

92e1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán



**Síntesis y Caracterización de Homopolímeros  
Butadieno con Medio Contenido de Vinilos**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
LUIS ANTONIO RODRIGUEZ GUADARRAMA

Director de Tesis: Rafael Herrera Nájera  
Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 1990

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

RESUMEN	3
I INTRODUCCION	6
II OBJETIVOS	9
III PRINCIPIOS BASICOS	11
IV REVISION BIBLIOGRAFICA	28
V PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
VI RESULTADOS	38
VII DISCUSION Y CONCLUSIONES	42
VIII BIBLIOGRAFIA	46

## RESUMEN

La adición de modificadores polares como pueden ser, la tetrametiletilendiamina (TMEDA) o el tetrahidrofurano (THF) en la polimerización del butadieno iniciada por n-butillitio (NBL) causa cambios substanciales en la microestructura de los polímeros producidos. Dichos cambios dependen de la concentración del modificador (THF o TMEDA); en todos los casos se trabajó en un sistema con un comportamiento que se aproximó al adiabático; la temperatura de iniciación fue de 70 °C con una temperatura pico promedio que fue de 103 °C. El rango de concentración para el THF fue de 0 a 16232 ppm y el de TMEDA en un rango de 0 a 142 ppm, manteniendo constante la concentración de THF en 8190. En ambos casos se observó que un incremento en la concentración del modificador se traduce en un incremento en el contenido de vinilios en la microestructura del polibutadieno.

**I**

**INTRODUCCION**

La química y la tecnología de las combinaciones macromoleculares con propiedades elastoméricas han venido adquiriendo un desarrollo excepcional en los últimos veinte años. Debido al consumo cada vez mayor de hule en el mercado internacional. A continuación se presenta brevemente el desarrollo en el área de la síntesis de polibutadieno a nivel laboratorio e industrial enfocada principalmente a la obtención de polibutadienos estereorregulares. De los procedimientos de polimerización con metales alcalinos se a pasado a los procedimientos de polimerización en emulsión. A partir de 1954 se han venido descubriendo procedimientos de polimerización en presencia de varios tipos de sistemas catalíticos como son: Ziegler-Natta, combinaciones organometálicas de litio, litio metálico<sup>1-4</sup>, compuestos de cobalto y halogenuros de alquilo de aluminio que llevan a la obtención de polímeros estereorregulares. Debido a los resultados en los terrenos científico y tecnológico, el campo de la polimerización estereoespecífica, en los últimos años se ha logrado la fabricación, a escala industrial de una serie de polímeros con propiedades elastoméricas y estructura estereorregular.

En 1909 fue sintetizado el polibutadieno por calentamiento de butadieno. Una polimerización práctica via sodio metal fue reportada en 1911. La polimerización de butadieno con iniciador de sodio, según un mecanismo catiónico, da cauchos sintéticos conocidos como cauchos Buna. Un 70% la polimerización tiene lugar en posiciones 1,2, con formación de cadenas laterales y el 30% en la posición 1,4. En 1911 Harris en Alemania, observó que el sodio polimerizaba al butadieno y al isopreno a una temperatura de 60 C. El proceso Buna fue utilizado a escala industrial en la URSS y Alemania. Se conocen trabajos de polimerización de butadieno utilizando como iniciadores compuestos alquil litio a partir de 1927. La tecnología generada para la polimerización del butadieno e isopreno fue comercializada por Firestone Tire Y Rubber Co., durante la década de los 50's y subsecuentemente empleada por la Phillips Petroleum Co. y Shell Oil. La polimerización en solución del butadieno fue producida primero en una pequeña planta en Borger, Texas, en 1960 lograndose un excelente control en las propiedades del polímero<sup>6</sup>; tales como<sup>7</sup>:

- a) Composición del polímero.
- b) Microestructura.
- c) Peso molecular.
- d) Distribución de peso molecular.
- e) Elección de grupos finales.
- f) Secuencia de distribución de monómeros en copolímeros.

Los hules polibutadieno sintetizados via un proceso de polimerización aniónico, son producidos por 24 diferentes compañías operando en 12 ciudades en las cuales es utilizado un

proceso de polimerización aniónica en solución, lo que demuestra la aceptación que han tenido estos productos en la industria huleira<sup>6</sup>.

Se han observado que los polibutadienos con medio contenido de vinilos pueden remplazar ventajosamente a los copolímeros estireno-butadieno al azar en varios usos, lo cual es una alternativa para reducir el consumo de estireno lo que se puede traducir en una independencia tecnológica, además de permitir utilizar a dicho monómero en la síntesis de algunos otros polímeros de mayor valor agregado en la industria de los hules sintéticos<sup>8</sup>.

**II**  
**OBJETIVOS**



1) Determinar experimentalmente el efecto del THF y/o TMEDA en la síntesis de homopolímeros butadieno realizada en un reactor que opera en un régimen cuasiadiabático. Utilizando como iniciador n-butillitio y como solvente ciclohexano.

2) Determinar la microestructura de los polibutadienos sintetizados, por medio de espectroscopia infrarroja utilizando la técnica de cuantificación utilizada por Richardson.

3) Realizar la revisión bibliográfica de los avances logrados en la búsqueda de modificadores de microestructura en la síntesis de homopolímeros butadieno y copolímeros estireno-butadieno. En los que se utilicen como iniciadores compuestos organolitios y como solvente compuestos no polares.

**III**

**PRINCIPIOS BASICOS**

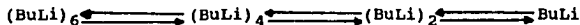
## A) Síntesis de polibutadieno.

Consiste básicamente en la polimerización aniónica de butadieno utilizando como disolvente un hidrocarburo, y como iniciador un compuesto organometálico, tal como n-butililitio. La polimerización es rápida bajo condiciones cuasiadiabáticas, logrando conversiones cuantitativas en ciclos de reacción relativamente cortos en reactores operados por lotes.

Zingler<sup>9</sup> en 1929 fue el primero en describir la polimerización del butadieno en presencia de n-butililitio (NBL); en 1936 en un artículo de revisión, propuso el mecanismo que describe la polimerización del butadieno iniciada por litio metálico y n-butililitio. El mecanismo distingue las etapas de iniciación y propagación y reconoce la no existencia de reacciones de transferencia o terminación apreciables, lo que implica la necesidad de desactivar las cadenas vivas con un agente de terminación, como puede ser el agua, alcoholes, etc.

### A.1) Reacción de asociación<sup>11-14</sup>

Los compuestos organolitios en solución con algún hidrocarburo se encuentran presentes como hexámeros, tetrámeros o dímeros y ocasionalmente en forma monomérica. Este fenómeno de asociación puede representarse como un equilibrio entre las diferentes formas presentes, las cuales se disocian para dar origen al butillitio monomérico. En el esquema de reacción que se muestra a continuación, los equilibrios no se encuentran balanceados.

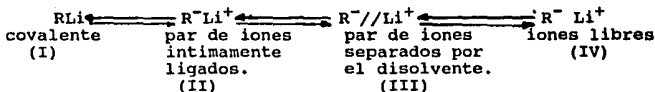


el número de moléculas agrupadas varía según la naturaleza del alquililitio. Al añadirse n-butililitio en una olefina, se produce un nuevo compuesto organolítico, el cual por asociación con el reactivo sobrante, afecta la cinética de la reacción.

En general se considera que los hexámeros y tetrámeros no son las especies reaccionantes, se cree que únicamente el n-butililitio monomérico o dimérico se adicionan al butadieno.

Los catalizadores organolíticos disponen de una cierta

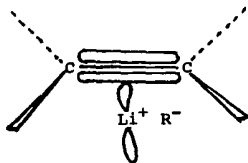
capacidad de coordinación; un alquil de litio monomérico es capaz de acomplejar ambos dobles enlaces de los dienos, asegurando la orientación que lleva a los polímeros de adición 1,4.



En presencia de disolventes hidrocarbonados, los alquillos de litio se comportan bajo las formas I y II, iniciando la polimerización a una velocidad más reducida y con efecto estérico más acentuado que las formas III y IV.

La temperatura afecta el equilibrio entre I y II. Los solventes polares favorecen las especies III y IV. Cuando las condiciones favorecen I y II, como es el caso de los hidrocarburos alifáticos, se obtienen polímeros isotácticos.

Las fuerzas o gradiente de la etapa de propagación es la formación de un complejo inicial (o de coordinación) entre átomos de litio en especies I y II y los electrones pi del sistema monomérico; esto involucra el superposición de electrones pi olefinicos con orbitales vacíos s o p en el litio:

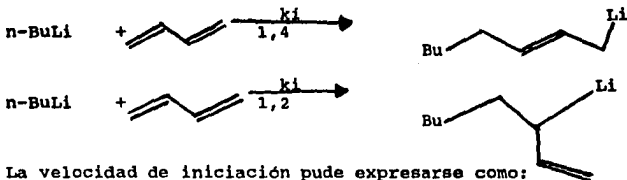


A la coordinación de la olefina sigue un arreglo intramolecular que involucra la migración del carbanión  $\text{R}^-$  al átomo de carbono más electrofílico de la molécula insaturada.

El producto de ésta reacción es otro alquil de litio que posee la forma I o II; el proceso se repite hasta que se agote el monómero o la unión metal-alcali sea desactivada.

## A.2) Reacción de iniciación<sup>13-14</sup>

La reacción de iniciación es la adición del NBL al butadieno. Esta reacción de iniciación puede representarse por:



La velocidad de iniciación puede expresarse como:

$$V_i = k_i(\text{Butadieno})(\text{BuLi})^n$$

Existen trabajos en los que se ha tratado de obtener un valor confiable de  $n$ ; se reportan valores que van de 1/3 a 1.0, dependiendo de la concentración del iniciador.

El proceso de disociación requiere de cierto tiempo para realizarse. Por lo tanto no todo el  $n$ -butillitio, está disponible de inmediato para la reacción de iniciación; esto implica que existe un periodo de inducción en la reacción de iniciación.

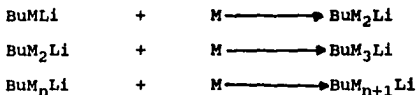
## A.3) Reacción de propagación<sup>14</sup>

En comparación con la reacción de iniciación la reacción de propagación es lenta, por lo tanto la reacción de iniciación se completa antes de que se forme una cantidad significativa de polibutadieno. Cada molécula de  $n$ -butillitio produce una cadena de polímero en crecimiento, o molécula polímero-litio, activa la cual continúa creciendo hasta que el butadieno es consumido.

La reacción neta es la conversión de  $x$  moléculas de  $n$ -butillitio en  $x$  moléculas de polímero-litio, cuya reactividad es independiente del peso molecular del polímero-litio dependiendo únicamente de la presencia del enlace carbon-litio. Este tipo de polimerización se conoce comúnmente como polimerización viva, y las especies polímero-litio como polímero vivo.

Durante la etapa de propagación, una molécula de butadieno reacciona con el carbanión formado en la etapa de iniciación o con moléculas de polímero vivo, produciendo especies con una unidad monómera más:

Etapa de Propagación:

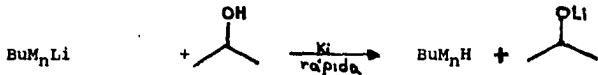


Las adiciones pueden se pueden realizar en las posiciones: 1,4 cis, 1,4 trans, 1,2 isotáctico, 1,2 sindiotáctico y 1,2 atáctico.

#### A.4) Reacción de terminación<sup>15</sup>

Esta etapa consiste en una reacción ácido-base de Lewis, en donde la base es el polímero vivo y el ácido es la especie que posee por lo menos un átomo de hidrógeno activo (como pueden ser el agua, alcoholes, amoníaco, ácidos minerales, acetilenos terminales y antioxidantes fenólicos entre otros).

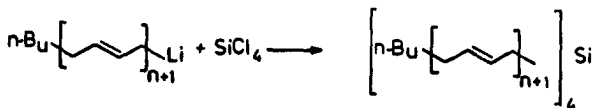
Algunos de los agentes de terminación mas utilizados son: BHT, metanol, alcohol octadecílico, isopropanol, etc.. La reacción que se lleva acabo se muestra a continuación:



En la síntesis de polímeros acoplados, el agente acoplante (tal como el SiCl<sub>4</sub>) desempeña también la función de agente desactivante, siendo la reacción rápida y cuantitativa. El tetracloruro de silicio es mejor conocido como agente acoplante. Es posible obtener productos monoacoplados, diacoplados, triacoplados y tetraacoplados dependiendo de las condiciones de operación se obtendrá en mayor proporción alguno de los productos.

El propósito con el que es agregado el agente acoplante es modificar la estructura y el peso molecular del producto y, con

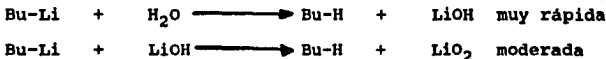
secuentemente, sus propiedades de fluidez, como es su viscosidad Mooney.



#### A.5) Reacciones debidas a las impurezas del sistema<sup>15</sup>

Existe una variedad de impurezas que pueden desactivar el NBL, y/o las moléculas en crecimiento y, por lo tanto alterar, la distribución de pesos moleculares o inclusive cambiar la estructura del producto. Todos los compuestos que poseen un átomo de hidrógeno activo, tales como el agua, alcoholes, amoniaco, mercaptanos, ácidos minerales y grasos, antioxidantes fenólicos, acetilenos terminales que actúan como impurezas desactivadoras. Estas substancias se encuentran presentes en mayor o menor cantidad en las corrientes de solvente y monómero, y en su conjunto son identificadas como venenos.

