



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN



SINTESIS DE POLIBUTADIENOS Y COPOLIMEROS
BUTADIENO - ESTIRENO
CON MICROESTRUCTURA CONTROLADA.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

VLADIMIR ALONSO ESCOBAR BARRIOS

DIRECTOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CODIRECTOR: M. C. MARIA DEL RAYO SALINAS VAZQUEZ



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

	Pg.
I. RESUMEN	I
II. INTRODUCCION	1
III. OBJETIVOS	3
IV. ANTECEDENTES	4
V. PARTE EXPERIMENTAL	28
VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	42
VII. CONCLUSIONES	77
VIII. BIBLIOGRAFIA	79

I. RESUMEN

Las propiedades fisicoquímicas de los polímeros se ven fuertemente influenciadas por la microestructura que ellos posean, consecuentemente es importante identificar los reactivos y/o condiciones de reacción que controlan determinadas características microestructurales.

La polimerización aniónica de dienos conjugados y vinil bencenos puede iniciarse con compuestos organolitados como el n-butilitio ($n\text{-BuLi}$), entre otros.

Es posible controlar la microestructura de los polímeros mediante la adición de sustancias polares al medio de reacción como la tetrametiletilendiamina (TMEDA), obteniéndose polímeros con un contenido de adiciones 1,2 superior al 20 %.

En este trabajo se presentan resultados de la síntesis de polibutadienos y copolímeros butadieno-estireno utilizando otros compuestos organometálicos y mezclas de ellos con $n\text{-BuLi}$. También se estudiaron otros factores como la temperatura inicial de reacción y diferentes relaciones molares entre los compuestos organometálicos y el $n\text{-BuLi}$ sobre la microestructura.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio, bajo atmósfera de nitrógeno y usando ciclohexano como disolvente. Los compuestos organometálicos fueron: dibutilmagnesio (Bu_2Mg) y triálquilmagnesiato de sodio (R_3MgNa).

Para la caracterización de los polímeros se utilizaron la espectroscopía de IR y cromatografía de exclusión de tamaños para conocer la microestructura y polidispersidad, respectivamente.

Los resultados obtenidos indican que con el Bu_2Mg se pueden obtener polímeros similares a los obtenidos con $n\text{-BuLi}$, en cuanto a la microestructura y polidispersidad.

Por otra parte, el R_3MgNa presenta un comportamiento diferente al reactivo anterior ya que modifica la microestructura del polímero en la cantidad de enlaces vinílicos.

II. INTRODUCCION

La microestructura de los polimeros determina en gran parte su comportamiento fisico y/o quimico; por consiguiente es importante identificar los reactivos y/o las condiciones de reaccion que controlan ciertas características microestructurales. Se ha encontrado que uno de los métodos más convenientes para efectuar polimerizaciones con control sobre la microestructura, la distribución de los pesos moleculares y otros aspectos es la polimerización aniónica, por lo relativamente sencillo que resulta su mecanismo de reaccion además de que no cuenta con reacciones de terminación ni de transferencia^(1,2).

La polimerización aniónica puede iniciarse con compuestos organometálicos, por ejemplo los organolitados como el n-butilitio (n-BuLi), entre otros. Se ha estudiado^(10,16) que se pueden obtener microestructuras determinadas con la adición de compuestos polares, como la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), diglima, triglima, etc.

También se ha encontrado^(8,9,10,11,12) que algunos compuestos organometálicos distintos a los organolitados como el trialkilmagnesiato de sodio (R_3MgNa) y el dibutilmagnesio (Bu_2Mg) entre otros, pueden modificar sustancialmente la microestructura de los polimeros. Cabe mencionar que la microestructura además se ve afectada por efecto de la temperatura inicial de reaccion.^(1,2,3,8,9,12,14,16)

La importancia de modificar la microestructura reside en que

los polibutadienos y copolímeros butadieno-estireno son empleados como materia prima para la fabricación de llantas, esencialmente, materiales de aislamiento, mangueras, cinturones, entre otros productos.

En el caso de las llantas se busca tener control sobre dos propiedades importantes: el agarre en húmedo y la resistencia al rodamiento, además de que al modificar la microestructura del polímero se cuenta con una buena procesabilidad y una buena resistencia a la abrasión. El control de estas propiedades puede obtenerse con el control sobre la microestructura de los polímeros mencionados. ^(7,9,11,14,15)

Por otra parte, una de las ventajas de la polimerización aniónica es que permite emplear a un mismo reactivo tanto como agente terminante de la reacción de polimerización como agente protector del polímero de la oxidación del medio ambiente.⁽⁷⁾

En la presente tesis se determinará el efecto que tienen el Bu_2Mg , R_3MgNa y el TMEDA sobre la microestructura del polímero, cuando se usan en distintas relaciones con el n-butilitio, a distintas temperaturas iniciales de reacción.

III. OBJETIVOS

- Establecer el efecto de distintos reactivos organometálicos en la microestructura de homopolímeros de butadieno y copolímeros de butadieno-estireno, usando técnicas espectroscópicas de IR.
- Identificar el efecto de algunas condiciones de reacción sobre la microestructura de los homopolímeros y copolímeros mencionados.
- Determinar los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares en los polímeros sintetizados, mediante cromatografía de exclusión de tamaños (GPC), para completar la caracterización de los polímeros sintetizados.

IV. ANTECEDENTES

La importancia que tienen los polímeros en la vida moderna es incalculable ya que muchos de los productos que empleamos en nuestra vida diaria son polímeros moldeados y adecuados para satisfacer ciertas necesidades. De aquí la importancia del estudio y comprensión de los procesos que generan tan valiosos productos.

Uno de los métodos de polimerización que cuenta con varias ventajas sobre otro tipo de métodos es el de polimerización en solución. A continuación se presenta, algunas características generales de la polimerización en solución en forma aniónica.

Este método de polimerización permite realizar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. Se obtienen polímeros con una buena homogeneidad, es decir, una polidispersidad baja, además de que se pueden obtener copolímeros en bloque con una estructura bien definida, y este tipo de polimerización no cuenta con reacciones de terminación y/o transferencia, sin embargo, este método requiere una cantidad de disolvente bastante importante para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado enseguida del polímero y recuperado, para evitar un alto costo de fabricación.⁽²⁰⁾

Este método de polimerización permite un buen control en la exotermicidad de la reacción.

Un problema serio en algunos métodos de polimerización como en masa y en suspensión es la remoción de calor generado, debido al

enorme crecimiento de la viscosidad de manera rápida. Una posibilidad para controlar la temperatura de reacción sería la de aislar al polímero mediante un paso de devolatilización a alto vacío. Esto es hecho comercialmente, no obstante puede considerarse como una desventaja. Por otra parte, el proceso continuo tiene la ventaja de que en una serie de reactores, por ejemplo, es posible controlar mejor la temperatura que en un proceso por lotes, sin embargo, una serie de reactores requiere un diseño adecuado para poder reciclar el monómero al primer reactor para una polimerización adicional.⁽²¹⁾

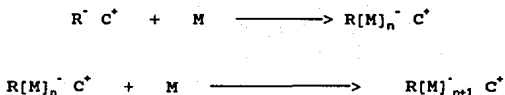
Muchos de los problemas mencionados pueden resolverse mediante un proceso en solución con un disolvente inerte; esto mejoraría el control térmico y disminuiría la viscosidad, pero sigue siendo difícil la remoción cuantitativa del disolvente al final del proceso. ^(20,21)

Una vez vistas de manera general algunas características de la polimerización aniónica en solución, se realiza un análisis un poco más detallado de este tipo de polimerización, mencionando las reacciones que se efectúan, sus ventajas y desventajas, la síntesis de copolímeros y el control de la microestructura.

POLIMERIZACION ANIONICA.

A) CARACTERISTICAS GENERALES

Las polimerizaciones aniónicas pueden ser representadas como se muestra enseguida:



donde $R[M]_n^-$ es la cadena creciente enlazada con un catión metálico, $R^- C^+$ es el carbanión iniciador (generado por la acción del iniciador sobre la cadena de monómero), en tanto que C^+ representa un catión alcalino o de un metal alcalino-térreo y M es el monómero.

La parte activa es la que se encarga de efectuar la etapa de propagación, y gracias a que la polimerización aniónica no tiene reacciones de transferencia y/o de terminación espontánea, al final de la polimerización se tiene un polímero "vivo" (activo) que puede en un momento dado continuar con posteriores reacciones.

Los polímeros "vivos" son de gran utilidad por que al hacerlo reaccionar con otras especies pueden dar lugar a: estructuras macromoleculares, las cuales serian difíciles de obtener por otro método de polimerización, polímeros monodispersos, copolímeros en bloque bien definidos, polímeros con uno o dos grupos funcionales, etc. (1)

Quizás la principal y más importante característica de la

polimerización aniónica, es el hecho de tener un muy buen control sobre las variables que afectan las propiedades del polímero, tales como: peso molecular, distribución de peso molecular, composición del copolímero, microestructura, funcionalización, entre otras.

Algunas características importantes a tomar en cuenta para la polimerización aniónica son:

- 1) la viscosidad de la disolución polimérica, que está determinada por la relación monómero/disolvente;
- 2) la temperatura de inicio de reacción;
- 3) la naturaleza del disolvente;
- 4) la cantidad de iniciador y/o el modificador que controla la microestructura del polímero además del peso molecular.^(8,9,10).

Otras características importantes que deben tomarse en cuenta en la polimerización aniónica son:

A.1 Capacidad para polimerizar.

La capacidad para polimerizar debe considerarse desde dos puntos de vista:⁽¹⁾

1) La reactividad del doble enlace hacia los centros activos carbaniónicos, es decir, la habilidad del doble enlace del monómero para facilitar una adición nucleofílica por parte del carbanión.

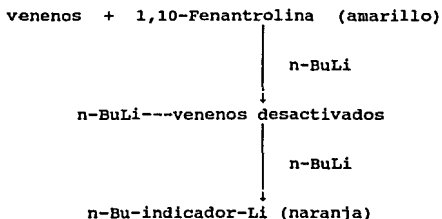
2) La necesaria ausencia de sitios reactivos hacia especies carbaniónicas lo cual puede conducir a la desactivación de éstas, es decir, no deben existir átomos o grupos reactivos hacia las especies activas que se propagan, las cuales son bases de Lewis fuertes, esto traería como consecuencia que la distribución de

pesos moleculares se amplie. Los monómeros que tienen unidos grupos próticos, como el grupo hidroxilo, no pueden polimerizar aniónicamente, debido a que éstos conducen a una reacción de terminación mediante la formación de una nueva base la cual es demasiado débil para reiniciar el proceso de polimerización.

A.2 Neutralización de "venenos".

Cabe mencionar que en el sistema de polimerización, pueden encontrarse presentes sustancias como el agua, el oxígeno, entre otros; que pueden llegar a desactivar al iniciador. De aquí la importancia de la purificación de los reactivos y de efectuar una desactivación de estas sustancias llamadas "venenos".

En el presente trabajo la desactivación de venenos se realiza usando como indicador, la mezcla de reacción de la 1,10 Fenantrolina con n-BuLi. A continuación se presenta una esquematización de la desactivación.



B) INICIACION DE LA POLIMERIZACION ANIONICA.

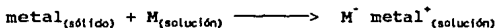
Como iniciadores para la reacción de polimerización aniónica, se emplean en general compuestos organometálicos, ya sean de metales alcalinos o alcalinotérreos.⁽¹⁾ La reactividad de estos iniciadores depende en gran medida de la distancia entre el carbanión y el contra-ión, la cual depende a su vez de la estructura del carbanión, la naturaleza del contra-ión y el disolvente, la posible presencia de aditivos en el medio de reacción y la temperatura de inicio de reacción.

Se pueden utilizar dos métodos para iniciar una polimerización aniónicamente, ambos utilizan compuestos organometálicos, como ya se mencionó, y difieren únicamente en el mecanismo de formación de las especies carbaniónicas primarias.

Estos métodos son:⁽¹⁾

1) Iniciación por reacción de transferencia electrónica:

Se basa en la posibilidad de transferir los electrones externos de metales alcalinos o alcalinotérreos hacia moléculas orgánicas, generándose radicales aniónicos como se muestra enseguida:



En este método de iniciación deben tomarse en cuenta aspectos tales como: (i) la naturaleza del metal, ya que la transferencia de electrones es más fácil para metales alcalinos que para los alcalinotérreos, y a su vez es más fácil para los metales más

pesados que para los ligeros; (ii) el poder solvatante del medio de reacción. En disoluciones hidrocarbonadas como el ciclohexano, hexano, tolueno, etc., la transferencia de los electrones a partir de los metales es muy difícil, mientras que en un medio altamente solvatante como dioxano o THF, se facilita la transferencia electrónica.

2) Iniciación por adición nucleofílica de compuestos organometálicos: El efectuar una iniciación rápida y completa, está íntimamente relacionado con el iniciador escogido, y su eficiencia se determina básicamente por su reactividad global. Las bases fuertes como los compuestos organometálicos (alcalinos o alcalino-térreos)⁽¹⁾ exhiben una reactividad cercana a uno.

El mecanismo de iniciación para los derivados organometálicos se trata de una adición nucleofílica en un sustrato cuyo carácter electrofílico es bajo, requiriéndose un reactivo con un marcado carácter nucleofílico,⁽¹⁾ el mecanismo de propagación es similar al mecanismo de iniciación descrito.

