)
χ12	Parámetro de interacción de Flory entre monómero y polímero
fi	Fracción de volumen de i componente
m ₁₂	Razón de volumen molar 1 y 2
Г	Tensión interfacial de la gota (dinas/cm) teniendo un radio r (dm)
V_1	Volumen molar componente 1
DTP	Distribución de tamaño de partícula
Х	Parámetro de Flory-Huggins
М	Concentración de monómero (g/L ⁻¹)
Ea	Energía de activación (kJ/mol K)
РМм	Peso molecular del monómero (g/mol)
d _P	Densidad de polímero (g/L)
r _h	Radio hidrodinámico (nm)

1. Introducción

1.1 Introducción

Un objetivo importante en la investigación de los procesos de polimerización en emulsión es el desarrollo de modelos matemáticos predictivos, para lo cual deben basarse en los mecanismos fundamentales involucrados en el proceso. Sin embargo, la polimerización en emulsión es un sistema complejo de reacción multifásico en el que la polimerización procede de acuerdo con un esquema cinético bastante complicado. Es posible desarrollar un modelo matemático completo que incluya todos los detalles que uno desee, pero esto corre el riesgo de ser un modelo no factible porque puede ser imposible diseñar experimentos capaces de proporcionar suficiente información para detallar los mecanismos que realmente ocurren y estimar los parámetros correspondientes. Además, los modelos complejos son difíciles de usar en algunas aplicaciones como el control en línea. Por otra parte, la aplicación de modelos demasiado simples se limita a la gama de condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos utilizados para estimar los parámetros de estos modelos, es decir, tienen una capacidad predictiva muy limitada. Por lo tanto, el modelo matemático tiene que ser tanto predictivo como manejable.

La distribución del tamaño de la partícula es una de las propiedades más importantes en la caracterización de los látex obtenidos mediante polimerización en emulsión, esto influye en la reología (Amaral, Van Es, & Asua, 2004), propiedades ópticas, adhesión, características de secado y resistencia mecánica de los productos. Estas características dependen de la distribución completa más que del tamaño promedio; por lo tanto, el control de la DTP es de gran interés en la industria y en la investigación. La aplicación define el perfil de la DTP que es requerido para que el producto muestre el desempeño que se desea. (Lorena Farías Cepeda, 2010).

La polimerización en emulsión es una práctica común en la industria de resinas poliméricas, debido a la facilidad de producir látex con propiedades específicas de una manera amigable con el medio ambiente. Sin embargo, cuando se compara con otros procesos químicos, el control de la calidad del polímero es una tarea más sofisticada y desafiante en el proceso de polimerización en emulsión debido a que las propiedades moleculares y reológicas de un polímero afectan sus propiedades de uso final tales como adhesión y formación de película. Por lo tanto, el desarrollo de modelos matemáticos completos para predecir la calidad del polímero es una de las preocupaciones principales para el control y la optimización, a fin de que se obtengan materiales poliméricos que tengan propiedades deseadas.

Existen diferentes métodos para producir dispersiones poliméricas que pueden dar lugar a diferentes tamaños promedio de partícula y formas de la DTP. Sin embargo, todos ellos tienen un marco fenomenológico en común que gobierna la evolución de la DTP y que incluye los siguientes fenómenos: formación de partículas (nucleación), crecimiento y

coagulación de partículas, éste último altamente influenciado por las condiciones hidrodinámicas. La modificación de estos factores es lo que en principio puede permitir controlar la DTP para una determinada geometría y agitación de reactor. Sin embargo, estos factores no están del todo comprendidos, particularmente para el caso de la polimerización en emulsión.

1.2 Justificación

La polimerización en emulsión es un proceso industrial de gran importancia mundial y ampliamente utilizado para preparar látex poliméricos, principalmente. Los tensoactivos son parte esencial de las formulaciones empleadas en este tipo de polimerizaciones y continuamente se buscan otros que puedan tener ventajas en su desempeño y (o) en el costo. Se ha detectado que algunos líquidos iónicos (LI) poseen propiedades anfifílicas (tensoactivas), entre ellos el C1EG[™], así como el [C12mim]Cl. Este último ya ha sido utilizado para estabilizar emulsiones en la polimerización de monómeros reportada por Costa y cols. 2013 (Costa, y otros, 2013), siendo el único reporte localizado sobre el tema objeto de esta tesis, aunque hay otras aplicaciones en miniemulsión (Chakraborty, Jähnichen, Kombe, Basfar, & Voit, 2014) y microemulsiones (Yan & Texter, 2006) (Chen, y otros, 2010) (Lu, Ding, Yu, Wu, & Feng, 2010) (England, Tambe, & Texter, 2012). Así, aparte del interés práctico en estudiar el desempeño del LI C1EG[™] en polimerizaciones en emulsión, existe el interés científico de investigar su desempeño en las polimerizaciones en emulsión del estireno y del metacrilato de metilo (características del látex) y sus efectos en los polímeros obtenidos (estructura, masas molares, etc.).

Asimismo, existe interés en modelar matemáticamente este tipo de polimerizaciones, con atención especial en las distribuciones de tamaño de partícula, debido a que puede influir en las propiedades del producto final. En la polimerización en emulsión es de gran importancia conocer el tiempo de secado que se tiene en la pintura, esta es una de las propiedades que influye en el látex. Por ejemplo, en pinturas basadas en látex poliméricos, es muy importante la DTP ya que influye en las propiedades reológicas del látex y, eventualmente, en las pinturas: facilidad de aplicación en el sustrato.

1.3 Hipótesis

Mediante el uso de líquidos iónicos como tensoactivos, será posible obtener látex poliméricos con características similares (a las del látex y a las de los polímeros obtenidos) a los sintetizados mediante polimerización radicalaria en emulsiones estabilizadas con tensoactivos convencionales.

1.4 Objetivo general

Investigar el desempeño del LI C1EG[™] como tensoactivo en polimerizaciones en emulsión de estireno y metacrilato de metilo, sus efectos en las características de los látex y de los polímeros obtenidos y comparar con lo reportado para tensoactivos convencionales. Se

investigará también, la aplicabilidad del modelo matemático reportado en POLYRED, que es un modelo que utiliza un número promedio de radicales por partícula, pero describe la DTP completa y, en este caso, utilizando un tensoactivo convencional y un líquido iónico.

1.4.1 Objetivos específicos

- 1. Preparar emulsiones de estireno y metacrilato de metilo utilizando C1EG[™] y el tensoactivo catiónico convencional DTAB y polimerizar mediante radicales libres los monómeros en las emulsiones preparadas.
- 2. Caracterizar los látex obtenidos y comparar entre ellos.
- 3. Caracterizar los polímeros obtenidos y comparar entre ellos.
- 4. Utilizar el programa POLYRED para simular las polimerizaciones anteriores y comparar con resultados experimentales de número de partículas (N_p), y conversión vs. tiempo.

1.5 Contribuciones

Entre las contribuciones esperadas de este trabajo de tesis doctoral se tienen las siguientes:

- 1. Planteamiento de un modelo matemático de la polimerización en emulsión que incorpore los avances logrados en el campo en los últimos 10-15 años, y la estrategia numérica para su solución.
- 2. Técnica experimental para la polimerización en emulsión usando líquido iónico como tensoactivo para los monómeros estireno y metacrilato de metilo.
- 3. Simular mediante POLYRED el proceso de polimerización en emulsión implementando el uso de un líquido iónico como tensoactivo para un reactor por lotes.

1.6 Estructura de la Tesis

El resto del presente documento está estructurado de la siguiente manera. En el capítulo 2 se presentan algunas generalidades de las polimerizaciones mediante radicales libres y, en particular, de la polimerización en emulsión, como lo es la teoría clásica de la polimerización en emulsión, los mecanismos de nucleación, así como las bases de métodos para determinar el tamaño de partícula en un coloide. En el capítulo 3 se discuten los modelos matemáticos existentes para la distribución de tamaño y se propone un modelo nuevo, y en el capítulo 4 se discute uno de los modelos existentes implementado en el paquete POLYRED. La discusión de la solución numérica del modelo propuesto se hace en los apéndices. En el capítulo 5 se aborda experimentalmente un procedimiento para la obtención de látex usando como tensoactivo un líquido iónico (A100 actualmente se le conoce como C1EG[™]) y se contrasta con el proceso usando un tensoactivo convencional (DTAB) y se describen en general los métodos experimentales y de caracterización usados. En el capítulo 6 se discuten los resultados obtenidos del tamaño de partícula, conversión, pesos moleculares de los diferentes tensoactivos y se hace la comparación con los datos generados por POLYRED; así mismo se hace un análisis de los datos obtenidos para concluir que se observó mayor

estabilidad del polímero utilizando como tensoactivo el líquido iónico que el convencional. El capítulo 7 contiene las referencias que se usaron para sustentar la tesis.

2. Antecedentes

2.1 Fundamentos de la polimerización

Los polímeros son compuestos sintéticos o naturales formados a partir de la repetición de moléculas pequeñas llamadas monómeros. Los polímeros han estado presentes en la vida y la naturaleza desde sus comienzos, como pueden ser las proteínas, pero los primeros polímeros sintéticos surgieron a mediados del siglo diecinueve desarrollándose hasta nuestros días. Los primeros polímeros artificiales se obtuvieron a base de la transformación de polímeros naturales (caucho, seda, algodón). Se cree que el primer polímero fue elaborado por Charles Goodyear en 1839 con el vulcanizado del caucho. Entre 1846 y 1868 se desarrollaron varias formas de sintetizar celuloide a partir del nitrato de celulosa. Pero el primer polímero totalmente sintético fue desarrollado por el químico Leo Hendrik Baekeland que fue la baquelita. Este producto tuvo un gran éxito debido a sus peculiares propiedades: se le podía dar la forma deseada antes de que se enfriara, no conducía la electricidad y era resistente al agua y los disolventes. Pronto surgieron otros polímeros que revolucionarían esta industria como el poliestireno (PS) y el policloruro de vinilo (PVC), 1911 y 1912, respectivamente. Estos polímeros fueron sustitutos del caucho y se usaron para la creación de objetos y utensilios de la vida cotidiana. Otros polímeros importantes fueron el metacrilato de metilo polimerizado (Plexiglás) que se usó como sustituto del cristal, el teflón, usado en utensilios de cocina por sus propiedades antiadherentes y el nailon, primer plástico de alto rendimiento (Morawetz, 1995).

El avance de la industria de los polímeros se intensificó mucho a partir de 1926, cuando el químico alemán Hermann Staudinger expuso su teoría de los polímeros: cadenas largas de pequeñas unidades enlazadas por enlaces covalentes. Esta industria volvió a sufrir otro gran avance en la Segunda Guerra Mundial. Puesto que la mayoría de los países no recibía materias primas, ya sea porque el país que se las suministraba se encontraba en el bando contrario, o porque las rutas de comercio estaban muy controladas, se desarrollaron nuevos polímeros para sustituir las materias primas con las que normalmente hacían los distintos productos o armas de combate. (Wang, Doyle, & Francis, 2004) (Tzitzinou, Keddie, Geurts, Peters, & Satguru, 2000).

Durante la posguerra y hasta la actualidad la industria de los polímeros ha seguido avanzando a pasos agigantados desarrollándose polímeros nuevos como el polietileno (PEn) o el polipropileno (PP), dos de los polímeros más usados en la actualidad. El desarrollo de los polímeros ha sido uno de los mayores avances tecnológicos llevados a cabo por el hombre, puesto que se han convertido en el material más utilizado. Los polímeros son materiales que se han utilizado desde hace tiempo para sustituir a otros gracias a sus propiedades excelentes, bajo costo y facilidad de obtención. Algunos de los polímeros más utilizados son el PEn, PP, PS y PVC por mencionar algunos. De éstos el que más se produce a nivel comercial es el PEn del cual se conocen diferentes grados: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y polietileno de ultra alto peso molecular, entre otros.

2.2 Métodos de polimerización

Los polímeros se sintetizan a través de dos métodos principales: por cadena o etapas. En la polimerización por etapas los monómeros multifuncionales reaccionan para dar dímeros, que luego se combinan con otro monómero para formar trímeros, o con otro dímero para formar tetrámeros, o bien los trímeros reaccionan con monómero para formar tetrámeros y así sucesivamente. Como se ve en la Figura 2.1, un ejemplo de esto es la síntesis de Nylon-6,6 en la cual los monómeros de dicloruro de adipoílo y hexametilendiamina experimentan reacciones de condensación. Al comienzo de la reacción, grupos funcionales de los monómeros reaccionan juntos para generar inmediatamente una gran cantidad de cadenas con un bajo grado de polimerización. A medida que la reacción continúa, estas cadenas cortas se combinan para crear cadenas más largas, y el proceso continúa hasta que solo se tengan pesos moleculares altos, por lo tanto un alto peso molecular sólo se logra con una alta conversión. (Wang, Doyle, & Francis, 2004) (Tzitzinou, Keddie, Geurts, Peters, & Satguru, 2000).



Figura 2. 1. Síntesis de nylon 6.6.

La polimerización en cadena es aquella en la cual un centro activo reacciona con monómero manteniendo el extremo de la cadena activa; este fenómeno se repite muchas veces (reacción de propagación en cadena) haciendo crecer la cadena polimérica. La polimerización por radicales libres (PRL) es una subcategoría de la polimerización en cadena, la cual se utiliza principalmente para la producción de polímeros derivados de monómeros olefínicos y se caracteriza por la rápida adición de monómeros. Los centros activos están presentes en concentraciones bajas (10⁻⁵ a 10⁻⁸ mol/L) pero las cadenas pueden crecer en tiempos relativamente cortos debido a una alta tasa de adición de monómeros (10³ a 10⁴ monómeros/segundo). En consecuencia, la longitud y la composición de una cadena se determinan en fracciones de segundos. (Tzitzinou, Keddie, Geurts, Peters, & Satguru, 2000) (Wang, Doyle, & Francis, 2004) (Ruhl & Hellmann, 2001)

El proceso de la PRL se puede dividir en tres etapas principales: iniciación o formación del centro activo, propagación del centro activo (crecimiento de la cadena) y terminación (del centro activo); estos pasos se repiten para la formación de cada una de las cadenas poliméricas. La iniciación se puede dividir en dos etapas, como se ve en la Figura 2.2. Primero, las moléculas iniciadoras se descomponen homolíticamente (con un coeficiente de tasa de descomposición, k_d) a una temperatura elevada para producir dos radicales. Los radicales iniciadores (R^*) luego reaccionan con una molécula de monómero (con coeficiente de tasa de reacción, k_i) para producir un radical libre nuevo y más grande (RM^*). Un iniciador típico utilizado para PRL es el persulfato de amonio, que se descompone térmicamente en dos aniones radicales. Además de la descomposición térmica, los radicales pueden producirse electroquímicamente y mediante fotoiniciación y radiación (Saldivar & Ray, 1997), (Vale M & McKenna F, 2005), (Li, Wang, Weng, Li, & Zhu, 2014).

Figura 2. 2. Iniciación (PRL).

Durante la propagación, las cadenas crecen (con un coeficiente de tasa de propagación, k_p) por la adición repetitiva de monómeros donde cada adición crea un nuevo radical que es más grande en tamaño que el radical anterior, como se ve en la Figura 2.2. Después de algún tiempo, las cadenas dejan de crecer y terminan por combinación o desproporcionación. La mayoría de las cadenas se terminan a través de la combinación donde dos radicales reaccionan entre sí para producir una cadena más grande. Se produce desproporcionación cuando un radical de una cadena extrae un hidrógeno de otra cadena para producir una cadena saturada y otra insaturada. (Saldivar & Ray, 1997), (Vale M & McKenna F, 2005), (Li, Wang, Weng, Li, & Zhu, 2014)

 $RM \cdot +M \xrightarrow{k_p} RM - M_2 \cdot$ $RM - M_i \cdot +M \xrightarrow{k_p} RM - M_{i+1} \cdot$ **Figura 2. 3.** Propagación (PRL).

2.3 Técnicas de polimerización

Hay cuatro tipos principales de técnicas de polimerización que incluyen: masa, solución, suspensión y emulsión. La polimerización en masa es la más simple de todas las técnicas de polimerización, ya que requiere la menor cantidad de ingredientes y se utiliza principalmente para la polimerización de monómeros líquidos tales como estireno y metacrilato de metilo. En dicha polimerización se agregan monómeros líquidos e iniciador a un reactor donde se polimeriza con agitación constante y a temperatura elevada. La polimerización en masa no sólo es simple, sino que también permite la producción de un polímero puro. La polimerización en masa no se usa comúnmente para las polimerizaciones de radicales libres ya que son altamente exotérmicas, y pueden conducir a la auto-aceleración debido a la alta viscosidad, dando lugar a productos con amplias distribuciones de peso molecular en el mejor de los casos, o bien carbonizados, o arruinados, o una reacción explosiva en el peor de los casos. Las desventajas de esta técnica se evitan con la polimerización en solución. (Saldivar & Ray, 1997), (Vale M & McKenna F, 2005)

En la polimerización en solución, los monómeros y el iniciador se disuelven en un disolvente donde se forma el polímero. Al igual que la polimerización en masa, esta polimerización es llevada a cabo bajo agitación constante y temperaturas elevadas. Una vez que la polimerización es completada, el polímero se usa a menudo como una solución o puede ser aislado por evaporación del disolvente. La adición de un solvente en esta técnica evita un aumento significativo de la viscosidad porque el disolvente facilita la agitación. (Saldivar & Ray, 1997), (Vale M & McKenna F, 2005)

Para superar el alto costo de los solventes, la polimerización en suspensión es a menudo utilizada cuando los monómeros lipófilos y el iniciador se suspenden en agua. Desde el inicio

el polímero, que es soluble en el monómero, se polimeriza en gotitas de monómero que se mantienen por agitación continua. Cada gota es análoga a una polimerización en masa, el reactor y el polímero perlado que se forma es insoluble en agua. Los estabilizadores pueden también ser agregados para prevenir la coalescencia de las gotitas antes de la polimerización. El aumento de viscosidad es despreciable y la temperatura es más fácil de controlar, pero a diferencia de la polimerización en solución, el aislamiento del producto es bastante simple ya que el polímero es insoluble en agua. A pesar de estas ventajas, la polimerización en suspensión solo se puede utilizar con monómeros insolubles en agua, no permite el control del tamaño de partícula, y la pureza del polímero es baja debido a la adición del estabilizador. Además, los elastómeros no pueden sintetizarse utilizando este método, ya que las partículas de elastómero pegajoso tienden a aglomerarse. Como resultado, comercialmente los plásticos y los elastómeros se producen en gran parte a través de otra técnica llamada polimerización en emulsión que evita estas limitaciones. (Saldivar & Ray, 1997), (Vale M & McKenna F, 2005)

A diferencia de la polimerización en suspensión, la polimerización en emulsión utiliza agua y un iniciador soluble en agua. Así, esta polimerización se diferencia porque se inicia en agua y no en las gotitas de monómero. Para que esto ocurra, la polimerización en emulsión requiere la adición de tensoactivo para estabilizar las gotas de monómero y las cadenas poliméricas de propagación. Para esta polimerización el mecanismo se discute con gran detalle en la Sección 1.3.2. Este método permite una amplia selección de especies de monómeros y mejor control sobre el tamaño de partícula para lograr productos poliméricos más elaborados. Sin embargo, la inclusión del tensoactivo en el recipiente de reacción reduce en gran medida la pureza del producto, al igual que en la polimerización en suspensión. (Saldivar & Ray, 1997), (Vale M & McKenna F, 2005)

2.3.1 Polimerización en emulsión

El primer polímero en emulsión, un caucho sintético compuesto de 1,3-butadieno y estireno, fue sintetizado durante la Segunda Guerra Mundial cuando las fuerzas japonesas restringieron el acceso de Estados Unidos a las fuentes de caucho natural del sudeste asiático. Desde entonces, el uso de la polimerización en emulsión se ha expandido mucho y ahora es el proceso primario para la polimerización comercial de diversos monómeros, incluyendo acetato de vinilo, cloropreno, metacrilatos y acrilatos. El producto de la polimerización en emulsión en emulsión en agua llamado látex. En general, los látex contienen 20-70 % en peso de sólidos y el intervalo de diámetro de partículas entre 50-300 nm. Cada partícula está compuesta típicamente por 1-10000 moléculas de polímero y cada molécula está compuesta por cientos o miles de unidades monoméricas. El látex a menudo se utiliza sin separación adicional y se puede aplicar en la producción de una amplia gama de productos que incluyen gomas, plásticos, pinturas, adhesivos, pulimentos, recubrimientos de papel y selladores. (Tzitzinou, Keddie,

Geurts, Peters, & Satguru, 2000), (Antonietti & Tauer, 2003), (Amaral, Van Es, & Asua, 2004), (Ruhl & Hellmann, 2001)

2.3.1.1 Componentes de la polimerización en emulsión

Hay varios componentes requeridos en la formulación de látex sintético, tales como monómero (s), tensoactivo e iniciador, así como ingredientes post-síntesis como los biocidas agregados para cumplir un propósito específico. Además, la cantidad de ingredientes agregados a una formulación depende del tipo y la escala. Por ejemplo, una receta a escala de laboratorio contiene significativamente menos ingredientes que una receta industrial.

La polimerización en emulsión comercial es compleja pues puede tener más de 20 diferentes ingredientes. Los ingredientes afectan tanto a la tasa a la que las partículas son sintetizadas así como a la composición y características del producto final. (Herrera, 2004), (Gilbert R., 1997), (Asúa, 2003)

2.3.1.2 Medio continuo

El medio continuo en una polimerización en emulsión es el agua debido a su excelente capacidad para conducir el calor, lo que permite velocidades de polimerización rápidas, mientras se previene la autoaceleración (por efectos térmicos, no confundir con efecto gel) manteniendo moderada la viscosidad de la reacción. La dureza del agua puede variar dependiendo de la fuente y puede influir en el tamaño de las partículas, la nucleación y la estabilidad de las partículas. Por lo tanto, el agua desionizada es la más utilizada. Además, el contenido de oxígeno del agua utilizada debe estar debajo de ciertos límites porque el oxígeno es un eliminador de radicales libres que puede desactivar los radicales primarios, a menudo retrasando el inicio de la polimerización. Para evitar esta situación, el agua a menudo se desoxigena mediante la purga con nitrógeno gaseoso antes de la polimerización. (Basset & Hamielec, 1981)

2.3.1.3 Tensoactivos

Los tensoactivos son compuestos que alteran la tensión superficial de un líquido. Son vitales en la polimerización por emulsión por varias razones: (1) estabilizan las gotas de monómero; (2) generan micelas que pueden servir como sitios de nucleación, (3) solubilizan monómeros y polímeros en el látex y (4) estabilizan las partículas en crecimiento al prevenir la agregación, lo que resulta en un producto estable. Los tensoactivos se incluyen típicamente en 1-6% en peso de monómero, con una menor concentración para tensoactivos aniónicos y concentraciones más altas para tensoactivos no iónicos. (Greksáková & Oremusová, 2003), (Goodwin, 2004). Los tensoactivos son anfifílicos y tienden a alinearse en las interfaces debido a la presencia de segmentos hidrófobos e hidrófilos. En bajas concentraciones, las moléculas de tensoactivo se disuelven según su solubilidad. Sin embargo, a cierta concentración (concentración micelar crítica o CMC), la solución se satura y las moléculas de

tensoactivo (50-150) comienzan a agregarse para formar micelas (alrededor de 2-10 nm de diámetro) con los extremos polares apuntando hacia afuera y las cadenas no polares apuntando hacia el interior para formar una parte hidrófoba. Las micelas se repelen entre sí en el agua debido a la presencia de cabezas polares que tienen cargas similares y por lo tanto se repelen en la solución. El número y tamaño de las micelas depende tanto de la cantidad como de la identidad del tensoactivo; por ejemplo, cantidades más grandes de tensoactivo producen micelas de tamaño más pequeño. La mayoría de las micelas son de forma esférica, pero según el tensoactivo y la concentración, las micelas también pueden ser similares a una barra. (Herrera, Olayo, & Carro, 2004), (Asúa, Sudol, & El-Aasser, 1989)

2.3.1.4 Clasificación de tensoactivos

Dependiendo de la naturaleza de su segmento hidrófilo, los tensoactivos se clasifican en una de cuatro categorías: aniónico, catiónico, zwitteriónico o no iónico. Los tensoactivos aniónicos y no iónicos se usan más en la polimerización en emulsión, debido a su mayor compatibilidad con las partículas de látex cargadas negativamente. (Odian G., 2004)

Los tensoactivos aniónicos se ionizan para producir una carga negativa en la cabeza polar de la molécula. El dodecil sulfato de sodio (SDS), es uno de los tensoactivos aniónicos más utilizados en polimerización en emulsión. En el agua, el SDS se ioniza como se ve en la Figura 2.4.



Figura 2. 4. Estructura SDS.

Los tensoactivos catiónicos se ionizan en solución para producir una carga positiva en la cabeza polar de la molécula. Estos tensoactivos son raramente usados en polimerización en emulsión por su incompatibilidad con tensoactivos aniónicos y partículas de látex. Los ejemplos incluyen las sales de aminas de cadena larga, poliaminas y sales de amonio cuaternario.

Los tensoactivos anfóteros o zwitteriónicos también se ionizan para producir una carga; a pH alto se produce una carga negativa (propiedades aniónicas) y a pH bajo se produce carga positiva (propiedades catiónicas). Los ejemplos incluyen carboxilatos de imidazolina y óxidos de amina.

A diferencia de los otros tres, los tensoactivos no iónicos no se disocian en solución para dar una carga. En su lugar, la parte hidrófila es un componente no iónico tal como un poliol, derivado de azúcar, o cadena de óxido de etileno. Los ejemplos incluyen alquilfenoles polioxietilenados, alcoholes de cadena lineal polioxietilenados y ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga. (Odian G., 2004)

2.3.1.4.1 Selección de tensoactivo

El balance hidrofílico-lipofílico (HLB), a menudo se utiliza al seleccionar un tensoactivo. Este sistema analiza el equilibrio entre componentes polar y no polar en el tensoactivo para predecir propiedades como la emulsificación, detergencia, espumación y solubilización. Por ejemplo, los tensoactivos con un bajo valor de HLB (<6 o 7) son buenos emulsionantes de agua en aceite, mientras que los tensoactivos con alto valor de HLB (> 8) son buenos emulsionantes de aceite en agua. Para la polimerización en emulsión, que es un sistema de aceite en agua, el valor HLB tiene que ser mayor que 8. Si bien este sistema es útil para seleccionar el tensoactivo preliminarmente, aún se requieren pruebas para seleccionar el tensoactivo más apropiado. (Odian G. , 2004) Como ejemplo de estas pruebas se tienen las pruebas de estabilidad del látex preparado con un tensoactivo dado, tal como la prueba "Waring blender" en la que se somete el látex a altos esfuerzos cortantes en un equipo mezclador y se mide la formación de coágulo.

2.3.1.5 Monómeros

Los monómeros constituyen la fase oleosa en la polimerización en emulsión y son los bloques de construcción de las partículas de látex. En general, los monómeros tienen una solubilidad limitada en agua y, por lo tanto, sobre el 95% se encuentra en gotitas de monómero (1-100 micras de diámetro) que son estabilizadas por moléculas de tensoactivo absorbido. También, los monómeros se pueden encontrar en la parte hidrófoba de las micelas o en fase acuosa. Si la solubilidad de los monómeros es demasiado alta, las partículas pueden no formarse y, en cambio, los monómeros pueden polimerizar en solución. Además, la solubilidad del monómero también determinará la cinética de copolimerización: los monómeros con mayor solubilidad se encuentran principalmente en la fase continua y no se incorporarán en las partículas de látex tanto como un monómero menos soluble en agua. (Li , Wang, Weng, Li , & Zhu, 2014), (Vale H, 2007), (McKenna & Cunningham, 2013), (Herrera, Olayo, & Carro, 2004)

2.3.1.5.1 Selección de monómeros

La selección de monómeros implica varias consideraciones. Son seleccionados para satisfacer un propósito y dictarán las propiedades físicas, químicas y térmicas básicas del látex. La temperatura de transición vítrea (T_g) influye enormemente en la selección de monómeros. La T_g del polímero se observa el comportamiento térmico de un polímero. Es la temperatura a la que un polímero cambia su estado vítreo o rígido a un estado más flexible o viscoso. Para producir películas continuas, la T_g objetivo de la partícula del polímero debe estar muy por debajo de la temperatura ambiente. Esto permite suficiente movilidad del polímero para la interdifusión de cadenas de partículas durante la formación de la película.

Además, el grado de rigidez y resistencia de una película varía con la concentración de monómero utilizado (Li , Wang, Weng, Li , & Zhu, 2014), (Vale H, 2007), (McKenna & Cunningham, 2013), (Herrera, Olayo, & Carro, 2004)

2.3.1.6 Iniciador

Los iniciadores utilizados en la polimerización en emulsión deben ser solubles en agua y la generación de radicales libres puede producirse mediante su descomposición térmica, reacciones redox o radiación gamma. El método elegido para generar radicales libres depende del tipo de látex que se sintetiza y, por lo tanto, de la temperatura de reacción. Por ejemplo, cuando se desea obtener látex de alto peso molecular, que debe sintetizarse a temperaturas más bajas para evitar la auto aceleración, los radicales se generan a través de reacciones redox. A diferencia de los iniciadores redox que no están limitados por la temperatura; los iniciadores térmicos no producen una cantidad significativa de radicales libres por debajo de 50 °C. (Odian G., 2004)

La mayoría de las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo en un rango de temperatura entre 75-90 °C para maximizar la tasa de polimerización y por lo tanto los iniciadores térmicos son más utilizados. Los iniciadores térmicos incluyen sales de peroxidisulfato, tales como persulfato de amonio y persulfato de potasio, que se descomponen homolíticamente para producir aniones y radicales sulfato.

2.4 Teoría clásica de la polimerización en emulsión

Los aspectos cualitativos de la teoría de la polimerización en emulsión fueron establecidos por Harkins (Odian G., 2004). Cuando se adiciona un monómero insoluble en agua a un sistema micelar, se forman tres fases monoméricas: la mayor parte del monómero aparece formando gotas de tamaño micrométrico dispersas en la fase acuosa, estabilizadas con agente tensoactivo. Una pequeña cantidad de monómero queda solubilizada en las micelas de agente tensoactivo, las cuales aumentan de tamaño por esta causa. Otra cantidad de monómero mucho menor queda disuelta en la fase acuosa por lo que en la mayoría de los casos puede considerarse despreciable. La formación de este sistema se favorece si se aplica agitación, en caso contrario, las gotitas de monómero tienden a coalescer y eventualmente ocurre separación de fases. Cuando al sistema descrito anteriormente se le agrega un iniciador soluble en el medio acuoso, su descomposición da lugar a la formación de radicales libres que se forman en la fase acuosa y reaccionan con moléculas de monómero que alcanzan a disolverse en el agua. Los radicales crecen en la fase acuosa y al tener una longitud oligomérica se vuelven insolubles en el agua y entran en las micelas hinchadas de monómero donde continúa el crecimiento de la cadena. Así, las micelas se convierten en partículas (nucleación) en las que continúa la polimerización.

Una vez que se ha iniciado la reacción de polimerización en las micelas, la propagación de las cadenas se realiza rápidamente, debido a que la concentración de monómero en dichas micelas es elevada. Al mismo tiempo existe un fenómeno de difusión de monómero desde

las gotas hacia las micelas, el cual repone el monómero que ha polimerizado. Con ello, las micelas se transforman en partículas de polímero hinchadas con monómero y estabilizadas con el tensoactivo. A medida que la polimerización transcurre, estas partículas de polímero aumentan de tamaño y absorben moléculas de tensoactivo. Esta absorción de tensoactivo y la creación continua de nuevas partículas ocasiona una disminución paulatina de la concentración del tensoactivo presente en las micelas, que hace que en un momento dado las micelas desaparezcan del medio acuoso. En estas condiciones, ya no es apreciable la formación de partículas nuevas de polímero y su número por unidad de volumen se mantiene constante durante el resto de la polimerización. La adsorción de todo el tensoactivo presente en las micelas se refleja en un incremento brusco de la tensión superficial del medio (Figura 2.5). Una vez que se ha agotado el tensoactivo presente en las micelas, la polimerización continúa en las partículas de polímero-monómero, las cuales reciben más monómero procedente de las gotitas. A su vez, el tamaño de estas gotas disminuye a medida que avanza la polimerización, hasta que desaparecen totalmente a una conversión determinada. Cuando esto ha sucedido, la reacción de polimerización se produce en las partículas de polímeromonómero a expensas del monómero retenido en ellas, hasta que se agota también y la reacción termina.



Figura 2. 5. Evolución de algunos parámetros característicos durante una polimerización en emulsión señalando los intervalos (I, II, III) de la misma.

Considerando el mecanismo de polimerización descrito anteriormente, es posible diferenciar tres intervalos bien definidos en una polimerización en emulsión (Figura 2.5). (Odian, 2004).

2.4.1 Mecanismo de polimerización en emulsión

Los mecanismos detallados por los cuales se sintetizan los polímeros en emulsión varían de un sistema a otro. En la polimerización en emulsión (PE) el rol preciso de los ingredientes claves (monómeros, tensoactivo e iniciador) es dictado por su solubilidad en el medio acuoso. Los monómeros son ligeramente solubles en agua y por lo tanto se agregan para formar gotitas de monómero (estabilizadas por agitación y tensoactivo) que varían entre 1 y 100 micras de diámetro. Los tensoactivos son de naturaleza anfifílica y se pueden encontrar como moléculas que flotan libremente y más allá de su CMC se encuentran como micelas que están vacías o hinchadas con monómero. El iniciador se encuentra principalmente en la fase acuosa donde se producen los radicales. Después de la descomposición del iniciador, la polimerización en emulsión se puede dividir en tres intervalos (ver Figura 2.5): intervalo I (nucleación), intervalo II (crecimiento), e intervalo III (agotamiento). (Herrera, Olayo, & Carro, 2004), (Carro & Herrera, 2006), (Odian G., 2004)

2.4.1.1 Nucleación (Intervalo I)

El mecanismo exacto de la nucleación ha sido ampliamente debatido en la literatura con poco consenso debido al hecho de que diferentes tipos de especies pueden estar presentes en un sistema, como se observa en la Figura 2.6. Esto incluye tensoactivo disuelto, micelas, partículas hinchadas con monómeros, partículas hinchadas con polímero y oligómeros formados durante el inicio en la fase acuosa. (Odian G., 2004)

La nucleación se produce exclusivamente en micelas y partículas de polímero. Como se ve en la Figura 2.6, la nucleación micelar comienza con la entrada en una micela llena de monómero de un radical oligomérico derivado del radical de iniciador después de haber añadido algunas unidades monoméricas en la fase acuosa. Dentro de la micela reacciona con una molécula de monómero para formar un radical monómero o una partícula de látex de crecimiento activo.

La nucleación micelar es el proceso de nucleación predominante cuando la concentración del tensoactivo está muy por encima de la CMC.



Figura 2. 6. Mecanismo de nucleación micelar.

La segunda teoría de la nucleación, la nucleación homogénea. En este mecanismo, como se ve en la Figura 2.7, el radical oligomérico derivado del iniciador no entra en una micela, sino que continúa la polimerización agregando algunas unidades de monómero. Este proceso continúa hasta que la cadena alcanza una longitud crítica donde el oligómero ya no es soluble en agua. En este punto, la cadena es termodinámicamente inestable y colapsa sobre sí misma o sobre oligómeros muertos que se encuentran en la fase acuosa para formar partículas de látex. Simultáneamente, las moléculas de tensoactivo se adsorben en su superficie para impartir estabilidad al disminuir la energía interfacial. Si el tensoactivo está ausente, las cadenas colapsadas forman un coágulo. (Odian G. , 2004)



Figura 2.7. Mecanismo de nucleación homogénea.

La nucleación de partículas no ocurre en las gotas de monómero debido a su superficie relativamente pequeña en comparación con las micelas (Figura 2.8). En general, esta etapa es corta y da como resultado partículas de semillas estables que tienen aproximadamente 25 nm de diámetro. Estas semillas se expanden en la siguiente etapa. (Odian G., 2004) (Herrera, Olayo, & Carro, 2004) (Polymer process modeling with Aspen Plus 10)



Intervalo I

Figura 2.8. Representación simplificada del primer intervalo.

Este periodo es el más corto y dura desde que comienza la polimerización hasta que se agota el emulsificante micelar. En sistemas típicos la conversión (X) alcanzada puede ser de hasta 15%, aunque puede ser más elevada. El número de partículas (N) aumenta de forma continua, así como la tasa de polimerización, hasta el final del periodo.

2.4.1.2 Crecimiento (Intervalo II)

Durante el intervalo II el monómero de las gotitas se difunde al interior de las micelas para formar partículas hinchadas con monómero, como se muestra en la Figura 2.9. Algunos monómeros, tales como metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo, tienen solubilidad limitada en agua y, por lo tanto, las gotas de monómero, las micelas ricas en monómero y la fase acuosa están en equilibrio para mantener la concentración constante de monómero disuelto en la fase acuosa. Si la concentración de monómero) a la fase acuosa por difusión. Los monómeros también pueden reaccionar en la fase acuosa para formar oligómeros que se vuelven insolubles en su longitud crítica y luego se mueven hacia la superficie de las partículas en lugar de formar nuevas partículas ya que no quedan suficientes restos de tensoactivo para acomodar una nueva interfaz estable. Las partículas continúan creciendo alimentándose del monómero por difusión desde las gotas a través de la fase acuosa. La etapa II termina cuando se han consumido todas las gotitas de monómero. (Odian G., 2004)



Intervalo II

Figura 2.9. Representación simplificada del segundo intervalo.