Al tener como veneno al agua, se consume el NBL con gran rapidez o mata a los polímeros vivos, y estos son convertidos en especies inactivas. Su principal efecto es incrementar la cantidad de agente iniciador requerida. El agua es la causa más usual del alto consumo de NBL. Las reacciones que se desarrollan son las siguientes:



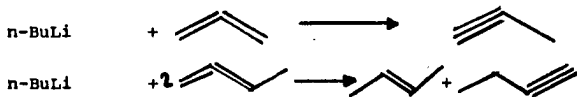
La reacción global queda representada como:



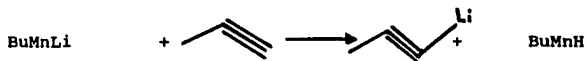
Una parte de agua consumirá aproximadamente 7.1 partes en peso de NBL.

El propadieno, en concentración de 50 ppm en butadieno 1,3; puede provocar interferencias. El butadieno 1,2 a 500 ppm causa

serios problemas. Estos compuestos se isomerizan lentamente en acetilenos terminales en presencia de NBL o de polímero-litio, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los acetilenos terminales desactivan a su vez el polímero-litio:

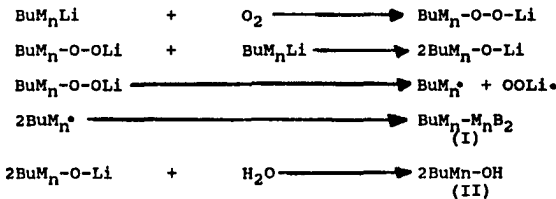


En presencia de propadieno (50 ppm) y/o butadieno 1,2 (500 ppm), la polimerización se desarrolla normalmente al principio, sin embargo la velocidad de polimerización disminuye rápidamente y la reacción puede extinguirse completamente a conversiones del 80 al 90%.

Los aldehídos del tipo formaldehído y acetaldehído son impurezas de acción lenta bastante serias. A concentraciones de 50 ppm de acetaldehído en butadieno, mata las cadenas en crecimiento.

El oxígeno es una impureza muy dañina porque aparte de desactivar el polímero puede producir color, es por la reacción del NBL o de polímero vivo con el oxígeno. El oxígeno puede provenir del aire, de peróxidos o en la corriente de nitrógeno.

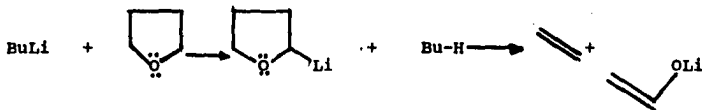
El esquema de reacción entre el oxígeno y el polímero vivo se muestra a continuación:





El tener un grupo hidroxilo al extremo de las cadenas no es tan importante como es el hecho de que ésta reacción provoca cambios en la viscosidad de la solución, en los pesos moleculares y su distribución.

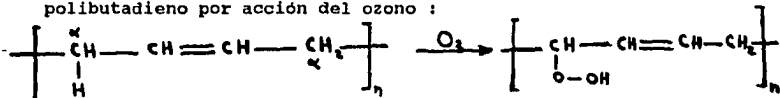
El tetrahidrofurano (THF) puede reaccionar con el NBL (ó el polímero vivo), para formar butano o polímero desactivado, etileno y la sal correspondiente al alcohol vinílico. Las reacciones son las siguientes:



Estas reacciones se favorecen a temperaturas elevadas, consecutemente, es importante no rebasar las limitaciones en temperaturas pico cuando se usa THF.

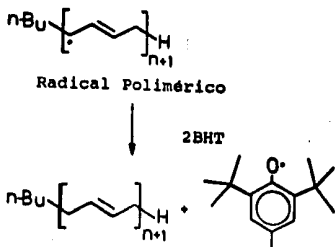
#### A.6) Reacciones de protección de polímeros<sup>16-19</sup>

La reacción de protección del polímero se lleva a cabo una vez que se ha desactivado al polímero vivo; las reacciones que ocurren consisten en la inhibición de radicales libres, los cuales son susceptibles de producirse en los carbonos alfa del polibutadieno, los cuales debido a su reactividad son capaces de desencadenar polimerizaciones indeseables (gel). Se muestra a continuación la reacción de formación de radicales libres en el polibutadieno por acción del ozono:



La formación de radicales libres en polibutadieno tendría como consecuencia una serie de reacciones en cadena entre el polibutadieno ocasionando la formación de un polímero reticular, con una distribución de peso molecular y peso molecular diferentes a la requerida que en algunos casos es excesiva. Es por ésta razón que se utilizan agentes que protejan a los carbonos alfa.

Se presenta a continuación la reacción del agente de protección (ó antioxidante):



Los hules al tener dobles enlaces son sensibles al calor, la luz y particularmente al oxígeno. A menos que sean protegidos con antioxidantes, los hules envejecen por un proceso autocatalítico acompañado por un aumento en el contenido del oxígeno, como resultado el hule se reblandece y se hace quebradizo, lo que sugiere que existen procesos competitivos de degradación y entrecruzamiento de cadenas de polímero.

Los pasos siguientes pueden incluir el entrecruzamiento, la escisión de las cadenas o involucrar el doble enlace, probablemente en su comienzo por medio de un grupo epóxido. Muchas etapas de ésta reacción se asemejan a las etapas que ocurren durante ciertos tipos de vulcanización.

El polibutadieno es un elastómero no saturado tanto en la cadena principal como en las ramificaciones, consecuencia de la adición 1,4 y 1,2 cuyas estructuras son mostradas a continuación:

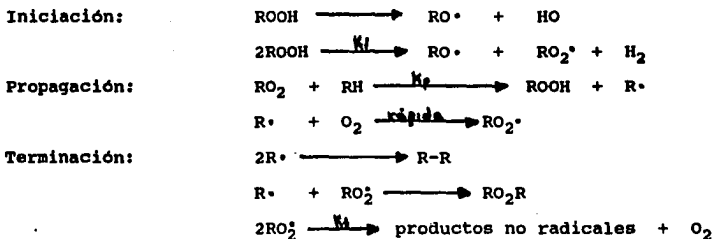


La reactividad se manifiesta en la modificaciones de las propiedades físicas y mecánicas, tanto del hule como del producto vulcanizado, afectando la duración de las propiedades de los objetos de hule.

Es claro que después de la etapa de desactivación debe seguirla una de estabilización. La etapa de estabilización consiste en la adición de una sustancia llamada antioxidante, que confiere estabilidad al polímero durante su preparación y almacenamiento y también a lo largo de su procesamiento y uso.

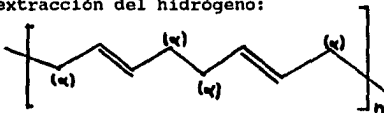
La oxidación del polibutadieno es un proceso autocatalítico en el cual los hidroperóxidos, creados como producto principal de la reacción, se descomponen y producen radicales libres que propagan el mecanismo en cadena.

Para la autooxidación de los hidrocarburos, en ausencia de los iniciadores e inhibidores, se acepta actualmente el mecanismo siguiente:



La reacción de descomposición de los hidroperóxidos la pueden iniciar metales de valencia variable, luz y ozono.

En la unidad estructural del polibutadieno, se deben de considerar los grupos metilénicos de la posición alílica, como centros reactivos tanto para el ataque primario del oxígeno como para la reacción de extracción del hidrógeno:



La modificación de las propiedades físico-mecánicas del hule por degradación es la consecuencia de dos procesos competitivos: la escisión y la reticulización de la cadena.

La escisión de la cadena resulta en productos volátiles obtenidos durante el proceso de oxidación del polibutadieno, como consecuencia de la escisión, con el levunaldehído, ácido levulinico, metilvinilacetona y la metacroleína que contiene el doble enlace de la cadena polimérica presente en la molécula, formaldehído y su producto de oxidación, ácido fórmico.

Los radicales libres que se forman,  $\text{R}$  y  $\text{RO}_2$ , pueden reaccionar en presencia de pequeñas concentraciones de oxígeno y, dependiendo de la concentración, se obtiene macromoléculas reticuladas o macromoléculas con ramificaciones de cadena larga.

Los efectos macroscópicos de la reticulación son la rigidez que adquiere el polímero, y el crecimiento del contenido del gel; por el contrario, la escisión produce una suavización de polímero, debida a la reducción de la masa molecular media.

El polibutadieno se ve afectado preferentemente por reacciones de reticulación.

La elección de un estabilizador debe hacerse tomando en cuenta el siguiente factor: La medida en que el polímero está coloreado. De éste factor depende el uso de un estabilizador de tipo aminico

que producen una coloración más o menos intensa del polímero. Entre los estabilizadores que no colorean se incluyen los fenoles, esteres del ácido fosforoso, etc..

En el polímero crudo, los estabilizadores se añaden en pequeñas dosis, alrededor del 1-1.5% , después de la síntesis, con vistas a conservar sus propiedades físico-mecánicas en el periodo de almacenamiento que preceda al procesamiento.

Las clase más importantes de antioxidantes son las diarilaminas secundarias y los fenoles impedidos estéricamente que funcionan como interruptores de cadena cinética. Los antioxidantes de tipo aminico son más eficaces que aquellos fenólicos, teniendo empero, la desventaja de colorear el hule.

En las condiciones de almacenamiento, el polímero no está sometido a condiciones severas de temperatura y presión, siendo el único proceso el envejecimiento natural que para un polímero estabilizado se desarrolla a poca velocidad.

#### A.7) Reacción de cuantificación de venenos<sup>20</sup>

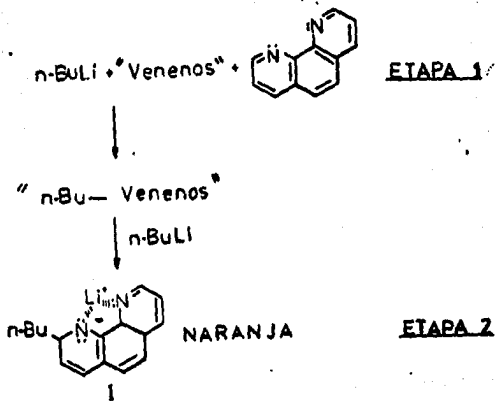
La determinación de venenos se lleva acabo en una atmósfera de nitrógeno y en presencia de 1,10 fenantrolina, de acuerdo al esquema de reacción 1.

De acuerdo con el esquema 1, el n-butillitio reacciona primero con los venenos de ciclohexano (Etapa 1), punto en el cual este empieza a reaccionar con la 1,10 fenantrolina para formar (I), que es colorido y que indica que los venenos han terminado de reaccionar (Etapa 2).

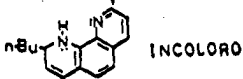
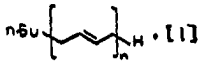
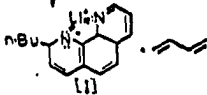
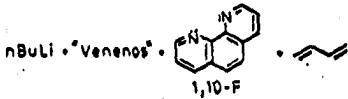
Conociendo el título del n-butillitio utilizado, tendremos la cantidad de n-butillitio desactivado por venenos en ciclohexano, en un volumen determinado.

En la polimerización del butadieno la técnica para la cuantificación de venenos se muestra en el esquema de reacción 2.

Esquema 1



**ESQUEMA 2**



Etapa 1

Etapa 2

Etapa 3

Etapa 4

Etapa 5

Del esquema de reacción 2 se puede observar que antes de que polimerice el butadieno, la fenantrolina nos indica la cantidad de venenos en ciclohexano, butadieno y del propio sistema (etapas 1 y 2). Nos permite conocer la cantidad de n-butillitio activo usado en la polimerización, y por tanto controlar el peso

molecular del polímero. Al desactivar la solución polimérica, con metanol u otro desactivante, nos permite cuantificar al polímero activo que se mantuvo hasta el final de la polimerización, de acuerdo a la cantidad estequiométrica de n-butillitio adicionado, y además, cuando el polímero ha sido desactivado por un cambio en la coloración de naranja a incoloro (etapa 3,4 y 5)

### B) Temperatura de transición vítrea<sup>21-22</sup>

A temperaturas lo suficientemente bajas todos los polímeros amorfos toman las características de los vidrios, incluidas dureza, rigidez y fragilidad. Una propiedad asociada con el estado vítreo es tener un coeficiente de expansión volumétrico relativamente bajo. En la figura 1: se muestra la gráfica volumen versus temperatura, la temperatura de transición vítrea se identifica como el punto donde se inicia un cambio relativamente brusco en la pendiente de la línea de volumen versus temperatura. La figura 1 muestra la gráfica volumen V.S. temperatura del hule natural. En la región de temperatura alta la pendiente de la curva (coeficiente de expansión) es característica de un hule; muestra que por debajo de  $T_g$ , (aproximadamente a  $-70$  C) se tiene el comportamiento característico de un vidrio.

$T_g$  es la temperatura en la que se inicia el movimiento molecular general.

En el estado vítreo no tiene lugar el movimiento molecular a gran escala. Más bien los átomos y pequeños grupos de átomos se mueven contra las restricciones de las fuerzas de enlace secundario.