Dependiendo de la naturaleza del disolvente en el cual se efectúa la reacción, deben considerarse dos tipos principales de iniciación por adición nucleofílica: 1) la iniciación en disolventes hidrocarbonados y 2) la iniciación en disolventes polares. Se analizará la iniciación en disolventes hidrocarbonados, ya que el presente trabajo se realizó en este tipo de disolvente.

Los compuestos organometálicos son usados ampliamente para iniciar las reacciones de polimerización en medios hidrocarbonados;

esto se debe tanto a su buena solubilidad como a su buena estabilidad en dichos disolventes , estas propiedades están relacionadas con la covalencia parcial del enlace carbón-litio, así como su tendencia para formar agregados en los hidrocarburos.

Es ampliamente aceptado que, cualquiera que sea su estructura y las condiciones de su uso, los compuestos alquililitados monoméricos son muy reactivos hacia los monómeros diénicos y vinílicos; también se sabe que la reactividad global está determinada por el valor de la constante de equilibrio del proceso de agregación. Es difícil de predecir el comportamiento de un sistema dado, debido a que las especies iniciadas y el iniciador forman mezclas de agregados cuya constante de disgregación es desconocida.⁽¹⁾

El grado del carácter covalente del enlace carbón-litio, puede resultar de la alta electronegatividad relativa del litio comparado con otros metales alcalinos y al tamaño relativamente pequeño del catión correspondiente.

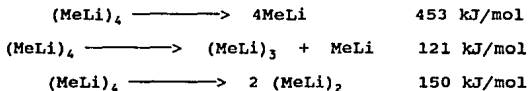
La agregación de los compuestos organolitados en hidrocarburos, se debe al hecho de que éstos son compuestos deficientes de electrones. Además de la naturaleza del disolvente, hay otros factores que determinan el grado de agregación de los alquililitos y son: su concentración, la estructura del grupo alquil, la temperatura y la posible presencia de aditivos. La mayoría de los alquililitos en soluciones hidrocarbonadas están en forma de agregados hexaméricos, a menos de que las interacciones estéricas, debidas al enlace tanto en el carbón α o en el β ,

conduzcan a la formación de tetrámeros.

La concentración es un factor determinante en el comportamiento de la reacción de compuestos organolitados sobre todo en disolventes polares, donde es usual que en disoluciones diluidas se formen los tetrámeros y en las concentradas los hexámeros, en tanto que en disolventes hidrocarbonados aun en disoluciones diluidas los agregados están en forma de hexámeros.

El efecto de la temperatura sobre la agregación de los compuestos organolitados es mayor a temperaturas más bajas, es decir, la agregación de estos compuestos se incrementa a estas temperaturas. Esto se demostró con el 2-metilbutilitio, su agregación cambia de 6 a 30°C a 7.6 a -12°C.⁽¹⁾

La energía de disociación de los agregados de alquililitio no ha sido determinada experimentalmente, ésta ha sido estimada por varios métodos de cálculo. La disociación directa de los agregados requiere de mucha energía por lo cual es indeseable, es decir, se prefiere la formación de agregados menores, como se muestra enseguida:

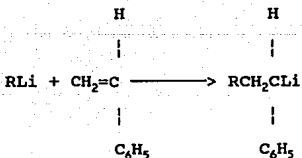
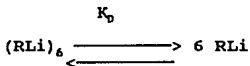


Sin embargo en algunas ocasiones se considera una disociación directa como en el caso de la cinética de iniciación de la polimerización de estireno con n-BuLi en benceno⁽²²⁾, donde se observa una dependencia de primer orden en la concentración del monómero y

una dependencia de 1/6 en la concentración de butilitio, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_i = K_i K_d [\text{BuLi}]^{1/6} [\text{M}]$$

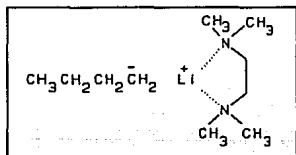
La dependencia fraccional del proceso de iniciación en la concentración total del iniciador se basa en el hecho de que el n-BuLi en disolventes hidrocarbonados, está en agregados hexaméricos y el equilibrio de formación de la forma disociada del iniciador debe favorecerse, de tal forma que la especie disociada sea reactiva hacia el monómero como se muestra enseguida:



Se ha llegado a pensar, como se observa en el ejemplo anterior, que el orden de la reacción depende directamente de la forma en que se encuentre agregado el compuesto alquililitado, sin embargo no necesariamente se cumple esto.

La adición de pequeñas cantidades de compuestos que tengan un poder solvatante fuerte permite observar efectos importantes en la estructura de los pares iónicos, sin modificar las propiedades dieléctricas del medio. Se pueden observar varios efectos relacionados tanto a la estructura del aditivo como a la del disolvente.

En un medio de baja polaridad o no polar, solo puede haber disgregación cuando se tiene presente el aditivo, la disgregación puede obtenerse sin una modificación marcada en la longitud de enlace del catión-anión, mediante la adición en pequeñas cantidades de algunos aditivos complejantes como el TMEDA (N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina), éteres y alcóidos, los cuales solvatan los pares iónicos externamente, como se ilustra a continuación:



dando como resultado el llenado de los orbitales libres del metal, el cual es el núcleo en el proceso de agregación, formándose pares iónicos cuyo pico de absorción está localizado en la misma longitud de onda de pares iónicos no agregados y por consiguiente se incrementa la velocidad de iniciación.

El fenómeno de la agregación se refleja en la iniciación de la polimerización; se han realizado estudios de la cinética de iniciación y se ha encontrado que las especies no agregadas son más activas que las agregadas, sin embargo estas últimas sí son capaces de iniciar la reacción de polimerización.⁽¹⁾

Una iniciación lenta de la polimerización puede dar lugar a una ampliación de la distribución de pesos moleculares (D.P.M.), debido a que nuevas cadenas de polímero son generadas durante la polimerización y la D.P.M. tiene un coqueo hacia los bajos pesos moleculares; es decir, la velocidad de iniciación es menor sustancialmente que la velocidad de propagación, $K_i < K_p$, donde K_i es la constante de velocidad de iniciación y K_p es la constante de velocidad de propagación.

Cabe mencionar que los compuestos de organomagnesio son menos reactivos que los correspondientes organolitados, debido al carácter iónico más bajo del enlace C-Mg (34%) respecto al del enlace C-Li (43%), esto quiere decir que los enlaces carbón-magnesio están menos polarizados que los enlaces carbón-litio, es decir, el enlace C-Mg es más covalente que el C-Li.⁽¹⁾

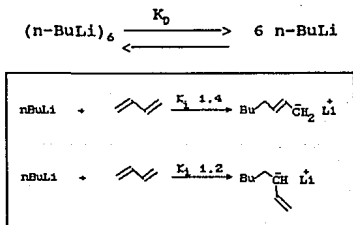
La velocidad de polimerización en este tipo de sistemas sin reacciones de terminación, usualmente se expresa como sigue:

$$R_i = K_i [M^-]^n * [M]$$

donde $[M^-]$ es la concentración total de la especie propagante aniónica, que está dada básicamente por la concentración del

iniciador, $[M]$ es la concentración del monómero, K_i es el coeficiente de velocidad y n es el orden de reacción respecto de $[M]$, valor que se determina experimentalmente.⁽⁵⁾

A continuación se esquematiza la etapa de iniciación, para el caso de iniciación del 1,3 butadieno con *n*-butilitio:



donde puede apreciarse las posibles formas en las que puede adicionarse el *n*-BuLi al monómero para generar el carbanión inicial que se encarga de propagarse y seguir con la polimerización.

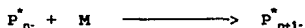
C) REACCION DE PROPAGACION.

La cinética de la propagación para el estireno y dienos en disolventes hidrocarbonados con organolitios es complicada debido a la asociación de los centros activos, sin embargo, dicha cinética puede ser investigada independientemente de la iniciación simplificandose así el análisis respectivo.⁽²³⁾ Debido a que la medición de las constantes de disgregación son difíciles de obtener

ya que las especies sin disociar tienen una concentración baja, generalmente es difícil obtener directamente un valor de la constante de velocidad de propagación, K_p .⁽²³⁾

La velocidad de reacción de propagación es menor que la de iniciación en la mayoría de los casos de polimerización aniónica, de tal forma que la reacción de iniciación se completa antes de formar una cantidad significativa de polímero.⁽³⁾

Durante esta etapa, una molécula de monómero reacciona con el carbanión inicial o bien con moléculas de polímero "vivo", produciéndose especies poliméricas con una unidad de monómero más, como se esquematiza enseguida:



donde: P_n^* es una unidad polimérica activa de n unidades monoméricas; M es la unidad monomérica; y P_{n+1}^* representa una unidad polimérica activa de n+1 unidades monoméricas.

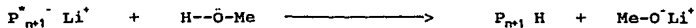
La adición de bases de Lewis como éteres, por ejemplo, generalmente incrementan la velocidad de propagación al igual que lo hace con la velocidad de iniciación, sin embargo, la velocidad de propagación llega a un máximo y después disminuye aun con mayores cantidades de alguna base de Lewis.⁽²⁴⁾

La reacción de propagación termina cuando se agota el monómero, quedando las cadenas poliméricas "vivas" cuando no existen "venenos" en la disolución polimérica.

D) REACCION DE TERMINACION.

La polimerización aniónica por sí sola no da lugar a reacciones de terminación espontáneas de tal forma que se puede decidir si la reacción se termina o no. Esta es una de las ventajas de este tipo de polimerización, pues una vez alcanzada una conversión del 100% se tiene polímero "vivo", es decir, activo, dando lugar a la posibilidad de obtener polímeros con pesos moleculares mayores mediante la adición de más monómero⁽⁵⁾ o bien se puede continuar la reacción por otras vías, tales como acoplamiento, funcionalización, etc.

La reacción de terminación se realiza mediante la adición de un compuesto que contenga por lo menos un H activo, como en el caso de: agua, alcoholes, amoniaco, entre otros. A continuación se esquematiza la reacción de terminación.

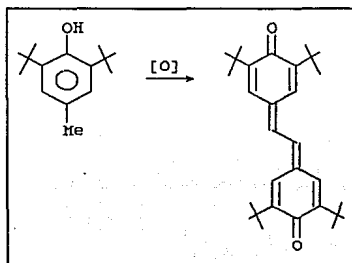


E) REACCION DE PROTECCION.

Básicamente todos los tipos de hules, particularmente los sintetizados a partir de dienos conjugados, se deterioran debido a la exposición a oxígeno o bien pueden llegar a formar reticulaciones dando lugar a un gel (se denomina gel al grupo de macromoléculas que se combinan entre sí químicamente y poseen propiedades significativamente distintas a las estructuras macromoleculares sencillas⁽²⁶⁾), lo cual es indeseable ya que el peso molecular y la polidispersidad varían de lo previsto.

Por lo anterior, es importante la protección de los polímeros, para poder incrementar su tiempo de almacenamiento. Como antioxidante se emplea el 2,6-di-tert-butil-p-cresol (BHT). Otro antioxidante que puede emplearse es el IRGANOX; cabe notar que este compuesto puede emplearse como funcionalizador también.^(7,8)

A continuación se esquematiza el producto que se obtiene al reaccionar el oxígeno con el BHT,⁽²⁵⁾ que es la reacción que protege al polímero de la degradación por parte del oxígeno.



F) SINTESIS DE COPOLIMEROS.

Posiblemente uno de los aspectos más importantes de la polimerización aniónica es la capacidad para sintetizar copolímeros en bloque, por ejemplo, A-B, A-B-A, A-B-C, etc., controlando además de la composición, el peso molecular, la D.P.M., y la microestructura para cada bloque.⁽²⁾

Para la síntesis de copolímeros en bloque es importante hacer notar que los extremos activos aniónicos de un monómero dado iniciaran la polimerización de otros monómeros siempre y cuando los valores de pKa sean semejantes (Tabla 1) o con aquellos que tengan valores menores de este parámetro, de lo contrario no son capaces de iniciar la polimerización.⁽³⁾

TABLA 1	
Monómero	pKa
Estireno	41 - 42
Dienos	43
Acrilonitrilo	32
Vinilcetonas	19
Oxiranos	16 - 18
Siloxanos	10 - 14
Cianocrilatos	11 - 13
Lactonas	4 - 5

G) CONTROL DE MICROESTRUCTURA.

La importancia de la obtención de polibutadienos (PB) y copolímeros butadieno/estireno (CBE) con una determinada

microestructura, reside en que ésta determina en gran medida el comportamiento mecánico y fisicoquímico del hule.

En general, se busca el control sobre la cantidad de enlaces 1,4 trans y de los 1,2 vinilos, principalmente. El tipo de PB y CBE se emplea de acuerdo a su contenido de enlaces 1,4 trans y enlaces 1,2 vinílicos, en la fabricación básicamente de "pisos" de llantas, cubierta para las pelotas de golf, férulas, cabezas de maniqui, juguetes, materiales de aislamiento para cables, como enlazante de asfaltos, para diseño en molde de arcilla plástica, mangueras, cinturones, suelas de zapato, contenedores, etc.^(7,11)

Durante mucho tiempo se ha empleado el n-butilitio como iniciador de las polimerizaciones de PB y CBE, obteniéndose una gran cantidad de trans.⁽¹⁶⁾ Se ha buscado emplear otros compuestos que sólo o en combinación con el n-butilitio modifiquen sustancialmente la microestructura de los PB y los CBE en los que se emplean.

