



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

SINTESIS DE COPOLIMEROS ESTIRENO -  
BUTADIENO ( SBR'S ) A NIVEL LABORATORIO VIA  
POLIMERIZACION EN EMULSION EN FRIO.  
DESACTIVADOS CON NUEVOS AGENTES  
PARADORES DE REACCION POR RADICALES  
LIBRES

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**Q U I M I C O**  
**P R E S E N T A :**  
**MANUEL GUTIERREZ NAVA**

ASESOR:

DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. MEXICO

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo de tesis: Síntesis de copolímeros Estireno-Butadieno (SBR's) a nivel laboratorio via polimerización en emulsión en frío, desactivados con nuevos agentes paradores de reacción por radicales libres.

que presenta El pasante: Manuel Gutiérrez Nava  
con número de cuenta: 8402604-4 para obtener el TITULO de:  
QUIMICO

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 16 de Agosto de 1995

PRESIDENTE Dr. Rafael Herrera Nájera  
VOCAL M en C René Miranda Ruvalcaba  
SECRETARIO M en C Guillermo Penieres Carrillo  
1er. SUPLENTE Q Victoria Hernández Palacios  
2do. SUPLENTE Q Yolanda Marina Vargas Rodríguez

## **Reconocimiento**

**Este trabajo se realizo con el apoyo de Industrias Negromex S. A. de C. V. e Industrias Resistol S. A. de C. V. (IRSA).**

## **Dedicatoria**

**A mis padres *Manuel y Ma. Trinidad* por todo su cariño y apoyo incondicional, gracias por darme lo mejor de la vida..."la vida" y por hacer de mi lo que hoy soy enseñándome los principios que me guían y han creado en mi el carácter para alcanzar mis metas...los amo.**

**A mis hermanos:**

***Rosario, Alejandro, Josué, Jessica y Raquel*, espero que este trabajo sea un ejemplo de lo que podemos hacer si nos mantenemos unidos.**

**A *Emmanuel* (mi pequeño osito).**

**A la mujer más maravillosa que he conocido, que me escucha, entiende y con quien puedo contar en todo momento y compartir mis triunfos y fracasos, y que ha sido para mi, mi inspiración, mi pasión y el amor de mi vida.**

**Con todo mi amor para ti *Sonia*.**

## **Agradecimientos**

**Agradezco al *Dr Rafael Herrera N.*, por la oportunidad dada, depositando en mi su confianza para la realización de este trabajo, espero no haberle fallado.**

**Gracias por todo su apoyo y consejos, no sabría como pagarselos, pero permitame felicitarlo por ser una persona muy especial y por esa virtud que lo hace a usted grande, su calidad humana.**

**G r a c i a s**

**" Doc ".**

***Síntesis de copolímeros estireno-butadieno (SBR's) a nivel laboratorio vía polimerización en emulsión en frío, desactivados con nuevos agentes paradores de reacción por radicales libres.***

## **1) Índice General.**

1.- Índice general.	1.
2- Índice de figuras.	2.
3.- Índice de tablas.	7.
4.- Resumen.	8.
5.- Objetivos.	9.
6.- Introducción.	10.
7.- Marco teórico.	13.
7.1) Polimerización en emulsión	13.
7.2 Mecanismo de polimerización en emulsión.	15.
7.3) Sistema SBR.	21.
7.4) Materias primas.	49.
7.5) Requisitos para agentes "paradores".	62.
8.- Metodología Experimental.	63.
8.1) Formulaciones.	65.
8.2) Preparación de jabón.	65.
8.3) Preparación de activador.	67.
8.4) Procedimiento de carga y operación del reactor.	68.
8.5) Perfil de conversión.	71.
8.6) Desactivación de muestras de látex.	71.
8.7) Análisis de muestras.	73.
9.- Resultados.	77.
10.- Discusión de resultados.	84.
11.- Conclusiones y recomendaciones.	97.
12.- Referencias.	99.

