



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLIMEROS DE BUTADIENO E ISOBUTILENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A :

I S A U R O M E N E S E S F L O R E S

Director de Tesis

Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez

Facultad de Ciencias Químicas BUAP

Asesor de Tesis

Dr. Juan José Benvenuta Tapia

Departamento de Desarrollo de
Productos y Procesos, Resirene, S.A. de C.V.

PUEBLA, PUEBLA. Septiembre 2014

TESIS CON CARÁCTER CERRADO

Autor: ISAURO MENESES FLORES Firma: _____

Título: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HOMOPOLÍMEROS DE
BUTADIENO E ISOBUTILENO.

Asesores: DR. JUAN JOSÉ BENVENUTA TAPIA

Firma: _____

DR. JORGE RAUL CERNA CORTEZ

Firma: _____

La Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla clasifica el presente documento de tesis como **CONFIDENCIAL**.

Un documento clasificado como confidencial NO se expone en ningún lugar para su consulta pública. Dicho documento no puede ser leído ni copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Director de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP y del Director General de RESIRENE, S.A. de C.V. La vigencia de esta confidencialidad es de 10 años.

Puebla, Puebla, a ____ de _____ del 2014.

Director de la Facultad de Ciencias Químicas

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Le agradezco a la empresa **RESIRENE**, S. A. de C.V., en particular al Jefe de Desarrollo de Productos **M.I.Q. Martín Hernández Valdez** por darme la oportunidad de realizar este proyecto de tesis, así como las facilidades otorgadas.

Así también agradezco enormemente a mi asesor por parte de la empresa el **Dr. Juan José Benvenuta Tapia**, por su gran apoyo y su tiempo extra, paciencia y sobre todo por sus conocimientos transmitidos, reiterándole mi admiración.

Extiendo mis agradecimientos a mi director de tesis el **Dr. Jorge R. Cerna Cortez** por el apoyo brindado.

De igual forma quiero agradecer a los responsables del Laboratorio de Síntesis de la misma empresa, por proveerme de sustancias y por las facilidades otorgadas durante el desarrollo de éste proyecto. Como también al CONACYT por el apoyo financiero que otorgó para la elaboración de éste proyecto de tesis.

Dedico esta Tesis a mis padres, **Modesto Meneses Pérez y María Ruth Flores Romero** que siempre estuvieron conmigo y por todo su apoyo brindado.

A mi esposa **Yuridia Pérez García** y a mi hijo **Bryan Abdiel Meneses Pérez** les dedico esta Tesis por toda su paciencia, amor y su impecable apoyo, ya que siempre me impulsaron para concluir con este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE.....	3
LISTA DE TABLAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.2 JUSTIFICACIÓN	4
1.3 OBJETIVO GENERAL	4
1.4 OBJETIVOS PARTICULARES.....	5
1.5 HIPÓTESIS.....	5
 CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO	 6
2.1 EL POLI(BUTADIENO)	6
2.2 POLIMERIZACIÓN ANIONICA “VIVIENTE”	7
2.3 INICIACIÓN	7
2.4 PROPAGACIÓN.....	8
2.5 TERMINACIÓN	9
2.6 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DE BUTADIENO	10
2.7 MECANISMO DE REACCIÓN	11
2.8 COPOLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DE BUTADIENO Y ESTIRENO	15
2.8.1 COPOLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DE BUTADIENO Y ESTIRENO.....	15
2.8.2 COPOLIMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO GRADUALES.....	16
2.9 EL ISOBUTILENO	17
2.10 LA POLIMERIZACIÓN VINÍLICA CATIÓNICA.....	19
2.10.1 GENERACIÓN DEL IÓN	21

2.10.2 INICIACIÓN	21
2.10.3 PROPAGACIÓN.....	22
2.10.4 TRANSFERENCIA DE CADENA POR COMPUESTOS QUE ACTÚAN COMO INICIADOR Y COMO AGENTE DE TRANSFERENCIA (INIFER)	22
2.10.5 TERMINACIÓN	23
2.11 INICIADORES	24
2.12 CATALIZADORES	25
2.13 SOLVENTES	25
2.14 TRAMPAS DE PROTONES	26
2.15 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN EN LA INDUSTRIA	26
2.16 TIPOS DE REACTORES	27
2.16.1 REACTOR INTERMITENTE (BATCH).....	27
2.16.2 REACTORES DE FLUJO CONTINUO.....	28
2.16.3 REACTOR CONTINUO DE MEZCLA PERFECTA (CSTR)	29
2.16.4 REACTOR TUBULAR (PFR)	30
 CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	 31
3.1 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL	31
3.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	32
3.3 CARACTERIZACIÓN	33
3.3.1 DETERMINACIÓN DE MICROESTRUCTURA DE LOS HOMOPOLÍMEROS	33
3.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (TF-IR).....	33
3.3.3 GRAVIMETRIA Y CROMATOGRAFÍA POR PERMEACIÓN EN GEL (GPC)	
34	
3.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	36
3.4 REACTOR UTILIZADO EN EL LABORATORIO	37
3.5 EQUIPO DE TERMOREGULACIÓN	39

3.6 PURIFICACIÓN Y REACTIVOS USADOS PARA LA POLIMERIZACIÓN DE BUTADIENO E ISOBUTILENO	40
3.6.1 REACTIVOS	41
3.6.2 PREPARACIÓN DE 2-CLORO-2,4,4-TRIMETILPENTANO (TMPCL)	42
3.7 SÍNTESIS DE POLI(BUTADIENO)	44
3.8 POLIMERIZACIÓN DE ISOBUTILENO	47
 CAPITULO 4 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
4.1 VERIFICACIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN	48
4.2 REACCIONES DE HOMOPOLIMERIZACIÓN DE BUTADIENO	48
4.2.1 CINÉTICA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS ANIÓNICA DE BUTADIENO	49
4.2.2 DETERMINACIÓN DE MICRO ESTRUCTURA DEL POLI(BUTADIENO) POR RMN ¹ H	52
4.2.3 PARÁMETROS MOLECULARES DE POLI(BUTADIENO)	55
4.2.4 ANÁLISIS TÉRMICO POLI(BUTADIENO)	56
4.3 COPOLIMEROS DE BUTADIENO-ESTIRENO	57
4.4 POLIMERIZACIÓN DE ISOBUTILENO	60
4.4.1 CINÉTICA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS ANIÓNICA DEL ISOBUTILENO	61
4.4.2 PARÁMETROS MOLECULARES OBTENIDOS EN LA REACCIÓN DE SÍNTESIS CATIÓNICA DE ISOBUTILENO	64
4.4.3 IDENTIFICACIÓN DE ISOBUTILENO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	65
4.4.4 ANÁLISIS TÉRMICO DEL POLI(ISOBUTILENO)	66
CONCLUSIONES	74
RECOMENDACIONES	75
REFERENCIAS	76

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 ISOMÉROS DEL POLI(BUTADIENO)	6
FIGURA 2.2 PROCESO DE POLIMERIZACIÓN	7
FIGURA 2.3 CENTRO ACTIVO	8
FIGURA 2.4 POLÍMERO VIVO	8
FIGURA 2.5 POLÍMERO INCAPAZ DE CONTINUAR	9
FIGURA 2.6 ISOMERISMO GEOMETRICO DEL POLI(BUTADIENO)	10
FIGURA 2.7 ACOMPLEJAMIENTO π DEL ISOPRENO	12
FIGURA 2.8 ESTADO DE TRANSICIÓN DE UN ANILLO DE SEIS MIEMBROS .	12
FIGURA 2.9 CONFORMACIÓN –SIGMA- CIS DEL ISOPRENO	13
FIGURA 2.10 MECANISMO PARA LA REACCIÓN DE PROPAGACIÓN DE CADENA EN LA POLIMERIZACIÓN DE BUTADIENO CON COMPUESTOS ORGANOLITIADOS [MORTON, 1983]	14
FIGURA 2.11 EQUILIBRIO LOCALIZADO-DESLOCALIZADO EN CADENAS TERMINALES POLI (BUTADIENIL) LITIO (MORTON Y TETTERS, 1975)	15
FIGURA 2.12 FORMACIÓN DEL IÓN CARBONIO	21
FIGURA 2.13 FORMACIÓN DEL CARBOCATION	21
FIGURA 2.14 FORMACIÓN DE CARBOCATIONES	22
FIGURA 2.15 TRANSFERENCIA DE CADENA INIFER	23
FIGURA 2.16 PROCESO DE TERMINACIÓN	23
FIGURA 2.17 INICIADORES TÍPICOS USADOS EN LA POLIMERIZACIÓN	24
FIGURA 2.18 DIAGRAMA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN	27
FIGURA 2.19 REACTOR INTERMITENTE (BACHT)	28
FIGURA 2.20 REACTOR CONTINUÓ DE MEZCLA PERFECTA (CSTR)	29
FIGURA 2.21 REACTOR TUBULAR (PFR)	30
FIGURA 3.1 ESPECTROFOTÓMETRO DE INFRARROJO, VARIAN640 FT -IR .	34
FIGURA 3.2 CROMATOGRAFO POR PERMEACIÓN EN GEL (GPC)	35
FIGURA 3.3 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO	36
FIGURA 3.4 REACTOR PARR DE ALTA PRESIÓN	37

FIGURA 3.5 TERMOREGULADOR	39
FIGURA 3.6 DIAGRAMA DEL SISTEMA DE CONTROL DEL PROCESO.....	40
FIGURA 3.7 SISTEMA DE PURIFICACIÓN DE REACTIVOS	41
FIGURA 3.8 SISTEMA PARA LA OBTENCIÓN DEL TMPCL.....	43
FIGURA 3.9 ESQUEMA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN	45
FIGURA 4.1 CONSUMO DE INICIADOR BUTIL LITIO OBTENIDO A PARTIR DE SU VIDA MEDIA	50
FIGURA 4.2 CONVERSIÓN DE BUTADIENO A DIFERENTES TEMPERATURAS USANDO N-BULI.....	51
FIGURA 4.3 DATOS DE CONVERSIÓN VS PESO MOLECULAR NUMERAL OBTENIDOS PARA LA POLIMERIZACIÓN DE BUTADIENO A 80°C.....	52
FIGURA 4.4 ESPECTRO DE ¹ H RMN DE UN POLI(BUTADIENO) SINTETIZADO CON N-BUTIL LITIO A 80 °C.....	53
FIGURA 4.5 ANÁLISIS DE INFRARROJO PARA LOS HOMOPOLÍMEROS SINTETIZADOS.....	54
FIGURA 4.6 FORMACIÓN DEL POLI(BUTADIENO)	57
FIGURA 4.8 CROMATOGRAMA DEL SBS 2SP01 SINTETIZADO POR ADICIÓN SECUENCIAL DE MONÓMEROS	58
FIGURA 4.9 DIAGRAMA DE INFRARROJO PARA EL SBS 2SP01	59
FIGURA 4.10 TERMOGRAMA DE DSC PARA EL COPOLIMERO SBS 2SP01..	60
FIGURA 4.11 CONSUMO DEL INICIADOR OBTENIDO A PARTIR DE SU VIDA MEDIA.....	61
FIGURA 4.12 PERFIL DE CONVERSIÓN PARA LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE ISOBUTILENO -80°C Y -70°C	62
FIGURA 4.13 CROMATOGRAMA DEL POLI(ISOBUTILENO) SINTETIZADO VÍA CARBOCATIONICA	64
FIGURA 4.14 DIAGRAMA DE INFRARROJO PARA EL ISOBUTILENO.....	65
FIGURA 4.15 TERMOGRAMA CARACTERÍSTICO DEL POLI(ISOBUTILENO)	66

LISTA DE TABLAS

TABLA 2.1 MONOMEROS DE VINILO QUE SE PUEDEN POLIMERIZAR POR CATIÓNICA	20
TABLA 3.1 ENTRADAS Y SALIDAS DEL REACTOR PARR	38
TABLA 3.2 DESCRIPCIÓN DE DEL REACTOR PARR	38
TABLA 3.3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LOS MONÓMEROS.....	42
TABLA 3.4 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LOS INICIADORES.....	43
TABLA 3.5 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LOS DISOLVENTES.....	43
TABLA 3.6 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE MATERIALES USADOS PARA LA PURIFICACIÓN	44
TABLA 4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA SÍNTESIS DE POLI(BUTADIENO)	49
TABLA 4.2 PESOS MOLECULARES Y CONVERSIÓN OBTENIDOS EN LA HOMOPOLIMERIZACIÓN DE BUTADIENO USANDO N-BU-LI	56
TABLA 4.3 PESO MOLECULAR NUMERAL (MN) DE CADA UNO DE LOS SBS DETERMINADOS POR GPC. %PS Y %PBD INDICAN EL PORCIENTO TOTAL EN PESO DE POLIESTIRENO Y POLI(BUTADIENO) RESPECTIVAMENTE	58
TABLA 4.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA SÍNTESIS DE POLI(ISOBUTILENO).....	60
TABLA 4.5 PESOS MOLECULARES Y CONVERSIÓN OBTENIDOS EN LA POLIMERIZACIÓN DE ISOBUTILENO USANDO TMPCL.....	63
TABLA 4.6 PESOS MOLECULARES Y CONVERSIÓN OBTENIDOS EN LA HOMOPOLIMERIZACIÓN DE ISOBUTILENO USANDO A -80°C	65

ACRÓNIMOS O ABREVIATURAS

AAS	A tomic A bsorption S pectroscopy (Espectroscopia de Absorción Atómica).
ATR	Reflectancia Total Atenuada.
CSTR	Reactor Continuo de Mezcla Perfecta.
DSC	D ifferential S canning C alorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido).
DRX	D ifraccion de R ayos X .
FFR	Reactor de Flujo Tapón.
FTIR	F ourier T ransform I nfrared S pectroscopy (Espectroscopia en el infrarrojo con transformada de Fourier).
IM	Iniciador M onomero.
GPS	C romatografia por P ermeacion en G el.
IIR	Copolimero de isibutileno con isopreno.
IP	Indice de P olidispersidad.
IR	I nfra R ed (Infrarrojo).
Mn Obs	P eso molecular observado.
Mn Cal	P eso molecular calculado.
NMR(RMN)	N uclear M agnetic R esonance (Resonancia Magnética Nuclear).
TMPCI	2-cloro-2,4,4-trimetilpentano.
PB	P olibutadieno.
PBR	Reactor Empacado.
PE	P olietileno.
PIB	P oli(isobutileno) o poliisobuteno.
PIBs	P oli(isobutenos).
Pn	P olimero vivo.
SBS	Estireno Butadieno Estireno.
TG	T hermo G ravimetry (Termogravimetría).
TGA	T hermo G ravimetric A nalysis (Análisis Termogravimétrico).
TM1P	2,4,4-Trimetil-1-penteno.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros han existido en forma natural desde el principio de la vida y juegan un papel determinante en las proteínas, DNA, RNA y polisacáridos en plantas y animales. Los hules naturales, por ejemplo, han sido utilizados desde hace mucho tiempo aproximadamente en el año 500 D.C. durante el México prehispánico. Hoy en día se tienen identificados alrededor de 400 árboles capaces de producir hule natural ^[2]. Sin embargo, se acepta que los orígenes de la industria de polímeros empezaron en el siglo XIX cuando se realizaron importantes descubrimientos concernientes a la modificación de ciertos polímeros naturales.

La Segunda Guerra Mundial contribuyó al avance en la investigación de polímeros, por ejemplo, fue muy importante la obtención del caucho sintético para sustituir al caucho natural. En 1950 el alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta desarrollaron los catalizadores de Ziegler-Natta y obtuvieron el Premio Nobel de Química en 1963.

Por tanto, a nivel del interés industrial los materiales que pueden obtenerse vía iónica pueden cubrir una amplia variedad de posibles aplicaciones en algunos casos especializadas, entre las cuales se pueden mencionar: elastómeros termoplásticos, modificadores de impacto, agentes compatibilizantes, aditivos, adhesivos.

La síntesis y estudio de alquenos como el butadieno y el isobutileno representa un interesante campo de investigación dado que se producen materiales con propiedades muy específicas obtenibles casi exclusivamente vía rutas de polimerización aniónica y carbocatiónica respectivamente.

El poli(butadieno) es uno de los materiales sintéticos más ampliamente conocido y utilizado para mejorar las propiedades visco elásticas de materiales compuestos, tales como llantas ^[8 y 9], plásticos de ingeniería ^[8, 9 y 19], adhesivos ^[8 y 3] y asfalto modificado ^[10 y 23].

Los aditivos para lubricantes, gasolina y diesel, constituyen el mayor mercado de uso final para poli(isobutileno) de bajo peso molecular, la presencia de poli(isobutileno) en estos dispersantes ayuda a evitar aglomeraciones, coagulaciones y precipitaciones de sustancias insolubles y para reducir la fricción, así como la corrosión. El poli(isobutileno) es impermeable a los gases por lo que es ampliamente usado para la fabricación de neumáticos y pelotas de básquetbol ^[16].

En los últimos años se han venido realizando investigaciones para mejorar las condiciones de síntesis (temperatura, tiempo de reacción, sistema de iniciación) que permitan trabajar a condiciones menos extremas y usar combinaciones y tipos de solventes que permitan operar de manera más segura y ecológica.

CAPÍTULO 1

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La sociedad moderna mantiene una creciente demanda de nuevos materiales con propiedades específicas, siendo de los más importantes los polímeros. Los polímeros son cadenas moleculares de gran tamaño que están compuestos por moléculas llamadas monómeros, los hay naturales como la celulosa en el algodón, pero actualmente la mayoría de los polímeros se prepara sintéticamente.

La polimerización por radicales libres es una de las rutas de síntesis y es la más ampliamente usada a nivel industrial para la producción de materiales poliméricos. Aunque dicha técnica ha permitido la preparación de polímeros a gran escala como el polietileno, polipropileno, poliestireno, entre otros, no permite el control de la estructura, el peso molecular, ni el trabajar con monómeros como el butadieno y el isobutileno o la preparación de copolímeros en bloque con estructuras a partir de estos monómeros, los cuales son materiales de un gran valor comercial y de gran interés científico.

Las mejores técnicas para preparar copolímeros en bloque y en particular con monómeros alquenos como el butadieno y el isobutileno son la: polimerización aniónica y carbocatiónica respectivamente; las cuales bajo ciertas condiciones permiten un adecuado control de la estructura y los pesos moleculares. Sin embargo; éstas técnicas son bastantes exigentes en cuanto a las condiciones de operación requeridas, por ejemplo; se necesitan de reactores especiales para el manejo de gases, el número de monómeros que se pueden polimerizar a partir de ellas es limitado, se requiere un estricto control de las impurezas y la temperatura requerida puede ser mucho más baja que la usada convencionalmente (por ejemplo, vía carbocatiónica se requieren temperaturas cercanas a -100°C).

Sin embargo, a nivel del interés industrial los materiales que pueden obtenerse vía iónica pueden cubrir una amplia variedad de posibles aplicaciones en algunos casos especializadas, entre las cuales se pueden mencionar; elastómeros termoplásticos, modificadores de impacto, agentes compatibilizantes, aditivos, adhesivos, etc.

La síntesis y estudio de alquenos como el butadieno y el isobutileno representa un interesante campo de investigación dado que se producen materiales con propiedades muy específicas obtenibles casi exclusivamente vía rutas de polimerización aniónica y carbocatiónica.

