

POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN: CONSTRUYENDO UN MODELO UTILIZANDO LA CONVERSIÓN EXPERIMENTAL Y SU DERIVADA

MICROEMULSION POLYMERIZATION: BUILDING A MODEL USING THE EXPERIMENTAL CONVERSION AND ITS DERIVATIVE

F. López-Serrano^{1,*}, J. E. López-Aguilar¹, E. Mendizábal², J. E. Puig² y J. Álvarez³

¹ *Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 04510, México D. F., México.*

² *CUCEI, Departamentos de Química e Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, 44430, Guadalajara, Jalisco, México.*

³ *Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica., Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Apdo. Post. 55-534, 09340, México D. F., México.*

Recibido 19 de Noviembre 2007; Aceptado 3 de Abril 2008

Resumen

En este trabajo se propone un modelo basado en conceptos cinéticos, termodinámicos y fisicoquímicos y se utiliza un enfoque integrodiferencial (ID) para encontrar los mecanismos fundamentales de la polimerización en microemulsión (PME). El procedimiento ID se aplica a datos experimentales de conversión del metacrilato de hexilo (C₆MA) y del estireno (STY) en la PME. Este procedimiento permitió encontrar que: (i) la rapidez de nucleación no es lineal con el tiempo, contrario a lo reportado con anterioridad, (ii) la coagulación entre partículas es despreciable, (iii) las micelas aportan monómero a las partículas reaccionantes, (iv) el efecto vítreo es importante, aun en polímeros con T_g menor a la temperatura de reacción, (v) la entrada de radicales a las partículas es despreciable, confirmando propuestas anteriores, (vi) el intervalo de rapidez decreciente de reacción, además de la disminución de monómero, se debe a la disminución de sitios activos, y (vii) un modelo fenomenológico de tres parámetros es capaz de describir todos los sistemas estudiados.

Palabras clave: estireno, mecanismo, metacrilato de hexilo, modelado, polimerización en microemulsión.

Abstract

A model based on kinetic, thermodynamic and physicochemical concepts, is presented and an integrodifferential approach to find the fundamental events, is used for microemulsion polymerization (MEP). The procedure was applied to experimental conversion data of hexyl methacrylate (C₆MA) and styrene (STY) in MEP. It was found that: (i) nucleation rate is not linear with time, opposed to previous reports, (ii) coagulation rate is negligible, (iii) micelles provide monomer to reacting particles, (iv) a vitreous effect, even in polymers with a T_g lower than the reaction temperature, was found, (v) radical entry to particles is negligible confirming previous reports, (vi) the decreasing reaction rate interval, besides monomer depletion, is caused by a decrease in active reaction sites, and (vii) a three-parameter phenomenological model is presented capable of describing the studied systems.

Keywords: styrene, mechanism, hexyl methacrylate, modeling, microemulsion polymerization.

1. Introducción

El modelado de la PME, el cual se ha estudiado desde la década de 1990 (Guo y col., 1992a,b), es un problema típico en ingeniería química que exhibe las problemáticas de valoración y discriminación de modelos y de estimación de los parámetros del modelo. Muchas de las variables involucradas en el modelado, como la concentración de monómero en partículas y micelas, el número inicial de micelas, etc., son difíciles de medir experimentalmente. Este hecho provoca que muchas de estas variables, y sus

evoluciones a lo largo de la reacción, se traten de describir mediante distintos modelos. En el caso particular de la PME, los modelos propuestos son sujetos de controversia: Morgan y col. (1997), Guo y col. (1992a,b), Nomura y Suzuki (1997), Nomura y Suzuki (2005), Suzuki y col. (1999), Mendizábal y col. (1998), pues las ideas fundamentales en las que se basan son diferentes e incluso contradictorias, pero sirvieron para describir algunos de los aspectos relacionados con el proceso de polimerización.

El primer modelo de la PME lo presentaron Guo y col. (1992a) para el sistema estireno (STY)/1-

* Corresponding author: E-mail: lopezserrano@correo.unam.mx
Tel. (55) 5622-5361 Fax: (55) 5522-5355

pentanol/dodecil sulfato de sodio (SDS)/persulfato de potasio (KPS). Ellos propusieron un modelo donde describen el avance de la reacción de polimerización con argumentos termodinámicos, Guo y col. (1992b) propusieron un modelo en el cual: 1) la concentración de monómero dentro de las partículas, donde se lleva a cabo la polimerización, disminuye linealmente con la conversión; 2) el sistema es del tipo 0-1 (Gilbert, 1995), significando que cuando entra un radical a la micela se inicia la polimerización o se termina cuando en dicha partícula ya existe un radical polimérico o por la salida del radical generado mediante transferencia al monómero; 3) la nucleación es homogénea y es debida a la entrada de radicales a las micelas desde la fase acuosa; 4) hay entrada de radicales monoméricos a partículas. Mediante este modelo, ellos describen con buena precisión la cinética de polimerización a bajas conversiones (conversión < 40%). Sin embargo, el avance de reacción y el número de partículas es sobreestimado a conversiones mayores. Para explicar esto, concluyen que existe coagulación entre partículas al final de la polimerización ya que son éstas menos estables. También concluyen que el coeficiente de entrada de radicales a partículas es algunos órdenes de magnitud mayor que el correspondiente de entrada a micelas y observan que el número de radicales promedio por partícula es bajo ($0.5 <$), debido a que la desorción es rápida.