Cuando se emplea el butilitio como iniciador en la síntesis de PB y CBE el contenido, dependiendo de su temperatura inicial de reacción, de enlaces 1,4 trans generalmente se encuentra en un rango de 48-54 % para los PB, y para estos mismos PB el contenido de enlaces 1,2 vinílicos es de 7-9 % ; en tanto que el contenido de enlaces 1,2 vinílicos para los CBE es de 8-9 %, dependiendo de su temperatura inicial de reacción.

Sin embargo, los PB y CBE modificados han encontrado la mayor demanda en la industria llantera, ya que le dan a las llantas propiedades importantes como son: mejor agarre en húmedo y menor

resistencia al rodamiento, lo cual conduce a mayor seguridad al conducir y reducción en el gasto de combustible respectivamente, además de contar con una buena procesabilidad y buena resistencia a la abrasión.^(7,9,14,15) Pero, estas dos propiedades son contradictorias entre sí, ya que para reducir la resistencia al rodado implica reducir la proporción de hule que tenga un buen agarre en húmedo, esto puede lograrse con polibutadienos con altos porcentajes de enlaces trans o incrementando la cantidad de agente vulcanizante como el azufre. Para incrementar el agarre en húmedo se requiere de un incremento de la proporción de hule con un alto porcentaje de enlaces vinílicos como el copolímero butadieno-estireno, pero como ya se mencionó esto último reduce la resistencia al rodado, de tal forma que debe buscarse un equilibrio entre estas propiedades para obtener la máxima eficiencia; es decir, el mayor ahorro de combustible posible junto con la mayor seguridad, esto es posible de lograr con un control sobre la microestructura.⁽¹⁴⁾

Cuando se emplea el n-BuLi en combinación con un compuesto organomagnesiado se pueden obtener PB y CBE con alto contenido trans⁽¹⁶⁾. Se han obtenido polímeros con un 80-90% de trans, con una D.P.M. que va de 1.2 a 4.0. Cabe mencionar que ha medida que la D.P.M. se amplía se reduce la moldeabilidad, efecto que es mayor para P.M. altos (mayores a 300,000). Con este tipo de mezclas de iniciador/modificador, la actividad de polimerización se incrementa⁽¹¹⁾ con respecto al empleo de n-BuLi sólo.

Los PB y CBE con un alto contenido trans tienen propiedades como "green strength" y "tack strength", que otros hules

sintéticos no tienen o las tienen en muy poco porcentaje con respecto al hule natural, el cual las posee por naturaleza propia.

La "green strength" es una medida de la cohesividad en un hule tensionado. Esta propiedad previene el adelgazamiento y el resquebrajamiento durante la fabricación de una llanta. La "tack strength" se define como la fuerza requerida para separar dos superficies de polímero puestas en contacto, es decir, es una medida de su adhesividad. Esta propiedad es deseable en la fabricación de artículos, especialmente aquellos que tienen una geometría compleja, inclusive dicha propiedad en este tipo de hules es mayor a la que muestra el hule natural.⁽⁸⁾

En general, la estructura trans le confiere resistencia a la abrasión, fuerza y reduce la resistencia al rodado.

La cantidad de iniciador organometálico alcalino o alcalino-térreo debe ser de 0.1 a 10 milimoles por cada 100 g de monómero, (1'000 000 a 10,000 de P.M, respectivamente) ya que si es menor a 0.1 pueden ocurrir reacciones laterales como el entrecruzamiento que impide mejorar las características del polímero, y si excede las 10 milimoles no se incrementa la reducción de la resistencia al rodado.

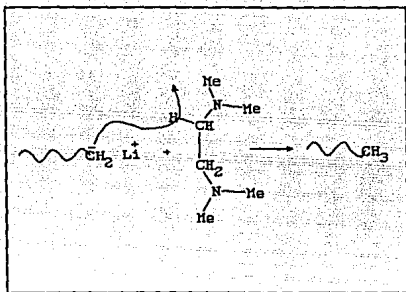
En cuanto a los PB y CBE con altos vinilos, se han empleado como iniciadores compuestos como el R_3MgNa o el R_3MgK , donde R es un grupo alquilo y pueden ser iguales entre sí o distintos y van en una cantidad de C desde 2 hasta 14; en mezclas con algún compuesto organolitiado.^(10, 14, 15, 16)

Se ha encontrado que a medida que disminuye la temperatura

inicial y/o de reacción la cantidad de vinilos aumenta. ⁽¹⁰⁾

Por otra parte, se han empleado compuestos polares como aminas y éteres que incrementan fuertemente el porcentaje de vinilos en los PB y CBE en los que se emplean ^(10,16). Estos compuestos, como el N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA), por sí solos no inician la reacción de polimerización, por lo tanto deben emplearse en combinación con un sistema iniciador, como puede ser alguno de los organolitados. Este tipo de modificador puede aleatorizar a los copolímeros, sin embargo, amplían la D.P.M., es decir $k_i \approx k_p$. El hecho de que el TMEDA aleatorice a los copolímeros es debido a que este modificador compleja al Li dejando al carbanión más reactivo, por lo tanto existe una competencia entre los dos monómeros para reaccionar.

Además de modificar sustancialmente la microestructura, el TMEDA incrementa la velocidad de reacción; a pesar de esto, este modificador debe emplearse en pequeñas cantidades (0.5-2 moles por cada mol de iniciador), de otra forma puede llegar a perjudicar la actividad del iniciador o inclusive desactivarlo. ^(4,11,12) La desactivación del iniciador se debe a que éste es una base fuerte y el TMEDA contiene hidrógenos ácidos, ya que el nitrógeno es más electronegativo que el C, por lo tanto jala electrones hacia sí. A continuación se ilustra la reacción que puede efectuarse cuando este agente complejante se encuentra en una gran cantidad en el medio de reacción y con una temperatura alta:



Es conveniente mencionar que la eficiencia de cualquiera de los iniciadores para polimerización aniónica debe analizarse conjuntamente con el monómero. La nucleofilidad del iniciador debe adecuarse a la electroafinidad del monómero, de tal forma que la iniciación sea rápida y cuantitativa. Si la nucleofilidad es muy pequeña, dará lugar a una iniciación lenta o incompleta y por consiguiente, se obtendrá una dispersión en la D.P.M., que se puede traducir en una pérdida del control sobre el peso molecular del polímero; si la nucleofilidad es muy alta puede dar lugar reacciones laterales. (6)

H) VENTAJAS.

Como previamente se había mencionado, dentro de las múltiples ventajas con que cuenta la polimerización aniónica en solución, se encuentran:

- Muy buen control sobre las variables que afectan las

propiedades del polímero, tales como: peso molecular, distribución de peso molecular, composición del copolímero, microestructura.

- Permite efectuar funcionalizaciones, acoplamientos, obtención de estructuras macromoleculares, etc.

- Buen control de la viscosidad de la disolución polimérica y consecuentemente buen control térmico de la reacción.^(8,9,10)

I) DESVENTAJAS.

Es conveniente tomar en cuenta los aspectos que limitan la utilización en forma extensa de la polimerización aniónica. El principal factor es que el rango de monómeros polimerizables aniónicamente es limitado. Enseguida se enlistan algunos monómeros que se emplean en la polimerización aniónica:

Estireno

Dienos

Vinilpiridinas

Metacrilatos

Metacrilonitrilo

Cianocrilato

Una segunda limitación es el hecho de que al polimerizar aniónicamente monómeros polares, se requieren bajas temperaturas para minimizar reacciones de transferencia de cadena, de terminación de cadena o reacciones laterales del iniciador y/o de las cadenas activas con grupos funcionales polares.⁽²⁾

Otra limitación práctica de la polimerización aniónica es que

los reactivos que generalmente se emplean, cuentan con sustancias llamadas "venenos" las cuales pueden llegar a inhibir la capacidad del iniciador, y esto conlleva a una seria pérdida de las principales ventajas de este tipo de polimerización.

Lo anterior implica una purificación de los monómeros y disolventes, la necesidad de alto vacío o atmósferas inertes para eliminar la humedad y la contaminación atmosférica.⁽³⁾

Como se mencionó anteriormente, una de las ventajas de este tipo de polimerización es el control que se puede tener sobre la D.P.M., sin embargo, pueden existir deficiencias experimentales que pueden llegar a influir en dicho parámetro, por ejemplo, la mayoría de las polimerizaciones aniónicas son reacciones muy rápidas y en algunas ocasiones es difícil mezclar al iniciador y al monómero en un tiempo razonablemente corto para lograr homogeneidad en la disolución polimérica, de aquí la preferencia de trabajar con reactores agitados.⁽⁴⁾

V. PARTE EXPERIMENTAL

- Las condiciones de polimerización de butadieno o butadieno-estireno se llevaron a cabo con los siguientes componentes:

Solvente: ciclohexano (600 ml. aprox.)

Monómeros: butadieno (100 ml. aprox.)

butadieno-estireno (100 ml, 30-50 ml, respect.)

Iniciador: n-BuLi.

Modificadores: Bu_2Mg, R_3MgNa y TMEDA, a distintas relaciones molares con el iniciador.

Atmósfera inerte: N_2

Agente desactivador y antioxidante: BHT (2,6-di-tert-butil-p-cresol)

Indicador: mezcla de reacción de fenantrolina/n-BuLi.

- Condiciones de reacción: dada cierta formulación, las condiciones de reacción son las siguientes:

Temperaturas iniciales: $50^\circ C, 70^\circ C$.

Tiempo de reacción: el tiempo de reacción usualmente no fue fijo, ya que se esperaba a que se llegara a una presión máxima y a partir de aquí ésta disminuyera aproximadamente unas 10 unidades, salvo que en el tiempo de 45 minutos no disminuyera la presión, lo esperado, entonces se terminaba la reacción mediante la inyección del agente desactivador.

Tiempo de desactivación: una vez que se daba el tiempo de reacción, enseguida se le adicionó la cantidad conveniente de

agente desactivador y se dejaba agitando por espacio de 1 min.

Reactor: el equipo utilizado para la síntesis de los PB y CBE fue el siguiente:

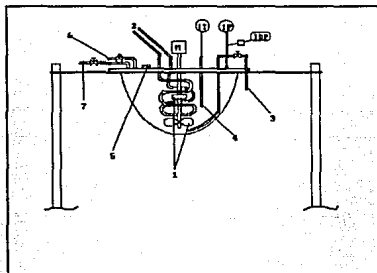


Ilustración 1: Reactor para polimerización en solución.

Reactor CHEMCO modelo C, con recipiente de vidrio templado con capacidad de 1 lt, con una presión máxima de trabajo de 200 psig y una temperatura máxima de trabajo de 350 °C.

El reactor cuenta con:

- Gato hidráulico, que permite bajar y subir el soporte del recipiente, lo cual permite el mantenimiento del reactor, la flecha del agitador y las propelas de agitación.
- Motor de 1/3 HP, el cual mueve la flecha donde se localizan las

dos propelas (1) de agitación con tres aspas cada una. La velocidad del motor puede controlarse y va desde 1400 hasta 1800 r.p.m.

- Sistema de intercambio de calor con dos juegos de serpentines (2) uno de ellos puede utilizarse para calentar y el otro para enfriar, ambos serpentines son de acero inoxidable de 1/4" de diámetro. La temperatura se controla con un "baño" ESLAB, empleando agua. El reactor no se encuentra enchaquetado, por consiguiente existe una transferencia de calor con el medio ambiente, lo cual significa que es una operación no isotérmica no adiabática.

- Conexiones en la tapa superior para: carga de ciclohexano (6) y presurización del recipiente; carga de butadieno (7); descarga de productos (3); termopozo (4) donde se coloca el termopar; manómetro con transductor conectado a un indicador digital; séptum (5), al través del cual se realiza la inyección de indicador, iniciador, modificadores, agentes terminante y antioxidante. (El séptum debe reemplazarse con cierta frecuencia para evitar la entrada de venenos).

El empleo de butadieno y de ciclohexano implica la purificación de éstos, ya que traen consigo compuestos considerados como "venenos" que pueden llegar a afectar la reacción de polimerización.

- Purificación del disolvente:

El ciclohexano contiene humedad, por tal motivo es destilado a presión atmosférica, empleando en esta destilación trozos de sodio metálico y dejando en reflujo durante cierto tiempo

con la finalidad de que reaccione con la humedad del ciclohexano y formar así NaOH (este último se deposita en el fondo del matraz).

- Purificación de monómeros:

La purificación de butadieno que trae consigo agua, oxígeno, carbonilos y tertbutil catecol (TBC) el cual sirve para estabilizar al butadieno, se realiza haciendo pasar al butadieno por una columna empacada con malla molecular de 4 Å, donde se separaron humedad, compuestos carbonílicos e hidrocarburos acetilénicos; enseguida se pasó por una columna empacada con alúmina donde se separó el TBC y la humedad aún sobrante.

El estireno únicamente se filtra a vacío en un matraz Kitazato para prevenir de que se inyecte al reactor alguna porción de poliestireno, aunque esto último es poco probable.

- Titulación de venenos:

Para saber cuándo el medio está libre de venenos se emplea la siguiente técnica⁽⁶⁾. Una vez que se han introducido el ciclohexano y el butadieno al reactor, se adicionan 0.8 ml de indicador (fenantrolina), posteriormente se va adicionando n-BuLi en pequeñas cantidades.