En el presente trabajo se propone una investigación siguiendo estas premisas además se busca obtener materiales para su evaluación funcional.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Si bien la polimerización de butadieno e isobutileno ha sido ampliamente estudiada, las condiciones de operación requeridas son demasiados exigentes, por lo tanto, resulta muy importante estudiar la síntesis de estos materiales bajo diferentes condiciones a fin de encontrar aquellas que contribuyan a reducir los costos de operación, el impacto ambiental y la seguridad.

1.3 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar polímeros a partir de butadieno e isobutileno variando las condiciones de reacción: temperatura, tiempo, composición y formulación del sistema de iniciación.

1.4 OBJETIVOS PARTICULARES

Determinar las condiciones de síntesis que permitan producir poli(butadieno) y poli(isobutileno) con adecuado peso molecular y composición controlada. A nivel laboratorio se deberán cumplir los siguientes objetivos particulares:

- Montar un sistema para el manejo, purificación y cuantificación de gases tanto monómero como solvente.
- Preparar un sistema de iniciación para la polimerización de isobutileno
- Sintetizar homopolímeros de butadieno con diferentes pesos moleculares variando la temperatura.
- Sintetizar homopolímeros de isobutileno a diferentes pesos moleculares variando la cantidad de iniciador/temperatura de reacción.
- Sintetizar copolímeros de butadieno-estireno de diferente peso molecular.
- Probar el carácter “viviente” de los sistemas.
- Caracterización química, térmica y determinación de peso molecular de los polímeros.
- Analizar los efectos de composición, iniciador y co-iniciador.

1.5 HIPÓTESIS

Es posible sintetizar polímeros base isobutileno y butadieno con un adecuado control de la conversión, composición y pesos moleculares de tal manera que estos materiales puedan ser usados para la obtención de materiales compuestos.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se describen las etapas de reacción para la síntesis del poli(butadieno) y del poliisobutileno y se dará una revisión breve de los procesos de la polimerización más relevantes en la industria.

2.1 El Poli(butadieno)

El poli(butadieno) puede presentar diferentes isomerías y configuraciones en función de la cantidad relativa de sus isómeros 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-vinilo (Figura 2.1) y del arreglo de éstos en la cadena polimérica ^[1, 8 y 11].

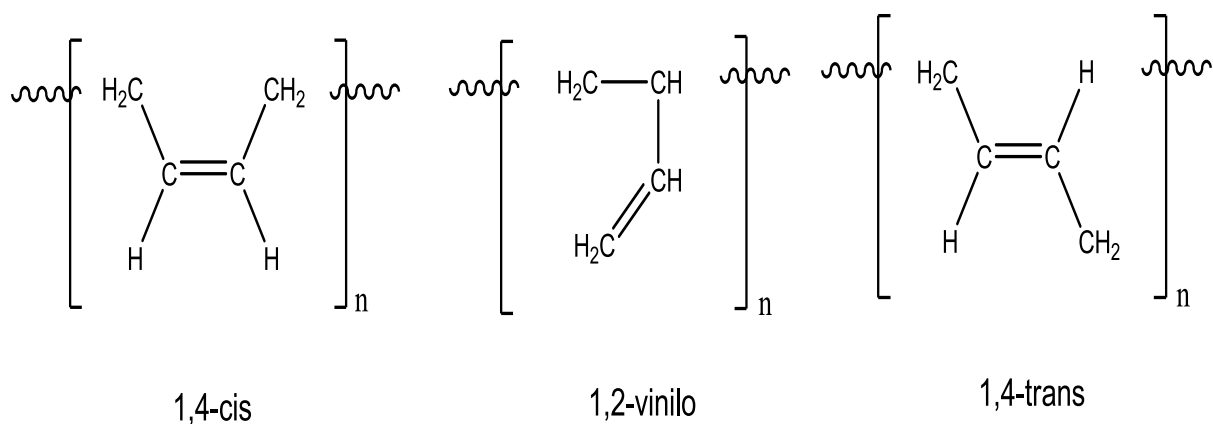


Figura 2.1 Isómeros del poli(butadieno)

Como es de esperarse, sus propiedades dependen de dicha composición isomérica, llamada también microestructura ^[1 y 15]. Así, por ejemplo, un poli(butadieno) con una predominante configuración de enlaces 1,4-cis (93-98%) presenta excelentes propiedades elásticas, por lo que es usado principalmente en la fabricación de neumáticos mostrando un excelente desempeño a bajas temperaturas, pero con una pobre tracción en terreno mojado.

2.2 Polimerización aniónica “viviente”

La polimerización por vía aniónica es un proceso de adición nucleófila de un anión o un radical aniónico al monómero. Cada unidad monomérica es acomplejada y polarizada sobre un centro positivo (un metal fuertemente electropositivo conocido como contraión) y la cadena creciente está representada por un anión. El centro activo se regenera en cada paso del proceso de polimerización, este proceso puede ser representado por la siguiente ecuación:

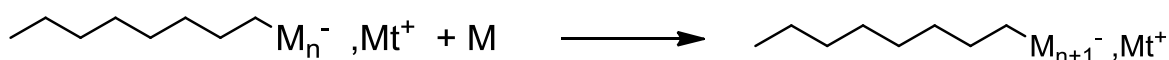


Figura 2.2 Proceso de polimerización

Donde:

M_n - es la cadena creciente que posee un anión.

Mt⁺ es el catión de un metal alcalino o alcalinotérreo.

M es el monómero.

En la polimerización aniónica se presentan tres reacciones características de una polimerización “viva”: iniciación, propagación (presentes en cualquier reacción de polimerización) y terminación (inducida) ^[2, 6 y 19].

2.3 Iniciación

Consiste en la generación del centro activo o anión “vivo”, IM⁻ a través de la reacción de una molécula del iniciador (generalmente un compuesto organometálico I-) con una de monómero con cierto carácter electrofílico M, capaz de estabilizar al anión mediante la deslocalización de carga, con una adición nucleófila ^[7].

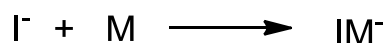


Figura 2.3 Centro activo

En la polimerización aniónica los iniciadores usados son los metales alcalinos, alcalinotérreos y compuestos orgánicos de los mismos metales, dentro de éstos, los compuestos organolitados son una clase muy importante debido a su estabilidad y solubilidad en disolventes de hidrocarburos, propiedades estrechamente vinculadas a la covalencia parcial del enlace C-Li y a su tendencia a la agregación ^[7].

2.4 Propagación

Son todas aquellas reacciones en las que ocurre la adición de una molécula de monómero M, a un centro activo más pequeño: “monómero vivo” o “polímero vivo” P_n, según sea el caso, dando como resultado el correspondiente intermediario reactivo (“polímero vivo”, P_{n+1}) con un aumento en el peso molecular y mayor en una unidad de monómero. La repetición cíclica de estos pasos elementales permite el crecimiento ordenado del polímero, lo que permite obtener polímeros modelo. Así mientras en el sistema no se tengan sustancias próticas, capaces de desactivar los sitios activos, se tendrá “polímero vivo” capaz de reaccionar frente a diferentes especies ^[7].

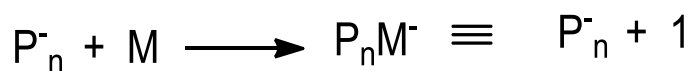


Figura 2.4 Polímero vivo

2.5 Terminación

Bajo las condiciones experimentales apropiadas la terminación espontánea es evitable y tiene lugar sólo cuando la cantidad de monómero existente se agota, o bien se añade alguna especie electrofílica, A, que desactive al polímero vivo P_n^- , finalizando así el crecimiento de la cadena; debido a que se obtiene un producto incapaz de continuar polimerizando ^[7, 14], P_n , al monómero:



Figura 2.5 Polímero incapaz de continuar

Las polimerizaciones aniónicas “vivientes” proceden en ausencia de reacciones de terminación o transferencia de cadena espontáneas, con lo que las cadenas poliméricas de propagación retienen sus grupos terminales carbaniónicos activos. Mediante este tipo de polimerización es posible sintetizar macromoléculas con un buen control de parámetros estructurales y de composición, tales como peso molecular, distribución de pesos moleculares, distribución monomérica, microestructura. Debido a su alta reactividad y carácter “viviente”, es posible sintetizar estructuras macromoleculares bien definidas como copolímeros en bloque, estrellados o con grupos funcionales. Sin embargo, por la reactividad del sitio activo hacia sustancias tales como el oxígeno, dióxido de carbono, la humedad y en general, hacia las sustancias próticas, la reacción de polimerización aniónica debe llevarse a cabo en condiciones de alta pureza y bajo atmósfera inerte ^[7 y 14].

2.6 Polimerización aniónica de butadieno

El 1,3-butadieno presenta dos dobles enlaces con sustituyentes que pueden estar dispuestos estéricamente de manera diferente, lo que hace posible la formación de diferentes microestructuras.

En cuanto a lo que se conoce en el presente los sistemas de polimerización aniónica homogénea tienen poco o ningún control sobre la estereoquímica del átomo de carbono asimétrico (tacticidad), sin embargo se considera que este mecanismo regula el isomerismo geométrico del poli(butadieno) que es debido a la configuración de los dobles enlaces residuales en las unidades monoméricas y que da lugar a las estructuras isoméricas 1,4-cis y el 1,4-trans (Figura 2.6) ^[11, 19 y 21].

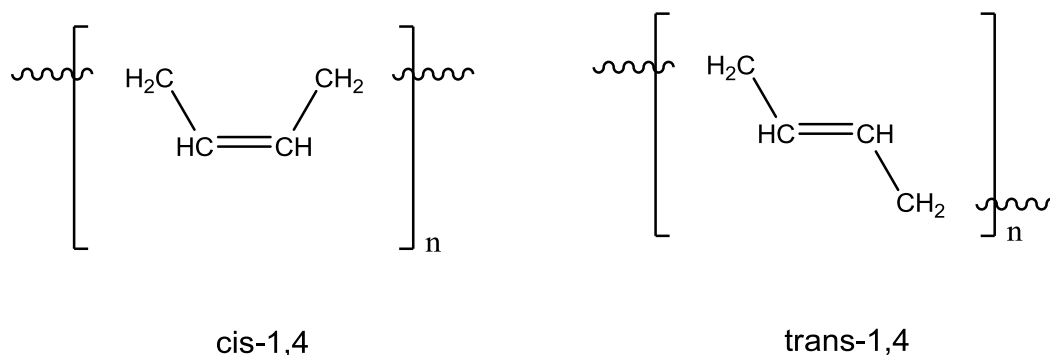


Figura 2.6 Isomerismo geometrico del poli(butadieno)

El tipo de estereoisomería depende del tipo de abertura del doble enlace de cada unidad monomérica en el momento en que se adiciona a la cadena creciente. Este a su vez definido por la reactividad del monómero hacia el centro activo. Además para que los monómeros sean polimerizados estereoespecíficamente es necesario que intervengan en la determinación del mecanismo mediante la estabilización del carbanión o deben presentar un tipo de isomería de posición, estructural o geométrica; para lograr una determinada disposición espacial. La estereoquímica

del poli(butadieno) es sensible al tipo y concentración de iniciador, la naturaleza del disolvente de polimerización usado, los modificadores de microestructura y en menor medida a la temperatura de reacción ^[7, 4 y 19]. En general, la proporción de adiciones 1,4 es mayor que la adición 1,2, cuando el contraión es litio y disminuye al aumentar el carácter electropositivo del metal alcalino.

2.7 Mecanismo de reacción

La polimerización aniónica de dienos en disolventes no polares usando compuestos alquil-litio lleva a la formación de una alta proporción de unidades 1,4-cis. De datos espectroscópicos se ha observado que el monómero de isopreno contiene 85% de isómero cis a 50°C, para el butadieno se ha estimado que la mezcla de equilibrio contiene menos de 4% de isómero cis a temperatura ambiente.

Desde este punto de vista, se ha explicado por ejemplo, que la formación del cis-poli (isopreno) se debe a la propiedad del litio ya sea para mantener al isopreno en su conformación s-cis mediante un acomplejamiento π (Figura 2.7) o para “bloquear” al isopreno dentro de una configuración cis mediante la formación de un estado de transición de un anillo de seis miembros (Figura 2.8). Se considera que dicha formación involucra una orientación por asociación de las unidades de monómero entrante; enseguida se forma un complejo de transición dentro del cual ocurre la polimerización y en el que todos los enlaces son principalmente de carácter covalente ^[7, 11, 19 y 21].

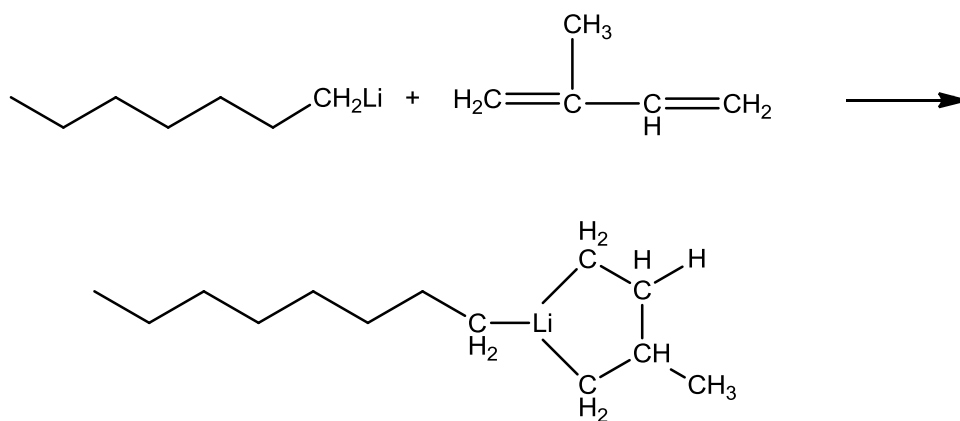


Figura 2.7 Acomplejamiento π del isopreno

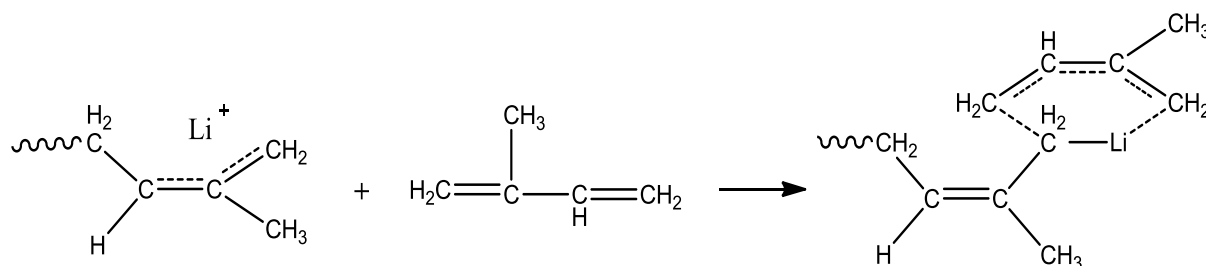


Figura 2.8 Estado de transición de un anillo de seis miembros

En el caso del poli(butadieno) se tiene una formación considerable de enlaces 1,4-cis a las mismas condiciones dadas para el cis-1,4 poli (isopreno), aunque a una menor estereoespecificidad, lo que puede deberse a la preferencia del butadieno por una conformación σ -trans; mientras que en el isopreno el efecto estérico del grupo metilo favorece una conformación σ -cis. (Figura 2.9) ^[3 y 19].

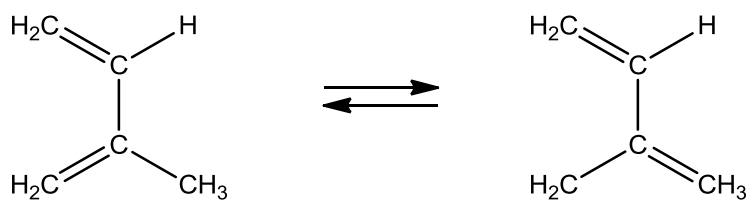


Figura 2.9 Conformación σ -cis del isopreno

Así, este primer razonamiento para intentar explicar la configuración de las unidades de cadena para isopreno y butadieno establece que dicha configuración depende de la conformación de las moléculas de monómero en el momento de adición de monómero ^[18]. Sin embargo, evidencias recientes por espectroscopia indican que ambos monómeros tienen predominantemente una conformación transoide, por lo tanto, la etapa de propagación en sí misma puede controlar el camino por el cual el monómero se adiciona. Además deben de tomarse en cuenta el efecto de la concentración de iniciador sobre la configuración.

Morton ^[15], sugirió un mecanismo para la reacción de propagación cadena en la polimerización de butadieno con compuestos organolitados; en ese mecanismo la adición 1,4 resulta de un establecido centro de reacción de cuatro miembros entre el monómero y el enlace σ carbono-litio mientras que la adición 1,2 ocurre cuando el monómero reacciona con el carbono y del doble enlace π (Figura 2.7). También se propone que en la presencia de disolventes polares existe una cadena terminal enlazada 1,2- σ como una de las formas de equilibrio lo que puede explicar la isomerización de los enlaces β - γ (cis-trans) ^[11 y 19].

La ruta que puede elucidar la presencia de unidades vinilo puede ser la postulación de una indetectable pequeña cantidad de cadena terminal de tipo carbono-litio deslocalizado (π -enlazado), en equilibrio con las cadenas terminales σ -enlazada observadas (Figura 2.8). Aquí las cadenas terminales π -enlazadas pueden presumiblemente llevar a un tipo de encadenamiento vinilo en unidades de

cadena en donde una molécula entrante de monómero ataca más al carbono y que a un carbono α ^[19 y 21].

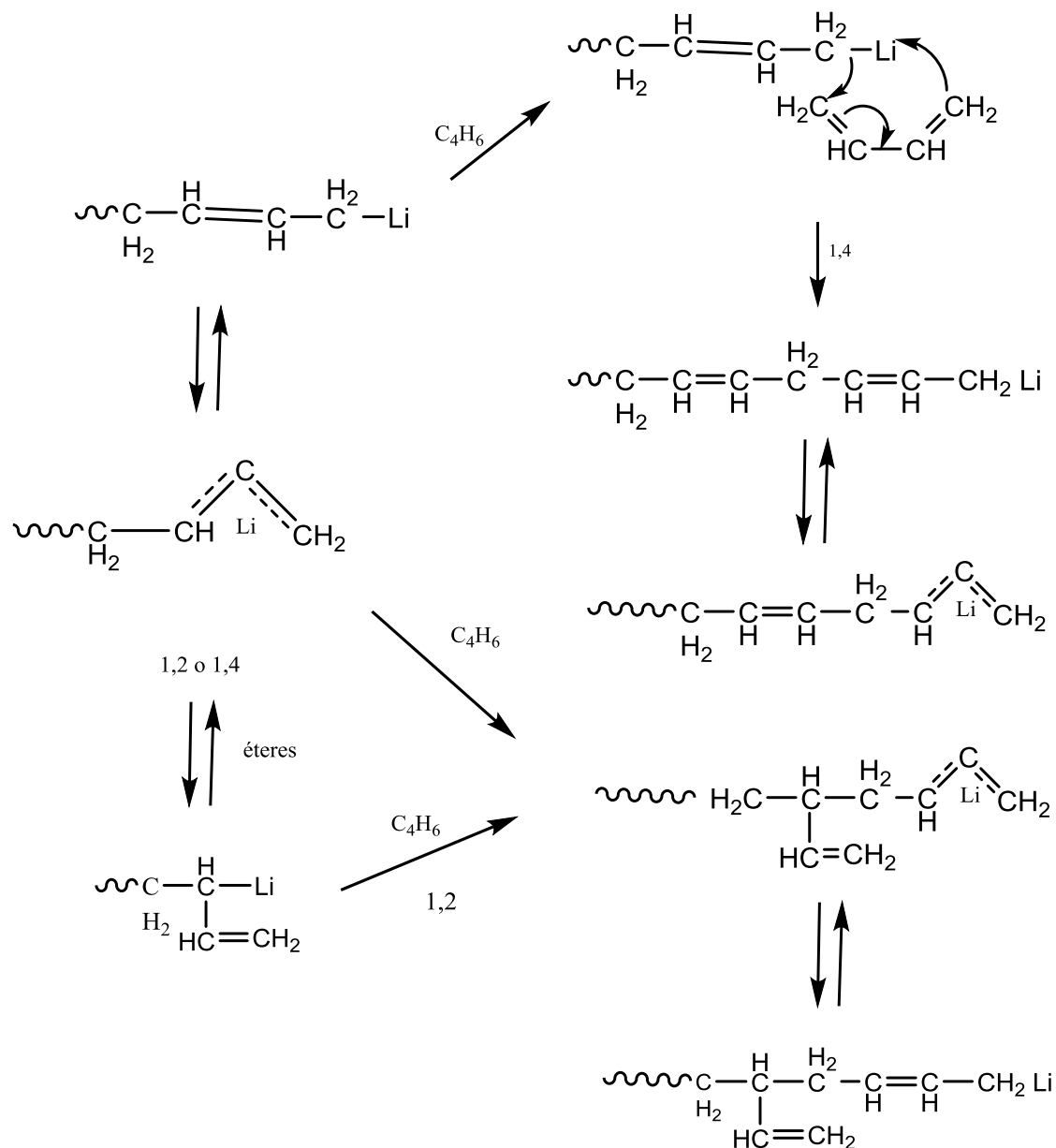


Figura 2.10 Mecanismo para la reacción de propagación de cadena en la polimerización de butadieno con compuestos organolitados ^[15].