En general, existe una interrelación entre, la microestructura del polímero y la transición vítrea  $T_g$  y al punto de fusión cristalino  $T_m$ . Consideraciones similares de energía cohesiva y empaquetamiento molecular que actúan en las regiones amorfas y cristalinas o paracristalinas se utilizan para explicar los niveles de temperatura a la que ocurre la transición. En consecuencia,  $T_m$  y  $T_g$  se relacionan en forma simple en muchos polímeros atendiendo a la simetría de estos. En general,  $T_g$  que es la mitad o las dos terceras partes aproximadamente de  $T_m$ .

Con lo que respecta al estado vítreo, el movimiento de los átomos es muy parecido al de los átomos que vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio en retículo cristalino, sin embargo cabe mencionar que el estado vítreo no tiene la regularidad del estado cristalino. La transición vítrea corresponde al inicio de un movimiento tipo cristalino, de segmentos mucho más largos de

las moléculas, que es característico del estado del hule. Este movimiento requiere más volumen libre que los desplaza en movimientos de corto alcance de los átomos en el estado vítreo. El aumento en el volumen libre, relativo al aumento de la temperatura por encima de  $T_g$  conduce al mayor coeficiente de expansión volumétrico observado en esta región. Dado que la cadena completamente extendida es la conformación con energía mínima, dicha condición tiende a ser adoptada más frecuentemente al descender la temperatura. Al estirarse las moléculas como consecuencia, las moléculas se estiran, el volumen libre disminuye, y el flujo se hace más difícil.

Se ha comprobado que en la zona de los polímeros  $T_g$  depende más fuertemente del peso molecular que  $T_m$ , manteniendo una relación de la forma:

$$T_g = T_g^{\infty} - k/M_n$$

; siendo  $T_g^{\infty}$  la temperatura de transición vítrea a peso molecular infinito, y  $k$  es una constante que depende del polímero utilizado. Por ejemplo para el poliestireno el valor de  $k$  es de  $2 \cdot 10^5$ .

Los efectos de la naturaleza de las unidades repetitivas de la cadena sobre  $T_g$  están íntimamente relacionadas con las fuerzas intermoleculares, la rigidez de la cadena y la simetría. Probablemente el factor más importante es el impedimento de la rotación libre a lo largo de la cadena de polímero, que resulta de la presencia de enlaces rígidos o grupos laterales voluminosos; por ejemplo el polibutadieno,  $T_g = -85^\circ \text{C}$ ; el copolímero estireno-butadieno (25/75)  $T_g = -55^\circ \text{C}$ . El efecto de las fuerzas intermoleculares está cuantificado por la densidad de energía cohesiva relacionado directamente con el parámetro de solubilidad.

La  $T_g$  puede determinarse por medio de varias técnicas, entre las que se encuentra la dilatometría, (que mide el cambio de volumen en función de la temperatura) la calorimetría diferencial de barrido, etc..

La naturaleza química del polímero tendrá una gran influencia sobre los valores de  $T_g$ . El factor más importante es la flexibilidad de la cadena, la cual es gobernada por la naturaleza de los grupos químicos que constituyen la cadena principal. El



incorporar unidades que impidan la rotación y la rigidez en la cadena, provoca un gran incremento en Tg. La tabla 1 muestra la relación entre la composición del polímero y su Tg.

Tabla I

Polibutadieno	Tg (°C)
cis	-112
trans	-102
vinilo atáctico	-7
hule natural	-72
poliestireno	-100
SBR 1500	-64 a -59

El incremento en el contenido de vinilos tiene como consecuencia un incremento en Tg. Partiendo de la hipótesis de que si dos hules tienen Tg similares entonces sus propiedades físico-mecánicas son similares; el polibutadieno con alrededor del 50% en contenido de vinilos ha sido propuesto como un sustituto de los SBR al azar y hule natural, para minimizar el consumo de estireno en la industria del hule.

La escasez y el incremento en el costo del estireno ha creado el interés por los polímeros con medio contenido de vinilos como sustituto de los copolímeros estireno-butadieno al azar, basándose en que el principio de funcionamiento del hule está relacionado con su temperatura de transición vítrea. La figura 2 muestra la relación entre Tg V.S %V para polibutadienos obtenidos por iniciadores organometálicos. En donde la Tg fue obtenida por dilatometría. En la figura 2 se puede observar que existe un equivalente entre el SBR 1500 (copolímero estireno-butadieno al azar 25/75) y un polibutadieno con un contenido de vinilos del 48%.

En la industria llantera la tracción al piso mojado está relacionada con la temperatura de transición vítrea, mientras que la resistencia al rodamiento está asociada a  $\tan \delta$ , como se muestra en la figura 3.

En estudios recientes la Cia. Japan Synthetic Rubber ha desarrollado una serie de polímeros que al ser incorporados en la formulación de llantas han dado como resultado un producto con mejor agarre en piso húmedo y menor resistencia al rodamiento. Los polímeros desarrollados por la Cia. Japonesa son copolímeros

Volumen

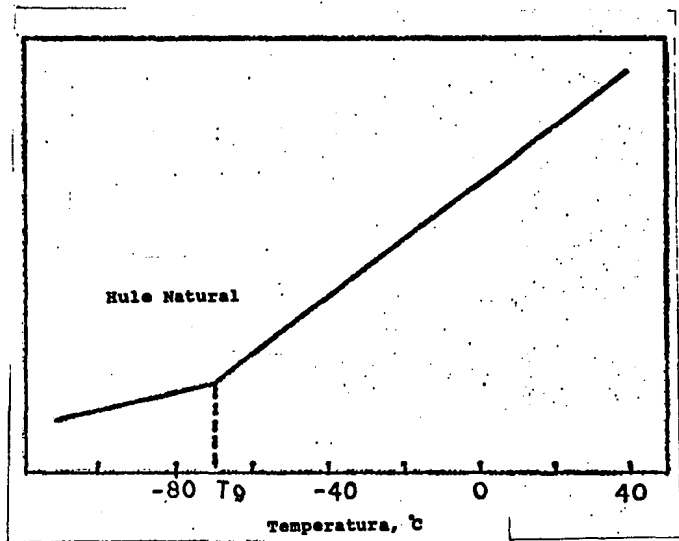


Figura 1  $T_g$  por dilatometría

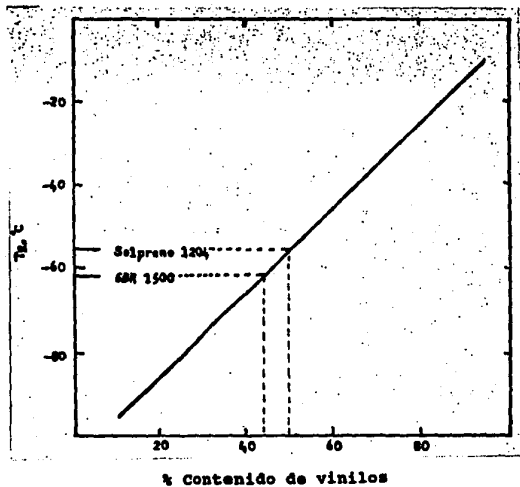
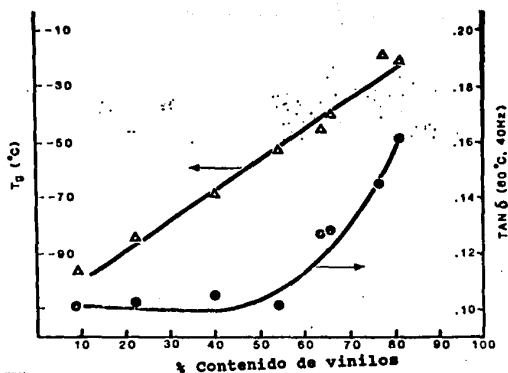
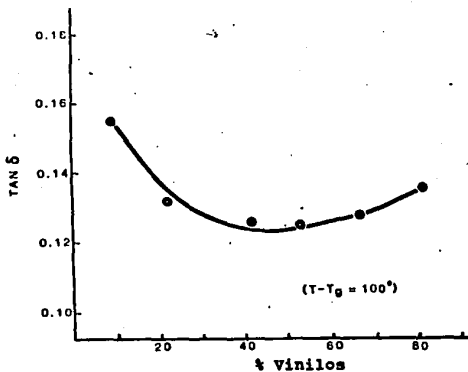


Figura 2 Temperatura de transición vítrea para diferentes tipos de polibutadienos.

Figura 3



Variación de  $T_g$  y  $\tan \delta$  en función del contenido de vinilos para polibutadienos.



Dependencia de la  $\tan \delta$  en función del contenido de vinilos para polibutadienos con una  $T - T_g = 100^\circ$ . Donde  $T$  es la temperatura a la que se hizo la prueba.

estireno-butadieno al azar con un contenido medio de vinilos, superior al 52% y con acoplamiento de tetracloruro de silicio.

La industria automotriz se ha planteado como objetivo desarrollar una llanta con un mejor agarre al piso húmedo que se traduce en una mayor seguridad y que la resistencia al rodamiento sea la mínima posible con el fin de abaratar el consumo de gasolina.

La baja resistencia al rodamiento se debe a una pérdida de histéresis y que reológicamente significa valores bajos de tano para el polímero. En tanto los polímeros que facilitan el agarre al piso húmedo tiene valores altos de tano.

### C) Caracterización<sup>23-25</sup>

La espectroscopia infrarroja permite hacer determinaciones cuantitativas de aquellas especies capaces de absorber energía luminica de acuerdo a la ley de Lambert-Beer; en estos casos la cantidad de moléculas será directamente proporcional a la cantidad de radiación infrarroja absorbida.

La ley de Lambert-Beer se representa por la siguiente expresión:

$$A = a * b * c$$

donde: A: absorbancia  
a: coeficiente de extinción (absortividad)  
b: longitud de la cadena  
c: concentración de la muestra

El coeficiente de extinción no se necesita determinar puesto que las medidas se harán siempre en la misma banda. Representa la eficiencia de absorción de energía en la vibración correspondiente, y es una característica de la molécula en la región correspondiente.

La longitud de la celda es una variable que determina la mayor o menor cantidad de moléculas que se interpongan al rayo sin variar la concentración de la muestra; se mide en centímetros o en milímetros.

La concentración generalmente se expresa en gramos/litro ó moles/litro.

En el caso de radiación infrarroja la ley de Lamber-Beer correlaciona la concentración con la absorbancia; en general se grafican de tal modo que se obtenga un gráfico que representa el %T (% de transmitancia) V.S la longitud de onda, un incremento en el doble de la concentración no tiene como consecuencia un incremento en el doble sobre del %T.

Debe hacerse la transformación en la lectura obtenida mediante la relación que guardan A y T.

$$A = \log 1/T \qquad T = 1/I_0$$

y de esta manera relacionar directamente las absorbancias calculadas con las concentraciones.

De manera general, para hacer determinaciones cuantitativas en infrarrojo, lo primero que debe hacerse es seleccionar la banda que permita tener las mejores medidas, en el mejor de los casos ésta debe ser una banda única, libre de interferencias y preferentemente que sea una transición fundamental.

Una vez seleccionada la banda se procede a calibrarla haciendo la medida de la banda a una concentración conocida y de esta manera se pueden correlacionar la concentración de la muestra de referencia, con la concentración de la muestra a analizar de la siguiente manera:

$$A \text{ conocida} = ab \text{ conocido } C \text{ conocida}$$

$$A \text{ muestra} = ab \text{ conocido } C$$

$$C = C \text{ conocida } A \text{ muestra} / A \text{ conocida}$$

Para que lo anterior sea verdadero, se debe utilizar una celda con el mismo espesor en ambos casos; "a" se cancela debido a que es la misma banda en ambos casos. Quedando solamente la concentración de la sustancia problema como una relación de las absorbancias y la concentración conocida. Es conveniente enfatizar que lo que se mide directamente es %T, y es necesario transformarlo a A.

Otra restricción a éste método es que la relación entre A y C debe ser lineal.

Se pueden presentar desviaciones aparentes a la ley de Beer-debido principalmente a interacciones químicas y a variaciones en las condiciones del aparato, en tales condiciones es necesario checar el rango de validez del método y trabajar solamente en la zona en donde se cumpla la ley.

Las principales desviaciones observadas son el cambio en la forma de la banda, modificación de la frecuencia de absorción y modificación en la intensidad.

Dentro de las desviaciones por interacciones químicas o físicas las más comunes están las siguientes: cambios por puentes de hidrógeno, por asociaciones intermoleculares, interacción con el disolvente o reacciones químicas, estas últimas se pueden disminuir apreciablemente utilizando disolventes no polares y diluciones diluidas.

Las desviaciones más frecuentes son debidas al equipo, son ocasionadas principalmente por cambios en las rendijas, lo que se traduce en el desplazamiento de la banda. Otras desviaciones presentadas en el aparato son ganancias en la velocidad de barrido y por luz perdida.

Las desviaciones pueden ser eliminadas por ajuste adecuado del aparato antes de iniciar la determinación, seleccionando la velocidad de barrido óptima, la cual es donde ya no existan variaciones en frecuencia al modificarla.

Es recomendable no usar concentraciones elevadas, para evitar los posibles errores. Se acostumbra escoger las concentraciones de manera que la intensidad de la banda sea intermedia entre 0.3 y 0.6 de absorbancia (esto equivale aproximadamente a trabajar en un porcentaje de transmitancia de 25 a 50%).