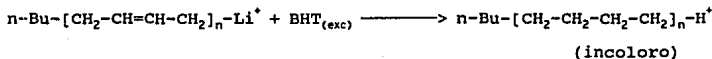
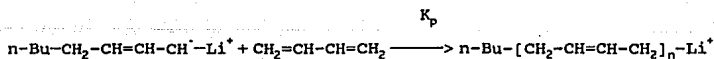
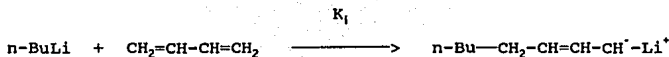
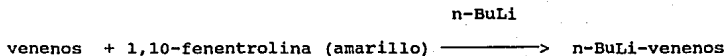
1.- El n-Buli reacciona con los venenos y con la fenantrolina dando lugar a un complejo colorido (naranja).

2.- Después de una adición de n-BuLi se espera un momento para ver si la coloración de la disolución se mantiene constante, si se decolora la disolución entonces hay que adicionar otra pequeña

cantidad de n-BuLi hasta que la coloración sea permanente.

3.- La obtención de una coloración permanente es indicativo de que se han desactivado los venenos del sistema.

Enseguida se esquematiza las reacciones de dicha técnica junto con las reacciones de iniciación, propagación y terminación.



- Adición de reactivos:

1.- En primer término se adiciona el ciclohexano (560 ml aproximadamente) a través de la conexión correspondiente.

2.- Se adiciona el butadieno sólo o junto con el estireno, de acuerdo a si es una homopolimerización o una copolimerización, en las cantidades requeridas (100 ml de butadieno, 30-50 ml de estireno).

3.- Una vez realizada la desactivación de venenos, como se indicó en el apartado de titulación, se adiciona la cantidad activa de iniciador de acuerdo al P.M. deseado. En un principio se adicionaban a la vez el modificador y el iniciador a distintas relaciones molares (0.5:1, 1:1, 2:1 y 4:1) a distintas temperaturas iniciales de reacción (50 °C y 70 °C), sin embargo, al determinar el P.M. de los polímeros sintetizados, se detectó que algunos modificadores iniciaban también la reacción, ya que el P.M. del polímero sintetizado disminuía al aumentar la cantidad de modificador.

Por tal motivo se decidió emplear las mismas mezclas a las mismas relaciones molares pero, empleando cantidades tales de mod./inic. que nos permitan obtener el P.M. deseado y poder así apreciar el efecto real de los modificadores sobre la microestructura de los hules sintetizados.

- Control de temperatura:

Las temperaturas iniciales de reacción fueron de 50 °C y 70 °C, no se realizaron polimerizaciones a temperaturas más bajas

debido a que en todos los casos de las mezclas mod./inic., se notó una fuerte disminución en la velocidad de reacción, lo cual implica un aumento en el gasto de energía y resulta ser impráctico pues se incrementa el tiempo de reacción.

El baño térmico además de permitirnos alcanzar la temperatura inicial de reacción deseada, en los casos en los que no hubiera una elevación rápida de temperatura, se le emplea para conferirle un calentamiento constante a la disolución polimérica y lograr así un aumento en la velocidad de polimerización. En los casos en que la elevación de la temperatura es rápida, no se emplea el baño térmico. La operación del baño se realiza de acuerdo al manual de uso de éste.

La agitación en la mayor parte de los experimentos se mantuvo constante (aprox. 50% de la velocidad máxima de agitación), salvo los casos en los que la viscosidad de la disolución polimérica aumenta mucho, esto es con la finalidad de lograr una interacción lo más homogénea posible entre los reactivos.

- Desactivación:

La desactivación de la polimerización se realiza con BHT después de que se han alcanzado los máximos valores de temperatura y presión y a partir de aquí exista una disminución en la presión de por lo menos 9-11 psig, lo cual indica que gran parte del monómero ha sido consumido y podemos considerar que existe un buen porcentaje de conversión. Los pasos para la desactivación son:

- 1.- Se adiciona una cantidad tal que decolore a la disolución

polimérica (1.0-1.5 ml el caso de PB) o exista un cambio en la coloración de ésta (1.0-1.5 ml para el caso de CBE).

2.- Adicionar un pequeño exceso (de aproximadamente 1 ml.) del agente desactivante para asegurarse de la terminación de la polimerización.

- Protección del polímero:

Para la protección del polímero obtenido se emplea BHT, esta protección del polímero se realiza después de haber desactivado a la disolución polimérica adicionando 1 ml aproximadamente, de BHT.

- Caracterización: para la caracterización del polímero sintetizado es necesario realizar los siguientes pasos:

- Concentración del polímero:

Una vez que se tiene el polímero sintetizado, debe evaporarse si así fuese necesario, el disolvente todavía presente en el hule con la finalidad de emplear menos metanol para coagular el hule. Para ello se emplea un rotavapor BUCHI RE 121, que trabaja a vacío con un baño térmico (generalmente operando a 40-45°C) y con una velocidad de 128-132 r.p.m. Otra manera de eliminar el disolvente es mediante un horno isotérmico a vacío FISHER modelo 281 A.

- Coagulación:

Después de haberse concentrado el polímero, se procede a coagularlo con la adición de un no disolvente (metanol); cuando ya se ha coagulado el hule, éste presenta generalmente una coloración blanquecina.

- Secado:

El secado del polímero se lleva a cabo en un horno a no más de 50 °C (la exposición continua y por un buen rato a temperaturas elevadas, puede dar lugar a la gelación del hule), por algunas horas hasta que tome una coloración amarillenta transparente, de esta forma el hule está listo para ser caracterizado mediante espectroscopía de I.R. y cromatografía por exclusión de tamaños (G.P.C.).

- Caracterización por espectroscopía de I.R.:

La muestra para I.R. se prepara pesando 0.2 g del polímero, se depositan en un matraz aforado de 10 ml y se afora con CS₂, se espera hasta que se disuelva la muestra.

Para la determinación de la microestructura se utiliza un espectroscopio NICOLET 20 SXB, una celda de ventanas de KBr, las cuales tienen un separador entre ellas de 0.5 mm de espesor; dicha celda debe lavarse haciendo pasar al través de ella CS₂ en suficiente cantidad para que arrastre posibles restos de anteriores muestras.

Una vez preparada la muestra correspondiente conforme se ha

descrito, se dispone a llenar la celda con CS_2 , asegurándose de que no hayan burbujas dentro de ella, y se realiza la corrida como un blanco, enseguida se inyecta una muestra dada dejando que salga por un extremo de la celda para desplazar el aire que ésta contenga y observando que no existan burbujas. Una vez hecho esto se tapa la celda y se coloca en el espectrofotómetro para obtener el espectro correspondiente, esta operación se repite para todas las muestras. En todos los casos después de haber obtenido el espectro se lava la celda y se seca. El rango de número de onda en que se obtienen los espectros es de 800 a 1100 cm^{-1} .

En la ilustración 2 se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos y las líneas que han de trazarse. Para la determinación de los porcentajes correspondientes de trans, vinilos y cis en el polímero, se efectúa lo siguiente:

Se localizan los picos correspondientes a trans y a vinilos (965 cm^{-1} y 911 cm^{-1} , respectivamente) y se trazan las líneas bases para dichos picos en el espectro. A partir de estas líneas bases se traza una línea perpendicular a éstas hasta llegar al punto máximo en el pico correspondiente y se obtiene la absorbancia en este punto.

Se obtienen factores de absortividad para el estándar de acuerdo a la siguiente fórmula.

$$F_z = \% Z (m) / A_z$$

donde: F_z = factor de absortividad, ya sea vinilos o trans.

$\% Z$ = porcentaje de trans o de vinilos, según sea el caso, reportado en el estándar.

m = peso de la muestra.

A_x = absorbancias obtenidas de vinilos o trans.

Para los espectros de los polímeros sintetizados, se obtienen las absorbancias correspondientes de acuerdo a como se describió. Una vez hecho esto, los porcentajes de vinilos y trans se calculan con la siguiente formula:

$$\%_x = A_x (F_x) / m$$

donde: $\%_x$ = % correspondiente a vinilos o trans en la muestra.

A_x = Absorbancia de vinilos o trans.

F_x = Factor de absortividad de vinilos o trans.

m = peso de la muestra.

El % de cis se obtiene por diferencia, es decir,
 $100 - \% \text{ trans} - \% \text{ vinilos} = \% \text{ cis}$.

En el caso de copolímeros únicamente fue posible obtener porcentajes de vinilos en la muestra, debido a que no se contó con un estándar adecuado el cual nos mostrara el porcentaje de trans.

- Caracterización por cromatografía por permeación:

La muestra para G.P.C. se prepara pesando 8 mg de hule, se depositan en un matraz aforado de 2 ml y se afora con tetrahidrofurano (THF), se espera a que se disuelva la muestra.

Para la obtención de los pesos moleculares de los hules y de la distribución de pesos moleculares (D.P.M.) se emplea el G.P.C.

(gel permeation chromatography) empleándose como eluyente el THF.

Las muestras preparadas como ya se mencionó, son filtradas a través de un filtro millipore de 0.22 μm de tamaño de poro. El filtro se cambia cada ocasión que es filtrada una disolución y previamente el dispositivo filtrante es lavado con THF, en cantidad suficiente para limpiarlo de rastros de las muestras anteriores. La solución filtrada se recibe en un vial y se sella con un septum. El vial con la disolución filtrada es instalado en el GPC para su inyección.

El GPC es un cromatógrafo de líquidos HP 1050 con detector de índice de refracción. Las condiciones de operación son: 35 °C de temperatura de horno; flujo de disolvente 1 ml/min, tiempo de corrida de 30-35 min.

Se usa un juego de columnas empacadas con geles de estireno-divinilbenceno con límites de exclusión de $4 \cdot 10^5$, $4 \cdot 10^6$, $2 \cdot 10^7$ Å.

Este cromatógrafo realiza un reporte compacto en el cual se puede apreciar el peso molecular del polímero y la polidispersidad ($D = M_n/M_w$), además de otros parámetros como el M_n , M_w y M_z . En la ilustración 3 se muestra un ejemplo del reporte compacto obtenido a través del G.P.C.

El empleo de los reactivos, materiales, equipos y técnicas mencionados, se basa en las normas de seguridad y manejo, manuales de operación y procedimiento, que existen en el laboratorio de investigación.

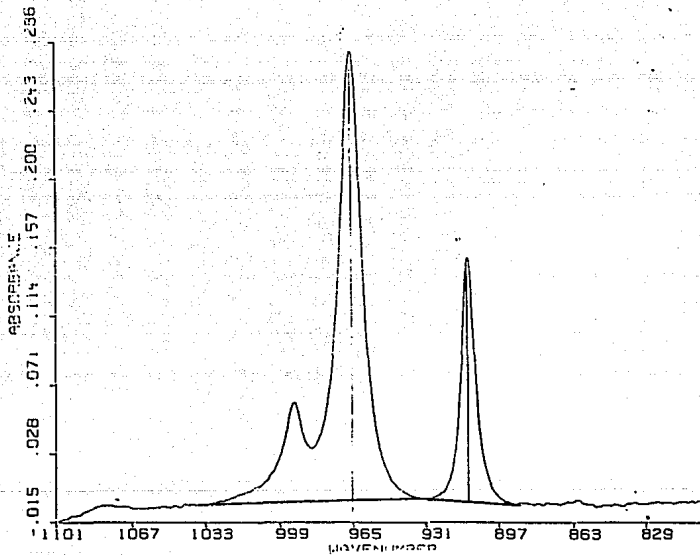


Ilustración 2. Espectro obtenido por I.R.

COLUMNS KF-805, KF-804, KF-80M. THF 1 ml/min. 1 mg/ml.

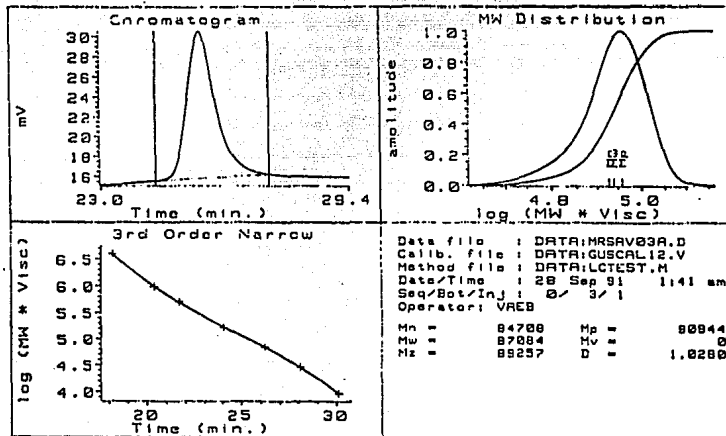


Ilustración 3: Reporte compacto del GPC.

VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

En este capítulo se presentan los datos experimentales obtenidos y la discusión de éstos, de acuerdo a los objetivos planteados. La presentación para cada modificador se realiza bajo dos aspectos: 1) a una temperatura inicial de reacción, variando la relación modificador/iniciador; y 2) la relación modificador/iniciador constante variando la temperatura inicial de reacción.

En primera instancia se analizan los resultados de microestructura para los PB y CBE obtenidos con n-BuLi únicamente, estos resultados son la base de comparación y se les denominará blanco.

En la Figuras 1 y 2 se presentan los resultados para el PB y el CBE, respectivamente. De la Fig. 1 se aprecia que a una temperatura inicial de 50°C, el % de trans se incrementa un poco mientras que el % de vinilos tiene un ligero decremento.

En la Fig. 2 se observa el efecto de la temperatura para el caso de los CBE, como puede verse no se presenta un cambio significativo en el % de vinilos a medida que se varía la temperatura inicial.