## 2) Índice de Figuras.

Figura 1.	Tipos de micelas.	14.
Figura 2.	Polimerización en emulsión (intervalo 1).	16.
Figura 3.	Reacciones dentro de una partícula de látex.	19.
Figura 4.	Reacción global de iniciación.	23.
Figura 5.	Semireacción de oxidación.	23.
Figura 6.	Semireacción de reducción	24.
Figura 7.	Reacción global de producción de peróxiradicales.	24.
Figura 8.	Semireacción de reducción	25.
Figura 9.	Semireacción de oxidación	25.
Figura 10.	Reacción de reducción del complejo $Fe^{3+}$ -EDTA.	26.
Figura 11.	Esquema del sistema de iniciación.	27.
Figura 12.	Reacción de formación del primer radical tipo butadiénico por adición tipo <i>cis-1,4</i> .	28.
Figura 13.	Reacción de formación del primer radical tipo butadiénico por adición tipo <i>trans-1,4</i> .	28.
Figura 14.	Reacción de formación del primer radical tipo butadiénico por adición tipo vinilo (adición 1,2).	29.
Figura 15.	Reacción de formación del radical tipo estirénico.	29.
Figura 16.	Reacción de propagación del radical tipo estirénico con moléculas de butadieno; adición tipo <i>cis-1,4</i> .	34.
Figura 17.	Reacción de propagación del radical tipo estirénico con moléculas de butadieno; adición tipo <i>trans-1,4</i> .	34.
Figura 18.	Reacción de propagación del radical tipo estirénico con moléculas de butadieno; adición tipo vinilo	34.

<b>Figura 19.</b>	<b>Reacción de propagación del radical tipo butadiénico-<i>trans</i> con moléculas de butadieno.</b>	<b>35.</b>
<b>Figura 20.</b>	<b>Reacción de propagación del radical tipo butadiénico-<i>cis</i> con moléculas de butadieno.</b>	<b>36.</b>
<b>Figura 21.</b>	<b>Reacción de propagación del radical tipo butadiénico-vinilo con moléculas de butadieno.</b>	<b>37.</b>
<b>Figura 22.</b>	<b>Reacción de propagación del radical tipo estirénico con moléculas de estireno.</b>	<b>38.</b>
<b>Figura 23.</b>	<b>Reacción de terminación de radicales libres por adición.</b>	<b>39.</b>
<b>Figura 24.</b>	<b>Reacción de terminación de radicales libres por dismutación.</b>	<b>40.</b>
<b>Figura 25.</b>	<b>Reacción de terminación y formación de radicales libres por transferencia.</b>	<b>41.</b>
<b>Figura 26.</b>	<b>Reacción de desactivación del hidroperóxido por acción del thiostop.</b>	<b>42.</b>
<b>Figura 27.</b>	<b>Mecanismo de reacción de la desactivación del hidroperóxido por acción del thiostop.</b>	<b>43.</b>
<b>Figura 28.</b>	<b>Mecanismo de reacción de la desactivación del hidroperóxido por acción del thiostop.</b>	<b>43.</b>
<b>Figura 29.</b>	<b>Reacción de desactivación de radicales alcoxilo por acción del thiostop.</b>	<b>44.</b>
<b>Figura 30.</b>	<b>Reacción de desactivación de radicales poliméricos dentro de las partículas de polímero.</b>	<b>44.</b>
<b>Figura 31.</b>	<b>Mecanismo de reacción de la desactivación de radicales alcoxilo por acción del thiostop.</b>	<b>45.</b>

- Figura 32.** Mecanismo de reacción de la desactivación de radicales alcoxilo por acción del thioSTOP. **45.**
- Figura 33.** Reacción de desactivación de radicales poliméricos en la interface micela-solución por acción del thioSTOP. **46.**
- Figura 34.** Reacción de desactivación de radicales poliméricos dentro de las partículas de polímero por acción del radical producto de la reacción anterior (Figura 33). **46.**
- Figura 35.** Mecanismo de reacción de la desactivación de radicales poliméricos en la interface micela-solución. **47.**
- Figura 36.** Mecanismo de reacción de la desactivación de radicales poliméricos en la interface micela-solución. **47.**
- Figura 37.** Reacción del thioSTOP con iones  $Fe^{3+}$ . **48.**
- Figura 38.** Reacción de desactivación de radicales poliméricos por acción del radical formado en la reacción anterior (Figura 37). **48.**
- Figura 39.** Reacción de estabilización por resonancia y desactivación de radicales poliméricos por acción del radical producido en la reacción de la Figura 37. **48.**
- Figura 40.** Reacción de remoción de oxígeno. **55.**
- Figura 41.** Fórmula química de los polisulfuros de xantógeno. **56.**
- Figura 42.** Fórmula química de los tritronatos. **57.**
- Figura 43.** Fórmula química de alquilo o arilo ditlocarbamatos. **57.**
- Figura 44.** Fórmula química de sales de ácidos mercaptocarboxílicos. **57.**
- Figura 45.** Fórmula química de las metil-dihidroxilaminas. **58.**
- Figura 46.** Fórmula química de las monoalcanolaminas. **58.**
- Figura 47.** Fórmula química de hidroquinonas disustituidas. **58.**