Nomura y Suzuki (1997) retomaron el sistema de Guo y col. (1992a, b) y propusieron un modelo similar con modificaciones sutiles, en donde: (i) todos los radicales en la fase acuosa entran a las micelas (nucleación); (ii) la terminación en la fase acuosa y la entrada de radicales a partículas son despreciables; (iii) el crecimiento de las cadenas termina por transferencia al monómero, seguida de propagación dentro de la partícula o desorción del radical; (iv) la concentración de monómero dentro de las partículas disminuye linealmente con respecto a la conversión, como lo proponen Guo y col. (1992b) y (v) proponen que la generación de partículas con el tiempo es lineal. Estos autores encontraron que el diámetro de partícula y el peso molecular no dependen de la cantidad de iniciador cargada al reactor ni de la conversión. Propusieron una curva maestra, donde se sobreponen todos los datos experimentales, que relaciona la conversión con un parámetro que involucra al producto de la raíz cuadrada de la concentración de iniciador y el tiempo de reacción. Este modelo reproduce los datos experimentales de avance de reacción hasta alrededor del 20%, pero los sobreestima para mayores avances de reacción. Esto lo atribuyen a que posiblemente Guo y col. (1992a,b) sobreestimaron la concentración de monómero en las partículas. Obtuvieron pesos moleculares de 3.6×10^6 (g/mol) y diámetro promedio de partícula de 39 nm.

Morgan y col. (1997) trabajaron con el sistema metacrilato de hexilo (C_6MA) y una mezcla de bromuros de dodeciltrimetil amonio (DTAB) y didodecildimetil amonio (DDAB) usando como iniciadores KPS e hidrocloreuro de 2-2'-azobis [2-amidinopropano] (V-50) y con pH controlado. La elección de este monómero se dio para evitar los efectos difusivos en la polimerización, ya que la temperatura de reacción es mayor que la temperatura de transición vítrea (T_g) del poli(metacrilato de hexilo). En el modelo ellos consideran tres casos: 1) ausencia de terminación y captura de radicales rápida; 2) terminación en partículas; y 3) terminación en la fase acuosa, concluyendo que el primero prevalece. Suponen generación de radicales constante (esto conlleva la generación lineal de partículas con el tiempo), la forma lineal de concentración de monómero dentro de las partículas contra conversión, y que es un sistema 0-1. Con este planteamiento obtienen una descripción de la rapidez de reacción con dos intervalos de reacción y con un máximo universal en 39% de conversión. Al analizar los datos experimentales obtenidos cuando se usó el iniciador KPS, concluyeron que este iniciador produce velocidades de reacción similares a las obtenidas con V-50 pero controlando el pH de la solución ($=7.0$), ya que la velocidad de descomposición de este iniciador depende del pH, para obtener el mismo comportamiento. Ellos también sobreestiman la conversión pero a avances de reacción mayores y este efecto se manifiesta más con menores cantidades de iniciador. Los diámetros de partícula reportados están entre 20 y 30 nm, dependiendo de la cantidad y tipo de iniciador.

Mendizábal y col. (1998) proponen un modelo más elaborado, que los descritos arriba para la PME, para el sistema STY/DTAB/V-50. Los eventos que consideran en este modelo son: nucleación homogénea y heterogénea, entrada de radicales a partículas y micelas y sistema 0-1. El modelo predice el avance de reacción, el peso molecular promedio, el diámetro de partícula, la concentración de partículas y el número promedio de cadenas por partícula. Proponen un balance de materia que considera las reacciones que se llevan a cabo en la fase acuosa y utilizan la ecuación de Morton (Gilbert, 1995) para estimar la concentración de monómero dentro de las partículas; y además proponen una forma para la constante de propagación, k_p , que manifiesta el efecto vítreo. Estos autores encuentran que la entrada de radicales a partículas es algunos órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a micelas y que la constante de propagación en la fase acuosa es dos veces más grande que la del STY en masa.

Continuando con el trabajo de Nomura y Suzuki (1997), Suzuki y col. (1999) utilizan el modelo propuesto para evaluarlo con el mismo sistema STY/SDS/KPS. En este trabajo estudian el efecto del pH en la reacción y encuentran que dicho

efecto no existe, contradiciendo el estudio de Morgan y col. (1997), en particular en la descomposición del iniciador. También estudian el efecto de los agentes de transferencia de cadena (CTA) y proponen una forma de predecir la distribución de los tamaños de partícula. Al agregar CTA al sistema, la rapidez de polimerización no se ve afectada, pero sí hay efecto sobre el tamaño de partícula. Este modelo predice el avance de reacción hasta alrededor del 20% y en adelante lo sobreestima. Como ya se había comentado, este sobreestimado se atribuye a que la concentración de monómero dentro de las partículas está excedida.

En el año 2001, el grupo de Kaler publica una serie de tres artículos en los cuales estudia la PME de cuatro monómeros: C₆MA, metacrilato de butilo (nC₄MA), metacrilato de ter-butilo (tC₄MA) y STY empleando DTAB como tensoactivo y V-50 como iniciador. Este trabajo analiza desde la partición del monómero entre las fases hasta la distribución de pesos moleculares, pasando por el modelo que describe a estos sistemas. En el primero de los artículos Co y col. (2001a) hacen un estudio de barrido de neutrones a ángulos pequeños (SANS) de microemulsiones sin polimerizar y polimerizadas, con el fin de conocer la composición de cada una de las fases, en particular la del monómero. Para ciertos monómeros encuentran que existe una dependencia no lineal entre la concentración de monómero en las partículas y el avance de la reacción, de la forma: $C_m = C_{m0}(1-x)^b$. Proponen que esta no linealidad se debe a la cercanía de la composición global de la microemulsión a una frontera entre fases en el diagrama y presentan una forma empírica, muy parecida a la de Guo y col. (1992b), para describir la concentración de monómero dentro de las partículas. En el segundo artículo, de Vries y col. (2001) retoman el modelo propuesto por Morgan y col. (1997) y lo modifican con los hallazgos encontrados por Co y col. (2001a). El modelo es esencialmente el mismo, sólo que se toma la composición del monómero en las partículas, con el que se reproduce el máximo en la rapidez de reacción, pero el valor al cual este ocurre pasa del valor universal de 39% a 30% para los monómeros C₆MA y C₄MA, respectivamente. Para STY se ve el máximo en 20% de conversión y lo explican por medio de terminación bimolecular. Para este mismo monómero, que es el que puede presentar efectos difusivos por su T_g, no encontraron evidencia de estos efectos, aunque esta es una opción que dejan abierta. Este modelo sobreestima el avance de reacción en la última parte de la polimerización y su predicción no es muy buena en la parte inicial. En el tercer artículo, Co y col. (2001b) reportan los pesos moleculares de los polímeros obtenidos y encuentran que son del orden de 10⁷ (g/mol) y diámetros de partícula promedio entre 20 y 60 nm para todos los polímeros. Proponen un modelo para calcular la distribución de pesos moleculares y los tamaños de

