

MODELACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA EN UN LÁTEX BASE AGUA

MODELING OF THE PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF POLYMER PARTICLES IN A WATERBORNE LATEX

PORFIRIO LÓPEZ DOMÍNGUEZ¹

IVÁN ZAPATA GONZÁLEZ¹

ESTHER TREVIÑO MARTÍNEZ²

ENRIQUE SALDÍVAR GUERRA¹

RESUMEN

El producto principal de una polimerización en emulsión en agua es un látex polimérico, el cual se usa ampliamente en la producción de materiales de uso diario como recubrimientos y adhesivos. Por definición, el látex polimérico es una dispersión coloidal de partículas poliméricas. El tamaño de las partículas de un látex se reporta como el diámetro promedio de las partículas (D_p), mismo que se calcula a partir de la distribución de tamaños de partícula (DTP). Los valores de los diámetros de las partículas poliméricas suelen situarse en el intervalo de 10 a 500 nm. En este trabajo, se desarrolla un modelo matemático basado en el modelo de pseudo-masa con la finalidad de estimar la rapidez de producción de un látex y su DTP en un reactor intermitente isotérmico. Se resuelven numéricamente ecuaciones diferenciales ordinarias obtenidas de balances de materia para todos los componentes involucrados en el reactor (monómero, iniciador, tensoactivo, especies poliméricas, agua y partículas poliméricas). Los resultados numéricos se comparan con datos experimentales de la polimerización en emulsión de estireno a 60 °C. En contraste con otros modelos reportados en la literatura, los perfiles calculados para las DTP no presentan oscilaciones espurias.

Palabras clave: distribución de tamaños de partícula (DTP); modelo cinético; estireno; dispersión de luz dinámica; polimerización en emulsión.

ABSTRACT

The main product of an emulsion polymerization in water is a polymer latex, which is widely used in the production of daily use materials such as coatings and adhesives. By definition, a latex is a colloidal dispersion of polymer particles. The size of the polymer particles of a latex is reported as the average

1. Departamento de Procesos de Polimeración, Centro de Investigación en Química Aplicada.
2. Departamento de Química Macromolecular y Nanotecnología, Centro de Investigación en Química Aplicada.

Correspondencia
enrique.saldivar@ciqa.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0001-9623-575X>

Fecha de recepción
5 de marzo de 2025.

Fecha de aceptación
11 de junio de 2025.

diameter of the particles, (D_p), which in turn is calculated from the particle size distribution (PSD). The values of the polymer particle diameters are usually located in the interval from 10 to 500 nm. In this work, a mathematical model based on the pseudo-bulk model is developed in order to estimate the production rate of a latex and its PSD in an isothermal batch reactor. Ordinary differential equations obtained from material balances for all components involved in the reactor (monomer, initiator, surfactant, polymer radicals, water and polymer particles) are numerically solved. The numerical outputs are compared with experimental data of the emulsion polymerization of styrene at 60 °C. In contrast to previously reported models in the literature, the calculated profiles of the PSD do not present spurious oscillations.

Keywords: particle size distribution (PSD); kinetic model; styrene; dynamic light scattering; emulsion polymerization.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros o macromoléculas son materiales que pueden ser sólidos o viscosos, con aplicación en la fabricación de productos de uso cotidiano tales como botellas de plástico, ropa, adhesivos, pinturas, útiles escolares, partes de carros y aparatos electrónicos, entre muchos otros. Los polímeros se originan a partir de moléculas conocidas como monómeros; p. ej., el poliestireno (PS) se obtiene de la polimerización de un gran número de moléculas de estireno que se unen químicamente (Gilbert, 2005). En la Figura 1 se ilustra una molécula de estireno y una fracción de una macromolécula de PS.

El estireno es un líquido con una masa molar de 104 g mol^{-1} , mientras que el PS es un sólido conformado por macromoléculas con masas molares hasta cien o mil veces mayores que la del estireno. Por las diferencias de estructuras y tamaños entre las moléculas de un polímero y su monómero, se puede decir que sus propiedades físicas son totalmente diferentes. La síntesis de macromoléculas involucra diferentes técnicas de polimerización como las polimerizaciones por radicales libre o por pasos. En la polimerización por radicales libres en emulsión (PE) se obtiene un látex sintético, el cual está compuesto de partículas poliméricas muy pequeñas dispersas en agua y estabilizadas con uno o varios agentes tensoactivos (Blackley, 1975), ver Figura 2.