Dos de los métodos más usados para la determinación de la concentración via infrarrojo son: i) uno el más simple se basa en el uso de los mismos parámetros para la determinación estandar como de la muestra, de tal manera que se use el mismo aparato, en las mismas condiciones, con la misma celda y midiendo la misma banda; de esta manera se evitarán errores al haber cambio en alguno de ellos. De esta manera no es necesario conocer el espesor (ó deformaciones) de la celda. Sin embargo este espesor puede ser conocido si se somete a irradiación la celda vacía y se miden las crestas y los valles que se observa como patrón de interferencia y usando la siguiente fórmula:

$$b = (N/2) (1/v_1 - v_2)$$

De esta manera se puede conocer el espesor de la celda en centímetros.

N es el número de crestas o valles que existen entre las frecuencias  $v_1$  y  $v_2$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

ii) El otro método se basa en la selección de una línea base de tal manera que no sufra modificaciones con la concentración y debe ser la misma tanto para el estandar como para la muestra.

**IV**

**REVISION BIBLIOGRAFICA**



Algunos de los estudios realizados en el área de modificadores de microestructura en la síntesis de polibutadienos producidos vía un mecanismo de polimerización aniónico se elaboró un breve resumen, estos abarcan desde el efecto de la temperatura en la microestructura del polibutadieno sintetizado, así como la adición de algunas sustancias que actúan como modificadores.

1) Kruntz<sup>26</sup> (1960), reporta que la estereoquímica del polibutadieno es independiente de la concentración del monómero al inicio de la reacción y también es independiente de la conversión. Observó que cuando la polimerización se lleva a cabo en presencia de pequeñas cantidades de éter se obtiene en mayor proporción la adición 1,2. Los éteres utilizados fueron THF, etiléter y metil THF.

2) Kruntz<sup>27</sup> (1961), en sus estudios realizados en la síntesis de copolímeros estireno-butadieno, investigó el efecto del THF en la microestructura del copolímero observando que cuando es utilizado un disolvente de tipo polar como el THF; es obtenido un copolímero con un mayor contenido de vinilos en la sección de polibutadieno en comparación con el copolímero obtenido cuando el disolvente utilizado es un hidrocarburo alifático. El fenómeno es atribuido a una diferencia en la polaridad del medio de reacción, debido probablemente a la formación de un complejo entre el polímero-vivo o el n-butillitio y el THF.

3) Hsieh<sup>28</sup> (1965), estudia el efecto de la temperatura sobre la microestructura del homopolímero sintetizado. Observó que dicha microestructura es sensitiva al tipo de disolvente y la temperatura de polimerización e independiente de la concentración del monómero, conversión y estructura del iniciador. Se da una posible explicación al motivo por el cual a mayor temperatura se ve favorecida la adición 1,2 atribuida a la formación de un complejo de reacción. Se encontró que la microestructura de los polibutadienos sintetizados utilizando un disolvente no-polar y como iniciador al n-butillitio, varía de manera directamente proporcional con la temperatura; es decir que conforme aumenta la temperatura aumenta el contenido de vinilos en el producto terminado.

4) Cooper<sup>29</sup> (1970), muestra el efecto del THF en pequeñas adiciones en el rango de 300 a 1850 ppm en la síntesis de un copolímero estireno-butadieno en bloque mostrando el efecto que tiene sobre la microestructura del copolímero. Cuando la concentración de THF es de 700 ppm se obtiene un copolímero con un contenido de vinilos del 18%. Se observó que el incremento en el contenido de vinilos tiene como consecuencia un incremento en la temperatura de transición vítrea. A través de pruebas de tipo mecánico, se muestra que los polibutadienos con medio contenido de vinilos son efectivos para reemplazar parcial o totalmente a los copolímeros estireno-butadieno en una variedad de

aplicaciones.

5) Hay<sup>30</sup> (1972), muestra el efecto de la TMEDA sobre la microestructura del polibutadieno sintetizado utilizando como iniciador un alquillitio, trabajando a diferentes concentraciones de TMEDA, observando que el efecto en la cinética de polimerización se ve incrementada al agregar TMEDA obteniéndose un máximo cuando la relación TMEDA/NBL es igual a 2. Se observó que las especies involucradas en las etapas de propagación e iniciación de la polimerización de butadieno con NBL. La TMEDA solvata al monómero de NBL por medio de su par de electrones, aumentando el carácter iónico de la especie en propagación teniendo como consecuencia un aumento en la reactividad de esta especie.

6) McCabe<sup>31</sup> (1972), efectuó un estudio cinético de la polimerización y con como iniciador un alquillitio en pequeñas cantidades de TMEDA. Se plantea el mecanismo de polimerización en presencia de pequeñas cantidades de TMEDA. Se realizan estudios de microestructura del efecto de la TMEDA. La polimerización del butadieno ocurre por un mecanismo vivo de adición aniónica, iniciada por un complejo de amina. La naturaleza de las especies activas en la polimerización fueron confirmadas por un estudio del peso molecular de los complejos presentes en varias relaciones molares y se muestra su dependencia con la concentración.

7) Halsaj<sup>32</sup> (1972), muestra que la adición de modificadores polares a la homopolimerización de butadieno utilizando iniciadores alquillitio causa cambios en la microestructura del polímero producido. Estos cambios son mostrados no sólo a partir de la dependencia de la concentración del modificador sino también de la temperatura de polimerización. Los efectos combinados de la concentración del modificador y temperatura de reacción se estudian y un método rápido es presentado con el fin de modificar las condiciones de polimerización y obtener un polibutadieno con la microestructura deseada dentro del rango de 10 a 80%, en contenido de vinilos. También se estudió el efecto de los modificadores para el caso de la reacción de copolimerización de estireno-butadieno.

8) Wilt<sup>33</sup> (1973), estudió la polimerización del butadieno en presencia de pequeñas cantidades de TMEDA a nivel planta piloto. Observó que la TMEDA es un promotor excelente de la insaturación vinilica y exist evidencia de que el complejo Polímero vivo-TMEDA puede ser formado a bajas temperaturas.

9) Wilt<sup>34</sup> (1975), estudió la polimerización del butadieno a nivel planta piloto con el fin de obtener un producto con medio contenido de vinilos, utilizando como modificador de microestructura al THF a diferentes concentraciones. Observó que el máximo en el

contenido de vinilos obtenido con una temperatura de iniciación de 80°C era de 46%, con una concentración de THF de 1800 ppm.

10) Quack<sup>35</sup> (1978), estudió la estructura del polibutadieno polimerizado por el contraión litio con TMEDA y se examinó por RMN, observándose un nuevo tipo de estructura cíclica para el polibutadieno.

11) Zgonnik<sup>36</sup> (1979), realizó estudios del efecto de la TMEDA en la cinética de polimerización del estireno vía aniónica. Dándose el mecanismo de polimerización del estireno en presencia de TMEDA. Observándose que el efecto de la TMEDA en la cinética de polimerización del estireno incrementaba la velocidad de polimerización.

12) Luxton<sup>37</sup> (1981), estudió la polimerización del butadieno a bajas concentraciones del monómero y en presencia de pequeñas cantidades de THF y TMEDA, utilizando como iniciador al NBL. Así mismo observando su efecto sobre el mecanismo de polimerización.

13) Halasa<sup>38</sup> (1981), estudió la polimerización del butadieno vía aniónica con un contenido de cerca de del 100% de adición 1,2 en presencia de pequeñas cantidades de bis piperidona etano.

14) Milner<sup>39</sup> (1982), utilizando la técnica de RMN observó el complejo formado entre el NBL y la TMEDA para dar origen a una polimerización en la cual la adición 1,2 se realiza en mayor proporción.

15) Guzmán<sup>40</sup> (1986), hizo estudios acerca del efecto del THF en la copolimerización estireno-butadieno, trabajando a altas concentraciones de THF y moderadas temperaturas. La síntesis fueron hechas en un reactor de laboratorio operando de forma cuasiadiabática.

16) Bywater<sup>41</sup> (1987), muestra de manera general el efecto de la adición de sustancias polares en la polimerización de dienos en los cuales se utiliza como iniciador una sustancia organometálica.

17) Silas<sup>25</sup> (1959), da una técnica experimental para la cuantificación de los isómeros trans, cis y vinilos utilizando la espectroscopía infrarroja.

18) Binder<sup>24</sup> (1963), realizó estudios de espectroscopía infrarroja para el polibutadieno y para el poliisopreno, mostrando las regiones de absorción de cada grupo funcional y su banda correspondiente.

v

**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## V PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## A) Síntesis

### A.1) Materias Primas

La purificación de los reactivos empleados en la polimerización del butadieno es de suma importancia, ya que la pureza del monómero, disolvente y del material inerte constituye un factor esencial en la obtención de un polímero de alto grado de estereorregularidad.

Desde su síntesis, el monómero arrastra las siguientes impurezas agua, oxígeno, carbonilos, dímero y TBC las cuales afectan el proceso de polimerización.

El disolvente utilizado en la polimerización del butadieno fue ciclohexano, que contenía como impurezas, oxígeno y agua.

Se empleó como iniciador n-butillitio de concentración 16.8% en peso (diluido en ciclohexano). El n-butillitio tuvo una pureza adecuada para su empleo en la reacción de polimerización.

Se utilizó nitrógeno para proveer una atmósfera inerte para la polimerización la pureza del nitrógeno fue de 99.997% en volumen, con agua y oxígeno como principales impurezas.

El butadieno fue tratado para eliminar la humedad, carbonilos y TBC (terbutil catecol), haciéndolo pasar a través primero de una columna empacada con tamiz molecular de 4 Å y enseguida a otra columna empacada con alúmina-gel. Los tamices moleculares separan la humedad, compuestos carbonílicos e hidrocarburos acetilénicos. Absorben las moléculas de diámetro crítico menor que el diámetro del poro del tamiz molecular, lo que permite la separación fina de algunas mezclas de gases y líquidos. Tiene gran afinidad y selectividad por los compuestos polares<sup>42</sup>; la columna empacada de alúmina separa el TBC y la humedad que no hubiese sido posible retener en la columna empacada con tamiz molecular.

El TBC se usa para proteger al butadieno evitando la formación de peróxidos durante el almacenamiento, siendo en consecuencia su función estabilizar al butadieno; al reaccionar con los radicales peróxidos generados por la reacción del monómero con el oxígeno. El TBC no reduce la formación del dímero del butadieno pero es usado para reaccionar con el oxígeno y prevenir la formación de peróxidos de butadieno que son extremadamente peligrosos. La cantidad que se usa normalmente de TBC es de

aproximadamente 100 ppm<sup>43</sup>.

La eliminación de humedad y oxígeno del ciclohexano se obtuvo al destilar éste através de una columna de destilación empacada con vidrio en forma de cilindros.

## A.2) Reactor

La descripción del reactor en donde se llevaron acabo las reacciones de polimerización se da a continuación se presenta una breve descripción:

El reactor es una unidad CHEMCO, que consiste en un recipiente de vidrio con capacidad de un litro, capaz de soportar una presión de 200 psi y una temperatura de 350°C, el reactor está equipado con los siguientes elementos:

a) sistema para agitación; consiste de un motor con una potencia de 1/3 HP y de velocidad de 1425 a 1725 rpm, el cual mueve por medio de una banda, a una flecha que consiste a dos impulsores;

b) sistema de intercambio de calor; que consiste de dos serpentes de acero inoxidable (1/4"), por los cuales circula aceite caliente. La temperatura del baño se controla mediante un termostato LAUDA K20, que maneja un rango de temperatura de 0° a 250°C;

c) indicador de temperatura del sistema; consiste en un termopar localizado en un termopozo el cual, se encuentra sumergido en el sistema;

d) indicador de presión del reactor; consiste de un manómetro METRON de línea;

e) líneas de alimentación y descarga del reactor, la tapa del reactor tiene ocho orificios roscados y un septum, por medio de los cuales se han conectado líneas que permiten la alimentación de los reactivos, descarga de la solución polimérica y relevo de presión. La diagrama del reactor se muestra en la figura 4.

La adición de butadieno y ciclohexano se realizó por presurización; la cantidad adicionada se midió volumétricamente, mediante recipientes graduados conectados en la línea; la adición al reactor se hizo por medio de válvulas check, que se operan manualmente. La adición de NBL, THF y TMEDA debido a los pequeños volúmenes se hizo por medio de jeringas graduadas.

### A.3) Preparación de la muestra (polímero) para análisis

La separación de los polímeros<sup>44-46</sup> de la solución plantea una serie de problemas debido a las características fisicoquímicas de los productos, depende en gran medida de los procedimientos de polimerización y de las condiciones de trabajo en esta fase.

Los métodos más comunes para la separación de los polímeros de la solución implica, i) la precipitación del polímero con un no disolvente, en ausencia de agua; o ii) la eliminación del disolvente en presencia de agua. La separación sin agua incluye la precipitación con agentes adecuados tales como alcoholes y cetonas; cabe mencionar que estos agentes son sustancias que favorecen la degradación del polímero. Los polímeros precipitados por medio de metanol se presentan bajo la forma de masas fuertemente hichadas, viscosas y pegajosas que ocluyen grandes cantidades de disolvente, por lo cual es necesario que, una vez decantados los polímeros, sean sometidos a un proceso de secado, el cual consiste de dos partes; una en la cual el polímero es secado a temperatura ambiente durante 15 días, y el otro secado en una estufa a 54°C durante el mismo tiempo. Es necesario secar cuidadosamente el polímero pues existe la posibilidad de interferencia por parte del disolvente durante la etapa en la cual se obtienen los espectros.