partícula. Se atribuyen estos pesos moleculares tan altos a que al darse la transferencia al monómero, debido a efectos difusivos, el radical polimeriza dentro de la partícula formando otras cadenas. Por los resultados, concluyen que en general hay dos cadenas por partícula.

Como se puede constatar, las controversias en el modelado de la PME son evidentes. En este trabajo se pretende dar un paso más en el entendimiento de los eventos que ocurren en la PME. Para esto se propone un modelo matemático sencillo basado en primeros principios. Para estimar los parámetros considerados, dado que se cuenta únicamente con datos experimentales de conversión contra tiempo, se hace uso de una combinación de los métodos diferencial e integral (Fogler, 1999). El método integro-diferencial proporciona más información sobre el sistema, que el método integral sólo, y se ha aplicado de forma exitosa en diversos sistemas de polimerización (López-Serrano y col., 2004a,b; 2007). En el caso específico de la PME, la ventaja consiste en que la derivada de la conversión experimental (método diferencial) surge como una variable natural en la descripción del proceso y proporciona directamente la evolución del número de partículas activas. Este estado, es utilizado como una medida adicional en la resolución del sistema de ecuaciones (método integral) para así determinar los parámetros que representan los fenómenos físicos del proceso de PME.

2. Desarrollo del modelo.

A continuación se propone un modelo fenomenológico para la PME en un reactor isotérmico por lotes, que considera los eventos más importantes que han sido citados en la literatura y enunciados en la sección anterior. Se considera lo siguiente: a) sistema 0-1 compartimentado (Gilbert, 1995), en el que sólo existen partículas (L⁻¹) con cero N₀, o un radical activo N_i; b) la concentración de monómero dentro de las partículas C_m (M) está dada por la partición reportada $C_m = C_{m0}(1-x)^b$, en donde C_{m0} es la concentración inicial en las micelas en función de la conversión x (de Vries y col., 2001); c) el número inicial de micelas N_{m0} (L⁻¹) puede ser medido (Full y col., 1996); d) los coeficiente de entrada de radicales a partículas ρ y a micelas ρ_m, y la salida k (desde las partículas) se describen por mecanismos de primer orden (s⁻¹) con respecto a las concentraciones (de micelas o partículas) correspondientes (Gilbert, 1995); e) las micelas hinchadas proveen monómero y tensoactivo a las partículas reaccionantes con una constante de alimentación de monómero k_m (L s⁻¹); f) puede existir coagulación entre partículas de polímero k_c (L s⁻¹); y g) los coeficientes de captura de radicales por micelas y partículas de polímero pueden ser distintos. Se analizará la posibilidad de que la constante de propagación k_p (L mol⁻¹ s⁻¹) pudiera

tener una dependencia con la conversión, como lo sugirieron de Vries y col. (2001). El modelo resultante está dado por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p C_m N_1}{M_o N_{Av}} \quad (1)$$

$$\frac{dN_m}{dt} = -\rho_m N_m - k_m N_m N_1 \quad (2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho(N_o - N_1) - kN_1 + \rho_m N_m - 2k_c N_1^2 \quad (3)$$

$$\frac{dN_o}{dt} = \rho(N_1 - N_o) + kN_1 + k_c(N_1^2 - N_o^2 - N_1 N_o) \quad (4)$$

C. I. $x(0) = N_1(0) = N_o(0) = 0$ y $N_m(0) = N_{m0}$.

Las parámetros que aun no han sido definidos son: la concentración inicial de monómero, M_o (mol L^{-1}) y el número de Avogadro, N_{Av} . Los valores de los parámetros conocidos se muestran en la Tabla 1. Los parámetros desconocidos son: ρ , ρ_m , k , k_m , k_c y N_{m0} . Para reducir el número de parámetros a estimar se fijó el valor de $N_{m0} = 1 \times 10^{21}$ (Full y col., 1996) y más adelante se comenta el efecto de esta suposición sobre los valores de los parámetros obtenidos.

Tabla 1. Parámetros para la polimerización de C₆MA y de estireno (de Vries y col., 2001)

Parámetros	C ₆ MA	Estireno
b (-)	1.4	1.0
k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	995	342
C_{m0} (mol L ⁻¹)	2.96	1.67
M_o (mol L ⁻¹)	0.18	0.18

3. Enfoque propuesto

Supongamos que tenemos una serie de datos discretos y posiblemente ruidosos (con error experimental) de la evolución de la conversión. Para obtener una función continua de la conversión, se construye una función *ad hoc* para suavizar dichos datos, esto es, para eliminar las desviaciones experimentales, (López-Aguilar, 2007). A partir de esta función es posible obtener su derivada para ser utilizada como se muestra a continuación.