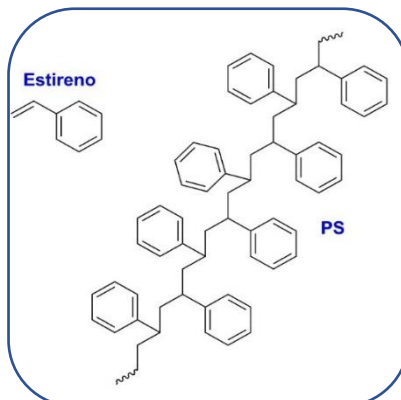


Figura 1. La macromolécula (o polímero) de poliestireno (PS) se forma a partir de la unión de un gran número de moléculas de estireno.

A principios del siglo pasado, la compañía *The Goodyear Tire & Rubber Company* desarrolló la PE con el propósito de imitar la producción del látex natural (*American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks, 2024*). El látex natural se puede obtener de la corteza de árboles como el árbol del caucho (*Hevea brasiliensis*), *Manilkara zapota* (Chicozapote) y *Euphorbia tirucalli* (árbol del lápiz) (*Lewarchik, 2016*). Con el látex de *Hevea brasiliensis* se fabrican productos de uso regular como guantes, globos, ligas y otros materiales usados en odontología y diferentes áreas de la medicina.

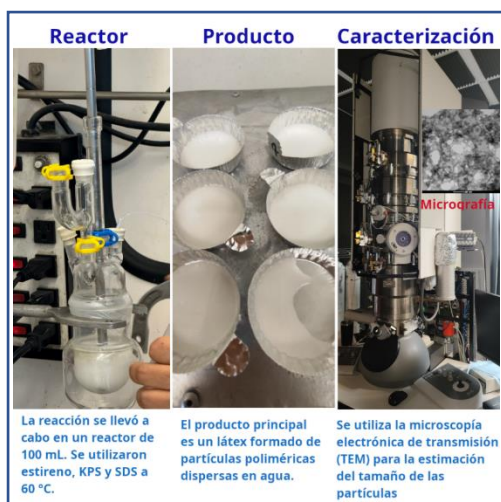


Figura 2. Preparación y caracterización de un látex de PS. El tamaño promedio de las partículas es menor que una micra, por lo que no son visibles a simple vista; sin embargo, le dan un aspecto lechoso al látex porque dispersan la luz visible.

ROL DEL AGUA EN LA PE

El agua juega un rol fundamental en la PE ya que sirve como vehículo para disipar el calor y mejorar su transferencia, así como para reducir la viscosidad del medio de reacción respecto a otros procesos de polimerización. Además, evita el uso de solventes orgánicos que contaminan el ambiente y pueden afectar la salud. Es importante mencionar que el agua que se utiliza en el proceso debe ser previamente desionizada para eliminar iones que pueden interferir con la reacción. El agua en el látex obtenido al final de la polimerización tiene dos destinos posibles: i) p. ej., si el látex se utiliza directamente para la formulación de un recubrimiento, el agua se evapora después de la aplicación del recubrimiento; ii) si se requiere la recuperación del polímero como producto sólido, el látex se coagula y el polímero se separa de la fase acuosa y se seca, mientras que el agua debe pasarse por un sistema de tratamiento de aguas para reutilizarse o enviarse al drenaje sin causar daños ecológicos. La Figura 3 ilustra el ciclo del agua en la PE.