El hecho de que se incremente el % de trans en los PB y de que no varía el % de vinilos en los CBE, cuando se disminuye la temperatura inicial, es debido a que la adición 1,4 del carbanión sobre el monómero se ve favorecida con la disminución de la temperatura, ya que el carbanión que se propaga es primario y menos reactivo, teniendo menor probabilidad de que entre en resonancia para generar un carbanión secundario, el cual da lugar a la adición 1,2 que significa mayores enlaces vinílicos.

Microestructura de PB iniciado con n-BuLi, a distinta temperatura inic.

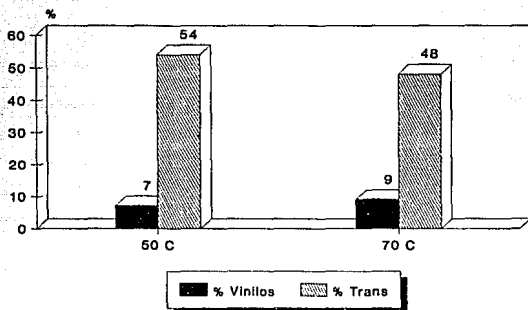


FIG. 1

Microestructura de CBE iniciado con n-BuLi. Temp. inic. varia

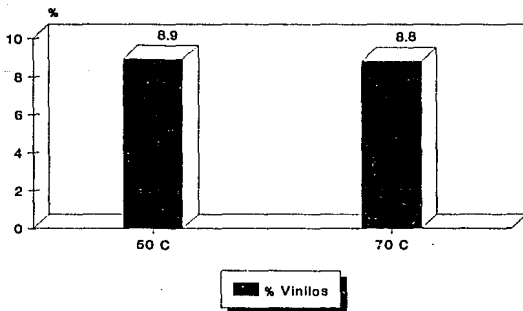


FIG. 2

A) MODIFICADOR: Bu_2Mg .

A.1. Efecto de la relación modificador/iniciador.

- Polibutadienos: En la Fig. 3 se muestran los resultados obtenidos al mantener constante la temperatura inicial de reacción y variando la relación: mod./inic. En esta Fig. 3 se observa un incremento en promedio del 4% en la cantidad de enlaces trans respecto al obtenido en el blanco de PB, mientras que el % de vinilos permanece casi constante. También se nota que existe una relación: mod./inic. de 1:1 en la cual se alcanza el mayor % de trans en el PB; asimismo se puede ver que el empleo de Bu_2Mg como iniciador (últimas columnas de la Fig. 3) da como resultado que el porcentaje de trans sea menor respecto al obtenido con n-BuLi sólo.

El % de trans obtenido con el Bu_2Mg como iniciador es menor al del blanco de PB, debido a que el enlace del C-Mg es más covalente que el enlace C-Li (% de carácter iónico: C-Mg= 34 y para C-Li= 43) por lo tanto es menos reactivo y la reacción es más lenta, un indicio de dicha lentitud es que se requiere de más tiempo de reacción para lograr una disminución en la presión del sistema de por lo menos 9-10 psig, aunado a lo anterior existe la posibilidad de que el Bu_2Mg presente un grado de agregación mayor al que presenta el n-BuLi y esto también contribuiría a que el carbanión generado que se propaga sea menos reactivo y la cantidad de iniciador activo sea menor. Ahora bien, cuando se emplea el Bu_2Mg ,

como modificador, en mezclas con el n-BuLi el % de trans tiende a aumentar conforme la relación: mod./inic. se incrementa y esto se debe a que con ambos reactivos se favorece la adición 1,4, sin embargo a medida que la cantidad de Bu₂Mg es mayor, el % de trans tiende a disminuir por la razón ya explicada.

- Copolímeros butadieno-estireno: En la Fig. 4 se muestran los resultados, para el caso de los CBE, con la variación de la relación: mod./inic. y puede apreciarse que no existe cambio significativo en la microestructura de éstos con respecto al blanco de CBE, y cuando se emplea al Bu₂Mg como iniciador (última columna en la gráfica) se observa que tampoco hay variación significativa en la microestructura respecto a la obtenida en el blanco de CBE.

Estos resultados pueden explicarse, al igual que en el caso de CBE obtenidos con n-BuLi solamente, en base a que este modificador actúa de una manera semejante al n-BuLi, es decir al momento de adicionarse el carbanión propagante sobre el monómero se favorece la adición 1,4 y no la 1,2, por ello la cantidad de enlaces vinílicos permanece casi constante.

Microestructura de PB con distinta
rel. mod./inic. Temp.in.: 70 C
Modificador: Bu_2Mg

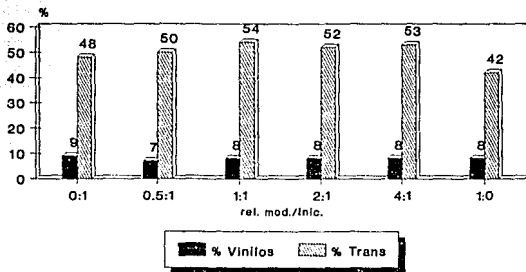


FIG. 3

Microestructura de CBE con distinta
rel. mod./inic. Temp. in.: 70 C
Modificador: Bu_2Mg .

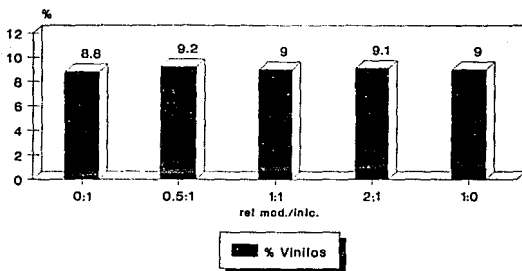


FIG. 4

A.1.2. Efecto de la temperatura.

- Polibutadieno: En la Fig. 5 se presentan los resultados obtenidos, de la microestructura, al variar la temperatura inicial de reacción a una relación: mod./inic. de 1:1. Se puede apreciar que prácticamente no varía con el cambio de la temperatura inicial de reacción, aunque con respecto al blanco de PB se presenta un incremento en el % de trans únicamente a la temperatura de 70°C mientras que a 50°C dicho porcentaje no varía respecto al blanco de PB, por otra parte el % de vinilos prácticamente no cambia con la variación de la temperatura inicial.

El hecho de que no haya una variación en la microestructura cuando se varía la temperatura inicial de reacción puede significar que para los PB, obtenidos con una mezcla de $\text{Bu}_2\text{Mg}/n\text{-BuLi}$, el carbanión generado es menos sensible a los cambios de temperatura, comparado con el carbanión generado cuando se emplea únicamente $n\text{-BuLi}$, y por lo tanto prácticamente no se altera la microestructura.

- Copolímeros: En la Fig. 6 se pueden observar los resultados obtenidos de la microestructura al variar la temperatura inicial de reacción, dejando fija la relación: mod./inic. en 1:1; y se puede apreciar que el % de vinilos de los copolímeros permanece prácticamente inalterado.

Esto es debido a que el Bu_2Mg favorece la adición 1,4 y no la 1,2 es decir el mayor efecto de este modificador es sobre el % de enlaces trans, como ya se explicó.

Microestructura de PB con relación:
mod./inic.: 1:1 y temp. inic. varía
Modificador: Bu₂Mg.

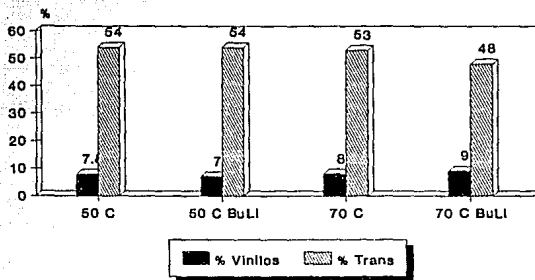


FIG. 5

Microestructura de CBE con relación
mod./inic.: 1:1 y temp. inic. varía
Modificador: Bu₂Mg.

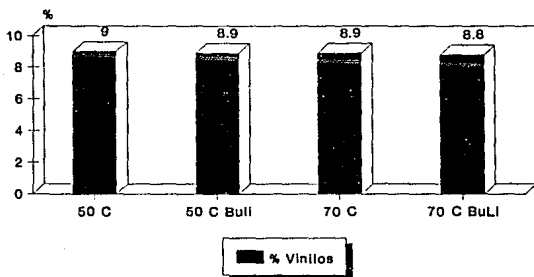


FIG. 6

Cabe aclarar que al momento de obtener los datos de pesos moleculares de los anteriores polímeros, se notó que el P.M. de éstos variaba significativamente con respecto a los P.M. calculados, por lo tanto se puede decir que el Bu_2Mg además de modificador actúa como iniciador de la reacción de polimerización, por ello la reducción en el P.M., de tal forma que se realizaron los cálculos pertinentes para asegurarse de que la cantidad de Bu_2Mg adicionada al sistema, fuera tal que solamente actuara como modificador y a su vez se respetara la relación: mod./inic. deseada, así se pudo apreciar el efecto real de este reactivo como modificador de microestructura.

B) MODIFICADOR: R_3MgNa .

B.1. Efecto de la relación: modificador/iniciador.

- Polibutadieno: En la Fig. 7 se presentan los resultados de la microestructura, obtenidos a una temperatura inicial de $70^\circ C$ y variando la relación: mod./inic. Como se puede ver, al emplear este modificador a distintas relaciones: mod./inic., el efecto es principalmente en el % de vinilos, el cual tiene una tendencia al incremento a medida que aumenta dicha relación con respecto al blanco de PB; de esta misma Fig. 7, puede verse (últimas columnas de la figura) como se incrementa en un 6 % el porcentaje de vinilos respecto al blanco cuando se emplea el R_3MgNa como iniciador, mientras que el % de trans permanece similar.

Este modificador al contrario del Bu_2Mg favorece la adición 1,2 del carbanión sobre las moléculas de monómero, de ahí que la modificación de la microestructura del polímero sea sobre el porcentaje de enlaces vinílicos. El favorecimiento de la adición 1,2 sobre la 1,4 es debida a que el enlace C-Na es más iónico que por ejemplo el C-Mg, por lo tanto el carbanión entra en resonancia y da lugar a una mayor probabilidad de formación de un carbanión secundario que es menos estable y más reactivo.

- Copolímero: En la Fig. 8 se presentan los resultados obtenidos para el caso de los CBE, cuando se varia la relación: mod./inic. a una temperatura fija (70°C). Puede verse (columnas intermedias) que se incrementa el % de vinilos ligeramente con respecto al blanco de CBE (primera columna). De esta misma figura se observa que cuando este reactivo se emplea como iniciador (última columna) su efecto sobre los enlaces vinílicos del copolímero es mayor que cuando se emplea en mezclas con el n-BuLi, ya que incrementa el % de estos enlaces.

La explicación para el incremento en el % de enlaces vinílicos cuando se emplea el R_3MgNa como modificador, es la misma que en el caso de los PB, es decir, el enlace C-Na presenta cierto carácter iónico y por consiguiente da lugar a que el carbanión entre en resonancia y se genere un carbanión secundario, el cual da lugar a la adición 1,2 de éste en el monómero, generando una mayor cantidad de enlaces vinílicos.

Microestructura de PB con distintas
rel. mod./inic. Temp. in. 70 C.
Modificador: R₃MgNa

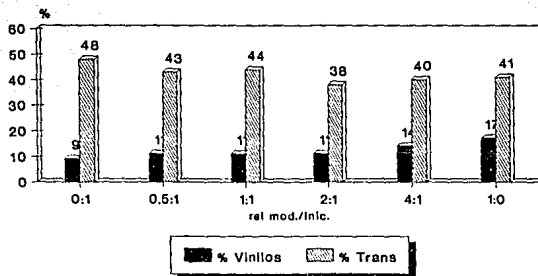


FIG. 7

Microestructura de CBE con distinta
rel. mod./inic. Temp. in.: 70 C.
Modificador: R₃MgNa

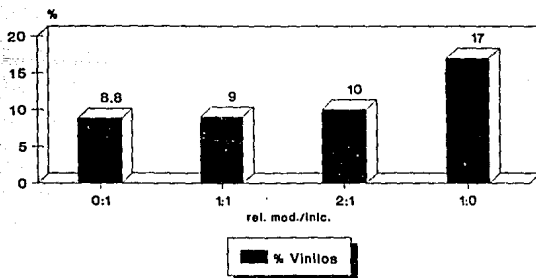


FIG. 8

-B.1.2. Efecto de la temperatura.

- Polibutadieno: En la Fig. 9 se pueden observar los resultados concernientes al polibutadieno al fijar la relación: mod./inic. en 0.5:1 y variar la temperatura inicial de reacción.

En esta Fig. 9 puede verse un ligero descenso en el % de vinilos (primer y tercer par de columnas) cuando disminuye la temperatura inicial. Con respecto al blanco de PB (segundo y cuarto par de columnas) los valores de porcentaje de vinilos que se obtuvieron cuando se emplea este modificador, son mayores; mientras tanto el % de trans permanece prácticamente igual ya sea a una temperatura de 50°C o de 70°C.

La temperatura no tiene un efecto significativo sobre la microestructura de los PB, y esto puede deberse a que en este rango de temperaturas (50°C - 70°C) el carbanión no sufre algún cambio en su reactividad y por lo tanto actúa normalmente (incrementa el porcentaje de enlaces vinílicos).

- Copolimero: En la Fig. 10 se presentan los resultados obtenidos para el caso de los CBE, al mantener fija la relación: mod./inic. en 1:1 y variar la temperatura inicial de reacción.