Bajo las suposiciones efectuadas, la Ec. (1) se puede reescribir como (de Vries y col., 2001):

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^b N_1; A = \frac{k_p C_{m0}}{M_o N_{Av}} \quad (1b)$$

A, en principio es conocida ya que se conocen los valores de la parte derecha. Reescribiendo la Ec. (1b) se obtiene:

$$N_{1e} = \frac{\frac{dx_e}{dt}}{A(1-x_e)^b} \quad (1c)$$

Observando la Ec. (1c) se puede notar que al contar con la conversión experimental x_e , y su derivada (dx_e/dt), es posible determinar la evolución del número de partículas activas (N_{1e}) y no suponer su funcionalidad como se ha efectuado con

anterioridad (Morgan y col., 1997; Co y col., 2001; Nomura y Suzuki, 1997; Suzuki y col., 1999; de Vries y col., 2001; Nomura y Suzuki, 2005). Una vez obtenida N_{1e} , se puede utilizar para comparar su comportamiento con propuestas anteriores y además, como una medida adicional para estimar los parámetros que aparecen en las ecs. (2) a (4). Se puede notar que N_1 aparece, de manera insistente, en las ecuaciones a resolver, lo que robustecerá la solución.

Finalmente, si existiera alguna diferencia entre la evolución de N_1 del modelo propuesto y la de N_{1e} , una posible causa se debería a un efecto vítreo (dado que en todos los parámetros, excepto k_p , son medidos o determinados independientemente), es decir a una variación de la constante de propagación con la conversión $k_p(x)$; esto se obtiene de la siguiente manera:

$$k_p(x) = k_p \frac{N_{1e}}{N_1} \quad (5)$$

A continuación se presentan los resultados analizando datos de conversión contra tiempo, a distintas concentraciones de iniciador, reportados con anterioridad (de Vries y col., 2001). Se escogieron dos ejemplos: el metacrilato de hexilo (C₆MA) que tiene un valor de T_g (-20 °C) mucho menor que la temperatura de reacción; y el estireno (STY), cuya T_g (106 °C) es mayor que la temperatura de reacción (60 °C). Los valores de los parámetros conocidos se presentan en la Tabla 1; se tomó el valor de micelas iniciales $N_{m0} = 1 \times 10^{21}$ (L⁻¹) (Full y col., 1996) para todos los casos estudiados, siendo éste un valor típico, sin embargo el efecto de esta consideración se discute más adelante variando este estimado en más/menos un orden de magnitud.

Los datos de conversión contra tiempo se suavizaron obteniendo un ajuste estadísticamente satisfactorio (López-Aguilar, 2007). En la Fig. 1 se muestra la comparación de la evolución del avance de reacción con los datos experimentales. La conversión es descrita casi perfectamente por el modelo propuesto para ambos polímeros, a pesar de que se considera que la k_p es constante (Tabla 1). En ambos casos se observan ligeros sobreestimados a altas conversiones. Este sobreestimado se revisará considerando efecto difusivo en la constante de propagación más adelante. La Fig. 2 presenta la evolución del número de partículas obtenida de la derivada de la conversión (Ec. 1c) y la predicha por el modelo propuesto (línea continua). Se puede notar que la descripción del modelo presenta la misma forma de campana que la de los datos experimentales: el máximo ocurre en el mismo tiempo, aunque la función se encuentra sobreestimada al final del proceso, especialmente para el C₆MA. Este último hallazgo se discutirá más adelante. La forma de la evolución de partículas activas muestra que su dependencia con el tiempo no es lineal, como ha sido propuesto anteriormente, por

Nomura y Suzuki (1997), Suzuki y col. (1999), de Vries y col. (2001) y Nomura y Suzuki (2005).

En las Tablas 2 (C₆MA) y 3 (STY) se muestran los valores de los parámetros obtenidos. En la Fig. 3 se muestran las evoluciones de concentración de micelas, partículas vivas, muertas y totales con el tiempo. La descripción es satisfactoria, al menos cualitativamente dado que no se cuenta con datos experimentales, pues el modelo predice que las micelas no se terminan a lo largo de la reacción de polimerización y la relación que existe entre la concentración de micelas con partículas es de 10³ (Full y col., 1996; de Vries y col., 2001).

Para el C₆MA, se calculó el diámetro promedio final de la partícula sin hinchar,

obteniéndose valores de 50 nm ($I_o = 0.015$ mM) y 40 nm ($I_o = 0.044$ mM). Estos resultados están en acuerdo con los publicados por Co y col. (2001b) que están entre 46 y 52 nm. Como es de esperarse, el diámetro de partícula final disminuye al incrementar la concentración de iniciador. En el caso del estireno se calcularon los diámetros de partícula (15- 25 nm) y se observan las mismas tendencias con la variación de la concentración de iniciador, esto es, al aumentar la cantidad de iniciador el diámetro de partícula disminuye. Los diámetros de partícula reportados por Co y col. (2001b) se encuentran entre 29 y 33 nm. Se puede notar una ligera desviación con los datos reportados pero la descripción se puede considerar satisfactoria.

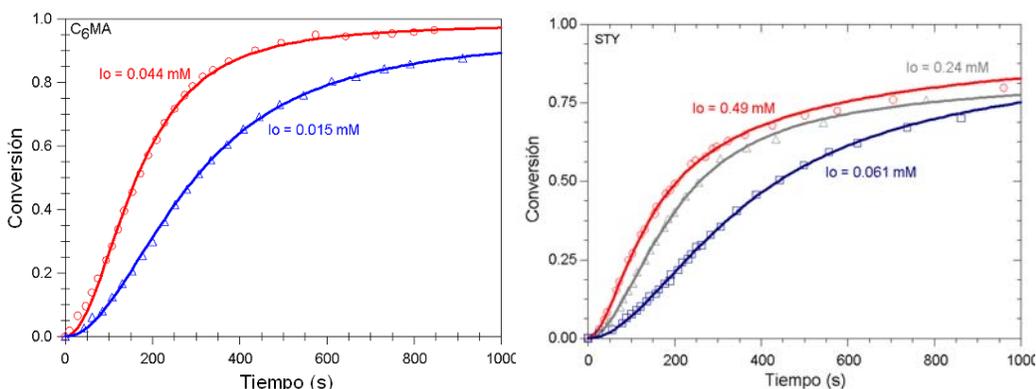


Fig. 1. Evolución de la conversión contra tiempo. Datos experimentales (símbolos) y predicción del modelo (línea continua).