Figura 48.	Fórmula química de ácidos hidroxiditiocarboxílicos.	59.
Figura 49.	Fórmula química de los hidroxiditiocarboxílatos de sodio.	60.
Figura 50.	Esquema del reactor empleado.	70.
Figura 51.	Perfil de conversión (gráfica-1).	82.
Figura 52.	Perfil de conversión (gráfica-2).	83.
Figura 53.	Fórmula química del 2-mercaptotoluimidazol (Vanax MTI).	84.
Figura 54.	Reacción de obtención de la sal de sodio del 2-mercapto toluimidazol (Vanax Na) a partir del Vanax MTI.	85.
Figura 55.	Reacción de desactivación del hidroperóxido por acción del Vanax Na.	86.
Figura 56.	Reacción de desactivación de radicales alcoxilo por acción del Vanax Na.	87.
Figura 57.	Reacción de desactivación de radicales poliméricos por acción del radical producto de la reacción anterior (Figura 56).	87.
Figura 58.	Reacción del Vanax Na con iones $Fe^{3+}$ .	87.
Figura 59.	Reacción de desactivación de radicales poliméricos por acción del radical producto de la reacción anterior (Figura 58).	88.
Figura 60.	Estabilización por resonancia con formación de un "nuevo" radical y desactivación de radicales poliméricos a partir del radical formado en la reacción de la Figura 59.	88.
Figura 61.	Fórmula química del 2,6-di- <i>ter</i> -butil-4-metilxatato de litio (BHTL).	89.

Figura 62.	Reacción de desactivación del hidropéroxido por acción del BHTL.	90.
Figura 63.	Reacción de desactivación de radicales alcoxilo por acción del BHTL.	91.
Figura 64.	Reacción de desactivación de radicales poliméricos por acción del radical producido en la reacción anterior (Figura 64).	91.
Figura 65.	Reacción del BHTL con iones $Fe^{3+}$ .	91.
Figura 66.	Reacción de desactivación de radicales poliméricos por acción del radical producto de la reacción anterior (Figura 66).	92.
Figura 67.	Estabilización por resonancia del radical producido en la reacción de la Figura 66.	92.
Figura 68.	Reacción de desactivación de radicales poliméricos por acción del "nuevo" radical formado en la reacción anterior (Figura 68).	92.
Figura 69.	Formula química del 2,5-di-ter-amilhidroquinona (Tova).	93.
Figura 70.	Reacción del Tova con moléculas de hidropéroxido.	94.
Figura 71.	Reacción de la 2,5-di-ter-amilquinona con un primer radiale polimérico.	94.
Figura 72.	Reacción de la 2,5-di-ter-amilquinona con un segundo radiale polimérico.	94.
Figura 73.	Reacción del Tova con radicales alcoxilo.	95.
Figura 74.	Reacción del Tova con iones $Fe^{3+}$ .	96.

### **3) Índice de Tablas.**

<b>Tabla-1.</b>	<b>Materias primas para la síntesis de SBR.</b>	<b>61.</b>
<b>Tabla-2.</b>	<b>Formulación base.</b>	<b>65.</b>
<b>Tabla-3.</b>	<b>Formulación para la solución de jabón.</b>	<b>66.</b>
<b>Tabla-4.</b>	<b>Formulación para la solución de activador.</b>	<b>67.</b>
<b>Tabla-5.</b>	<b>Cuadro de registro de resultados experimentales.</b>	<b>74.</b>
<b>Tabla 6.</b>	<b>Condiciones de reacción.</b>	<b>77.</b>
<b>Tabla-7.</b>	<b>Formulación de prueba.</b>	<b>77.</b>
<b>Tabla-8.</b>	<b>Agentes desactivadores de la polimerización.</b>	<b>79.</b>
<b>Tabla-9.</b>	<b>Tabla de resultados del grado de conversión de los compuestos probados como desactivadores de la polimerización.</b>	<b>80.</b>
<b>Tabla-10.</b>	<b>Tabla de resultados del grado de conversión de los compuestos probados como desactivadores de la polimerización.</b>	<b>80.</b>
<b>Tabla-11.</b>	<b>Tabla de resultados del grado de conversión de los compuestos probados como desactivadores de la polimerización.</b>	<b>80.</b>
<b>Tabla-12.</b>	<b>Tabla de resultados del grado de conversión de los compuestos probados como desactivadores de la polimerización.</b>	<b>81.</b>