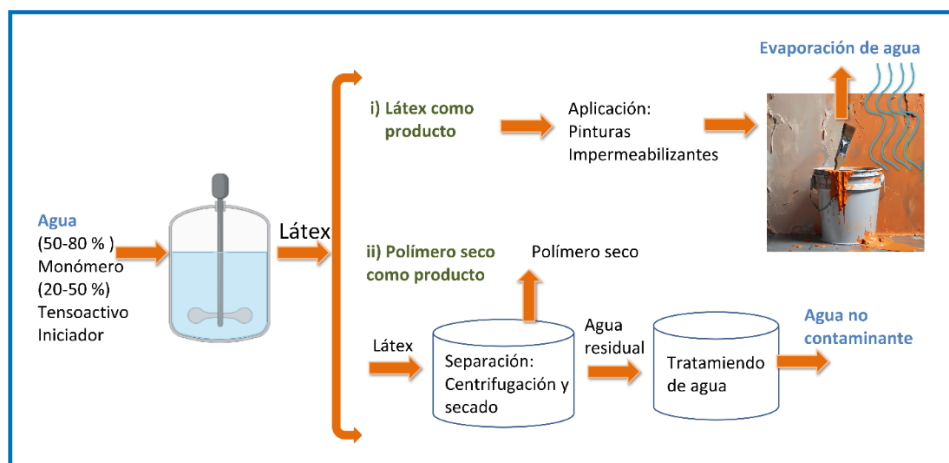


Figura 3. Ciclo del agua en la PE.

DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA (DTP) EN EL LÁTEX

Generalmente, las partículas poliméricas que se encuentran en el látex no son uniformes en tamaños presentando diámetros que pueden variar de 10 a 500 nm. Estas diferencias dan lugar a una distribución de tamaños de partícula (DTP) que contiene información sobre la proporción, en número o volumen, de las partículas de un determinado tamaño. La DTP puede tener distintas formas, como la campana de Gauss que se ilustra en la gráfica de la Figura 4A. En

esta gráfica, el eje de las ordenadas representa la fracción volumétrica de partículas de un diámetro dado (normalizada por el pico más alto) y el eje de las abscisas el diámetro de las partículas en nanómetros D_p (nm).

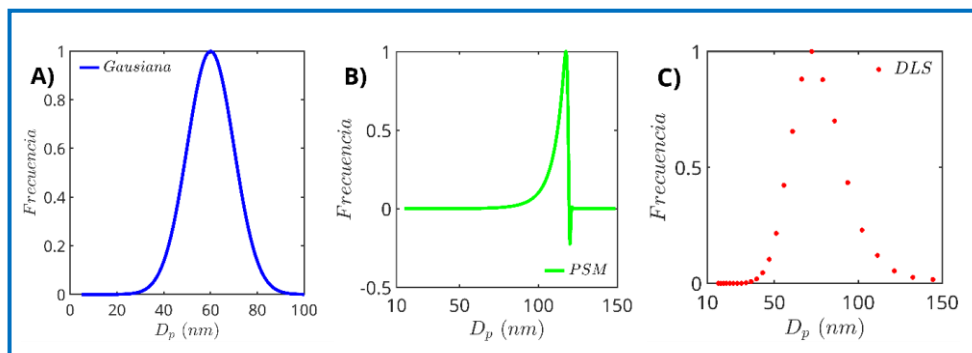


Figura 4. A) DTP con forma de campana de Gauss con una media $\mu = 60$ nm y desviación estándar $\sigma = 10$ nm, B) simulación de la DTP usando el modelo pseudo-masa (PSM) resuelto por un método de residuos ponderados. Los valores negativos en el frente de la DTP no representan la realidad y son un *artefacto* numérico, y C) DTP determinada experimentalmente por dispersión dinámica de luz (DLS).

Conocer la forma de la DTP, así como el diámetro promedio de las partículas, es importante porque afecta propiedades del látex como la viscosidad y el tiempo de secado, así como las propiedades mecánicas de las películas (Vale y McKenna, 2005); por ejemplo, cuando el látex se usa como tal para la elaboración de pinturas. Algunas técnicas experimentales utilizadas para estimar la DTP incluyen la dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés de *dynamic light scattering*), microscopía electrónica de transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*) y difracción láser (Microtrac Company, 2024; Vale y McKenna, 2005).