En esta etapa el número de partículas y la tasa de polimerización (R_p) permanecen constantes y comprende desde la terminación del intervalo I hasta que desaparecen todas las gotitas de monómero. La conversión que se alcanza al finalizar este periodo depende fundamentalmente de la solubilidad del polímero en el monómero siendo más baja cuanto más soluble sea el polímero. En polimerizaciones de estireno este segundo intervalo suele acabar a conversiones próximas al 40% (Yamak, 2013), mientras que con el cloruro de vinilo se alcanzan valores del 70-80%. (McKenna & Cunningham, 2013)

2.4.1.3 Agotamiento (Intervalo III)

El crecimiento de partículas termina durante el intervalo II cuando las gotas de monómero son totalmente consumidas y ya no hay un reservorio para restablecer el equilibrio del sistema. Durante el intervalo III como se muestra en la Figura 2.10, solo existen partículas de polímero. Durante esta etapa, la concentración de monómero en las partículas de polímero continúa disminuyendo a medida que aumenta la conversión. Un coloide de polímero incluirá una serie de cadenas de polímeros dentro de la partícula que pueden ser dispuestas en forma cristalina, estado amorfo, gomoso o vítreo. El monómero también se retiene en la partícula y es el solvente de las partículas. El tamaño de partícula es constante en esta etapa. (Odian G., 2004)

El efecto de Tromsdorff o la auto-aceleración se observa a veces durante este escenario. Esto ocurre cuando la viscosidad del sistema aumenta considerablemente a medida que aumenta la conversión. Dado que los radicales de cadena de polímero no pueden moverse fácilmente en un medio viscoso, no se pueden encontrar el uno al otro para sufrir una terminación y esto puede resultar en la generación de calor y un gran aumento de la temperatura. (Asúa, 2003)



Intervalo III

Figura 2.10. Representación simplificada del tercer intervalo.

Este intervalo (III) comienza cuando desaparecen las gotitas de monómero del medio de reacción (condiciones ávidas) y dura hasta que acaba la polimerización. Durante este periodo N (número de partículas) permanece constante; el tamaño de estas partículas disminuye ligeramente debido a la contracción de volumen que origina la polimerización; la viscosidad en las entidades polimerizantes aumenta y, en consecuencia, la constante de tasa de la reacción de terminación disminuye, debido al efecto gel que aparece. La conversión que se alcanza en esta etapa normalmente es muy cercana al 100%.

El número de evidencias experimentales que difieren de la concepción clásica de los intervalos que se describieron ha ido en aumento (Figura 2.5). Se ha reportado que tanto R_p como N se incrementan durante el intervalo II. (Chatterjee, Banerjee, & Konar, 1976). Actualmente es aceptado este comportamiento de la R_p en polimerizaciones en emulsión efectuadas arriba de la CMC del tensoactivo, pero la confiabilidad de los resultados experimentales donde se observa el incremento de N ha sido cuestionada. (Herrera & Olayo, 2000), (Herrera & Olayo, 2000), (Carro & Herrera, 2006)

Debido a que la evolución de la R_p y N no son confiables como criterios únicos para delimitar los intervalos de la polimerización, se puede utilizar como información complementaria la evolución de la tensión superficial del látex y la cobertura de las partículas (Herrera, Olayo, & Carro, 2004). Durante el intervalo I las partículas recién formadas están totalmente cubiertas de tensoactivo (cobertura $\Theta = 1$) y la tensión interfacial (Y) entre partículas – agua permanece constante. Cuando cesa el intervalo I y las micelas desaparecen, las partículas continúan creciendo lo que ocasiona que durante el intervalo II la cobertura de tensoactivo disminuya ($\Theta < 1$) y la tensión interfacial (Y) se incremente porque ya no hay micelas que provean del tensoactivo necesario para cubrir la nueva área que se está generando (Figura 2.10). Debido a la disminución de Θ , existe la posibilidad de que si la densidad de carga en la superficie de las partículas (σ) no es la suficiente, las partículas experimentarían coagulación limitada hasta alcanzar una σ mayor. Por otra parte, cuando la concentración de tensoactivo se encuentra por debajo de la CMC o este componente no está presente, también existe la formación de partículas. Se ha aceptado de manera general que el mecanismo por el cual se forman dichas partículas bajo estas condiciones es por nucleación homogénea coagulativa. En este sistema de polimerización el final del intervalo I no está tan claro como en las polimerizaciones arriba de CMC en las que la desaparición de micelas marca el término de este intervalo. Para fines de este proyecto se puede decir que el fin del intervalo I sería el momento en que el número de partículas y el diámetro son tales que la captura de radicales es favorecida sobre la formación de partículas nuevas. En esta etapa N puede presentar un máximo (Odian, 2004) como consecuencia de coagulación limitada. Ésta última puede extenderse durante el intervalo II (N disminuye) y durante el intervalo III inclusive. La tasa de polimerización en los sistemas que se encuentran por debajo de CMC es muy lenta comparada con las polimerizaciones realizadas por encima de La CMC.

2.5 Procesos de polimerización en emulsión

El proceso y las condiciones de una polimerización en emulsión afectan significativamente las propiedades del producto resultante. En el proceso más simple, polimerización por lotes, todos los reactivos se agregan al reactor al inicio de la reacción, mientras que, en el proceso más versátil, polimerización semicontinua (o semi-lote), se introduce solo una porción de los reactivos al comienzo de polimerización y el resto se agrega al reactor en cantidades determinadas en tiempos específicos. El tercer proceso, la polimerización continua, se describe por la alimentación continua de monómero y la eliminación del producto. (Vale H, 2007)

La polimerización por lotes es el proceso más simple de todas las polimerizaciones en emulsión. Todos los ingredientes, a excepción del iniciador, se cargan en el reactor al inicio de la reacción. El sistema a baja agitación constante se equilibra a una temperatura específica y luego el iniciador se agrega para comenzar la reacción de polimerización. Debido a la simplicidad del proceso, sólo la temperatura, el tipo de iniciador, la velocidad de agitación, y el diseño del reactor se pueden cambiar para solucionar cualquier problema.

Las tres etapas descritas anteriormente están presentes en una polimerización discontinua. La nucleación de partículas ocurre a través de la nucleación micelar u homogénea. Luego, las partículas crecen extrayendo los monómeros de las gotitas a través de la fase acuosa hasta que se consumen todas las gotitas. (Li , Wang, Weng, Li , & Zhu, 2014), (Vale H, 2007), (McKenna & Cunningham, 2013), (Herrera, Olayo, & Carro, 2004)

La polimerización por lotes se utiliza principalmente en un entorno de laboratorio para estudiar mecanismos de reacción o cinética de la polimerización en emulsión. Este proceso no es utilizado en la producción de látex comerciales, ya que tiene la desventaja de control limitado sobre tamaño de partícula y morfología. Además, el efecto Tromsdorff es
extremadamente frecuente en este proceso, lo que puede causar interrupciones costosas en un entorno comercial.

2.5.1 Semi-lote

El proceso de polimerización en emulsión de semi-lote es el más utilizado debido a su versatilidad y ventajas sobre un proceso por lotes. A diferencia de la polimerización por lotes, semi-lote es altamente reproducible, ofrece flexibilidad operacional, y control sobre el tamaño y morfología de las partículas producidas. El semi-lote es caracterizado por la adición controlada de monómero, tensoactivo, iniciador o agua a un reactor durante toda la reacción. El monómero se puede introducir como una pre emulsión (monómero en agua estabilizada por tensoactivo) o como alimentación monomérica (solo monómero). Además, el monómero se puede agregar todo ("inundada") o alimentar en forma controlada ("hambrienta", se consume tan pronto se alimenta) en el sistema. En condiciones de inundación de monómeros, el crecimiento de partículas se produce a través de la Etapa II como se describe anteriormente. La velocidad de adición de monómero es mayor que el consumo de monómero y, por lo tanto, el monómero se acumula a medida que las gotitas de monómero y las partículas se saturan con monómero. En condiciones de falta de monómero, la tasa de adición de monómero es significativamente menor que la tasa de consumo y, por lo tanto, la Etapa II está ausente. En condiciones hambrientas el proceso por semi-lote conduce a la producción de partículas de tamaños pequeños y puede llevarse a altos niveles de sólidos. (Vale M & McKenna F, 2005)

2.5.2 Polimerización en emulsión de semillas in situ

La polimerización en emulsión sembrada permite un mejor control del tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula. En este tipo de polimerización, típicamente 5-10% del monómero total se agrega al comienzo de la reacción para producir partículas de semilla. El monómero restante se agrega directamente o como una pre emulsión a lo largo del tiempo para permitir que las partículas de la semilla crezcan a un tamaño de partícula deseado. La adición directa del tensoactivo dará como resultado un mayor número de partículas de semilla, ya que todo el tensoactivo se agrega en la etapa inicial de siembra. Por otra parte, la adición de pre emulsión en la etapa de semilla resulta en menor concentración de tensoactivo, por lo tanto, da como resultado un número menor de partículas de semilla. (Vale H, 2007).

2.6 Estabilidad de partículas

Uno de los objetivos más importantes de la polimerización en emulsión es la producción de partículas de látex coloidalmente estables que pueden permanecer dispersas por largos periodos de tiempo. Las partículas que son coloidalmente inestables forman agregados. Eso puede llevar a la coagulación, que es un defecto costoso de los polímeros en emulsión. La teoría Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek (DLVO) analiza el equilibrio entre dos

fuerzas principales (repulsión electrostática y atracción de van-der Waals) para explicar la estabilidad coloidal de partículas y la formación de coágulos en algunos sistemas.

Considere dos partículas de látex. Como se ve en la Figura 2.11, la línea discontinua representa la energía resultante cuando tanto las fuerzas de van-der Waals como las fuerzas repulsivas entre las partículas se promedian. Si la distancia entre las dos partículas disminuye, pueden entrar en un estado floculado, que está representado por el mínimo derivado de la gráfica. Si la distancia entre estas dos partículas disminuye aún más con energía suficiente para superar la barrera energética, pueden ingresar al estado agregado, que es el mínimo de energía representado en la gráfica. Es importante mencionar que las partículas tanto floculadas como agregadas conservan su identidad de partículas, ya que no se tocan y solo están cerca uno del otro. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, las cadenas pueden entrecruzarse entre partículas. Como resultado, las partículas pierden su identidad y forman una masa única de polímero coagulado; a diferencia de la agregación y la floculación, la coagulación es un proceso irreversible. (Lin, 1996)



Figura 2.11. Teoría DLVO.

La coagulación resulta en una dispersión inestable cuando la temperatura del sistema está muy por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero. A una temperatura superior a la T_g, las partículas son suaves y flexibles y se difunden fácilmente. Un sistema con una T_g grande, por otro lado, no se coagulará porque no hay suficiente flexibilidad para que las cadenas se difundan y, por lo tanto, las partículas agregadas conservarán su identidad de partículas. (Vanderhoff, 1981), (Lin, 1996)

Los polímeros en emulsión se preparan como coloides, que son termodinámicamente inestable por naturaleza y por lo tanto necesitan estabilizarse cinéticamente para evitar la formación de coágulo. La estabilidad varía según la receta y las condiciones de reacción utilizadas, incluyendo la velocidad de agitación, la temperatura de reacción, la relación aguamonómero, la solubilidad del monómero en el agua, tipo y concentración del tensoactivo, tipo y concentración del iniciador, y concentración total de electrolitos. Una de las formas más simples de estabilizar partículas es mediante la incorporación de un monómero funcional como ácido metacrílico o acrílico. Al estar los grupos funcionales de ácidos carboxílicos en la superficie de las partículas de látex se les permite cargarse con un aumento en el pH. Las superficies cargadas se repelen entre sí y evitan la aglomeración de partículas de látex. La estabilidad suministrada por el monómero funcional es altamente sensible a la doble capa eléctrica que rodea las partículas de látex y, por lo tanto, a la fuerza iónica del medio acuoso. Como se ve en la Figura 2.12, una doble capa eléctrica más grande (baja fuerza iónica) produce partículas más estables porque las partículas experimentan más carga negativa en su superficie. Aquí, el término de repulsión electrostática domina y la energía de interacción general es positiva o repulsiva. Tener una alta concentración de sales esencialmente protege o comprime las cargas negativas responsables de la repulsión y floculación y agregación de partículas. Aquí, la repulsión electrostática disminuye y domina el término atractivo de van-der Waals. Como resultado, la energía de interacción general es negativa o atractiva. (Vanderhoff, 1981), (Lin, 1996)



Figura 2.12. Estabilidad de partículas derivada de las cargas superficiales.

Las partículas también pueden estabilizarse mediante repulsiones electrostáticas y estéricas. Un ejemplo de repulsión electrostática es la estabilidad proporcionada por un tensoactivo aniónico, que disminuye la energía interfacial del sistema al introducir cargas negativas a las partículas. La repulsión estérica se logra típicamente a través de polímeros como el alcohol polivinílico. Las partículas con entidades injertadas no pueden aproximarse porque la energía potencial entre las partículas aumentaría significativamente. Los polímeros injertados difieren de los tensoactivos en que no tienen una cabeza cargada y en cambio, repelen por su tamaño y el impedimento estérico.

2.7 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (IL) son sales orgánicas con un punto de fusión inferior a 100 ° C, las cuales han atraído mucho interés en muchos campos de la química y la industria debido a su estabilidad química, estabilidad térmica, no volatilidad y alta conductividad iónica. (Dupont, de Souza, & Suarez, 2002), (Wasserscheid & Keim, 2000) Estas propiedades de los IL los califican como alternativas a los solventes orgánicos tradicionales, y los IL ya han encontrado uso en síntesis orgánica / inorgánica, (Dyson, 2002) catálisis, (Zhao, Wu, Kou, & Min, 2002), (Sheldon, 2001) electro síntesis, (Fuller, Carkin, & Osteryoung, 1997), (Endres, Bukowski, Hempel, & Natt, 2003) y síntesis de polímeros. (Ding, Radosz, & Shen, 2005), (Zhang, Hong, & Mays, 2002). Una de las novedades recientes de la síntesis de los líquidos iónicos son sus nano estructuras (Antonietti, Kuang, Smarsly, & Zhou, 2004). Los IL han tenido relevancia como tensoactivos en soluciones micelares, composiciones de emulsión y estabilizadores de las microemulsiones. (Anderson, Pino, Hagberg, & Sheares, 2003), (Fletcher & Pandey, 2004) Los IL son extremadamente versátiles; sus propiedades se pueden ajustar fácilmente variando las especies de cationes y aniones. Como solventes, generalmente demuestran una presión de vapor insignificante, alta estabilidad térmica y un amplio intervalo de solubilidad para varios compuestos. (Greaves & Drummond, 2008), (Rogers & Seddon, 2003)

Otra característica interesante lograda por los IL basados en imidazolio está relacionada con la naturaleza anfifílica de los cationes n-alquilimidazolio. Estas especies tienen comportamientos interfaciales y de agregación en soluciones acuosas, lo que lleva a la formación de micelas (Weyershausen & Lehmann, 2005), (Jiménez & Bermúdez, 2009). Los cambios en la longitud de la cadena alquílica o en el tipo y tamaño del anión usado pueden afectar la estructura y la dinámica de los agregados micelares formados, lo que lleva a cambios en la CMC. (Jiménez & Bermúdez, 2009), (Cammarata, Kazarian, Salter, & Welton, 2001)

Por lo tanto, estos IL tienen un comportamiento similar a los tensoactivos en soluciones acuosas, lo que los hace muy interesantes para fines de polimerización heterogénea. En la polimerización en suspensión, los IL pueden actuar como agentes estabilizadores, induciendo cargas electrostáticas en la superficie de las gotitas de monómero y partículas de polímero para evitar la coalescencia. Guerrero Sánchez et al. estudiaron la polimerización en

suspensión de estireno utilizando IL como estabilizadores y obtuvo perlas de polímero con características específicas, dependiendo del tipo y la concentración de IL utilizadas.

La capacidad de los IL para cambiar las propiedades de la solución acuosa de tensoactivo depende de la extensión de las interacciones entre el catión / anión del IL y el grupo de la cabeza del tensoactivo. La mayoría de estas investigaciones se basan en la formación de agregados de IL con una variedad de tensoactivos con catión de imidazolio unido con un número par de átomos de carbono en las cadenas de alquilo (Lu, Yan, & Texter, 2009), (Mecerreyes, 2011), (Yuan & Antonietti, 2011), (Marcilla, y otros, 2010). En la literatura está bien informado que la CMC de tensoactivos iónicos en soluciones acuosas disminuye con el aumento de la fuerza iónica de la solución. (Yuan, Wunder, Warmuth, & Lu, 2012)

La presencia de sal en el agua protege la repulsión electrostática entre grupos de cabezas cargadas, lo que facilita la agregación entre los tensoactivos y, por lo tanto, reduce la CMC. Teniendo en cuenta la naturaleza hidrofílica más baja de los iones IL en comparación con los iones inorgánicos comunes, se espera que la CMC de los tensoactivos iónicos sea menor debido a una mejor unión del contraión ya que el agua produce menos resistencia a los iones IL.

En la literatura hay informes de que la CMC de los tensoactivos es mayor en IL en comparación con el agua pura, lo que se atribuye a la menor capacidad de solvatación del tensoactivo en líquidos iónicos. (Lee, Ringstrand, Stone, & Firestone, 2012)

Los IL llamados "Ammoeng" representan sales de amonio para-cíclicos que contienen cationes con unidades de oligoetilenglicol de diferente longitud de cadena. Estos IL están fácilmente disponibles a precios más razonables y, por lo tanto, representan una alternativa interesante a los IL basados en imidazolio, que son mucho más caros. (Urban & Distler, 2002) Además, los líquidos iónicos de Ammoeng han ganado interés para la comercialización debido a sus propiedades tensoactivas. Estos IL tienen una estructura anfifílica que contiene grupos hidrófobos (cadena lateral de alquilo larga) e hidrófilos (hidroxilo).

Los IL pueden ser considerados como agentes "verdes", es decir, amigables con el ambiente, ya que su presión de vapor es insignificante; sin embargo, sus datos de toxicología han sido muy limitados hasta ahora (Tauer, 2010). Aunque los IL no se evaporarán y, por lo tanto, no causarán contaminación del aire, no significa que no dañarán el medio ambiente si ingresan al sistema acuático. La mayoría de los IL son solubles en agua y pueden ingresar al ambiente acuático a través de derrames o efluentes accidentales. Se sabe que los IL más utilizados, [bmim] [PF6] y [bmim] [BF4], se descomponen en presencia de agua, y como resultado se forman ácidos fluorhídrico y fosfórico. (Hernandez & Tauer, 2012) Por lo tanto, la información de toxicidad y ecotoxicidad, que proporciona el metabolismo y la degradabilidad de los IL, también es necesaria para etiquetarlos como solventes verdes.

Los IL Ammoeng son menos tóxicos que los derivados del imidazolio y el piridinio. Por ello, el IL Ammoeng 111 es un buen candidato para utilizarse en dispositivos electroquímicos y en polímeros inyectables en medicina (Benzagouta et al., 2013)

Los tensoactivos catiónicos son insolubles en aceites de hidrocarburos. Por el contrario, los catiónicos con dos o más cadenas de alquilo largas son solubles en solventes de hidrocarburos, pero solo se dispersan en agua (a veces formando estructuras de vesículas bicapa). Generalmente son químicamente estables y pueden tolerar electrolitos.

En la Figura 2.13 se observan las estructuras de los líquidos iónicos C1EG (cocos alquil pentaetoxi metil amonio metilsulfato) y T2EG (N,N -dietoxilato de ,n-talo, etilsulfato de etilamonio), que se utilizaron para determinar la cmc de este trabajo.

Como se mencionó en la Justificación, Costa y otros, 2013, estudiaron el LI cloruro de 1-ndodecil-3-metilimidazolio como tensoactivo en la polimerización en emulsión de MMA y lo compararon con el desempeño del tensoactivo convencional DTAB; compararon también reacciones calentadas por microondas y otras con calentamiento convencional. El LI demostró buen desempeño como tensoactivo obteniéndose resultados comparables de conversión y tamaño de partícula con las polimerizaciones con DTAB. Por otra parte, las reacciones calentadas con microondas demostraron más altas velocidades de reacción que las calentadas en forma convencional para ambos tensoactivos.



m,n = 5-10

a)



Figura 2.13. Estructuras de los LI C1EG (a) y T2EG (b).

2.7.1 Líquido iónico C1EG™

Este líquido iónico no está basado en imidazolio y se encuentra disponible comercialmente a precios razonables, por lo que representa una alternativa interesante a los otros líquidos iónicos que son, generalmente, de mayor precio. Se clasifican a los líquidos iónicos basados en imidazolio como convencionales y los que no se basan en imidazolio se consideran líquidos iónicos no convencionales.

Muchas sales de amonio cuaternarias y los compuestos heterocíclicos cuaternizados tales como las sales de imidazolinio u oxazolinio son aceptados como líquidos iónicos y presentan puntos de fusión por debajo de 100 °C o incluso por debajo de la temperatura ambiente. Por tanto, estas sales pueden considerarse como líquidos iónicos no convencionales.

Los líquidos iónicos no convencionales se utilizan como plastificantes para plásticos, aditivos en el área de recubrimientos, lacas y tintas. Los líquidos iónicos se incorporaron como dispersantes secundarios en pastas de pigmentos universales o en las pinturas de base blanca en las que se van a añadir pigmentos.

Los IL llamados "Ammoeng" (entre los cuales se encuentra el C1EG™), son sales de amonio y compuestos acíclicos que contienen cationes con unidades de oligoetilenglicol de diferente longitud de cadena.

Los líquidos iónicos Ammoeng son una clase de IL que ha despertado interés para su comercialización debido a sus propiedades tensoactivas. Estos IL tienen una estructura verdaderamente anfifílica que contiene tanto grupos hidrofóbicos (cadena lateral de alquilo larga) como hidrofílicos (hidroxilo) y, en consecuencia, son una clase bastante interesante de IL para estudiar la solubilidad en disolventes orgánicos.

Los IL se han utilizado en diferentes aplicaciones, por ejemplo como disolventes en síntesis orgánica (Kohlman y col). (Kohlmann, Leuchs, Greiner, & Leitner, 2011) y en diversas síntesis de carácter biotecnológico (Kahveci, Guo, Ozcelik, & Xu, 2009), (Kohlmann, y otros, 2011), (Rodríguez, y otros, 2010) y (Shen, y otros, 2003). También se han utilizado como solventes en un proceso mejorado de extracción del ácido linoleico del aceite de soja (Manic, Najdanovic-Visak, Nunes da Ponte,, & Visak, 2011).

2.8 Determinación de la concentración micelar crítica

Los tensoactivos son compuestos con estructura molecular que consisten en una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. La parte hidrofóbica es generalmente una cadena larga hidrocarbonada, mientras que la parte hidrofílica consiste en un grupo iónico o polar. Debido a esta estructura característica, estos compuestos tienen propiedades especiales como la disminución de la tensión superficial de las soluciones y la tendencia de asociación. En soluciones diluidas, los tensoactivos iónicos se encuentran como iones individuales. A una concentración superior a un valor crítico denominado concentración crítica de micelas CMC, las moléculas de tensoactivos tienden a agregarse formando micelas. En la CMC, algunas propiedades de las soluciones de tensoactivos como la conductividad, la tensión superficial y la presión osmótica sufren cambios abruptos debido a la formación de micelas. (Hummel, Hansen Verlag, & Munchen, 1995)

Se han desarrollado varios métodos para mediciones de la CMC. Esto incluye métodos fisicoquímicos como la dispersión de la luz (Topel, Çakır, Budama, & Hoda, 2013), (Chee K, Chee H, & Wai Y, 2017), (Fuguet E., Ràfols, Rosés, & Bosch, 2005) que utilizan cambios de parámetros macroscópicos para la determinación de CMC. Los valores de CMC también pueden obtenerse fotométricamente o fluorométricamente con la ayuda de sondas ópticas adecuadas, es decir, colorantes con propiedades espectroscópicas sensibles a la polaridad o la viscosidad (Salman A & Abdullah M, 2015).

La tensiometría es una técnica común que se emplea para medir la tensión superficial e interfacial. Es decir, las moléculas de un líquido se mantienen unidas por fuerzas atractivas. La suma de todas las fuerzas de atracción sobre cualquier molécula presente en la mayor parte de un líquido promedia cero. La fuerza neta (también conocida como fuerza de cohesión) sobre una molécula en la superficie es una cantidad distinta de cero en la dirección hacia el líquido (Figura 2.14). Esta es la fuerza que debe contrarrestarse para aumentar el área de superficie; la energía consumida por este proceso se llama energía de superficie. Las fuerzas desequilibradas en la interfaz hacen que se contraiga a un valor mínimo de superficie. Por lo tanto, las gotas de agua son esféricas porque una esfera tiene el área de superficie de un líquido son iguales, mientras que lo mismo no es cierto para una superficie sólida. La tensión superficial es el trabajo requerido para aumentar el área de una superficie de forma isotérmica y reversible en una cantidad unitaria. La tensión superficial (γ) se expresa como energía superficial por unidad de área y, alternativamente, como fuerza por unidad de longitud.



Figura 2.14. Esquema de las fuerzas que actúan en una molécula de líquido en el seno del líquido y en la superficie. (L., Transmission electron microscopy, 1984)

Las unidades comunes para la tensión superficial e interfacial son dinas/cm o mN/m, y se puede medir mediante tensiometría. La tensión superficial de los polímeros se puede dividir en dos componentes, polar (Υ_p) y dispersión (Υ_d), para tener en cuenta el tipo de fuerzas de atracción en las interfaces. La composición química de la superficie determina la contribución relativa de cada componente a la tensión superficial. El componente polar se compone de varias interacciones moleculares polares que incluyen enlaces de hidrógeno, energía dipolar y energía de inducción, mientras que el componente de dispersión surge de las atracciones de dispersión de London. Las fuerzas atractivas (dispersión de van der Waals y London) son aditivas, lo que da como resultado que los componentes de tensión superficial sean aditivos: $\gamma = \gamma_p + \gamma_d$.

La CMC es la concentración de tensoactivo a la cual y por encima de la cual se forman las micelas. Se puede determinar para soluciones de surfactante midiendo la tensión superficial a diferentes concentraciones. Por debajo de la CMC, la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración de tensoactivo a medida que aumenta el número de moléculas de tensoactivo en la interfaz. Por encima de la CMC, en contraste, la tensión superficial de la solución es constante porque la concentración de tensoactivo interfacial ya no cambia. En una representación logarítmica de la tensión superficial frente a la concentración de tensoactivo, hay dos regímenes lineales debajo y por encima de la CMC (Figura 2.15). La intersección de las líneas de regresión produce el valor de la CMC.



Ƴ (mN/m)

Figura 2.15. Determinación de la CMC por tensión superficial.

En el caso de los tensoactivos iónicos, el uso de mediciones electroquímicas es mucho más conveniente, especialmente las mediciones de la conductividad eléctrica de sus soluciones con concentraciones variables. El método conductimétrico se basa en el hallazgo de un punto de ruptura en las curvas, que describe la dependencia de la concentración de la conductividad. Es bien sabide que la conductividad de cualquier solución es directamente proporcional a la concentración de sus iones. El punto donde comienza la formación de micelas, se indica en la dependencia de la concentración de la concentración de sus iones. El punto donde comienza la formación de micelas, se indica en la dependencia de la concentración de la conductividad específica (κ) como punto de ruptura, como se muestra en la Figura 2.16.



Figura 2.16. Conductividad en función de la concentración. (Greksáková & Oremusová, 2003)

2.9 Métodos para determinar el tamaño de partícula en un coloide

Existen varios métodos para medir el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula. Algunos de ellos se basan en la luz, otros en ultrasonido, campo eléctrico, gravedad o centrifugación. Solo hay tres principios básicos que son usados en la gran mayoría de los métodos. Estos son (Collins, 1997):

- 1. Microscopia, la cual incluye óptica, electrónica de barrido y transmisión.
- 2. Dispersión de luz.
- 3. Movimiento de partícula, la cual incluye todos los métodos donde las partículas están en movimiento, por ejemplo, AF4 (*asymmetric flow field-flow fractionation*).

A continuación, se describen los dos primeros métodos, los cuales son los más comunes y fueron utilizados en este trabajo para la caracterización del tamaño y la distribución de tamaños de partículas.

2.9.1 Dispersión de luz dinámica (DLS por Dynamic Light Scattering)

En contraste con la dispersión de luz estática la cual concierne al promedio de luz dispersada, DLS se basa en el tiempo y frecuencia de las fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada causada por el movimiento Browniano del dispersante. Analizando dichas fluctuaciones se puede obtener el tamaño, forma y carga de la partícula. (Morrison, Maxwell, Gilbert, & Napper, 1992)

En un experimento de DLS, un haz de luz mono-cromático es enfocado a una suspensión de partículas diluida y la intensidad de luz dispersada es medida a un ángulo fijo por un detector. La fase y la polarización de la luz dispersada depende de la posición y de la orientación de cada dispersante, esto porque las partículas en una solución están en constante movimiento Browniano, lo que resulta en un ensanchamiento del espectro debido al efecto Doppler. El parámetro clave que se determina con DLS es el coeficiente de difusión (D), o difusividad de la partícula, el cual puede ser relacionado con el diámetro (d) mediante la ecuación de Stokes – Einstein (Ec 2.1) (Collins, 1997) (Goodwin, 2004):

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \qquad \qquad \text{Ec. 2.1}$$

Donde

 η =Es la viscosidad del medio, d el diámetro de la partícula, T la temperatura absoluta y k_B la constante de Boltzmann.

El coeficiente de difusión es determinado al analizar la intensidad y la frecuencia de las fluctuaciones, las cuales pueden ser descritas por una función de correlación dependiente del tiempo, utilizando técnicas de auto-correlación digitales. (Collins, 1997)

2.9.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de emisión el cátodo que emite los electrones es captado directamente por una lente de inmersión electrostática, que acelera los electrones y produce una imagen intermedia de la distribución de la intensidad de emisión en el cátodo. Esta imagen se puede ampliar con otras lentes electrónicas y se observa en una pantalla fluorescente o con un intensificador de imágenes. El cátodo (muestra) debe ser plano y su superficie no debe ser demasiado irregular. La emisión de electrones puede ser estimulada por:

a) Calentar el cátodo (emisión termiónica), lo que significa que la observación solo es posible a temperaturas elevadas y para un número limitado de materiales; alternativamente, la temperatura de emisión de electrones no necesita elevarse más allá de 500 - 1000 °C si se evapora una capa delgada de bario en la superficie porque esto disminuye la función de trabajo;

b) Excitación de electrones secundarios por bombardeo de partículas, irradiando la superficie del cátodo con un haz de electrones de alta energía adicional o un haz de iones de incidencia rasante;

c) Irradiación del cátodo con una fuente de luz ultravioleta para excitar fotoelectrones (microscopio de emisión de fotoelectrones PhEEM). (Reimer, 1984)

Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstrom. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

2.10 Distribución de tamaño de partícula (DTP)

La distribución del tamaño de partícula es una de las características más importantes del látex, determinando sus propiedades reológicas, contenido máximo de sólidos, adherencia, tiempo de secado, etc.

Los látex de alto contenido de sólidos (HSC=*High Solids Content*) (Guyot, Chu, Schneider, Graillat, & McKenna, 2002) son un excelente ejemplo de un producto requiriendo de un control preciso de la DTP. Su formulación suele requerir una DTP muy bien definida para mantener niveles aceptables de viscosidad. Algunos procesos requieren una DTP bimodal, donde la distribución debe contener una cierta fracción de volumen de grandes y pequeñas

partículas, y donde la relación de los diámetros de cada población debe ser dentro de los límites establecidos.

La DTP es una característica importante del producto porque puede influir en las propiedades de uso final del látex. También, puede afectar la reología del látex, y también en el producto final. El comportamiento reológico de adelgazamiento bajo esfuerzo de corte se puede observar al rociar un recubrimiento o al aplicar una pintura por medio de una brocha, y debe tener la reología adecuada para fluir correctamente y cubrir la superficie sin generar escurrimientos.

Se puede diseñar un producto que tenga DTP más estrecha o más amplia. Con exactamente la misma composición de polímero, se pueden modificar diferentes propiedades mediante el control del tamaño de partícula, junto con una serie de otros factores. La forma en que se diseña un producto puede ofrecer propiedades muy diferentes.

3. Modelo Matemático

3.1 Introducción

La naturaleza heterogénea del proceso de polimerización en emulsión combinado con otros fenómenos termodinámicos, fisicoquímicos, de transferencia de calor y de masa, complican el proceso de modelado. Un marco apropiado en el que se pueden tomar en cuenta todos estos fenómenos es el balance de población, el cual es una herramienta relevante que puede describir la compleja dinámica de los sistemas de polimerización en emulsión (Kiparissides, Achilias, D., & Frantzikinakis, C, 2002). Min y Ray (Min & Ray, W., 1974) realizaron el primer estudio sobre el modelado de la distribución del tamaño de partícula y la distribución del peso molecular (DPM) sobre la base de las ecuaciones de balance poblacional para diferentes sistemas de monómeros. Este modelo fue desarrollado y generalizado por (Rawlings & Ray, W., 1988) para reactores continuos, y se realizó un estudio de sensibilidad sobre los diferentes parámetros que afectan las reacciones de polimerización. Debido a que la DTP es un factor crucial que afecta las propiedades de uso final del látex, se han publicado numerosos estudios sobre el modelado y el control de DTP para diferentes sistemas de polimerización en emulsión durante las últimas dos décadas (J, Harrison, & Crowley, 2003), (Edouard, Sheibat-Othman, & Hammouri, 2005), (Immanuel, Pinto, M., Richards, J., & Congalidis, 2008), (Abedini & Shahrokhi, 2008), (Vale & McKenna, 2009), (Mariz, F, Leiza, & de La Cal, 2011), (McKenna, Vale, Pohn, & Sheibat-Othman, 2017), (Gaur & Sood, 2019)

El modelo cero-uno y el modelo pseudo-masa son dos enfoques que se han utilizado ampliamente para describir la cinética de los sistemas de polimerización en emulsión. En el sistema cero-uno, la entrada de un radical en una partícula que ya tiene un radical en crecimiento da lugar a la terminación instantánea (Gilbert, Ottewill, & Rowell, 1995), (Vale & McKenna. T, 2005). Por lo tanto, esta partícula sólo debe tener uno o ningún radical (n=0,1, donde n es el número de radicales en una partícula). En este modelo, las partículas de polímero se dividen en partículas que no contienen radical y aquellas con un radical en crecimiento. Esta última categoría se divide además en partículas que contienen un radical monomérico y aquellas con un radical polimérico. Por lo tanto, se deben utilizar tres ecuaciones de balance poblacional para describir la DTP en la cinética cero-uno. Este enfoque se limita a partículas pequeñas (para las cuales la tasa de radicales de entrada es baja y las tasas de desorción de radicales y terminación son altas). Con un alto índice de entrada y una terminación instantánea válida. Sin embargo, el efecto de las partículas que contienen más de un radical en el comportamiento general del sistema no se tiene en cuenta en el método cinético cero-uno. Este efecto amplía los DTP reales cuando se compara con la predicción del método cero-uno (Gilbert, Ottewill, & Rowell, 1995), (Vale & McKenna. T, 2005). A pesar de estas limitaciones, se ha utilizado el modelo de cero-uno en numerosos estudios (Coen E., Gilbert, Morrison, Leube, & Peach, 1998), (Crowley, Meadows, Kostoulas, & Doyle III, 2000), (Zeaiter, Romagnoli, J., Barton, G., & Gomes, V., 2002.), (Fortuny, Graillat, C, McKenna, T., Araujo, P., & Pinto, J., 2004), (Meadows, Crowley, T. J, Immanuel, C, & Doyle III, F, 2003), (McKenna, Vale, Pohn, & Sheibat-Othman, 2017) para modelar la DTP e investigar el comportamiento cinético de monómeros hidrófobos tales como el estireno. En el modelo de pseudo-masa, las dificultades asociadas con el efecto de compartimentación se descuidan asumiendo un crecimiento uniforme de las partículas de polímero. En general, este modelo es válido para altos valores de número promedio de partículas (\overline{n}) o un alto coeficiente de tasa de entrada (Gilbert, Ottewill, & Rowell, 1995), (Vale & McKenna. T, 2005). Este modelo ha sido ampliamente utilizado por (Immanuel, Doyle III, F., Cordeiro C., & Sundaram, S, 2003), (Kiparissides, Achilias, D., & Frantzikinakis, C, 2002), (Jung & Gomes, V, 2011), (Hosseini, Bouaswaig, A., & Engell, 2012), (Hosseini, Bouaswaig, A, & Engell, 2013). El uso del modelo pseudo-masa tiene como beneficios la resolución de una simple ecuación de balance de población (BP) y no tiene limitación en \bar{n} . Sin embargo, el número de radicales se puede promediar sobre partículas del mismo tamaño, esto es válido cuando el número promedio de radicales por partícula es alto. Si esta condición no se cumple entonces las partículas contienen menos radicales lo que conduce a la reducción del fenómeno conocido como ampliación estocástica en la DTP. (Gilbert, Ottewill, & Rowell, 1995), (Vale & McKenna. T, 2005). Para superar las limitaciones de estos modelos individuales, Coen y col. (Coen, Peach, Morrison, & Gilbert, 2004) propusieron un modelo híbrido. En este modelo, el dominio de tamaño de partícula se divide en dos límites distintos utilizando un radio crítico, en el que se utilizan los regímenes de cero-uno y pseudo-masa para partículas con radios más pequeños que el radio crítico y aquellos con radios mayores que este radio de transición, respectivamente. La dependencia de longitud de cadena de la constante de tasa de terminación se ha considerado también en el modelo de pseudo-masa. (Hosseini, Bouaswaig, & Engell, 2012), demostraron que a pesar de implementar un esquema de discretización de alta resolución, las ecuaciones de balance de población en general no coinciden con los datos experimentales de la DTP. Estos autores han identificado que este desajuste se debe a la exactitud y precisión de las mediciones experimentales de la DTP, la aparición de nucleación y coagulación, el mezclado inadecuado en el reactor, el tipo de modelo (cero-uno o pseudomasa) implementado en la BP y el uso de parámetros inadecuados en el modelo.

3.2 Mecanismos y esquema cinético

La reacción de polimerización comienza con la descomposición del iniciador en fase acuosa. Los radicales primarios reaccionan con el monómero disuelto en la fase acuosa, y se forman radicales oligoméricos. Después de la adición de algunas unidades de monómero, los radicales oligoméricos son suficientemente hidrófobos y pueden entrar en micelas (si están presentes), lo cual se conoce como nucleación micelar. En este entorno rico en monómeros, los radicales oligoméricos se propagan rápidamente y se forman partículas de polímero. Los radicales oligoméricos también se propagan en la fase acuosa hasta que alcanzan una longitud de cadena crítica cuando precipitan en la fase acuosa hasta formar partículas de polímero (nucleación homogénea).

Las partículas de polímero producidas por ambos mecanismos mencionados anteriormente se estabilizan por absorción de tensoactivo a través de la fase acuosa. Las reacciones en fase acuosa se muestran en la Tabla 3-1.