#### 4) Resumen.

Se determinaron las condiciones de reacción (formulación y condiciones de operación del reactor) para obtener hules SBR's fríos en el reactor de laboratorio, tomando como formulación base la proporcionada por Hules Mexicanos S.A de C.V., (HUMEX). Con base en las condiciones antes referidas; se determinó la capacidad de varios compuestos como reactivos de "paro" de la polimerización en emulsión, comprobándose que los compuestos sal de sodio del 2-mercaptotoluimidazol (Vanax Na), 2,5-di-*ter*-amilhidroquinona (Tova) y 2,6-di-*ter*-butil-4-metilxantato de litio (BHTL) son capaces de parar la copolimerización de estireno-butadieno en condiciones similares a como lo hace el N,N-dimetilditiocarbamato de sodio (Thiostop), que es uno de los paradores "comerciales".

## **5) Objetivos.**

Con la realización del presente trabajo se pretenden cubrir los siguientes objetivos:

1.- La determinación de las condiciones de reacción para obtener copolímeros estireno-butadieno (SBR's) fríos en el reactor de laboratorio, tomando como referencia una formulación de Hules Mexicanos S.A de C.V., (HUMEX).

2.- Una vez definidas las condiciones de reacción, se investigará la síntesis de SBR's vía emulsión fría y la desactivación de los polímeros producidos, empleando agentes "paradores" de la polimerización diferentes al "comercial", N,N-dimetilditiocarbamato de sodio (Thiostop).

## 6) Introducción.

Los polímeros son macromoléculas constituidas por una serie de eslabones de un gran número de "pequeñas" moléculas, llamadas monómeros, las cuales se combinan unas con otras para formar moléculas de polímero; a dichas reacciones se les denomina polimerizaciones<sup>1</sup>.

La polimerización en emulsión es una reacción heterogénea en la cual los monómeros son dispersados en una fase continua con la ayuda de un sistema emulsificante y la polimerización se efectúa vía radicales libres. Dicho proceso fue primeramente empleado para la producción de hules sintéticos de estireno-butadieno durante la década de los años 30's; dicho hule fue conocido como Government Rubber Styrene, y fue hasta 1955 cuando se le bautizo con el nombre de Styrene Butadiene Rubber (SBR). Los SBR's pueden ser fabricados por una polimerización en emulsión ya sea en caliente o en frío<sup>2</sup>. El proceso en caliente (50°C) fue el primero en emplearse, pero cuando se descubrió que podrían obtenerse substanciales reducciones en el desgaste de bandas de rodamiento con el proceso en frío (5°C), ocurrió un rápido cambio en la industria hulera. Actualmente en Hules Mexicanos S.A. de C.V., el proceso de fabricación de lo SBR's se lleva a cabo por polimerización en emulsión en frío vía radicales libres; este proceso es el más empleado debido a las mejores propiedades que presenta este tipo de hule respecto al SBR caliente<sup>2</sup>. La polimerización en caliente produce reacciones de entrecruzamiento las cuales aumentan la viscosidad y dificultan el proceso de mezcla, mientras que en la polimerización en frío hay una mayor facilidad de mezclado debido a la no formación de entrecruzamientos en el polímero<sup>3</sup>.

El SBR es uno de los hules sintéticos con mayor demanda en el mercado llantero, dado que sus propiedades son muy parecidas a las del caucho natural<sup>2</sup>. Uno de los factores que influye en la obtención de un producto aceptable, es el control del grado de polimerización de los monómeros durante la reacción de polimerización; uno de los principales aspectos para lograr esto, es el empleo de agentes "paradores" que actúen eficientemente deteniendo la reacción de polimerización en un punto de conversión deseado. En general, en estos sistemas, la calidad del producto queda determinada en buena parte por la baja temperatura de polimerización, los agentes de transferencia de cadena y como ya se dijo del control del grado de conversión. La polimerización en emulsión no se completa a causa del excesivo tiempo necesario para la conversión total de los monómeros y a causa de las indeseables propiedades que pueden ser impartidas al hule donde la polimerización llega a conversión del 100%<sup>3</sup>; dado que, en condiciones de conversión relativamente altas, la polimerización tiene lugar con altas concentraciones de polímero en los sitios de reacción y pueden presentarse reacciones de ramificación y entrecruzamiento. En el último caso, la polimerización es detenida en la conversión deseada y el monómero no reaccionado es removido. Antes de remover el o los monómeros no reaccionados del látex, hay que adicionar al látex un agente inhibidor, para prevenir una polimerización adicional de los monómeros durante la operación de eliminación, ya que dicha polimerización imparte propiedades físicas indeseables en el hule sintético<sup>3</sup>. De ahí el gran interés de HUMEX de contar con nuevas opciones de agentes "paradores" y la importancia de este trabajo; el cual consiste básicamente en descubrir nuevos agentes "paradores" que permitan detener eficientemente la reacción de polimerización en un punto de conversión deseado, de tal modo que se obtenga un producto de buena