SÍNTESIS DEL LÁTEX EN EL LABORATORIO

Generalmente, un látex sintético se puede obtener a partir de cuatro ingredientes básicos: iniciador, monómero, tensoactivo y agua (Blackley, 1975). La masa del agua puede ser del 50 al 80% con respecto a la masa total de los componentes. La reacción se puede realizar en un reactor intermitente con control de temperatura, típicamente en el intervalo de 50 a 70 °C. La conversión del monómero (fracción masa del monómero que se transforma a polímero), así como evolución de la DTP, se puede estimar tomando pequeñas muestras de látex del reactor cada cierto intervalo de

tiempo. De esta manera, es posible analizar el efecto de la temperatura del reactor y la concentración de los componentes de la formulación (iniciador, tensoactivo, monómero, entre otros), sobre las propiedades del látex y del polímero. No obstante, una gran cantidad de experimentos adicionales involucra un mayor gasto en reactivos y tiempo de trabajo; por lo cual se recomienda utilizar un modelo matemático para la optimización, control y escalamiento del proceso.

MODELOS MATEMÁTICOS USADOS PARA ANALIZAR LA DTP EN LA PE

Un modelo matemático captura los fenómenos más importantes de un proceso en términos de expresiones matemáticas. Un conjunto de ecuaciones diferenciales se puede utilizar para conocer el cambio de la conversión del monómero y el número de partículas poliméricas en el látex por unidad de tiempo. En la simulación de la DTP en una PE se han utilizado globalmente dos modelos: modelo 0-1-2 y modelo PSM, los cuales son representados por ecuaciones diferenciales parciales (EDP) que relacionan el número de partículas poliméricas (f) con el tiempo de reacción (t), la masa de la partícula (m_p), y derivadas parciales con respecto a t y m_p ($\frac{\partial f}{\partial t}$, $\frac{\partial f}{\partial m_p}$, respectivamente). Una derivada indica el cambio de una cantidad con respecto a otra (p. ej., la velocidad es la derivada del desplazamiento (x) con respecto al tiempo: $v = \frac{dx}{dt}$). Un rasgo relevante de la mayoría de las EDP es que no tienen soluciones analíticas y que se emplean métodos numéricos (implementados en una computadora) para obtener estimaciones de f . El objetivo de un método numérico es aproximar funciones complejas con funciones más sencillas, p. ej., el área bajo la campana de Gauss se puede aproximar como la suma de las áreas de pequeños trapecios acomodados de tal manera que abarcan el área total.

La clave para diferenciar el modelo 0-1-2 del modelo PSM, descansa en el número de radicales presentes en las partículas poliméricas. Inicialmente, los radicales primarios se generan a partir de la descomposición térmica de un iniciador, como el persulfato de potasio (KPS), en el agua. El número de radicales poliméricos en las partículas poliméricas dependerá de: a) la rapidez de entrada de los radicales primarios a las partículas poliméricas, b) la desorción de radicales desde las partículas hacia la fase acuosa, y c) la rapidez de eliminación de radicales poliméricos dentro de las partículas, por la reacción de terminación de dos radicales. En el modelo 0-1-2, se establece



que el número máximo de radicales en una partícula es dos, mientras que en el modelo PSM se utiliza un promedio ($\bar{n} > 0$). La solución numérica de estos modelos ha sido ampliamente investigada. Un caso especial es la PE *ab initio*, donde hay cero partículas poliméricas al inicio de la reacción y las partículas se generan por la denominada nucleación micelar (Blackley, 1975). Cuando se utiliza el modelo PSM para simular la PE *ab initio*, algunos métodos numéricos, como el método de residuos ponderados, producen oscilaciones numéricas y valores negativos en el frente de la DTP (ver Figura 4B), los cuales no representan la realidad y son un *artefacto* numérico. Esto se debe a que la mayoría de los métodos numéricos utilizan funciones sencillas que no pueden capturar adecuadamente cambios bruscos en las pendientes de las curvas. Esto contrasta con los datos experimentales de DTP, cuyas formas son similares a una campana de Gauss (Figura 4).

El objetivo de esta investigación es utilizar un método numérico con el cual se obtenga una reducción de oscilaciones numéricas y comparar con datos experimentales obtenidos de una PE *ab initio* de estireno en un reactor intermitente a 60 °C, utilizando KPS como iniciador y dodecilsulfato de sodio (SDS) como tensoactivo. Se utiliza el modelo PSM porque es relativamente fácil de programar ya que consiste de solamente una EDP. Para la solución numérica se emplea el método de volumen finito, el cual se recomienda para el cálculo de DTP sin oscilaciones (Vale y McKenna, 2005; Vale y McKenna, 2007).