3.2.1 Mecanismo cinético Etapa de iniciación

Involucra dos reacciones, la primera parte es la producción de radicales libres. Usualmente el iniciador (I) se disocia para producir un par de radicales libres (R*); la segunda parte de la iniciación implica la adición de este radical a una molécula de monómero para producir un radical R_w , como se muestra en la Tabla 3-1

Etapa de propagación

Consiste en el crecimiento de $P_w^l y P_p^l$ (radical polimérico de longitud l en fase acuosa (w) o partícula (p)) por las adiciones sucesivas de grandes números de moléculas de monómero en la fase partícula y fase acuosa (M_p y M_w), como se muestra en las Tablas 3-1 y 3-2.

Etapa de terminación

Es la aniquilación de los centros reactivos, y se produce por una reacción bimolecular entre los radicales. Estos dos radicales reaccionan entre sí mediante combinación o desproporción.

Combinación: dos extremos de cadena se combinan para formar una cadena más larga. Se puede determinar si este modo de terminación se está produciendo mediante el monitoreo del peso molecular de las especies de propagación: la combinación dará como resultado la duplicación del peso molecular, Tabla 3-1 y Tabla 3-2.

Desproporción: es cuando un radical de hidrógeno en posición 🛛 al centro reactivo, se transfiere a otro centro reactivo. Esto da como resultado la formación de dos moléculas de polímero, uno es saturado y el otro es insaturado, Tabla 3-1 y Tabla 3-2.

La reacción de polimerización se lleva a cabo principalmente en la fase partículas, pero también hay importantes reacciones en la fase acuosa que requieren ser descritas ya que contribuyen a la polimerización. En la fase acuosa se presentan las siguientes etapas: iniciación, propagación y terminación, como se observa en la Tabla 3-1.

Etapa	Cinética		
Fase acuosa			
Iniciador	$I_{w} \xrightarrow{fk_{d}} 2R_{w}$		
Térmico	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~		
Propagación	$P_w^l + M_w \xrightarrow{k_p^w} P_w^{l+1}$		
	$\iota = 1, \dots, \iota \ell \ell - 1$		
Terminación por transferencia de cadena al monómero	$ \begin{array}{c} P_w^l + M_w \\ \stackrel{k_{tr}^w}{\to} D_w^l + P_w^0 \\ l = 1, \dots, cr - 1 \end{array} $		
Terminación por combinación	$P_{W}^{l} + P_{W}^{m} \xrightarrow{k_{tc}^{W}} D_{W}^{l+m}$ $l = 0, \dots, cr - 1$		
Terminación por desproporción	$P_{w}^{l} + P_{w}^{m}$ $\stackrel{k_{td}^{w}}{\longrightarrow} D_{w}^{l} + D_{w}^{m}$ $l = 0, \dots, cr - 1$		

 Tabla 3-1.
 Mecanismo cinético de la polimerización en emulsión en la fase acuosa.

En la fase partículas se presentan las siguientes etapas: propagación, terminación por acoplamiento y por desproporción, transferencia de cadena al monómero como se muestra en la Tabla 3-2.

 Tabla 3-2. Mecanismo cinético de la polimerización en emulsión en fase partículas.

Etapa	Cinética		
Propagación	$P_p^l + M_P \stackrel{k_p^P}{\to} P_P^{l+1}$		
	$l = 1, \dots, \infty$		
Transferencia de cadena al monómero	$P_p^l + M_p \xrightarrow{k_{tr}^p} D_p^l + P_p^0$ $l = 1, \dots, \dots, \infty$		
Terminación por combinación	$P_p^l + P_p^m \xrightarrow{k_{tc}^p} D_p^{l+m}$ $l = 0, \dots, \infty$		
Terminación por desproporción	$P_p^l + P_p^m \xrightarrow{k_{td}^p} D_p^l + D_p^m$ $l = 0, \dots, \infty$		

 I_W = Iniciador.

 R_W =Radical oligomérico.

 P_w^l , P_p^l =Radical polimérico de longitud l en fase acuosa (w) o partícula (p).

 P_w^m , P_p^m =Radical polimérico de longitud m en fase acuosa (w) o partícula (p).

*k*_p =Coeficiente cinético de propagación de radical.

*k*_{tc} =Coeficiente cinético de terminación por combinación entre radicales.

ktd =Coeficiente cinético de terminación por desproporción entre radicales.

 M_w , M_p =Monómero en fase acuosa (w) o partícula (p).

P_p⁰ =Radical monomérico.

 D_w^m , D_p^m =Polímero muerto de longitud m en fase acuosa (w) o partícula (p).

3.3 Tipos de modelos

3.3.1 Modelo cero-uno

En el modelo cero-uno la entrada de otro radical a la partícula que contiene ya un radical provoca la terminación a una tasa mucho mayor que la de la polimerización total (Gilbert R. , 1997). Por lo tanto, una partícula puede tener cero o un radical. Para el modelo cero-uno, se hace factible utilizar una formulación matemática exacta porque: **i**) el número de EBP (ecuación de balance poblacional) se reduce, dado que n = 0,1; **ii**) la terminación no tiene que ser considerada. Hay dos tratamientos alternativos para los sistemas cero-uno. Una posibilidad es distinguir sólo entre las partículas que tienen cero o un radical (Gilbert, Ottewill, & Rowell, 1995), (Gilbert, Napper, & Lichtl, 1977). Otra posibilidad, más utilizada , (Gilbert, Napper, & Lichtl, 1977), (Coen & Gilbert, 1997), consiste en dividir aún más las partículas con un radical en dos poblaciones, según si el radical es monomérico o polimérico. Puesto que se supone que sólo los radicales monoméricos se desorben, esto facilita la descripción de la desorción de radicales (Asúa, Sudol, & El-Aasser, 1989), (Asúa, 2003). Las tres EBP son para la población de partículas sin radicales activos, con un radical monomérico y con un radical polimérico; para un proceso semi-discontinuo se pueden escribir como , (Vale H, 2007) Ec. 3.3.1.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(n_0(r,t) \right) = \rho \left(n_1^p(r,t) + n_1^m(r,t) - n_0(r,t) \right) + k_{dm} n_1^m(r,t) + R_{coag} - \frac{n_0(r,t)}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$$
Ec.3.3.1

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(n_1^m(r,t) \right) = k_{tr} [M]^p n_1^p(r,t) + \rho_E n_0(r,t) - \left(k_p^1 [M]^p + k_{dm} + \rho \right) n_1^m(r,t) + R_{coag} - \frac{n_1^m(r,t)}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$$

Ec.3.3.2

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(n_1^{\ p}(r,t) \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(n_1^{\ p}(r,t) G(r,t) \right) = k_p^{\ 1} [M]^p n_1^m(r,t) + \rho_I n_0(r,t) - \rho n_1^p(r,t) + R_{nuc} - k_{tr} [M]^p n_1^p(r,t) + R_{coag} - \frac{n_1^p(r,t)}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$$
 Ec 3.3.3

en las que r es el radio de las partículas, n₀(r,t) es la función de densidad de partículas sin radicales activos, n₁^m(r,t) es la función de densidad de partículas con un radical monomérico, n₁^p(r,t) es la función de densidad de las partículas con un radical polimérico, G es la tasa de crecimiento de partícula, V es el volumen de la masa de reacción, ρ es la tasa de absorción total de radicales, k_{dm} es el coeficiente de tasa de desorción de los radicales monoméricos, k_{tr} es el coeficiente para la tasa de transferencia de cadena a radicales monoméricos, [M]^p es la concentración de monómero en la fase de partículas, ρ es la tasa de absorción de radicales monoméricos, k_p¹ es la tasa de propagación de los radicales monoméricos, ρ_{I} es la tasa de propagación de los radicales monoméricos, se la tasa de absorción de los radicales oligoméricos derivados del iniciador, R_{nuc} es la tasa de nucleación y R_{coag} es la tasa de coagulación. Al resumir la función de tres densidades, se obtiene la función de densidad total

$n(r,t) = n_1^{p}(r,t) + n_1^{m}(r,t) + n_0(r,t)$ Ec.3.3.4

(Gilbert R., 1997) y (Coen & Gilbert, 1997) fueron los primeros en presentar un modelo de EBP (incluyendo coagulación) para esta versión del modelo cero-uno. Sin embargo, en estos trabajos la contabilización de los términos para la formación de partículas debido a la coagulación fue transcrita incorrectamente en la publicación (aunque los autores han afirmado que la correcta formulación fue utilizada en las simulaciones). Las PBE se pueden fácilmente derivar si reconocemos que la terminación es instantánea cuando entra un radical a una partícula que ya contiene un radical y la coagulación es cuando entre dos partículas activas conducen a una partícula muerta.

En realidad, el hecho de que existan partículas con más de un radical aumenta la amplitud de la DTP con respecto a la predicha por el modelo cero-uno. Esta es una deficiencia a tener en cuenta cuando se utiliza este enfoque para calcular la DTP. Dado que este enfoque sólo es adecuado para sistemas que siguen la cinética de cero-uno, su aplicabilidad es algo limitada. De hecho, generalmente el sistema de cero-uno se refiere a partículas pequeñas

(en las cuales la tasa de entrada del radical es baja y las tasas de desorción del radical y terminación son altas) y conversiones bajas (para evitar un efecto de Trommsdorff significativo). A pesar de sus limitaciones inherentes, el modelo cero-uno puede ser de gran valor en la interpretación de los estudios mecanísticos. En particular, ha sido utilizado por el grupo de trabajo de Gilbert para investigar los mecanismos de formación de partículas en la polimerización en emulsión de estireno , (Gilbert, Ottewill, & Rowell, 1995), (Gilbert, Napper, & Lichtl, 1977). Este enfoque también se ha utilizado en algunos estudios de ingeniería de reacción. (Romagnoli J, y otros, 2002) extendieron el modelo de para predecir la evolución de DTP y DPM durante la polimerización en emulsión semi-*batch* (en el que el producto se retira continuamente) de estireno. El modelo se utilizó para estudiar la posibilidad de controlar DTP y DPM mediante la manipulación de la temperatura del reactor y caudal de monómero. simplificaron el modelo propuesto por (Coen E. , Gilbert, Morrison, Leube, & Peach, 1998) despreciando la coagulación de las partículas y lo utilizaron para investigar la optimización del perfil de alimentación del tensoactivo obteniendo una DTP bimodal.

3.3.2 Modelo pseudo-masa

Una aproximación alternativa es tomar un promedio en el número de radicales en todas las partículas. El EBP para un proceso de polimerización en emulsión semi-continua se puede expresar de la siguiente manera. (Herrera & Olayo, 2000), (Immanuel & Doyle III, 2003)

$$\frac{\partial}{\partial t} (n(r,t)) + \frac{\partial}{\partial r} (n(r,t)G(r,t)) = R_{nuc} + R_{coag} - \frac{n(r,t)}{V} \frac{\partial V}{\partial t}$$
 Ec. 3.3.5

Anteriormente se publicó un gran número de artículos sobre la solución de los balances poblacionales. Una revisión bastante completa de los métodos numéricos disponibles puede encontrarse en las referencias. (Attarakih, Bart, & Faqir, 2004), (Immanuel & Doyle III, 2003), (Alexopoulos, Roussos, & Kiparissides, 2004) (Vale M & McKenna F, 2005)

3.3.3 Uso de otros modelos y técnicas de solución

Existe un número considerable de modelos matemáticos, de diferente nivel de detalle, que se han desarrollado en el pasado para los sistemas de polimerización en emulsión. Sin embargo, todavía hay aspectos en estos sistemas que no son completamente entendidos debido a la complejidad de los mismos. Se han propuesto o adaptado muchos modelos en la literatura para explicar fenómenos específicos. La mayoría de autores realizan la predicción de propiedades promedio utilizando el método de momentos. Por ejemplo, Zhang (Liu, Wang, Zhang, & Zhang, 2016) y Ray (Min & Ray, 2008) desarrollaron un modelo matemático que emplean para el análisis del proceso y para atacar problemas de diseño de procesos. Wang y Zhu (Wang X. , Luo, Li, & Zhu, 2009) llevaron a cabo un análisis exhaustivo de la cadena cinética y propiedades del polímero. Ye (Wang Y. , y otros, 2019) y Schork (Schork & Ray, 1987) utilizaron las ecuaciones de momentos para estudiar el comportamiento de la cadena y desarrollar un modelo secuencial adecuado para optimizar la alimentación con el

fin de obtener un polímero con microestructura pre-especificada. Un aspecto que es importante, la distribución de tamaños de partícula (PSD) del látex, se ha modelado con diversos enfoques, pero aún no se tiene un modelo que sea de aplicación general para esta propiedad.

Konkolewicz, Siauw, y Gray-Weale (Konkolewicz D. , Hawkett , Gray , & Perrier, 2008) , desarrollaron un modelo matemático sencillo con el fin de adaptarlo a los valores experimentales de la conversión, el peso molecular, y el índice de dispersidad para validar la propuesta del mecanismo. Konkolewicz (Konkolewicz D. , Hawkett, Gray, & Perrier, 2009) también simplificó su modelo de tal manera que el comportamiento de la polimerización depende de dos parámetros. El modelo simplificado mostró una buena coincidencia con la distribución del peso molecular (DPM) experimental de varios oligómeros RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer). Tobita (Tobita, 2010) desarrolló un modelo con propiedades promedio y la DPM completa de polímeros en RAFT y la influencia del estudio de la tasa de polimerización en el tamaño de partícula en un sistema de miniemulsión, empleando métodos probabilísticos.

Hosseini et al. (Hosseini, Bouaswaig, & Engell, 2013) mostraron que los modelos estándares deterministas de BP de polimerizaciones en emulsión no predicen el ensanchamiento de las DTP que se observan experimentalmente en un reactor semi-continuo de estireno predeterminadas por el crecimiento de las partículas. Un término estocástico que se agrega en el núcleo de crecimiento para tener en cuenta la falta de homogeneidad del fenómeno de crecimiento que depende del tamaño de partícula puede generar la DTP transitoria experimental, que tiende a adoptar formas pseudo-gaussianas cuando evolucionan con el tiempo. Los modelos de BP por esta razón podrían no ser adecuados para aplicaciones en las que no solo se requiere el tamaño promedio de partícula y la desviación estándar de las DTP, sino también la forma de las DTP (por ejemplo, la asimetría). Se necesitan coeficientes de dispersión con dependencias lineales, cuadráticas y exponenciales de tamaño de partícula para explorar la flexibilidad del enfoque sugerido para capturar la forma de las distribuciones.

El BP se deriva de la aplicación del teorema del transporte de Reynolds. En la formulación de esta ecuación, se supone que el estado de la población cambia a través de un modelo determinista y la naturaleza estocástica del proceso es descuidado (Ramkrishna D. , 2000). En la formulación determinista de BP, se supone que la función de densidad es una función diferenciable con respecto al tiempo con coordenadas internas y externas.

Los modelos de BP deterministas y de naturaleza estocástica brindan información promedio sobre la población, pero son incapaces de describir la polimerización en emulsión, el ensanchamiento estocástico puede resultar de la distribución del número de radicales sobre las partículas del mismo tamaño (Ramkrishna D., 2000). En términos generales, los métodos de modelado y numéricos utilizados para resolver las EBP se pueden clasificar en métodos de momentos, métodos estocásticos (como las simulaciones de Monte Carlo) y métodos de discretización como los métodos de elementos finitos, diferencias finitas/métodos de volumen finito, y métodos seccionales). El tiempo de cálculo más bajo se puede obtener utilizando métodos de momentos, pero éstos solo capturan algunos momentos estadísticos de la DTP. Los métodos estocásticos son adecuados cuando se desea simular la dinámica aleatoria de la población (por ejemplo, nucleación y agregación), pero se puede incluir la evolución de sólo un pequeño número de partículas. Los métodos de discretización permiten el cálculo de la DTP completa, pero aunque el primer momento estadístico de la DTP se calcula con precisión, a veces no logran calcularse los momentos más altos debido a la alta difusión y dispersión numérica (Hosseini, Bouaswaig, A. , & Engell, 2012). Entre los métodos de discretización, los métodos de diferencias finitas y de volumen finito son más prácticos debido a su fácil implementación, pero el método de elementos finitos (MEF) puede representar DTP más complejas (Rigopoulos & Jones , 2003), (Vale & McKenna. T, 2005), (Chabanon, y otros, 2017)).

Con respecto a la escala microscópica de los modelos multiescala, el método de Monte Carlo cinético (kMC, kinetic Monte Carlo) resulta el más crítico desde el punto de vista computacional ya que requiere una solución estocástica computacionalmente intensiva. La principal preocupación relativa a este método es que carece de una forma matemática cerrada. Pocos autores han propuesto algunos enfoques para obtener estimaciones de formas cerradas a partir de las simulaciones de kMC (Rasoulian & Ricardez-Sandoval, 2016), (Crose, J, Nayhouse, & Ni, 2015), (Chaffart & Ricardez, 2018).

Los inconvenientes de tales aproximaciones son que se limitan solo al régimen lineal del problema (Crose, Sang-II, Tran, & Christofides, 2017), requieren un análisis de sensibilidad a través de una simulación de Monte Carlo sobre el dominio de los parámetros, lo que implica una gran cantidad de muestras de la distribución incierta de los parámetros (Rasoulian & Ricardez-Sandoval, 2016), o conducen a la construcción de una ecuación diferencial parcial estocástica, que luego se va resolviendo junto con las otras escalas aumentando la dimensión del problema (Chaffart & Ricardez, 2018). Además, esos procedimientos fueron desarrollados para cada caso y no está claro cómo generalizarlos como herramienta para construir modelos basados en simulaciones de kMC para el caso de polimerización en emulsión. Por otra parte, se han realizado algunos aspectos del a polimerización en emulsión que han permitido la aclaración de algunos aspectos del mecanismo y de la cinética; sin embargo, estos avances han proporcionado información que es objeto de controversia en otros aspectos. Algunos hechos que eran generalmente aceptados, tales como la variación de la tasa de propagación con respecto al tiempo, están abiertos a la discusión debido a mejores técnicas para el control y monitoreo de la polimerización.

3.4 Técnica de solución de los modelos

En lugar de pretender una descripción exhaustiva de todos estos trabajos, esta sección se centrará en los métodos que han demostrado su capacidad para resolver los tipos de EBP implicados en los modelos de polimerización en emulsión. Sin embargo, antes de considerar los métodos de resolución, es útil considerar algunas de las dificultades que se enfrentan al resolver EBP. Estas ecuaciones generan un comportamiento hiperbólico (Ramkrishna D., 2000) (LeVeque, 2002). Desde el punto de vista de la solución numérica, se asocian dos grandes dificultades a este tipo de ecuaciones diferenciales parciales (EDP): i) la naturaleza hiperbólica de las EDP conduce a dispersión numérica (es decir, oscilaciones no físicas) o difusión numérica, que sólo puede resolverse con el uso de sofisticados métodos de discretización (LeVeque, 2002); ii) la evaluación de la función de coagulación es un asunto delicado, ya que cualquier error en el cálculo de las integrales (particularmente en la coagulación(+ \Re coag)) afectará en la formación de la masa del polímero (Rigopoulos & Jones , 2003). El dominio de radio infinito debe ser truncado a un valor máximo, r_{max}, que tiene que ser elegido sabiamente para controlar el error de dominio finito (Gelbard & Seinfeld, 1978), (Nicmanis & Hounslow, 1998). Algunos investigadores han aplicado una transformación logarítmica al dominio del tamaño de partícula por ejemplo Gelbard (Gelbard & Seinfeld, 1978), y Kiparissides (Kiparissides , Achilias, & Frantzikinakis , 2002). Este tipo de transformación mejora la descripción de la nucleación, ya que expande la región de las partículas pequeñas, pero tiende a funcionar mal cuando se manifiesta el crecimiento de partículas por la polimerización y la coagulación (Nicmanis & Hounslow, 1998). Por lo tanto, se recomienda la discretización uniforme en términos del radio no hinchado. La solución de EBP por un método lineal conduce a un conjunto grande de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) que simultáneamente deben integrarse con las EDO restantes que comprenden el modelo del reactor. Normalmente, estas últimas ecuaciones describen la evolución de las concentraciones de iniciador, tensoactivo, oligo-radicales iónicos, monómeros, etc. Cuando la concentración de oligo-radicales iónicos se calcula a partir de los correspondientes balances dinámicos, el conjunto total de EDO es extremadamente rígido. Esto resulta en una pérdida de recursos computacionales, ya que se deben usar pequeños pasos de tiempo para la solución del sistema completo de EDO. Doyle et al. (Immanuel & Doyle III, 2003) propusieron superar este problema utilizando una estrategia de solución jerárquica de dos niveles. En el primer nivel, se resuelve el modelo del reactor, manteniendo el DTP fijo. En el nivel siguiente, el DTP (el balance de materia de la PE) se actualiza utilizando los valores calculados a partir de la resolución de EDOs del modelo del reactor.

3.5 Modelo matemático para la distribución de tamaño de partícula en polimerización en emulsión utilizado en POLYRED

El modelo en POLYRED está basado en el modelo de Saldívar et al. (Saldívar & Ray, 1997), en el que el número de radicales en las partículas se asume como un promedio (modelo pseudomasa). Las reacciones excluidas son todas aquellas que sólo tienen influencia en la distribución de pesos moleculares y que no afectan esencialmente a la cinética ni a la distribución de tamaños de partícula. Se asume la partición del o los monómeros en las diferentes fases: partículas, acuosa y gotas de monómero, suponiendo que se tiene un equilibrio termodinámico instantáneamente. La concentración del monómero en la partícula es totalmente independiente al tamaño de partícula y el modelo (en el caso de copolimerizaciones) es de tipo pseudohomopolímero.

La ecuación de balance de población está escrita con la masa de polímero como coordenada interna y describe la función de distribución F(m, t) dm, que representa el número de partículas presentes por litro de agua que tienen una masa de polímero entre m y m + dm a tiempo t. Esto da como resultado la ecuación diferencial parcial (3.4.1) de la masa de polímero y tiempo para la DTP

$$\frac{\partial F(m,t)V_m}{\partial t} + \frac{\partial V_w F(m,t)\frac{dm}{dt}}{\partial m} = \frac{F^f W_w f Q^f}{\rho_w} - \frac{F W_w Q}{\rho_W}$$
Ec 3.4.1

Donde

Q =Flujo másico g s⁻¹

W_w =Fracción masa del agua

 ρ_w =Densidad del agua g $L^{\text{-}1}$

f =Se refiere a la alimentación.

La ec 3.4.1 tiene la siguiente condición frontera:

$$V_W F(m,t) \frac{dm}{dt} \Big|_{m_m^+} = V_{aq} N_A \Big(\sum_{i=1}^c a_m \, k_{m_{mi}} M[P_i]_W + a_m k_{m_{mR}} M[R]_W \Big) \qquad \text{Ec 3.4.2}$$

Donde

V_{aq} =Volumen fase acuosa, L

a_m =Área de la micela, dm²

M =Concentración micelar, L⁻¹

 $k_{m_{mi}}$ =Coeficiente de la tasa de entrada de radicales de tipo i, dm s $^{-1}$

 $k_{m_{m_R}}$ =Coeficiente de la tasa de entrada de radicales, dm s-1

 $[P_i]_w$ =Concentración de radicales tipo i en la fase acuosa, mol L⁻¹

 $[R]_w$ =Concentración de radicales primarios en la fase acuosa, mol L⁻¹

En este modelo se asume que se lleva a cabo la nucleación micelar y que la nucleación homogénea se da en un grado muy bajo, por lo tanto, es despreciable.

La Ec 3.4.3. muestra la condición inicial utilizada en el modelo matemático de la DTP

 $F(m,t = 0) = F_0(m)$

Ec 3.4.3

Este modelo establece un número promedio de radicales en las partículas que es función de la masa del polímero y se da como una relación algebraica en términos de funciones de Bessel, utilizando la solución al modelo clásico de Smith-Ewart por Stockmayer-O'Toole (Alexande & Napper, 1971). El modelo está integrado adicionalmente por varios balances de especies realizados sobre el volumen total de reacción, dando como resultado un conjunto de ecuaciones algebraicas y de EDO.

Los balances de monómeros y polímeros para *c* componentes producen 2c EDOs. Las especies de iniciador, tensoactivo, agente de transferencia de cadena (CTA), inhibidor, agua y masa total de reacción están representados por una EDO cada uno y la partición de monómeros da como resultado un sistema algebraico no lineal de tres dimensiones para el reparto termodinámico del monómero utilizando el enfoque de coeficientes de partición o de dos dimensiones para la formulación de Flory-Huggins (Balashova, Galdámez, Danner, & Duda, 2007). La distribución de tipos de radicales produce un sistema lineal de dimensión *c* para cada una de las fases: partículas y fase acuosa. El balance de radicales de la fase acuosa bajo el supuesto de estado cuasi-estacionario (QSSA) da una sola ecuación algebraica no lineal para la cantidad total de radicales en la fase acuosa. Otros balances de fase acuosa para diferentes radicales poliméricos (longitud primaria, monomérica y crítica) bajo la QSSA se dan en términos de relaciones algebraicas explícitas. El esquema cinético utilizado por POLYRED se representa en la Tabla 3-1.

Este modelo utilizado por POLYRED cuenta con un número promedio de radicales y una sola ecuación para el balance poblacional; sin embargo, su solución presenta similaridades con las producidas por un frente de ondas de choque con caídas abruptas, generando así una distribución no suavizada, mientras que una representación experimental de la DTP completa debería tener un frente con una caída suave.

El modelo de POLYRED se utiliza para su validación con los datos experimentales generados en esta tesis para homopolímero y con los datos existentes y simulaciones de POLYRED para copolímero de MMA-St utilizando constantes cinéticas de pseudo-homopolimerización.

3.6 Modelo de Balance de Población Propuesto

La idea central de los balances de población es formular una ecuación para el número de partículas de cada tipo o tamaño. Para obtener información de la macromezcla es suficiente conocer la permanencia de las moléculas dentro del reactor, es decir, la distribución de tiempos de residencia de la corriente de fluido. Dicha información estadística es manejada en los balances de población, introducidos en el campo de los reactores por Danckwerts. (Danckwerts P. , 1958). Es un tipo de ecuaciones útiles para describir la evolución de la distribución de un sistema de partículas con respecto a ciertas características cuantitativas de las partículas que lo conforman. Esas características se denominan coordenadas internas. (Litster J. , 2016)

El corazón del modelo completo para la DTP que se propone aquí se define a partir de la siguiente función de distribución de tamaños de partícula:

*F*_n (*m, t*) *dm* Número de partículas por litro de agua con n radicales y con masa de polímero entre m y m+dm al tiempo t

Este modelo ha sido desarrollado bajo las siguientes suposiciones, no se considera coalescencia, inhibidor, ni flujo de entrada y salida ya que es un reactor por lotes. Solo se considera el término de entrada de radicales (e), desorción de radicales con coeficiente (d) y terminación (kt). Con estas consideraciones, la ecuación de balance de población queda:

$$\frac{\partial F_n(m,t)V_w}{\partial t} + \frac{\partial \frac{dm}{dt}V_wF_n(m,t)}{\partial m} = N_A V_{aq}[e + e_o][F_{n-1}(m,t) - F_n(m,t)] + V_w d(1+n)F_{n+1}(m,t) - d(n)F_n(m,t) + \frac{V_w}{2N_A v}k_t[(n+2)(n+1)F_{n+2}(m,t) - n(n-1)F_n(m,t)]$$

n=0,1,2,..., etc.

Ec.3.4.6

En el balance poblacional se presentan varios eventos en la cadena polimérica, el término de desorción positivo se refiere a que sale un radical de las partículas con n+1 radicales, generando partículas con n radicales y si el radical sale queda una partícula de n-1 radicales, esto pasa porque hay una reacción del monómero al agente de transferencia de cadena, es decir que tiene la posibilidad de que ese radical monomérico puede propagarse otra vez o salir, eso depende en parte del coeficiente de partición entre el agua y la partícula.

La ecuación 3.4.6 es una extensión del modelo de Smith-Ewart para considerar el tamaño de partícula. Se consideran los términos de las derivadas parciales en m y t; respecto al valor de n, si entra un radical a una partícula tipo n-1 pasa a la categoría de n, pero si entra un radical

a la que tiene ya esa categoría pasa a n+1; algo similar sucede para los términos de entradas de radical, desorción y terminación.

Se requiere una ecuación para cada valor de n (por ejemplo n de 0 a 10 con n = número de radicales) que represente la cantidad de partículas con cierto número de radicales. Esta es una forma de la ecuación de Smith-Ewart (ESE), la cual no involucra la dependencia del tamaño, pues esa ecuación está diseñada para un tamaño dado de masa de polímero (tamaño de partícula). En el caso de SE la derivada es una diferencial ordinaria (respecto al tiempo), y Smith & Ewart consideran que se alcanza un estado cuasi estacionario (la derivada en tiempo se aproxima a cero), por lo que sólo quedan los términos de entrada, desorción y terminación en su modelo de balance de población.

El modelo propuesto aquí se puede ver como una extensión del modelo de Smith-Ewart para considerar la variación de tamaño de partícula (masa, m). Para ello se consideran las derivadas parciales con respecto a (t, m), con m como coordenada interna continua y n como variable interna discreta (contable). Esto origina una ecuación diferencial parcial en m y t para cada valor de n.

En la Ec.3.4.6, los términos del lado derecho corresponden respectivamente a entrada de radicales, desorción de radicales y terminación. Las ecuaciones complementarias del modelo y la estrategia numérica para su solución se encuentran en los apéndices B y C.

En el Apéndice C se muestra el modelo propuesto, basado en ecuaciones de balance poblacional con n radicales para un reactor en lotes para la polimerización en emulsión. El modelo consiste de ecuaciones diferenciales parciales. Así mismo se muestran cambios de variables en las ecuaciones de balance poblacional en la fase acuosa y en la fase partícula (Ec. 4.1 hasta 4.100 se encuentran en el Apéndice C) que son necesarios para el tratamiento numérico de las ecuaciones, y la discretización de las mismas en el dominio del tamaño de partícula utilizando colocación ortogonal en elementos finitos (COEF), sobre un dominio de frontera móvil. Se pretende obtener, en la parte del modelado, un modelo basado en ecuaciones de balance poblacional con n radicales para un reactor en lotes para la polimerización en emulsión. La resolución numérica de este modelo matemático propuesto se realizará como trabajo futuro para obtener la DTP completa y suavizada sin caídas abruptas que represente mejor la DTP experimental, para obtener, de ese modelo, conversiones y N_p. Con el mismo algoritmo se podrán simular diversos tipos de operaciones de reactores (por lote, semicontinuo, continuo), y finalmente, se podría integrar la solución de un reactor continuo en un diagrama de flujo (para el caso de operación continua en trenes de reactores).

4. POLYRED

4.1 Introducción

POLYRED es un programa de simulación de reactores de polimerización que cuenta con un paquete termodinámico y ecuaciones de transferencia de masa, en el que se puede construir un diagrama de flujo del proceso de polimerización y analizar sistemas de polimerización. POLYRED es un simulador dinámico que permite analizar sistemas dinámicos, estados estacionarios y estimación de parámetros.

POLYRED se diseñó en los años 1990-2000s en el grupo de investigación del Prof. Harmon Ray en la Universidad de Wisconsin-Madison. Existió una versión comercial, pero actualmente sólo existen copias del paquete original en ciertas empresas y universidades del mundo; CIQA tiene una copia y licencia de uso.

La mayoría de los programas de simulación en POLYRED se generan al vincular un controlador de análisis numérico con uno o más módulos de proceso. Los controladores implementan algoritmos numéricos específicos para tareas tales como integración, análisis de estabilidad, estimación de parámetros, optimización, etc., y son distintos de los módulos de proceso, que describen una cinética de polimerización particular y un reactor o unidad de proceso.

POLYRED utiliza una estructura de interfaz de módulo driver estandarizada para vincular el software de los módulos con un controlador específico. Por lo tanto, un conjunto de subrutinas de módulos funciona con todas las unidades diseñadas para esa categoría con una cantidad mínima de código Fortran adicional.

POLYRED también incluye algunos modelos que realizan un análisis específico. Este grupo, llamado modelos independientes, incluyen el modelo de estabilidad de temperatura Ziegler-Natta (modelo PARSTAB), así como módulos de utilidad para cálculos como el equilibrio vapor-líquido (VLEQUIL), transferencia de masa gas-líquido (GLTRANS), composición de copolímero (CLS) y distribución de peso molecular.

POLYRED se usó en esta tesis para hacer unos cálculos comparativos de un sistema de copolimerización en emulsión (estireno- metacrilato de metilo) (Saldivar & Ray, 1997) donde se determina la distribución del tamaño de partícula con un número promedio de radicales (modelo implementado en POLYRED) para poder comparar la distribución del tamaño de partícula obtenida experimentalmente.

Además de la estructura abierta y las características descritas anteriormente, el paquete POLYRED incluye un editor específico de la aplicación (setup) que muestra y edita datos fisicoquímicos y parámetros de equipo en el lenguaje de químicos e ingenieros.

También se puede acceder a todos los datos utilizados por los programas POLYRED con cualquier editor de texto.

Los resultados obtenidos de los programas POLYRED pueden descargarse a computadoras personales para su análisis; alternativamente, POLYRED incluye un paquete de trazado para la visualización gráfica de datos basado en el software gráfico de libre acceso gnuplot.

Controladores

POLYRED presenta un entorno de múltiples controladores diseñado para proporcionarle los métodos numéricos necesarios para un análisis exhaustivo del diagrama de flujo bajo investigación. Estos incluyen el controlador de simulación dinámica (TNTEG), el controlador de simulación de estado estable (SSD), el controlador de estimación de parámetros (PED) y el controlador interactivo de análisis de estabilidad y continuación (ISSAC).

TNTEG: controlador de simulación dinámica basado en el paquete de resolución de sistemas algebraicos diferenciales (DASPK). Integra un conjunto de EDO no lineales y ecuaciones algebraicas que describen el diagrama de flujo de interés.

PED: La base del controlador de estimación de parámetros, usa el paquete de regresión general GREG. El controlador realiza la estimación de los parámetros del diagrama de flujo a partir de datos experimentales de respuesta única o múltiple. Los datos dinámicos y / o en estado estacionario se pueden usar para la estimación de parámetros.

SSD: Base de controlador de simulación de estado estable con el solucionador de ecuaciones algebraicas no lineales NLEQ.

ISSAC: Análisis interactivo de estabilidad y controlador de continuación basado en una versión modificada del paquete de continuación general AUTO, que brinda la capacidad de analizar el comportamiento de bifurcación y la estabilidad de los módulos de polimerización o diagramas de flujo compuestos de ecuaciones diferenciales ordinarias y ecuaciones algebraicas. (Harmon, 2003)

4.2 Módulos

La polimerización puede ocurrir según una variedad de químicas (radicales libres, policondensación, Ziegler-Natta, etc.) y en una variedad de medios (masa, solución, suspensión, emulsión, etc.). Esta versión de POLYRED incluye módulos para la polimerización en masa y en solución para todas las principales químicas de polimerización y para la polimerización en algunos de los otros medios. Estos módulos se han vinculado a los controladores disponibles.

La convención de nomenclatura utilizada para los programas POLYRED identifica de forma exclusiva la química, el medio y el tipo de reactor utilizado. Las unidades de reactor de tanque bien mezclado, por ejemplo, se pueden usar para simular lotes, semi lotes o sistemas continuos. Además, un mezclador y un divisor acompañan a estas unidades, lo que le permite

construir diagramas de flujo con múltiples reactores en serie, alimentación intermedia y corrientes de recirculación. Entre los módulos de polimerización por radicales libres se encuentra el módulo de copolimerización en emulsión que se utilizó para los cálculos de esta tesis. El módulo es:

EMCFR-TANK - Copolimerización de emulsión multicomponentes incluyendo reactores de tanque. El cálculo de las distribuciones de tamaño de partícula también es posible.

4.2.1 Módulos de copolimerización en emulsión (Harmon, 2003)

Los módulos en la polimerización en emulsión permiten la simulación dinámica de la copolimerización en emulsión en reactores de tanque mezclados complementados con unidades de división y mezclador. El componente principal es el módulo de tanque (Figura 4.1), que tiene las siguientes características:

• Utiliza un modelo basado en la masa de partículas, que describe la evolución temporal de la distribución del tamaño de partículas, la conversión, la composición del copolímero y los momentos principales combinados de peso molecular y distribuciones de ramificación utilizando cinco monómeros como máximo.

• Es flexible al permitirle seleccionar los cálculos que desea realizar a través de la especificación de interruptores. Por ejemplo, es posible que se desee ejecutar simulaciones sin calcular los momentos de peso molecular (solo la distribución y conversión del tamaño de partícula) para reducir el tiempo de cálculo mientras se encuentran algunas condiciones adecuadas para que el reactor funcione. En una simulación posterior, puede pedirse al programa que realice cálculos de momentos de peso molecular con o sin momentos de distribución de ramificación.

• El modelado del efecto gel y la partición del monómero se realiza de la siguiente manera:

(a) Se implementan los modelos de efecto de gel de Ross-Laurence, Hamielec y se puede seleccionar cualquier modelo para cada uno de los monómeros.

(b) La partición del monómero entre las tres fases diferentes (gotas, partículas y fase acuosa) se describe utilizando el modelo de coeficientes de partición o la ecuación de Flory Huggins.



Figura 4. 1. Reactor EMCFR-TANK

Figura 4.1. Es un modelo dinámico de radicales libres de polimerización en emulsión homo y copolímero, con una entrada y una salida.

Como se mencionó antes, POLYRED se usó para hacer unos cálculos comparativos de un sistema de copolimerización en emulsión (estireno-metacrilato de metilo) (Saldivar & Ray, 1997) para determinar la distribución del tamaño de partícula con el modelo implementado en POLYRED, que asume un número promedio de radicales. Se comparó la distribución obtenida con este modelo con la distribución del tamaño de partícula obtenida experimentalmente.

5. Experimental y Metodología

En la parte experimental, se determinó la concentración micelar critica (CMC) de los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG, que son catiónicos, por tensiometría, potenciometría y conductimetría. Posteriormente, se ejecutó un diseño experimental para probar la efectividad de estos líquidos iónicos como tensoactivos en la copolimerización en emulsión de MMA-St y medir las distribuciones de tamaño de partícula resultantes.