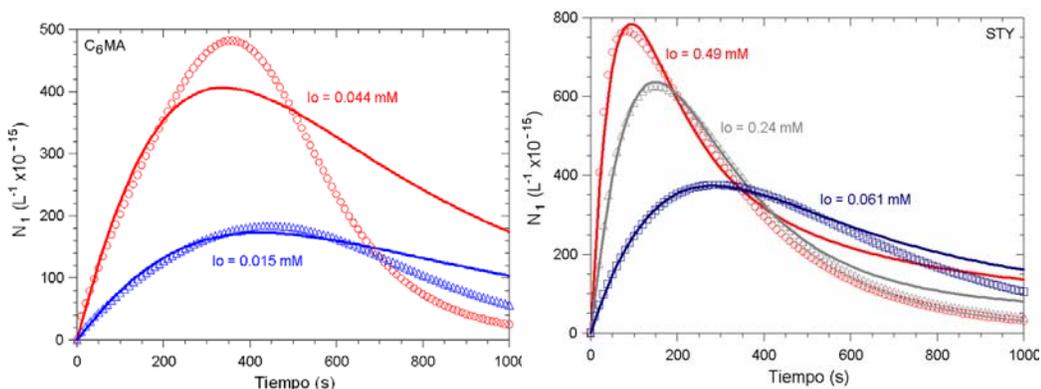


Fig. 2. Comparación del número de partículas activas obtenidas (Ec. 1c) de la derivada de la conversión (símbolos) y la estimación del modelo (línea continua).

Tabla 2. Parámetros obtenidos y el efecto sobre éstos del valor inicial de N_{mo} , sistema C₆MA.

Parámetros	N_{mo} (L^{-1})	$\rho_m \pm \sigma$ (s^{-1}) % Desviación	$k \pm \sigma$ (s^{-1}) % Desviación	$k_c \pm \sigma$ ($L mol^{-1} s^{-1}$) % Desviación	k_{coag} ($L mol^{-1} s^{-1}$)	ρ (s^{-1})
$I_o = 0.015$	1×10^{20}	$9.0 \times 10^{-6} \pm 1.9 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-3} \pm 4.7 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-20} \pm 4.2 \times 10^{-21}$	0	0
$I_o = 0.015$	1×10^{21}	$9.0 \times 10^{-7} \pm 1.9 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-3} \pm 4.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-20} \pm 4.2 \times 10^{-21}$	0	0
$I_o = 0.015$	1×10^{22}	$9.0 \times 10^{-8} \pm 1.9 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-3} \pm 4.7 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-20} \pm 4.2 \times 10^{-21}$	0	0
$I_o = 0.044$	1×10^{20}	$2.7 \times 10^{-5} \pm 9.3 \times 10^{-7}$	$2.7 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-3}$	$9.1 \times 10^{-21} \pm 3.9 \times 10^{-21}$	0	0
$I_o = 0.044$	1×10^{21}	$2.7 \times 10^{-6} \pm 9.6 \times 10^{-8}$	$2.7 \times 10^{-3} \pm 1.1 \times 10^{-3}$	$9.1 \times 10^{-21} \pm 4.0 \times 10^{-21}$	0	0
$I_o = 0.044$	1×10^{22}	$2.7 \times 10^{-7} \pm 1.0 \times 10^{-8}$	$2.7 \times 10^{-3} \pm 1.2 \times 10^{-3}$	$9.1 \times 10^{-21} \pm 4.3 \times 10^{-21}$	0	0

Tabla 3. Parámetros obtenidos y el efecto sobre éstos del valor inicial de N_{m0} , sistema estireno.

Parámetros	N_{m0} (L ⁻¹)	$\rho_m \pm \sigma$ (s ⁻¹) % Desviación	$k \pm \sigma$ (s ⁻¹) % Desviación	$k_c \pm \sigma$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹) % Desviación	k_{coag} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	ρ (s ⁻¹)
$I_0 = 0.061$	1×10^{20}	$3.4 \times 10^{-5} \pm 9.2 \times 10^{-8}$	$6.2 \times 10^{-3} \pm 5.6 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-21} \pm 8.6 \times 10^{-23}$	0	0
$I_0 = 0.061$	1×10^{21}	$3.4 \times 10^{-6} \pm 9.2 \times 10^{-9}$	$6.1 \times 10^{-3} \pm 5.6 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-21} \pm 8.6 \times 10^{-23}$	0	0
$I_0 = 0.061$	1×10^{22}	$3.4 \times 10^{-7} \pm 9.2 \times 10^{-10}$	$6.1 \times 10^{-3} \pm 5.7 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-21} \pm 8.6 \times 10^{-23}$	0	0
$I_0 = 0.240$	1×10^{20}	$9.9 \times 10^{-5} \pm 2.8 \times 10^{-7}$	$7.8 \times 10^{-3} \pm 9.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-20} \pm 1.2 \times 10^{-22}$	0	0
$I_0 = 0.240$	1×10^{21}	$9.8 \times 10^{-6} \pm 2.8 \times 10^{-8}$	$7.8 \times 10^{-3} \pm 9.2 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-20} \pm 1.2 \times 10^{-22}$	0	0
$I_0 = 0.240$	1×10^{22}	$9.3 \times 10^{-7} \pm 9.1 \times 10^{-10}$	$4.3 \times 10^{-3} \pm 4.3 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-20} \pm 2.0 \times 10^{-22}$	0	0
$I_0 = 0.490$	1×10^{20}	$2.3 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-21} \pm 6.4 \times 10^{-23}$	0	0
$I_0 = 0.490$	1×10^{21}	$2.3 \times 10^{-5} \pm 1.6 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-21} \pm 6.3 \times 10^{-23}$	0	0
$I_0 = 0.490$	1×10^{22}	$2.3 \times 10^{-6} \pm 1.6 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-21} \pm 6.3 \times 10^{-23}$	0	0