METODOLOGÍA

En el desarrollo de un modelo matemático se toman en cuenta las variables más relevantes del proceso. Por un lado, se consideran las reacciones químicas que ocurren en el reactor (iniciación, propagación y terminación), el número de fases presentes, el tipo de operación del reactor (intermitente o continuo), y las condiciones iniciales (concentraciones de los componentes y temperatura). Por otro lado, se investigan los métodos numéricos y algoritmos que producen resultados razonables en el menor tiempo de cómputo.

A continuación, se presenta el procedimiento utilizado en esta investigación (ver Figura 5):

1. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura y velocidad de agitación constantes para producir una mezcla homogénea. Esto simplifica el modelo, ya que la concentración de cualquier componente es la misma en cualquier parte del reactor y se evita la inclusión de variables espaciales como las dimensiones del reactor.
2. En la receta de la reacción se indicó la cantidad de cada reactivo, así como la temperatura y presión a la que se llevó a cabo la polimerización.
3. Se listaron las reacciones más importantes que ocurren en la PE así como sus respectivas constantes cinéticas cuyos valores se muestran en la Tabla 1. Esta información se obtuvo de bases de datos y artículos científicos de la literatura (López-Domínguez y col., 2023; Saldívar y Ray 1997).

Tabla 1. Coeficientes cinéticos utilizados en las simulaciones con T en K. Los valores se obtuvieron de López-Domínguez y col., 2023.

Coeficiente cinético	Nomenclatura (unidades)	Valor
Descomposición del iniciador	k_d (s^{-1})	$1.8 \times 10^{17} \exp(-37162/T)$
Propagación del monómero en la fase acuosa	$k_{p,w}$ ($L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$)	$4.27 \times 10^7 \exp(-3909/T)$
Propagación del monómero en las partículas poliméricas	$k_{p,p}$ ($L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$)	$4.27 \times 10^7 \exp(-3909/T)$
Terminación de radicales poliméricos	k_{tc} ($L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$)	$1.06 \times 10^9 \exp(-753/T)$
Nucleación micelar	k_{mm} ($dm \text{ s}^{-1}$)	1.5×10^{-6}

4. e realizaron balances de materia para cada componente, en la fase acuosa y en las partículas poliméricas, mediante ecuaciones diferenciales. En un reactor intermitente la rapidez de acumulación de un componente es igual a la rapidez de generación del mismo.

La ecuación que describe la DTP usando el modelo PSM es:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \left(\frac{dm_p}{dt} \right) f}{\partial m_p} = 0, \quad \frac{dm_p}{dt} = \frac{k_p \bar{n}(t, m_p) [M_p] W_m}{N_A} \quad (1)$$

donde m_p , t , $f = f(m_p, t)$, k_p , \bar{n} , $[M_p]$, W_m y N_A representan la masa de partícula, el tiempo, el número de partículas poliméricas por litro de agua con una masa m_p , el coeficiente cinético de propagación, el número promedio de radicales en las partículas poliméricas, la concentración de monómero en las partículas poliméricas, la masa molar del monómero y el número de Avogadro, respectivamente.

- En la solución numérica del problema, primero se discretizó la variable independiente de m_p en 600 subintervalos. Después se aproximó la derivada del término hiperbólico utilizando el método de volúmenes finitos reduciéndose a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. La integración numérica se realizó en MATLAB y/o el software libre *Sundials* (Hindmarsh y col., 2005). La $[M_p]$ se estimó utilizando el método de coeficientes de partición.
- Se definieron los resultados deseados, p. ej., la conversión de estireno se calculó usando la ecuación (2), donde V_p y V_w corresponden al volumen total de las partículas poliméricas y el volumen de agua, respectivamente. También se obtuvo la evolución de las DTP con el tiempo. Finalmente, los resultados se contrastaron con los respectivos datos experimentales.