5.1 Determinación de la CMC de los tensoactivos (C1EG™ Y T2EG)

El método conductimétrico consiste en medir la conductividad (κ) de disoluciones que contienen distinta concentración de tensoactivo (TA). La representación de los datos de κ vs [TA] es una curva cuyas pendientes, antes y después de la CMC, son diferentes. El cambio de pendiente ocurre a la concentración de tensoactivo a la que comienza la formación de micelas, por lo que la CMC se determina como la intersección de las dos rectas antes y después del cambio. La tasa de aumento de la conductividad con la concentración de tensoactivo varía debido a la diferencia entre el grado de disociación del tensoactivo y de la micela; por ello la razón entre las pendientes de las rectas de ajuste de los datos experimentales de la conductividad, antes y después de la CMC, representa el grado de disociación micelar (α). La técnica para la determinación de la conductividad de las disoluciones con diferentes concentraciones de tensoactivo, se basa en un procedimiento de valoración volumétrica. Se prepararon unas disoluciones concentradas de tensoactivos C1EG[™], T2EG y disolvente (25 ml de agua) y en un baño maría a 25°C. Se agregaron estas soluciones a 5 matraces Erlenmeyer con diferentes concentraciones mostradas en la Tabla 5-1 y se introdujo el electrodo de medida (Multi Range Conductivity Meter HI 9033 HANNA) en cada matraz; la temperatura se mantuvo constante durante toda la valoración.

Tensiómetro de presión de burbuja (TPB), es un instrumento para determinar la tensión superficial de una solución o líquido puro por medio de la tensión superficial dinámica (TSD) de una solución, ideal para controles de calidad.

Al igual se midieron las muestras por potenciometría usando un pH-metro, el cual es un método electroquímico para medir el pH de una disolución.

Originalmente se pensó en utilizar el T2EG para polimerizaciones, pero, finalmente, por limitaciones de tiempo, ya no fue posible hacerlo a pesar de que se le determinó su CMC. En el futuro, en el grupo se planea investigar también este LI como tensoactivo en polimerización en emulsión.

5.2 Polimerización en emulsión

5.2.1 Materiales y métodos

Los monómeros utilizados fueron estireno (St) y metacrilato de metilo (MMA) (Sigma-Aldrich, 99 % de pureza de cada monómero). St y MMA se pasaron a través de una columna empacada (Sigma-Aldrich) para eliminar el inhibidor TBC (4-terc-butilcatecol) del St y el inhibidor del MMA (p-metoxifenol). Se usó V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis 2metilpropionamidina) de Sigma-Aldrich (97 % de pureza) como iniciador. Los IL de la familia a la que pertenece loLiLyte C1EG[™] representan sales de amonio acíclicas que contienen cationes con unidades de oligo (etilenglicol) de diferentes longitudes de cadena se nombrará en el actual documento como C1EG[™].

Los tensoactivos para estabilizar las emulsiones fueron $C1EG^{m}(>95\%$ de pureza, de Iolitec, Alemania) y bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB, $\geq 98\%$ de pureza,) de Sigma-Aldrich, ambos tensoactivos se usaron sin purificación adicional. Se usó nitrógeno (99.99 % de pureza, Infra) para purgar el sistema de reacción y mantener una atmósfera inerte en el reactor. En todas las reacciones, se utilizó agua desionizada (sistema de filtración Milli-Q). El inhibidor para detener las reacciones en las muestras fue hidroquinona (Aldrich, 98 % de pureza), solución al 1 % p / p. Las formulaciones utilizadas en las reacciones se muestran en la Tabla 5-1.

Tabla 5-1. Formulaciones para las reacciones de polimerización en emulsión de estireno y
metacrilato de metilo (mol), 70°C en un reactor de 100 ml. Cantidades de tensoactivos e
iniciador también en moles.

N° reacción.	Monómero x10 ⁺¹		Tensoactivo x10 ⁺³		Iniciador x10 ⁺⁴		
	MMA	St	C1EG™	DTAB	V-50	Agua	
	mol	mol	mol	mol	mol	g	
15		1.87	2.32 ^{a1}		3.85	4.38	
19		1.88		4.47 ^b	3.93	4.38	
21		1.94	1.69 ^{c1}		5.53	4.39	
25		1.68		3.78 ^a	3.12	4.38	
27	1.94		2.15 ^{a1}		3.80	4.37	
28		1.60		2.51 ^c	3.16	4.38	
30	1.91		1.66 ^{c1}		5.57	4.40	
32	1.59			3.79 ^a	3.13	4.37	
34		1.92	1.66 ^{c1}		3.68	4.38	
36	1.96		1.66 ^{c1}		3.68	4.40	
^a 3.0xCMC; ^b 3.5xCMC; ^c 2.0xCMC. ^{a1} 10.89xCMC; ^{c1} 7.7xCMC.							

En las Tablas 5-2 y 5-3 se muestran las propiedades de los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG, la densidad, índice de refracción y pesos moleculares a una temperatura de 30°C y 70°C.
Tabla 5-2. Propiedades físicas del C1EGTM (Reddy, Chiyen, Deenadayalu, & Ramjugernath, 2011)

	303.15K	T= 343.15K
Densidad (g/cm ³)	1.081815	1.056430
Índice de refracción (n_D)	1.47066	1.45926
Peso molecular (g/mol)	603.34	603.34

Tabla 5-3. Propiedades físicas del T2EG (Pereiro & Rodriguez, 2009)

	T=298.15K	T= 343.15K
Densidad (g/cm ³)	1.07735	1.04551
Índice de refracción (n _D)	1.47257	1.45782
Peso molecular(g/mol)	1361.8	1361.8

5.3 Experimental

Las reacciones se llevaron a cabo, al menos por duplicado, en modo por lotes: se añadieron iniciador, agua y tensoactivo a un reactor de vidrio de 100 ml provisto de una tapa de tres bocas, como se muestra en la Figura 5.1, equipado con un condensador, agitador mecánico, termopar (tipo K) y una aguja de acero inoxidable para burbujear nitrógeno. Se burbujeó nitrógeno en la solución del iniciador y el contenido del reactor se agitó a 300 rpm durante 2 horas antes de comenzar la reacción. Cuando la mezcla del reactor alcanzó la temperatura del punto de control, 70°C, todo el monómero se cargó en el reactor y se marcó el tiempo cero. Se tomaron muestras después de 10, 20, 30, 60, 90 y 120 minutos de tiempo de reacción para la determinación gravimétrica de la conversión del monómero y el análisis del tamaño de partícula. Las muestras se colocaron en viales que contenían 0.5 g de la solución acuosa de hidroquinona (1% en peso) para detener completamente la reacción. En la Figura 5.2 se muestra la estructura molecular del IL C1EGTM y DTAB que se utilizaron como surfactantes.



Figura 5. 1 Representación esquemática del reactor de polimerización.



Figura 5. 2 . Estructuras moleculares de a) IL C1EG[™]y b) DTAB.

5.4 Caracterización

Las conversiones de monómeros se determinaron por gravimetría. Los diámetros promedio y la distribución del tamaño de partícula de las partículas de polímero se determinaron por dispersión de luz dinámica (DLS) usando el dispersor modelo Zetasizer (de Malvern). Para este análisis, las muestras de látex se diluyeron 1:10, con agua mili-Q.

El número de partículas de polímero se calculó a partir de los resultados de conversión y diámetro de intensidad promedio y/o diámetro por microscopía de transmisión electrónica (TEM).

Preparación de la muestra antes de teñir para TEM

Se toma una gota de la muestra de poliestireno y se diluye en 5 ml de agua; posteriormente se sonifica por 30 s y se coloca una gota en la rejilla de cobre recubierta de carbón y se deja secar un día; posteriormente se tomó una gota de ácido fosfotúngstico al 1 % para teñir las muestras y se dejó secar para su posterior observación por TEM, este mismo procedimiento se realizó para las muestras de metil metacrilato.

Microscopía electrónica de transmisión

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión FEI TITAN 300 kV de FEG TEM TITAN para observar la morfología y estimar el tamaño de partícula en los látex de poliestireno y poli metacrilato de metilo. Para este estudio se llevó a cabo la preparación de muestra ya descrita anteriormente. Se contaron 200 partículas por cada micrografía para tener una muestra más representativa de los tamaños de partículas, el programa que se utilizó para el conteo de D_p fue ImageJ, usando 14 fotos por cada muestra, el número de muestras fueron 6 muestras para poliestireno y 4 muestras para polimetil metacrilato.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC-THF)

La distribución de la masa molar de los polímeros producidos se determinó por cromatografía de permeación en gel (CPG) en un equipo de Agilent Technologies acoplado a un sistema de cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC, *high performance liquid chromatography*) equipado con UV y detector de índice de refracción que cuenta con tres series de columnas (103, 105 y 106 Å). El análisis de las muestras fue llevado a cabo a una temperatura de 40 °C usando THF como eluente a un flujo de 1 ml/min y las masas moleculares fueron determinadas usando estándares de poliestireno (PS) (162-3,900,000 g × mol⁻¹). Se prepararon soluciones al 0.1 % p/v en tetrahidrofurano (THF) para cada muestra liofilizada.

5.5 La ecuación que estima N_{p} a partir de D_{p} y Conversión

El número de partículas (N_p) por L de agua en el látex se estimó mediante la siguiente ecuación:

$$N_{p} = 6C_{p} / \pi \rho_{p} D_{p}^{3}$$
 Ec. 5.1

Donde C_p es el contenido de polímero por L de agua en el látex en g y ρ_p , la densidad del polímero en g/cm³ tomando 1.05 g/ cm³ para PSt y 0.94 g/ cm³ para PMMA. En este cálculo se tomó el valor de D_p de diámetro de partícula en el látex obtenido por dispersión de luz. La ecuación 5.1 se utilizó para calcular N_p que se muestra en la Tabla 6-3. Dicha ecuación es

fácilmente deducible ya que C_p/ρ_p representa el volumen total de polímero por L de agua en el látex, y πD_p ³/ 6 representa el volumen de una partícula individual. Al dividir el volumen total de polímero entre el volumen de una partícula se obtiene el número de partículas.

5.6 Métodos estadísticos

Prueba de rango post hoc.

Entre las pruebas estadísticas usadas se utilizó la prueba post hoc, la cual identifica los subconjuntos de medias que no se diferencian entre sí y las comparaciones múltiples por parejas permiten determinar qué medias difieren. Las comparaciones múltiples por parejas contrastan la diferencia entre cada pareja de medias y generan una matriz donde los asteriscos indican las medias de grupo significativamente diferentes a un nivel de confianza de 0.05.

6. Resultados y discusión

6.1 Resultados experimentales

6.1.1. Tensoactivos IL

Los sistemas micelares presentan propiedades físicas especiales. En soluciones diluidas actúan como electrolitos normales, pero a concentraciones bien definidas presentan cambios bruscos en la mayoría de sus propiedades físicas, tales como la turbidez, presión osmótica, conductividad eléctrica, tensión superficial y pH.

La tensión superficial que presenta una solución del tensoactivo no varía cuando la concentración de este último sobrepasa su CMC; en otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficial o interfacial. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilidad micelar varía con la cantidad de micelas.

En las disoluciones de tensoactivo, cuando comienza la asociación micelar se produce una disminución de la tasa de aumento de la conductividad con la concentración del tensoactivo. Este cambio de comportamiento se debe a que la micela no libera el 100 % (como hacen las moléculas individuales en el tensoactivo libre) de los contraiones al seno de la disolución sino en 20-30% según su grado de disociación. Este cambio de las propiedades eléctricas de la disolución permite calcular los parámetros relacionados con el cambio: concentración micelar crítica (CMC) y el grado de disociación micelar (α) del agregado que se forma.

Los resultados obtenidos por los tres diferentes métodos, para determinar la CMC para una disolución de C1EG™ y T2EG, a 25°C, partiendo de 0.936 g/L para C1EG™ y 0.192 g/L para **T2EG** utilizando regresión lineal se presentan en las Figuras 6.1 A y 6.1 B.



Figura 6. 1. Determinación de la CMC para los líquidos iónicos C1EG[™] y T2EG a 25°C A.1, B.2 mediante tensión superficial; A.2, B.2 mediante conductividad; A3, B3 mediante pH.

En relación a la Figura 6.1 la tensión superficial del C1EGTM y la Conductividad del T2EG no se muestran las líneas rectas esto se debe a que los datos experimentales no permitieron realizar una regresión lineal y en estos casos no se obtuvieron valores de CMC (por lo que no se reportan en la Tabla 6-1 En la Figura 6.1 contienen las curvas de todas las mediciones de tensión superficial (A1, B1), conductividad(A2, B2) y pH (A3, B3) variando la concentración del tensoactivo. Se observar que en cada grafica existe una curva que llega a su punto de inflexión, dicho punto es el valor de CMC para cada el tensoactivo C1EG y T2EG, se determinó por una regresión lineal con los puntos obtenidos experimentalmente. El tamaño del anión del tensoactivo influye en la dinámica de los agregados micelares formados y la correspondiente CMC. Es por eso que se obtuvo diferente CMC para cada líquido iónico, cada recordar que depende de la técnica varía la obtención de la CMC. (Bowers, Butts, Martin, G, & Heenan, 2004). Los datos obtenidos por medio de la regresión lineal mostradas en la Figura 6.1 se muestran en el Apéndice A, se utilizan para obtener el valor de las CMC de los tensoactivos C1EG[™] (Figura 6.2) y T2EG y se reportan en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Concentración micelar critica de los líquidos iónicos C1EG™ y T2EG en agua a 25 °C.

Tensoactivo	Tensiometría (mM)	Potenciometría (mM)	Conductividad (mM)
C1EG [™]	-	2.212	2.247
T2EG	0.167	0.171	-

La CMC de LI C1EG[™] fue 2.247 mM (0.1354% en peso) que está cerca del valor reportado por Guerrero Sánchez et al., 2.132 mM (0.1285% en peso, mediante tensiometría) (Ribot et al, 2012). La diferencia se asigna a las técnicas utilizadas en la determinación y para T2EG 0.167 mM(0.02454% peso) que está cerca del valor reportado por Guerrero Sánchez et al. 0.165 mM (0.025%, tensiometría). (Ribot et al, 2012)

Los valores de la CMC están directamente relacionados con la lipofilicidad de los iones de los líquidos iónicos y tamaño relativo de estos componentes. (Huibers, Lobanov, & Katritzky, 1997) La formación de micelas se debe a la naturaleza de los iones de los líquidos iónicos, ya que a menudo contienen tanto un dominio hidrófobo como uno hidrófilo. La CMC también depende de los tamaños relativos de estos dominios (Huibers, Lobanov, & Katritzky, 1997). Haciendo la comparación de las CMC de los dos líquidos iónicos C1EG[™] Y T2EG se puede apreciar que el dominio hidrófilo más alto dando como resultado una CMC menor y el C1EG[™] tiene un dominio hidrófilo más alto dando como resultado una CMC mayor. Cuando se tiene un alargamiento de la longitud de la cadena disminuye la CMC. Esto significa que al aumentar la parte hidrofóbica de los cationes IL favorece la formación de micelas normales. (Klevens, 1953) (Evans, 1956)

En la Tabla 6-1 y en la Tabla 6-2, se observa que las CMC son bajas a comparación de los tensoactivos convencionales como por ejemplo el dodecilsulfato de sodio (SDS), di (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT), DTAB, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), ya que los iones se adsorben más fácilmente en la superficie de la micela y disminuyen eficazmente la repulsión electrostática entre los tensoactivos favoreciendo la agregación.

Tensoactivos	CMC (mM)
SDS (Bahri, et al, 2006)	9
DTAB(Yan & Texter, 2006)	14
CTAB (Yan & Texter, 2006)	1
AOT (Mitsionis & Vaimakis, 2012)	8.7

Tabla 6-2. CMC de tensoactivos convencionales.



Figura 6. 2 Estructura molecular del IL C1EG™

6.2 Polimerización en emulsión

Las reacciones iniciales llevadas a cabo con C1EGTM como tensoactivo en concentraciones de 2-3 veces su CMC no fueron completamente satisfactorias debido a que las conversiones alcanzaron valores de 74 % en 8 horas. Debido a esto, la concentración de C1EGTM se incrementó hasta que las conversiones, después de dos horas de reacción, alcanzaron más del 90%. La concentración de C1EGTM finalmente utilizada estuvo en el intervalo de 2.1-2.9 x10⁻² mol/L (12.68 – 17.51 g/L; 7.7-11 veces su CMC). Desde un punto de vista práctico, la selección de C1EGTM como tensoactivo en una aplicación comercial dependería de factores económicos y medioambientales, así como de la estabilidad coloidal del látex.

El ion de C1EGTM es metil sulfato de coco alquil penta etoxi metil amonio como se observa en la Figura 6.2, es una sal de amonio cuaternario que se deriva del aceite de coco. El catión de amonio cuaternario se deriva de una cadena de alquilo penta etoxilada y se asocia con el anión sulfato (SO₄²⁻) para formar el compuesto.

La Tabla 6-3 muestra un resumen de las reacciones realizadas: concentraciones utilizadas y resultados de conversión, diámetro promedio de partícula, masa molar, dispersidad de la distribución de masas molares y número de partículas por mililitro de látex. Los resultados mostrados en la Tabla 6-3 son promedio y las reacciones individuales se presentan en el Apéndice D, Tabla D-1.

Se utilizaron dos tipos de análisis estadístico para interpretar los resultados experimentales. En el primer enfoque, se estudiaron los efectos globales totales de las principales variables. En este caso, se realizaron bloques de experimentos con dos niveles diferentes de una variable principal (por ejemplo, tipo de tensoactivo), ignorando los posibles efectos de otras variables. En el segundo tipo de análisis se compararon subconjuntos más pequeños de los experimentos para evitar confusiones entre variables independientes.

En la Tabla 5-1 se muestran las concentraciones de los reactivos que se utilizaron para llevar a cabo las reacciones de polimerización. La Tabla 6-3 muestra los resultados de conversión, el diámetro promedio de partícula del látex para las reacciones de PE, el valor promedio de masa molar, la dispersidad de los polímeros a la conversión final y el número de partículas para los dos polímeros, PSt y PMMA, variando la concentración de C1EGTM y DTAB. Se realizaron análisis de varianza (ANOVA) y pruebas post hoc de Tukey de los resultados para detectar diferencias estadísticamente significativas (p \leq 0.05) entre tratamientos para cada monómero. Primero, se analizarán los efectos globales.

Originalmente, el diseño experimental estaba destinado a ser un diseño factorial completo, pero esto no pudo completarse por dificultades experimentales. Sin embargo, aún se pueden aislar algunas fracciones del diseño completo (se muestran cuatro fracciones con diferentes sombras/colores en la Tabla 6.3) y los efectos puros (principales) pueden estimarse a niveles fijos de las otras variables. Dentro de los grupos, el nivel alto del tensoactivo (C1EG[™] o DTAB) o del iniciador (V-50) se indica con un signo (+) a la derecha del valor numérico y el nivel bajo con un signo (-). En uno de los grupos, se utilizan tres niveles para el tensoactivo y, en este caso, el nivel más alto se indica con un signo (++). Aunque los valores numéricos agrupados en un determinado nivel pueden no ser idénticos debido a las variaciones experimentales finales, se agrupan si sus valores no difieren en más del 5%.

Tabla 6-3. Diseño experimental y respuestas principales mostradas como fracciones de un diseño factorial. Muestra los resultados del promedio de conversión, el diámetro promedio de partículas de látex Dp (nm), peso molecular número (Mn) e índice de dispersidad de pesos moleculares (Đ), cantidades en moles de monómeros, moles de tensoactivos y moles de iniciador. Las reacciones se efectuaron a 70°C durante dos horas. El rectángulo rojo enmarca el diseño experimental (variables independientes).

Reacción	MMA × 10 ¹	$\mathrm{St} imes \mathrm{10}^\mathrm{1}$	$S = C1EG \\ \times 10^3$	$S = DTAB \times 10^3$	$\begin{array}{c} \mathbf{I} = \mathbf{V50} \\ \times 10^4 \end{array}$	Agua [g]	D _p [nm]	Conversion [%]	$M_n imes 10^{-3}$ [Da]	Ð	$\mathbf{N}_p \times \mathbf{10^{-18} \ [ml^{-1}]}$
15	0	1.87	2.32 ^{al)} (+)	0	3.85 (-)	78.8	66.21±1.1	96.9±0.6	124	6 .5	1.44±0.03
21	0	1.94	1.69 ^{b1)} (-)	0	5.53 (+)	79	64.26±1.2	85.9±1.8	102	5.8	1.49±0.07
34	0	1.92	1.66 ^{bl)} (-)	0	3.68 (-)	78.8	69.6±0.2	88.2±0.7	234	3.8	1.20±0.03
19	0	1.88	0	4.47 ^{b)} (++)	3.93 (+)	78.8	59.2±0.5	96.4±0.7	233	4.6	2.13±0.003
25	0	1.68	0	3.78 ^{a)} (+)	3.12 (-)	78.8	53.7±0.9	89.4±3.5	338	4.6	2.42±0.16
28	0	1.6	0	2.51°) (-)	3.16 (-)	78.8	61.2±0.1	90.2±0.4	383	4.0	1.65±0.19
27	1.94	0	2.15 ^{c1)} (+)	0	3.8 (-)	78.7	71.5±0.9	97.6±0.3	383	4.0	1.32±0.06
30	1.91	0	1.66 ^{bl)} (-)	0	5.57 (+)	79.2	60.9±0.4	95.2±0.01	336	3.8	2.08±0.06
36	1.96	0	1.66 ^{bl)} (-)	0	3.68 (-)	79.2	72.5±0.3	94.9±3.0	300	4.7	1.26±0.05
32	1.59	0	0	3.79 ^{a)}	3.13	78.7	54.3±0.5	92.1±0.1	533	3.7	2.44±0.13

^a3.0xCMC; ^b3.5xCMC; ^c2.0xCMC. ^{a1}10.89xCMC; ^{b1}7.7xCMC; ^{c1}10.1xCMC.

6.2.1 Análisis global

En la Tabla 6-3 se observa que al aumentar la concentración de IL C1EG[™] disminuye el tamaño promedio de partícula (D_p), esto no sucede con el tensoactivo DTAB. Esto se debe a que la estructura de IL, presenta una longitud de cadena del grupo alquilo (14 carbonos) mayor y tamaño del anión diferente al DTAB (12 carbonos) que pueden afectar la estructura y la dinámica de los agregados micelares formados, lo que lleva a cambios en el tamaño de las partículas.

Por otra parte, se observa en la Tabla 6-3 se hizo el comparativo, con los diferentes monómeros (estireno y metil metacrilato) variando la concentración del iniciador. Cabe recordar que al incremento en la concentración del iniciador aumenta la velocidad de la reacción, provocando una conversión más alta.

El diseño experimental consistía en un inicio en variar una sola variable. Sin embargo, durante la experimentación se empezaron a variar la concentración del tensoactivo y la concentración del iniciador al mismo tiempo provocando que se entrecruzaran los efectos; es por ello que para tener certeza de los efectos se recurrió a hacer análisis estadísticos, para descartar errores y comprobar que los resultados obtenidos concordaban con la teoría.

Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran la evolución de la conversión con el tiempo de reacción para las polimerizaciones de St y MMA, respectivamente. Para las reacciones de St (Figura 6.3), no hay una diferencia clara en las conversiones finales para las reacciones con los dos tensoactivos, lo cual es confirmado por el ANOVA (Tabla 6A-1). Para MMA (Figura 6.4), consistente con los resultados de ANOVA (Tabla 6A-2), las reacciones usando LI C1EGTM exhibieron conversiones levemente mayores en comparación con el DTAB (ver Tabla 6A-2) y de igual forma se aprecia una mayor estabilidad en la emulsión pues no hubo separación de fase (evaluada visualmente), aunque una mayor estabilidad podría explicarse a través de las concentraciones relativamente más altas utilizadas para C1EGTM con respecto a DTAB (sobre una base molar). Las moléculas de C1EGTM estabilizan las partículas de polímero durante la nucleación y el crecimiento y promueven la estabilidad del látex debido a que las partículas coloidales están sometidas a fuerzas de atracción y repulsión.



A)

Página | 84



B)

Figura 6. 3.(A Y B) Comparación de los resultados experimentales (conversión vs Tiempo) de IL $C1EG^{TM}$ Y DTAB y DTAB para la polimerización en emulsión de estireno, 70°C e iniciador V-50.



Figura 6. 4. Comparación de los resultados experimentales de conversión vs tiempo variando la concentración de tensoactivo (en 7.7 veces de la CMC y 10.9 veces de la CMC) del IL C1EG™y comparándolo con los resultados al variar la concentración del tensoactivo (en 3 veces de la CMC) del DTAB para la polimerización en emulsión del MMA, 70°C e iniciador V-50.

También es evidente a partir de la Tabla 6-4 que los pesos moleculares promedio de los polímeros obtenidos con C1EGTM como tensoactivo (102-234,000) son inferiores a los generados con DTAB (233-383,000). Esto podría explicarse por el menor número de partículas generadas con el tensoactivo C1EGTM (1.20-1.49x10¹⁸ ml⁻¹) en comparación con las producidas con DTAB (1.65-2.13x10¹⁸ ml⁻¹); si se asume que el sistema se comporta como un sistema 0-1, entonces a la entrada de un segundo radical a una partícula habrá terminación instantánea, por lo tanto, al tener un número menor de partículas (caso C1EGTM) cada una de estas tendrá mayor probabilidad de capturar un segundo radical acortando la vida media de los radicales en partículas y, como consecuencia, su peso molecular. El menor número de partículas en el caso del tensoactivo C1EGTM también es coherente con los diámetros de partículas más altos observados para este tensoactivo.

6.2.2. Análisis estadístico por ANOVA

6.2.2.1. Estireno

En la Tabla 6A-1 se muestran los resultados del ANOVA y la prueba post hoc de Tukey para St. No hubo diferencias significativas en la conversión media debido a los dos tensoactivos (89.69 ± 5.16 % para C1EGTM y 92.03 ± 3.77 % para DTAB). Sin embargo, se encontraron diferencias significativas para el diámetro promedio de partícula: 66.34 ± 2.51 nm para C1EGTM y 58.4 ± 3.50 nm para DTAB. Estas diferencias en D_p se atribuyen al tamaño más grande de la molécula de C1EGTM en comparación con el tamaño de la molécula de DTAB, como se muestra en la Figura 5.2. El aumento de D_p en micelas (precursores de partículas de polímero) se ve afectado por el tamaño de la molécula de tensoactivo se ha documentado anteriormente. UsYarov y cols. (Us'Yarov, Plotnikova, & Movchan, 2017) investigaron la influencia de una serie homóloga de tensoactivos catiónicos con el tamaño creciente de la cadena de alquilo (bromuros de alquiltrimetilamonio que contienen 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono en sus cadenas alquilo), incluido DTAB (12 átomos de carbono) en el tamaño de las micelas, y encontraron que el tamaño de la micela aumenta desde 4.24 nm para el bromuro de deciltrimetilamonio hasta 7.44 nm para el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, mientras que para DTAB encontraron 5.00 nm.-Se espera que las partículas en crecimiento, como precursoras de las partículas de polímero, crezcan como resultado de la adición de monómero y la subsiguiente polimerización por radicales libres en una emulsión.

Fernández y Jebbanema (Fernandez & Jebbanema, 2007) estudiaron el efecto de diferentes tensoactivos aniónicos sobre las propiedades de un terpolímero acrílico preparado por PE. Estos autores utilizaron una serie de tensoactivos etoxilados (EO) Disponil FES donde muestran el efecto de la longitud de cadena de los etoxilados (0 a 50 moles de EO) y encontraron que, a partir de cero longitud de cadena de EO existe un D_p = 304 nm, existe un mínimo en el efecto de longitud de cadena de EO (niveles de EO) entre dos y cuatro moles para tener D_p = 235 y 240 nm, respectivamente, y luego el tamaño de partícula aumenta hasta un máximo de 367 nm para Disponil FES 61 (50 unidades EO). Además, Zertuche (Zertuche, 2015) ha reportado que para la polimerización en miniemulsión de estireno en presencia de divinil benceno y 1 % de ácido acrílico, utilizando Hitenol BC 10 y 30 como tensoactivos no iónicos polimerizables, los diámetros promedio de partículas fueron 54.5 y 61.9 nm, respectivamente para los látex con el mismo contenido de polímero (21.6 % p / p).

Aunque no se analiza mediante ANOVA, también es evidente a partir de la Tabla 6-3 que los pesos moleculares promedio de los polímeros obtenidos con C1EGTM como tensoactivo (102-234,000) son inferiores a los generados con DTAB (233-383,000). Esto podría explicarse por el menor número de partículas generadas con el tensoactivo C1EGTM (1.20-1.49x10¹⁸ ml⁻¹) en comparación con las producidas con DTAB (1.65-2.13x10¹⁸ ml⁻¹). Menor número de partículas conduce a menores pesos moleculares, ya que si se asume que el sistema se comporta como un sistema 0-1, entonces a la entrada de un segundo radical a una partícula habrá terminación instantánea, por lo tanto, al tener un número menor de partículas (caso C1EGTM) cada una de estas tendrá mayor probabilidad de capturar un segundo radical acortando la vida media de los radicales en partículas y, como consecuencia, su peso molecular. El menor número de partículas más altos observados para este tensoactivo.

Monómero	Tensoactivo	Conversión (%)	D _P (nm)
Ectiropo	C1EG™	89.69 ± 5.16 a	66.34 ± 2.51 a
ESUIEIIO	DTAB	92.03 ± 3.77 a	58.04 ± 3.50 b

Tabla 6A-1. Efecto del tipo de tensoactivo sobre la conversión y el diámetro de partículapara polimerizaciones de estireno.

* Letras diferentes indican diferencias significativas (p≤0.05). ANOVA y análisis de *post hoc* Tukey.

6.2.2.2. Metacrilato de metilo

En la Tabla 6A-2, se observa que, para el monómero de metacrilato de metilo, tanto la conversión como el D_p se ven afectados por el tensoactivo usado para estabilizar las emulsiones. La conversión con C1EG[™] como estabilizador fue 96.14 ± 1.86 %, mientras que para DTAB fue 92.11 ± 0.05 %, después de dos horas de reacción; sin embargo, es importante mencionar que después de solo 10 minutos, las conversiones promedio ya eran de 85.7 % y 89.8 % para DTAB y C1EGTM, respectivamente (Figura. 6.4). Por otro lado, Costa et al. (Costa, y otros, 2013) reportan altas conversiones de MMA para ambos tensoactivos, liquido iónico [C12mim] Cl (1.7 CMC) y DTAB (1.8 CMC); a partir de un gráfico en su artículo (Figura 8 en su artículo), las conversiones se estimaron como 97 % y 99 %, respectivamente, después de 15 minutos de reacción. La concentración de iniciador (V-50) fue de 0.013% y la temperatura de reacción de 80 °C. La diferencia en los tiempos de reacción de Costa et al. y este trabajo se atribuye principalmente a la diferencia en las temperaturas de reacción (diferencia de 10 °C), aunque es importante mencionar que los resultados no son completamente comparables ya que los valores de concentración de surfactante, [S], usados MMA/DTAB en este trabajo para MMA en las polimerizaciones de DTAB fueron aproximadamente dos veces más grandes que las de Costa et al. (0.048 y 0.023 mol/L, respectivamente, en relación con la fase acuosa). Otra diferencia significativa es que el valor de concentración de iniciador, [I], usado en este estudio fue considerablemente más alto que el usado en Costa et al. (3.96×10⁻ ³ y 6.07×10⁻³ mol/L, respectivamente).

Con respecto a los resultados de la evolución de la conversión de MMA con LI, Costa et al. encontraron comportamientos de polimerización muy similares con [C12mim] Cl LI y con DTAB cuando se utilizó calentamiento convencional a 80 °C; después de un corto tiempo de inducción (2-3 minutos), la polimerización fue rápida alcanzando aproximadamente 95% de conversión en 8-10 minutos. En el presente trabajo, las polimerizaciones estabilizadas con C1EG[™] LI alcanzaron aproximadamente 90% de conversión en 10 minutos como se señaló anteriormente, aunque las condiciones de reacción fueron diferentes (menor temperatura y mayor [S] e [I].

Una posible explicación de los resultados de este trabajo comparados con los de Costa, es que la velocidad de agitación utilizada en nuestro trabajo puede no haber sido la óptima de acuerdo a resultados recientes obtenidos en nuestro grupo por Alondra Escobar (resultados aún no publicados, comunicación personal) quien ha utilizado mayores velocidades de agitación que tienden a aumentar la velocidad de polimerización, presumiblemente por mejorar la transferencia de masa entre fases.

Tabla 6A-2. Efecto del tipo de tensoactivo sobre la conversión y el diámetro de partículapara polimerizaciones de MMA.

Monómero	Tensoactivo	Conversión (%)	D₀ (nm)
MMA	C1EG™	96.14 ± 1.86 a	68.75 ± 5.41 a

* Letras diferentes indican diferencias significativas (p≤0.05). ANOVA y análisis de post hoc Tukey.

6.3. Efectos de la concentración de tensoactivo

Estireno

El efecto global de la concentración de tensoactivo sobre la conversión de estireno y D_p se muestra en la Tabla 6A-3 para C1EGTM. El aumento de niveles bajos a altos de surfactante (7.7 a > 10.9×CMC, respectivamente), conduce a un aumento significativo en la conversión, mientras que el efecto sobre D_p no es significativo, probablemente debido a la confusión del efecto de la concentración del tensoactivo con el efecto de la concentración del iniciador. La conversión más alta lograda para una mayor concentración de surfactante se espera para cualquier sistema PE, de acuerdo con la teoría tradicional de Smith-Ewart. (Yang, 2013) En el caso de DTAB (Tabla 6A-4), la concentración con las otras dos concentraciones más bajas (2 y 3×CMC), aunque esta diferencia no resulta estadísticamente significativa en el nivel p de 0.05, debido a la alta variabilidad exhibida por algunos de los experimentos. En cuanto a la D_p, los efectos tampoco son claros, lo que de nuevo se atribuye parcialmente a los efectos combinados de las concentraciones de tensoactivo e iniciador.

El estireno presenta baja solubilidad en agua tiende a preferir las micelas, facilitando su polimerización dentro de ellas. Presentando la nucleación micelar, si se tiene por arriba de la CMC del tensoactivo se tendrán micelas más estables, favoreciendo la eficiencia de la nucleación

MMA

Cuando se utilizó el alto nivel de [S] (10.1×CMC) con C1EGTM como tensoactivo (Tabla 6A-5), la conversión alcanzada parece ser mayor que la de su bajo nivel (7.7×CMC), como se esperaba, pero de manera similar al caso discutido en el párrafo anterior, la diferencia no es significativa al nivel p utilizado. En cuanto a la D_p, el efecto observado en este grupo de reacciones parece no estar relacionado con la concentración de tensoactivo y más bien debido a efectos del iniciador.

[S] ×CMC (mol×10 ³)	Conversión (%)	D _P (nm)	Iniciador (mol×10 ⁴)	Conversión (%)	D _P (nm)
10.0	96.91 ± 0.63	66.21 ± 1.05	2 OE	96.91 ± 0.63	66.21 ± 1.05
10.9	а	ab	5.65	а	ab
7.7	85.86 ± 1.76	64.26 ± 1.16	E E 2	85.86 ± 1.76	64.26 ± 1.16
	b	b	5.55	b	b
77	88.21 ± 0.71	69.58 ± 0.18	2.69	88.21 ± 0.71	69.58 ± 0.18
1.1	b	а	5.08	b	а

Tabla 6A-3. Efectos de las concentraciones de tensoactivo e iniciador sobre la conversión y el diámetro de partícula para polimerizaciones de estireno con tensoactivo $C1EG^{M}$.

* Letras diferentes indican diferencias significativas (p≤0.05). ANOVA y análisis de *post hoc* Tukey.

Tabla 6A-4. Efectos de las concentraciones de tensoactivo e iniciador sobre la conversión y eldiámetro de partícula para polimerizaciones de estireno con tensoactivo DTAB.

[S] ×CMC (mol×10³)	Conversión (%)	D _{P-} (nm)	Iniciador (mol×10 ⁴)	Conversión (%)	D _P (nm)
35	96.42 ± 0.67	59.24 ±	3 93	96.42 ± 0.67	59.24 ±
5.5	а	0.51 a	5.55	а	0.51 a
2	89.44 ± 3.47	53.71 ±	2 1 4	89.84 ± 2.07	57.45 ±
3	а	0.88 b	3.14	b	4.34 a
2	90.25 ± 0.39	61.18 ±			
2	а	0.07 a			

* Letras diferentes indican diferencias significativas (p≤0.05). ANOVA y análisis de *post hoc* Tukey.

[S] ×CMC (mol×10 ³)	Conversión(%)	D _P (nm)	Iniciador (mol×10 ⁴)	Conversión (%)	D _P (nm)
77	94.90 ± 2.40	72.48 ±	2 69	$94.90 \pm 2.40.2$	72.48 ±
7.7	94.90 ± 2.40 a	7.92 a	5.06	94.90 ± 2.40 a	7.92 a
10.1	07.00.000	71.49 ±	2.00	07.00 + 0.00	71.49 ±
10.1	97.60 ± 0.33 a	0.85 a	3.80	97.60 ± 0.33 a	0.85 a
		60.90 ±			60.90 ±
1.1	95.19 ± 0.01 a	0.42 b	5.57	95.19 ± 0.01 a	0.42 b

Tabla 6A-5.Efectos de las concentraciones de tensoactivo e iniciador sobre la conversión y el diámetro de partícula para polimerizaciones de MMA con tensoactivo C1EG™.

* Letras diferentes indican diferencias significativas (p≤0.05). ANOVA y análisis de *post hoc* Tukey.

El MMA presenta la nucleación homogénea y la nucleación micelar, y esto sucede porque este monómero es parcialmente soluble en la fase acuosa provocando que se formen oligómeros en la fase acuosa que se precipitan para formar pequeñas partículas de polímero en la fase acuosa. Estas partículas recién formadas se estabilizan mediante la adsorción de tensoactivo en la fase acuosa y las partículas de polímero crecen mediante la absorción de monómero, llevando a cabo la polimerización dentro de las partículas, presentando lo que se conoce como nucleación homogénea. Para la nucleación micelar, los radicales libres que entran en las micelas inician la polimerización del MMA dentro de las micelas, actuando como nanoreactores, donde el MMA polimeriza y forma una partícula de polímero, la cual va creciendo mediante la absorción del monómero en gotas y en la fase acuosa. El tensoactivo estabiliza la partícula de polímero en crecimiento, evitando la coagulación. Por lo regular presentan tamaños de partículas pequeñas, lo que se debe al efecto del iniciador; al tener mayor concentración del iniciador se tiene mayor generación de radicales libres y de

partículas (nucleación micelar más homogénea) provocando que la polimerización sea más rápida, resultando en partículas más pequeñas y distribuciones de tamaño más uniformes. Si se tienen concentraciones bajas de iniciador ocurriría más lentamente la polimerización presentando partículas más grandes y una distribución de tamaño más amplia.