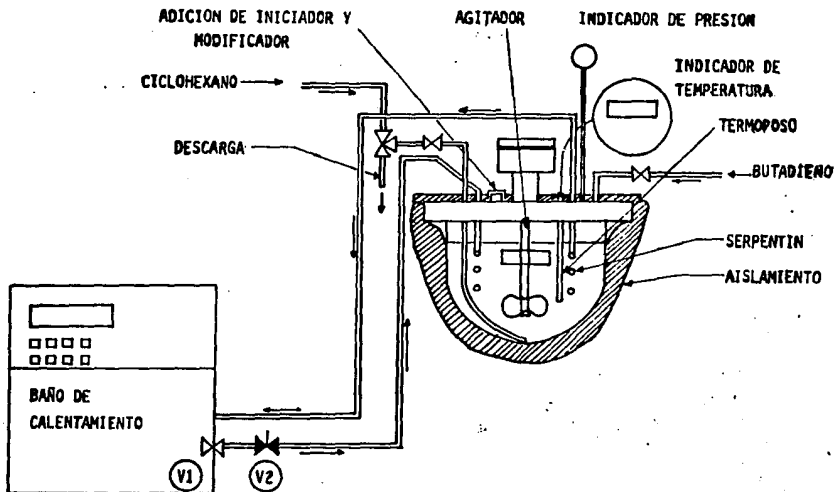
### B) Diseño experimental

a) La concentración de THF se varió desde 0 hasta 16,232 ppm y la de TMEDA desde 0 hasta 142 ppm manteniendo constante la concentración de THF en 8190 ppm. La temperatura de arranque se mantuvo constante en 70 C para todas las corridas.

CORRIDA	Concentración TMEDA (ppm)	Concentración THF (ppm)
1	0	0
2	0	3294
3	0	6564
4	0	9810
5	0	13033
6	0	13033
7	0	16232
8	142	8190
9	71	8190
10	142	0



FIGURA 4. DIAGRAMA DE LA INSTALACION REACTOR POR LOTES - BAÑO DE CALENTAMIENTO



- b) La relación en volumen solvente/monómero se conservó en 5.42 partes en volumen.
- c) La cantidad activa de iniciador se mantuvo en 62.5 mg (después de neutralizar venenos).
- d) Se utilizó una solución de isopropanol como desactivante del polímero vivo.

## B) CARACTERIZACION

En la polimerización del butadieno se pueden obtener un polímero con tres estructuras configuracionales las cuales son: la cis 1,4, la trans 1,4 y la adición 1,2 (vinilos). Las últimas dos estructuras muestran absorción en el infrarrojo en 10.4 y 11 u, respectivamente; la dificultad en la determinación de la estructura cis ha sido realizada utilizando técnicas diferentes las cuales se mencionan a continuación. Richard determinó la estructura por diferencia al encontrar el porcentaje de trans y de vinilos. Binder usa la absorción como medida de cis, en la banda de 14.7 u y Hampton en la de 13.8 u. Silas publicó un procedimiento en el cual se utiliza una técnica integral que va desde la banda de 12 u hasta la de 15.75 u y es usado para determinar altos niveles de la estructura cis.

La caracterización de los polímeros se hizo determinando la microestructura del homopolímero por medio de espectroscopia infrarroja utilizando el espectroscopio NICOLET modelo 20SXB, de acuerdo a la técnica utilizada por Richard y es presentada a continuación:

En un matraz aforado de 10 ml se pesaron aproximadamente 0.2 g de polibutadieno; se disueltiéndose con un poco de bisulfuro de carbono con agitación constante. La solución fué aforada a 10 ml en bisulfuro de carbono.

La celda se preparó con las ventanas de KBr y un separador de 0.5 mm de espesor. Una vez que se armó la celda, no se desarmó hasta obtener los espectros de todas las muestras así como del estándar inicial.

Se succionó la solución estándar con una jeringa y se inyectó a la celda, permitiendo que saliera una parte de la solución por el otro orificio, a modo de lavado para asegurar que no haya burbuja en la celda. Se obtiene el espectro de la muestra entre 1100 y 800  $\text{cm}^{-1}$ . Se extrajo la muestra por succión y la celda se lava, sin desarmarse, con bisulfuro de carbono, posteriormente se secó con una corriente de aire. Se utilizó como blanco a la celda con

bisulfuro de carbono. Procediéndose de nuevo al llenado con las muestras a determinar, de la misma manera que el estandar.

Ya obtenidos todos los espectros, se trazaron las líneas base para cada banda como se indica en la figura (4). Para la banda de configuración trans localizada en  $966.435 \text{ cm}^{-1}$ , la línea base se trazó entre los puntos  $1060$  y  $930 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente; y para la banda de vinilos localizada en  $910.06 \text{ cm}^{-1}$ , la línea base entre  $925$  y  $895 \text{ cm}^{-1}$ . Se trazó una línea vertical desde el mínimo de transmitancia hasta el punto de intersección de la línea base, obteniéndose la absorbancia del pico como:

$$A = \log I_0/I_1$$

Una vez fueron obtenidas las absorbancias de cada banda del estandar se obtubieron los factores de absortividad trans y vinilo mediante la siguiente ecuación:

$$F = \% X * M / A(x)$$

donde:

F: factor de absortividad;  
%X: porciento en trans o vinilo;  
M: peso de la muestra.

Y se calcularon los porcentajes de trans, cis y vinilos por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\% X = A(x) * F(X) / M$$

$$\% C = 100 - \% T - \% V$$

donde:

% X: porcentaje de trans (%T) ó vinilo (%V);  
% C: porcentaje de cis.

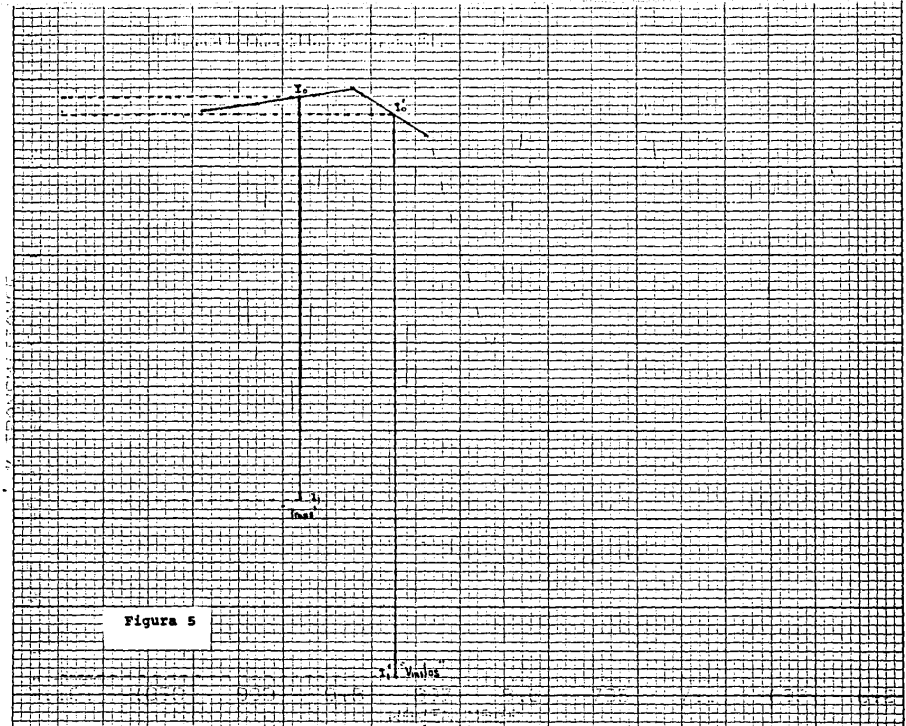


Figura 5

10

**VI**  
**RESULTADOS**

A continuación se muestran los resultados de la polimerización del butadieno sintetizado bajo las condiciones mencionadas en el capítulo anterior y resumidas en la tabla 1.

En la tabla 1, se muestran los datos de operación de las corridas llevadas a cabo.

En la tabla 2, se muestran los resultados obtenidos al aplicar la técnica de caracterización a todas las corridas.

Las figuras 6 a la 15, muestran los perfiles de temperatura y presión en función del tiempo de reacción de cada una de las polimerizaciones.

La figura 16, muestra el efecto del THF en ciclohexano, expresado en ppm, sobre el contenido de vinilos de los polímeros de las corridas de la 1 a la 7.

La figura 17, muestra el efecto de la relación molar expresada como, THF/NBL sobre el contenido de vinilos de los polímeros de las corridas 1 a la 7.

La figura 18, muestra el efecto de la concentración del THF en ciclohexano, expresado en ppm, en el contenido del isómero cis y trans de los polibutadienos de las corridas de la 1 a la 7.

La figura 19, muestra el efecto simple y combinado de la concentración de TMEDA en ciclohexano (a una concentración de THF de 8190 ppm) expresada en ppm, sobre el contenido de vinilos de los polímeros de las corridas de la 8 a la 10.

La figura 15, muestra el efecto simple y combinado de la relación molar TMEDA/NBL (manteniendo constante la adición de 62 mmoles de THF) en el contenido de vinilos obtenidos en las corridas de la 8 a la 10.

La figura 16, muestra el efecto simple y combinado de la concentración de TMEDA en ciclohexano (manteniendo constante la concentración de THF en 8190 ppm), expresada en ppm, sobre el contenido de los isómeros trans y cis de los polímeros de las corridas de la 8 a la 10.

**Tabla 1. Condiciones de operación**

Corrida No.	Pi (psi)	Pp	Tp (C)	THF (ppm)	TMEDA	NBL Ven. Act. (ml)		Parador (ml)
1	28	31	99	0	-	0.25	0.5	1.7
2	28	33	104	3294	-	0.25	0.5	2.7
3	27	32	104	6564	-	0.25	0.5	2.5
4	28	36	103	9810	-	0.25	0.5	2.5
5	27	33	104	13033	-	0.3	0.6	3.3
6	29	35	105	13033	-	0.4	0.5	3.1
7	27	36	103	16232	-	0.45	0.5	3.0
8	30	34	102	8190	142	0.3	0.5	3.0
9	27	33	104	8190	71	0.35	0.5	2.8
10	31	35	97	0	142	0.25	0.5	2.9

**Tabla 2. Resultados de Análisis de Polibutadienos vía IR.**

<b>Corrida No.</b>	<b>% Vinilos</b>	<b>% Trans</b>	<b>%Cis</b>
1	8.42	53.85	37.73
2	31.36	47.64	22.0
3	35.16	24.07	24.07
4	43.32	36.73	19.95
5	46.21	39.83	13.96
6	46.14	39.68	14.18
7	48.31	37.14	14.44
8	45.85	37.02	17.13
9	42.11	39.89	18.0
10	40.59	47.83	11.58



# CORRIDA 1

DATOS DE PRESION Y TEMPERATURA

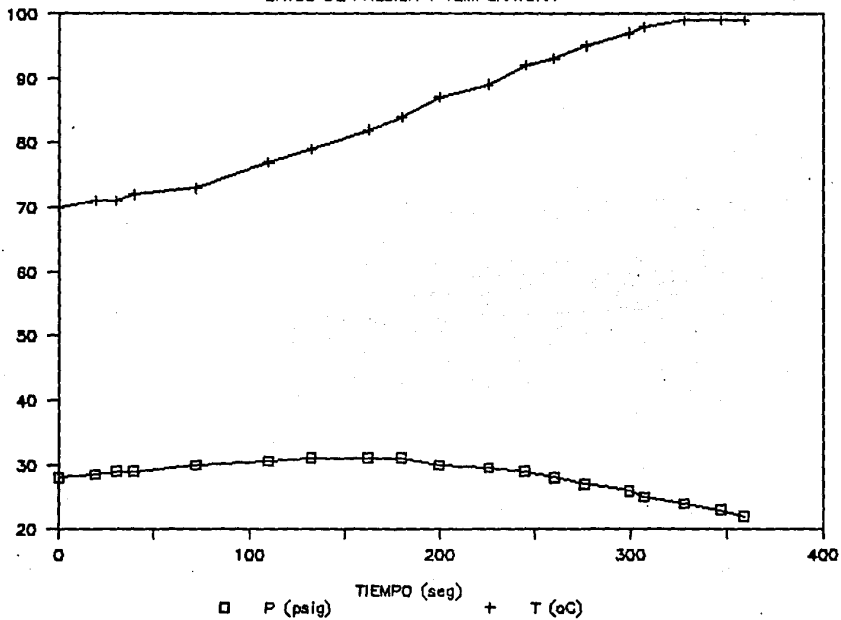
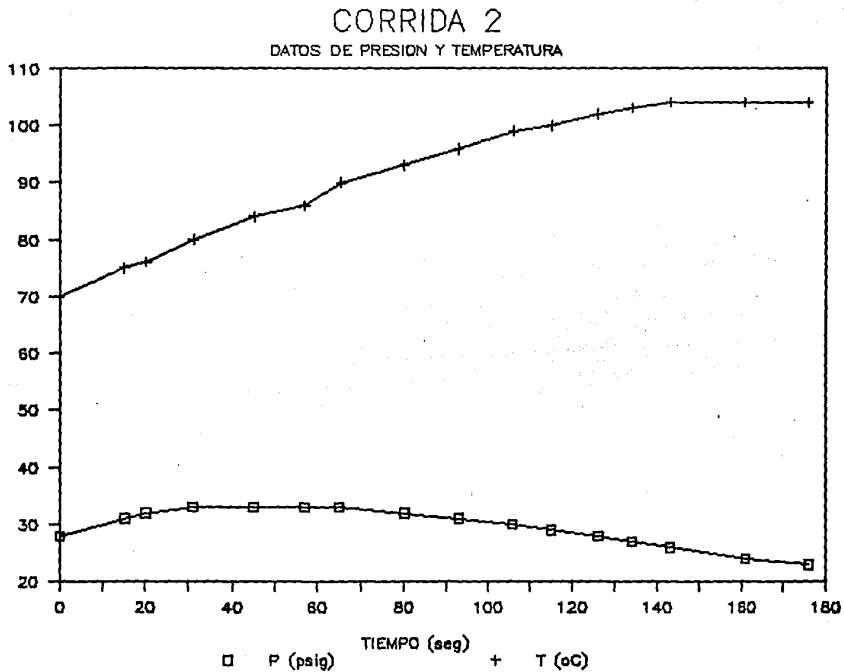