calidad, con propiedades aceptables y similares al obtenido con el empleo del agente "parador" empleado por dicha compañía.

Como ya anteriormente se menciona, en éstos sistemas, la calidad del producto queda determinada principalmente por las limitaciones del grado de conversión; esto implica que para logra el paro o desactivación de la reacción de polimerización los nuevos agentes que se propongan como agentes "paradores" deberán actuar (reaccionar) de forma similar a como lo hace el "parador" comercial N,N-dimetilditiocarbamato de sodio (Thiostop). Con el propósito de ilustrar la manera en que actúa dicho "parador", se considera el mecanismo de desactivación<sup>4</sup>, considerando como reactivo de paro al Thiostop, por ser éste el "parador" comercial del cual se requieren obtener nuevas alternativas. En general la función del agente "parador, desactivador o finalizador" es la de detener la reacción de polimerización en un punto dado de conversión (desactivación intencional) controlando el grado de conversión, esto se logra empleando ciertos compuestos que sean capaces de "parar" la reacción de polimerización desactivando a los radicales poliméricos activos que se encuentren dentro de las micelas hinchadas de polímero así como a las moléculas de hidroperóxido y radicales iniciadores en la fase acuosa. En la literatura se reportan<sup>3,5-9</sup> algunos agentes "paradores", sin embargo éstos, por lo general, son difíciles de conseguir y emplear dado que son compuestos que se encuentran patentados lo que restringe su uso. Además de que la mayoría de éstos son compuestos insolubles en agua, condición que nosotros consideramos necesaria por el hecho de que en el sistema en cuestión el agente productor de radicales libres (hidroperóxido) es soluble en dicha fase, por lo que se requiere que aquellos nuevos agentes "paradores" que se propongan actúen de manera eficiente en ambas fase, acuosa y polimérica (orgánica).

## **7) Marco Teórico.**

### **7.1) Polimerización en emulsión.**

Como ya se dijo, la polimerización en emulsión es una reacción heterogénea en cuyo proceso los monómeros son dispersados en una fase continua (agua) con la ayuda de un sistema emulsificador y polimerizados por radicales libres. Los ingredientes para un sistema típico de polimerización en emulsión son: mezcla de monómeros o monómero, como vehículo se utiliza agua, emulsificante, estabilizador, sistema iniciador, e ingredientes tales como agentes de transferencia de cadena, buffer y a veces semilla de látex para iniciar y controlar el grado de polimerización. El producto es una dispersión coloidal del polímero, llamada látex, el cual es una dispersión coloidal de partículas de polímero de varios tamaños: 10 nm hasta algunos micrómetros.

En el principio, este sistema de polimerización se puede dividir en tres partes <sup>10</sup>: fase acuosa, fase orgánica y micelas.

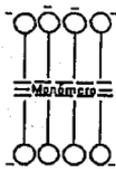
a) La fase acuosa que contiene:

- agua,
- una pequeña cantidad de monómero disuelto,
- iniciador soluble en agua.

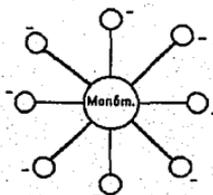
b) La fase orgánica constituida de gotas de monómero llamadas "gotas de reserva" generalmente más grandes respecto a las partículas del polímero encontradas al final de la reacción (1 a 10 micrómetros).

c) **Micelas:** las cuales están constituidas de un cierto número de moléculas de jabón y están divididas por una película de agua cuyo espesor depende de la concentración de jabón en el agua.