Al disminuir la temperatura inicial de reacción (primera columna de la Fig. 10) es notorio el incremento en el % de vinilos, referido a sí mismo (tercera columna) y también con respecto al blanco de CBE (segunda y cuarta columnas).

Microestructura de PB con relación
mod./inic.: 0.5:1 y temp. inic. varía
Modificador: R_3MgNa .

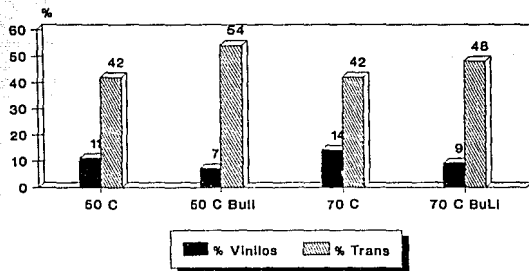


FIG. 9

Microestructura de CBE con relación
mod./inic.: 1:1 y temp. inic. varía
Modificador: R_3MgNa .

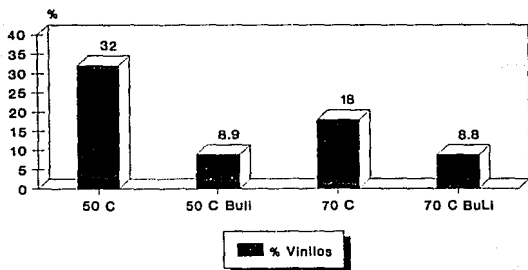


FIG. 10

En los copolímeros el efecto de la temperatura sobre la microestructura tiene un papel importante, esto puede deberse a que a medida que se disminuye la temperatura inicial de reacción se favorece bastante la formación del carbanión secundario, dando lugar a un mayor número de enlaces vinílicos.

Cuando se obtuvieron los datos de pesos moleculares empleando el R_3MgNa , se observó que estos pesos moleculares eran menores a los calculados, por lo tanto el R_3MgNa es capaz de iniciar la reacción de polimerización, por lo anterior fue necesario recalcular las cantidades necesarias de este reactivo para que sólo actuara como modificador, los datos que se obtuvieron de esta forma son los que se presentaron en las páginas precedentes.

C) MODIFICADOR: TMEDA.

- C.1. Efecto de la relación modificador/iniciador.

-Polibutadieno: En la Fig. 11 se presentan los datos experimentales obtenidos para el PB, al fijar la temperatura inicial de reacción en 70°C y variar la relación: mod./inic.

Al incrementar la cantidad de TMEDA en el sistema de reacción se observa (cuatro últimas columnas de la Fig. 11) un incremento marcado en el % de vinilos respecto al blanco de PB (primer par de columnas de dicha figura), sin embargo existe una relación de 2:1 después de la cual ya prácticamente no existe variación en la microestructura del polímero.

La explicación del marcado incremento en el % de vinilos es que el TMEDA tiene un efecto complejante sobre el Li^+ y por lo tanto el enlace C-Li tiene un carácter iónico más que covalente, por consiguiente se genera un carbanión secundario el cual es más reactivo que el primario, dando lugar a la formación de enlaces vinílicos preferentemente sobre los trans o los cis.

- Copolímero: En la Fig. 12 se presentan los resultados para los CBE obtenidos a una temperatura de 70°C y variando la relación: mod./inic.. Como puede observarse el % de vinilos respecto al blanco (primera columna de dicha figura) tiende a incrementarse conforme aumenta la cantidad de modificador (segunda y tercera columnas de dicha figura).

El porcentaje de vinilos de los CBE es menor con respecto al de los PB, esto es porque la cantidad de polibutadieno que se emplea en la síntesis de los CBE es menor que la empleada en la síntesis de los PB, además de que en los CBE el efecto complejante del TMEDA sobre el Li^+ hace que el carbanión propagante reaccione tanto con el butadieno como con el estireno, obteniéndose copolímeros al azar.

El hecho de que se incremente el % de vinilos, en los CBE, cuando se aumenta la cantidad de TMEDA es por la misma razón que para el caso de los PB, al haber mayor cantidad de TMEDA en la mezcla reaccionante hay un mayor número de moléculas de n-BuLi que tienen complejado el Li^+ volviéndose más reactivo el carbanión.

Microestructura de PB con distintas
rel. mod./inic. Temp. in.: 70 C.
Modificador: TMEDA

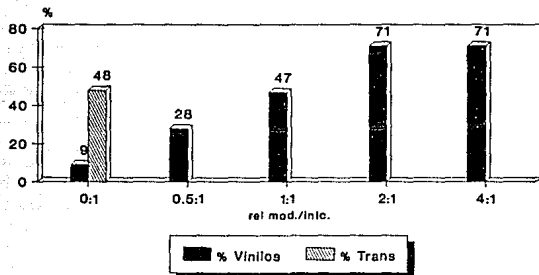


FIG. 11

Microestructura de CBE con distintas
rel. mod./inic. Temp. in.: 70 C.
Modificador: TMEDA

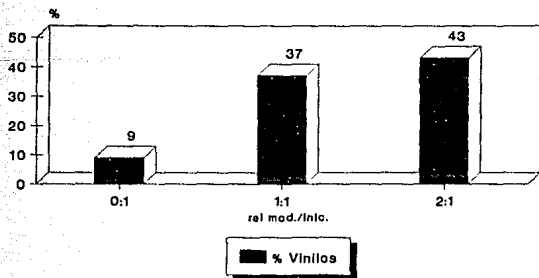


FIG. 12

- C.2. Efecto de la temperatura:

- Polibutadieno: En la Fig. 13 se presentan los datos obtenidos experimentalmente al variar la temperatura inicial de reacción con una relación: mod./inic. de 1:1.

Es notorio el efecto de la temperatura sobre la microestructura de los PB, a menor temperatura inicial se obtiene un mayor % de vinilos (primera y tercera columnas de la Fig. 13) y en ambos casos el porcentaje de vinilos obtenido es mayor a los blancos de PB, respectivos.

En este caso además del efecto complejante del TMEDA sobre el Li^+ , lo cual da lugar a enlaces vinílicos como ya se explicó, se tiene que conforme se reduce la temperatura inicial de reacción, probablemente el equilibrio de resonancia del carbanión esté desplazado casi en su totalidad hacia la formación del carbanión secundario.

- Copolímero: En la fig. 14 se presentan los datos experimentales para los CBE, con una relación: mod./inic. de 1:1 y variando la temperatura inicial de reacción. Se observa de esta Fig. 14 que cuando se disminuye la temperatura inicial de reacción hay un incremento en el porcentaje de vinilos (primera y tercera columnas de dicha figura). Se puede apreciar que el % de vinilos es menor en los CBE que en los PB cuando se compara a una misma temperatura, y esto es por la misma razón ya antes expuesta.

Microestructura de PB con relación
mod./inic.: 1:1 y temp. inic. varía
Modificador: TMEDA

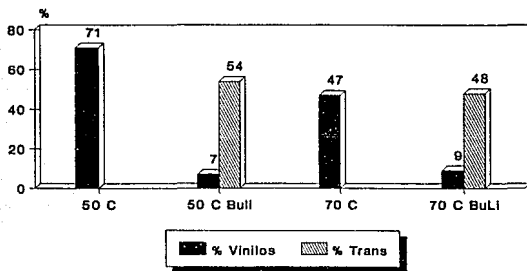


FIG. 13

Microestructura de CBE con relación
mod./inic.: 1:1 y temp. inic. varía
Modificador: TMEDA

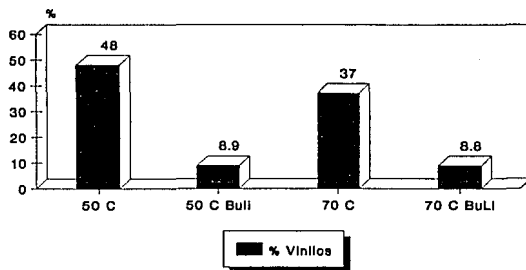


FIG. 14

La explicación para el aumento de la cantidad de vinilos cuando se disminuye la temperatura inicial de reacción, es la misma que para el caso de los polibutadienos, es decir, a menor temperatura inicial prácticamente no hay competencia entre la formación de un carbanión primario y uno secundario, sino que se genera un carbanión secundario en un porcentaje bastante significativo, aunado a lo anterior esta el efecto complejante del TMEDA sobre el Li^+ .

A continuación se presenta la tabla 2, donde se muestran algunos datos como el P.M. y la polidispersidad (D) obtenidos del reporte del G.P.C., para los PB y los CBE a distintas condiciones de reacción y con cierta formulación.

TABLA 2						
Tipo de hule	Iniciador	Modif.	Rel. mod./inic.	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	D	P.M. $\times 10^3$
PB	n-BuLi	-----	-----	70	1.08	143
PB	n-BuLi	-----	-----	50	1.02	110
CBE	n-BuLi	-----	-----	70	1.02	131
CBE	n-BuLi	-----	-----	50	1.05	95
PB	Bu ₂ Mg	-----	-----	70	1.06	177
PB	Bu ₂ Mg	-----	-----	50	1.08	96
PB	n-BuLi	Bu ₂ Mg	0.5:1	70	1.05	131
PB	n-BuLi	Bu ₂ Mg	1:1	70	1.06	136
PB	n-BuLi	Bu ₂ Mg	2:1	70	1.06	132
PB	n-BuLi	Bu ₂ Mg	4:1	70	1.06	126
PB	n-BuLi	Bu ₂ Mg	1:1	50	1.08	128

TABLA 2

CBE	Bu ₂ Mg	-----	-----	70	1.06	104
CBE	Bu ₂ Mg	-----	-----	50	1.1	105
CBE	n-BuLi	Bu ₂ Mg	0.5:1	70	1.05	90
CBE	n-BuLi	Bu ₂ Mg	1:1	70	1.06	77
CBE	n-BuLi	Bu ₂ Mg	2:1	70	1.07	39
CBE	n-BuLi	Bu ₂ Mg	1:1	50	1.04	76
PB	R ₂ MgNa	-----	-----	70	1.03	98
PB	R ₂ MgNa	-----	-----	50	1.18	92
PB	n-BuLi	R ₂ MgNa	0.5:1	70	1.04	128
PB	n-BuLi	R ₂ MgNa	1:1	70	1.03	120
PB	n-BuLi	R ₂ MgNa	2:1	70	1.03	94
PB	n-BuLi	R ₂ MgNa	4:1	70	1.04	87
PB	n-BuLi	R ₂ MgNa	0.5:1	50	1.03	115
CBE	R ₂ MgNa	-----	-----	70	1.03	97
CBE	R ₂ MgNa	-----	-----	50	1.1	81
CBE	n-BuLi	R ₂ MgNa	1:1	70	1.04	122
CBE	n-BuLi	R ₂ MgNa	2:1	70	1.04	103
CBE	n-BuLi	R ₂ MgNa	1:1	50	1.04	106
PB	n-BuLi	TMEDA	0.5:1	70	1.08	134
PB	n-BuLi	TMEDA	1:1	70	1.02	145
PB	n-BuLi	TMEDA	2:1	70	1.02	172
PB	n-BuLi	TMEDA	4:1	70	1.02	143
PB	n-BuLi	TMEDA	1:1	50	1.02	112
CBE	n-BuLi	TMEDA	1:1	70	1.07	167
CBE	n-BuLi	TMEDA	2:1	70	1.3	173
CBE	n-BuLi	TMEDA	1:1	50	1.02	107

De esta tabla se observa que la polidispersidad (D) no se amplía significativamente respecto a los valores de D del blanco, ya sea de PB o de CBE, independientemente del modificador que se emplee. Enseguida se hacen las observaciones y la discusión para cada modificador empleado.

- Modificador: Bu_2Mg .

- Efecto de la relación modificador/iniciador.

- Polibutadieno: La D se mantiene casi constante a medida que se incrementa la relación: modif./inic., sin embargo si es mayor que la D del blanco de PB, esto es indicativo de que las reacciones con Bu_2Mg son ligeramente más lentas comparadas con las reacciones donde solamente se emplea n-BuLi, lo anterior puede confirmarse si se observan los pesos moleculares (P.M.), los cuales van disminuyendo ligeramente a medida que se aumenta la cantidad de modificador en la mezcla reaccionante, es decir, hay menor conversión de monómero a polímero.

El hecho de que las reacciones sean ligeramente lentas, comparadas a las que se usan como blanco, se debe al efecto de una mayor covalencia del enlace C-Mg que del C-Li, lo cual hace al carbanión menos reactivo.

- Copolímero: En este caso las reacciones se van haciendo más lentas a medida que hay más cantidad de Bu_2Mg , lo cual puede deducirse a partir de los valores de P.M., que van disminuyendo, y también con los valores de D que son ligeramente mayores, con respecto al blanco de CBE. La explicación para esto es la misma que

para el caso de los PB, es decir por el la mayor covalencia del enlace C-Mg que la del C-Li.

- Efecto de la temperatura.

- Polibutadieno y Copolímero: De la tabla 2 puede apreciarse que si disminuye la temperatura inicial las reacciones son más lentas, ya que para una relación: mod./inic. de 1:1 el peso molecular disminuye ligeramente. Cuando se emplea el Bu_2Mg como iniciador a distinta temperatura la reacción es más lenta que cuando se emplea como modificador, esto puede verse con los P.M., los cuales disminuyen.