En mayor proporción en la polimerización en emulsión se lleva a cabo la nucleación micelar, misma que se termina cuando todas las micelas se han convertido en partículas de polímero o han cedido su monómero y agente emulsionante a las partículas en crecimiento. La importancia de los mecanismos de nucleación homogéneos y micelares dependen de la solubilidad en agua del monómero y de la concentración del emulsionante en la fase acuosa. Los monómeros que tienen relativamente alta solubilidad en agua mostrarán una tasa de nucleación homogénea bastante alta ya que pueden agregar las moléculas de monómero en la fase acuosa. La posibilidad de nucleación homogénea también aumentará en esos casos reduciendo la concentración del agente emulsionante, pues disminuirá el número de micelas presentes, limitando la nucleación micelar

6.4. Efectos del iniciador Estireno

La Tabla 6A-3 muestra el efecto del iniciador sobre la conversión de estireno en presencia de C1EG[™], lo que indica que no hay diferencias significativas entre 3.68 y 5.53x10⁻⁴ moles de V-50, para la concentración de 7.7 veces CMC de C1EG[™]. Sin embargo, existen diferencias de conversión significativas cuando C1EG[™] es 1.9 de su CMC; aunque en este caso se usó un nivel relativamente bajo de iniciador, la conversión fue significativamente mayor en comparación con los otros dos experimentos. Esto parece indicar que, a las concentraciones utilizadas, el efecto de la concentración de tensoactivo prevalece sobre el efecto de la concentración del iniciador. Para DTAB como tensoactivo (Tabla 6A-4), la conversión es significativamente diferente para el nivel relativamente alto de iniciador (3.93 ×10⁻⁴ mol) en comparación con los experimentos en el nivel más bajo de iniciador (3.14×10⁻⁴ mol promedio), pudiendo ser un incremento combinado con el efecto de la concentración de tensoactivo, ya que el experimento con alto nivel de iniciador presenta la concentración de tensoactivo más alta (3.5xCMC) de este grupo. En cualquier caso, estos resultados también están de acuerdo con la teoría PE clásica. (Gilbert, Ottewill, & Rowell, 1995) Los resultados para D_p muestran que no hay diferencias significativas en D_p atribuidas a la concentración de iniciador para ninguno de los tensoactivos, lo que sugiere que los efectos del iniciador pueden confundirse con los efectos de la concentración de tensoactivo.

MMA

En la Tabla 6A-5 (C1EGTM) no se encuentran efectos significativos del nivel de iniciador para la conversión; sin embargo, para D_p , los niveles más bajos de iniciador (3.68-3.80×10⁻⁴ mol) conducen a un tamaño de partícula promedio significativamente mayor en comparación con

el correspondiente al alto nivel de la concentración de iniciador. El D_p más pequeño de este último es consistente con un mayor número de partículas (ver Tabla 6-3), que se espera para un valor más alto de la concentración de iniciador y consistente con la teoría clásica de Smith-Ewart.

6.5. Análisis factorial

Debido a la naturaleza multifactorial de los experimentos, también se pueden analizar dentro de categorías. Originalmente, el diseño experimental estaba destinado a ser un diseño factorial completo, pero esto no pudo completarse por dificultades experimentales y varias otras razones; sin embargo, algunas fracciones del diseño completo aún se pueden aislar (cuatro fracciones se muestran con diferentes sombras/colores en la Tabla 6-3) y los efectos puros se pueden estimar a niveles fijos de las otras variables. Dentro de los grupos, el nivel alto del tensoactivo (C1EGTM o DTAB) o del iniciador (V-50) se indican con un signo (+) a la derecha del valor numérico y el nivel bajo con un signo (-). En uno de los grupos, se utilizan tres niveles para el tensoactivo y, en este caso, el nivel más alto se indica con un signo (++). Aunque los valores numéricos agrupados en un nivel dado pueden no ser idénticos debido a las variaciones experimentales finales, se agrupan si sus valores no difieren más del 5%. Este es el caso, por ejemplo, de los dos valores bajos (-) del iniciador V-50 para las reacciones 25 y 28 que se agrupan en un mismo nivel, aunque sus valores específicos son 3.12 y 3.16×10⁻⁴ mol, respectivamente (una diferencia de ~ 1.3%).

6.6. Polimerizaciones de estireno con C1EG[™] como tensoactivo

Considerando los experimentos 15, 21 y 34 (de aquí en adelante E15, E21, E34, etc.) y sus réplicas (En el Apéndice D), se pueden analizar algunos efectos casi puros: E15 y E34 muestran el efecto de la concentración de surfactante (alto para E15 y bajo para E34) en el nivel bajo de concentración de iniciador. Como era de esperar, E15 muestra mayor N_p, mayor conversión y menor D_p que E34, todos los cuales son consistentes con la teoría estándar de PE. De hecho, tomando la ecuación 6.3, es posible estimar β asumiendo que la concentración de iniciador es la misma:

$$\frac{N_{p1}}{N_{p2}} = \left(\frac{[I]_1}{[I]_2}\right)^{\alpha} \left(\frac{[S]_1}{[S]_2}\right)^{\beta} \text{ Ec 6.3}$$

Se obtiene un valor de 0.54 para β , valor cercano al teórico de 0.6 que da la teoría de Smith-Ewart. **(Odian G. , 2004)**

El par de experimentos E21 y E34 debería mostrar el efecto de la concentración de iniciador (alta para E21 y baja para E34) en el nivel bajo (-) de tensoactivo. El efecto sobre la conversión es opuesto al esperado (<3 % mayor para E34), pero esta diferencia no es estadísticamente significativa según el ANOVA de la Tabla 6.3B. Por otro lado, el número de partículas muestra la tendencia esperada (24 % más para E21). Por lo general, el N_p más alto conduce a conversiones más altas, siendo el resto de los factores iguales. Esta aparente inconsistencia se atribuye a un efecto gel más pronunciado en E34 correspondiente a un M_n más alto, y al observar que la conversión para esta reacción en comparación con E21 se vuelve más alta sólo durante el intervalo III.

6.7. Polimerizaciones de estireno con DTAB como tensoactivo

Como se muestra en el análisis estadístico ANOVA la concentración más alta de tensoactivo conduce a una conversión alta de monómero en comparación con las otras dos concentraciones más bajas de tensoactivo, aunque esta diferencia resulta no ser estadísticamente significativa a nivel p de 0.05, aparentemente debido a la gran variabilidad en la conversión del E25.

Para un análisis más detallado, se comparan los siguientes pares de experimentos E19/E25 y E19/E28, en ambos casos E19 utilizó niveles más altos de tensoactivo e iniciador, lo que es consistente con una conversión más alta exhibida en este experimento en comparación con los otros dos. Un resultado inesperado es el N_p más bajo exhibido por E19 en comparación con E25, pero esta observación es difícil de explicar. Es importante notar que N_p es un parámetro calculado en base a la conversión y el diámetro promedio de partícula, y la conversión de E25 muestra una variabilidad bastante grande, lo que introduce cierta incertidumbre en estos resultados particulares. En cuanto a los experimentos E25 y E28, el primero muestra una conversión similar y un N_p más alto que el segundo, lo que parece deberse a la mayor [S] utilizada en E25 en comparación con E28.

Un análisis detallado muestra una buena concordancia entre las simulaciones en POLYRED y los experimentos. Aunque los efectos de D_p no son fáciles de explicar debido a los efectos combinados de las concentraciones de tensoactivos e iniciador, las simulaciones en POLYRED permiten relacionar cualitativamente la conversión de monómeros. Las reacciones E19 Y E25 también se simularon con POLYRED y se compararon con resultados experimentales para comprender mejor el efecto combinado del iniciador y el tensoactivo (ver resultados de simulaciones en la sección de POLYRED). Los resultados que se exhiben en la sección de simulación para ambos experimentos muestran que los valores experimentales y teóricos de D_p son muy similares para ambas reacciones con hasta 90% de conversión de monómero. Ya que E19 alcanza una mayor conversión de monómero que E25, su tamaño de partícula final también es mayor, lo que resulta en N_p menor. Sin embargo, si se comparan los valores de Np con la conversión de monómero similares, la estimación de Np para E19 es mayor que la E25 ya que los valores de D_p son aproximadamente los mismos para ambos casos. Esto podría explicarse por la aparición de cierta coagulación en las últimas etapas de E19. En general, cuando por la teoría se espera un cierto efecto en la respuesta a partir de un cambio en una variable, pero la diferencia observada en la respuesta no es estadísticamente significativa, existen varios factores o una combinación de factores que pueden explicar la aparente contradicción:

(i) El valor p utilizado en el análisis estadístico podría ser demasiado estricto; (ii) la magnitud de cambio seleccionada en la variable (independiente) no es lo suficientemente grande; o (iii) el error experimental es demasiado grande.

Sin embargo, la falta de significación estadística no implica que el efecto no esté presente; simplemente significa que no pudo ser evidenciado por las condiciones experimentales utilizadas. Por lo tanto, una combinación de modelos (simulación y teoría) y pruebas estadísticas se complementan entre sí en el análisis.

6.8. Polimerizaciones de MMA con C1EGTM como tensoactivo

Los experimentos E27 y E36 reflejan el efecto puro de la concentración de tensoactivo (alto para E27, bajo para E36, ambos a un nivel bajo de concentración de iniciador) sobre la conversión y N_p. Como era de esperarse, ambas respuestas muestran valores más altos para E27 que para E36, aunque las diferencias no son estadísticamente significativas al nivel p utilizando en el ANOVA correspondiente (Tabla 6A-5). Por otro lado, comparando los experimentos E30 y E36, se puede evaluar el efecto de la concentración de iniciador (alta para E30, baja para E36). El efecto es el esperado para N_p y para conversión (aunque marginal en este caso), siendo estas respuestas mayores para E30.

6.9. Cinética

Por consiguiente, esa solubilidad mayor que la del St, provoca mayor propagación en la fase acuosa, generando un aumento significativo del número de partículas en el caso del MMA como se muestra en la Tabla 6.3, así mismo contribuyen a una mayor tasa de reacción. Las ecuaciones 6.2 y 6.3 (Sirirat, Vatanatham, Hansupalak, Rempel, & Arayapranee, 2014) fueron utilizadas para calcular las constates de propagación del estireno a 70°C (343 K), con una constante R de 8.314 J/mol K dando k_{p, St} =126 L mol⁻¹ s⁻¹) y metacrilato de metilo la k_{p,} _{MMA}=646 L mol⁻¹ s⁻¹.

$$k_p = 6.84 \ x \ 10^7 e^{\frac{-37.65}{RT}}$$
 St Ec 6.2

$$k_p = 3.4 \ x \ 10^7 e^{\frac{-31.05}{RT}}$$
 MMA Ec 6.3

Los efectos anteriores se pueden comprender mejor si se considera la expresión de la tasa de polimerización en una PE: (Rozik, Antonietti, Yuan, & Tauer, 2013)

$$R_p = \frac{\overline{k_p} N_p \overline{n}[M]_p}{N_A}$$
 Ec. 6.4

Donde R_p es la tasa de polimerización (mol L⁻¹ s⁻¹), k_p es el coeficiente de tasa de propagación (L mol⁻¹ s⁻¹), N_p es el número de partículas por litro de agua (1 L⁻¹), \overline{n} es el número promedio de radicales por partícula, [M]_p es la concentración de monómero en las partículas (mol L⁻¹), y N_A es el número de Avogadro. De la ecuación (6.4) un aumento de N_p, que a su vez es

proporcional a las potencias fraccionarias de [I] y [S], conduce a un aumento de R_p y por tanto a mayores conversiones en tiempos de reacción iguales, asumiendo que el resto de las variables permanecen constantes.

6.10. Pesos moleculares

Como se muestra en las distribuciones de pesos moleculares (DPM), Figura 6.5, pero sobre todo en los valores promedio de pesos moleculares de la Tabla 6-5 y Tabla 6.3, en las Reacciones 15, 21 y 34 se tienen pesos moleculares en general más bajos que los que exhiben las Reacciones 19, 25 y 28. El primer bloque de reacciones corresponde al tensoactivo C1EG[™], mientras que el segundo al tensoactivo DTAB. Esto se correlaciona con la observación de que el C1EG[™] genera menor número de partículas (1.20 - 1.49 × 10¹⁸ mL⁻¹) que los generados con DTAB (1.65-2.13×10¹⁸ mL⁻¹) ya que al tenerse un menor número de partículas (caso C1EG[™]) cada una de ellas presentará mayor probabilidad de capturar un segundo radical (una vez que tenga uno) lo que provocará terminación instantánea (suposición de sistema 0-1), acortando la vida promedio de los radicales en las partículas y, en consecuencia, menores pesos moleculares. Es importante también observar que los números de partículas menores en el caso del tensoactivo C1EG[™] también son consistentes con los diámetros de partícula mayores observados para este tensoactivo. Las tendencias en la dispersidad de la distribución de pesos moleculares (Đ) debidas al tipo de tensoactivo no son tan claras. Al parecer, la Đ es menor cuando se tiene mayor número de partículas (caso DTAB); se puede especular que esto se debe a que al tener más partículas aumenta la probabilidad de "uniformizar" la distribución de pesos moleculares, pero también se pueden esgrimir argumentos en contra de esto.





Figura 6. 5. Distribuciones de pesos moleculares de los polímeros obtenidos en polimerizaciones en emulsión: a) poliestireno y b) poli metil metacrilato a 70°C e iniciador V-50

Por lo que respecta al efecto de la concentración de iniciador en el peso molecular, al comparar los pares de experimentos 21 (alto iniciador) vs. 34 (bajo iniciador) y 19 (alto) vs. 25 (bajo), el efecto es el esperado al haber un mayor número de radicales en crecimiento éstos crecen menos (considerando que en estos pares de experimentos el resto de las variables se mantiene en niveles iguales o cercanos). Cuando se utiliza un alto nivel de iniciador el peso molecular promedio decrece, y viceversa. Esto es válido para el caso del estireno, pero no se satisface en el caso del MMA (Reacciones 30 y 36), en el cual el efecto se invierte, aunque las diferencias observadas en M_n no son muy grandes, 336,000 vs. 300,000, respectivamente. En este caso es posible que el efecto contrapuesto del número de partículas sobre el peso molecular compense e incluso rebase el efecto puro del número de radicales. Nótese que en la Reacción 30 el número de partículas es mucho mayor que en la Reacción 36; esto es de alguna manera consecuencia de la mayor concentración de iniciador que permite mayor nucleación de partículas, conduciendo a tiempos más largos de entrada de un segundo radical, como se explicó previamente, y propiciando mayores pesos moleculares. En el caso del estireno no tiene un impacto tan grande en las diferencias en números de partículas como sí lo tuvo en el caso del MMA.

El efecto del tensoactivo en el peso molecular para el caso del estireno se puede estudiar al comparar los experimentos Reacción 15 vs. 34 y Reacción 25 vs. 28. En ambos pares, el experimento con mayor concentración de tensoactivo conduce a un mayor número de partículas (como se espera), pero también a un menor peso molecular con respecto a su contraparte (todas las demás variables aproximadamente en los mismos niveles para cada par). Esto es opuesto al efecto en el peso molecular del retraso en la entrada de un segundo radical a una partícula, que se presenta cuando hay un mayor número de partículas. Este

efecto debe estar presente, pero al parecer se compensa porque al haber un número mayor de partículas hay un número mayor de sitios de reacción para la misma cantidad global de monómero, lo cual es particularmente importante en el intervalo III de la polimerización en emulsión.

Los dos efectos contrapuestos parecen estar presentes en estos sistemas se puede confirmar al comparar los experimentos Reacción 27 (nivel alto de tensoactivo) y 36 (nivel bajo de tensoactivo) para el caso del MMA con C1EG[™]. En estos experimentos, a mayor tensoactivo el número de partículas se incrementa fuertemente (un orden de magnitud mayor en Reacción 27 que en 36) y el efecto del número de partículas sobre el tiempo de entrada de un segundo radical sobre el peso molecular parece predominar, ya que la Reacción 27 presenta mayor peso molecular que Reacción 36 (M_n de 380,000 vs. 300,000, respectivamente), contrario a lo que se observa en el caso del estireno. Este comportamiento puede deberse en parte a la mayor constante de velocidad de propagación del MMA vs. el estireno, lo que tiende a hacer más marcado el efecto descrito.

Como se puede observar, cada variable (concentración de iniciador y de tensoactivo, principalmente) puede conducir a efectos hasta cierto punto opuestos en el peso molecular y dependerá de otros factores diversos cuál será preponderante en una condición dada.

Finalmente, al comparar el peso molecular del polímero obtenido con los dos monómeros, se observa que en general fue ligeramente mayor para el caso PMMA, lo que se atribuye a la constante mayor de propagación del MMA comparada con la del estireno como ya se discutió en otra sección.

En general, se observa que las curvas de DPM obtenidas son monomodales, con un índice de dispersidad alto, por lo que las cadenas que se forman tienen tamaños muy diferentes. Las dispersidades altas se deben, al menos parcialmente, al efecto gel que suele estar presente en estos sistemas a altas conversiones. Un efecto gel pronunciado en la Reacción 34 comparado con la Reacción 21 podría contribuir también a explicar un M_n mucho más alto en la Reacción 34.

REACCIÓN	POLÍMERO	M _N X10 ⁻³ (DA)	Ð	N _P (#/ml)X10 ⁻¹⁸
15	PSt	124	6.5	1.44 ± 0.03
21	PSt	102	5.8	1.49 ± 0.07
34	PSt	234	3.8	1.20 ± 0.03
19	PSt	233	4.6	2.13 ± 0.003
25	PSt	338	4.6	2.42 ± 0.16

Tabla 6-4. Resultados de peso molecular y polidispersidad de las reacciones de polimerización en emulsión de St y MMA (promedios de al menos dos repeticiones) 70°C e iniciador V-50

28	PSt	383	4	1.65 ± 0.19
27	PMMA	383	4	1.32 ± 0.06
30	PMMA	336	3.8	2.08 ± 0.06
32	PMMA	533	3.7	2.44 ± 0.13
36	PMMA	300.2	4.7	1.26 ± 0.05

En general, el peso molecular en la polimerización en emulsión no solo depende de la cantidad de radicales libres disponibles para la iniciación de la polimerización sino también depende de la cantidad de micelas que se encuentre en la emulsión, por lo que su comportamiento es complejo. A baja concentración del iniciador serán más altos los pesos moleculares como se observa en la Reacción 34 y en la Reacción 28. A medida que aumente la concentración del iniciador, se llegará a un punto en el cual sin importar si se sigue aumentando la concentración del iniciador, no disminuirá el peso molecular del polímero. Esto conlleva a pensar que el iniciador llega a un punto en el cual ya no encuentra más micelas hinchadas con monómero con las cuales reaccionar. En otras palabras, el número de micelas entrarían a ser el factor limitante para la reacción y por más iniciador que se agregue, el peso molecular no variará en gran medida.

En la reacción 32 se observan pesos moleculares altos, esto se debe a que se demora el fin de la reacción de propagación en la partícula, pese al tamaño de partículas pequeñas. Los sistemas de polimerización en emulsión son sistemas "compartimentados", por lo tanto, cada partícula tiene muy pocos radicales (a veces sólo uno) y, al no haber otro radical con el cual reaccionar en la misma partícula, la terminación se retrasa y los pesos moleculares tienden a crecer más que en masa o solución.

En la Reacción 15 se tiene alta dispersidad y bajos pesos moleculares, esto conlleva a que se tienen oligómeros en la fase acuosa y en la fase partícula. En cambio, en la reacción 25 se tiene una distribución ancha de tamaños de partícula contribuyendo a una alta dispersidad en el peso molecular. También se puede presentar transferencia de cadena al polímero, lo cual contribuiría a pesos moleculares elevados y dispersiones altas. Esto podría afectar el diámetro de las partículas contribuyendo a distribuciones amplias.

Como se muestra en la Tabla 6-4, los pesos moleculares promedio de los polímeros obtenidos con C1EG[™] como tensoactivo (102-234,000) son inferiores a los generados con DTAB (233-383,000). Esto podría explicarse por el menor número de partículas generadas con el surfactante C1EG[™] (1.20-1.49×10¹⁸ ml⁻¹) en comparación con las producidas con DTAB (1.65-2.13×10¹⁸ ml⁻¹); si se supone que el sistema se comporta como un sistema 0-1, entonces al entrar un segundo radical a una partícula hay terminación instantánea; por lo tanto, al tener menor número de partículas (caso C1EG[™]) cada una de estas tendrá mayor

probabilidad de capturar un segundo radical acortando la vida media de los radicales en las partículas y, en consecuencia, su peso molecular. El menor número de partículas en el caso del tensoactivo C1EG[™] también es consistente con los mayores diámetros de partículas observados para este anfifilo como estabilizador en la polimerización.

En general, debido a la compartimentación de radicales, los pequeños diámetros de partículas de polímero que se presentan en una PE promueven un aumento en el peso molecular del polímero comparado con los sistemas de polimerización homogéneos.

En cuanto a tamaños de partícula, en la Figura 6.6 se muestran micrografías de los látex de las cuales se obtuvieron valores de D_p de: A) 64±0.12 nm, B) 56±0.08 nm, C) 60±0.34 nm, D) 50±0.04 nm, E) 56±0.07 nm y F) 65±0.17 nm, cada uno se debe a la variación de la concentración de líquido iónico y DTAB.



Figura 6. 6. Micrografías obtenidas por TEM de partículas de poliestireno, A (Reacción 15); B (Reacción 19); C (Reacción 21): D (Reacción 25); E (Reacción 28) y F (Reacción 34). Todos fueron medidos con 200X.



Figura 6. 7. Micrografías obtenidas por TEM de partículas de poli metil metacrilato, G (Reacción 27); H (Reacción 30); I (Reacción 32 y J (Reacción 36) Todos fueron medidos con 200X.

Tabla 6-5. Diámetro promedio de partícula a conversión final determinados mediante DLS yTEM.

	· · <i>-</i>	D _P (nm)		
EXP.	MONOMERO	DLS	TEM	
15	St	66.21±2.1	64±0.12	
21	St	64.26±2.33	60±0.34	
34	St	69.58±0.35	65±0.17	
19	St	59.24±1.01	56±0.08	
25	St	53.71±1.75	50±0.04	
28	St	61.18±0.14	56±0.07	
27	MMA	71.49±1.70	69±0.19	
30	MMA	60.90±0.85 56±0.05		
32	MMA	54.27±0.96	50±0.63	
36	MMA	72.48±0.62	70±0.01	

Nota: Sólo se determinó D_p en el TEM para cada reacción mostrada en la Tabla 6-6, sin usar las réplicas. El diámetro por TEM se obtuvo como un promedio de al menos 200 partículas. Se utilizó el programa "ImageJ Particle Count Analysis" para auxiliar en determinar diámetros de partículas en las micrografías.

Como se muestra en la Tabla 6-5 los datos obtenidos por el DLS tendrán un tamaño mayor que el análisis realizado por el TEM, como también se muestra en las Figuras 6.6 y 6.7, esto se debe al hecho de que cuando en un medio líquido se mueve una partícula dispersa en un medio acuoso, se hidrata y el diámetro medido de la partícula, que se conoce como hidrodinámico, la mayoría de las veces es mayor que el diámetro medido por el TEM.

Se observa en las micrografías que se obtuvieron partículas esféricas para PSt y PMMA. Se observa que se tiene ligeramente mayor diámetro de partícula en la reacción 27 (PMMA) que en la reacción 15 (PSt) con las mismas condiciones de tensoactivos e iniciador, así mismo se puede apreciar mayor definición de la partícula usando como tensoactivo líquido iónico (reacción 15) que el DTAB (reacción 24).

6.11. Distribución de tamaño de partícula

Los surfactantes actúan como agentes estabilizadores al absorberse en las superficies de las partículas, creando una fuerza de repulsión entre ellas. En el látex no se observaron aglomeraciones, por tal motivo se presentaron distribuciones de partículas estrechas como se muestra en la Figura 6.8, se puede observar que en las reacciones 15, 21 y 34 que utilizaron tensoactivo C1EG[™] estas distribuciones son mono-modales y al parecer más amplias que las reacciones en las que se utilizó DTAB (19, 25 y 28), aunque en realidad no se midió la amplitud en forma cuantitativa. En la reacción 25 se aumentó la concentración del tensoactivo DTAB provocando la formación de partículas de polímero más pequeñas que utilizando C1EG[™].



Figura 6. 8. Distribución de tamaño de partícula utilizando estireno y diferentes surfactantes C1EG[™] (reacciones 15, 21 y 34) y DTAB (reacciones 19, 25 y 28).



Figura 6. 9. Distribución de tamaño de partícula utilizando metacrilato de metilo y diferentes surfactantes C1EG[™] (reacciones 27 y 30) y DTAB (reacciones 32 y 36)

Se puede observar en la Figura 6.9 que la reacción 36 utilizando MMA y concentración alta del tensoactivo DTAB, provoca mayor distribución del monómero en las micelas originando gotas de monómero y partículas de polímero más pequeñas y distribuciones más estrechas. En la reacción 30 se tiene concentración alta del iniciador, provocando conversiones altas y un mayor número de partículas pequeñas, lo que provoca también una DTP estrecha.

Los tamaños de partículas más pequeños, pueden conducir a un empaque eficiente, minimizando los espacios entre las partículas, generando fricción entre ellas que presentan mayor área interfacial por unidad de volumen. Si se tiene coagulación en el látex se genera un aumento de viscosidad.

Una distribución de tamaños de partículas controlada puede contribuir en la estabilidad coloidal, evitando agregación en las partículas, si se tiene una dispersión uniforme en las partículas de látex puede contribuir a una viscosidad uniforme. Si se tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha y tamaño de partículas uniforme en el látex esto puede generar un aumento en la viscosidad debido al aumento de las interacciones entre las partículas. Sin embargo, existen otros factores que puede intervenir como la concentración de polímeros, peso molecular, la temperatura y aditivos.

En la reacción 15 se observa una distribución mono modal amplia, posiblemente debido a que se usó una concentración alta de tensoactivo que prolonga el periodo de nucleación y crecimiento en la fase acuosa generando una distribución de tamaño de partícula amplía.

6.12. Resultados de la simulación en POLYRED

Se utilizaron los parámetros que se muestran en la Tabla 6-6 para simular en POLYRED las reacciones de polimerización en emulsión efectuadas (St y MMA). Los resultados de las simulaciones se muestran en la Figuras 6.10 y 6.11.

Constante o parámetro	Valor	Referencia
C1EG™ r _h (nm)	1.90	(Sharker, Yusa, & Phan, 2019)
DTAB r _h (nm)	1.30	(Bappaditya , Dey, & Moulik, 2013)
E _a V-50	123.4	(KJ/mol K) (GmbH, 2019)
k _d (s ⁻¹)	2.038 x 10 ⁺¹¹	(Sirirat, Vatanatham, Hansupalak, Rempel, & Arayapranee, 2014)
k _{p, st} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	126	(Sirirat, Vatanatham, Hansupalak, Rempel, & Arayapranee, 2014)
k _{p, MMA} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	646	(Sirirat, Vatanatham, Hansupalak, Rempel, & Arayapranee, 2014)
k _{t, мма} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.05 x 10 ⁺⁹	(Herrera- Ordóñez & Olayo, 2001)
k _{t, st} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.75 x 10 ⁺⁹	(Thickett & Gilbert, 2007)
D _{P, St} (g L ⁻¹)	1054	(Thickett & Gilbert, 2007)
D _{P, MMA} (g L ⁻¹)	1170	(Thickett & Gilbert, 2007)

Tabla 6-6. Parámetros utilizados para las simulaciones en POLYRED

d _{w,} (g L ⁻¹)	1000	(Thickett &
		Gilbert <i>,</i> 2007)
I₀ (g L ⁻¹)	1.2715	Experimental
PM _{st} (g mol ⁻¹)	104.15	(Thickett &
		Gilbert <i>,</i> 2007)
PM _{MMA} (g mol ⁻¹	86.09) (Thickett &
		Gilbert <i>,</i> 2007)
PM _{agua} (g mol ⁻¹)	18.0	(Thickett &
		Gilbert <i>,</i> 2007)
M , st (g L ⁻¹)	248.56	(Thickett &
		Gilbert <i>,</i> 2007)
M , mma (g L ⁻¹)	248.479	(Thickett &
		Gilbert <i>,</i> 2007)
Т, К	343.15	Experimental
X st	4.8	(Thickett &
		Gilbert <i>,</i> 2007)
X _{MMA}	2.4	(Thickett &
		Gilbert <i>,</i> 2007)

En la Tabla 6.6, X es el parámetro de Flory-Huggins, d_P corresponde a la densidad de polímero, M es la concentración de monómero, PM es el peso molecular del monómero, d_w es la densidad del agua, k_p y k_t son las constantes de propagación y terminación, respectivamente; r_h es el radio hidrodinámico de la micela del tensoactivo y E_a es la energía de activación.





Figura 6. 10. Conversión vs tiempo simuladas por POLYRED y experimentales para poliestireno a 70 °C y usando V-50 como iniciador.

En la Figura 6.10 se observan los datos experimentales y los resultados simulados con POLYRED para la curva de conversión de estireno frente al tiempo durante 120 minutos para las reacciones 15, 19, 21, 25, 28 y 34. A su vez, se puede apreciar en la Figura 6.11 la trayectoria de la conversión de los datos experimentales y de los simulados para metacrilato de metilo para las reacciones 27, 30, 32 y 36. En general, las diferencias entre los valores experimentales con los simulados utilizando POLYRED, para la polimerización del estireno y del metacrilato de metilo se deben, en parte, a los valores de los parámetros usados en las simulaciones, ya que fueron tomados de la literatura y no se determinaron experimentalmente en este trabajo. Sin embargo, las conversiones finales son bastante cercanas entre las experimentales y las simuladas con POLYRED, como se puede observar en la Tabla 6-6.



Figura 6. 11. Conversión vs tiempo, simuladas por POLYRED y experimentales para poli metil metacrilato a 70 °C, V-50.

Tabla 6-7. Comparación de la conversión (%) de datos experimentales y POLYRED en un
periodo de 120 min, 70°C, V-50.

	REACCIÓN	MONÓMERO	CONVERSIÓN (%)		
			Experimental	POLYRED	Diferencia*
	15 ^{a1}	St	97.35	96.98	0.37
	19 ^b	St	95.94	93.80	2.14
	21 ^{b1}	St	85.11	93.51	-8.4
	25 ^a	St	86.98	93.73	-6.75
	28 °	St	89.97	90.51	-0.54
	34 ^{b1}	St	88.71	92.50	-3.79
	27 ^{c1}	MMA	97.80	97.42	0.38
	30 ^{b1}	MMA	95.20	96.36	-1.16
	32 ª	MMA	92.07	94.31	-2.24
	36 ^{b1}	MMA	92.75	94.64	-1.89
Nota:	^a 3.0xCMC;	^b 3.5xCMC;	^c 2.0xCMC.	^{a1} 10.8	9xCMC;

^{c1}10.1xCMC*(Experimental – POLYRED).
En la Tabla 6-7 se observa que en la conversión final la simulación presenta similitud con los datos experimentales. Haciendo la comparación de lo experimental con lo simulado en conversión final, por ejemplo, en la reacción 21 se tuvo una diferencia de 8.4% de conversión, la reacción 25 tuvo una diferencia de 6.75%, la reacción 34 tuvo una diferencia de 3.79%, la reacción 32 tuvo una diferencia de 2.24% y la reacción 36 tuvo una diferencia de 1.89%. Estas diferencias son pequeñas en general lo que indica que el simulador POLYRED predice aceptablemente las conversiones finales observadas.

Por otro lado, de las simulaciones con POLYRED, también se obtuvo la evolución del tamaño promedio de partícula en las polimerizaciones en emulsión de estireno y metacrilato de metilo con una sola ecuación de balance poblacional con un número promedio de radicales por partícula como se muestra en la Figura 6.12. POLYRED, a diferencia del modelo propuesto en esta tesis, utiliza sólo una ecuación (EBP) con ñ (promedio), lo que servirá como base para comparar una vez que se tenga la solución numérica del modelo desarrollado en esta tesis.





Figura 6. 12. Diámetro promedio de partícula, D_p (nm) vs tiempo obtenidas usando POLYRED y experimentalmente para la polimerización en emulsión de estireno y metacrilato de metilo.

En la Figura 6.12 se puede observar, como ilustración, que la Reacción 15 experimental (Exp) y Reacción 15 simulada presentan diámetro promedio de partícula a conversión final de 67 nm, mientras que, en la Reacción 21 Exp y Reacción 21 simulada, el Dp final fue de 66 nm. Así mismo, en el caso de la Reacción 34 Exp y Reacción 34 simulada, los diámetros promedio de las partículas coinciden en 69.5 nm, lo que es también el caso para la Reacción 19 Exp y Reacción 19 simulada, 59 nm al final de la reacción. Por otro lado, en los casos de la Reacción 25 y la Reacción 32 no coincidieron las trayectorias simuladas para los diámetros de partícula con las experimentales; esto se puede principalmente a simplificaciones o suposiciones en el Página | 110

modelo y/o a incertidumbre en algunos parámetros cinéticos utilizados. De estos resultados, es evidente que el modelo usado por POLYRED hace un trabajo aceptable en la predicción de la evolución de los diámetros de partícula, pero es conveniente desarrollar otros modelos que tengan una mejor capacidad de predicción en toda la trayectoria de condiciones y conversiones.

Copolimerización de estireno-MMA

En la Figura 6.13 se representa la evolución simulada de la DTP durante la copolimerización del copolímero de estireno y metacrilato de metilo que se obtuvo numéricamente usando POLYRED con un modelo que utiliza un número promedio de radicales por partícula, donde las curvas de izquierda a derecha corresponden a la evolución de la DTP con respecto al tiempo. Su resolución numérica es realizada mediante COEF (colocación ortogonal en elementos finitos) con 220 elementos. Se observa que, desde el principio, aunque en forma menos marcada al inicio, se presentan oscilaciones espurias aun usando una discretización detallada con respecto al eje del tamaño de partícula. Sin embargo, aun cuando se elimine el problema de las oscilaciones, las distribuciones que se observan en la Figura 6.13 no representan una distribución natural, ya que por lo general las distribuciones experimentales no asemejan un frente de onda con una caída abrupta. Como está implementado el modelo en POLYRED, sólo se utilizó una ecuación general que representa al sistema (con un número promedio de radicales por partícula), la cual tiene como naturaleza un comportamiento hiperbólico que implica un frente de onda. Las condiciones iniciales de operación se muestran en la Tabla 6-8.



Figura 6.1 3. Número de partículas en crecimiento de la masa de la partícula del polímero, obtenida por POLYRED, y usando SDS 0.03 mol/l (6.9×10^{-3} kg), K₂S₂O₈ 0.0028 mol/l (6×10^{-4} kg), St 0.102 kg, 0.098 kg y 0.800 kg H₂O a 50°C.

Tabla 6-8. Condiciones iniciales de operación para la simulación en POLYRED, St y MMA relación molar 50/50, 0.800 kg de agua.

Variables	Condiciones de operación
Temperatura (°C)	50
SDS (mol/l)	0.0300
K ₂ S ₂ O ₈ (mol/l)	0.0028

Por lo que corresponde al modelo de DTP desarrollado en esta tesis, únicamente se tiene la resolución numérica y análisis numérico (subrutina) del reparto de monómero considerando el modelo de Flory-Huggins. Sin embargo, para la solución del modelo completo y detallado de la DTP se observaron múltiples dificultades numéricas al implementar la solución en FORTRAN. La adaptación del algoritmo de COEF para varias ecuaciones tipo EBP con frontera móvil resultó ser un reto numérico considerable, lo que ha llevado más tiempo de lo estimado para implementarse, por lo que quedará para un trabajo a futuro. No obstante, se considera que el planteamiento del modelo en sí y la discretización de las ecuaciones representan un avance significativo en la solución del problema.

La DTP que se obtiene de POLYRED nos servirá eventualmente para comparar nuestro modelo matemático con el implementado en POLYRED, ya que, si consideramos una distribución de tamaño de partícula con un número variable de radicales por partícula y no con un número promedio de radicales como se presenta en POLYRED, se van a obtener varias ecuaciones con diferente número de radicales, con lo que resulta una distribución para cada caso. Se espera que con este método se generará una distribución completa suavizada (sin caídas abruptas) que representará mejor las distribuciones experimentales observadas, lo cual no es posible alcanzar con el modelo implementado en POLYRED.

7. Conclusiones y Trabajo Futuro

7.1 Conclusiones

Se determinó la CMC de los líquidos iónicos **C1EG™** Y T2EG donde se obtuvo un promedio de la CMC de 0.1324 %P/P (**C1EG™**) y 0.02354 %P/P (A102) por los tres métodos tensiometría, conductividad y potenciometría. En las polimerizaciones en emulsión, se utilizó más cantidad de tensoactivo **C1EG™** porque las concentraciones inicialmente usadas resultaban en reacciones lentas y conversiones bajas (menores a 78 %).

En términos generales, los efectos observados sobre la conversión y número de partículas coinciden, al menos cualitativamente, con la teoría de Smith-Ewart, salvo en algunos casos particulares.

Los efectos de la concentración de tensoactivo en el peso molecular son complejos y dependen no sólo del tensoactivo, sino del tipo de monómero y otros factores. En general, se observan tamaños de partículas ligeramente altos para el PMMA en comparación con el PSt y pesos moleculares más altos para PMMA.

El IL **C1EG**[™] en altas concentraciones funciona correctamente como estabilizador en polimerizaciones en emulsión. Se pudo observar que los látex obtenidos por el IL **C1EG**[™] no se coagularon visiblemente en un periodo de 1 año y el látex obtenido por DTAB sí presentó coagulación y se pudo observar en el TEM que las partículas que se obtuvieron por medio del IL están más definidas.

En relación al modelado propuesto, se cuenta con un modelo basado en ecuaciones de balance poblacional con n radicales por partícula para un reactor en lotes para la polimerización en emulsión. El modelo consiste de ecuaciones diferenciales parciales. Posteriormente, se realizaron cambios de variables en las ecuaciones de balance poblacional en la fase acuosa y en la fase partícula (Ec 4.1 hasta 4.100), y se discretizaron las ecuaciones en el dominio del tamaño de partícula utilizando colocación ortogonal en elementos finitos (COEF), sobre un dominio de frontera móvil. El modelo discretizado está ya en forma de ecuaciones diferenciales ordinarias cuya solución (integración numérica) se debe poder implementar con técnicas convencionales, pero no fue posible su solución en el periodo de desarrollo de esta tesis debido a que el algoritmo requiere de una serie de subrutinas complementarias por desarrollar y que son complicadas en su implementación numérica.