Al adicionar el monómero líquido, se transfiere una pequeña cantidad de jabón desde las micelas hacia la superficie de las gotas de monómero, donde actúa como agente estabilizador, en dicho caso las micelas están constituidas de moléculas de monómero "solubilizado" por el jabón dispersado dentro del agua. En este tipo de sistemas se establece la presencia de micelas laminares o esféricas, como se muestra en la Figura 1:



**Micela laminar.**



**Micela esférica.**

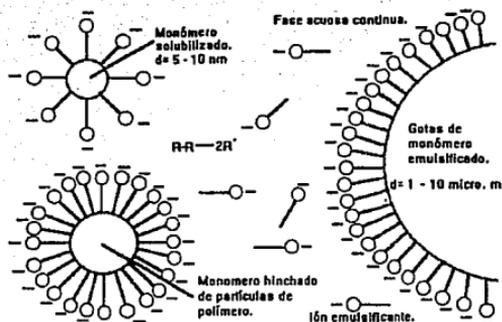
**Figura 1.**

## **7.2) Mecanismo de polimerización en emulsión.**

El curso o mecanismo de una polimerización en emulsión que se desarrolla en un reactor "por lotes", se describe en término de los siguientes tres intervalos:

### **Intervalo 1.**

La mezcla de reacción consiste de una fase acuosa y una dispersión de gotas de monómero (1-10 micrómetros); la fase acuosa contiene iniciador, buffer, cierta cantidad de monómero disuelto, agentes de transferencia de cadena y emulsificante. En tales sistemas, el emulsificante está en forma de micelas al comienzo de la reacción y una pequeña parte ésta disuelto en la fase acuosa; la mayor parte del monómero está localizado en gotas grandes, algo ésta dentro de las micelas y un poco disuelto en el agua. Se cree<sup>11</sup> que la reacción de polimerización comienza cuando los radicales libres formados en el agua emigran hacia el interior de las micelas que contienen monómero y reaccionan con dicho monómero. La polimerización dentro de estas micelas agota el monómero y establece una fuerza "termodinámica transmisora" que causa gran cantidad de transferencia de monómero desde las gotas de monómero desde la fase acuosa hacia las recién formadas y crecientes partículas de polímero, como se ilustra en la Figura 2.



### Polimerización en emulsión durante el intervalo 1

Figura 2.

Durante la reacción de polimerización se descarta la posibilidad de la nucleación de partículas en gotas de monómero por varias razones, la primera, es que el número de partículas en el látex es casi 1000 veces el número de gotas de monómero, por lo tanto, las gotas de monómero pueden no contar para la formación de partículas; la segunda razón es relativa que el porcentaje de área micelar interfacial por área de gota al comienzo de la reacción puede ser muy grande y, según la teoría de la difusión<sup>12</sup>, las pequeñas gotas son más efectivas en capturar radicales libres por unidad de área superficial; finalmente, la tercera razón es que el tamaño de las partículas de polímero en el látex final es más pequeño que las gotas formadas cuando el monómero es emulsificado al comienzo de la reacción (100-400nm contra 1000-10,000nm respectivamente) esto demuestra que la polimerización en emulsión no es simplemente la polimerización de gotas de monómero.

En general, la nucleación de partículas se completa al principio de una reacción por lotes; la explicación de este fenómeno se basa en la nueva área superficial formada por las crecientes partículas de polímero, el crecimiento de estas partículas proporciona una nueva superficie hidrófoba, por adsorción de emulsificante; éste emulsificante es extraído del agua, causando la disolución de las micelas para mantener el equilibrio micela-solución. La nucleación termina, cuando el área superficial de las partículas formadas es adecuada para la adsorción de todo el emulsificante.

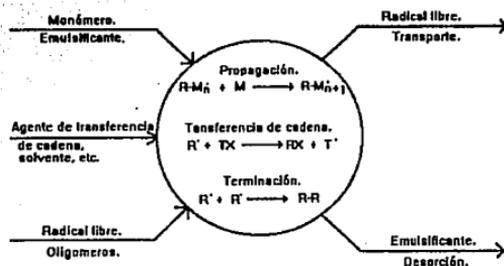
## **Intervalo 2.**

En el final del Intervalo 1, la mezcla de reacción consiste de monómero hinchando las partículas de polímero y gotas de monómero, con alrededor del 90% del monómero en las gotas; la mayor parte del emulsificante está en la superficie de las partículas de polímero, cuyo número excede en número a las gotas de monómero por cerca de 1000 a 1. La concentración de monómero en las partículas del polímero es termodinámicamente limitada a causa de la energía libre requerida para expandir el área superficial de las partículas coloidales y el consumo ó transformación de monómero en polímero. El monómero se transporta por difusión desde las gotas de monómero. Las partículas crecen durante el intervalo 2, aumentando el área interfacial total hasta valores relativamente altos, siempre que el área pueda ser protegida por el emulsificante de la carga inicial. Se considera que el intervalo 2 termina cuando se agota el monómero de las gotas.