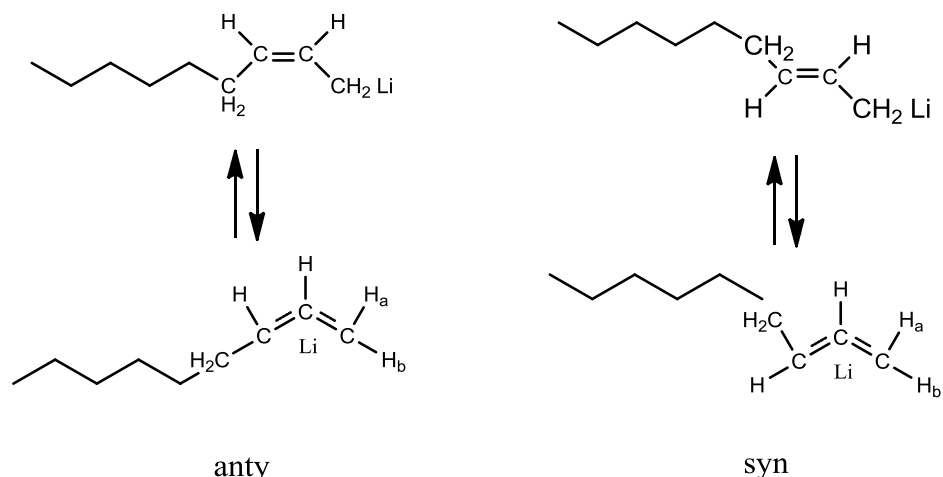


Figura 2.11 Equilibrio localizado-deslocalizado en cadenas terminales poli (butadienil) litio ^[14]

2.8 Copolimerización aniónica de butadieno y estireno

El butadieno puede ser copolimerizado con otros monómeros para mejorar sus propiedades y obtener elastómeros-termoplásticos, el monómero más usado para la copolimerización del butadieno es el estireno.

2.8.1 Copolimerización aniónica de butadieno y estireno

La metodología de la polimerización aniónica viviente es la mejor técnica para la preparación de copolímeros en bloques bien definidos. La habilidad para preparar copolímeros en bloques es una consecuencia directa de la estabilidad de las cadenas terminales carbaniónicas. La preparación de copolímeros en bloques mediante la adición secuencial de monómeros usando polimerización aniónica viviente e iniciador monofuncional es el método más directo para la preparación de copolímeros en bloques bien definidos. La meta de cada etapa en esta secuencia es preparar un bloque de peso molecular predecible y estrecha distribución del peso molecular sin que se tengan reacciones de terminación o transferencia de cadena ^[6, 20 y 23].

En el caso de la formación de un copolímero en bloque, la primera etapa consiste en la polimerización de un monómero para formar un primer bloque. La segunda etapa consiste en adicionar el segundo monómero, el cual debe tener una alta pureza para prevenir una terminación significativa de las cadenas terminales activas del polímero formado a partir del primer monómero. También resulta importante que todo el monómero de esta etapa reaccione.

La polimerización aniónica puede tener incluso otra etapa que comprende una nueva adición del primer monómero para formar entonces un tercer bloque.

La reacción de copolimerización depende de la reactividad de los monómeros con respecto al sitio activo; en términos generales debe decirse que el carbanión derivado del monómero uno (M1) debe ser más básico que el carbanión del monómero dos (M2) para que se pueda llevar a cabo la copolimerización ^[20].

2.8.2 Copolímeros de estireno-butadieno graduales

En una solución de hidrocarburo la copolimerización simultánea de estireno y butadieno iniciada por compuestos organolitados es bastante interesante e inusual. Las constantes de rapidez de homopolimerización para el estireno y el butadieno son $1.6 \times 10^{-2} \text{ (L/mol)}^{1/2}\text{s}^{-1}$ y $2.3 \times 10^{-4} \text{ (L/mole)}^{1/4}\text{s}^{-1}$ respectivamente.

Sin embargo, experimentalmente se observa que el butadieno es incorporado dentro del copolímero más rápidamente que el estireno produciendo un copolímero de una estructura poco común ^[6, 13 y 23].

La secuencia de distribución en la cadena de este copolímero puede ser visualizada como (butadieno) (butadieno-estireno) (estireno) en la cual inicialmente el bloque intermedio es rico en butadieno con un cambio gradual en la composición hasta que eventualmente este llega a ser más rico en estireno.

Este tipo de estructura, se ha explicado en el caso de las polimerizaciones iniciadas con n-BuLi en función de las reactividades de la reacción de copolimerización de ambos monómeros [7, 15 y 23].

La cadena final con el monómero menos reactivo (con respecto a la homopolimerización) el butadieno reacciona lentamente con el monómero más reactivo (con respecto a la homopolimerización) estireno, mientras que las cadenas finales con el monómero más reactivo reaccionan muy rápidamente con el monómero menos reactivo [13, 20 y 23].

La velocidad de copolimerización aniónica y composición del copolímero muestra un marcado efecto por el disolvente. Además, el contraíón metálico y la temperatura de polimerización pueden influir en la reacción del monómero con la cadena terminal aniónica.

La naturaleza del contraíón y el disolvente controlan la estructura de la cadena terminal, lo mismo que la cinética de copolimerización depende del iniciador y disolvente de polimerización. En contraste, la copolimerización por radicales libres es generalmente independiente del iniciador y disolvente empleados en la copolimerización [4, 13, 20 y 23].

2.9 El Isobutileno

El poli (isobutileno) fue desarrollado por primera vez en Alemania, por BASF en 1931 y fue comercializado con el nombre comercial OppanolB. Este polímero fue modificado en el año de 1937 por los investigadores William J. Sparks y Robert M. Thomas De La Standard Oil y se convirtió en el hule butilo. Hoy en día prácticamente la totalidad de oferta mundial de hule butilo es producido únicamente por dos empresas, Exxon Mobil (sucesora de Standard Oil) y Lanxess (spin-off de Bayer). En los años 1950 a 1960, se desarrolló un hule de butilo

halogenado (halobutilo) en sus variantes cloradas (clorobutilo) y bromadas (bromobutilo), proporcionando mayores velocidades de curado y además de que se hizo posible realizar en el polímero un proceso de co-vulcanizado con otros hules, como el hule natural y el hule de estireno-butadieno. En la actualidad, el halobutilo es el material más importante para fabricar los revestimientos interiores de los neumáticos sin cámara ^[12 y 22].

El hule de butilo es un hule sintético, un copolímero de isobutileno con isopreno, la abreviatura para este material es IIR (siglas en inglés para hule de isobutilenoisopreno). El poli (isobutileno) también conocido como "PIB" o poliisobuteno, es el homopolímero de isobutileno, o 2-metil-1-propeno, en el que se basa el hule de butilo ^[12 y 22].

El hule de butilo se produce por la copolimerización de aproximadamente 98% de isobutileno con un 2% de isopreno. Este copolímero estructuralmente es semejante al polipropileno, teniendo dos grupos metilos sustituidos en cada átomo de carbono. El poli(isobutileno) es material viscoelástico incoloro ligeramente amarillo. En general, es inodoro e insípido aunque en algunos casos puede presentar un ligero olor característico ^[12, 16 y 22].

Cada año se producen 100,000 toneladas de poli (isobuteno) que son importantes para numerosas aplicaciones industriales.

Los poli(isobutenos) disponibles comercialmente (PIBs) tienen diversas aplicaciones industriales, las cuales dependen del peso molecular. De acuerdo a las aplicaciones, los tipos de poli(isobutilenos) se pueden dividir en tres grandes grupos, poli(isobutenos) de alto, medio y bajo peso molecular. Los de alto peso molecular ($M_n > 300 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) se utilizan como la base de la goma de mascar, así como en productos de hule no reticulados ^[22 y 25].

El poli(isobuteno) de peso molecular medio, entre 40 y 120 kg • mol⁻¹, son líquidos altamente viscosos y se aplican principalmente como pegamentos y selladores. Los poli(isobutenos) de bajo peso molecular entre 0,3 y 3 kg • mol⁻¹ son incoloros, de aspecto similar a la miel. Este tipo de polímero se produce aproximadamente 750000 ton/año en el mundo, el tipo de poli (isobutileno) industrial más importante. Este tipo de poli(isobutileno) de bajo peso molecular se forma a partir de los PIBs convencionales que contienen menos de 10% de dobles enlaces C-C terminales (exo) y de poliisobutenos altamente reactivos que contienen más de 60% de este tipo de enlaces ^[5 y 22].

La producción industrial de poli(isobuteno) está bien establecida y se realiza exclusivamente por medio de iniciación catiónica usando un exceso de ácidos de Lewis. Típicamente, estos iniciadores requieren el uso de disolventes clorados como cloroformo o diclorometano y temperaturas muy por debajo de 0 ° C incluso hasta -100 ° C ^[5 y 22].

Sin embargo, se ha reportado que los complejos de metales de transición con aniones débilmente coordinados (permiten que puedan ser estabilizados con el disolvente), son capaces de superar esta desventaja y por lo tanto, no sólo son más eficientes e incluso más amigables con el medio ya que se pueden usar a temperatura ambiente y en disolventes no clorados a bajas concentraciones ^[16 y 22].

2.10 La polimerización vinílica catiónica

La polimerización vinílica catiónica es una técnica de polimerización de monómeros que contengan dobles enlaces carbono-carbono. Su aplicación principal es la obtención del poli(isobutileno).

También existen diferentes monómeros de vinilo que se puede polimerizar por un mecanismo catiónico pero la condición es que las especies activas se estabilicen por los sustituyentes en el grupo olefínico. Los ejemplos típicos de tales

monómeros y la forma de la estabilización de los iones carbenio correspondientes se dan en la Tabla 2.1 ^[2 y 5].

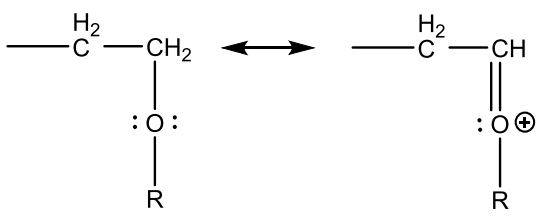
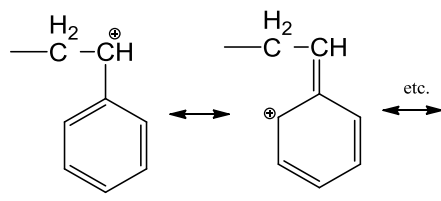
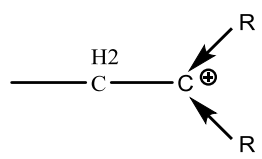
Monomero	Estabilización del ión carbenio
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ Vinileter	 Resonancia
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ estireno	 Resonancia
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ alqueno	 Efecto inductivo

Tabla 2.1 Monómeros de vinilo que se pueden polimerizar por catiónica

Los primeros informes sobre polimerizaciones controladas provenían del grupo de Akron cuando describieron la técnica "inifer" ^[5]. El término inifer se refiere a compuestos que actúan como iniciador y como agente de transferencia. Típicamente, polimerización inifer de IB se inicia por combinación del 2-cloro - 2,4,4-trimetilpentano (TMPCI) como iniciador y tetracloruro de titanio como activador ^[5].

De acuerdo a su mecanismo de reacción los procesos de polimerización catiónica se pueden distinguir por diferentes etapas:

2.10.1 Generación del ión

El primer paso del mecanismo consiste en la activación del iniciador para dar origen a la formación de un ión carbonio y la obtención del **tricloruro de boro** como se muestra en la siguiente Figura 2.12 ^[5].

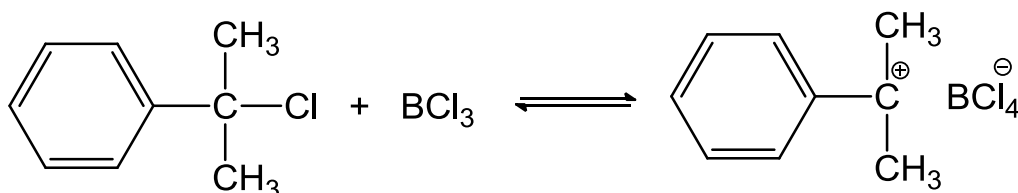


Figura 2.12 Formación del ión carbonio

2.10.2 Iniciación

En la polimerización vinílica catiónica, el iniciador es un catión, es decir, un ión con carga eléctrica positiva. Este catión atrae un par de electrones, con carga negativa del doble enlace carbono-carbono y por lo tanto forma un enlace simple con el iniciador, tal como se muestra en la figura 2.15 dejando deficiente de electrones a uno de los carbonos que estaban en el doble enlace, y generando una carga positiva. A esta parte de la iniciación se le conoce como formación del carbocatión ^[5].

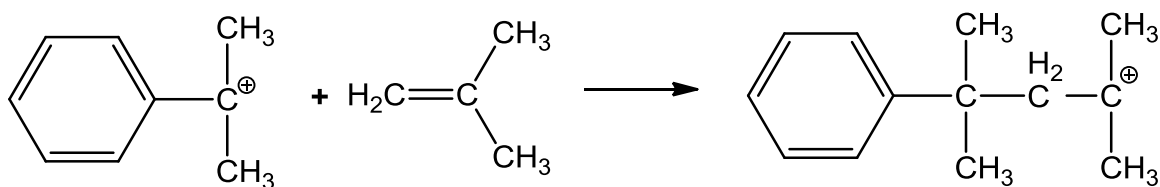


Figura 2.13 Formación del carbocatión

2.10.3 Propagación

Es el proceso por el cual se agrega un monómero a un centro activo dando origen a un polímero de mayor peso molecular.

El carbocatión forma un enlace con la molécula de monómero a través del par de electrones del doble enlace, esto a su vez genera otro carbocatión (Figura 2.15), este nuevo carbocatión puede volver a reaccionar con otra molécula de monómero en un proceso que se repite de manera sucesiva dando lugar a una cadena polimérica de gran tamaño a este proceso se denomina transferencia de cadena [5].

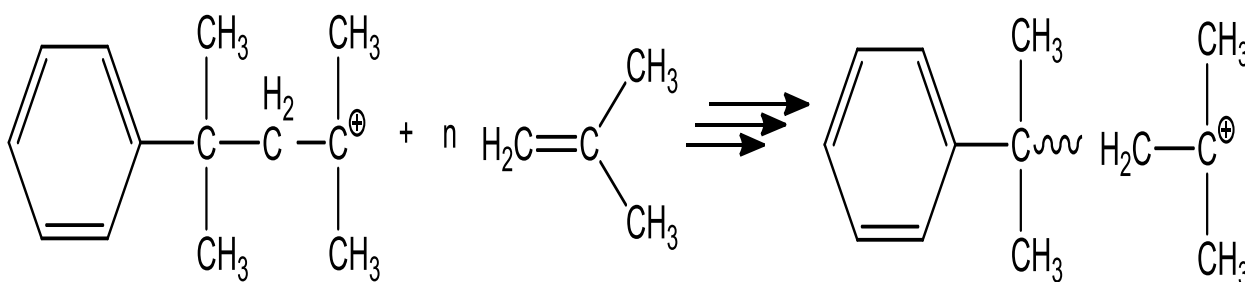


Figura 2.14 Formación de carbocationes

2.10.4 Transferencia de cadena por compuestos que actúan como iniciador y como agente de transferencia (inifer).

El mecanismo, que se muestra en Figura 2.15 se caracteriza por la transferencia de un átomo de cloro a partir de TiCl_4 contra anión al extremo de la cadena del polímero en crecimiento con la formación de TiCl_3 , que activa el restante TMPCl para iniciar una nueva polimerización. De esta manera, el número de moléculas PIB formados es igual al número de moléculas del iniciador y, muy importante, cada uno de PIB se termina por un grupo terminal que es el cloro terciario [5 y 17].

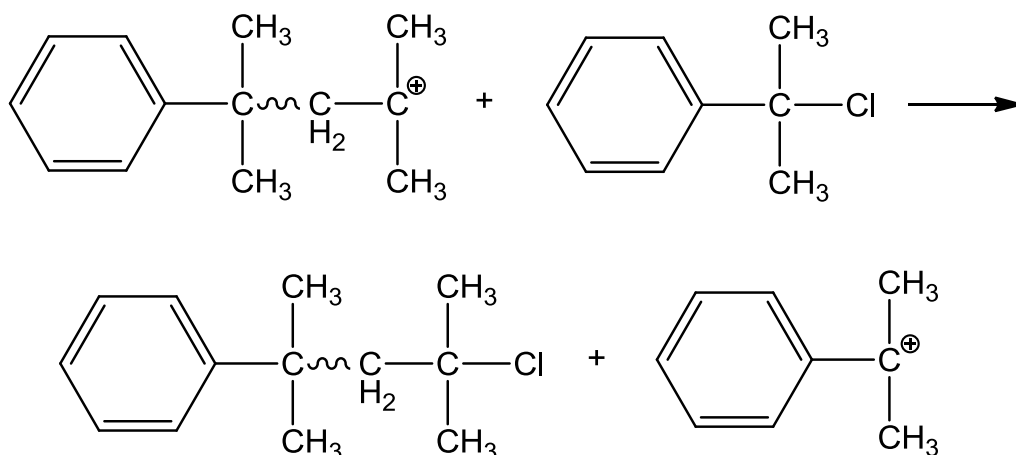


Figura 2.15 Transferencia de cadena inifer

2.10.5 Terminación

El proceso de la terminación de la cadena ocurre cuando el centro activo reacciona con el TiCl_4 obteniendo otra clase de polímero que es inactivo deteniendo su crecimiento y formando en un extremo del polímero un cloruro terciario como se muestra en la Figura 2.16, a este proceso se denomina terminación, porque no va a iniciar ninguna nueva cadena en crecimiento. No obstante el mecanismo de terminación es función del monómero y la temperatura. Cuando la terminación toma lugar, la polimerización se da por concluida ^[5 y 17].