En la parte termodinámica para la polimerización en emulsión, se desarrolló la resolución numérica (subrutina) considerando el modelo de Flory-Huggins, en código FORTRAN. La implementación numérica completa desafortunadamente no se alcanzó a terminar en esta tesis por su complejidad, pero quedan establecidas las ecuaciones correspondientes y la discretización numérica para su implementación futura.

Así mismo, se utilizó el simulador Polyred para predecir el comportamiento de la conversión y Np de la polimerización en emulsión utilizando líquidos iónicos y haciendo el comparativo

experimentalmente, por esta vía se puede mejorar el diseño experimental para futuros trabajos.

7.2 Trabajo Futuro

Como trabajo futuro hace falta obtener la resolución numérica del modelo matemático desarrollado en esta tesis implementada en código de FORTRAN para generar la DTP completa y suavizada sin caídas abruptas que represente mejor la DTP experimental, así como obtener de ese modelo conversiones y N_p. Con el mismo algoritmo se podrán simular diversos tipos de operaciones de reactores (por lote, semicontinuo, continuo), y finalmente, se podría integrar la solución de un reactor continuo en un diagrama de flujo (para el caso de operación continua en trenes de reactores). Adicionalmente, se requiere la validación del modelo con los datos experimentales generados en esta tesis para homopolímero y con los datos existentes y simulaciones de POLYRED para copolímero de MMA-St utilizando constantes cinéticas de pseudo-homopolimerización.

Con esta última comparación se estaría en posibilidad de alcanzar el objetivo originalmente planteado en esta investigación, al comparar las DTP's generadas con un modelo que utiliza sólo un número de radicales promedio por partícula (ñ) y el modelo más detallado generado en esta tesis.

En cuanto al trabajo experimental con líquidos iónicos como tensoactivos, los buenos resultados encontrados abren una nueva línea de investigación en el grupo que continuará investigando la aplicación práctica de este tipo de tensoactivos, las condiciones óptimas de polimerización con los mismos y la eventual recuperación y reciclado del tensoactivo.

8 Referencias

- Attarakih , M., Bart, H., & Faqir, N. (2004). Attarakih Numerical solution of the spatially distributed population balance equation describing the hydrodynamics of interacting liquid-liquid dispersions. *Chem. Eng. Sci.*, 2567-2592.
- Finlayson B, A. (1980). Nonlinear analysis in chemical engineering. McGraw Hill.
- Gelbard , F., & Seinfeld, J. (1978). Numerical solution of the dynamic equation for particulate systems. *J. Comput. Phys*, 357-375.
- Immanuel , C., & Doyle III , F. (2003). IComputationally efficient solution of population balance models incorporating nucleation, growth and coagulation: application to emulsion polymerization. *Chem. Eng. Sci.*, 3681-3698.
- Litster , J., Smit , D., & Hounslow , M. (1995). Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. *AIChE J*, 591-603.
- Rigopoulos , S., & Jones , A. (2003). Finite-element scheme for solution of the dynamic population balance equation. . *AIChE J*, 1127-1139.
- Abedini, H., & Shahrokhi, M. (2008). Inferential closed-loop control of particle size distribution for styrene emulsion polymerization. *Chem. Eng. Sci.*, 2378–2390.
- Alexande, A, & Napper, D. (1971). Emulsion polymerization. *Progress in Polymer Science*, 145-197.
- Alexopoulos , A, Roussos , A, & Kiparissides, C. (2004). Part I: Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate processes undergoing combined particle growth and aggregation. *Chem. Eng. Sci.*, 5751-5769.
- Al-Shahib, W. A., & Dunn, A. S. (1978). Effect of homologous series of alkyl sulfate surfactants on the emulsion polymerization of styrene. I. Equal total concentrations. *Journal of Polymer Science*, *16*, 677-684.
- Amaral MD, V. E. (2004). Effect of the particle size distribution on the low shear viscosity of highsolid-content latexes. *J Polym Sci A Polym Chem*, 3936–3946.
- Amaral, M. D, Van Es, S, & Asua, J. M. (2004). Effect of the particle size distribution on the low shear viscosity of high-solid-content latexes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3936-3946.
- Anderson, C. D, & Daniels, E. S. (2003). Rapra Review Reports, 160, 14.
- Anderson, J, Pino, V, Hagberg, E, & Sheares, V. (2003). Surfactant solvation effects and micelle formation in ionic liquids, *Chem. Commun*, 2444.

- Antonietti, M, & Tauer, K. (2003). 90 Years of Polymer Latexes and Heterophase Polymerization: More vital than ever, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, 207-219.
- Antonietti, M, Kuang, D, Smarsly, B, & Zhou, Y. (2004). Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures, *Angew. Chem*, 43, 4988.
- Asúa J, M. (2003). A new model for radical desorption in emulsion polymerization. *Macromolecules*, 6245-6251.
- Asúa J, M., Sudol E, D, & El-Aasser M, S. (1989). Radical desorption in emulsion polymerization. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 3903-3913.
- Bahri, M. A, Hoebeke, M, Grammenos, A, Delanaye, L, Vandewalle, N, & Seret, A. (2006).
 Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance.
 Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 290, 206-212.
- Balashova, I, Galdámez, R, Danner, R, & Duda, L. (2007). Thermodynamic studies related to emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 2092-2099.
- Baltazar, Q, Chandawalla, J, Sawyer, K, & Anderson, J. (2007). Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids. *Colloids Surf, 302*.
- Bancroft, W. D. (1912). Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization, J. Phys. Chem, 16, 177.
- Bappaditya , N, Dey, A, & Moulik, S. P. (2013). Counter-ion Effect on Micellization of Ionic Surfactants: A Comprehensive Understanding with Two Representatives Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB). J Surfact Deterg , 16, 785-794.
- Barnali , K, Prasanjit , G, Kaushik , K, Soumik , B, Bidyut K, P, & Sajal , D. (2018). Benzimidazoliumbased high temperature ionic liquid-in-oil microemulsion for regioselective nitration reaction. *Journal of Molecular Liquids*.
- Basset, D., & Hamielec, A. (1981). Emulsion Polymers. Emulsion Polymers.
- Bosmann, A. Datsevich, L. Jess , A. (2001). Desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids, Chemical Communications, 23, 2494-2495.
- Greksáková, O, & Oremusová, J. (2003). Micellization parameters of cationic surfactants consisting of the [1-(ethoxycarbonyl)-pentadecyl]-trimethylammonium ion and various anions,40, 35-39
- Cammarata, L, Kazarian, S, Salter, P, & Welton, T. (2001). Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem.*, 23, 5192.

- Cao, J, Pan, X, Huang, W, Wang, Y, Hu, D, Zhu, X, & Liang, H. (2012). Synthesis of cationic poly(4vinylpyridine)-functionalized colloidal particles by emulsion polymerization with reactive block copolymer for protein adsorption. *J. Colloid Interface Sci, 381*(1), 137-142.
- Carro, S, & Herrera,O, J. (2006). Styrene Emulsion Polymerization above the CMC: New Evidence on Particle Nucleation by means of AFFFF, Macromolecular Rapid Communications , 27, 274– 278.
- Chabanon, E, Sheibat O, N, Mdere, O, Pierre V, J, Urbaniak, S, & Puel, F. (2017). Drop size distribution monitoring of oil-in-water emulsions in SMX static mixers: Effect of operating and geometrical conditions. *International Journal of Multiphase Flow*, 61-69.
- Chaffart, D, & Ricardez S, L. (2018). Optimization and control of a thin film growth process: A hybrid first principles/artificial neural network based multiscale modelling approach. . *Computers & Chemical Engineering*, 456-479.
- Chakraborty, S, Jähnichen, K, Kombe, H, Basfar, A. A., & Voit , B. (2014). Synthesis of Magnetic Polystyrene Nanoparticles Using Amphiphilic Ionic Liquid Stabilized RAFT Mediated Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules*, *47*(13), 4186-4198.
- Chatterjee, S. P, Banerjee, M, & Konar, R. S. (1979). Molecular weight of polystyrene polymer obtained in the emulsion polymerization at low monomer concentration and the harkins– smith–ewart–gardon (HSEG) theory. *Journal of Chemestry*, 17, 2193-2207
- Chee Kai, C, Chee How, W., & Wai Yee, Y. (2017). Chapter Five Material Characterization for Additive Manufacturing. *Standards, Quality Control, and Measurement Sciences in 3D Printing and Additive Manufacturing*, 95-137.
- Chen, Z, Yan, F, Qiu, L, Lu, J, Zhou, Y, Chen, J. Texter, J. (2010). Sustainable Polymerizations in Recoverable Microemulsions. *Langmuir, 26*, 3803-3806.
- Coen E, M, & Gilbert R, G. (1997). Particle size distributions. In: Asúa JM. Polymeric Dispersions: Principles and Applications. *Dordrecht:Kluwer Academic Publishers.*, 67-78.
- Coen, E. M, Peach, S, Morrison, B, R., & Gilbert, R, B. (2004). First-principles calculation of particle formation in emulsion polymerization: Pseudo-bulk system. *Polymer*, 3595–3608.
- Coen, E. M, Gilbert, R. B, Morrison, B. R., Leube H, H., & Peach, S. (1998). Coen, E. M., Gilbert, R. B., Morrison, B. R., Leube, Modeling particle size distributions and secondary particle formation in emulsion polymerization. *Polymer.*, 7099–7112.
- Collins, E. A. (1997). In Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. *John Wiley & Sons Ltd*, 826.

- Costa, C, Santos, V, Dariva, C, Santos, A, Fortuny, M, Araujo, P., & Sayer, C. (2013). Ionic liquid as surfactant in microwave-assisted emulsion polymerization. *Inc. J. Appl. Polym. Sci.,* 127, 448-455.
- Crose, M, Sang-Il Kwon, J, Nayhouse, M, & Ni, D. (2015). Multiscale modeling and operation of PECVD of thin film solar cells. *Chemical Engineering Science*, 50-61.
- Crose, M, Sang-Il Kwon, J, Tran, A., & Christofides, P. (2017). Multiscale modeling and run-to-run control of PECVD of thin film. *Renewable Energy*, 129-140.
- Crowley, T. J, Meadows, E, S, Kostoulas, E, E, & Doyle III, F. (2000). Crowley, T. J, Control of particle size distribution described by a population balance model of semi-batch emulsion polymerization. *J. Process Control*, 419–432.
- Cui, X, Zhong, S, & Wanga, H. (2007). Emulsifier-free core–shell polyacrylate latex nanoparticles containing fluorine and silicon in shell. *Polymer, 48*(25), 7241-7248.
- Danckwerts, V. (1953). Continuos flow systems distribution of residence times. *Chem Eng Sci*, 2, 1-13.
- Danckwerts, P. (1958). The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions. *Chemical Engineering Science*, 93-102.
- Ding, S, Radosz , M., & Shen, Y. (2005). Atom transfer radical polymerization of ionic liquid 2-(1butylimidazolium-3-yl)ethyl methacrylate tetrafluoroborate. J Polym Sci A 42:5794–5801.
- Dupont, J, de Souza, R, & Suarez, P. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis *Chem. Rev*, 102, 3667.
- Dyson, P. J. (2002). Transition metal chemistry in ionic liquids. Chem., 27, 353-358.
- Edouard, D., Sheibat O, N, & Hammouri. (2005). Observer design for particle size distribution in emulsion polymerization. *AIChE J.*, 3167–3185.
- Endres, F, Bukowski, M, Hempel M, R, & Natt, H. (2003). Angew. Chem, 42, 3428.
- England, D, Tambe, N, & Texter, J. (2012). Stimuli-Responsive Nanolatexes: Porating Films. ACS Macro Lett, 1, 310-314.
- Erasmus, L, Eyre, D, & Everson, R. (1994). Erasmus, Numerical treatment of the population balance equation using a spline-Galerkin method. Computers and Chemical Engineering. *Computers and Chemical Engineering*, 775–783.
- Evans, H. C. (1956). Alkyl sulphates. Part I. Critical micelle concentrations of the sodium salts. J. *Chem. Soc.*, 579-586.

- Feng, K, Li, X, & Yu, L. (May de 2018). Synthesis, antibacterial activity, and application in the antifouling marine coatings of novel acylamino compounds containing gramine groups. *Progress in Organic Coating*, 18(118), 141-147.
- Fernandez, A, & Jebbanema, L. (2007). The Effect of Surfactant Selection on Emulsion Polymer Properties. *Paint and Coatings Industry, 23*(62-68).
- Fletcher , K, & Pandey , S. (2004). Surfactant Aggregation within Room-Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*Langmuir*, 20, 33-36.
- Flory, P. J. (1941). Thermodynamics of High Polymer Solutions, J. Chem. Phys., 10, 51.
- Fortuny, M, Graillat, C, C, McKenna, T, F, Araujo, P, H. H., & Pinto, J, C. (2004). Modeling the nucleation stage during batch emulsion polymerization. *AIChE J.*, 2521–2533.
- Fuguet, E, Ràfols, C, Rosés, M, & Bosch, E. (2005). Critical micelle concentration of surfactants in aqueous buffered and unbuffered systems. *Analytica Chimica Acta, Elsevier*, Volume 548,Pages 95-100.
- Fuller, J, Carkin, R, & Osteryoung, R. (1997), *Ionic liquid–polymer gel catalytic membrane, J. Electrochem. Soc*, 144, 3881.
- Gaur , T, & Sood, A. (2019). Modelling of particle size distribution in butyl acrylate emulsion polymerisation in a batch reactor. *Indian Chemical Engineer*, 1-12.
- Gilbert, R. (1997). Modelling rates, particle size distributions and molar mass distributions. In: Lovell PA, El-Aasser MS. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. *Chichester:John Wiley & Sons.*, 164-203.
- Gilbert, R. G., Napper, D. H., & Lichtl, G. (1977). The growth of polymer colloids. J. Polym. Sci, Polym. Chem, 1957-1971.
- Gilbert, R, Ottewill, R, & Rowell, R. (1995). *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*. London: Academic Press.
- GmbH, F. W. (2019). Recuperado el 24 de Julio de 2021, de FUJIFILM Wako Chemicals Europe GmbH: https://www.wako-chemicals.de/en/products/specialty-chemicals/water-solubleinitiators/v-50
- Goodwin, J. W. (2004). Goodwin, J. W. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers An IntroductioColloids and Interfaces with Surfactants and Polymers . *An Introduction John Wiley & Sons Ltd.*
- Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Ionic liquids as amphiphileself-assembly media, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (8), 1709–1726.

- Guyot, A, Chu, F, Schneider, M., Graillat, C., & McKenna, T. (2002). High solid content latexes. *Progress in Polymer Science*, 1573-1615.
- Hansen, F. K. (1993). Mathematical & Physical Sciences, Scholarly Journals, microfilm, *Chemical Engineering Science*, 48, 437-444.
- Harada, M, Nomura, M, Kojima, H, Eguchi, W, & Nagata, S. (1972). Effect of stirring on the emulsion polymerization of styrene, *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 811-833.
- Harmon, R. (2003). Computer-aided polymerization reactor design users manual. *university of wisconsin polymerization chemical engineer*.
- Hawkett, B. S, Napper, D. H., & Gilbert, R. G. (1980). Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. *Journal of the Chemical Society*, 1323 1343.
- Hernandez, H. F, & Tauer, K. (2012). *in Synthesis of Polymers.* Weinheim : (Eds: D. Schlüter , C. J. Hawker , J. Sakamoto), Wiley-VCH .
- Herrera,J (2004). The Kinetics of emulsion polymerization: Some controversial aspects. *J Macromol Sci*, 44, 207-229.
- Herrera O, J, & Olayo, R. (2000). On the kinetics of styrene emulsion polymerization above CMC. I. A mathematical model, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2201-2218.
- Herrera O, J., & Olayo, R. (2000). On the kinetics of styrene emulsion polymerization above CMC. II. Comparison with experimental results *Journal of Polymer Science Part a-Polymer* ,*Chemistry*, 2219-2231.
- Herrera-O, J, Olayo, R., & Carro, S. (2004). The kinetics of emulsion polymerization: some controversial aspects, *Journal of Macromolecular SciencePolymer Reviews*, 44 (3), 207-229.
- Herrera O, J., Rivera, O, Maldonado-Textle, H., & Ramirez, J. C. (2005). Kinetics of the styrene emulsion polymerization above cmc. II. Agitation effect on molecular weight, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 43, 1963-1972.
- Herrera O, J., & Olayo, R. (2001). Methyl Methacrylate Emulsion Polymerization at Low Monomer Concentration: Kinetic Modeling of Nucleation, Particle Size Distribution, and Rate of Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 39*, 2547-2556.
- Hiemenz, P. C, & Rajagopalan, R. (1997.). *Principles of colloid ans sueface chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Hosseini, A, Bouaswaig, A, E, & Engell, S. (2013). Hosseini, A., BouaswaiNovel approaches to improve the particle size distribution prediction of classical emulsion polymerization model. *Chem. Eng. Sci*, 108–120.

- Hosseini, A, Bouaswaig, A, E, & Engell, S. (2012). Comparison of classical population balance models of emulsion polymerization with experimental results and a stochastic extension. *Chem. Eng. Sci*, 179–194.
- Hosseini, A, Bouaswaig, A, & Engell, S. (2013). Novel approaches to improve the particle size distribution prediction. *Chemical Engineering Science*, 108-120.
- Huggins, M. L. (1942). Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds., J. Phys. Chem, 46, 151.
- Huibers, P, Lobanov, V, & Katritzky, A. (1997). Prediction of critical micelle concentration using a quantitative structure–property relationship approach. J.colloid Interface Sci, 187, 113-120.
- Hummel, D (1962). Analyse der Tenside : infrarotspektroskopische und chemische Methoden, Carl Hanser Verlag, 15-37.
- Immanuel, C. D., Doyle III, F , J, Cordeiro C. , F., & Sundaram, S, S. (2003). Population balance PSD model for emulsion polymerization with steric stabilizers. *AIChE J.*, 1392–1404.
- Immanuel, C. D., Pinto, M., A., Richards, J., R., & Congalidis, H. (2008), Population balance model versus lumped model for emulsion polymerization; Semi-batch and continuous operation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 692–702.
- Inc, A. T. (1999.). Polymer process modeling with Aspen Plus 10. Polymers.
- Instruments, K. (2019). AZO nano. Obtenido de https://www.azonano.com/suppliers.aspx?SupplierID=2213
- J, D. I., Harrison, C., & Crowley, T. (2003). Doyle III, Hybrid model-based approach to batch-tobatch control of particle size distribution in emulsion polymerization. *Chem. Eng.*, 1153– 1163.
- Jiménez , A, & Bermúdez, M. (2009). Surface interactions in lubrication of titanium, aluminium, and titanium–aluminium alloys with the ionic liquid [C2mim]Tf2N under increasing temperature, *Tribol. Lett*, 33, 111.
- Jung, S. M, & Gomes, V, G. (2011). Miniemulsion polymerization in pseudo-bulk regime, mathematical modeling, prediction and optimal strategy for operation. *Chem. Eng. Sci*, 220–226.
- Kahveci, D, Guo, Z, Ozcelik, B., & Xu, X. (2009). Lipase-catalyzedglycerolysis in ionic liquids directed towards diglyceride synthesis. *Process Biochemistry*, 1358-1365.

- Kiparissides , C, Achilias, D., & Frantzikinakis , C. (2002). The effect of oxygen on the kinetics and particle size distribution in vinyl chloride emulsion polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res*, 3097-3109.
- Kiparissides, C., Achilias, D., E., & Frantzikinakis, C, E. (2002). The effect of oxygen on the kinetics and particle size distribution in vinyl chloride emulsion polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3097–3109.
- Klevens, H. B. (1953). Structure and aggregation in dilute solution of surface active agents. *J. Am. Oil Chem. Soc., 30*, 74-80.
- Kohlmann, C, Leuchs, S, Greiner, L, & Leitner, W. (2011). Continuous biocatalytic synthesis of (R)-2octanol with integrated product separation. *Green Chemistry*, *13*(1430-1436).
- Kohlmann, C, Robertz, N, Leuchs, S, Dogan, Z, Lütz, S., Bitzer, K, Greiner, L. (2011). Ionic liquid facilitates biocatalytic conversion of hardly water soluble ketones. J Mol Catal B: Enzym, 147-153.
- Kong, X. Z., Zhu, X., Jiang, X., & Li, X. (12 de August de 2009). Preparation and full characterization of cationic latex of styrene–butyl acrylate. *Polymer, 50*(17), 4220-4227.
- Konkolewicz, D, Hawkett, B, Gray, A., & Perrier, S. (2009). Polymerization kinetics: How long are the cross-terminating oligomers. *J Polym Sci.*, 3455-3460.
- Konkolewicz , D., Hawkett , S., Gray , W., & Perrier, S. (2008). RAFT polymerization kinetics: Combination of apparently conflicting model. *Macromol*, 6400-6412.
- Kruyt, H. R. (1952). *Colloid Science 1: Irreversible Systems*. Holanda: Elsevier Pub. Co.
- L., R. (1984). Transmission electron microscopy. Springer, 5.
- L.R, P., & Brennan. (1982). A description of DASSL: A differential/algebraic system solver. *Applied mathematics division* .
- Lapidus , L, & Pinder G, F. (1999). Numerical solution of partial differential equations in science and engineering. *John Wiely & Sons*.
- Lee, S, Ringstrand, B, Stone, D. A., & Firestone, M. (2012). Electrochemical Activity of Glucose Oxidase on a Poly(ionic liquid)–Au Nanoparticle Composite, ACS Appl. Mater. Inter., 4, 2311.
- LeVeque, R. (2002). Finite volume methods for hyperbolic problems. Cambridge. *Cambridge University Press*.

- Li , X, Wang, W, Weng, F, Li , B., & Zhu, S. (2014). Targeting copolymer composition distribution via model-based monomer feeding policy in semibatch RAFT mini-emulsion copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate. *Ind Eng Chem*, 53, 7321.
- Li, Q, & Hong Wang, X. (2017). Surface adsorption and thermodynamic properties of mixed system of ionic liquid surfactants with cetyltrimethyl ammonium bromide. *Royal Society of chemistry*, 7, 51426-51435.
- Lin, Y. (1996). Stability of Carboxylated Poly (buty1 acrylate) Latices during Semibatch Emulsion Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 989-1001.
- Litster, J. (2016). The Population Balance. In Design and Processing of Particulate Products . *Cambridge Series in Chemical Engineering*, 46-79.
- Liu, B., Wang, Y., Zhang, M., & Zhang, H. (2016). Initiator Systems Effect on Particle Coagulation and Particle Size Distribution in One-Step Emulsion Polymerization of Styrene. *Polymers*, 3-14.
- Farías C (2010). On the kinetics and particle size polydispersity of the styrene emulsion polymerization using aerosol MA80 and sodium dodecyl sulfate as surfactants. *Colloid Polym Sci*, 1401-1409.
- Lovell, P. A., & El-Aasser, S. M. (1996). *Emulsion polymerization*. New York: John Wiley and Sons: New York.
- Lu, J., Ding, Y., Yu, Y., Wu, S., & Feng, W. (2010). Effect of two Kinds of Imidazolium Ionic Liquids on the Microemulsion Polymerization of Methyl methylacrylate. *Macromol. Symp., 298*, 167-173.
- Lu, J., Yan, F., & Texter, J. (2009). Advanced applications of ionic liquids in polymer science*Polym.sci*, 34, 431.
- Manic, M., Najdanovic-Visak, V., Nunes da Ponte,, M., & Visak, Z. (2011). Extraction of free fatty acids from soybean oil using ionic liquids or poly(ethyleneglycol)s. *AIChE Journal*, 1344-1355.
- Marcilla, R., Mecerreyes, D., Winroth, G., Brovelli, S., Rodriguez Yebra, M., & Cacialli, F. (2010). Light-emitting electrochemical cells using polymeric ionic liquid/polyfluorene blends as luminescent material, *Appl. Phys. Lett.*, 96.
- Marciniak, A. (2010). The Solubility Parameters of Ionic Liquids. Int. J. Mol. Sci., 11, 1973-1990.
- Mariz, F, I., Leiza, R. J., & de La Cal, C. J. (2011). Mariz, ICompetitive particle growth: A tool to control the particle size distribution for the synthesis of high solid content low viscosity latexes. *Chem. Eng. J.*, 938–946.

- Marques, M., Blesic, M., Plechkova, N., Seddon, K., Rebelo, L., & Lopes, A. (2007). Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution. *Green Chemistry*, 9, 481-490.
- Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. I. Model Formulation and ApplicatiSaldívar E, P. D. (1998). Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. I. Model Formulation and Application to Reactors Operating with Micellar Nucleation. J. Macromol. Sci, C38. 207-325,.
- McKenna, F., & Cunningham, M. (2013). Scale-Up of emulsion polymerization reactors part II : Simulations and interpretations. *Macromol React Eng*, 7, 393-408.
- McKenna, T., Vale, H., Pohn, J., & Sheibat-Othman, N. (2017). Is Modeling the PSD in Emulsion Polymerization . *Macromolecular Reaction Engineering*, 1-32.
- Meadows, E. S, Crowley, T. J, J., Immanuel, C, D., & Doyle III, F, J. (2003). Meadows, E. S., Crowley,
 T. J., Nonisothermal modeling and sensitivity studies for batch and semibatch emulsion
 polymerization of styrene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 555–567.
- Mecerreyes, D. (2011). Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Prog. Polym. Sci.*, 36, 1629.
- Melo, L. D., Palombo, R. R., Petri, D. F., Bruns, M., Pereira, E. M., & Carmona-Ribeiro, A. M. (May de 2011). Structure–Activity Relationship for Quaternary Ammonium Compounds
 Hybridized with Poly(methyl methacrylate). ACS Appl. Mater. Interfaces, 3(6), 1933-1939.
- Min, K. W., & Ray, W., H. (1974). On the mathematical modeling of emulsion polymerization reactors. J. Macromol. Chem., 177-255.
- Min, K., & Ray, W. (2008). The Mathematical Modelin of Continuous Emulsion Polymeration . MACROMOL.CHE.PHYS, 177-255.
- Mitsionis, A. I., & Vaimakis, T. C. (2012). Estimation of AOT and SDS CMC in a methanol using conductometry, viscometry and pyrene fluorescence spectroscopy methods. *Chemicas Physics Letters*, *547*, 110-113.
- Mohammed Said Benzagouta, I. M.-K. (2013). Korean J. Chem. Eng Ionic liquids as novel surfactants for potential use in enhanced oil recovery. *Journal Chemical Engineering*, 2108-2117.
- Morawetz, H. (1995). Polymers: The Origins and Growth of a Science, Dover Pubns. New York.
- Morrison, B. R., Maxwell, I. A., Gilbert, R. G., & Napper, D. H. (1992). Radical Capture Efficiencies in Emulsion Polymerization Kinetics, *Polymer Latexes*, 492, 28-44.
- Nicmanis , M., & Hounslow , M. (1998). Finite-element methods for steady-state population balance equations. *AIChE J*, 2258-2272.

- Nomura, M, Tobita, H, & Suzuki, K. (2005). Emulsion Polymerization: Kinetic and Mechanistic Aspects *Advances in Polymer Science*, 175, 1-128.
- O.G. Us'Yarov, E. V. (2017). 30. O.G. Us'Yarov, Sizes of Ionic Surfactant Micelles and their Clustering According to Data on Viscosity of Micellar Solutions. *Colloid Journal*, 79, 386-392.
- Odian, G. G. (2004). Principles of Polymerization. New York,: Willey Interscience Pulbictions.
- Önder, T., Burçin , A., Çakır, L., & Numan, H. (2013). Determination of critical micelle concentration of polybutadiene-block-poly(ethyleneoxide) diblock copolymer by fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering. *Journal of Molecular Liquids, Elsevier*, 40-43.
- Pereiro, A., & Rodriguez, A. (2009). Application of the ionic liquid Ammoeng 102 for aromatic/aliphatic. *J. Chem. Thermodynamics*, 951-956.
- Proverbio, Z. E., Bardavid, S. M., Arancibia, E. L., & Schulz, P. C. (2003). Hydrophile-lipophile balance and solubility parameter of cationic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 214*, 167-171.
- Ramkrishna , D. (2000). Population balances. Theory and applications to particulate systems in engineering. *Academic Press*.
- Rasoulian, S., & Ricardez-Sandoval, L. (2016). Stochastic nonlinear model predictive control applied to a thin film deposition process under uncertainty. *Chemical Engineering Science*, 90-103.
- Rawlings, J. B., & Ray, W., H. (1988). The modeling of batch and continuous emulsion polymerization reactors. Part 1: model formation and sensitivity to parameters. *Polym. Eng. Sci.*, 237-256.
- Reddy, P., Chiyen, K., Deenadayalu, N., & Ramjugernath, D. (2011). Determination of activity coefficients at infinite dilution of water and organic solutes (polar and non-polar) in the Ammoeng 100 ionic liquid at T = (308.15, 313.5, 323.15, and 333.15) K . *J. Chem. Thermodynamics*, 1178-1184.
- Reimer, L. (1984). Transmissión electron microscopy. Springer.
- Ribot, J., Guerrero, S, C., Greaves, T., Kennedy, D., Hoogenboom, R., & Schubert, U. (2012). Amphiphilic oligoether-based ionic liquids as functional materials for thermoresponsive ion gels with tunable properties via aqueous gelation. *Soft Matter, 8*(1025-1032).
- Rodríguez, C., De Gonzalo, G., Rioz, M, A., Torres P, D., Fraaije, M., & Gotor, V. (2010). BVMOcatalysed dynamic kinetic resolution of racemic benzyl ketones in the presence of anion exchange resins. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 1121-1128.

- Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic Liquids--Solvents of the Future?, *Science*, 302 (5646), 792–793.
- Romagnoli J, A., Barton G, W., Gomes V, G., Hawkett B, S., Gilbert R, G., & Zeaiter, J. (2004) Operation of semi-batch emulsion polymerization reactors: modelling, validation and effect of operating conditions. *Chem. Eng. Sci.*, 2955-2969.
- Rosen, M. J. (2004). Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons, Inc.
- Rozik, N., Antonietti, M., Yuan, J., & Tauer, K. (2013). Polymerized Ionic Liquid as Stabilizer in Aqueous Emulsion Polymerization Enables a Hydrophilic–Hydrophobic Transition during Film Formation. *34*, 665-671.
- Ruhl, T., & Hellmann, G. P. (2001). Colloidal Crystals in Latex Films: Rubbery Opals, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 3502-3505.
- Ruhl, T., Spahn, P., & Hellmann, G. P. (2003). Artificial opals prepared by melt compression, *Polymer*, 44, 7625-7634.
- Ruhl, T., Spahn, P., Winkler, H., & Hellmann, G. P. (2004,). Large Area Monodomain Order in Colloidal Crystals, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 1385-1393.
- S.D, C., & Boor, C. d. (1980). *Elementary numerical analysis an algotithmic approach*. Madison: Springer G.
- Saldívar , E., & Ray, W. (1997). Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors: experimental validation and application to complex systems. *Ind. Eng. Chem*, 1322-1336.
- Salman A, K., & Abdullah M, A. (2015). Physicochemical and Critical Micelle Concentration (CMC) of Cationic (CATB) and Anionic (SDS) Surfactants With Environmentally Benign Blue Emitting TTQC Dye. *Springerlink*, 1595-9.
- Schork, F., & Ray, W. (1987). The dynamics of the continuous emulsion polymerization of methylmethacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1259-1276.
- Sharker, K. K., Yusa, S.-i., & Phan, C. (2019). Micellar formation of cationic surfactants. *Heliyon*, 5(9).
- Sheldon, R. (2001). Catalytic reactions in ionic liquids, Chem. Commun., 23, 2399.
- Shen, J., Xu, X., Cheng, F., Liu, H., Luo, X., Shen, J., Jiang, H. (2003). Virtual Screening on Natural Products for Discovering Active Compounds and Target Information. *Current Medicinal Chemistry*, 2327-2342.

- Sirirat, T., Vatanatham, T., Hansupalak, N., Rempel, G. L., & Arayapranee, W. (December de 2014). Kinetic study of styrene and methyl methacrylate emulsion polymerization induced by cumene hydroperoxide/tetraethylenepentamine. *J Polym Res, 22*(16), 2-11.
- Smith, W. V., & Ewart, R. H. (1948). The Journal of Chemical Physics, Vol 16, 592-599.
- Tauer, K. (2004). *In Colloids and Colloids Assemblies.* Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH &Co. KGaA.
- Tauer, K. (2010). *in Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesisand Surface Modifi cations*. Boca Raton : (Ed: V. Mittal), CRC Press, Taylor & Francis, L LC.
- Technology, A. (1999.). Polymer process modeling with Aspen Plus 10. Polymers.
- Thickett, S. C., & Gilbert, R. G. (2007). Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer, 48*(24), 6965-6991.
- Tobita, H. (2010). Modeling controlled/living radical polymerization kinetics: Bulk and miniemulsión. *Macromol React Eng*, 643-662.
- Topel, Ö., Çakır, B. A., Budama, L., & Hoda, N. (2013). Topel, Önder; ÇDetermination of critical micelle concentration of polybutadiene-block-poly(ethyleneoxide) diblock copolymer by fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering. *Journal of Molecular Liquids*, 177, 40–43.
- Tzitzinou, A., Keddie, J. L., Geurts, J. M., Peters, A. C., & Satguru, R. (2000). Established and Emerging Techniques of Studying Latex Film Formation, *Macromolecules*, 33, 2695-2708.
- Urban, D., & Distler, D. (2002). *in Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH (Eds: D. Urban, K. Takamura),.
- Us'Yarov, O., Plotnikova, E., & Movchan, T. (2017). Sizes of ionic Surfactant Micelles and their Clustering Accordig to Data on Viscosity of Micellar Solutions. *Colloid Journal, 79*(386-392).
- Vafa, E., Shahrokhi, M., & Abedini, H. (2010). Inferential Closed-Loop Control of Particle Size and Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization of Styrene. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 2307- 2320.
- Vale H, M. T. (2007). Solution of population balance equations for emulsion polymerization: Zero–One and Zero–One–Two systems. *Ind Eng Chem*, Vol. 2. 643-654, .
- Vale M, H., & McKenna F, T. (2005). Modeling particle size distribution in emulsion polymerization reactors. *Progress in polymer science*, 1019-1048.

- Vale, H. M., & McKenna, T. F. (2009). Particle formation in vinyl chloride emulsion polymerization: Reaction modeling. *Ind. Eng. Chem.*, 5193–5210.
- Vanderhoff, J. W. (1981). Emulsion Polymerization . Emulsion Polymers .
- Villadsen, J., & Michelsen, M. L. (New York). Solution of differential equation models by polynomial approximation. (2do ed.). (E. Cliffs., Ed.) Prentice-Hall.
- Wang, B., Wang, F., Kong, Y., Wu, Z., Min wang, R., Song, P., & He, Y. (2018). Polyurea-crosslinked cationic acrylate copolymer for antibacterial coating. *Colloids Surf A. Physicochem. Eng. Asp.*, 549(20), 122-129.
- Wang, X., Luo, Y., Li, B., & Zhu, S. (2009). Ab Initio Batch Emulsion RAFT Polymerization of Styrene Mediated by Poly(acrylic acid-b-styrene) Trithiocarbonate. *Macromolecules*, 6414-6421.
- Wang, Y. B., Doyle, I., & Francis, J. (2004). Aiche Journal, 50, 3049-3059.
- Wang, Y., Luo, X., Liu, B., Liu, X., Hu, Y., & Han, Y. (2019). Preparation of monodisperse polymer particle via an in situ charge neutralization-controlled particle coagulation mechanism in macroemulsion polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 124345-124350.
- Wasserscheid, P., & Keim , W. (2000). Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis, *Chem. Rev*, 39, 3772.
- Weyershausen , B., & Lehmann, K. (2005). Industrial application of ionic liquids as performance additives, *Green Chem*, 7, 15.
- Yamak, H. B. (2013). Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, *Polymer Science*.
- Yan, F., & Texter, J. (2006). Surfactantionic liquid-based microemulsions for polymerization. *Chem. Commun, 99*, 2696-2698.
- Yang, B. (2013). Investigation of AGET-ATRP of methyl methacrylate in surface-active ionic liquid microemulsions. *Iran Polym. J, 23*, 87-92.
- Yuan, J., & Antonietti, M. (2011). Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles, *Polymer*, 52, 1469.
- Yuan, J., Wunder, S., Warmuth, F., & Lu, Y. (2012). Polymer, 53, 43.
- Zeaiter, J., Romagnoli, J., A., Barton, G., W., & Gomes, V., G. (2002.). Zeaiter, J., Romagnoli, J. A., Barton, G. W., Gomes, V. G.Operation of seOperation of semi-batch emulsion polymerization reactors: Modeling, validation and effect of operating conditions. *Chem. Eng. Sci.*, 2955–2969.

- Zertuche, S. (2015). *Steric and Electrostatic Effects in Polymeric Supports for the Heterogenization of Zirconocene Aluminohydrides* (1°er ed.). (S. Zertuche, Ed.) Saltillo: CIQA.
- Zhang, H., Hong , K., & Mays, J. (2002). Mesoporous zwitterionic poly(ionic liquid)s: intrinsic complexation and efficient catalytic fixation of CO2, *Macromolecules*, 35, 5738.

Zhao, D., Wu, M., Kou, Y., & Min, E. (2002). Science in China Series B: Chemistry, 74, 157.

Apéndices

Apéndice A Determinación de CMC

Por medio de una regresión lineal se generan las ecuaciones a utilizar para determinar la CMC de las diferentes técnicas. Los valores obtenidos se tuvieron experimentalmente como se menciona en el capítulo 6.