$$X_{Sty} = 1 - \frac{[M_p]V_p + [M_w]V_w}{M_0} \quad (2)$$

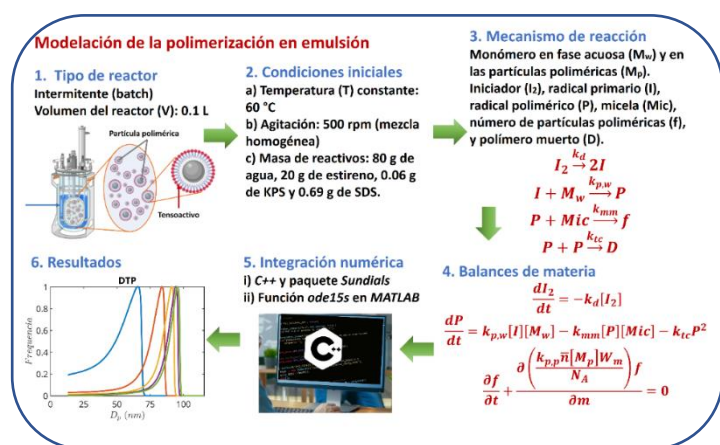


Figura 5. Diagrama de la simulación de una polimerización en emulsión.

RESULTADOS

Se estudió la producción de un látex *ab initio* en un reactor intermitente usando estireno como monómero, KPS como iniciador y SDS como tensoactivo, a 60 °C (proceso isotérmico). En la Figura 6 se comparan los datos experimentales de conversión con los obtenidos mediante el modelo PSM. El modelo subestima los valores absolutos de las conversiones con un error relativo promedio porcentual (% ERP) del 26%; sin embargo, captura adecuadamente la forma general de la curva de evolución. La ecuación (3) define el cálculo del % ERP donde ND, $X_{c,i}$ y $X_{exp,i}$ son el número total de datos, la conversión calculada y la conversión experimental, respectivamente. Es importante señalar que no se hizo ningún ajuste de parámetros, por lo cual el ERP se podría reducir mediante el reajuste de coeficientes cinéticos (p. ej. k_{mm}).

$$\%ERP = \frac{100}{ND} \sum_{i=1}^{ND} \left(\frac{X_{c,i} - X_{exp,i}}{X_{exp,i}} \right)^2 \quad (3)$$

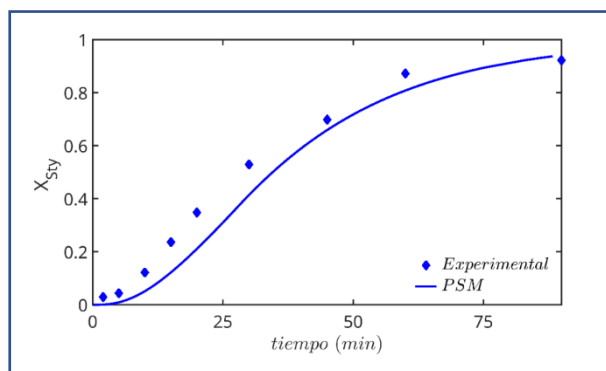


Figura 6. Comparación de datos experimentales con el perfil calculado de X_{sty} contra tiempo de reacción (min) en una PE de estireno con KPS y SDS a 60 °C en un reactor intermitente. La simulación se realizó con el modelo PSM, el cual se resolvió usando el método de volumen finito.

Con respecto a la evolución de la DTP con el tiempo de reacción, se observa que las DTP experimentales son más amplias, mientras que los diámetros predichos por el modelo PSM no son mayores que 100 nm (ver Figura 7). Parte de la discrepancia se debe al uso del modelo PSM; se sabe (López-Domínguez y col., 2023) que el modelo 0-1-2 evita los frentes abruptos en la DTP que genera el modelo PSM y que no se observan experimentalmente. En adición a ello, actualmente se están haciendo experimentos para determinar la precisión de las mediciones del D_p por la técnica de DLS, con el propósito de encontrar explicaciones adicionales para la discrepancia entre el modelo y el experimento en este caso.