Aunque el Bu_2Mg no tiene un efecto significativo en la microestructura del PB o del CBE, si da lugar a reacciones ligeramente más lentas a las obtenidas con n-BuLi.

- Modificador: R_3MgNa .

- Efecto de la relación: modificador/iniciador.

De la tabla 2 puede observarse que tanto para el PB como para el CBE, a medida que se incrementa la cantidad de modificador, hay una disminución en el peso molecular sin que la D se amplíe. El hecho de que disminuya el P.M. puede deberse a que este modificador cuenta tanto con el Mg^{**} como con el Na^+ además del Li^+ presente en la disolución, por lo tanto puede darse el caso de que las cadenas "vivas" que se propagan se lleguen a unir a cualquiera de estos cationes y como consecuencia ya no les resulte tan fácil propagarse dando lugar a moléculas pequeñas, todo esto se traduce en menores

pesos moleculares.

- Efecto de la temperatura.

- De esta tabla 2 se aprecia que tanto para el PB como para el CBE, a una menor temperatura de inicio de reacción los pesos moleculares disminuyen sin que haya una ampliación en la D.

La explicación para la disminución en los pesos moleculares es la misma que la del apartado anterior, es decir, la posibilidad de que se dificulte la propagación debido a la adición de los carbaniones a los cationes del modificador.

- Modificador: TMEDA.

- Efecto de la relación: modificador/iniciador.

- Polibutadieno: A medida que aumenta la cantidad de este modificador respecto al iniciador, los pesos moleculares aumentan en tanto que la D permanece casi constante. Sin embargo, la relación de 2:1 parece ser la relación tope, ya que después de esta relación el peso molecular empieza a disminuir, esto puede deberse a un posible exceso de TMEDA que desactive al n-BuLi.

El hecho de que se incremente el P.M. conforme aumenta la relación: mod./inic. se debe al efecto complejante que tiene este modificador sobre el Li^+ , dejando más reactivo al carbanión y por consiguiente hay una mayor conversión del monómero al polímero en menor tiempo de reacción.

- Copolímero: A medida que se incrementa la cantidad de TMEDA, tanto los pesos moleculares como la D aumentan. Una posible

explicación al hecho de que se incremente la D en los copolímeros, puede ser de que como se encuentra presente el estireno junto con el butadieno, exista una competencia entre ambos por polimerizar y con ello se generen moléculas de polímero más pequeñas.

- Efecto de la temperatura:

De la tabla 2 (últimos renglones) puede verse que tanto para el PB como para el CBE, a medida que disminuye la temperatura inicial de reacción, disminuye el peso molecular. Este hecho puede deberse a que a menores temperaturas iniciales se da una iniciación un poco lenta, lo cual da lugar a una menor conversión, en un mismo tiempo dado, respecto a una temperatura inicial mayor.

-D) PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION.

En este apartado se anexan los perfiles de temperatura y presión de algunas de las reacciones de polimerización empleando los distintos modificadores. Cabe notar que el perfil de presión es en un momento dado el parámetro que nos indica qué tan rápida es una reacción con respecto a otra en el sentido de que a un tiempo determinado de reacción, la disminución en la presión sea mayor o menor.

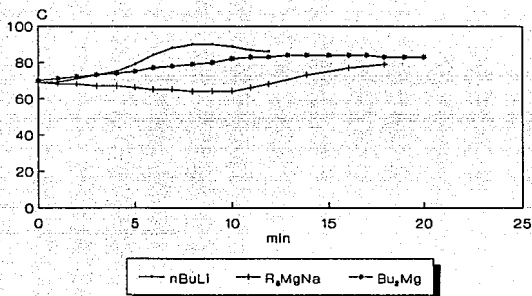
- D.1. Efecto de reactivos ($n\text{-BuLi}$, Bu_2Mg y R_3MgNa) como iniciadores.

- Polibutadienos: En la Figs. 15 y 16 se muestran los perfiles de temperatura y presión, respectivamente, para PB cuando se emplean el $n\text{-BuLi}$, Bu_2Mg y R_3MgNa y puede observarse que para el Bu_2Mg y el R_3MgNa los incrementos en la temperatura (Fig. 15) son menores con respecto al blanco, de hecho, con estos modificadores es necesario calentamiento. Mientras tanto la disminución de presión (Fig. 16) no es tan marcada como en el blanco, además, en un mismo tiempo de reacción la disminución en la presión es menor tanto para el Bu_2Mg como para el R_3MgNa , por lo anterior se deduce que las reacciones son más lentas.

El efecto de un menor incremento de temperatura o de presión, cuando los modificadores se emplean como iniciadores, se debe al carácter covalente de sus enlaces carbanión-cación, que hacen menos reactivos a los carbaniones generados como ya se explicó previamente.

En la Figs. 17 y 18 se muestran los perfiles de temperatura y presión, respectivamente, para PB cuando la temperatura inicial de reacción disminuye. A la temperatura de 50°C es necesario aplicar calor a la reacción cuando se emplea el Bu_2Mg y puede verse que los incrementos de temperatura (fig. 17) y presión (fig.18) son menores que a temperaturas iniciales mayores, esto puede explicarse por el hecho de que a temperaturas más bajas se tiene mayor probabilidad de formación de agregados, lo que implica una reducción en la reactividad de los compuestos empleados.

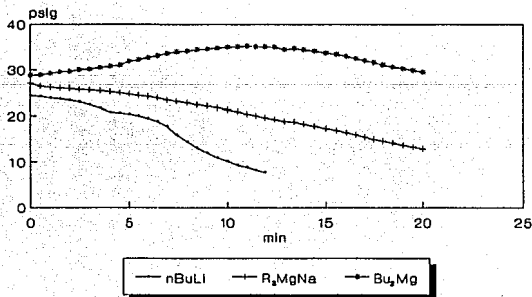
Perfil de Temperatura para PB Diferentes iniciadores.



Temp. Inic. 70 C

FIG 15

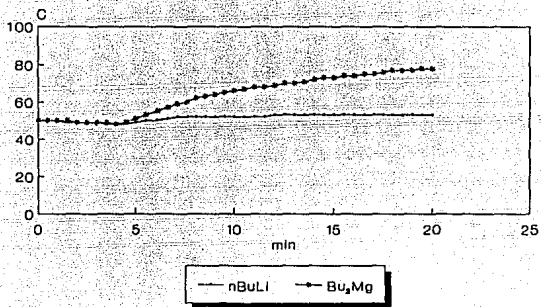
Perfil de Presión para PB Diferentes iniciadores



Temp. Inic. 70 C

FIG.16

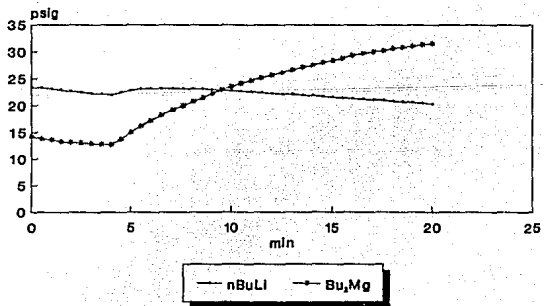
Perfil de Temperatura para PB Diferentes iniciadores



Temp. inic. 50 C

FIG. 17

Perfil de Presión para PB Diferentes iniciadores



Temp. inic. 50 C

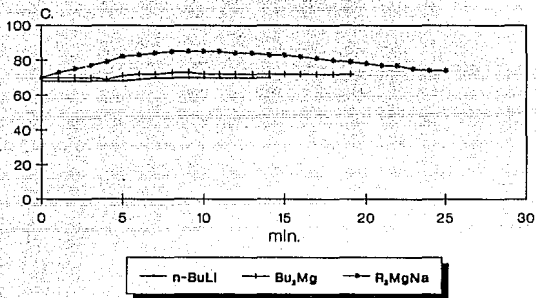
FIG. 18

- Copolímero: Las Figs. 19 y 20 presentan los perfiles de temperatura y presión, respectivamente, para el CBE. Se puede decir que las reacciones son más lentas cuando se usa el n-BuLi y el Bu₂Mg, ya que presentan un incremento menor tanto de temperatura como de presión, con respecto al R₃MgNa. La temperatura en un inicio permanece casi constante (Fig. 19) y se eleva hasta que se le aplica calor al sistema. Mientras tanto la presión (Fig. 20) inmediatamente disminuye al adicionar los reactivos y se incrementa ligeramente al aplicar calor al sistema. Esta disminución en la velocidad de reacción puede deberse a que en este caso de los CBE existe una competencia entre los monómeros para reaccionar con el iniciador, aunado a el efecto de una mayor covalencia de los enlaces C-Li y C-Mg comparados con el C-Na.

En las Figs. 21 y 22 se presentan los perfiles de temperatura y presión, respectivamente, cuando se disminuye la temperatura inicial de reacción a 50°C. El incremento en la temperatura es menor (fig. 21) comparado con el incremento que se da a 70°C, y la disminución en la presión es más lenta (fig.22), sobre todo para el Bu₂Mg, por consiguiente se puede decir que las reacciones a 50°C son más lentas.

La posible explicación, para que a 50°C las reacciones sean más lentas, es de que el grado de agregación para estos reactivos en disolventes hidrocarbonados aumenta conforme la temperatura es menor, y además se sabe que con un mayor grado de agregación los carbaniones son menos reactivos.

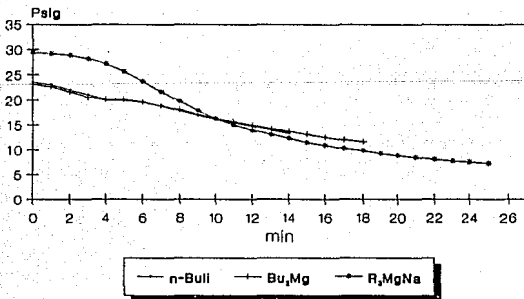
Perfiles de temperatura para CBE distintos iniciadores



Temp. Inicial : 70 C.

FIG. 19

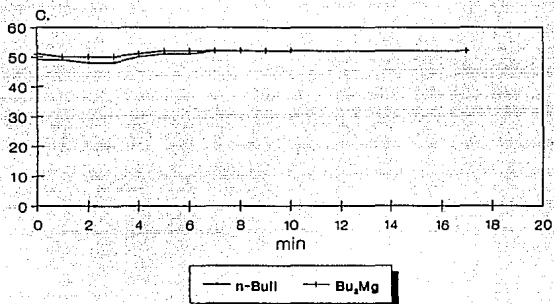
Perfiles de presión para CBE distintos iniciadores



Temp. Inicial : 70 C.

FIG. 20

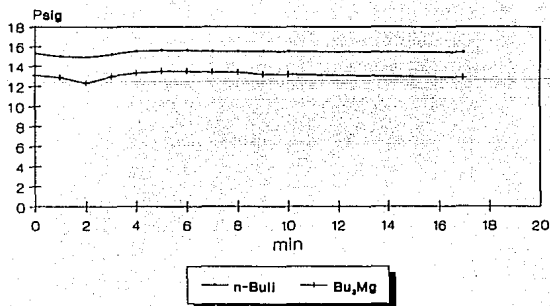
Perfiles de temperatura para CBE distintos iniciadores



Temp. Inicial : 50 C.

FIG. 21

Perfiles de presión para CBE distintos iniciadores



Temp. Inicial : 50 C.

FIG. 22

- D.2. Efecto de la relación modificador/iniciador.

- Polibutadieno y Copolímero: En las Figs. 23, 23-1 y 23-2 se presentan los perfiles de temperatura para PB, los cuales son sumamente semejantes a los perfiles para CBE, cuando se varía la relación: mod./inic.

Cuando se incrementa la relación modif./inic. es menor el incremento de temperatura (Figs. 23, 23-1, 23-2) para todos los modificadores. Lo anterior puede deberse a que existe una mayor cantidad de modificador, y como ya se explicó, esto conduce a tener iniciaciones ligeramente más lentas.

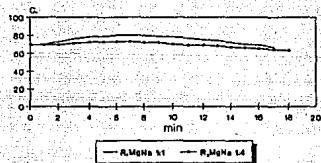
En las Figs. 24, 24-1 y 24-2 se presentan los perfiles de presión para PB, los cuales también son semejantes para el caso de CBE, al variar la relación: modificador/iniciador.

Puede observarse que la presión desde un inicio tiende a disminuir para el Bu_2Mg y el R_3MgNa , mientras que para el TMEDA se registra un ligero incremento, sobre todo para la relación 1:1.

Esto puede deberse a que el aumento de la temperatura es poco, además del efecto del enlace carbanión-cación, esto puede verse por ejemplo cuando se emplea como modificador el TMEDA, si hay un ligero incremento en la presión y las reacciones son más rápidas, debido al efecto complejante de este compuesto sobre el catión.

También cabe mencionar que se sabe²⁷ que el Mg^{++} en un momento dado puede unirse con hasta tres cadenas vivas formando un complejo, lo cual daría como resultado una disminución en la

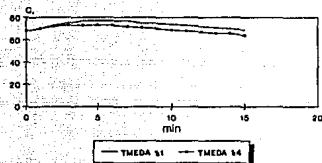
Perfiles de temperatura para PB
distintas rel. iniciador:modificador
Moles constantes de iniciador



Temp. inicial : 70 C.