Se tiene la ecuación de tensiometría generada por regresión lineal mediante los datos obtenidos experimentalmente para C1EG[™] como se observa en la Ec A1 y A2

y = -9.1852x + 20.505 Ec. A1

y = -0.1231x + 39.094 Ec. A2

Se sustituye la Ec A1 por la variable y de la Ec A2 y queda la igualdad como la Ec A3

-9.1852x + 20.505 = -0.1231x + 39.094 Ec. A3

Despejar x de la Ec A3

-9.1852x+0.1231x= 39.094-20.505 Ec. A4

Obtener x de la Ec. A4

In x =-2.015

x=0.1285 wt% donde la variable x es la CMC del T1EG[™]

y =39.346 es la Tensión superficial

Se tiene la ecuación de tensiometría generada por regresión lineal mediante los datos obtenidos experimentalmente para T2EG[™] como se observa en la Ec A5 y A6

y1= -6.8936x1 + 18.767	Ec. A5
y1= -0.4789x1 + 43.2	Ec. A6

Se sustituye la Ec A5 por la variable y1 de la Ec A6 y queda la igualdad como la Ec A7

-6.8936x1 + 18.767= -0.4789x1 + 43.2 Ec. A7

Despejar x1 de la Ec A7

-6.8936x1 + 0.4789x1 = 43.2-18.767 Ec. A8

Obtener x1 de la Ec. A8

In x =-3.783

x1=0.02275 wt% donde x1 es la CMC de T2EG

y1 =45.0116 es la Tensión superficial

Por esta resolución numérica también encontramos las CMC por las diferentes técnica ya mencionadas en el capitulo 5.

Ecuaciones obtenidas por regresión lineal para la técnica de conductimetría (T2EG)

y = 14.542x + 66.487

y = 7.4214x + 40.098

CMC = 0.02454 wt%

Conductimetría = 12.5865 µS/cm

Ecuaciones obtenidas por regresión lineal para la técnica de potenciometría (T2EG)

y = 7.4214x + 40.098

y = -0.1994x + 6.344

CMC = 0.02335 wt%

Potenciometría = 7.0927

Ecuaciones obtenidas por regresión lineal para la técnica de conductimetría (C1EG[™])

y = 67.907x + 246.39

y = 155.78x + 422.04

CMC = 0.1354 wt%

Conductimetría = 110.65 µS/cm

Ecuaciones obtenidas por regresión lineal para la técnica de potenciometría (C1EG[™])

y = 0.7568x + 7.8244

y = -2.0218x + 2.2256

CMC = 0.1333 wt%

Potenciometría = 6.29952

Apéndice B Modelo propuesto

B1 Modelo matemático

La reacción de polimerización comienza con la descomposición del iniciador en fase acuosa. Los radicales primarios reaccionan con el monómero disuelto en la fase acuosa, y se forman radicales oligoméricos. Después de la adición de algunas unidades de monómero, los radicales oligómeros son suficientemente hidrófobos y pueden entrar en micelas (si están presentes). En este entorno rico en monómeros, los radicales oligoméricos se propagan rápidamente y se forman partículas de polímero. Los radicales oligoméricos también se propagan en la fase acuosa hasta que alcanzan una longitud de cadena crítica cuando precipitan en la fase acuosa hasta formar partículas de polímero. Las partículas de polímero producidas por ambos mecanismos mencionados anteriormente se estabilizan por absorción de tensoactivo a través de la fase acuosa

Condición de frontera (nucleación micelar):

En la masa más pequeña, que es la masa de la micela, se cumple la condición dada por la derivada Ec.1

@ $m = m_{nuc}$ t>0, n=1 F_n= F₁

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{m_{nuc}} F_n(m,t) V_w = N_A V_{aq} \left(\sum_{i=1}^c e_{m_i} + e_{m_0}\right) \quad \text{Ec.1}$$

La masa micelar no cambia con el tiempo.

Termino de nucleación homogénea,

$$HomNuc = N_A V_{aq} k_p^{w} p[P^{cr-1}]_w [M]_w + N_A V_{aq} k_{tc}^{w} p[P^l]_w [P^{cr-1}]_w$$
 Ec.2

Donde:

d_i=Tasa de desorción de radicales de partículas, s⁻¹

 $F_n^{f}(m,t)$ = Partículas con n radicales en flujo de alimentación, L⁻¹

k_p =Constante cinética de propagación de radical con monómero j, Lmol⁻¹s⁻¹

- e, e_0 =Tasa de entrada de radicales poliméricos y de radicales primarios a partículas, respectivamente, mol s⁻¹
- e_m , e_{m0} =Tasa de entrada de radicales poliméricos y de radicales primarios a micelas, respectivamente, mol L⁻¹g⁻¹s⁻¹

 $k_{\rm t}$ =Constante cinética de terminación entre radicales , Lmol⁻¹s⁻¹

 $[M]_p$ =Concentración de monómero en las partículas, mol L⁻¹

N_A=Número de Avogadro

[P]_w=Concentración de radicales poliméricos en el agua, mol L⁻¹

v=Volumen de partícula, L

*V*_w=Volumen de agua en el reactor, L

 ρ_w =Densidad del agua g L⁻¹

*d*_{p1}=Diámetro de partículas, dm

*m*_d =Coeficientes de partición de radicales monoméricos entre fases acuosa y partículas,
 para desorber tiene que haber una transferencia al monómero, formando un radical
 monomérico en la fase partícula y desorber hacia el agua.

Subíndices, superíndices

cr=Longitud crítica de radical para precipitación

p=Significa en partículas

w=Significa en fase acuosa

El coeficiente de desorción *d* se calcula como:

$$d = g \psi + g^{T} \psi^{T}$$
 Ec.3

Donde:

 Ψ = Probabilidad de que un radical monomérico desorba antes de reaccionar en partícula, dependiente de los coeficientes de propagación y transferencia. La probabilidad también depende de los coeficientes de difusión de los radicales en el agua y en las partículas representadas en la ecuación 5 y de un coeficiente de partición de radicales monoméricos entre fases acuosa y de partículas: m_d

g =Frecuencia de generación de radicales monoméricos en una partícula (por transferencia al monómero), s⁻¹

Los coeficientes de entrada de radicales en partículas y micelas se calculan de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$g = k_{tr}[M]_p \qquad \qquad \text{Ec.4}$$

$$\psi = \frac{K_{oi}}{K_{oi} + k_{re}[M]_p}$$
 Ec.5

$$K_{oi} = \frac{12}{d_{p_1}^2} \frac{D_w D_{p_1}}{m_d D_{p_1} + 2D_w}$$
 Ec.6

Con

 d_{p1} =Diámetro de partículas, dm

 $D_{w, D_{p1}}$ =Coeficientes de difusión de radicales monoméricos en fase acuosa y partículas, respectivamente, dm² s⁻¹

ktr =Coeficiente cinético de transferencia al monómero, L mol⁻¹ s⁻¹

*m*_d=Coeficiente de partición de radicales monoméricos entre fases acuosa y de partículas.
 (Para que desorba un radical tiene que tener una transferencia al monómero, formar un radical monomérico en la fase de partículas y desorber a la fase acuosa)

Los coeficientes de entrada de radicales poliméricos en el agua en partículas y micelas (condición de nucleación que aparece en la condición de frontera) se calculan de acuerdo a las siguientes expresiones:

$e = 4 \pi r^n k_{mp} [P]_w$	Ec.7
$e_0 = 4 \pi r^n k_{mpR} [R]_w$	Ec.8
$e_m = a k_{mm} M [P]_w$	Ec.9
e _{m0} =a k _{mmR} M [R] _w	Ec.10
$e^{l}=4 \pi r^{n} k_{mp} \left[P^{l}\right]_{w}$	Ec.11
$\mathbf{e}_{m}^{l}=\ \mathbf{k}_{mm}\mathbf{M}\big[\mathbf{P}^{l}\big]_{w}$	Ec.12

Donde:

r = Radio de la partícula, dm (se consideran diferentes tamaños de la partículas)

 k_{mp} =Coeficiente de transferencia de masa para radicales en la fase acuosa entrando a partículas, dm s⁻¹

a =Área superficial de la micela, dm²

 k_{mm} =Coeficiente de transporte de masa para radicales entrando a micelas, dm g⁻¹s⁻¹ M=Concentración de micelas, L⁻¹

 $[P^{l}]_{w}$ =Concentración de radicales de longitud l en fase acuosa, mol L⁻¹

 $[R]_w$ =Concentración de radicales primarios en agua, mol L-1

nu =Número fijo dependiendo del mecanismo de colisión o difusión (1 o 2)

NOTA: longitud *I* = 0 significa radicales monoméricos (longitud del radical en la fase acuosa)

B2 Balance de especies en la fase acuosa

Para las especies, M representa el peso molecular y w^f representa la fracción masa en la alimentación

Iniciador

$$\frac{d([I]V_{aq})}{dt} = -k_d[I]V_{aq} \qquad \text{Ec.13}$$

Dimensiones
$$\frac{gmol \ L}{L \ s} = \frac{1}{s} \frac{gmol}{L} L$$

En donde

 k_d =Constante cinética de descomposición de iniciador, s⁻¹

Radicales primarios [R]

$$\frac{d \bar{R}_{w}}{dt} = 2fk_{d}\bar{I}I_{car} - k_{r}\bar{R}_{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - \frac{V_{w}}{V_{aq}} \sum_{j=elem}^{s} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{n=0}^{n_{max}} 4\pi r^{nu}k_{mpR}\bar{R}_{w}Y_{0}^{*}y_{n,i,j}w_{i} - ak_{mmR}M_{ic}\bar{R}_{w}$$
$$- k_{tav}\bar{R}_{w}\frac{P_{w}}{V_{aq}}$$

Ec.14

 k_r =Coeficiente cinético de iniciación para monómero, L mol⁻¹ s⁻¹ [P]_w=Concentración total de radicales en fase acuosa, mol L⁻¹ k_{tav} =Constante cinética de terminación promedio, L mol⁻¹ s⁻¹

Radicales monoméricos [P⁰]

$$\begin{split} \frac{d\bar{P}^{0}_{w}}{dt} &= \frac{V_{w}}{V_{aq}N_{A}P_{carc}V_{p}} \sum_{j=elem}^{elemmax} \sum_{n=0}^{nmax} \sum_{i=1}^{N+1} \psi(m) \big(n(m)\big) k_{tr} \bar{M}_{p} M_{carc} Y_{0}^{*} y_{n,i,j} w_{i} - k_{p}^{w} p \ \bar{P}_{w}^{0} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - V_{w} \sum_{j=elem}^{s} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{n=0}^{nmax} 4\pi r^{n} k_{mpi} \pi \ \bar{P}^{0}_{w} y_{n,i,j} Y_{0}^{*} w_{i} - (ak_{mm} M_{ic} \bar{P}^{0}_{w}) - k_{t} p \bar{P}^{0}_{w} \frac{P_{w}}{V_{aq}} \quad \text{Ec.15} \end{split}$$

Donde el superíndice O significa radical polimérico (longitud "cero")

Radicales poliméricos de longitud 1 [P¹]

$$\frac{d \bar{P}^{1}_{w}}{dt} = \frac{k_{ri}^{w}[M]_{w} \bar{R}_{w}R_{carc}}{P_{carc}} + k_{p}^{w} \bar{P}_{w}^{0} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - k_{p}^{w} \bar{P}_{w}^{1} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - \frac{V_{w}}{V_{aq}} (\sum_{j=1}^{s} e_{lem} \sum_{n=0}^{n_{max}} \sum_{i=1}^{N+1} 4\pi r^{n} k_{mp} \bar{P}^{1}_{w} y_{n,i,j} Y_{0}^{*} w_{i} - (ak_{mm} M_{ic} \bar{P}^{1}_{w}) - k_{t}^{w} \bar{P}^{1}_{w} \frac{P_{w}}{V_{aq}} p_{w}$$

Ec.16

Página | 136

En la Ec. 16 se han ignorado los efectos debidos al agente de transferencia (CTA) disuelto en agua, que normalmente está presente en muy pequeñas cantidades

Radicales poliméricos de longitud l [P¹]_w

$$\frac{d \bar{P}^{l}_{w}}{dt} = k_{p}^{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}} \bar{P}^{l-1}_{w} + k_{p}^{w} \bar{P}^{l}_{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - k_{tr}^{w} \bar{P}^{l}_{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - \frac{\bar{V}_{w}}{V_{aq}} \sum_{j=elem}^{n} \sum_{n=0}^{n} \sum_{i=1}^{n} 4\pi r^{n} k_{mp} \bar{P}^{l}_{w} y_{j,n,i} Y_{0}^{*} w_{i} - (ak_{mm} M_{ic} \bar{P}^{l}_{w}) - k_{t}^{w} \bar{P}^{l}_{w} \frac{P_{w}}{V_{aq}} p_{w}$$

Ec.17

Aplicando la suposición de estado quasi-estacionario (QSSA) a las ecuaciones 13 a 17, se puede obtener una solución explícita para $[P^{cr-1}]_w$. Usando la QSSA en la ecuación 17, despreciando términos de flujo y resolviendo para $[P^1]_w$

$$[P^{l}]_{W} = \frac{I_{n} + P_{r}[P^{0}]_{W}}{D}$$
 Ec.18

Donde

$$P_r = V_{aq} k_p [M]_w \quad \text{Ec.19}$$

 $D = p_{w}M_{w}k_{p}^{w} + k_{tr}^{w}p_{w}M_{w} + \frac{V_{w}}{V_{aq}}4\pi\sum_{j=elem}^{s}\sum_{n=0}^{n_{max}}\sum_{i=1}^{N+1}r^{nu}p_{w}k_{mp}\bar{R}_{w}R_{carc}Y_{0}^{*}y_{n,i,j}w_{i} + ak_{m}p_{w}M_{w} + k_{t}^{w}p_{w}M_{w}$ Ec.20

Para $\left[P^{l}
ight]_{w}$ con QSSA se obtiene (despreciando el término de flujo):

$$[P]_{w}^{l} = \frac{V_{aqk_{p}P_{w}^{l-1}M_{w}}}{D} \quad \text{Ec.21}$$

Queda:

$$[P]_{W}^{l} = \frac{P_{r}[P_{r}^{l-1}]_{W}}{D}$$
 Ec.22

$$[P^2]_w = \frac{P_r[I_n + P_r[P^0]_w]}{D^2}$$
 Ec.23

$$[P^3]_w = \frac{P_r^2 [I_n + P_r [P^0]_w]}{D^3}$$
 Ec. 24

Por lo tanto:

$$[P]_{W}^{l} = \frac{P_{r}^{l-1} \left[I_{n} + P_{r} [P^{0}]_{w} \right]}{D^{l}} \qquad \text{Ec. 25}$$

Sumando las ecuaciones 14 y 16 a Ec.25 se obtiene una ecuación para los radicales poliméricos totales en la fase acuosa $[P]_w$

$$\frac{d([P]_{W}V_{aq})}{dt} = \frac{V_{w}}{N_{A}} \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} \psi(m) (n(m)) k_{tr} p[M]_{p} F_{n}(m,t) dm + V_{aq} 2f k_{d}[I] - V_{aq} a k_{m_{mi}} M[P]_{W} - V_{w} 4\pi \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} r^{nu} k_{m_{p}}[P]_{w} F_{n}(m,t) dm - V_{aq} k_{p}^{w}[P]^{cr-1}[M]_{w} - V_{aq} k_{t}^{w}[P]^{2}_{w} \text{ Ec.26}$$

Se resuelve recursivamente en $[P]_w$; ya que todos los términos se escriben en función de $[P]_w$. Se resuelve la Ec 26 aplicando el estado quasi-estacionario (QSSA) a la ecuación 26 y es posible resolver la ecuación algebraica resultante acoplada con el resto de las ecuaciones del modelo. Para ello es necesario escribir $[P^{cr-1}]_w$ en términos de $[P]_w$, lo cual se logra a través de la 25 (con l = cr-1) y, aplicando de nuevo la QSSA, escribiendo $[R]_w$ y $[P^0]_w$ en términos de $[P]_w$, como sigue:

$$0 = 2fk_{d}[I]V_{aq} - [R]_{w} (V_{aq}k_{r}[M]_{w} + V_{w} \int_{0}^{\infty} \sum_{n=0}^{n_{max}} 4\pi r^{nu}k_{mpR} F_{n}(m,t)dm + ak_{mmR}M_{ic} + V_{aq}k_{tav}{}^{w}[P]_{w}) \quad \text{Ec. 27}$$

 $[R]_{w} = 2fk_{d}[I]V_{aq}/[V_{aq}k_{r}[M]_{w} - V_{w}\int_{0}^{\infty}\sum_{n=0}^{n_{max}}4\pi r^{nu}k_{mpR}F_{n}(m,t)dm - ak_{mmR}M_{ic} + V_{aq}k_{tav}^{w}[P]_{w}] \text{ Ec. 28}$

$$[P^{0}]_{w} = \frac{V_{w}}{V_{aq}N_{A}} \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} \psi(m) (n(m)) k_{tr}[M]_{p} F_{n}(m,t) dm / \left[\frac{V_{w} 4\pi}{V_{aq}} \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} r^{nu} k_{mp} F_{n}(m,t) dm + a k_{mm} M_{ic} p_{w} + k_{p}^{w}[M]_{w} + k_{t}^{w}[P]_{w} \right] \text{Ec.29}$$

Polímero Muerto de Longitud I [D^I]w

г *1*1

$$\frac{d [D^{l}]_{w} V_{aq}}{dt} = \delta(l-1) k_{td}^{w} [P]_{w}^{l} [P]_{w} V_{aq} + V_{aq} k_{tr}^{w} [P]_{w}^{l} [M]_{w} + \frac{1}{2} V_{aq} k_{tc}^{w} [P]_{w}^{r} [P]_{w}^{l-r} \quad l = 1, \dots 2cr - 2 \text{ Ec. 30}$$

Dimensiones

Página | 138

Donde

 δ (j-1)=Función delta de Kronecker. 1 cuando la variable j=1 y cero en el resto del dominio k_{td} =Constante cinética de terminación por desproporción entre radicales, Lmol⁻¹s⁻¹ k_{tc} =Constante cinética de terminación por combinación entre radicales, Lmol⁻¹s⁻¹

Moles totales de monómero [M]

$$\frac{dM}{dt} = -V_{aq}k_p^{W}[P]_{W}[M]_{W} - V_{W}k_p[M]_p \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_0^\infty \frac{1}{N_A} nF_n(m,t) dm \text{ Ec. 31}$$
$$\frac{gmol}{s}$$

Volumen de agua

$$\frac{dV_W}{dt} = 0$$
 Ec. 32

Masa total en reactor

$$\frac{dW_R}{dt} = 0 \qquad \qquad \text{Ec.33}$$

Balance global y reparto de monómero en equilibrio.

Velocidad de Crecimiento de Masa de Partícula

$$\frac{dm}{dt_n} = k_p \frac{n_i}{N_A} [M_p] M \quad \text{Ec.34}$$

B3 Balance y reparto del tensoactivo

Balance de masa

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{w_s^f Q^f}{M_s} - \frac{QS}{W_R} \quad \text{Ec.3.35}$$

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

$$S = S_{FREE} + S_{ads} + S_M$$
 Ec.36

Donde:

Sads = Moles de tensoactivo adsorbidas en partículas

S_M = Moles de tensoactivo adsorbidas en gotas de monómero

S_{FREE} = Moles de tensoactivo libres (en fase acuosa, ya sea en solución o como micelas)

Equilibrio adsorción-desorción

Se puede representar por la siguiente ecuación (isoterma de Langmuir):

$$S_{ads} = \frac{S_p \Gamma \beta S_{free}}{1 + \beta S_{free}}$$
 Ec.37

 $S_M = S - S_{FREE} - S_{ads}$

 $A_p = Area$ interfacial total dm²

as = Área específica del tensoactivo dm²

 α = constante de equilibrio adsorción-desorción

 S_p =Superficie total de las partículas

$$S_p = 4\pi V_w \int_{n=0}^{n_{max}} F_n(m,t) r^2(m) dm$$
 Ec.38

r (m)=Radio promedio hinchado de partícula, dependiente de la masa promedio de las partículas y del hinchamiento con monómero, dm

Las moles de tensoactivo adsorbidas en gotas de monómero se pueden estimar como sigue:

$$S_M = \frac{3 V_d}{N_A r_d a_{ed}}$$
 Ec.39

Con:

 a_{ed} =Área estabilizada por molécula de tensoactivo, dm²

V_d =Volumen total de gotas de monómero, L

r_d =Radio promedio de gotas de monómero, dm

Combinando estas ecuaciones (despreciando S_M) se obtiene la siguiente ecuación cuadrática:

$$S_{free} = \frac{S}{S_{free}\beta + (1 - \beta S + S_p \Gamma \beta)}$$
 Ec.40

El tensoactivo libre formará micelas de acuerdo a la siguiente ecuación (si M>0):

$$M = \frac{S_m}{a_{agr}} \left(\frac{N_{avog}}{PM_{surf}} \right) \quad \text{Ec.41}$$

[M] = micelas / unidad de volumen de fase acuosa

Sm = Concentración de tensoactivo micelar (g/volumen de fase acuosa)

a_{agr} = Número de agregación micelar (moléculas de tensoactivo por micela).

N_{Avog} = Número de Avogadro

PM_{surf} = Peso molecular del tensoactivo (g/mol)

B4 Termodinámica de reparto de monómero

La teoría de la división termodinámica de monómeros en emulsiones fue desarrollada por primera vez por Morton y Vanzo. Desde estas primeras publicaciones, la teoría de la partición se ha refinado y ampliado para tener en cuenta las mezclas de monómeros y solventes, y las partículas de polímero reticulado.

El modelo de Morton describe el hinchamiento de saturación de partículas de látex por solvente (monómero) que tiene una solubilidad limitada en la fase continua (agua), es decir, el monómero en las partículas de látex hinchado está en equilibrio con la fase de monómero (gotas). En esta situación, la energía libre molar parcial de Gibbs (o potencial químico) del monómero tendrá el mismo valor en cada una de las tres fases, es decir, en las partículas de látex hinchado está en encomero y la fase acuosa:

$$\Delta \mu_p = \Delta \mu_d = \Delta \mu_w$$
 Ec.42

Donde $\Delta \mu_p$, $\Delta \mu_d$ y $\Delta \mu_w$, son el potencial químico del monómero en las partículas de látex, las gotas de monómero y la fase acuosa, respectivamente. Morton asumió que la energía libre molar parcial de Gibbs de los monómeros en partículas grandes, ΔG , se puede calcular con la teoría de Flory-Huggins: (Flory, 1941) (Huggins, 1942)

Modelo de Flory-Huggins

Modelo termodinámico de la partición de monómero.

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = 0 = \phi_1 + (1 - m_{12})\phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2 + \frac{2\gamma \overline{V_1}}{rRT} \quad \text{Ec.43}$$

Donde:

 χ_{12} = Parámetro de interacción de Flory entre monómero y polímero

- $\varphi_i = Fracción \ de \ volumen \ de \ i \ componente$
- m₁₂ = Razón de volumen molar 1 y 2
- γ = Tensión interfacial de la gota (dinas/cm) teniendo un radio r (dm)
- $ar{V}_1\;$ = Volumen molar componente 1

Apéndice C Solución numérica del modelo matemático para distribución del tamaño de partícula en polimerización en emulsión.

C1 Elementos finitos

El método de elementos finitos (EF) Pinder (Lapidus & Pinder G, 1999) y Finlayson (Finlayson B, 1980) es ampliamente utilizado en la ciencia y en la ingeniería para resolver EDP, y fue aplicado por primera vez a BPE por (Gelbard & Seinfeld, 1978). Mediante el método de colocación ortogonal en elementos finitos (COEF), el BPE es semi-discretizado y transformado en un sistema de ecuaciones algebraicas diferenciales (EAD), cuyas incógnitas son los valores de la función de densidad numérica en los puntos de colocación.

(Alexopoulos, Roussos, & Kiparissides, 2004) Evaluaron el desempeño tanto del método COEF como del método de discretización de (Litster, Smit, & Hounslow, 1995) para procesos que experimentan crecimiento, nucleación y partículas de agregación. Se encontró que el método COEF era, en general, más preciso. Sin embargo, para los problemas dominados por el crecimiento, los resultados obtenidos con el método COEF presentaron inestabilidades y disipación no insignificantes. Las oscilaciones espurias que afectan a las soluciones numéricas cerca de los frentes móviles podrían reducirse añadiendo un término de difusión artificial (una práctica común en EDP hiperbólicas) (LeVeque, 2002), pero obviamente aumenta aún más la cantidad de disipación numérica. Este truco de estabilización también fue utilizado por (Saldívar & Ray, 1997) en conjunción con el método COEF. (Rigopoulos & Jones , 2003) propusieron un tipo diferente de esquema EF con mayor estabilidad y conservación de momentos con respecto a otros métodos EF, siendo fáciles de implementar y rápidos.

El método Galerkin sobre elementos finitos (MGEF) se aplica para resolver el EBP dinámico bajo la acción combinada de agregación de partículas, crecimiento y mecanismos de nucleación, tanto para procesos discontinuos como continuos de partículas. (Erasmus, Eyre, & Everson, 1994) resolvieron el EBP usando un método de Galerkin B-spline y transformando el dominio de volumen en un sistema adimensional. El rendimiento del método numérico fue investigado para varios problemas de prueba simples. Para un proceso de agregación se obtuvieron resultados numéricos precisos para tiempos relativamente pequeños. Por otro lado, las simulaciones numéricas para un proceso puro de crecimiento de partículas dieron lugar a distribuciones con errores en el volumen total de partículas. Estos errores se atribuyeron a las funciones de base cúbica que se emplearon. Finalmente, para la agregación de las partículas independiente de tamaño combinado y el crecimiento dependiente del tamaño, los autores informaron inestabilidades numéricas en los cálculos de DTP.

C2 Solución

El modelo matemático contiene varios tipos de ecuaciones.

La parte fundamental del modelo de DTP representa una dificultad numérica para resolverla, ya que está constituido por un número de ecuaciones integro-diferenciales parciales (EIDP) en tiempo y masa de polímero (coordenada interna de tamaño de partícula), ecuaciones 1C, que representan el balance poblacional para la DTP (F_n (m, t)). Aunque en principio n puede crecer hasta infinito, en la práctica se utiliza un número finito que se considera el número máximo de radicales que son contenidos en las partículas. En la práctica existen modelos de DTP que contienen números apreciables de partículas sólo para valores de n muy pequeños. De hecho, existe en la literatura una familia de modelos que considera un valor máximo de n = 1 (llamados sistemas 0-1) o 2 (sistemas 0-1-2) (Vale y McKenna, 2005). En nuestro caso suponemos que la mayoría de los problemas de interés práctico puede manejarse con una n máxima de 10 o menor, lo que daría un número máximo de 11 EIDP's.

El modelo matemático resultante es un conjunto de nmax ecuaciones diferenciales parciales (EDP's) acoplado con un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's) que representan los balances de especies y un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales (EANL's) que representan el reparto termodinámico de las especies en las diferentes fases. Para el modelado del reparto termodinámico se utilizó una ecuación de estado (Flory-Huggins, Sanchez-Lacombe), para la solución de las EDP's se puede realizar la discretización en EDO's mediante la técnica de colocación ortogonal en elementos finitos. (S.D & Boor, 1980)La solución del sistema resultante de EDO's acoplado con EANL's se resolverá mediante un algoritmo de integración implícito de Gear denominado DDASSL. (L.R & Brennan, 1982)

C2.1 Balance poblacional

$$\frac{1}{V_w} \left[\frac{\partial Fn(m,t)V_w}{\partial t} + \frac{\partial \frac{dm}{dt}V_wFn(m,t)}{\partial m} = N_A V_w[e+e_o][F_{n-1}(m,t) - F_n(m,t)] + V_w d(1+n)F_{n+1}(m,t) - d(n)F_n(m,t) + \frac{V_w}{2N_A v}k_t[(n+2)(n+1)F_{n+2}(m,t) - n(n-1)F_n(m,t)] \right]$$

Ec .1C

La discretización de ecuaciones similares a las EIDP's B.1 en sistemas de polimerización ha sido revisada por varios autores (Rawlings, 1985; Canu, & Ray, 1991; Dafniotis, 1996). Una posible solución para este tipo de problemas es utilizar colocación ortogonal en elementos finitos (COEF, Carey y Finlayson, 1975) sobre un dominio de masa móvil.

La Ec 2C considera que no hay variación de volumen. (Reactor batch)

$$\frac{\partial V}{\partial t} = 0$$
 Ec. 2C

Página | 144
Se transforma la Ec 2C en la Ec 2C.1 considerando que $g = \frac{dm}{dt}$

$$\frac{\partial F_n(m,t)}{\partial t} + \frac{\partial g F_n n(m,t)}{\partial m} = N_A[e+e_o][F_{n-1}(m,t) - F_n(m,t)] + d(1+n)F_{n+1}(m,t) - d(n)F_n(m,t) + \frac{1}{2N_A v}k_t[(n+2)(n+1)F_{n+2}(m,t) - n(n-1)F_n(m,t)]$$
 Ec. 2C.1

La Ec 3C representa las condiciones de frontera para las funciones $F_n(m, t)$ que representan el número de partículas por litro de agua con n radicales y con masa de polímero entre m y m+ dm al tiempo t.

Haciendo por simplicidad $F_n = F_n(m,t)$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{m_{nuc}}F_n(m,t)V_w = N_A V_{aq}\left(\sum_{i=1}^c e_{m_i} + e_{m_0}\right) + HomNuc \quad \text{Ec.3C.1}$$

Donde los términos de nucleación homogénea están dados por:

$$HomNuc = N_A V_{aq} k_p^{w} p[P^{cr-1}]_w [M]_w + N_A V_{aq} k_{tc}^{w} p[P^l]_w [P^{cr-1}]_w$$

Ec.3C.2

Cambio de variables

El dominio de la masa móvil se requiere para detener el dominio de la masa debido a que la ecuación 1 se puede considerar que tienen condiciones de frontera móviles. La condición de frontera 3C.1 es diferente de cero sólo mientras haya micelas y se aplica hasta entonces a $m=m_{nuc}$; sin embargo, a partir de la desaparición de micelas la condición de frontera (cero) se puede aplicar a la masa mínima de partícula que será mayor a m_{nuc} debido al crecimiento de las partículas. Esto implica que la condición de frontera debe tratarse como móvil. Por otra parte, la masa de partícula más grande también se desplazará a tamaños mayores debido al crecimiento de las partículas, lo que también representa una frontera móvil. Se define la variable de masa móvil como en la Ec. 4C:

Masa móvil

$$\mu_n = \frac{m(t) - m_{min(t)}}{m_{max(t)n} - m_{min(t)n}}$$
 Ec. 4C

La variable μ_n debe definirse para cada número de radicales n correspondiendo a cada número de radicales. En 4C m_{max} y m_{min} son la máxima y mínima masa de polímero en la partícula, a un tiempo dado t (para un número de n)

Las ecuaciones que describan la evolución de m_{max} y m_{min} simplemente representan el crecimiento del tamaño de partícula:

$$\frac{dm_{min}}{dt} = 0$$
 Mientras se tenga nucleación **Ec. 5C**
$$\frac{dm_{min}}{dt} = g(m_{min})$$
 Ausencia de nucleación **Ec. 6C**
$$\frac{dm_{max}}{dt} = g(m_{max})$$
 Crecimiento de la partícula **Ec. 7C**

Donde g (m) es la función que describe el crecimiento de la partícula de masa, que no depende de m, pero si del número de radicales (n) como se muestra en la Ec. 7C

$$g(m)_n = k_p \frac{np}{N_A} (M_p) M \qquad \text{Ec. 8C}$$

Se sustituye la Ec 3C en la Ec 3C.1 y se obtiene la Ec 9C.

$$\frac{\partial Fn}{\partial t} + \frac{g}{\partial m} \frac{\partial Fn}{\partial m} = N_{A}[e + e_{o}][F_{n-1}(m,t) - F_{n}(m,t)] + d(1+n)F_{n+1}(m,t) - d(n)F_{n}(m,t) + \frac{1}{2N_{A}v}k_{t}[(n+2)(n+1)F_{n+2}(m,t) - n(n-1)F_{n}(m,t)] - Fn\frac{\partial g}{\partial m}$$
 Ec. 9C

Para proceder al cambio de variables es necesario calcular primero las derivadas en términos de una función cualquiera que denotaremos como U.

Para cualquier función U (m) se tendrán las derivadas correspondientes:

$$\frac{\partial U}{\partial m} = \frac{\partial U}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial m}$$
 Ec. 10C

$$\frac{\partial \mu}{\partial m} = \frac{1}{m_{max(t)} - m_{min(t)}}$$
 Ec. 11C

$$\frac{\partial U}{\partial m} = \frac{\partial U}{\partial \mu} \frac{1}{m_{max(t)} - m_{min(t)}}$$
 Ec.12C

Regla de la cadena

Reducción de términos Ec. 13C

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial t}\right)_{m} = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{\mu} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{t} \frac{-1}{m_{max} - m_{min}} (m'_{min} + \mu(m'_{max} - m'_{min}))$$
 Ec. 15C

Sustituyendo Ec. 13C en la Ec. 9C y usando una función diferente \mathcal{F}_n tal que $\mathcal{F}_n(\mu, t) = F_n(m, t)$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}_n}{\partial t}\right)_{\mu} + \frac{1}{m_{max} - m_{min}} \left(\frac{\partial \mathcal{F}_n}{\partial \mu}\right)_t \left(-m'_{min} - \mu(m'_{max} - m'_{min})\right) = N_A[e + e_o][\mathcal{F}_{n-1} - \mathcal{F}_n] + d(1+n)\mathcal{F}_{n+1} - d(n)\mathcal{F}_n + \frac{1}{2N_A v}k_t[(n+2)(n+1)\mathcal{F}_{n+2} - n(n-1)\mathcal{F}_n] - \frac{\mathcal{F}_n}{m_{max} - m_{min}}\frac{\partial g}{\partial \mu} - \frac{g}{m_{max} - m_{min}}\frac{\partial \mathcal{F}_n}{\partial \mu}$$
 Ec. 16C

Para el cálculo numérico de las integrales que aparecen en la Ec. 16C conviene definir una nueva función $Y_n(\mu, t)$.

$$Y_n(\mu, t) = F_n(m, t)$$
 Ec. 17C

Que implica la Ec 18C

$$\int Y_n(\mu,t)d\mu = \int F_n(m,t)dm$$
 Ec. 18C

Donde:

$$\frac{Y_n(\mu,t)}{m_{max}-m_{min}} = F_n(m,t) = \mathcal{F}_n(\mu,t) \qquad \text{Ec.19C}$$

Reemplazando esta expresión en la Ec. 16C, desarrollando la derivada en tiempo y simplificando, resulta:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}_{n}(\mu,t)}{\partial t}\right)_{m} = \left(\frac{\partial \left(\frac{Y_{n}(\mu,t)}{m_{max}-m_{min}}\right)}{\partial t}\right)_{m} = \frac{(m_{max}-m_{min})}{(m_{max}-m_{min})^{2}} \left(\frac{\partial Y_{n}}{\partial t}\right)_{m} - \frac{Y_{n}(m'_{max}-m'_{min})}{(m_{max}-m_{min})^{2}} = \frac{1}{\frac{1}{m_{max}-m_{min}}} \left[\left(\frac{\partial Y_{n}}{\partial t}\right)_{m} - \frac{Y_{n}(m'_{max}-m'_{min})}{m_{max}-m_{min}}\right]$$
Ec.17C

$$\left(\frac{\partial Y_n}{\partial t}\right)_m = \left(\frac{\partial Y_n}{\partial t}\right)_\mu + \left(\frac{\partial Y_n}{\partial \mu}\right)_t \left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)_m = \left(\frac{\partial Y_n}{\partial t}\right)_\mu + \left(\frac{\partial Y_n}{\partial \mu}\right)_t \left(\frac{-1}{m_{max} - m_{min}}(m'_{min} + \mu(m'_{max} - m'_{min}))\right)$$
Ec.18C

Sustituyendo las Ec. 17C en Ec.12C queda:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}_n}{\partial t}\right)_m = \frac{1}{m_{max} - m_{min}} \left[\left[\left(\frac{\partial Y_n}{\partial t}\right)_\mu + \left(\frac{\partial Y_n}{\partial \mu}\right)_t \left(\frac{-1}{m_{max} - m_{min}}(m'_{min} + \mu(m'_{max} - m'_{min}))\right) \right] - \frac{Y_n(m'_{max} - m'_{min})}{(m_{max} - m_{min})} \right]$$
Ec.19C

Considerando las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial F_n}{\partial m} = \frac{\partial F_n}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial m} = \frac{\partial F_n}{\partial \mu} \frac{1}{m_{max} - m_{min}} = \frac{\partial Y_n}{\partial \mu} \frac{1}{(m_{max} - m_{min})^2}$$
 Ec.20C

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}_n}{\partial m}\right)_t = \frac{1}{(m_{max} - m_{min})^2} \left(\frac{\partial Y_n}{\partial \mu}\right)_t$$
 Ec.21C

Así como:

$$\mathcal{F}_n \frac{\partial g}{\partial m} = \mathcal{F}_n \frac{\partial g}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial m} = \mathcal{F}_n \frac{\partial g}{\partial \mu} \frac{1}{m_{max} - m_{min}} = Y_n \frac{\partial g}{\partial \mu} \frac{1}{(m_{max} - m_{min})^2} = \frac{Y_n}{m_{max} - m_{min}} \frac{\partial g}{\partial m} \quad \text{Ec.22C}$$

Utilizando las Ec.20C, Ec. 21C y Ec.22C en la Ec. 12C queda la Ec. 23C:

$$\frac{1}{m_{max}-m_{min}} \left[\left[\left(\frac{\partial Y_n}{\partial t} \right)_{\mu} + \left(\frac{\partial Y_n}{\partial \mu} \right)_t \left(\frac{-1}{m_{max}-m_{min}} (m'_{min} + \mu(m'_{max} - m'_{min})) \right) \right] - \frac{Y_n(m'_{max}-m'_{min})}{(m_{max}-m_{min})} \right] + \frac{g}{(m_{max}-m_{min})^2} \left(\frac{\partial Y_n}{\partial \mu} \right)_t = -\frac{Y_n}{(m_{max}-m_{min})} \frac{\partial g}{\partial m} + \frac{1}{m_{max}-m_{min}} \left[N_A [e + e_o] [Y_{n-1} - Y_n] + d(1+n)Y_{n+1} - d(n)Y_n + \frac{1}{2N_A v} k_t [(n+2)(n+1)Y_{n+2} - n(n-1)Y_n] \right]$$
Ec.23C

Multiplicando Ec. 23C por $(m_{max} - m_{min})$ se obtiene finalmente la Ec 24C:

$$\left(\frac{\partial Y_n}{\partial t}\right)_{\mu} + \left(\frac{\partial Y_n}{\partial \mu}\right)_t \left(\frac{-1}{m_{max} - m_{min}} \left(m'_{min} + \mu \left(m'_{max} - m'_{min}\right)\right)\right) - \frac{Y_n \left(m'_{max} - m'_{min}\right)}{\left(m_{max} - m_{min}\right)} + \frac{g}{m_{max} - m_{min}} \left(\frac{\partial Y_n}{\partial \mu}\right)_t = -Y_n \frac{\partial g}{\partial m} + N_A [e + e_o] [Y_{n-1} - Y_n] + d(1+n)Y_{n+1} - d(n)Y_n + \frac{1}{2N_A v} k_t [(n+2)(n+1)Y_{n+2} - n(n-1)Y_n]$$
 Ec.24C

El término $Y_n \frac{\partial g}{\partial m}$ también se puede poner como $Y_n \frac{\partial g}{\partial \mu} \frac{1}{m_{max} - m_{min}}$

Convirtiendo la distribución Y_n a una variable adimensional $\overline{F_n}$ Ec 24C

$$\overline{F_n} = \frac{Y_n}{Y_0^*} \qquad \qquad \text{Ec.25C}$$

Sustituye La Ec. 24C en la Ec 25C queda la Ec 26C:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \overline{F_n}}{\partial t} \end{pmatrix}_{\mu} + \begin{pmatrix} \frac{\partial \overline{F_n}}{\partial \mu} \end{pmatrix}_t \begin{pmatrix} \frac{-1}{m_{max} - m_{min}} (m'_{min} + \mu(m'_{max} - m'_{min})) \end{pmatrix} - \frac{\overline{F_n}(m'_{max} - m'_{min})}{(m_{max} - m_{min})} + \frac{g}{m_{max} - m_{min}} \begin{pmatrix} \frac{\partial \overline{F_n}}{\partial \mu} \end{pmatrix}_t = N_A [e + e_o] [\overline{F_{n-1}} - \overline{F_n}] + d(1 + n) \overline{F_{n+1}} - d(n) \overline{F_n} + \frac{1}{2N_A v} k_t [(n+2)(n+1)\overline{F_{n+2}} - n(n-1)\overline{F_n}] - \overline{F_n} \frac{\partial g}{\partial m}$$
 Ec.26C

Discretización

En el método COEF en particular, que es una forma refinada de los métodos de colocación ortogonal en elemento finito sobre el dominio de masa móvil, el dominio se divide en elementos y, en cada elemento, la solución se aproxima por un polinomio. Los polinomios de elementos contiguos se unen en los puntos de corte (*breakpoints*) donde se fuerza que haya continuidad en el valor de la función y en la primera derivada del polinomio (a la manera de *splines*). La localización de los puntos de corte define una malla que puede ser utilizada para controlar la precisión de la solución. Cada uno de los polinomios es de grado N y se escribe como la forma de Lagrange del polinomio de interpolación de N+1 puntos, de tal manera que la solución aproximada en el intervalo entre dos puntos de corte se convierte en la Ec 27C:

$$\bar{F}_n(\mu, t) = \sum_{r=i=1}^{N+1} y_{n,i,j}(t) l_r(\mu)$$
 Ec. 27C

Donde

 $y_{n,i,j}$ Son coeficientes indeterminados como funciones de tiempo

 l_r Son los polinomios ortogonales de Lagrange.

n= número de radicales (N= 0, 1, 2, 3, NMAX) (tentativamente NMAX = 10)

i= puntos de colocación internos i= 1, 2, 3 N-1

j= número de elemento que va desde 1, 2, 3 hasta s (núm max de elementos)

N-1 punto de colocación internos corresponden con N+1 grados de libertad y con un polinomio de grado N (N-1 puntos internos y los dos puntos extremos).Para la aproximación, y de acuerdo a Villadsen (Villadsen & Michelsen, New York), se incluyen en el polinomio los valores extremos de cero y uno, donde N0= 1, N1=1, lo que daría como límite superior de la sumatoria N+1.Para la solución numérica se utilizan varias subrutinas (Root, jacobi, DFOPR) incluidas en el apéndice cuya aplicación se describe en Villadsen y Michelsen (Villadsen & Michelsen, New York), todas ellas asociadas con el carácter ortogonal de los polinomios usados como base de la solución.