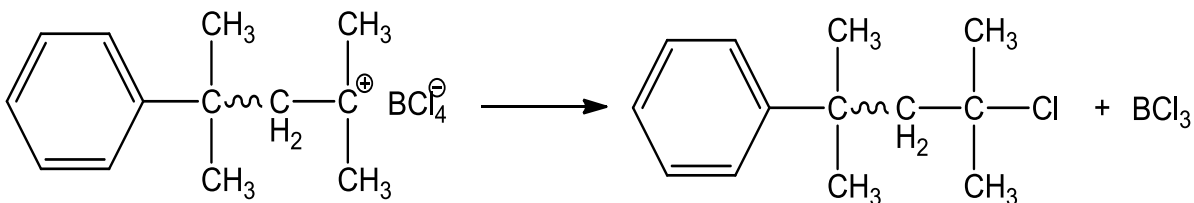
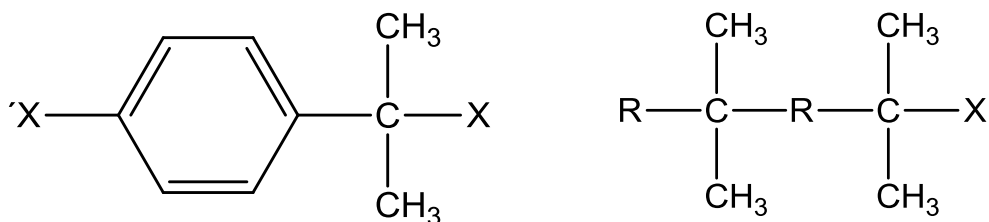


Figura 2.16 Proceso de terminación

2.11 Iniciadores

Los iniciadores son los elementos clave en el sistema de la polimerización, debido a que la iniciación es más rápida y cuantitativa que la velocidad de propagación. Por esa razón existen diferentes tipos de sistemas de iniciación en función del monómero a utilizar. Los iniciadores típicos son haluros de alquilo (RX) como se muestran en la Figura 2.17. La estructura del grupo R y el átomo de halógeno X deben ser cuidadosamente seleccionados dependiendo del catalizador y monómero ^[16].



X' =	-CH ₃ , -OSiR ₃ , -OCH ₃ , -Cl, -H
X =	-Cl, -OCH ₃ , -OH, -OAC
R =	Grupos alquilos

Figura 2.17 Iniciadores típicos usados en la polimerización

2.12 Catalizadores

El catalizador es el otro elemento importante para el sistema de iniciación de la polimerización, es un ácido de Lewis (ácido de Friedel-Crafts), este determina la posición del equilibrio de la transferencia de átomo y las dinámicas de intercambio entre las especies activas y durmientes. La función del catalizador es la de extraer átomos de halógeno del iniciador ^[16 y 22].

La selección correcta del catalizador depende de diferentes factores como el monómero, el peso molecular deseado y la polaridad del disolvente, la acidez de estos catalizadores afecta el equilibrio de ionización entre las especies inactivas y activas y por lo tanto los eventos cinéticos ^[16].

Los catalizadores de mayor interés para las polimerizaciones son el BCl_3 y TiCl_4 , sin embargo la acidez de estos afecta el equilibrio de ionización por ejemplo el BCl_3 es un ácido más débil que el TiCl_4 ^[16 y 22]. Por lo que el TiCl_4 un catalizador más eficiente y debe cumplir los siguientes requisitos:

- La acidez del catalizador tiene que ser fuerte.
- Buena afinidad hacia los átomos de halógeno.
- Acomplejamiento relativamente fuerte con el solvente.

2.13 Solventes

La elección de un disolvente o una mezcla de disolventes es muy importante debido al sistema de polimerización deseada, los disolventes que se utilizan para la polimerización catiónica tienen que ser muy polares con el fin de obtener un cierto grado de ionización uno de estos solventes adecuados es el dicloroetano (CH_2Cl_2). Otros disolventes recomendados para la polimerización son:

Cloruro de metilo, hexano y ciclohexano. (CH_3Cl) ^[16 y 22].

2.14 Trampas de protones

Las trampas de protones son un tipo de aditivos añadidos al sistema de polimerización catiónico con el fin de mejorar el control de la polimerización, el efecto no se atribuye a la estabilización de las especies que se propagan sino para la compactación de los protones. Estos aditivos son bases fuertes (derivados de la piridina, especialmente de la piridina-2,6-di-tert-butilo que son capaces de reaccionar sólo con los protones y no con otros electrófilos ^[16 y 18].

2.15 Procesos de polimerización en la industria

La producción en grandes volúmenes de polímeros en la industria se da principalmente a través de cuatro métodos: en masa, en solución, en suspensión y en emulsión ^[24].

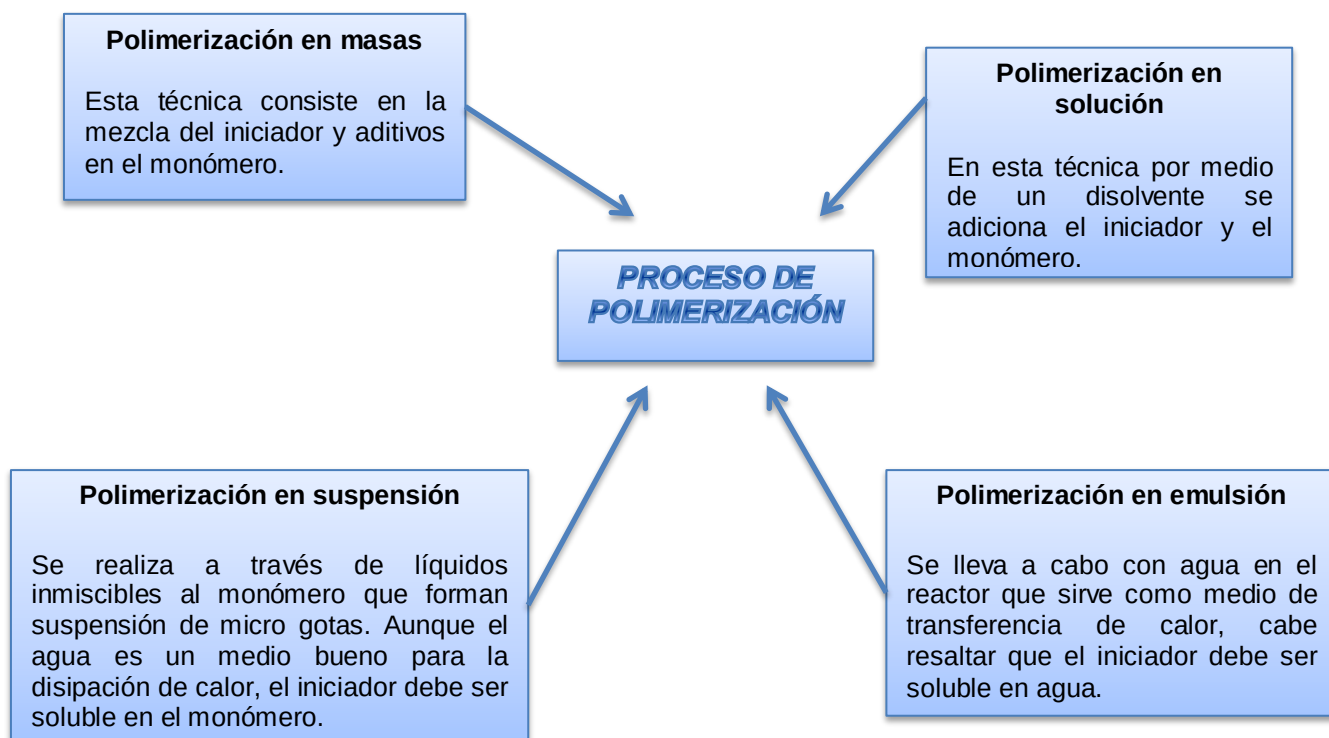


Figura 2.18 Diagrama del proceso de polimerización

2.16 Tipos de reactores

En la industria existen diferentes tipos de reactores para la producción a gran escala de los polímeros y según las necesidades como tiempo de reacción, proceso continuo o en lote entre otras, se elige el reactor más adecuado para el proceso ^[24].

2.16.1 Reactor Intermitente (Batch)

En un reactor intermitente los reactantes se cargan, dando un tiempo de reacción sin tener entrada de reactantes ni salida de productos mientras se efectúa la reacción.

Estos tipos de reactores se emplean principalmente para operaciones a pequeña escala para probar nuevos procesos, para producir productos costosos y para reacciones difíciles de convertir en operaciones continuas ya que estos tipos de reactores permiten dejar los reactantes por periodos prolongados dentro del reactor permitiendo así una alta conversión.

Las principales desventajas que se tiene con este tipo de reactores es el alto costo de mano de obra por lote, la variabilidad del producto de un lote a otro y la producción a gran escala es muy difícil ^[24].

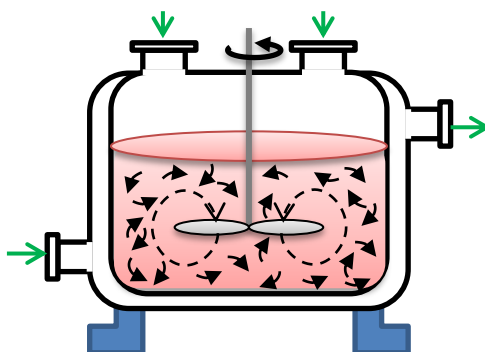


Figura 2.19 Reactor intermitente (Batch)

2.16.2 Reactores de flujo continuo

En este tipo de reactores mientras se efectúa la reacción se tiene entrada de reactantes y salida de productos. Entre los más comunes se tienen: reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR), reactor de flujo tapón (FFR) y el reactor empacado (PBR) ^[24].

2.16.3 Reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR)

Este tipo de reactores es el más usado en la industria, se llama reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR) o reactor de retromezcla (backmix) y es empleado comúnmente en reacciones en fase líquida. Se cuenta con un sistema de agitación para asumir que tiene una mezcla perfecta por lo tanto todas las variables son iguales en todos los puntos del interior del recipiente, mientras se efectúa la reacción y al mismo tiempo hay entrada de reactantes y salida de productos por lo que siempre se mantiene un volumen constante de material dentro del reactor.

Manteniendo las variables de operación constantes en el reactor se tiene reproducibilidad del producto y se tiene una obtención de productos de manera continua, disminuyendo los costos de producción ^[24].

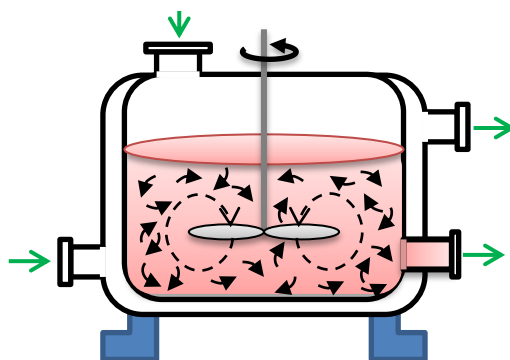


Figura 2.20 Reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR)

2.16.4 Reactor tubular (PFR)

Otro reactor de uso común en la industria es el reactor tubular. Este consta de un tubo cilíndrico por donde se hace pasar los reactantes, efectuándose la reacción a lo largo del tubo. En el reactor tubular la concentración varía a lo largo de todo el reactor, por lo que también es llamada reactor de flujo tapón (PFR). Este tipo de reactores se emplean con mayor frecuencia para reacciones en fase gaseosa ^[24].

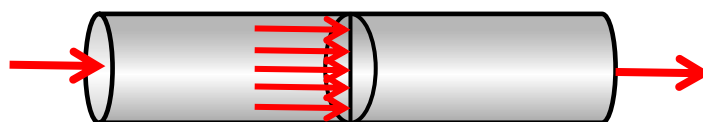


Figura 2.21 Reactor tubular (PFR)

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Descripción del trabajo experimental

El trabajo comprende las siguientes etapas:

1. Revisión bibliográfica.
2. Montar un sistema para el manejo de gases tanto monómero como solvente, este sistema deberá de ser fácil de manipular, seguro para el operador y para las instalaciones.
3. Diseñar un sistema de purificación y cuantificación de los monómeros y del solvente a utilizar.
4. Arrancar un reactor de alta presión para verificar condiciones de seguridad y evaluar tiempos de residencia de los materiales así como para identificar fugas.
5. Síntesis de homopolímeros de butadieno en un reactor de alta presión de 1 L acondicionado con control de temperatura y velocidad de agitación a diferentes tiempos y temperatura de reacción buscando alcanzar la máxima conversión.
6. Síntesis de homopolímeros de isobutileno en un reactor de alta presión de 1 L acondicionado con control de temperatura y velocidad de agitación a diferentes tiempos y temperatura.

3.2 Caracterización de materiales.

La caracterización de los materiales comprende las siguientes técnicas analíticas:

1. Se tomarán muestras de polímero a diferentes tiempos de reacción, las cuales deberán de ser acondicionadas para proceder a la determinación de conversión y composición a fin de obtener información cinética del proceso.
2. Determinación de pesos moleculares: La distribución y pesos moleculares serán obtenidos mediante cromatografía de permeación en gel, usando un cromatógrafo de líquidos Knauer serie 1100, provisto de 2 columnas ultrastyrigel con tamaños de poro de 106, 105 y 103 Å.
3. Composición química: Determinación de la composición monomérica mediante espectroscopia de Infrarrojo medio así como resonancia magnética nuclear.
4. Análisis térmico: Para determinar las transiciones térmicas de los materiales se usará calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un equipo Q1000 TA Instruments, mediante un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

A continuación se describe el desarrollo experimental, dando una breve descripción de los materiales usados, el proceso de polimerización y la caracterización de los polímeros obtenidos.

3.3 Caracterización

3.3.1 Determinación de la estructura de los homopolímeros

El estudio de la estructura de los polibutadienos sintetizados se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

3.3.2 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de emisión o absorción aparecen cuando las moléculas experimentan transiciones entre estados cuánticos que corresponden a dos energías internas diferentes. La diferencia de energía ΔE entre los estados, está relacionada con la frecuencia de la radiación emitida o absorbida por la radiación cuántica $\Delta E = h\nu$. Las frecuencias en el infrarrojo en intervalos de longitudes de 1-50 μm están asociadas a la vibración molecular y a los espectros de vibración-rotación.

En los polímeros, el espectro de absorción infrarroja es con frecuencia asombrosamente simple, teniendo en cuenta la gran cantidad de átomos implicados. Esta simplicidad de los resultados se obtiene, en primer lugar, por el hecho de que muchas de las vibraciones normales tienen la mayor parte de las veces la misma frecuencia y, como consecuencia, aparecen en el espectro como una única banda de absorción; y en segundo lugar, por la rigurosidad de las reglas de absorción.

Todas las mediciones infrarrojas fueron realizadas en un espectrofotómetro Varian 640 FT-IR (Figura 3.1), empleando la técnica de IR de Reflectancia Total Atenuada (ATR), usando soluciones de polímero a una concentración 0.0115 g/mL en CCl_4 1.5% p/v.



Figura 3.1 Espectrofotómetro de infrarrojo, Varian 640 FT-IR

Los espectros fueron registrados dentro del intervalo de 1000-600 cm^{-1} y las señales de interés se ubican en 913 cm^{-1} para los enlaces 1,2 vinilos y 967 cm^{-1} para los enlaces 1,4 trans del poli(butadieno) y a 699 cm^{-1} para estireno [Frankland et al., 1991].

Para la determinación cuantitativa de la microestructura de los polibutadienos se usó como referencia una muestra analizada por resonancia magnética de hidrógeno y carbono. Los análisis por RMN ^1H y ^{13}C se hicieron en un espectrofotómetro Varian XL a 300 MHz a temperatura ambiente. Los polímeros fueron analizados a partir de soluciones en cloroformo deuterado (CDCl_3), con una concentración de 5-10% p/v usando tetrametilsilano como estándar interno (TMS).

3.3.3 Gravimetría y cromatografía por permeación en gel (GPC)

Se tomaron muestras de polímeros en viales a varios tiempos de reacción, las muestras fueron desactivadas con una solución alcohólica 2M (metanol/ciclohexano) y antioxidante (solución de BHT) para prevenir su oxidación. Posteriormente las muestras fueron homogeneizadas y secadas a vacío a 40°C

durante 48 horas. Luego se determinó la conversión de monómero a polímero por gravimetría.

Se utilizó cromatografía en permeación en gel (GPC) para obtener la distribución de pesos moleculares. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de líquidos Knauer provisto con una serie de columnas empacadas de gel (105 y 104 Å) operado isotérmicamente a 35°C usando como eluyente THF (1.0 mL/min). Se analizaron soluciones de polímero en tetrahidrofurano a una concentración de 0.012 g/mL.

El equipo fue calibrado con estándares de poliestireno así que los pesos moleculares promedio reportados en este estudio son en todos los casos pesos moleculares equivalentes poliestireno.



Figura 3.2 cromatógrafo por permeación en gel (GPC)

3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido

Se usó calorimetría diferencial de barrido para obtener datos de las temperaturas de transición vítrea y cambios de entalpías de las transiciones de los polímeros.

La determinación de la temperatura de transición vítrea y el calor de fusión de los polímeros fueron determinados por calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis se efectuó en un calorímetro DSC Q100 TA Instruments. Se prepararon muestras de 10 mg de polímero las cuales fueron comprimidas en paneles de aluminio. Las muestras fueron analizadas con el siguiente programa de ciclo de calentamiento/enfriamiento.

Primero se realizó un calentamiento de temperatura ambiente a 180°C a una tasa constante de calentamiento de 10°C/min, a fin de borrar la historia térmica y evaporar los compuestos volátiles que pudieran estar contenidos en la muestra. Posteriormente se procedió al enfriamiento con nitrógeno líquido a -150°C y enseguida se llevó a cabo un calentamiento hasta 150°C.

Todos los termogramas fueron registrados después de dos ciclos de calentamiento/enfriamiento y en este trabajo se reportan los resultados del segundo ciclo. El equipo fue calibrado con un estándar de indio ($T_m^0 = 156.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\Delta H_f^0 = 28.5\text{ J/g}$). A lo largo del barrido se mantuvo una atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación de las muestras.



Figura 3.3 Calorímetro diferencial de barrido

3.4 Reactor utilizado en el laboratorio

Para las pruebas a nivel laboratorio se uso un reactor marca Parr enchaquetado (Figura 3.4) serie 4530, capaz de operar a alta presión. El reactor y sus accesorios son totalmente de acero inoxidable.

El reactor tiene un volumen de 1 lt., con una presión máxima de operación de 3,000 psi (aproximadamente 200 bars) y una temperatura máxima de operación de 260°C.