Figura 7



# CORRIDA 3

DATOS DE PRESION Y TEMPERATURA

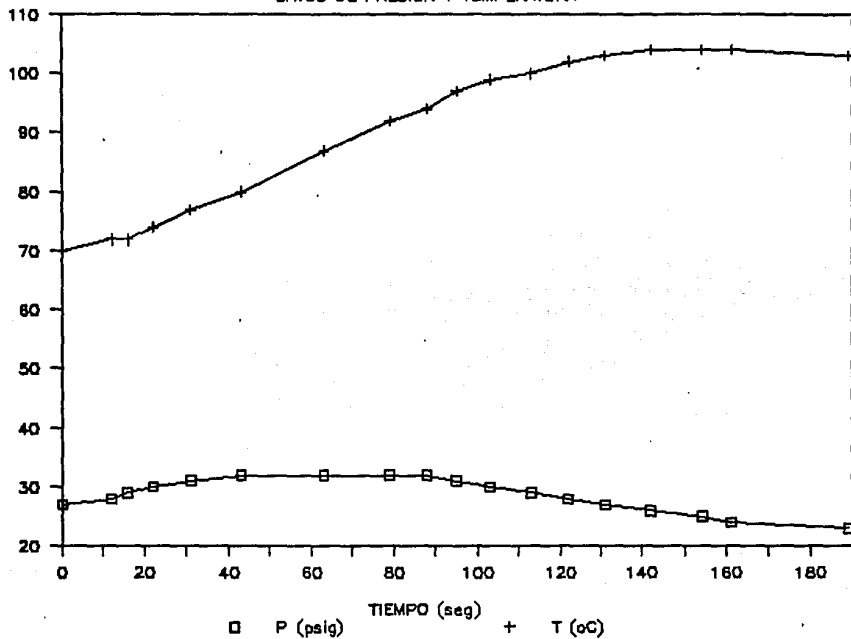


Figura 9

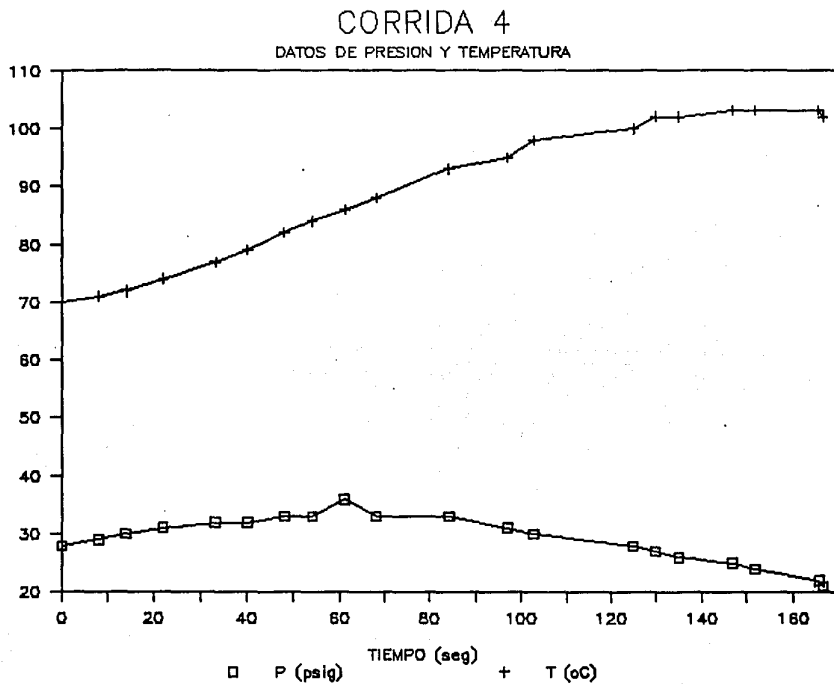


Figura 10

# CORRIDA 5

DATOS DE PRESION Y TEMPERATURA

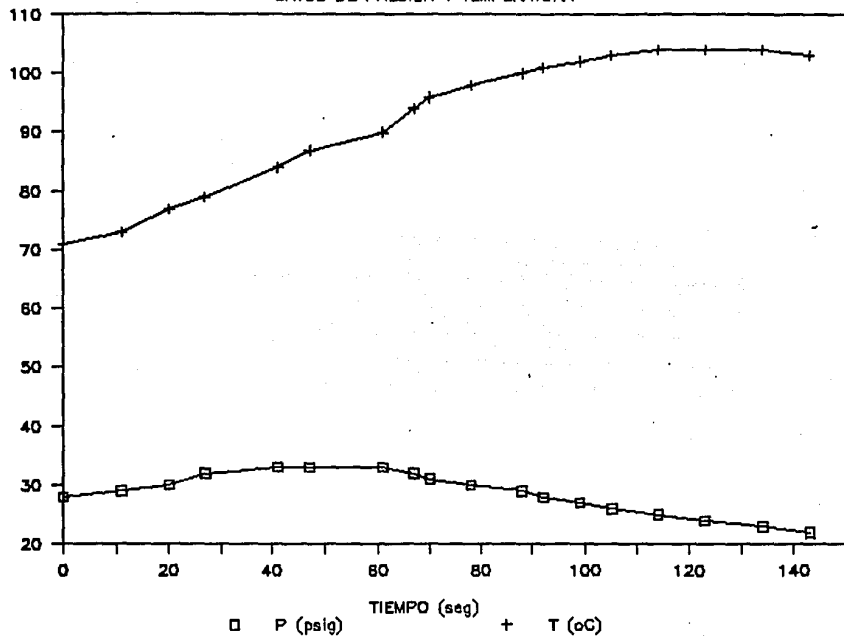


Figura 11

# CORRIDA 6

DATOS DE PRESION Y TEMPERATURA

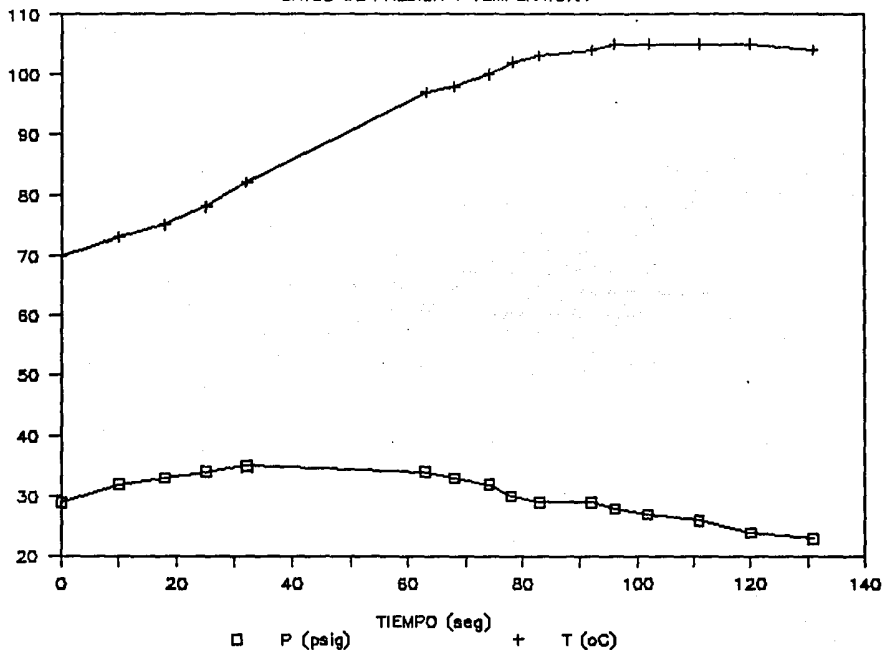


Figura 12

# CORRIDA 7

DATOS DE PRESION Y TEMPERATURA

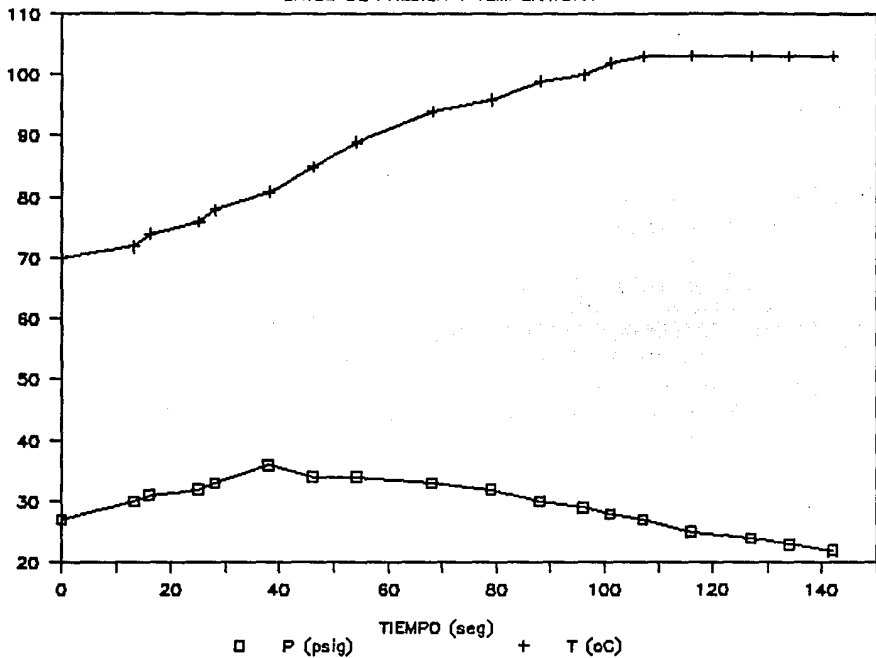


Figura 13

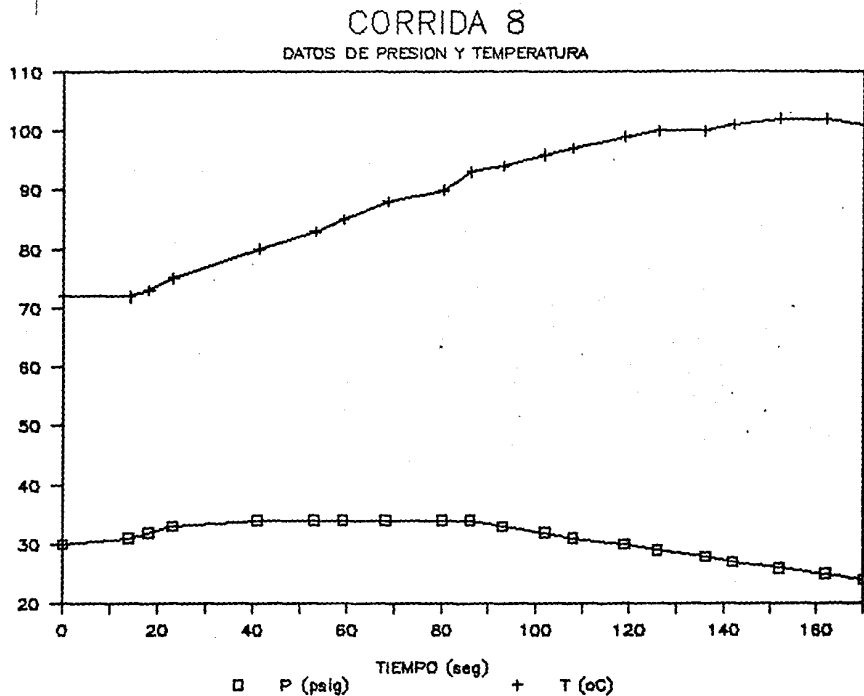




Figura 14

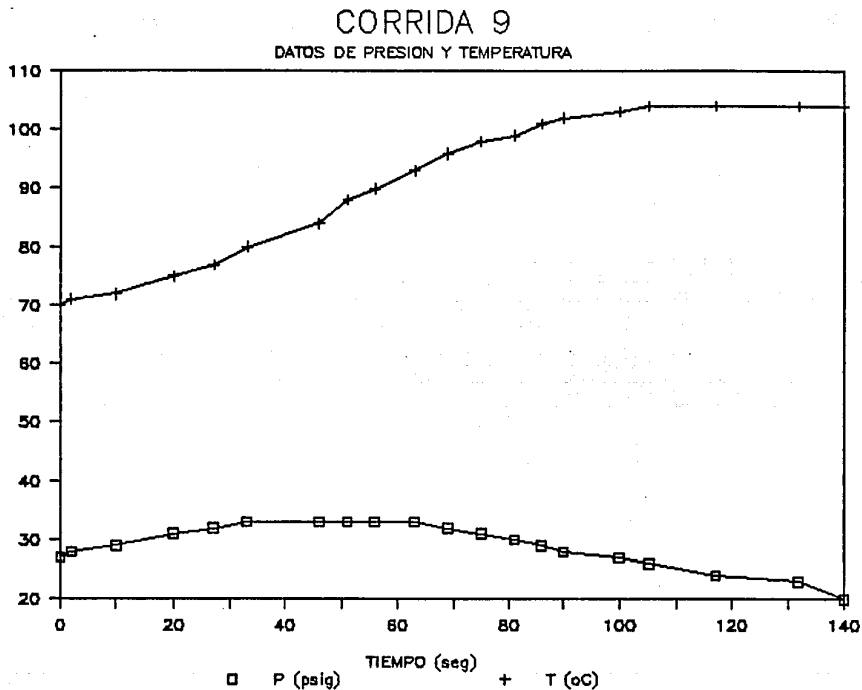


Figura 15

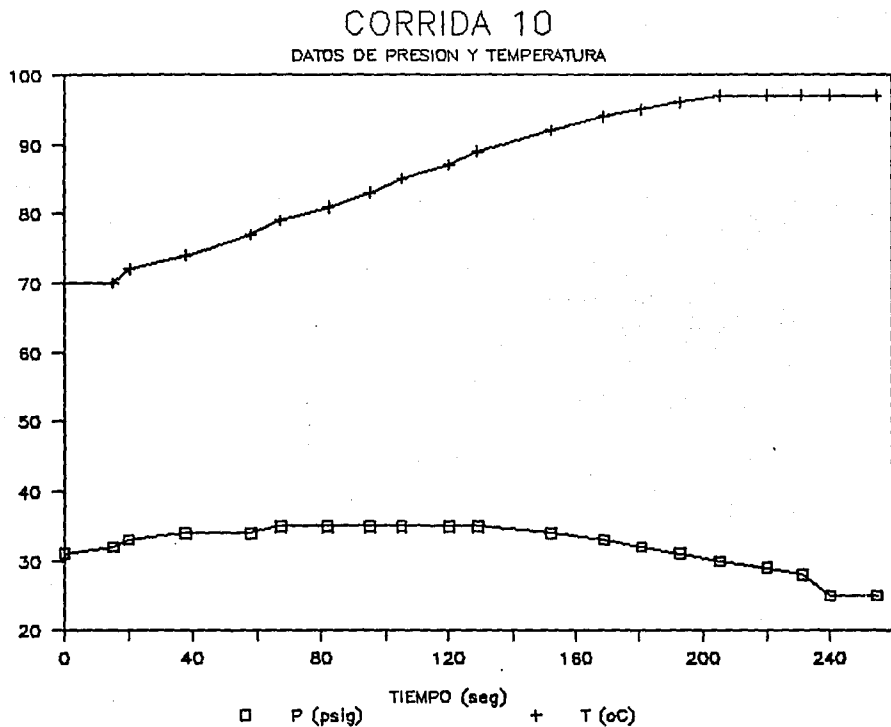


Figura 16

# EFFECTO DEL THF EN LA MICROESTRUCTURA

DEL POLIBUTADIENO PRODUCIDO A  $T_i=70$  °C

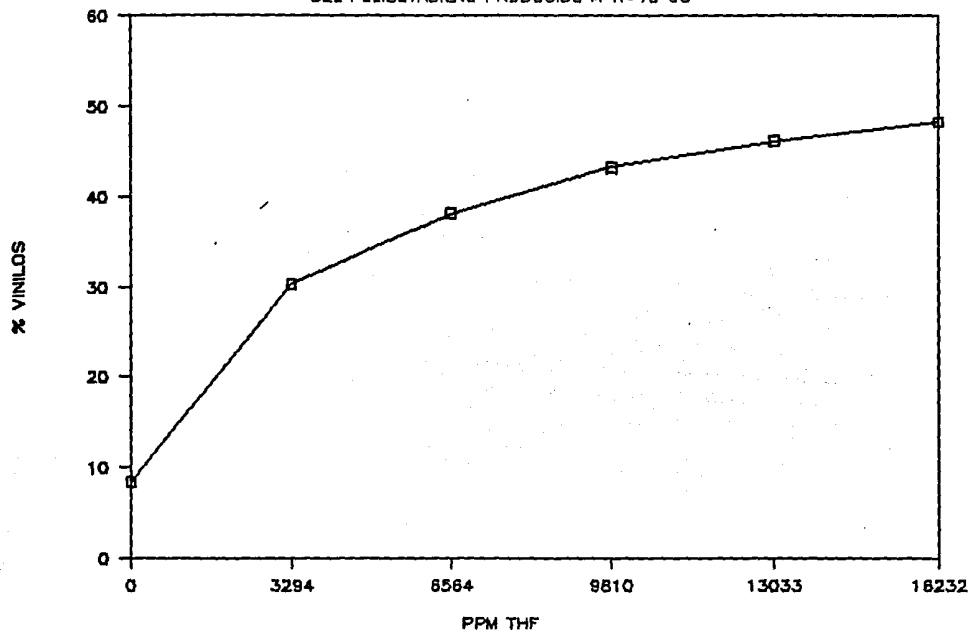


Figura 17

# EFECTO DEL THF EN LA MICROESTRUCTURA

DEL POLIBUTADIENO PRODUCIDO A  $T_i=70$  °C

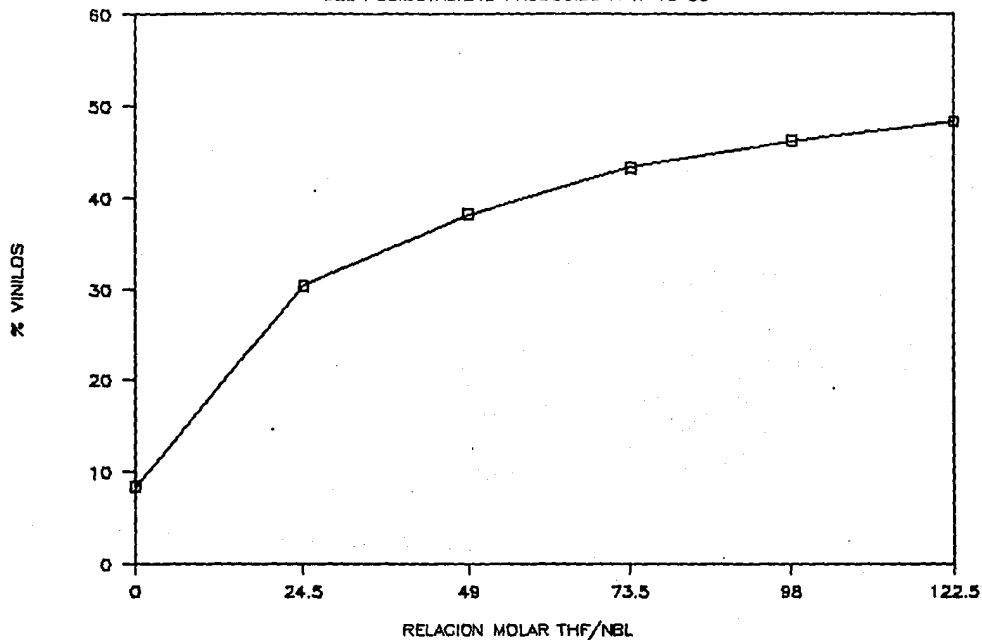


Figura 19

# GRAFICA DE % CIS Y % TRANS

EN FUNCION DE PPM DE THF

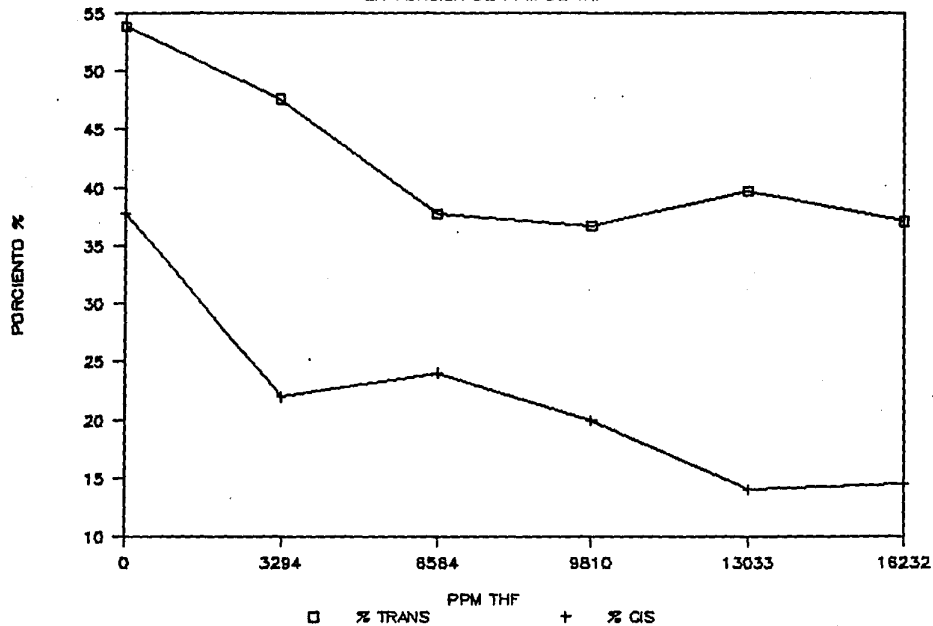


Figura 19

## EFECTO DEL TMED EN LA MICROESTRUCTURA

DEL POLIBUTADIENO PRODUCIDO A  $T_i=70\text{ }^{\circ}\text{C}$

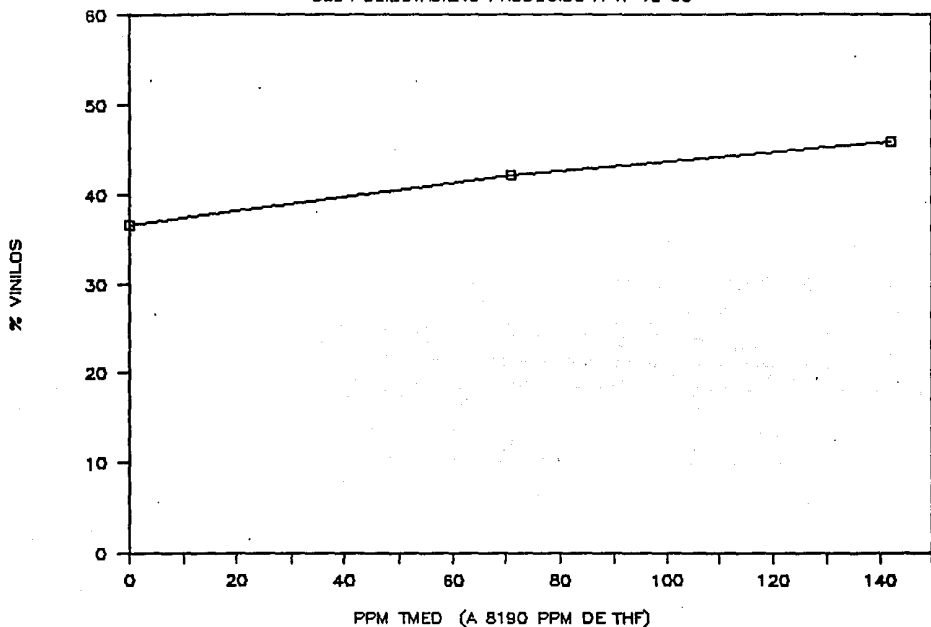


Figura 20

# EFFECTO DEL TMED EN LA MICROESTRUCTURA

DEL POLIBUTADIENO PRODUCIDO A  $T_i=70$  °C

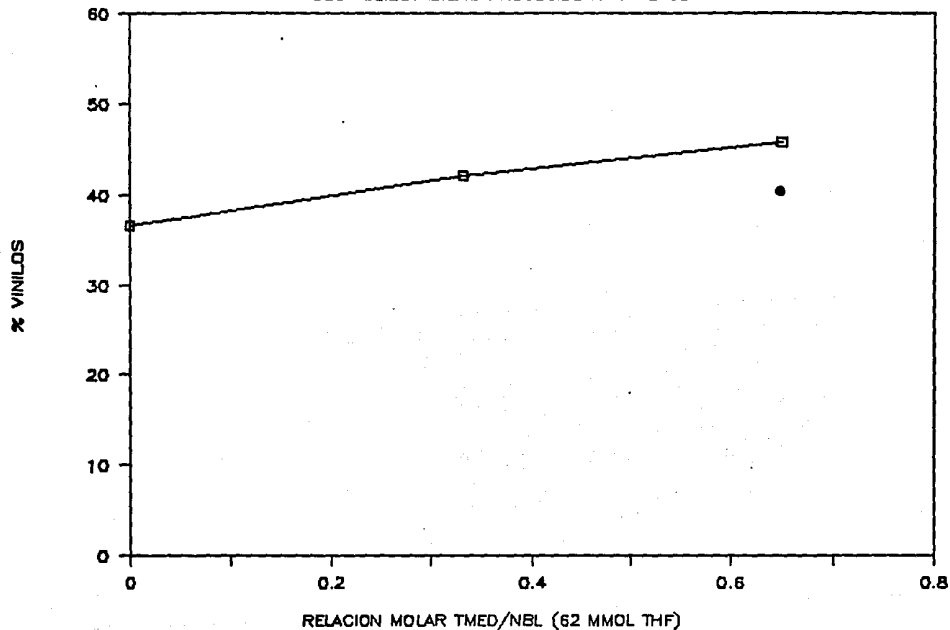
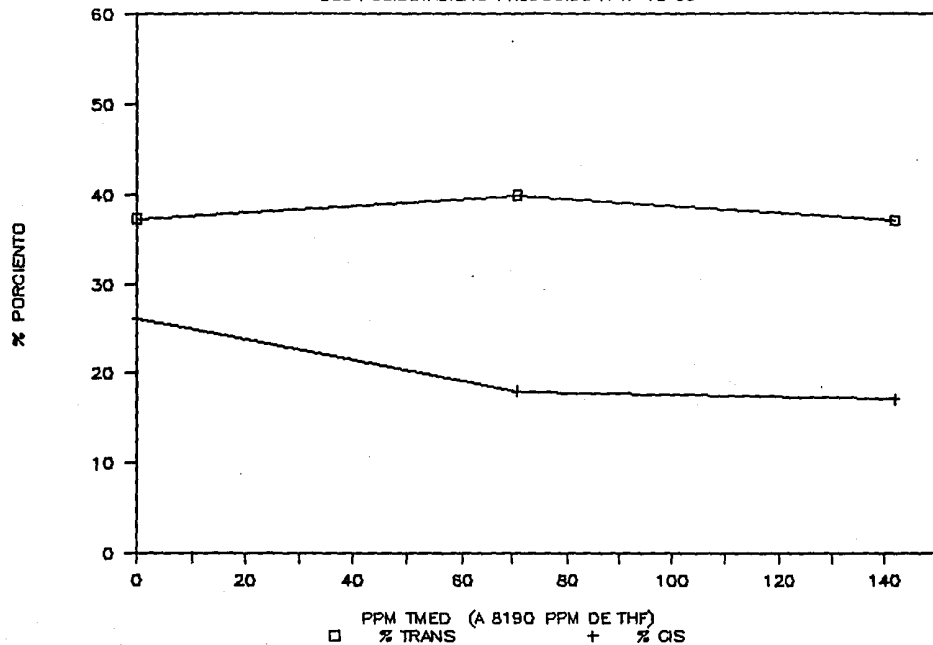


Figura 21

# EFFECTO DEL TMED EN LA MICROESTRUCTURA

DEL POLIBUTADIENO PRODUCIDO A  $T_i=70$  °C

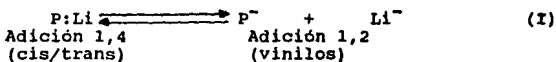




**VI**

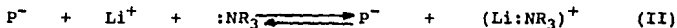
**DISCUSION Y CONCLUSIONES**

En la polimerización del butadieno iniciada por organolitios, la cantidad relativa de adición 1,2 y 1,4 depende de la polarización del enlace C-Li.



Un incremento en el carácter iónico del sistema tiene como consecuencia un aumento en la insaturación vinílica del polibutadieno. En solventes puros no polares ocurre un pequeño incremento en el contenido de vinilos al utilizar como solvente al hexano, ciclohexano y benceno (en el orden señalado) y así mismo se observa cuando la temperatura se incrementa. Ambos efectos tienen un pequeño pero perceptible resultado en el carácter iónico neto del enlace C-Li, equivalente al pensado al de un equilibrio como el mostrado en (I); el cual se encuentra ligeramente desplazado a la derecha por cada efecto.

En general la polaridad del enlace se ve fuertemente incrementada por cualquier especie que capte a la especie  $\text{Li}^+$ . En caso de que dicha sustancia no cause la destrucción del carbanión, la polimerización del butadieno tendrá una mayor cantidad de adición 1,2 y por consecuencia más insaturación vinílica en el polibutadieno. Compuestos neutrales donadores de electrones (bases de Lewis), tales como ésteres (R-O-R) y aminas terciarias ( $:\text{NR}_3$ ) hacen entrar por coordinación a sus pares libres de electrones que reaccionan con la especie deficiente en electrones  $\text{Li}^+$  (ácido de Lewis).



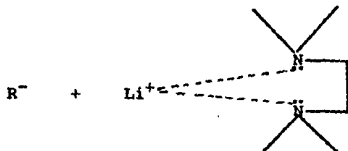
El incremento en la adición 1,2 es debido al aumento en la polaridad del enlace, puede ser visto también como un equilibrio que se encuentra determinado por el cambio de la temperatura, la basicidad del éter o amina y su concentración del modificador.

A temperaturas altas la coordinación del enlace C-Li con la base disminuye, resultado una disminución en el contenido de vinilos en el polibutadieno sintetizado.