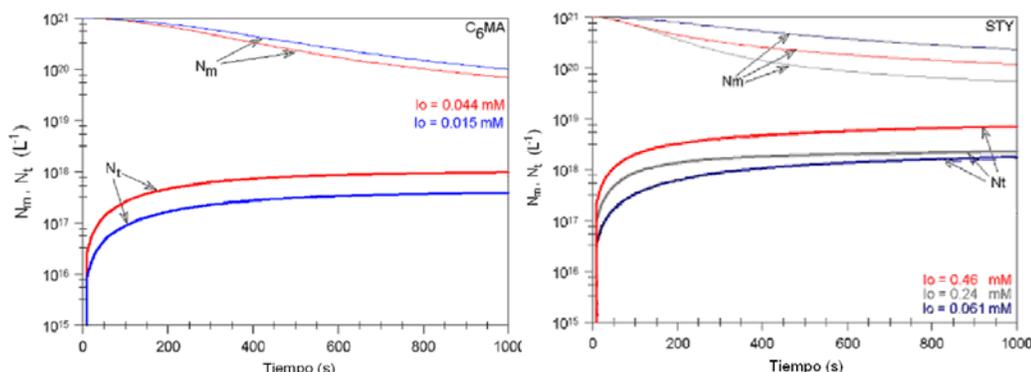


Fig. 3. Evolución del número de partículas y micelas con el tiempo.

Se calculó el peso molecular numeral promedio acumulado (López-Aguilar, 2007) considerando que el peso molecular instantáneo (M_n) era el cociente de la rapidez de polimerización dividida por la rapidez de terminación (causada por salida de radicales). Para el C_6MA , se encuentra que el estimado del número de cadenas por partícula, se localiza entre 4 y 7 cadenas por partícula. Aquí (se dividió el peso molecular obtenido mediante las ecuaciones mencionadas con el número de cadenas por partícula, para satisfacer los datos experimentales que para este sistema es $M_w = 16 \times 10^6$ (g/mol) (Co y col., 2001b), indicando que no todas las reacciones de transferencia a monómero causan que el radical salga de la partícula.

Como se puede notar en la Fig. 2, el número de partículas es sobreestimado por el modelo a tiempos largos de reacción. Un análisis de la Ec. (1b) indica que la única cantidad que puede cambiar dentro del proceso es la “constante” de propagación. Esto se puede justificar físicamente ya que al avanzar la reacción en estos sistemas, la viscosidad del medio (las partículas) aumenta por el aumento en el contenido de polímero. Si aumenta la viscosidad, la difusión de las especies dentro de la partícula disminuye causando una disminución en la rapidez de propagación. Para poner de manifiesto este efecto, se calcula la constante de propagación que debería tenerse para que la evolución de N_i predicha por el modelo sea similar a la N_{ie} , obtenida de la derivada filtrada de la conversión (ver Ec. (5)). El resultado se

muestra en la Fig. 4, en donde se puede notar la disminución de la “constante” de propagación a elevadas conversiones. Este hallazgo permite afirmar que, aunque el polímero estudiado tiene una T_g menor que la temperatura de reacción, los efectos difusivos se manifiestan causando que la reacción no alcance el 100% de conversión. Con el estireno, cuya T_g es mayor a la temperatura de reacción, se observa un efecto más pronunciado. El efecto difusivo para este sistema tiene lugar mucho antes en la reacción, entre el 60 y 75% de conversión. Este comportamiento es el esperado, porque el aumento de viscosidad es más pronunciado, ya que el polímero formado tiende a vitrificar a menor temperatura. Al aumentar la concentración del iniciador se obtienen pesos moleculares más bajos y por eso la disminución del valor de k_p se esperaría a menor conversión. En el caso del estireno, dada su alta T_g , la diferencia en el inicio del efecto vítreo no se nota muy claramente a las tres concentraciones estudiadas. Además, esta dificultad se atribuye a los problemas de ajuste en las curvas de conversión descritos por López-Aguilar (2007). Lo que sí es obvio es que este efecto difusivo aparece a conversiones más bajas que en el caso del C_6MA .

Regresando a los valores de los parámetros obtenidos (Tablas 2 y 3), se encontró que el coeficiente de salida de radicales desde partículas (k) es alrededor de tres órdenes de magnitud más grande que el coeficiente de entrada a micelas (ρ_m). Esto se puede atribuir a que, como lo proponen Suzuki y col.

(1999), hay una relación inversa entre el coeficiente de difusión de radical monomérico dentro de la partícula y el diámetro de partícula. Al ser las partículas tan pequeñas, antes de que el radical formado por transferencia reaccione con monómero, es muy probable que salga de la partícula. El evento de alimentación de monómero y tensoactivo de micelas a partículas (denotado por el coeficiente k_m) contribuye alrededor de un 10% a la desaparición de micelas hinchadas. El valor de k_m es muy pequeño comparado con los otros, pero hay que notar (Ec. (2)) que está afectado por N_i y N_m . El evento de coagulación entre partículas nunca se había tratado anteriormente (Guo y col., 1992 a,b; Morgan y col., 1997; Nomura y Suzuki, 1997; Mendizábal y col., 1998; Suzuki y col., 1999; de Vries y col., 2001; Nomura y Suzuki, 2005) y se ha descubierto aquí, de manera formal, que no tiene participación en el mecanismo de reacción para estos monómeros en particular. También se encontró que el evento de entrada de radicales a partículas es poco probable, como ya lo han propuesto Suzuki y col. (1999) y Nomura y Suzuki (2005). Esto se puede atribuir a dos razones: 1) la concentración de micelas presentes en el sistema es mucho más grande (1000 veces más