Figura 3.4 Reactor Parr de alta presión

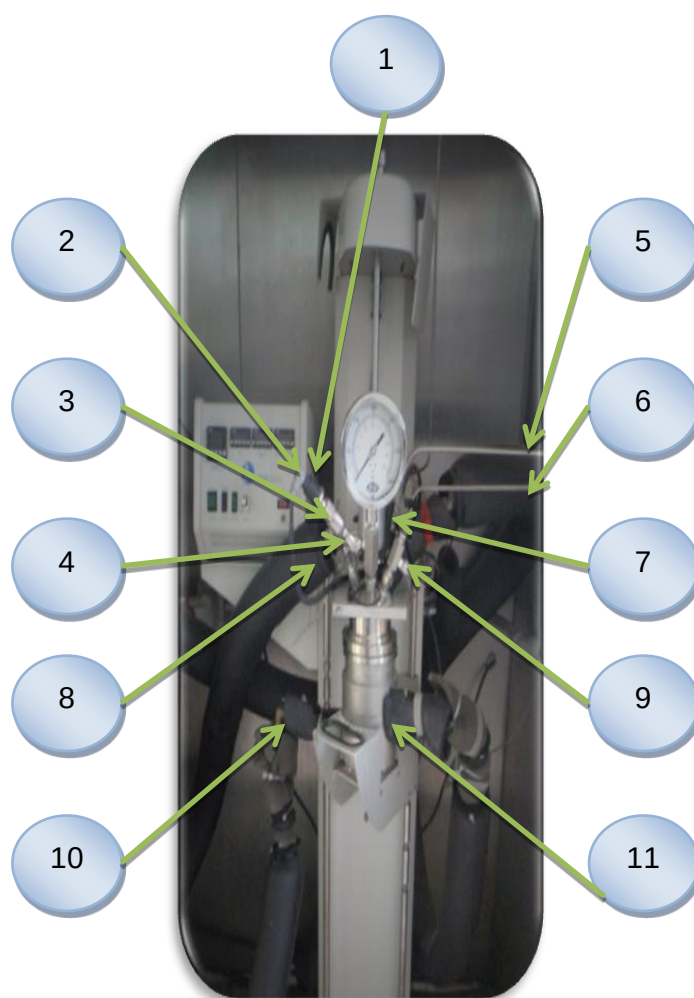


Tabla 3.1 Entradas y salidas del reactor Parr

No	Entradas y salidas del reactor Parr		
1	Sensor de temperatura	7	Entrada de los solventes
2	Sensor Parr	8	Entrada del aceite térmico del serpentín
3	Puerto de inyección	9	Salida del aceite térmico del serpentín
4	Valvula de alivio	10	Entrada del aceite térmico de la chaqueta
5	Entrada de N ₂	11	Salida del aceite térmico de la chaqueta
6	Entrada de monómero		

Tabla 3.2 Descripción de las diferentes partes del reactor Parr

Controlador del reactor (Reactor Controller) ➤ Modelo: 4848 ➤ Marca : Parr 	Este controlador funciona de la siguiente manera: se pone un SET POINT (valor numérico de velocidad de agitación (RPM) ó temperatura (°C)) recibe valores de los sensores que tiene el reactor lo que permite mandar la señal al controlador de potencia que puede encender, incrementar, disminuir o suspender el trabajo dependiendo del valor SETPOINT.
	Manómetro: Presión máxima: 3000 (psi). Cabezal: Material de fabricación: en acero inoxidable Grosor: de 3" (pulgadas) Material del cuerpo: acero inoxidable. o-ring (ayuda a la hermeticidad).
	Reactor PARR capacidad : 1 L. de acero inoxidable enchafetado
	Serpentín de acero inoxidable Tubo buzo en acero inoxidable

3.5 Equipo de termoregulación

Para mantener la temperatura de la chaqueta y serpentín del reactor se ocupó un equipo de termoregulación de la marca Huber de la serie Unistat modelo 815w, Figura 3.2, que realiza el calentamiento ó enfriamiento del aceite que va de -90 a 200°C por medio de una resistencia, este mismo baño cuenta con una bomba que es de tipo co-rotante para mantener la velocidad del flujo constante del aceite en la chaqueta y serpentín del reactor.



Figura 3.5 Termoregulador

La resistencia del baño térmico es controlada desde el controlador Huber, o de la computadora. Funcionan de la siguiente manera: Se pone un set-point(valor numérico de temperatura), este valor se procesa para incrementar o disminuir la temperatura del proceso de reacción del reactor según sea el caso, y se compara con el valor recibido de los sensores que tiene el reactor (termopar o sensor de RPM), tanto en el display como en una computadora se pueden observar los gráficos de comportamiento de temperatura con respecto al tiempo de reacción.

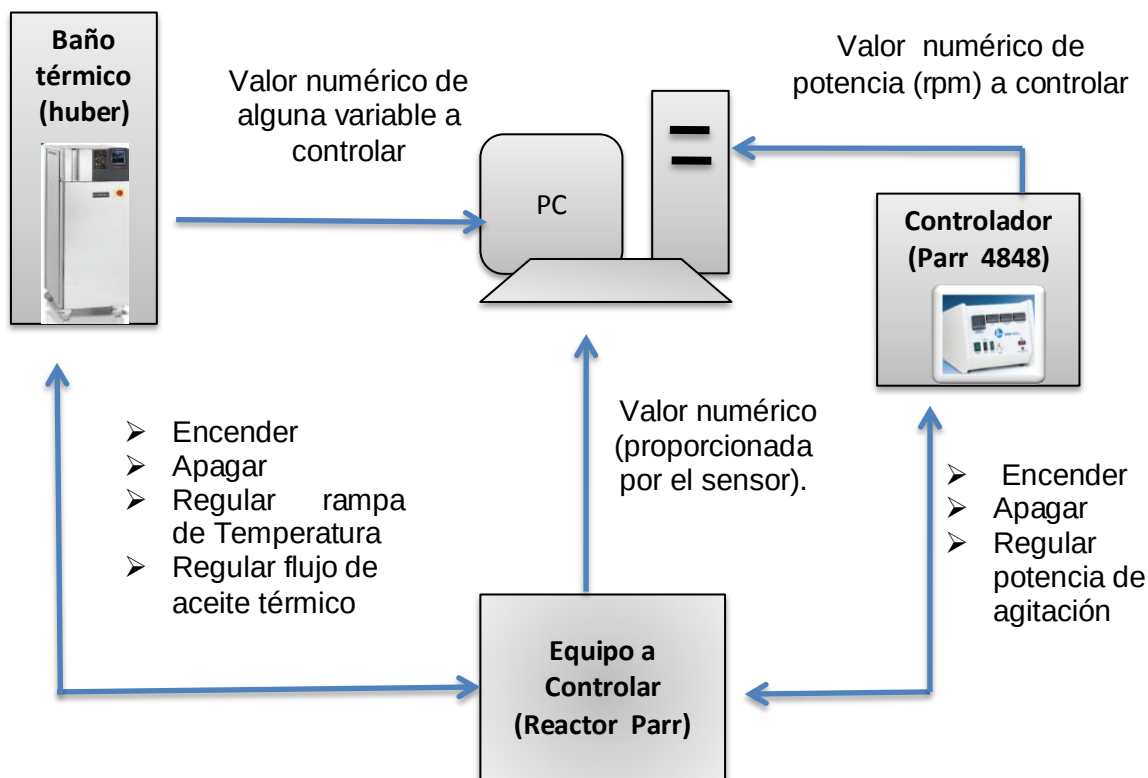


Figura 3.6 Diagrama del sistema de control del proceso

3.6 Purificación de reactivos usados para la polimerización de butadieno e isobutileno.

Las impurezas próticas presentes en el medio reaccionan con el catalizador mediante la transferencia de un protón, convirtiéndolo en el alcano correspondiente (reacción de desactivación). Una disminución de la cantidad de catalizador activo afecta la iniciación pudiendo incluso llegar a no producir la polimerización, por lo que resulta muy importante que el sistema se encuentre libre de impurezas próticas y de compuestos de carácter electrofílico que provoquen la desactivación del iniciador.

Antes de ser usados el monómero (1,3-butadieno) y el disolvente (hexano) fueron sometidos a un proceso de purificación. Primero se hicieron pasar a través de una serie de columnas empacadas con alúmina activada y malla molecular de 3 y 4 Å a fin de disminuir la cantidad de humedad presente y el inhibidor tert-butilcatecol en el caso del butadieno. Posteriormente fueron almacenados en tanques separados de acero inoxidable bajo atmósfera de nitrógeno.



Figura 3.7 Sistema de purificación de reactivos

3.6.1 Reactivos.

En las siguientes tablas se encuentran la lista de los reactivos usados en la preparación de las soluciones para las pruebas en el laboratorio.

Tabla 3.3 Características químicas de los monómeros

Monómero	Fórmula	Peso PM (gr/mol)	Punto de Fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad	Presión de Vapor (Kpa)	Proveedor
Butadieno	C ₄ H ₆	54.09	-108.92	-4.419	1.9	245 Kpa	Aldrich
Isobutileno	C ₄ H ₈ /CH ₂ =C(C H ₃) ₂	56.108	-97.6°C	-6.984°C	0.915 9	164.44 Kpa	Aldrich
Estireno	C ₆ H ₅ ---	104.01	-30.6	145.2	1.03	0.67 Kpa	Pemex

3.6.2 Preparación de 2-cloro-2,4,4-trimetilpentano (TMPCI)

Reactivos

- 2,4,4-trimetil-1-penteno (TM1P)
- de MeCl₂
- Ácido sulfúrico
- NaCl sólido

Procedimiento

Se montó un sistema de enfriamiento de agua con hielo a un matraz de fondo redondo, de tres bocas, equipado con tubos de entrada y salida de gas y con agitado magnético.

Una vez montado el sistema se adicionó 21 mol de 2,4,4-trimetil-1-penteno (TM1P) y 200 g/cm³ de MeCl₂.

En un reactor distinto se adicionó ácido sulfúrico a NaCl sólido para producir el gas HCl.

Se hace pasar el HCl en estado gaseoso a través de una columna rellena con CaCl₂ anhidro.

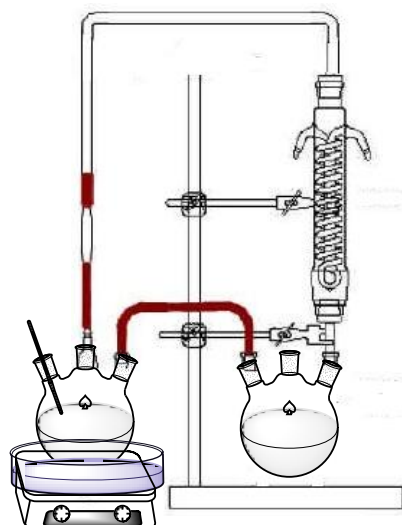


Figura 3.8 Sistema para la obtención del TMPCl

Tabla 3.4 características químicas de los iniciadores

Iniciador	Fórmula	Peso Molecular (gr/mol)	Punto de Fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad g/cm ⁻³	Proveedor
n-BuLi	n-(C ₄ H ₉)Li					Aldrich
TMPCL			ND	ND		Aldrich
Tetracloruro de titanio	TiCl ₄	189.679	-25	135	1.726	Aldrich
2-ter-butyl Piridina						Aldrich

Tabla 3.5 características químicas de los disolventes

Disolvente	Fórmula	Peso Molecular (gr/mol)	Punto de Fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/ml)	Proveedor
Cloruro de metilo	CH ₃ Cl	50.49	-97.6	-24.2	0.92	Aldrich
Hexano	C ₆ H ₁₄	86.5	-95.6	69	0.66	Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	32.04	97.8	64.7	0.81	Aldrich

Tabla 3.6 Características químicas de materiales usados para la purificación

Purificador	Malla molecular	Alúmina
Composición química	Na12 [(AlO2)12(SiO2)12].XH2O	Al2O3
Propiedades	Especificación	Especificación
Diámetro mínimo del poro	4°A	10 A°
Contenido de humedad	< 1.5 %	< 2%
Adsorción de CO2	> 17.0 %	>10.0%
Superficie de contacto	> 300 m ² /g	> 200 m ² /g
Densidad a granel	660 gr/L	3.80 g/L
	Esferas 	Esferas 

3.7 Síntesis de poli(butadieno)

Las reacciones se realizaron en un reactor enchaquetado cilíndrico de acero inoxidable a alta presión de 1 L en el cual se puede controlar la temperatura, presión y velocidad de agitación.

El reactor cuenta con un serpentín interior a través del cual fluye el medio de calentamiento, además el fluido pasa también por la chaqueta lo que permite un excelente control de la temperatura de reacción esto se logra por la conexión a un termorregulador de temperatura variable.

Se tienen líneas independientes para la alimentación de hexano, de los monómeros y para la descarga del producto. Además se tiene una línea para la alimentación de nitrógeno que permite además presurizar o despresurizar el reactor. En la figura 3.9 se presenta de manera esquemática el sistema de polimerización usado.



El peso molecular de los polímeros fue controlado mediante la reducción de sustancias que “envenenan” al catalizador. Tal control fue alcanzado usando el siguiente procedimiento:

- 1) Se hace una purga del interior del reactor con nitrógeno de alta pureza con la finalidad de desplazar el oxígeno que interfiere con la reacción y mantener una atmósfera inerte.
- 2) La cantidad deseada de disolvente es alimentada al reactor y se calienta hasta la temperatura establecida.
- 3) Una vez realizado lo anterior se procede a la carga de los componentes del sistema catalítico al medio de reacción
- 4) Finalmente se adiciona la cantidad deseada de monómero (o monómeros).

Al añadir el 1,3-butadieno se produce un aumento considerable de 4 atm de presión del sistema, ésta puede ayudar a seguir el curso de reacción ya que la presión va disminuyendo conforme avanza la reacción hasta que, todo el monómero ha reaccionado, llega a ser constante y muy cercana a la presión registrada antes de adicionar el 1,3-butadieno.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 40 a 80°C usando una relación disolvente a monómero 10/1 la cual permite controlar el calor generado por la reacción y la viscosidad del producto. Todas las operaciones anteriores fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza. La desactivación de los polímeros se realizó usando una solución alcohólica 2M (metanol/hexano) y fueron protegidos con el antioxidante 2-6-di-tert-butil-p-cresol (BHT). Después se prepararon homopolímeros de isobutileno siguiendo el siguiente procedimiento:

3.8 Polimerización de isobutileno

Las reacciones se realizaron en el reactor enchaquetado de alta presión anteriormente descrito.

El peso molecular de los polímeros fue controlado mediante la reducción de sustancias que “envenenan” al catalizador, de la misma manera que en el caso del butadieno. Sin embargo, los reactivos se adicionaron en el siguiente orden de proceso:

- 1) Se hace un barrido del interior del reactor con nitrógeno de alta pureza con la finalidad de desplazar el oxígeno que interfiere con la reacción y mantener una atmósfera inerte.
- 2) Primero se adiciona la cantidad deseada del solvente al reactor y se calienta hasta la temperatura establecida.
- 3) Una vez realizado lo anterior se procede a la carga de la piridina y se mezcla vigorosamente por 15 minutos.
- 4) Posteriormente se procede adicionar el isobutileno.
- 5) Finalmente se adiciona la cantidad de carga de los componentes del sistema catalítico al medio de reacción TiCl_4 .

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de -40 a -80°C usando una relación disolvente a monómero 10/1 la cual permite controlar el calor generado por la reacción y la viscosidad del producto. Todas las operaciones anteriores fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno de alta pureza.

La desactivación de los polímeros se realizó usando una solución alcohólica 2M (metanol/hexano).

CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En primer lugar se discuten los resultados de la homopolimerización de butadieno, enseguida los de isobutileno.

4.1 Verificación del sistema de reacción

Antes de proceder a discutir los resultados se mencionan las siguientes observaciones. Se detectó contaminación por impurezas metálicas en el reactor, debido a la instalación de las tuberías del sistema de purificación y cuantificación, también se observó que el reactor no está completamente hermético por lo que hay caídas de presión tanto en las columnas de purificación como en los cuantificadores, por lo que se procede a realizar pruebas hidrostáticas por un tiempo de 30 minutos con barridos de nitrógeno de ultra alta pureza asegurando que las columnas de purificación y cuantificación estén completamente sin caídas de presión.

Con estas medidas se aseguró un sistema limpio de sustancias que contaminaran al iniciador y con adecuada hermeticidad para mantener al butadieno en fase líquida y se procedió a realizar las reacciones de acuerdo a la tabla de experimentos, la temperatura se fue aumentando en los diferentes experimentos a fin de lograr una alta conversión y para obtener pesos moleculares de acuerdo a los valores estimados.

4.2 Reacciones de homopolimerización de butadieno

Para determinar las condiciones que permitieran obtener polibutadienos de diferentes pesos moleculares se variaron tanto la cantidad de iniciador como la temperatura del reactor de acuerdo la siguiente tabla.

Tabla 4.1 Diseño de experimentos para la síntesis de poli(butadieno)

No. de exp.	Temperatura de reacción(°C)	Concentración de iniciador, (mol/L)	Relación Monómero/Solvente (vol/vol)	Peso Molecular Estimado(g/mol)
1	40	0.48	1:5	30,000
2	50	0.45	1:10	45,000
3	60	0.40	1:10	50,000
4	70	0.32	1:5	60,000
5	80	0.20	1:10	110,000

4.2.1 Cinética de reacción para la síntesis aniónica de butadieno.

Para tener una idea de la rapidez de polimerización se hicieron varias polimerizaciones manteniendo constantes la cantidad de iniciador y la temperatura en el intervalo de 40 a 80°C. Inicialmente se determinaron los tiempos de vida del iniciador los cuales se presentan en la Figura 4.1. Este se activa alrededor de 40 °C, se decidió entonces realizar la síntesis a 80 °C durante 1 hora.

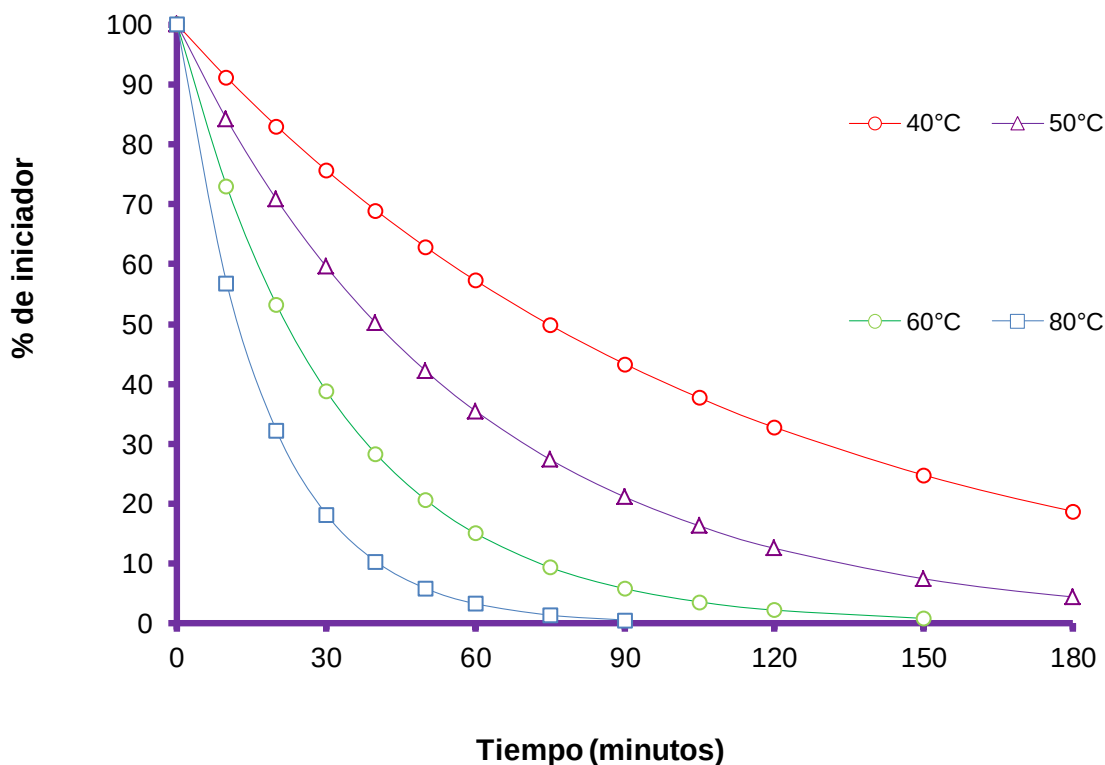


Figura 4.1 Consumo de iniciador butil-litio obtenido a partir de su vida media

Se tomaron muestras a varios tiempos de reacción y se analizaron por gravimetría para determinar la conversión de monómero en función del tiempo de polimerización. Algunas muestras fueron analizadas por RMN para obtener la microestructura de los polímeros.