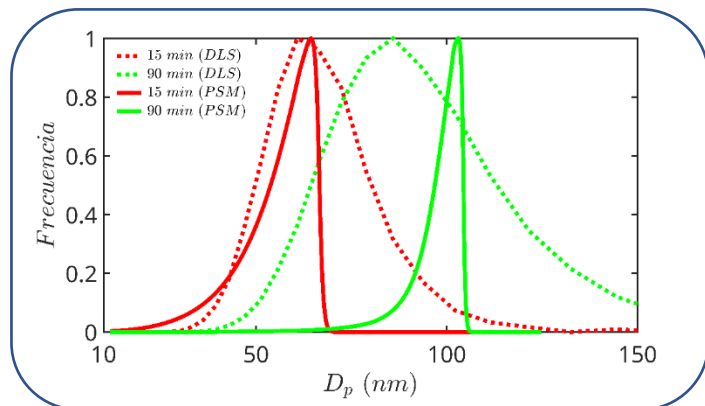


Figura 7. Simulación de la DTP usando el modelo PSM y DTP experimentales obtenidas mediante DLS a 15 y 90 min para la polimerización de estireno con KPS y SDS a 60 °C.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo matemático basado en el modelo PSM para estudiar la evolución de la conversión y de la DTP en la PE de estireno con KPS y SDS en un reactor intermitente a 60 °C. La solución numérica se obtuvo aplicando el método de volumen finito, el cual generó resultados sin oscilaciones en el cálculo de la DTP. El modelo subestimó los datos experimentales de conversión con un error relativo del 26 % usando valores reportados de coeficientes cinéticos de la literatura. Con el paso del tiempo de reacción desde 15 hasta 90 min, las DTP se desplazaron a la derecha haciéndose cada vez más estrechas. En contraste, las DPS experimentales medidas por DLS fueron más amplias indicando la presencia de partículas con diámetros de partícula mayores que 100 nm. Parte de la discrepancia entre el modelo y el experimento se debe al uso de un modelo pseudo-masa que no es suficiente para representar correctamente la forma del frente de la DTP. Actualmente, se investiga la medición de la DTP por DLS y TEM con la finalidad de encontrar explicaciones adicionales para la diferencia entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales.

REFERENCIAS

- American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. (1993). *Bakelite: The World's First Synthetic Plastic*. Recuperado el 19 de mayo de 2025, de <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/bakelite.html>
- Blackley, D. C. (1975). *Emulsion Polymerization: Theory and practice*. Springer.
- Gilbert, Robert G. (1995) *Emulsion Polymerization: A mechanistic approach*, Academic Press.
- Hindmarsh, A. C., Grant, K. E., Lee, S. L., Serban, R., Shumaker, D. E., & Woodward, C. S. (2005). SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 31(3): 363-396. <https://doi.org/10.1145/1089014.1089020>
- Lewarchik, R. (2016). *The Fundamentals of Emulsion Polymerization*. Recuperado el 19 de mayo de 2025, de <https://www.ulprospector.com/knowledge/4911/pc-fundamentals-emulsion-polymerization/>
- López-Domínguez, P., Saldívar-Guerra, E., Trevino, M. E., & Zapata-González, I. (2023). Precise Modeling of the Particle Size Distribution in Emulsion Polymerization: Numerical and Experimental Studies for Model Validation under Ab Initio Conditions. *Polymers*, 15(22): 4467. <https://doi.org/10.3390/polym15224467>
- Microtrac Company (18 de mayo de 2025). *Analysis of particle size distribution*. Recuperado el 19 de mayo de 2025, de <https://www.microtrac.com/knowledge/particle-size-distribution/#:~:text=A%20particle%20size%20distribution%20indicates,called%20size%20classes%20or%20fractions.&text=Quantification%20can%20now%20be%20performed,the%20total%20amount%20or%20weight.>
- Saldívar, E., & Ray, W. H. (1997). Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors: Experimental Validation and Application to Complex Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4): 1322-1336. <https://doi.org/10.1021/ie960464z>
- Vale, H. M., & McKenna, T. F. (2005). Modeling particle size distribution in emulsion polymerization reactors. *Progress in Polymer Science*, 30(10): 1019-1048. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.06.006>
- Vale, H. M., & McKenna, T. F. (2007). Solution of Population Balance Equations for Emulsion Polymerization: Zero–One and Zero–One–Two Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(2): 643-654. <https://doi.org/10.1021/ie060928l>