grande) que aquella de las partículas; y/o 2) además existen experimentos realizados por Hermanson y Kaler (2003), en los que pos-polimerizaron en una microemulsión y encontraron que, en lugar de que las partículas crecieran, se favorecía la generación de nuevas partículas, es decir los radicales no entraron a las partículas existentes, confirmando este hecho. Como se esperaría, los parámetros de entrada y salida de radicales de las partículas crecen con el aumento de la concentración de iniciador, ya que al haber más iniciador en el sistema hay más radicales que polimerizan, aumentando la rapidez de reacción global. El parámetro k_m en general aumenta cuando se incrementa la concentración de iniciador, esto ocurre dado que conforme la concentración de iniciador es más alta, existen menos micelas hinchadas libres, que suministren monómero a las reaccionantes. Por último, se evaluó el impacto de suponer conocida la concentración inicial de micelas sobre la estimación de los parámetros del modelo. Se observa (Tablas 2 y 3) que ningún parámetro se ve afectado significativamente por la variación de N_{mo} , excepto el coeficiente de entrada de radicales a micelas.

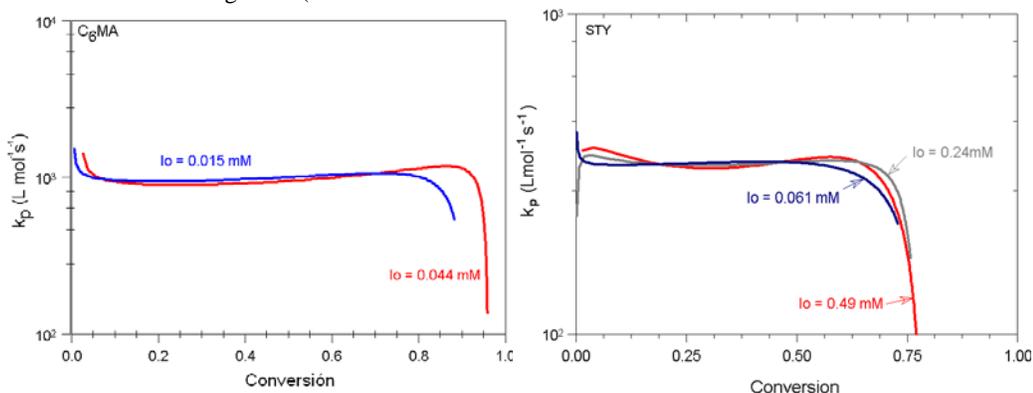


Fig. 4. Evolución de la “constante” de propagación con la conversión.

Se observa que si N_{mo} aumenta o disminuye en un orden de magnitud, ρ_m disminuye o aumenta proporcionalmente. También se reportan las desviaciones estándar de los parámetros y del ajuste con la evolución de la conversión y su derivada. Como se puede ver, las desviaciones estándar de todos los parámetros son menores que el parámetro mismo y la desviación estándar de la conversión y su derivada es pequeña con respecto a las medidas experimentales, indicando la certeza en la estimación de los coeficientes cinéticos. Este hecho puede ayudar a afirmar que el modelo describa de mejor manera la PME de polímeros con T_g más alta que la temperatura de reacción, aunque esto está por estudiarse con más sistemas. La comparación de parámetros entre monómeros distintos es complicada dado que las concentraciones de iniciador no son iguales.

Conclusiones

El problema de valoración del modelado de la PEM se estudió mediante un esquema que aplica los métodos diferencial e integral, aprovechando las ventajas de cada uno. La consideración del paso de estimación diferencial permitió obtener la evolución del número de partículas activas a partir de la derivada de conversión, cuya dependencia no fue lineal con el tiempo. Además, esta dependencia funcional sirvió como una “medida” inferida que permitió estimar cinco parámetros para obtener información adicional que no se hubiera logrado solamente con el método integral (regresor). Se obtuvo además la dependencia funcional de la “constante” de propagación con la conversión, misma que se había especulado en trabajos previos. El enfoque propuesto se aplicó a dos sistemas con datos experimentales reportados anteriormente, con temperaturas de transición vítreas menor y mayor

que la temperatura de reacción, y diversas concentraciones de iniciador. En todos los casos se pudieron determinar de manera robusta cinco parámetros del modelo (ρ_m , k , k_m , ρ , k_c), encontrándose que la coagulación y la entrada a partículas (k_c , ρ) son despreciables. Se encontró que los efectos difusivos afectan la “constante” de propagación aún en polímeros cuya T_g es inferior a la temperatura de reacción. Esta manifestación se hizo más evidente a bajas concentraciones de iniciador, implicando que los anudamientos del polímero pudieran activar dicho mecanismo. Para encontrar más evidencia a las posibles causas del efecto vítreo, trabajo futuro deberá realizarse analizando la adición de agentes de transferencia o de solventes y correlacionar el peso molecular con la aparición de dichos efectos. También debería realizarse trabajo concerniente al mecanismo de desaparición micelar.

Agradecimientos

La realización de este trabajo se llevó a cabo con el apoyo brindado por los proyectos PAIP (5290-30, FQ UNAM) y PAPIIT (IN101806, UNAM) a través del otorgamiento de una beca de estudios de licenciatura (JELA) y al programa de intercambio Universidad de Guadalajara/UNAM cuyo soporte es ampliamente agradecido.