Como era de esperarse, la rapidez de propagación resultó ser muy sensible al cambio de temperatura; por ejemplo, en la Figura 4.2 puede observarse que a 80 °C se alcanzó una conversión de 90% en una hora; en tanto que cuando el sistema estuvo 60 °C, se requirieron más de dos horas para alcanzar el mismo grado de conversión y a la temperatura de 40 °C se obtiene una conversión de 40% en un tiempo de tres horas lo que me indica que la temperatura influye en la conversión considerablemente.

Los datos de conversión de butadieno, en función del tiempo pueden observarse en la Figura 4.2

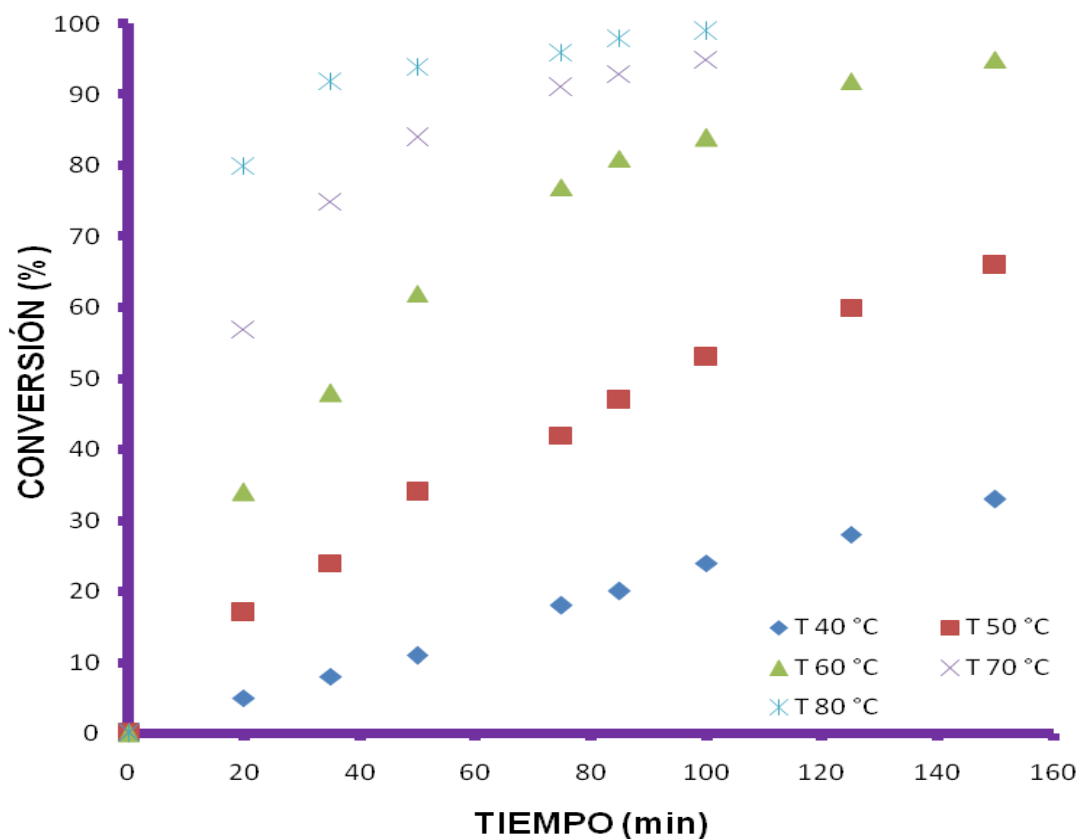


Figura 4.2 Conversión de butadieno a diferentes temperaturas usando *n*-BuLi

Usando los datos de peso molecular y de conversión para las muestras obtenidas a 50°C en la figura anterior, se puede observar que el peso molecular es una función lineal de la conversión de butadieno, lo cual es una evidencia de este sistema de polimerización.

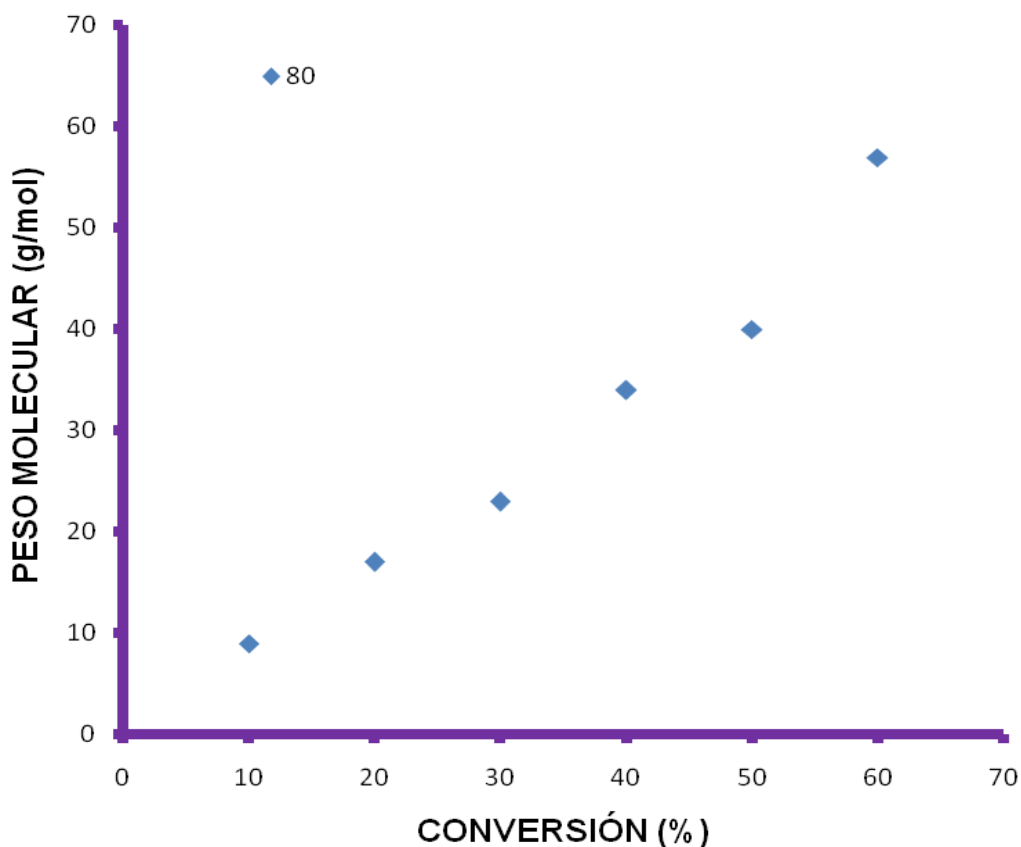


Figura 4.3 Datos de conversión vs peso molecular numeral obtenidos para la polimerización de butadieno a 80°C

4.2.2 Determinación de microestructura del poli(butadieno) por RMN ^1H

En la Figuras 4.4 se presentan los espectros de RMN ^1H , partir de este tipo de espectros se calculó la microestructura de los polibutadienos investigados. La asignación de la región oleofínica se realizó de acuerdo al modelo de Mochel [Mochel, 1967].

De 4.6 a 5 ppm resuenan 2.5 protones del doble enlace de 1,2 butadieno, de 5 a 5.7 ppm resuenan 0.5 protón del doble enlace de 1,2 butadieno y de protones sobre el doble enlace de 1,4 butadieno. Las señales de resonancia de las unidades 1,2 vinilo a 4.95 ppm son muy distintas de las señales debidas a las

unidades 1,4 de la región oleofínica lo que proporciona una estimación más exacta del contenido de vinilo 1,2 incluso a altos niveles de vinilo. Para el cálculo de la microestructura se usaron las siguientes ecuaciones [Xiaonong et al., 1990; Gutiérrez, 1999; Sardelis et al., 1984].

$$4M4 + M1 = ZA \quad \text{Ecuación 1}$$

$$8M4 + M1 = ZC \quad \text{Ecuación 2}$$

$$(\text{cis/trans}) = [C^*/(T^*-M1)] \quad \text{Ecuación 3}$$

$$2M1 = ZB \quad \text{Ecuación 4}$$

$$M4 = \text{cis} + \text{trans} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$(\text{cis/trans}) = [C^*/(T^*-M1)] \quad \text{Ecuación 6}$$

En donde M1, es el número relativo de moles de unidades 1,2

M4, es el número relativo de unidades 1,4

De acuerdo a estas ecuaciones los materiales sintetizados tienen una microestructura de (53 % de enlaces 1,4-trans, 11% de enlaces 1,2 vinilo y 36% de enlaces 1,4 cis), lo cual corresponde a los valores reportados en la literatura.

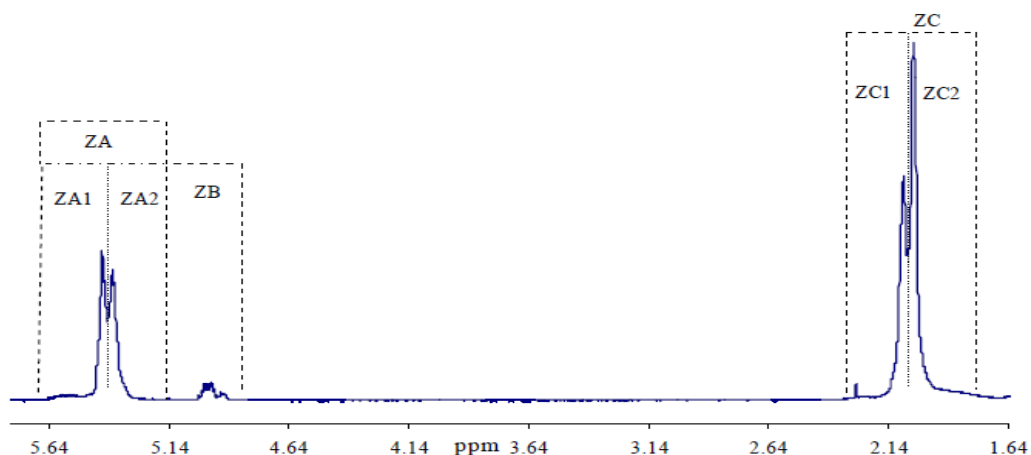


Figura 4.4 Espectro de ¹H RMN de un poli(butadieno) sintetizado con n-butil litio a 80°C

En la siguiente Figura se presenta el espectro de infrarrojo del poli(butadieno) sintetizado a 80°C, pueden apreciarse claramente las señales características del poli(butadieno) a 905 cm⁻¹ y 965 cm⁻¹ correspondientes a las señales vinilo y trans respectivamente, este tipo de espectros son muy importantes para la identificación de materiales basados en butadieno, sin embargo; no permiten la determinación cuantitativa del contenido de unidades isoméricas.

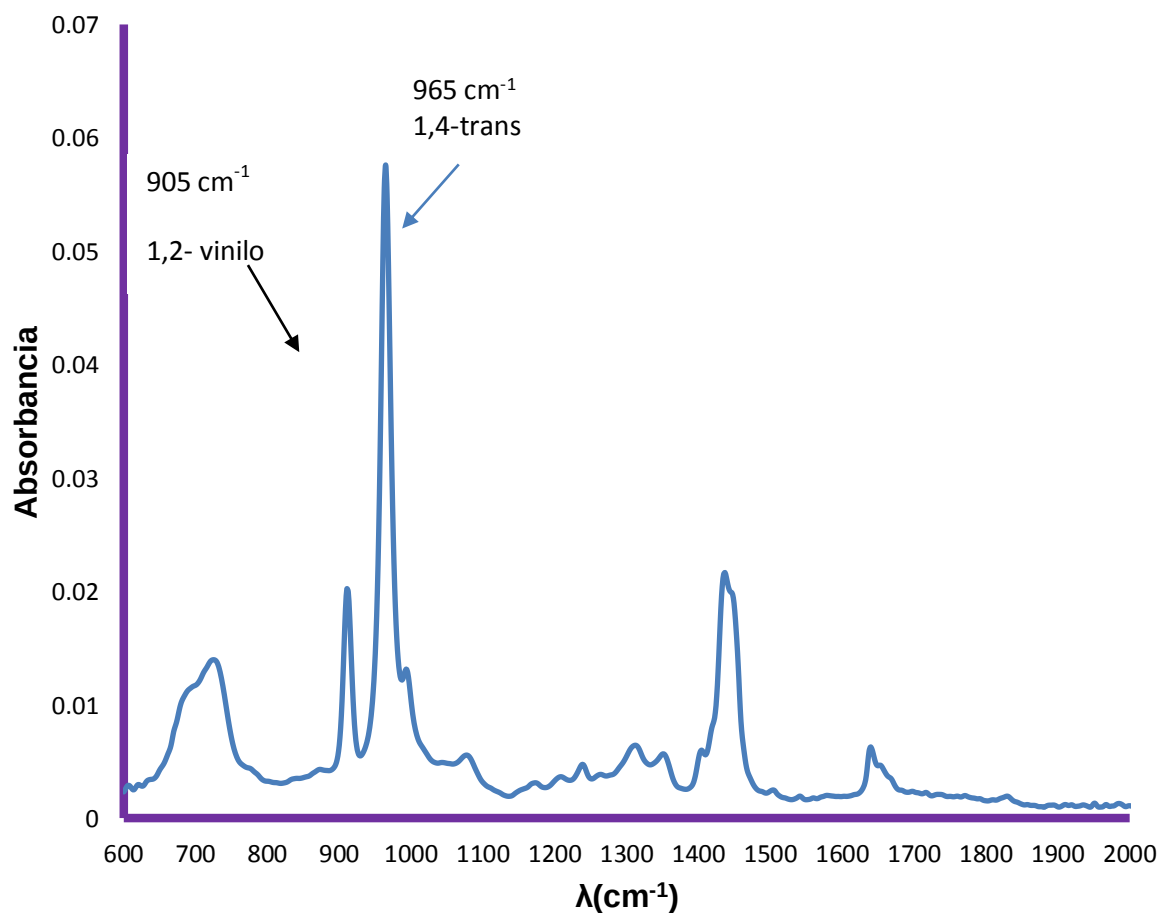


Figura 4.5. Análisis de infrarrojo para los homopolímeros sintetizados

4.2.3 Parámetros moleculares de poli(butadieno)

En la Figura 4.6 se muestra, a manera de ejemplo, el cromatograma para el experimento 5 el cual presentó un peso molecular de 100,000 g/mol y una polidispersidad de 1.05. En la Tabla 4.2 se muestra la distribución de pesos moleculares correspondientes para este polímero.

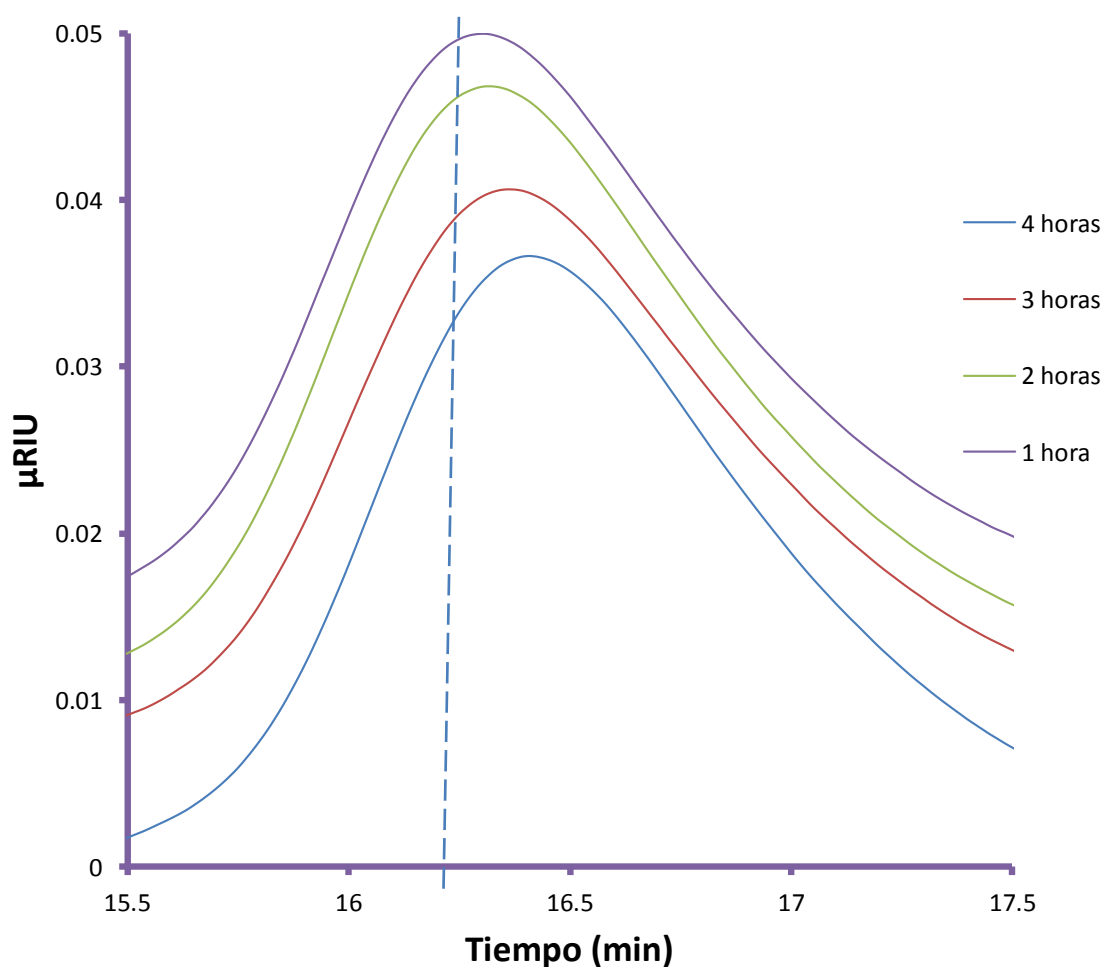


Figura 4.6. Formación del poli(butadieno)

Los resultados del análisis de GPC de los polímeros Tabla 4.2, muestran que en general los polibutadienos obtenidos tuvieron una distribución del peso molecular

relativamente estrecha (1.05-1.12), lo cual es indicativo de una mayor rapidez de la reacción de la etapa de iniciación que la de la etapa de propagación, una condición que asegura que todas las cadenas crecen esencialmente al mismo tiempo.