### **Intervalo 3.**

Al inicio del intervalo 3 la conversión del monómero es característica de los diferentes sistemas de monómeros. En general, en polimerización en emulsión no se manejan conversiones altas (mayores del 80%) a causa del excesivo tiempo necesario para la conversión de los monómeros y a las indeseables propiedades que puede adquirir el producto. En este intervalo 3, la polimerización tiene lugar en condiciones de polímero y así pueden presentarse reacciones de ramificación y de entrecruzamiento las cuales son indeseables, porque son muy difíciles de controlar. En éstos sistemas, la calidad del producto queda determinada en buena parte por la baja temperatura de polimerización, los agentes de transferencia de cadena que regulan la conversión del monómero. Se procura "parar" en la conversión deseada, y el monómero no reaccionado es removido. Antes de remover el o los monómeros no reaccionados del látex, hay que adicionar al sistema un agente inhibidor, que previene una polimerización adicional de los monómeros durante la operación de separación de monómero, porque la polimerización de monómeros durante la eliminación de los mismos, imparte propiedades físicas indeseables en el polímero.

La polimerización dentro de pequeñas partículas de polímero es un concepto central en éste mecanismo. En la Figura 3 se muestra una partícula individual de polímero con las reacciones que se dan dentro de una partícula de látex.



Reacciones dentro de una partícula de látex

Figura 3.

En la Figura 3 se muestran, las reacciones normales de radicales libres que ocurren dentro de la partícula. La reacción de propagación puede ser un poco diferente que la propagación en otros polímeros, a causa del grupo final hidrofílico del iniciador, el cual probablemente permanece en o cerca de la interfase partícula-agua. Este hecho puede influir en la morfología (movilidad) de la partícula, pero su presencia no indica que el porcentaje de polimerización esté influenciado por la reducción de la movilidad del grupo final. En la reacción de terminación el tamaño de las partículas del látex afecta el porcentaje de terminación; en este sentido, dos factores son de especial importancia: primero, el porcentaje de reacción entre los radicales libres es muy rápido y las partículas son bastante pequeñas, así, al menos que la movilidad de los radicales sea reducida por un alto enredamiento y la viscosidad del medio ambiente (efecto gel), dos radicales libres no podrán coexistir dentro de una partícula durante un período significativo, sin que reacciones entre sí desactivándose; el segundo factor es el aislamiento de las moléculas de monómero las cuales causan el crecimiento de radicales. En

polimerización en emulsión, radicales en diferentes partículas pueden no terminar a menos que uno de ellos sea capaz de reingresar primero en la fase continua, de ahí la necesidad del empleo adecuado de agentes "paradores" que permitan detener la reacción de polimerización en la conversión deseada y que no afecten las propiedades del polímero.

En este tipo de sistema ocurren reacciones de transferencia con solventes, monómero, polímero u otros agentes de transferencia, a menos que los radicales libres formados por las reacciones de transferencia sean menos reactivos, las reacciones de transferencia no pueden afectar el grado de conversión. En altas conversiones, los polímeros de bajo peso molecular, formados a causa de tales aditivos como agentes de transferencia, pueden reducir la magnitud del efecto gel y por lo tanto regular el grado de conversión y con ello, las características del polímero final.

El transporte de radicales, monómero, solvente, etc., hacia el interior de las partículas de látex, depende de la solubilidad en agua del monómero, dispersión del monómero en la fase acuosa, concentración de partículas, distribución de tamaño de partícula, agitación y velocidad de mezclado. Las limitaciones en la transferencia de masa son importantes para las formulaciones de componentes con muy baja solubilidad en agua. El emulsificante puede ser transportado en la superficie de la partícula en cualquier dirección; el emulsificante libre está presente en la fase acuosa y es absorbido en la superficie expandida insaturada. Una coagulación seguida por la coalescencia, puede reducir el área interfacial y provocar desorción del emulsificante. Además, durante los intervalos 2 y 3, más grupos finales de

iniciador iónico pueden ser localizados en la superficie de las partículas, estos grupos finales reducen el área disponible para la adsorción del emulsificante.

El grado de conversión es influenciado por la temperatura de reacción; altas temperaturas permiten el uso de sistemas de iniciación menos reactivos, tales como persulfatos de potasio, mientras que la polimerización fría normalmente requiere un sistema redox, además bajas temperaturas reducen el porcentaje relativo de ramificaciones y entrecruzamientos de cadena en sistemas SBR's, permitiendo conversiones relativamente altas y obteniendo un producto aceptable.