Un alto contenido de calor favorece el lado izquierdo de la ecuación (II) disminuyendo la adición 1,2. Sin embargo, en ausencia de la amina o el éter, el lado derecho de la ecuación (I) se ve favorecido ligeramente, al aumentar la temperatura; como consecuencia se observará un ligero incremento en el contenido de la adición 1,2 en el polibutadieno.

Se a encontrado que ha altas temperaturas la insaturación en vinilos es únicamente dependiente de la temperatura he independiente de la presencia de la amina o cualquier otro modificador.

El efecto de la basicidad del modificador afecta a la insaturación vinilica. La TMEDA es cuatro veces más efectiva que el THF. Esta alta capacidad de la TMEDA resulta de la doble coordinación que permite una gran estabilidad al complejo formado:



La concentración de PLi y la base de Lewis obviamente es importante en el caracter neto iónico del PLi resultante de los dos equilibrios (I) y (II). Con cualquier éter o amina es más favorable el lado derecho de la ecuación (II), es decir, se favorece la adición 1,2 en el butadieno.

La TMEDA es un promotor de la insaturación vinilicas excelente, sin embargo existe evidencia de que el complejo PLi/TMEDA en una relación molar igual a 1/2 solo puede ser formado a bajas temperaturas

Los solventes polares pueden solvatar a la cadena de polimero, actuando como una base de Lewis cerca del litio catiónico e incrementar el caracter iónico del enlace C-Li, y alterando la relación estérica en el lugar de la polimerización.

Se pudo comprobar que la concentración y la conversión del monómero no afectan en la microestructura del polibutadieno. Al mantener constante la relación monómero/NBL y variar el nivel de solvente no se observa que afecte a la microestructura. Al aumentar la temperatura se observó un incremento en el contenido de vinilos.

La velocidad de polimerización en solventes polares como ésteres y aminas es más rápida que en los solventes no polares. El incremento en la velocidad es debido al aumento de la disociación de los iniciadores organolitios en medio básico.

Para todo modificador existe una cantidad relativa a la cantidad de iniciador para la cual el contenido de vinilos en el polibutadieno varía con la concentración de ésta. Generalmente al aumentarse la concentración del modificador se incrementa el con

tenido de la adición 1,2. Existe un nivel crítico de modificador en el cual el incremento de la concentración del modificador no afecta de manera apreciable el contenido de la adición 1,2.

De los resultados obtenidos en los experimentos realizados, podemos concluir:

a) Existen sustancias capaces de modificar la microestructura de los polibutadienos sintetizados apesar de trabajar en un sistema que se comporta cuasiadiabáticamente.

b) Al aumentar la concentración del aditivo, se observa que existe un incremento en el contenido de vinilos; alcanzándose un valor crítico en el cual el contenido de vinilos permanece constante, aun aumentado la concentración del modificador.

c) La TMEDA es un modificador más eficiente que el THF en alrededor de cuatro veces.

d) La adición simultánea de TMEDA y THF, no afectan de manera aditiva la microestructura del polibutadieno.

e) La velocidad global de polimerización se ve incrementada al adicionar el modificador, aumentado ésta al aumentar la concentración del modificador en el ciclohexano alcanzándose un valor máximo cuando la relación molar Modificador/NBL es igual a dos. La TMEDA es más efectiva que el THF en este aspecto también.