Si la rapidez de iniciación es lenta, entonces algunas unidades monoméricas iniciarán después que las primeras cadenas ya hayan iniciado y finalizarán cuando las últimas cadenas hayan iniciado lo que será una medida de la polidispersidad de la muestra.

Tabla 4.2 Pesos moleculares y conversión obtenidos en la homopolimerización de butadieno usando *n*-Bu-Li

No. de exp.	Temperatura de reacción (°C)	Conversión (%)	Peso Molecular obtenido g/mol	Peso Molecular corregido g/mol	IP
1	40	60	17,200	18,000	1.12
2	50	75	30,000	31,500	1.11
3	60	90	43,000	45,000	1.08
4	70	91	52,000	54,600	1.05
5	80	94	100,000	104,000	1.05

4.2.4 Análisis térmico poli(butadieno)

En la siguiente figura se presente el análisis por DSC del poli(butadieno) obtenido en este trabajo, se observa que el poli(butadieno) producido con *n*-butil litio; con

50% de enlaces ,4-trans, 40 % de enlaces 1,4-cis, y 10% de enlaces 1,2 vinilo es amorfo y tiene una temperatura de transición vítrea, Tg de -91 °C.

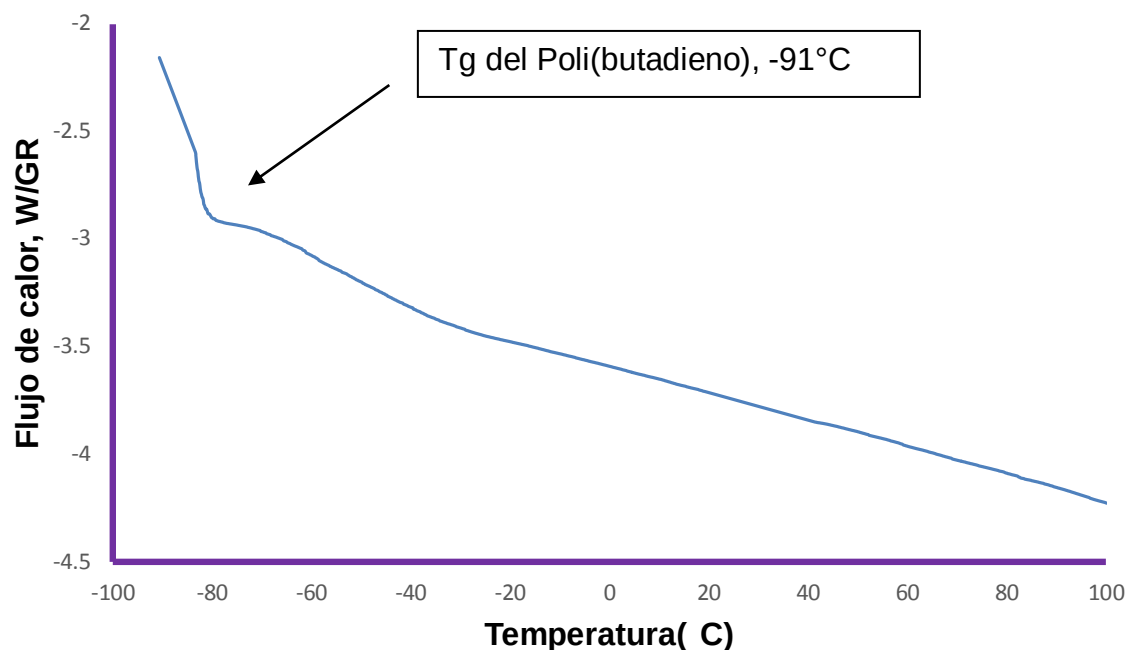


Figura 4.7 Termograma característico del poli(butadieno)

4.3 Copolímeros de butadieno-estireno

La síntesis de los copolímeros estireno-butadieno-estireno (SBS) se realizó por adición secuencial, la Figura 4.8 y La tabla 3.1 presenta el peso molecular numeral promedio de los SBS determinado por GPC.

Se observa que en algunos casos hay cierto alejamiento del valor deseado. Debe tenerse en cuenta que esta discrepancia se debe en parte a las impurezas presentes en los monómeros y solvente y otra parte al método utilizado para determinarlos, ya que el equipo de GPC está calibrado con estándares de homopolímero de poliestireno. El tiempo de elusión de los copolímeros se ve afectado por los bloques que lo componen.

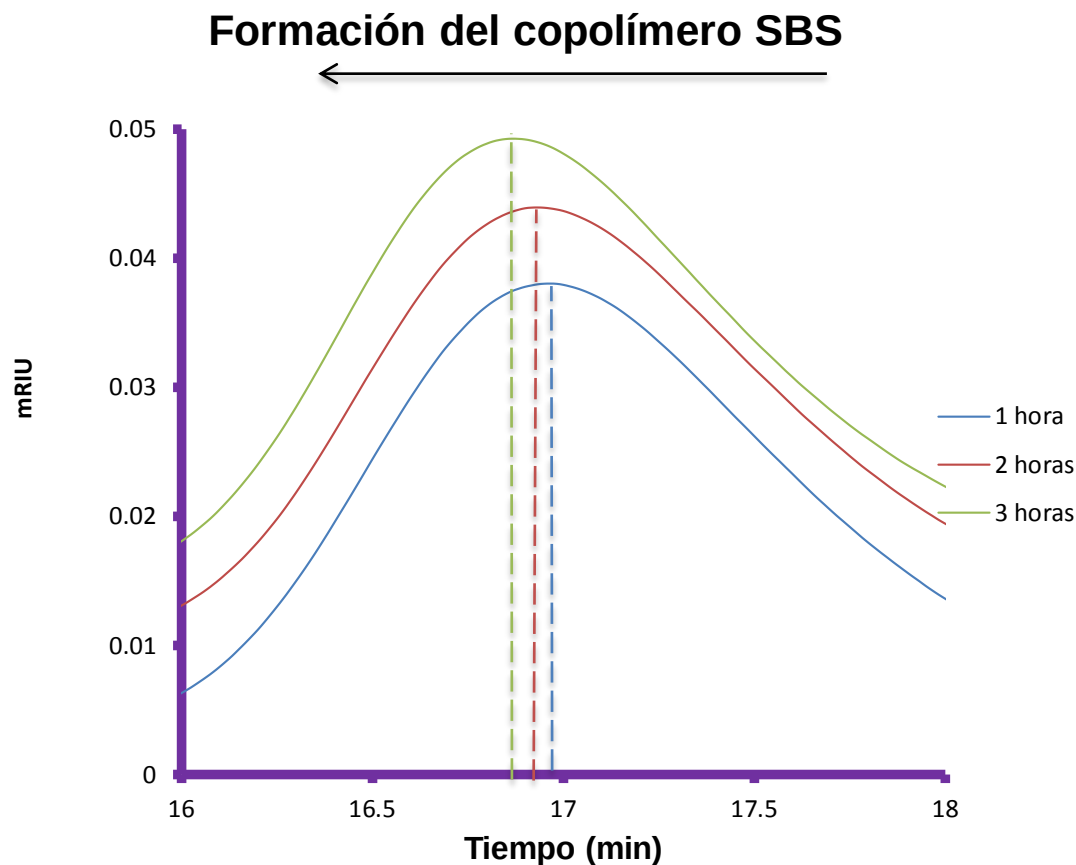


Fig. 4.8.- Cromatograma del SBS 2SP01 sintetizado por adición secuencial de monómeros.

Tabla 4.3 Peso molecular numeral (Mn) de cada uno de los SBS determinados por GPC. %PS y %PBD indican el porcentaje total en peso de poliestireno y poli(butadieno) respectivamente.

Clave	% PS	%PBD	Mn PS	Mn,PBD	Mn Cal	Mn Obs	IP
1SP07A	15	85	5,000	93,000	103,000	118,000	1.06
2SP01	22.	77.7	7,000	93,000	107,000	107,000	1.01
3SP02	30	70	12,000	93,000	117,000	128,000	1.02

IP índice de polidispersidad, Mn Obs peso molecular observado, Mn Cal peso molecular calculado y Mn en g/mol.

Los SBS también fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo para determinar las señales características del copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) a 700 cm^{-1} , 900 cm^{-1} y 985 cm^{-1} correspondientes a las señales aromático de estireno, 1,2-butadieno y 1,4- butadieno respectivamente, este tipo de espectros son muy importantes para la identificación del copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS).

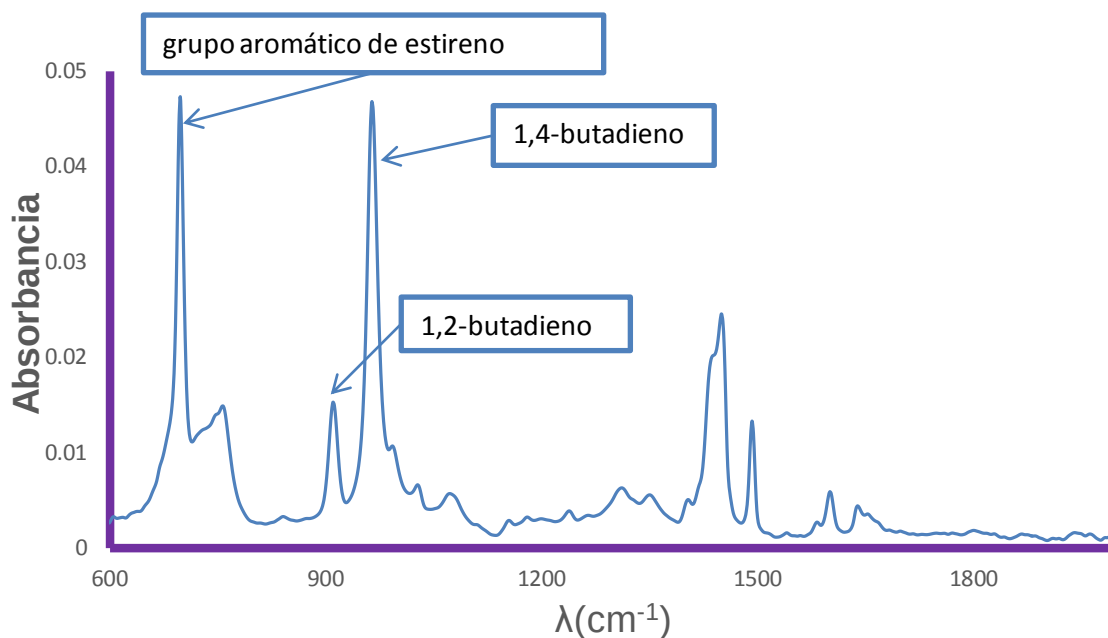


Fig. 4.9 Espectro de infrarrojo para el copolímero SBS 2SP01.

Con la finalidad de saber si los copolímeros estaban sintetizados en bloque o al azar se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En los copolímeros en bloque; claramente se observa la T_g del poli(butadieno). En general, la temperatura de transición vítrea observada será la del monómero que se encuentre en mayor proporción. La Figura 4.10 presenta un termograma de DSC para el material 2SP01. Cabe recordar que la T_g del poli(butadieno) es de alrededor de -100°C y la del poliestireno de 100°C , como la cantidad de estirenos fue pequeña no se logró observar la T_g de éste monómero. Estos resultados demuestran que los SBS están en bloque ya que se aprecian bien la T_g de cada homopolímero.

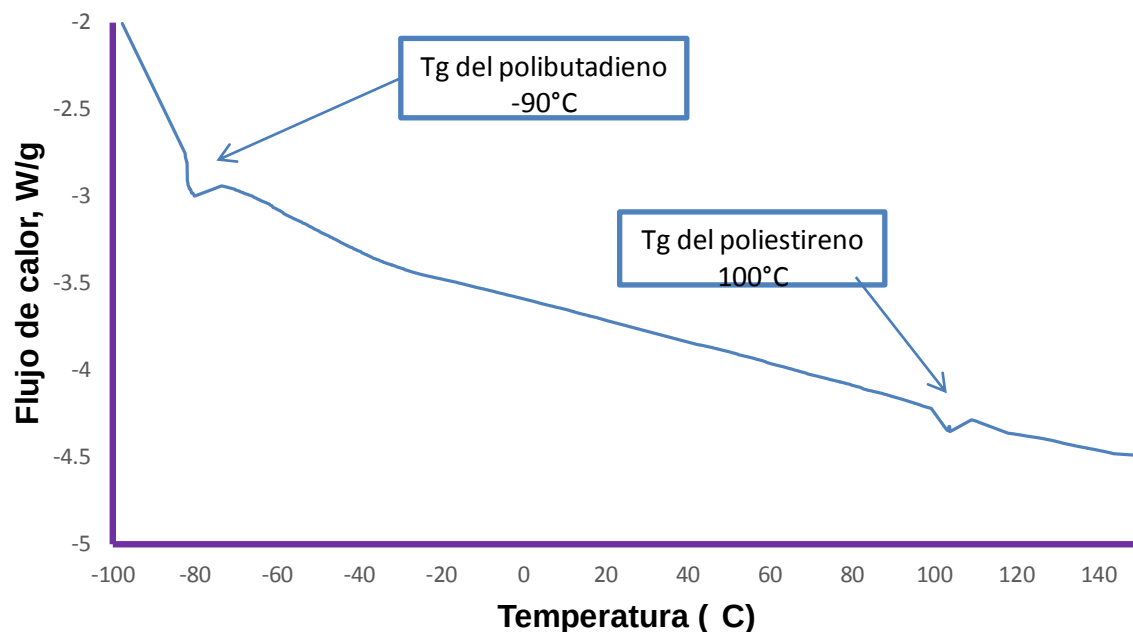


Fig. 4.10 Termograma de DSC para el copolimero SBS 2SP01.

4.4 Polimerización de isobutileno

Para determinar las condiciones que permitieran obtener isobutileno de diferentes pesos moleculares se variaron tanto la cantidad de iniciador como la temperatura del reactor de acuerdo a la siguiente tabla.

Tabla 4.4 Diseño de experimentos para la síntesis de poli(isobutileno)

No. de exp.	Temperatura (°C)	Iniciador, (mol/L)	Relación Monómero/Solvente (vol/vol)	Peso Molecular Estimado(gmol)
1	- 40	0.38	1:5	20,000
2	- 50	0.40	1:10	30,000
3	- 60	0.45	1:10	40,000
4	- 65	0.43	1:5	50,000
5	- 70	0.46	1:10	70,000
6	- 80	0.48	1:5	100,000

4.4.1 Cinética de reacción para la síntesis catiónica del isobutileno

Para tener una idea de la rapidez de polimerización se hicieron varias polimerizaciones manteniendo constantes la cantidad de iniciador y la temperatura en el intervalo de -40 a -80°C . Primero se determinaron los tiempos de vida del iniciador los cuales se presentan en la Figura 4.11

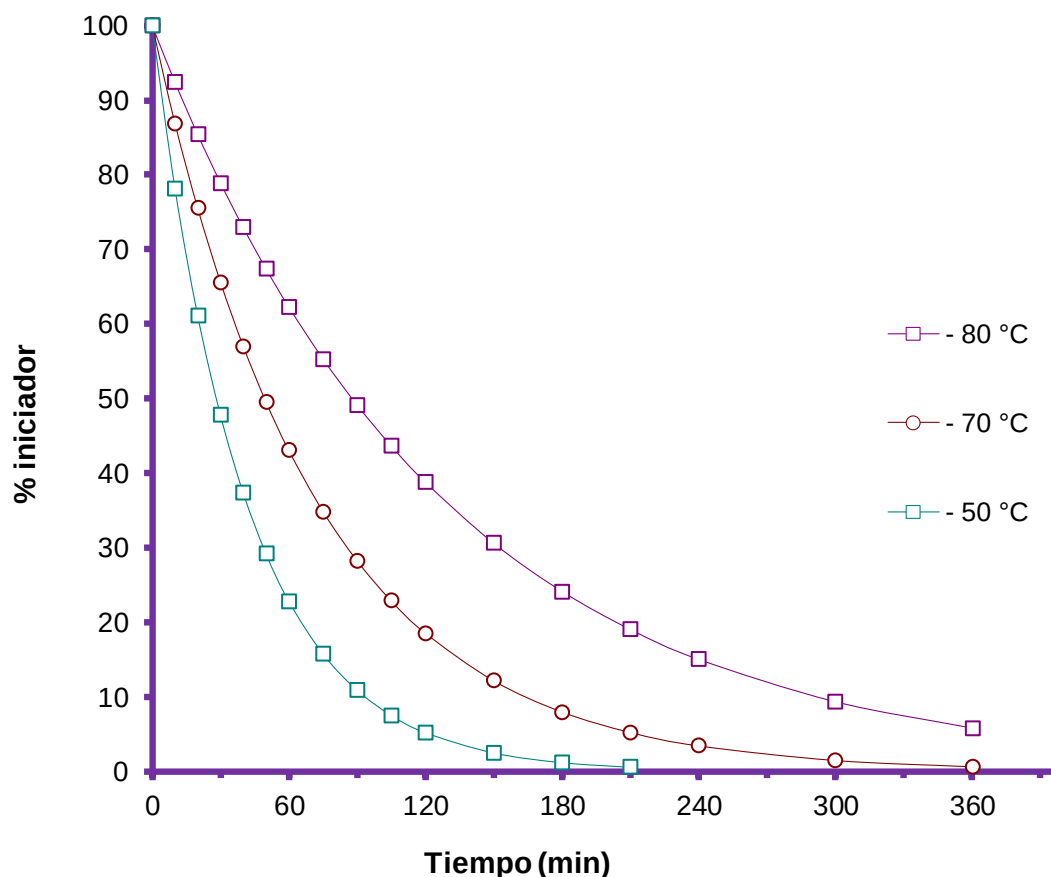


Figura. 4.11 Consumo de iniciador TMPCL obtenido a partir de su vida media

De acuerdo con los datos de vida del iniciador, se tomaron muestras a varios tiempos de reacción y se analizaron por gravimetría para determinar la conversión de monómero en función del tiempo de polimerización. Como era de esperarse, la

rapidez de propagación resultó ser muy sensible al cambio de temperatura; por ejemplo, en la Figura 4.12 puede observarse que a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ se alcanzó una conversión de 60% en una hora; en tanto que cuando el sistema estuvo $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, se requirieron más de dos horas para alcanzar el mismo grado de conversión y a la temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiene una conversión de 20% en un tiempo de tres horas lo que me indica que la temperatura influye en la conversión considerablemente.