FIG. 23-1

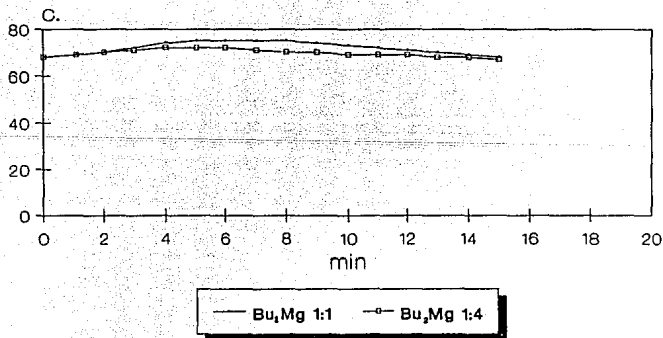
Perfiles de temperatura para PB
distintas rel. iniciador:modificador
Moles constantes de iniciador



Temp. inicial : 70 C.

FIG. 23-2

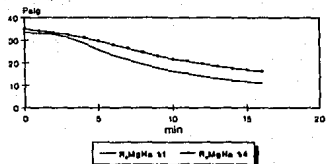
Perfiles de temperatura para PB
distintas rel. iniciador:modificador
Moles constantes de iniciador



Temp. inicial : 70 C.

FIG. 23

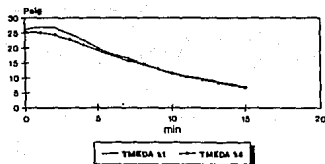
Perfiles de presión para PB
distintas rel. iniciador:modificador
Moles constantes de iniciador



Temp. Inicial : 70 C.

FIG. 24-1

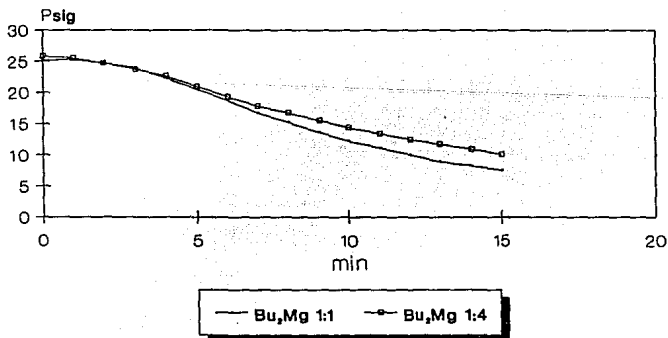
Perfiles de presión para PB
distintas rel. iniciador:modificador
Moles constantes de iniciador



Temp. Inicial : 70 C.

FIG. 24-2

Perfiles de presión para PB
distintas rel. iniciador:modificador
Moles constantes de iniciador



Temp. Inicial : 70 C.

FIG. 24

velocidad de reacción. Al momento de desactivar la disolución polimérica, el complejo de Mg^{++} se rompe.

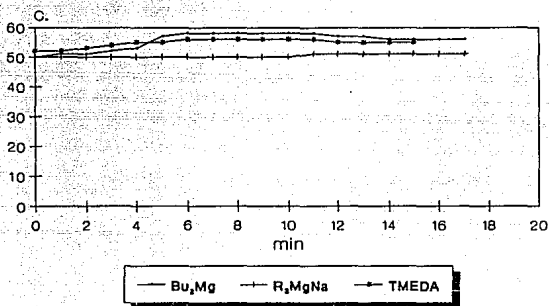
D.3. Efecto de la temperatura.

- Polibutadieno y Copolímero: En la Fig. 25 se presenta el perfil de temperatura para PB, el cual tiene el mismo comportamiento que para el caso del CBE, cuando se disminuye a $50^{\circ}C$ la temperatura inicial de reacción con una relación mod./inic. de 1:1. El incremento en el ΔT es muy poco, de hecho para el Bu_2Mg y el R_3MgNa fue necesario el calentamiento. Es notorio como la temperatura inicial, a pesar de no jugar un papel importante en la microestructura para el caso de Bu_2Mg , si tiene efecto sobre la velocidad de reacción, sea cual sea el modificador, puesto que a medida que disminuye la temperatura inicial las reacciones tienden a ser lentas e inclusive requieren de calentamiento algunas de ellas. Todo lo anterior debido a efectos de enlaces carbanión-cación y estados de agregación.

En la Fig. 26 se presenta el perfil de presión para PB, que se comporta de manera semejante al perfil correspondiente al CBE, con una temperatura inicial de $50^{\circ}C$ y una relación: modif./inic. de 1:1.

Puede observarse que la disminución de la presión es menos pronunciada que en el caso del perfil obtenido a $70^{\circ}C$ (fig.24), esto se traduce en una reacción más lenta para el Bu_2Mg y el R_3MgNa ; como ya se había comentado esto es debido a que a menores temperaturas existen las especies con mayor grado de agregación.

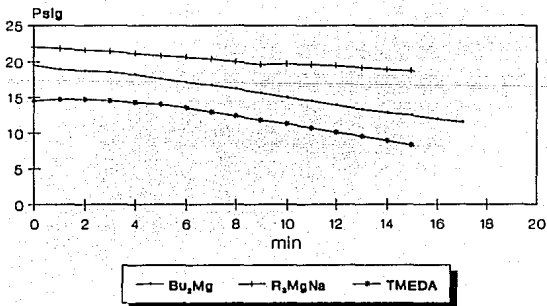
Perfiles de temperatura para PB
rel. iniciador/modificador: 1:1



Temp. inicial : 50 C.

FIG. 25

Perfiles de presión para PB
rel. iniciador/modificador, 1:1



Temp. Inicial : 50 C.

FIG. 26

Es interesante comentar el hecho de que en realidad no existe una diferencia fuerte en la microestructura de los PB y los CBE, cuando se usa el Bu_2Mg como modificador o bien cuando se emplea como iniciador de la polimerización, sin embargo, es notoria la diferencia en el tiempo de reacción pues con este modificador el tiempo de reacción es mucho mayor que cuando se emplea el $n\text{-BuLi}$ sólo. Este hecho es debido a la mayor electronegatividad del Mg^{++} comparada con la del Li^+ , por tanto el enlace C-Mg está menos polarizado que el de C-Li , de tal forma que el carbanión enlazado con el Li^+ es más reactivo que cuando se encuentra enlazado con el Mg^{++} .

También cabe mencionar que las mezclas $\text{BuLi}/\text{Bu}_2\text{Mg}$ empleadas en la experimentación, no cumplen con el comportamiento reportado en la literatura⁽¹¹⁾ donde se menciona que el uso de mezclas $n\text{-BuLi}/\text{organomagnesio}$ dan un incremento tanto en la velocidad de reacción como el % de trans respecto a los valores obtenidos con el empleo únicamente de $n\text{-BuLi}$. Los valores experimentales obtenidos en el presente trabajo indican que la mezcla empleada da lugar a una microestructura casi idéntica, respecto al empleo de $n\text{-BuLi}$ y además las reacciones tienden a ser ligeramente más lentas.

VII. CONCLUSIONES

- El dibutil magnesio y el trialquil magnesiato de sodio son reactivos capaces de iniciar la polimerización aniónica en solución.

- Se logra modificar la microestructura de los polibutadienos y copolímeros butadieno-estireno utilizando compuestos como trialquil magnesiato de sodio (hasta un 5% más de vinilos respecto al n-BuLi) y tretametiletildiamina (hasta un 66% más de vinilos respecto al n-BuLi), usándolos en mezclas con n-BuLi.

- La temperatura inicial de reacción y en general la temperatura de reacción, es un factor que influye en la microestructura final del hule, hasta un 24% más de vinilos con un decremento de 20°C en la temperatura inicial (con TMEDA, por ejemplo).

- Se puede regular el % de vinilos o de trans, controlando la composición de la mezcla de reacción y las condiciones de la reacción (temperatura inicial de reacción).

- El Bu_2Mg puede emplearse como iniciador de la polimerización obteniendo porcentajes de trans y D.P.M. similares a las obtenidas con n-BuLi; en este sentido puede usarse como un sustituyente del n-BuLi, es decir, se puede emplear en mezclas con el n-BuLi para reducir el consumo de este último.

- A relaciones mod./inic. bajas (0.5:1 a 1:1) para el Bu_2Mg y para el R_3MgNa , el tiempo de reacción es menor y la polidispersidad es ligeramente menor (1.03 a 1.06) comparado a relaciones mod./inic. mayores a 1:1 (D.P.M.: 1.04 a 1.07).

- El R_3MgNa es un buen modificador para la obtención de porcentajes medios de vinilos (14%), para aumentar dicho porcentaje es necesario incrementar la cantidad de este modificador respecto al $n\text{-BuLi}$ en una relación de 4:1, o inclusive emplearse sólo.

- Para la obtención de un alto % de vinilos (71%) puede emplearse el TMEDA, en pequeñas cantidades (no más de una relación: mod./inic. de 2:1 con $n\text{-BuLi}$). El tiempo de reacción con este modificador es menor que con cualquiera de los otros dos modificadores, gracias a su efecto complejante.

- En general, para incrementar un porcentaje de trans o de vinilos se debe incrementar la relación: mod./inic., aunque existe una relación: mod./inic. máxima, generalmente de 2:1, después de la cual prácticamente ya no hay modificación de la microestructura.

- Con la polimerización aniónica en solución se obtienen polidispersidades estrechas ($D < 1.1$), se logra tener buen control sobre el peso molecular del polímero (aprox. 100,000) y sobre la microestructura del hule.

VIII. BIBLIOGRAFIA

1. Fontanille M., en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 3, Capt. 25, Ed. Pergamon, G.B., 1989.
2. Quirk R.P., Adv. Polym. Sci., 65, 321-346 (1985).
3. Quirk R.P., Kinning D.J., Fetters L.J., en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 7, Capt. 1, Ed. Pergamon, G.B., 1989.
4. Müller A.H.E., en "Comprehensive Polymer Science", Vol. 3, Capt. 26, Ed. Pergamon. G.B., 1989.
5. Odian G., "Principles of Polymerization", 1a. ed., Ed. McGraw Hill Co., N.Y. E.U.A., 1970.
6. Guevara S.G., "Cuantificación de venenos en ciclohexano y venenos totales en la polimerización de butadieno a nivel laboratorio", I.N.S.A., Documento Interno LI 045-89.
7. Farrar C.R., "Age resistant polymers containing chemically bound antioxidant functional groups", Phillips Petroleum Co., U.S. Patent 4,377,666. Mar 22, 1983.

8. Binghman et al., "Solution Polymerization", The General Tire and Rubber Company, Akron, Ohio, E.U.A. U.S. Patent 4,503,204. Mar. 5, 1985.
9. Watanabe H.Y. et al., "Process for making diene copolymer rubbers", Nippon Zeon Co. Ltd., Tokio, Japón, U.S. Patent 4,614,771. Sep. 30, 1986.
10. Hall E.J., "Initiator systems for polymerization of 1,3-dienes or copolymers containing 1,3-dienes", Firestone Tire and Rubber Co., Akron, Ohio, E.U.A., U.S. Patent 4.647,635. Mar. 3, 1987.
11. Ikematsu T. et al., "Crystalline trans-butadiene polymers", Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Japón, G.B. Patent 2,161,169 A, Ene. 8, 1986.
12. Hargis G. I., et al., "Tire tread having high trans butadiene based elastomeric block copolymers and blends", GenCorp Inc., Akron. Ohio, E.U.A., U.S. Patent 4,669,518. Ene. 2, 1987.
13. Hargis G. I., et al., "High trans butadiene based elastomeric block copolymers and blends", GenCorp Inc., Akron, Ohio, E.U.A., U.S. Patent 4,616,065. Oct. 7, 1986.

14. Ueda A. et al., "Rubber composition for tire treads", Nippon Zeon Co. Ltd., Tokio, Japon, U.S. Patent 4,555,547. Nov. 26, 1985.
15. Yoshioka A. et al., Pure and Appl. Chem., 58, 12, 1697-1706 (1986).
16. Hall E.J., "Catalyst containing oligomeric oxolanyl alkene modifiers and process for the production of polymers having increased 1,2-microstructure", Firestone Tire and Rubber Co., Akron, Ohio, E.U.A., U.S. Patent 4,429,090. Ene. 31, 1984.
17. Noguchi K. et al., "Process for modifying conjugated diene polymers", Nippon Zeon Co. Ltd., Tokio, Japon, EP Patent 0 150 479. Dic. 21, 1984.
18. Rempp P., Franta E., Herz J.E., Adv. Polym. Sci., 68, 147-170 (1988).
19. Bingham et al., "Solution Polymerization", The General Tire and Rubber Co., Akron, Ohio, E.U.A., U.S Patent 4,297,240. Oct. 27, 1981.

20. Uribe V.M. y Mehrenberger P.Y., "Los Polímeros. Síntesis y Caracterización", 1a. ed. Ed. Limusa, México D.F., 1986.
21. McGrath J.E., J. Chem. Educ., 58, 11, 844-861 (1981).
22. Worsfold D.J., Bywater S., Can. J. Chem., 38, 1891 (1960).
23. Young R.N., Quirk R.P., Fetters L.J., Adv. Polym. Sci., 56, 1 (1984).
24. Alexander I.A., Bywater S., J. Polym. Sci. Parte A 1, 6, 3407 (1968).
25. Furniss B.S. et al., "Vogel's textbook of practical organic chemistry", 5a. ed. Ed. Longman Scientific & Technical, Inglaterra, 1989.
26. "Science and Technology of Rubber", Ed. por Erich F.R., Capt. 3, p.p. 111-112, Ed. Academic Press, Nueva York, E.U.A., 1978.
27. Van Beylen, M. et al., Adv. Polym. Sci., (1987).