Las derivadas de la aproximación polinomial con respecto a t y u se expresan utilizando las fórmulas de Villadsen y Michelsen (Villadsen & Michelsen, New York) (ver ecuaciones 28C a 30C). La solución aproximada y sus derivadas se sustituyen en la EIDP original, se evalúan las expresiones en cada uno de los puntos de colocación y la ecuación de residuo resultante se iguala a cero. Esto lleva a la conversión de las EIDP's en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's) cuya dimensión es proporcional al producto del número de elementos en los que se divide el dominio y el número de puntos de colocación por elemento. Las incógnitas a resolver son los valores de los coeficientes $y_{n,i,j}(t)$ que representan el valor de la solución buscada en los puntos de colocación. Típicamente, para este tipo de problemas se emplean del orden de 80-300 elementos y 2-5 puntos de colocación por elemento, dependiendo del nivel de precisión deseado en la solución aproximada.

$$\bar{F}_{n}(\mu = \mu_{i}, t) = y_{n,i,j}(t)$$
 Ec.28C

$$\frac{\partial \overline{F_n}(\mu,t)}{\partial t}\Big|_{\mu=\mu_i} = \frac{dy_{ni}(t)}{dt} \qquad \text{Ec.29C}$$

Punto de colocación ortogonal

$$\frac{\partial \overline{F_n}(\mu,t)}{\partial \mu}\Big|_{\mu=\mu_i} = \sum_{r=1}^{N+1} \frac{dl_r(\mu_i)}{d\mu} y_{nr} \quad \text{Ec.30C}$$

Balance poblacional adimensional usando colocación ortogonal por elemento finito para la DTP de la PE.

El valor de la función en el nodo r es el extremo en el elemento como se nuestra en la Figura C1.



Figura C1 Representación de los elementos para considerar los nodos

Donde el elemento es r tiene un máximo de número de elementos es decir hasta 10 números de elementos y un mínimo, donde los sub elementos empiezan de (n) hasta (n-1)

$$\begin{aligned} \frac{dy_{n,i,j}(t)}{dt} + \frac{-1}{m_{max} - m_{min}} \sum_{j=elem}^{s} \sum_{i=1}^{n} \sum_{n=0}^{n} \sum_{r=1}^{n} y_{n,r,j}(t) \frac{dl_r}{d\mu}(\mu_i) & \left(\left(-g + m'_{min} + \mu(m'_{max} - m'_{min}) \right) - \frac{y_{n,i,j}(m'_{max} - m'_{min})}{(m_{max} - m_{min})} &= \left(N_A[e + e_o][y_{n-1,i,j} - y_{n,i,j}] + d(1+n) y_{n+1,i,j} - d(n) y_{n,i,j} + \frac{1}{2N_A v} k_t [(n+2)(n+1)y_{n+2,i,j} - n(n-1)y_{n,i,j}] \right) - y_{n,i,j} \frac{\partial g}{\partial m} \end{aligned}$$

Ec.31C

Balance de especies en la fase acuosa

Iniciador

$$\frac{d([I]V_{aq})}{dt} = -k_d[I]V_{aq} \qquad \text{Ec.32C}$$

Se realizó cambio de variables para la Ec 32C

Donde:

Variable \bar{I} adimensional.

$$\bar{I} = \frac{I}{I_{carc}}$$
 Ec.33C

Donde I_{carc} es una concentración característica de iniciador

Sustituyendo la Ec. 33C en la Ec. 32C se obtiene:

$$\frac{d\bar{I}}{dt} = -k_d\bar{I}$$
 Ec.33C

Radicales primarios en fase acuosa

$$\frac{d([R]_{w}V_{aq})}{dt} = 2fk_{d}[I]V_{aq} - V_{aq}k_{r}[R]_{w}[M]_{w} - V_{w}\int_{0}^{\infty}\sum_{n=0}^{n_{max}}4\pi r^{nu}k_{mpR}[R]_{w}F_{n}(m,t)dm - V_{aq}a_{m}k_{mmR}M_{ic}[R]_{w} - V_{aq}k_{tav}{}^{w}[R]_{w}[P]_{w}$$
 Ec.34C

Que se puede re-escribir como:

$$\frac{d(\mathbf{R}_w)}{dt} = 2fk_d \frac{I}{V_{aq}} V_{aq} - \frac{\mathbf{R}_w}{V_{aq}} k_r V_{aq} [M]_w - V_w \int_0^\infty \sum_{n=0}^{n_{max}} 4\pi r^{nu} k_{mpR} \frac{\mathbf{R}_w}{V_{aq}} F_n(m,t) dm - V_{aq} a_m k_{mmR} M_{ic} \frac{\mathbf{R}_w}{V_{aq}} - V_{aq} k_{tav}^w \frac{\mathbf{R}_w}{V_{aq}} [P]_w \quad \text{Ec.35C}$$

Concentración de los radicales en la fase acuosa $[R]_w = \frac{R_w}{V_{aq}}$ se adimensionalizo y quedo

$$\bar{R}_w = \frac{R_w}{R_{carc}}$$
 Ec.36C

Donde (R_w, R_{carc}) son moles de radicales en la fase acuosa (cantidad presente y característica, respectivamente).

$$[R]_w V_{aq} = R_w \text{ Ec.37C}$$

La concentración de monómero en agua es:

$$[M]_w = \frac{M_w}{V_{aq}} \qquad \qquad \text{Ec.38C}$$

De 36C se tiene:

$$\overline{R}_w * R_{carc} = R_w$$
 Ec.39C

La Ec. 35C se reduce entonces a la Ec. 40C

$$\frac{d(R_w)}{dt} = 2fk_d I - R_w k_r [M]_w - V_w \int_0^\infty \sum_{n=0}^{n_{max}} 4\pi r^{nu} k_{mpR} \frac{R_w}{V_{aq}} F_n(m, t) dm - a_m k_{mmR} M_{ic} R_w - k_{tav}{}^w R_w [P]_w$$
 Ec.4.40

Se sustituyen las Ecuaciones 37C, 38C y 39C en la 40C para obtener la Ec 41C

$$\frac{d(R_{w} * R_{carc})}{dt} = 2fk_d \ \bar{I} I_{car} - \bar{R}_w R_{carc} k_r [M]_w - \frac{V_w}{V_{aq}} \int_0^\infty \sum_{n=0}^{n_{max}} 4\pi r^{nu} k_{mpR} \bar{R}_w R_{carc} F_n(m,t) dm - ak_{mmR} M_{ic} \bar{R}_w R_{carc} - \frac{k_{tav} {}^w \bar{R}_w R_{carc} [P]_w}{\mathbf{Ec.41C}}$$

De la Ec.30C se sustituyó en la Ec 41C dando la Ec.42C

$$\frac{d \bar{R}_{w} * R_{carc}}{dt} = 2fk_{d}\bar{I} I_{car} - k_{r}\bar{R}_{w} R_{carc} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - \frac{V_{w}}{V_{aq}} \sum_{j=elem}^{S} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{n=0}^{n_{max}} 4\pi r^{nu} k_{mpR} \bar{R}_{w} R_{carc} Y_{0}^{*} y_{n,i,j} \int_{0}^{\infty} l_{i}(\mu) d\mu - a_{m} k_{mmR} M_{ic} \bar{R}_{w} R_{carc} - \frac{V_{w}}{k_{tav}} \bar{R}_{w} R_{carc} \frac{P_{w}}{V_{aq}}$$
Ec.42C

Donde:

S = Número máximo de elemento

j= Número de elemento

 Y_0^* = Constante

 $y_{j,n,i}$ =Es el valor de la función en el elemento j, numero de radicales n, i-ésimo punto de colocación interno.

Radicales monoméricos fase acuosa

$$\frac{d([P^{0}]_{w}V_{aq})}{dt} = \frac{V_{w}}{N_{A}} \sum_{n=0}^{nmax} \int_{0}^{\infty} \psi(m) (n(m)) k_{tr} [M]_{p} F_{n}(m,t) dm - V_{aq} k_{p}^{w} [P^{0}]_{w} [M]_{w} - V_{w} \int_{0}^{\infty} \sum_{n=0}^{n_{max}} e_{i}^{0}(m) F_{n}(m,t) dm - V_{aq} k_{mm} M_{ic} [P^{0}]_{w} - V_{aq} k_{t} [P^{0}]_{w} [P]_{w} \text{ Ec.43C}$$

$$[P^{0}]_{w} = \frac{P^{0}_{w}}{V_{aq}} \qquad \text{Ec.44C}$$

$$\bar{P}^{0}_{w} = \frac{P^{0}_{w}}{P_{carc}} \qquad \text{Ec.45C}$$

$$[P^{0}]_{w} V_{aq} = P^{0}_{w} \text{ Ec.46C}$$

 $\bar{P}^{0}{}_{w}P_{carc} = P^{0}{}_{w}$ Ec.47C

Reducción de términos

$$\frac{d\left(\frac{P^{0}_{w}}{Vaq}V_{aq}\right)}{dt} = \frac{V_{w}}{N_{A}}\sum_{n=0}^{nmax}\int_{0}^{\infty}\psi(m)(n(m))k_{tr}[M]_{p}F_{n}(m,t)dm - V_{aq}k_{p}^{w}\frac{P^{0}_{w}}{Vaq}[M]_{w} - V_{w}\int_{0}^{\infty}\sum_{n=0}^{nmax}e_{i}^{0}(m)F_{n}(m,t)dm - V_{aq}ak_{mm}M_{ic}\frac{P^{0}_{w}}{Vaq} - V_{aq}k_{t}\frac{P^{0}_{w}}{Vaq}[P]_{w} \text{ Ec.48C}$$
$$\frac{d(P^{0}_{w})}{dt} = \frac{V_{w}}{N_{A}}\sum_{n=0}^{nmax}\int_{0}^{\infty}\psi(m)(n(m))k_{tr}[M]_{p}F_{n}(m,t)dm - k_{p}^{w}P^{0}_{w}[M]_{w} - V_{w}\int_{0}^{\infty}\sum_{n=0}^{nmax}4\pi r^{n}k_{mpi}\frac{P^{0}_{w}}{Vaq}F_{n}(m,t)dm - P^{0}_{w}ak_{mm}M_{ic} - P^{0}_{w}k_{t}[P]_{w} \text{ Ec.49C}$$

Sustitución de las Ecuaciones 44C, 45C, 46C y 38C en la 43C para obtener la Ec 50C

$$\frac{d(\bar{P}^{0}{}_{w}P_{carc})}{dt} = \frac{V_{w}}{N_{A}} \sum_{n=0}^{nmax} \int_{0}^{\infty} \psi(m) (n(m)) k_{tr}[M]_{p} F_{n}(m,t) dm - k_{p}{}^{w} \bar{P}^{0}{}_{w} P_{carc}[M]_{w} - V_{w} \int_{0}^{\infty} \sum_{n=0}^{nmax} 4\pi r^{n} k_{mpi} \frac{\bar{P}^{0}{}_{w}P_{carc}}{V_{ap}} F_{n}(m,t) dm - \bar{P}^{0}{}_{w} P_{carc} k_{mm} M_{ic} - \bar{P}^{0}{}_{w} P_{carc} k_{t}[P]_{w}$$

Ec.50C

$$M_P = \overline{M}_p M_{carc}$$
 Ec.51C
 $[M]_P = \frac{M_P}{V_p}$ Ec.52C

Sustitución de las ecuaciones 51C, 52C y 30C en la Ec 50C para dar 53C.

$$\frac{d\bar{P}^{0}{}_{w}P_{carc}}{dt} = \frac{V_{w}}{V_{aq}N_{A}V_{p}} \sum_{j=1}^{S} \sum_{n=0}^{nmax} \sum_{i=1}^{N+1} \psi(m) (n(m)) k_{tr} \bar{M}_{p} M_{carc} Y_{0}^{*} y_{n,i,j} \int_{0}^{\infty} l_{i}(\mu) d\mu - k_{p}^{w} \bar{P}_{w}^{0} P_{carc} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - V_{w} \sum_{j=1}^{S} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{n=0}^{nmax} 4\pi r^{n} k_{mpi} \bar{P}^{0}{}_{w} P_{carc} Y_{0}^{*} y_{n,i,j} \int_{0}^{\infty} l_{i}(\mu) d\mu - (ak_{mm} M_{ic} \bar{P}^{0}{}_{w} P_{carc}) - k_{t} \bar{P}^{0}{}_{w} P_{carc} \frac{P_{w}}{V_{aq}}$$
Ec.53C

Radicales Poliméricos de Longitud 1 [P¹]

$$\frac{d [P^{1}]_{w} V_{aq}}{dt} = k_{ri}^{w} [M]_{w} [R]_{w} V_{aq} + V_{aq} k_{P}^{w} [P]_{w}^{0} [M]_{w} - V_{aq} k_{p}^{w} [P]_{w}^{1} [M]_{w} - V_{aq} k_{p}^{max} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{n} k_{mp} [P^{1}]_{w} F_{n}(m,t) dm - V_{aq} a k_{mm} M_{ic} [P]_{w}^{1} - V_{aq} k_{t}^{w} [P]_{w}^{1} [P]_{w}$$

$$[P^{1}]_{w} = \frac{P^{1}_{w}}{V_{aq}} \text{ Ec.55C}$$
$$\bar{P}^{1}_{w} = \frac{P^{1}_{w}}{P_{carc}} \text{ Ec.56C}$$
$$[P^{1}]_{w} V_{aq} = P^{1}_{w} \text{ Ec.57C}$$
$$\bar{P}^{1}_{w} P_{carc} = P^{1}_{w} \text{ Ec.58C}$$

Sustitución de las Ecuaciones 55C, 56C, 57C y 58C en la 54C para obtener la Ec 59C

$$\frac{d P^{1}_{w}}{dt} = k_{ri}^{w} [M]_{w} R_{w} + k_{P}^{w} P^{0}_{w} [M]_{w} - k_{p}^{w} P^{1}_{w} [M]_{w} - V_{w} \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{n} k_{mp} \frac{P^{1}_{w}}{V_{aq}} F_{n}(m, t) dm - V_{aq} a k_{mm} M_{ic} \frac{P^{1}_{w}}{V_{aq}} - V_{aq} k_{t}^{w} \frac{P^{1}_{w}}{V_{aq}} [P]_{w}$$
Ec.59C

Sustitución de las ecuación 4.26 en la Ec 4.59 para dar 4.60.

$$\frac{d \bar{P}^{1}{}_{w}P_{carc}}{dt} = k_{ri}{}^{w}[M]_{w} \bar{R}_{w}R_{carc} + k_{p}{}^{w}\bar{P}_{w}^{0}P_{carc}\frac{M_{w}}{V_{aq}} - k_{p}{}^{w}\bar{P}_{w}^{1}P_{carc}\frac{M_{w}}{V_{aq}} - \frac{V_{w}}{V_{aq}}(\sum_{j=elem}^{s}\sum_{n=0}^{n_{max}}\sum_{i=1}^{N+1}4\pi r^{n}k_{mp}\bar{P}^{1}{}_{w}P_{carc}y_{n,i,j}Y_{0}^{*}\int_{0}^{\infty}l_{i}(\mu)d\mu) - (ak_{mm}M_{ic}\bar{P}^{1}{}_{w}P_{carc}) - k_{t}{}^{w}\bar{P}^{1}{}_{w}P_{carc}\frac{P_{w}}{V_{aq}}$$
Ec.60C

Radicales poliméricos de longitud l

$$\frac{d [P^{l}]_{w} V_{aq}}{dt} = k_{p}^{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}} [P^{l-1}]_{w} V_{aq} - V_{aq} k_{p}^{w} [P]_{w}^{l} [M]_{w} - V_{aq} k_{tr}^{w} [P]_{w}^{l} [M]_{w} - V_{aq} k_{tr}^{m} [P]_{w}^{l} [M]_{w} - V_{aq} k_{tr}^{m} [P]_{w}^{l} [M]_{w} - V_{aq} k_{tr}^{m} [P]_{w}^{l} [P]_{w}^{l} [P]_{w} [P]_{w} Ec.61C$$

$$[P^{l}]_{w} = \frac{P^{l}_{w}}{V_{aq}} \qquad \text{Ec.62C}$$

$$\bar{P}^{l}_{w} = \frac{P^{l}_{w}}{P_{carc}} \qquad \text{Ec.63C}$$

$$[P^{l}]_{w}V_{aq} = P^{l}_{w} \qquad \text{Ec.64C}$$

$$\bar{P}^{l}_{w}P_{carc} = P^{l}_{w} \qquad \text{Ec.65C}$$

Se sustituyen las Ecuaciones 62C, 63C, 65C y 64C en la 61C para obtener la Ec 66C

$$\frac{d P^{l}_{w}}{dt} = k_{p}^{w}[M]_{w} P^{l-1}_{w} - k_{p}^{w} P^{l}_{w}[M]_{w} - k_{tr}^{w} P^{l}_{w}[M]_{w} - V_{w} \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{n} k_{mp} \frac{P^{l}_{w}}{V_{aq}} F_{n}(m,t) dm - ak_{mm} M_{ic} P^{l}_{w} - k_{t}^{w} P^{l}_{w}[P]_{w}$$
 Ec.66C
Se sustituye la ecuación 26C en la Ec 66C para dar 67C.

$$\frac{d \overline{P}^{l}{}_{w}P_{carc}}{dt} = k_{p}^{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}} \overline{P}^{l-1}{}_{w}P_{carc} + k_{p}^{w} \overline{P}^{l}{}_{w}P_{carc} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - k_{tr}^{w} \overline{P}^{l}{}_{w}P_{carc} \frac{M_{w}}{V_{aq}} - \frac{\overline{V}_{w}}{V_{aq}} (\sum_{j=elem}^{s} \sum_{n=0}^{n_{max}} \sum_{i=1}^{N+1} 4\pi r^{n} k_{mp} \overline{P}^{l}{}_{w}P_{carc} y_{n} Y_{0}^{*} \int_{0}^{\infty} l_{i}(\mu) d\mu) - (ak_{mm}M_{ic} \overline{P}^{l}{}_{w}P_{carc}) - k_{t}^{w} \overline{P}^{l}{}_{w}P_{carc} \frac{P_{w}}{V_{aq}} \text{ Ec.67C}$$

Aplicando la suposición de estado quasi-estacionario (QSSA) a las ecuaciones 42C, 53C, 60C y 67C. Se puede obtener una solución explícita para $[P^{cr-1}]_w$. Usando la QSSA en la ecuación 67C, despreciando términos de flujo y resolviendo para $[P^1]_w$

Concentración de radicales de polímero de longitud l

$$[P^l]_w = \frac{I_n + P_r [P^0]_w}{D} \quad \text{Ec.68C}$$

Moles de radicales de polímeros de longitud l

$$\frac{P_w^1}{V_{aq}} = \frac{I_n + P_r \frac{P_w^0}{V_{aq}}}{D}$$
 Ec.69C

Donde:

$$P_r = V_{aq}k_p[M]_w \qquad \text{Ec.70C}$$

$$P_r = V_{aq}k_p \frac{M_w}{V_{aq}} \qquad \text{Ec.71C}$$

$$I_n = V_{aq}k_p \frac{M_w}{V_{aq}} \frac{R_w}{V_{aq}} \qquad \text{Ec.72C}$$

$$D = V_{aq} \frac{M_{w}}{V_{aq}} k_{p}^{w} + V_{aq} k_{tr}^{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}} + V_{w} 4\pi \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} r^{nu} k_{mp} \frac{R_{w}}{V_{aq}} F_{n}(m,t) dm + V_{aq} a_{m} k_{mm} \frac{M_{w}}{V_{aq}} + V_{aq} k_{t}^{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}}$$
Ec.73C

Implementando colocación ortogonal en la Ec. 73C

$$D = M_{w}k_{p}^{w} + k_{tr}^{w}M_{w} + \frac{V_{w}}{V_{aq}}4\pi \sum_{j=elem}^{s} \sum_{n=0}^{n_{max}} \sum_{i=1}^{N+1} r^{nu}k_{mp}\bar{R}_{w}R_{carc} Y_{0}^{*}y_{n,i,j} \int_{0}^{\infty} l_{i}(\mu)d\mu + ak_{mm}M_{w} + k_{t}^{w}M_{w}$$

Ec.74C

Para $[P]_w^l$ con QSSA se obtiene:

$$[P]_{w}^{l} = \frac{V_{aq}k_{p}P_{w}^{l-1}M_{w}}{D} \quad \text{Ec.75C}$$
$$\frac{P_{w}^{l}}{V_{aq}} = \frac{V_{aq}k_{p}P_{w}^{l-1}M_{w}}{D} \quad \text{Ec.76C}$$

Queda:

$$[P]_{w}^{l} = \frac{P_{r}[P_{r}^{l-1}]_{w}}{D}$$
 Ec.77C

$$\frac{P_w^l}{V_{aq}} = \frac{P_r P^{l-1} w}{D V_{aq}}$$
 Ec.78C

$$[P^2]_w = \frac{P_r[I_n + P_r[P^0]_w]}{D^2}$$
 Ec.79C

$$[P^{3}]_{W} = \frac{P_{r}^{2} [I_{n} + P_{r} [P^{0}]_{W}]}{D^{3}} \qquad \text{Ec.80C}$$

Por lo tanto:

$$[P]_{W}^{l} = \frac{P_{r}^{l-1} \left[I_{n} + P_{r} [P^{0}]_{w} \right]}{D^{l}} \qquad \text{Ec.81C}$$

Sumando las ecuaciones Ec. 43C y 61C a 66C se obtiene una ecuación para los radicales poliméricos totales en fase acuosa $[P]_w$

$$\frac{d([P]_{w}V_{aq})}{dt} = \frac{V_{w}}{N_{A}} \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} \psi(m) (n(m)) k_{tr}[M]_{p} F_{n}(m,t) dm + V_{aq} 2f k_{d}[I] - V_{aq} a k_{m_{mi}} M[P]_{W} - V_{w} 4\pi \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_{0}^{\infty} r^{nu} k_{m_{p}}[P]_{w} F_{n}(m,t) dm - V_{aq} k_{p}^{w}[P]^{cr-1}[M]_{w} - V_{aq} k_{t}^{w}[P]^{2}_{w}$$
 Ec.82C

Con las ecuaciones planteadas se ponen todos los términos explícitos en función de $[P]_w$ y se resuelve la Ec. 82C aplicando el QSSA. Recursivamente se puede resolver para cualquier variable intermedia.

La ecuación algebraica resultante 82C se resuelve acoplada con el resto de las ecuaciones del modelo. Para lograr lo anterior se escribe $[P^{cr-1}]_w$ en términos de $[P]_w$, lo cual se logra a través de la ecuación 81C (con l = cr-1) y, aplicando de nuevo la QSSA, escribiendo $[R]_w$ y $[P^0]_w$ en términos de $[P]_w$, como sigue:

 $0 = 2fk_{d}[I]V_{aq} - [R]_{w} (V_{aq}k_{r}[M]_{w} + V_{w} \int_{0}^{\infty} \sum_{n=0}^{n_{max}} 4\pi r^{nu}k_{mpR} F_{n}(m,t)dm + ak_{mmR}M_{ic} + V_{aq}k_{tav}{}^{w}[P]_{w})$ Ec.83C

$$\begin{split} &[R]_{w} = 2fk_{d}[I]V_{aq}/\left[V_{aq}k_{r}[M]_{w} - V_{w}\int_{0}^{\infty}\sum_{n=0}^{n_{max}}4\pi r^{nu}k_{mpR}F_{n}(m,t)dm - ak_{mmR}M_{ic} + V_{aq}k_{tav}^{w}[P]_{w}\right] & \mathbf{Ec.84C} \\ &\bar{\mathsf{R}}_{w} = 2\mathsf{fk}_{d}\bar{\mathsf{I}}I_{car}/\left[\frac{k_{r}M_{w}}{n_{r}} + \frac{V_{w}}{n_{r}}\sum_{i=elem}^{s}\sum_{n=0}^{n_{max}}\sum_{i=1}^{N+1}\int_{0}^{\infty}4\pi r^{n}k_{mpR}y_{n,i,i}Y_{0}^{*}l_{i}(\mu)d\mu + V_{ad}^{*}k_{max}^{*}\sum_{i=elem}^{n_{max}}\sum_{i=elem}^$$

$$R_{w} = 2fk_{d}I_{car} / \left[\frac{n_{f}n_{W}}{R_{car}V_{aq}} + \frac{n_{W}}{R_{car}V_{aq}}\sum_{j=elem}^{N}\sum_{n=0}^{n_{max}}\sum_{i=1}^{N+1}\int_{0}^{\infty} 4\pi r^{n}k_{mpR}y_{n,i,j}Y_{0}^{*}l_{i}(\mu)d\mu + ak_{mmR}M_{ic} + k_{tav}\frac{P_{w}}{R_{car}V_{aq}}\right]$$
Ec.85C

Resolución de la Ec.85C

$$\begin{split} \bar{P}_{w}^{0} &= \frac{V_{w}}{V_{aq}N_{A}P_{car}} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=elem}^{s} \sum_{n=0}^{n_{max}} \psi(m) (n(m)) k_{tr} \bar{M}_{p} M_{pcar} Y_{0}^{*} y_{n,i,j} \int_{0}^{\infty} l_{i}(\mu) d\mu / \\ \frac{V_{w} 4\pi}{P_{car}} \sum_{j=elem}^{s} \sum_{n=0}^{n_{max}} \sum_{i=1}^{N+1} r^{nu} k_{mp} Y_{0}^{*} y_{n,j,i} \int_{0}^{\infty} l_{i}(\mu) d\mu + \frac{ak_{mm}M_{ic}p_{w}}{P_{car}} + k_{p}^{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}P_{car}} + \\ k_{t}^{w} \frac{P_{w}}{V_{aq}P_{car}} \end{bmatrix} & \text{Ec.87C} \end{split}$$

Polímero Muerto de Longitud I [D^I]w

$$\frac{d [D^{l}]_{w} V_{aq}}{dt} = \delta(l-1) k_{td}^{w} [P]_{w}^{l} [P]_{w} V_{aq} + V_{aq} k_{tr}^{w} [P]_{w}^{l} [M]_{w} + \frac{1}{2} V_{aq} k_{tc}^{w} [P]_{w}^{r} [P]_{w}^{l-r} \quad l = 1, \dots 2cr - 2$$
Ec.88C

La Ec 4.88 determina la variación de la concentración del polímero muerto con longitud l, donde la función $\delta(l-1)$ es la delta de Kronecker, indicando que el término no es válido para l=1. Las siguientes definiciones y ecuaciones son válidas para el polímero muerto de longitud l

$$[D^{l}]_{w} = \frac{D^{l}_{w}}{V_{aq}} \qquad \text{Ec.89C}$$
$$[D^{l}]_{w}V_{aq} = D^{l}_{w} \qquad \text{Ec.90C}$$
$$\overline{D}^{l}_{w} = \frac{D^{l}_{w}}{D_{carc}} \qquad \text{Ec.91C}$$

$$\overline{D}^{l}{}_{w}D_{carc} = D^{l}{}_{w} \qquad \qquad \mathbf{Ec.92C}$$

Simplificación de la Ec 88C para obtener la Ec. 93C

$$\frac{d D^{l}_{w}}{dt} = \delta(l-1)k_{td}^{w}P^{l}_{w}[P]_{w} + P^{l}_{w}k_{tr}^{w}[M]_{w} + \frac{1}{2}k_{tc}^{w}[P]_{w}^{r}P^{l-r}_{w}$$
 Ec. 93C

$$l = 1, ... 2cr - 2$$

Sustituir la Ec. 92C en la Ec. 93

$$\frac{d \bar{D}^{l}{}_{w}D_{carc}}{dt} = \delta(l-1)k_{td}{}^{w}\bar{P}^{l}{}_{w}P_{carc} \frac{P_{w}}{V_{aq}} + \bar{P}^{l}{}_{w}P_{carc}k_{tr}{}^{w} \frac{M_{w}}{V_{aq}} + \frac{1}{2}k_{tc}{}^{w} \frac{P^{r}{}_{w}}{V_{aq}} \bar{P}^{l-r}{}_{w}P_{carc}$$
Ec.94C

l = 1, ... 2cr - 2

Que se puede re-arreglar como sigue:

$$\frac{d \bar{D}^{l}_{w}}{dt} = \frac{\delta(l-1)k_{td}^{w}\bar{P}^{l}_{w}P_{carc}}{D_{carc}}\frac{P_{w}}{V_{aq}} + \bar{P}^{l}_{w}P_{carc}k_{tr}^{w}\frac{M_{w}}{D_{carc}V_{aq}} + \frac{1}{2}k_{tc}^{w}\frac{P^{r}_{w}}{D_{carc}V_{aq}}\bar{P}^{l-r}_{w}P_{carc} \quad \text{Ec.}$$
95C

Moles Totales de Monómero [M]

$$\frac{dM}{dt} = -V_{aq}k_p^{\ w}[P]_w[M]_w - V_w k_p[M]_p \sum_{n=0}^{n_{max}} \int_0^\infty \frac{1}{N_A} nF_n(m,t) dm$$
 Ec.96C

La Ec 96C determina la variación de las moles totales de monómero.

Definiendo variables adimensionales y escribiendo la concentración de monómero en la partícula en términos de moles se tiene:

$$[M]_P = \frac{M}{V_P}$$
 Ec. 97C

Concentración de moles totales adimensional.

$$\overline{M} = \frac{M}{M_{car}}$$
 Ec. 98C

Despejando la Ec 98C

$$\overline{M} * M_{car} = M$$
 Ec. 99C

Sustituir estas expresiones en la Ec. 96C

$$\frac{d\overline{M}M_{car}}{dt} = -k_p^{w}\overline{P_w}P_{car}M_w - \frac{V_wk_p\overline{M}_pM_{Pcar}}{V_p}\sum_{n=0}^{n_{max}}\sum_{i=1}^{N+1}\sum_{j=elem}^{s}\frac{1}{N_A}nY_0^*y_{n,i,j}\int_0^\infty l_i(\mu)d\mu$$

Ec.100C

Velocidad de Crecimiento de Masa de Partícula

$$\frac{dm}{dt} = k_p \frac{n_i}{N_A} [M_p] M \qquad \text{Ec.101C}$$

O su representación en moles

$$\frac{dm}{dt} = k_p \frac{n_i}{N_A} \frac{M_p}{V_p} M \qquad \qquad \text{Ec.102C}$$

Apéndice D Datos Experimentales

Reacción	MMA x 10 ⁺¹	St x 10 ⁺¹	C1EG™ x 10 ⁺³	DTAB x 10 ⁺³	V-50 x 10 ⁺⁴	Agua	D _p (nm)	Promedio	Conversión (%)	promedio
14		1 07	2 2 2 3 1	0	3.85	4.38	65.46	66.21	96.46	96.91
15	1.87	1.87	2.32				66.95		97.35	
23			1.69 ^{c1}	0	5.53	4.39	63.72	64.26	84.59	85.86
18	1.94	1.94					63.47		87.87	
21							65.60		85.11	
35		1 0 2	1 66 ^{c1}	0	3.68	4.38	69.70	69.58	87.71	88.21
34		1.52	1.00				69.45		88.71	
19		1.88	0	4.47 ^b	3.93	4.38	58.88	59.24	95.94	96.42
22							59.60		96.89	
25		1 68	0	3.78ª	3.12	4.38	54.33	53.71	86.98	89.44
24		1.00					53.09		91.89	
20		1.6		2.51 ^c	3.16	4.38	61.23	61 18	90.52	90.01
28							61.13	01.10	89.97	
27	1.94	0	2.15 ^{a1}		3.8 4.37	4.37	71.11	71.49	97.82	97.60
17							72.47		97.77	
16							70.90		97.22	
29	1.91	0	1.66 ^{c1}		5.57 4.4	61.20	60.00	95.18	95.19	
30						4.4	60.60	00.30	95.20	
32	1.59	0		3.79ª	3.13	4.37	54.61	54.27	92.07	92.11
31							53.93		92.14	
37	1.96	0	1.66 ^c		3.68	4.4	72.26	72.48	97.04	94.90
36							72.70		92.75	

Tabla D-1.Formulaciones para las reacciones de polimerización en emulsión de estireno ymetacrilato de metilo (mol), 70°C en un reactor de 100 ml.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca nacional doctoral y por el apoyo financiero del proyecto número 251255, gracias al cual fue posible realizar mis estudios de posgrado.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por permitirme ser parte de su cuerpo estudiantil y por el apoyo otorgado en sus instalaciones para realizar mis estudios de posgrado.

Al Dr. Enrique Saldívar Guerra y al Dr. René Darío Peralta Rodríguez, asesores de esta Tesis, por su apoyo durante la realización de este trabajo, enseñanzas y su total disposición.

Al Dr. Enrique Saldívar Guerra, por confiar en mí dos veces para dirigir esta Tesis doctoral, por su apoyo, paciencia, humildad y ser una excelente persona. Le agradezco infinitamente toda la compresión durante el desarrollo de la parte de programación y experimental. Mi gratitud eterna. También le agradezco al Dr. Rene Peralta Rodríguez por apoyarme en la parte Experimental, orientarme en el proyecto y por su enorme paciencia. Y al Dr Iván Zapata-González por apoyarme en la parte de programación y sobre todo por brindarme su tiempo libre para ayudarnos a entender como recodificar el programa.

Al M.C Gladys Cortez Mazatán por apoyarme y guiarme en la parte experimental y brindarme su amistad, así como a las M.C, Hened Saade Caballero por proporcionarme el dispersor de luz y aconsejarme en la parte de caracterización.

Una mención especial al Dr. Claude St Thomas y Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado por su apoyo para proporcionarme algunos equipos de laboratorio e Iniciador y ayudarme a entender unos conceptos en el desarrollo de este trabajo.

A los sinodales, Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera, Dr. José Ramiro Infante Martínez y Dr. Claude St Thomas. Por sus contribuciones y cooperación en la revisión de este documento. También, a la Dr Ivan Zapata por formar parte del jurado y por sus contribuciones hechas al trabajo de Tesis.

Les agradezco al Dr. José Ramiro Infante, al M.C Luis Alberto Villarreal Cárdenas y al M.C José Alejandro Díaz por proporcióname instrumentos de control y computadora con software para monitorear los instrumentos de control. Muchas Gracias!

A la coordinación de posgrado y a la Lic. Nancy Espinosa por su colaboración con trámites para la realización de ésta Tesis.

Al Dr Enrique Barriga por las mediciones del tamaño de partícula de los polímeros por medio del TEM

Al M.C. Ricardo Mendoza por el apoyo brindado en la medición de pesos moleculares mediante GPC-THF.

Al Departamento de Procesos de Polimerización de la Planta Piloto II, donde se llevó a cabo el desarrollo experimental de este trabajo. Agradezco al personal técnico y a los compañeros del laboratorio por su compañía y apoyo.