Los datos de conversión del isobutileno, en función del tiempo pueden observarse en la Figura 4.12

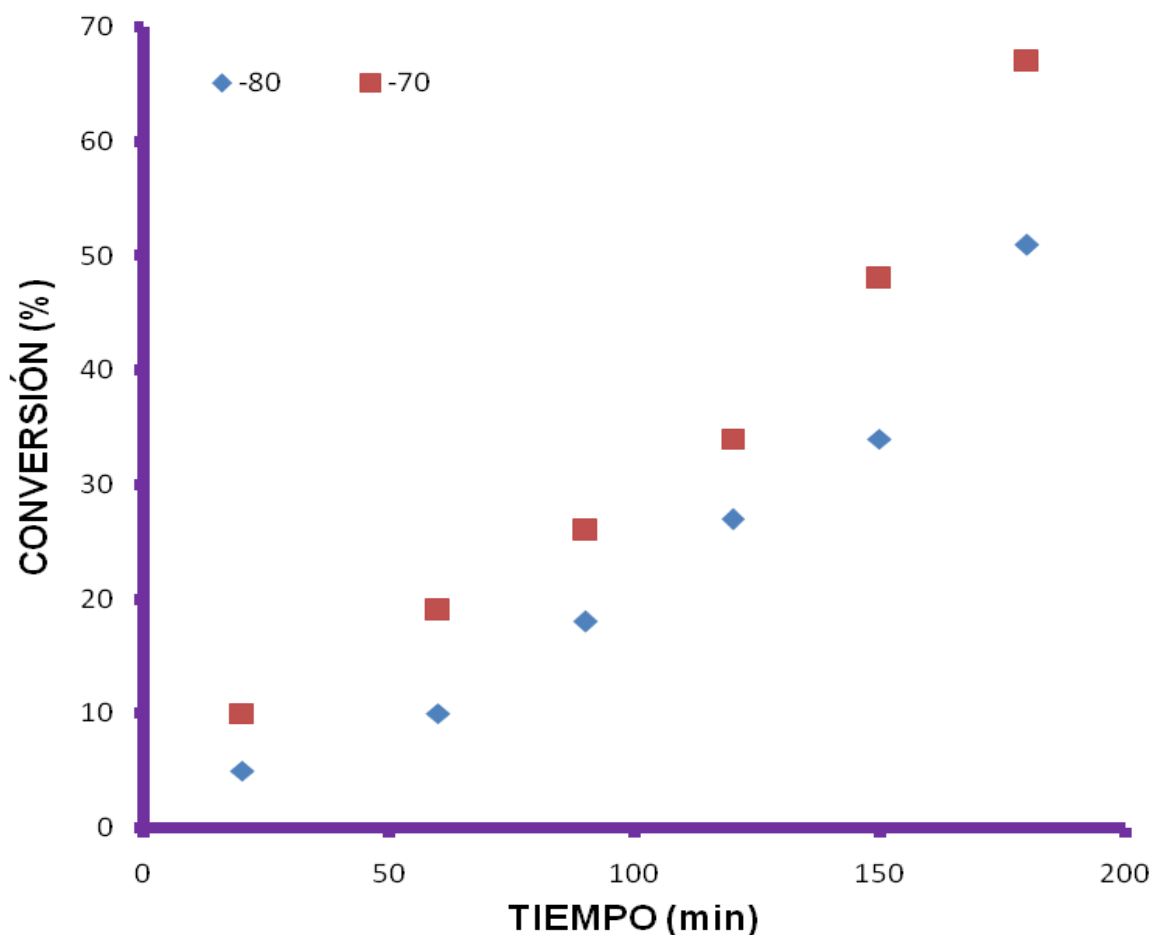


Figura 4.12 Perfil de conversión para la reacción de polimerización de isobutileno $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabla 4.5 Pesos moleculares y conversión obtenidos en la polimerización de isobutileno usando TMPCL

No. de exp.	Temperatura de reacción(°C)	Concentración de iniciador, (mol/L)	Relación Monómero/Solvente (vol/vol)	Conversion, %	Peso Molecular obtenido (gmol))
1	- 40	0.38	1:5	5	-
2	- 50	0.40	1:10	5	-
3	- 60	0.45	1:10	10	-
4	- 65	0.48	1:5	10	-
5	- 70	0.46	1:10	30	16,000
6	- 80	0.48	1:5	60	53,000

En los experimentos 1 a 4 se obtuvieron conversiones muy bajas, el polímero que se obtuvo fue mínimo y no fue posible medir el peso molecular, esta mínima conversión se debe a que la temperatura no fue suficiente para lograr la polimerización.

Una vez que se logró mantener una temperatura de -80°C la reacción procedió de mejor manera y se alcanzó una conversión promedio del 50%, sin embargo fue difícil reproducir la reacción, se observó contaminación del sistema, problemas en el equipo de termorregulación para alcanzar la temperatura y se comprobó que debe usarse una sustancia donadora de protones para que la reacción se vea favorecida.

4.4.2 Parámetros moleculares obtenidos en la reacción de síntesis catiónica de isobutileno.

Los resultados del análisis de cromatografía de permeación en gel Tabla 4.7, muestran que en general los poli(isobutilenos) obtenidos tuvieron una distribución del peso molecular relativamente estrecha (1.06-1.05), lo cual es indicativo de una mayor rapidez de la reacción de la etapa de iniciación que la de la etapa de propagación, una condición que asegura que todas las cadenas crecen esencialmente al mismo tiempo.

En la Figura 4.13 se muestra, a manera de ejemplo, el cromatograma para el experimentos 6 el cual presentó un peso molecular de 53,000 g/mol y una polidispersidad estrecha.

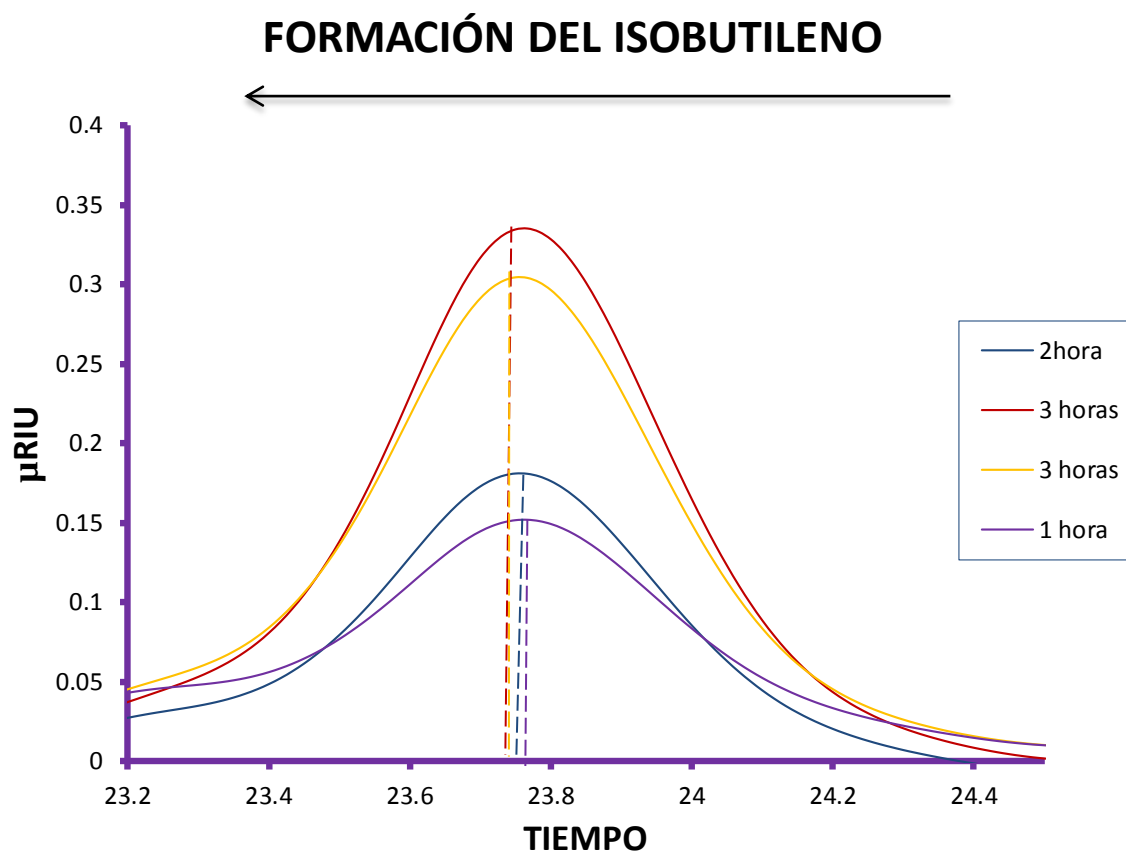


Figura 4.13 Cromatograma del poli(isobutileno) sintetizado vía carbocatiónica

Tabla 4.6 Pesos moleculares y conversión obtenidos en la homopolimerización de isobutileno a -80°C .

	MP	Mn	Mw	Mv	Mz	Mz1	PD
S2500 UV	209	183	209	208	225	219	1.0627
S2500 RI	90,561	100,539	105,271	104,309	123,772	128,093	1.0539

4.4.3 Identificación de isobutileno por espectroscopia de infrarrojo.

El poli(isobutileno) fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo para determinar las señales características del poli(isobutileno) $\text{C}=\text{C}$ estiramiento a 1460 cm^{-1} , sin embargo se puede apreciar el crecimiento progresivo de la señal a 1235 cm^{-1} que corresponde a los enlaces de carbono para la formación del poli(isobutileno) y en la banda a 1355 cm^{-1} se observa una iniciación adicional.

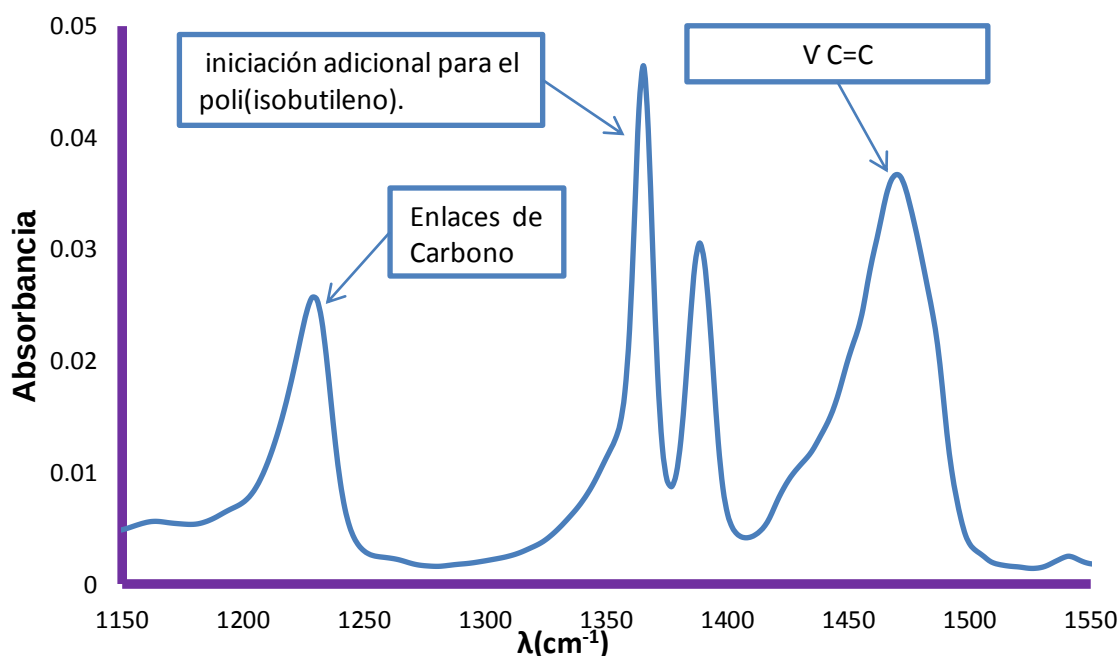


Figura 4.14 Diagrama de infrarrojo para el isobutileno

4.4.4 Análisis térmico del poli(isobutileno).

En la siguiente figura se presente el análisis por DSC del poli(isobutileno) obtenido en este trabajo, en concordancia con trabajos previos ^[16 y 22] se observa que es amorfo de naturaleza elastomérica presentando una temperatura de transición vítrea de aproximadamente de -68 °C, lo cual se acerca al valor reportado de -70°C.

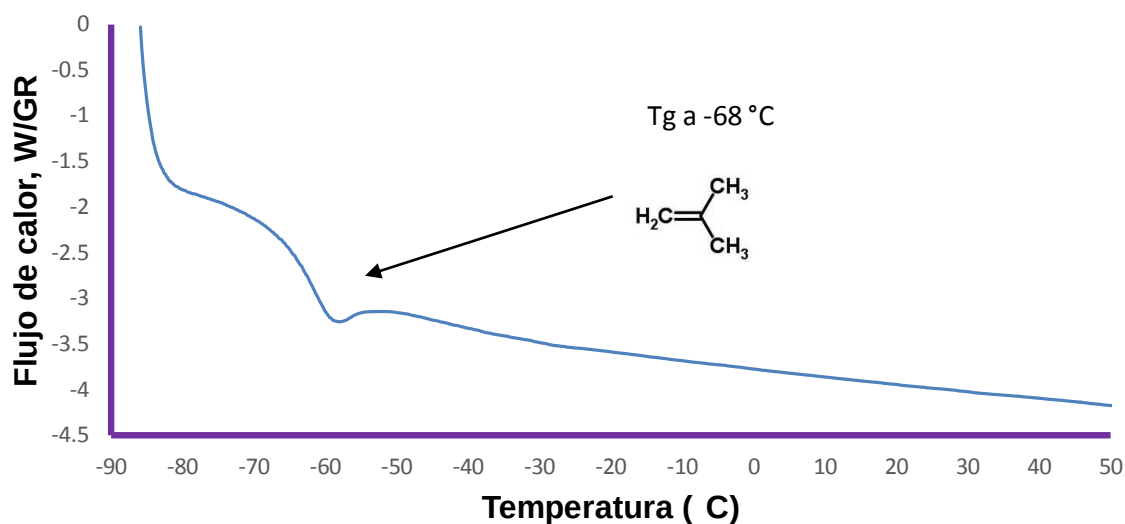


Figura 4.15 Termograma característico del poli(isobutileno).

CONCLUSIONES

- En la síntesis de butadieno, la rapidez de propagación es sensible al cambio de temperatura, lo que indica que la temperatura influye de manera importante en la conversión del monómero.
- El sistema de reacción fue bastante adecuado para lograr la síntesis de homopolímeros de butadieno logrando pesos moleculares de hasta 100,000 g/mol y polidispersidades cercanas a uno.
- Se demostró el carácter del sistema aniónico, la conversión tuvo un comportamiento lineal respecto al peso molecular y se obtuvieron copolímeros en bloque de manera controlada.
- Se logro identificar la temperatura de transición vitrea de ambos monómeros en el copolímero a -90 y 100°C.
- Se logro sintetizar un sistema de iniciación para la polimerización catiónica del poli(isobutileno).
- En los experimentos del poli(isobutileno) se obtuvieron conversiones muy bajas, con pesos moleculares también bajos menores a 53,000 g/mol, esto se debe a que la temperatura no fue lo suficientemente baja para que la velocidad de reacción fuera la necesaria.
- Los poli(isobutilenos) obtenidos presentan una baja polidispersidad lo que indica una característica de la polimerización catiónica.
- Se observó que tanto para la polimerización de butadieno como del isobutileno es muy importante reducir al mínimo el nivel de impurezas. En el caso del isobutileno resulta muy importante inyectar de manera adecuada la cantidad de iniciador ya que esto afecta de manera muy considerable el peso molecular. Es posible que la conversión de poli(isobutileno) haya sido muy baja también por la falta de una sustancia que actué como trampa de protones lo que dejaría actuar mejor al iniciador.

RECOMENDACIONES

- *Se recomienda implementar un sistema de inyección o un puerto en el reactor para el iniciador independiente.*
- *Se recomienda que se instale una columna más de purificación para el solvente y el monómero respectivamente estén completamente sin humedad y que esta absorción pueda ser completamente realizada.*
- *Deberían de estudiarse diferentes iniciadores que tengan mejor rendimiento y mayor actividad para una mayor conversión y por ende un peso molecular esperado.*
- *Usar 2-ter-butilpiridina como donadora de protones para que la reacción se favorezca.*

REFERENCIAS

- [1] Beylen Van, M., Bywater, S., Smets, G., Szwarc, M. y Worsfold, D.J. (1988). *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization. Developments in anionic polymerization -A critical review*. **Adv. Polym. Sci.** 86:87-143.
- [2] Billmeyer, F.W. (1984). **Textbook of polymer science**. 3rd Ed. John Wiley and Sons. Nueva York.
- [3] Brosse JC. (1987). *In Hydroxyl-terminated polymers obtained by free radical polymerization-Synthesis, characterization and applications*. **Adv. Polym. Sci.** (81): 67-220.
- [4] Ceasescu, E. (1984). **La polimerización esteroespecífica del isopreno**. Dirección General de la UNAM. México, D.F.
- [5] Eric J. Goethals, Filip Du Prez (2007). Carbocationic polymerizations. **Prog. Polym. Sci.** 32 220-246.
- [6] Gutiérrez, M. (1999). *Caracterización de RMN ^{13}C y ^1H de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno al azar y en bloque con microestructura y composición controladas, sintetizados vía polimerización aniónica*. **Tesis de Maestría**. Facultad de Química, UNAM. México, D.F.
- [7] Hsieh, H. y R. Quirk. (1996). **Anionic polymerization**. Marcel, Dekker. New York.
- [8] Kang, J. y Poulton, J. (1997). *High trans-1,4 polybutadiene and catalyst and process for preparing crystalline high trans 1,4 polybutadiene*. **US patent** 5,596,053.
- [9] Katime I, Quintana J.R y Price C. (1995). *Influence of the microstructural morphology on the mechanical properties of high-impact polystyrene*. **Materials Letters** 22 (5-6):297-301.
- [10] Liu, I. y Lu, X. (1995). *Testing and appraisal of polymer modified road bitumens state of the art*. **Mater. Struct.** 28:139-158.
- [11] Lynch, T. (2000). *Synthesis of 1, 4-trans-polybutadiene using lanthanide organic acid salt catalyst*. **US Patent** 6,184,168.
- [12] Mark, M.F. (1985). **Encyclopedie of polymer science and engineering**. 2a Edit. Wiley Interscience, New York.

- [13] Mochel, V. (1967). *NMR composition analysis of copolymers*. **Meeting of Division Rubber Chem. Am. Chem. Soc.** 1200-1211.
- [14] Morton, M. y Fetters, L.J. (1975). *Rubber Chem. Technol.* 48:359.
- [15] Morton, M. (1983). *Anionic polymerization: Principles and practices*. Academic Press, New York.
- [16] Nemesio Martinez-Castro. Carbocationic polymerization. Polymer Science Program, Chemistry Department, University of Massachusetts at Lowell. Received March 25, 2004.
- [17] Qiang Liu, Yi-Xian Wu (2010). A cost-effective process for highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization coinited by $AlCl_3$. *Polymer* 51 5960-5969.
- [18] Randall, J. C. y Silas, R.S. (1970). *Macromoléculas* 3(5):491-496.
- [19] Rivera M, Benvenuta J, Herrera R, y Ríos L. (2005). *Structure and properties of model polybutadienes – Effect of microstructure on the dynamic mechanical properties of rubber*. **J Elastomers and Plastics** 37(3):267-278.
- [20] Sardelis, K., Michaels, H.J. y Allen, F.R. (1984). *Graded block and randomized copolymers of butadiene-styrene*. **Polymer** 25:1011-1019.
- [21] Silas, R.S., Yates, J. y Thornton, V. (1959). *Determination of unsaturation distribution in polybutadienes by infrared spectrometry*. **Analytical Chemistry**. 31: 529-532.
- [22] Seranp Hayat Soytaş, Judit E. Puskas. Living carbocationic polymerization of isobutylene by epoxide/Lewis acid system: the mechanism of initiation. *Polym. Sci.* 2009.
- [23] Vargas M.A., Chávez A.E., Manero, O. y Herrera, R. (2005). *Asphalt Modified by Partially Hydrogenated SBS tri-block Copolymers*. **Rubber Chem Technol.** 78(4):620-643.
- [24] Walton D. and Lorimer. P. *Polimers*, Ed, Oxford Science Publications, Oxford Ny.2005.
- [25] Xiaonong, Chen. (1990). **Chinese J of polymer Science**. 8:3.