**VII**  
**BIBLIOGRAFIA**

- 1.- G. Hraus, Rubber Plast Age, 38, 880 (1957).
- 2.- R. S. Aries, Rubber World, 134, 719 (1956).
- 3.- G. J. Allinger, M. Willies, W. A. Smith, Rubber World, 134, 549 (1956).
- 4.- F. W. Stavely, Ind. Eng. Chem., 48, 778 (1956).
- 5.- Mark, Bikales, Overberg y Megnes. Enciclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 2. Ed. John Wiley and Sons (1985).
- 6.- R. S. Hanmer y D. G. Jago. Phillips Petroleum Co. Research and Development Report 5918-71.
- 7.- Henry L. Hsieh, Ralph Farrar y Kishore Udipi, CHEMTECH, October 626 (1981).
- 8.- J. R. Haws, L. L. Nash y M. S. Wilt, Phillips Petroleum Co. Research and Development Report 6932-74.
- 9.- K. Ziegler, Annalen 473, 1 (1929).
- 10.- K. Ziegler, Angew Chem. 49, 499 (1936).
- 11.- C. E. H. Bawn, A. Ledwith, Quaterly Revs., 4, 361 (1962).
- 12.- K. R. O'Dricoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 15, 259 (1963).
- 13.- H. L. Hsieh, W. H. Glaze, Rubbber Chem. Tech., 3, 92 (1973).
- 14.- M. Morton y L. J. Fetters, Rubber Chem. Tech., 8, 359 (1975).
- 15.- R. S. Hanmer, Phillipr Petroleum Co. Report and Development 5244-68.
- 16.- J. R. Shelton, Polymer Stabilization, Ed. J. Wiley, New York, 1972 p. 29.
- 17.- J. R. Shelton, Rubber Chem. Tech., 45, 359 (1972).
- 18.- J. C. Aberlang, Rubber Chem. Tech., 36, 1496 (1963).
- 19.- W. E. Mc Cormick, Rubber Chem. Tech., 45, 627 (1972).
- 20.- G. Guevara Soto, Documento interno I.N.S.A., (1988).
- 21.- F. W. Billmayer, Texbook of Polymer Science (2a.ed), J. Wiley, New York, (1972), p. 211.
- 22.- S. L. Aggarwal, I. G. Hargis, Advances in Elastomers and Rubber Elasticity. Ed. J. Cal and J. E. Mark, Plenum Press (1988), p. 17-36.
- 23.- Richardson, W. S., J. Polymer Sci., 13, 229 (1954).
- 24.- Binder J. L., Anal. Chem., 26, 1877 (1954).
- 25.- Silas R. S., J. Yates y V. Thorton, Anal. Chem., 31, 529 (1959).
- 26.- Kruntz I., Gerber A., J. Polymer Sci., 42, 299 (1960).
- 27.- Kruntz I., J. Polymer Sci., 54, 569 (1961).
- 28.- Hsieh L. H., J. Polymer Sci., A3, 181 (1965).
- 29.- Cooper N. R., Phillips Petroleum Co. R y D Report 5647-70.
- 30.- Hay N. J., J. Polymer Sci., 10, 3451 (1972).
- 31.- McCabe F. J., J. Chem. Soc., 68, 1 (1972).
- 32.- Halasa F. A., J. Polymer Sci., 10, 1319 (1972).
- 33.- Wilt M. S., Phillips Petroleum Co. R y D Report 6767-73.
- 34.- Wilt M. S., Phillips Petroleum Co. R y D Report 7184-75.
- 35.- Quark G., Fetters J. L., Macromolecules, 11, 369 (1978).
- 36.- Zgonnik V. N., Polymer Science U.R.S.S., 21, 2215 (1979).
- 37.- Luxton R. A. y Burrage M. E., Polymer, 22, 382 (1981).
- 38.- Halasa F. A. y Lohr F. D., J. Polymer Sci., 19, 1357 (1981).

- 39.- Milner R. y Young R. N., *Polymer*, 23, 1636 (1982).
- 40.- Guzman de las Casas C. y Reyes M. A., Documento interno I.N.S.A. (1987).
- 41.- Bywater S., *Recent Advances in Anionic Polymerization*, Ed. Elsevier Sci. Publish (1987).
- 42.- Hersch Ch., *Macromolecules Sieves*, Reinhold Publ. Corp., New York (1961), p. 83.
- 43.- *Manual de Proceso Solpreno Planta Altamira*. Phillips Petroleum Co. (1982).
- 44.- Vinchester C. T., *Ind. Eng. Chem.*, enero (1959).
- 45.- Beal G. J. y Basel L., *Chem. Eng. Prog.*, mayo (1961).
- 46.- Dunning J. W. y S. Baer, *Chem. Eng. Prog.*, mayo (1961).