Nomenclatura

A	cantidad definida en el modelo mecanístico que contiene a N_1 y representa la derivada de la conversión calculada por el modelo, s^{-1} .
b	parámetro exponencial de de Vries <i>et al.</i> (2001).
C_m	concentración de monómero en las partículas, modelo mecanístico, $mol L^{-1}$.
C_{m0}	concentración inicial de monómero en las partículas, modelo mecanístico, $mol L^{-1}$.
CMC	concentración micelar crítica.
CTA	<i>Chain Transfer Agent</i> . Agente de transferencia de cadena.
C_6MA	metacrilato de hexilo.
$DDAB$	<i>Didodecyldimethylammonium bromide</i> . Bromuro de didodecil dimetil amonio.
$DTAB$	<i>Dodecyltrimethylammonium bromide</i> . Bromuro de dodecil trimetil amonio.
k	coeficiente rapidez de desorción de radicales desde partículas, s^{-1} .
k_m	coeficiente de rapidez de alimentación de monómero y tensoactivo desde micelas, Ls^{-1} .
k_c	coeficiente de rapidez de coagulación de partículas, Ls^{-1} .
k_p	constante de propagación, $Lmol^{-1}s^{-1}$.
k_{pcalc}	constante de propagación calculada, modelo mecanístico, $Lmol^{-1}s^{-1}$.
KPS	<i>potassium persulfate</i> . Persulfato de potasio.

M_0	concentración inicial de monómero cargado al reactor, $molL^{-1}$.
N_{av}	número de Avogadro, 6.022×10^{23} , part mol^{-1} .
N_m	concentración de micelas, L^{-1} .
N_{m0}	concentración inicial de micelas, L^{-1} .
N_T	concentración total de partículas vivas y muertas, L^{-1} .
N_0	concentración de partículas de polímero que no polimerizan o “muertas”, L^{-1} .
N_1	concentración de partículas de polímero que polimerizan o “vivas”, L^{-1} .
N_{1e}	medida inferida de la concentración de partículas de polímero que polimerizan o “vivas”, L^{-1} .
PME	polimerización en microemulsión.
SANS	<i>Small-Angle Neutron Scattering</i> . Dispersión de neutrones de ángulo bajo.
SDS	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i> . Dodecil sulfato de sodio.
STY	<i>Styrene</i> . Estireno.
t	tiempo de reacción, s.
T_g	temperatura de transición vítreo, $^{\circ}C$.
V-50	<i>2-2'-azobis(2-amidinopropane) hydrochloride</i> . Hidrocloruro de 2-2'-azobis (2-amidinopropano).
x	avance de reacción o conversión.
x_e	avance de reacción o conversión experimental.

Símbolos griegos

ρ	coeficiente de rapidez de entrada de radicales a partículas, s^{-1} .
ρ_m	coeficiente de rapidez de entrada de radicales a micelas, s^{-1} .

Referencias

- Co, C., de Vries, R. y Kaler, E. W. (2001a). Microemulsion polymerization 1. Small-angle neutron scattering study of monomer partitioning. *Macromolecules* 34, 3224-3232.
- Co, C., Cotts, P., Burauer, S., de Vries, R. y Kaler, E. (2001b). Microemulsion polymerization 3. Molecular weight and particle size distributions. *Macromolecules* 34 (10), 3245-3254.
- de Vries, R., Co, C. y Kaler, E. (2001). Microemulsion polymerization 2. Influence of monomer partitioning, termination and diffusion limitations on polymerization kinetics. *Macromolecules* 34, 3233-3244.
- Fogler, H. S. (1999). *Elements of Chemical Engineering Reaction Engineering*, (4th ed.), Prentice Hall, New Jersey. USA.
- Full, A., Kaler, E., Arellano, J. y Puig, J. (1996). Microemulsion polymerization of styrene: the effect of salt and structure. *Macromolecules* 29, 2764-2775.

- Gilbert, R. (1995). *Emulsion Polymerization: a mechanistic approach* (1st ed.). Academic Press, EE. UU.
- Guo, J. S., Sudor, E. D., Vanderhoff, J. W. y El-Aasser, M. S. (1992a). Particle nucleation and monomer partitioning in styrene o/w microemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 30, 691-702.
- Guo, J. S., Sudor, E. D., Vanderhoff, J. W. y El-Aasser, M. S. (1992b). Modeling of the styrene microemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 30, 703-712.
- Hermanson, K. y Kaler, E. (2003). Kinetics and mechanism of the multiple microemulsion polymerization of hexyl methacrylate. *Macromolecules* 36, 1836-1842.
- López-Aguilar, J. E. (2007). *Modelado matemático de la polimerización en microemulsión utilizando medidas experimentales y sus derivadas*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- López-Serrano, F., Puig, J. y Álvarez, J. (2004a). Integrodifferential approach to the estimation of copolymerization reactivity ratios. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43, 7361-7372.
- López-Serrano, F., Puig, J. y Álvarez, J. (2004b). On the Modeling Assessment of Thermal Styrene Polymerization. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 50(9), 2246-2257
- Mendizábal, E., Flores, J., Puig, J. E., López-Serrano, F. y Alvarez, J. (1998). On the modeling of microemulsion polymerization. *European Polymer Journal* 34(3/4), 411-420.
- Morgan, J., Lusvardi, K. y Kaler, E. (1997). Kinetics and mechanism of microemulsion polymerization of hexyl methacrylate. *Macromolecules* 30, 1897-1905.
- Nomura, M. y Suzuki, K. (1997). A new kinetic interpretation of the styrene microemulsion polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* 198, 3025-3039.
- Nomura, M. y Suzuki, K. (2005). The kinetic and mechanistic role of oil-soluble initiators in micro- and macroemulsion polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 2561-2567.
- Suzuki, K., Nomura, M. y Harada, M. (1999). Kinetics in microemulsion polymerization of styrene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 153 23-30.