### **7.3) Sistema SBR.**

Se entiende por caucho de butadieno-estireno (SBR's) a los copolímeros de butadieno y estireno o vinil benceno; este tipo de hule obtenido por polimerización en emulsión en frío. En términos generales, el proceso de fabricación del SBR frío consiste en que una mezcla de butadieno y estireno, (70/30 % en peso), se dispersan en forma de una emulsión en agua desionizada con los demás elementos complementarios (emulsificante, estabilizador, sistema iniciador, agentes de transferencia de cadena, buffer) y se polimeriza a una temperatura de 5°C. Como ya anteriormente se menciona, el producto es una dispersión coloidal del polímero, o solución polimérica que es llamada látex. La "parte química" involucra reacciones vía radicales libres.

Una polimerización por radicales es una reacción que, como su nombre lo indica, se inicia, propaga y termina por radicales libres. Es una reacción en cadena, es decir, que hay una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y genera otra de actividad similar a la desactivada, de modo que cada reacción individual depende de otra previa. Un radical, es una molécula en donde un átomo, tiene electrones de valencia dispares. La presencia de un radical libre es indispensable en la iniciación de la reacción de polimerización, su estabilidad o tiempo de vida media dentro del medio reaccionante debe ser suficientemente grande para alcanzar (o llegar) hasta el monómero y hacerlo reaccionar.

El mecanismo de polimerización por radicales libres se divide en tres etapas:

1.- Reacción de iniciación: en donde se forma un radical libre e inmediatamente se produce la fijación de una primera molécula de monómero.

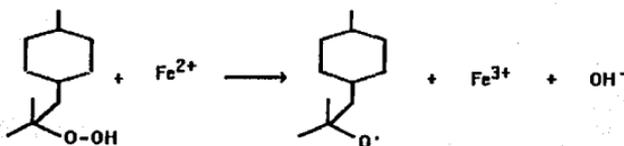
2.- Reacción de propagación: el crecimiento de las cadenas se efectúa por fijación sucesiva del monómero sobre los centros (radicales) activos.

3.- Reacción de terminación: el crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos, a estas tres reacciones hay que añadir la reacción de transferencia, que es un desplazamiento de radicales.

En cuanto a la polimerización en emulsión de SBR's fríos se trata de un sistema complejo que está basado como anteriormente se dijo, en la producción y el consumo de radicales libres. En los párrafos siguientes se presentan las reacciones correspondientes al sistema SBR en cuestión:

## Iniciación.

Esta reacción se lleva a cabo entre el hidroperóxido de parametano (1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-hidroperóxido de propano) y el sulfato ferroso (específicamente con el ion  $\text{Fe}^{2+}$ ); es una reacción redox, mediante la cual se produce un radical alcoxilo ( $\text{RO}^\cdot$ ) a partir del hidroperóxido de parametano, como se muestra en la Figura 4.



Reacción global de iniciación;  
producción de radicales iniciadores alcoxilo ( $\text{RO}^\cdot$ )

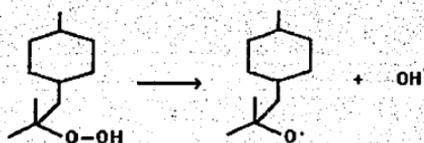
Figura 4.

Las semireacciones de oxidación y reducción que constituyen la reacción global de iniciación, se muestran en las Figuras 5 y 6 respectivamente:



Semireacción de oxidación

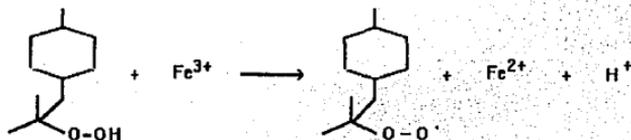
Figura 5.



**Semireacción de reducción**

Figura 6.

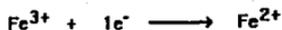
También se ha reportado<sup>13</sup> la producción de radicales peroxiorgánicos (ROO<sup>·</sup>) por la acción del ion Fe<sup>3+</sup> sobre el hidroperóxido de parametano, como se indica en las Figuras 7, 8 y 9, sin embargo, dicho peroxiradical no es capaz de iniciar el crecimiento de las cadenas poliméricas, al menos no con la misma reactividad que manifiesta el radical alcoxilo (RO<sup>·</sup>).



**Reacción global de producción de peroxiradicales (ROO<sup>·</sup>)**

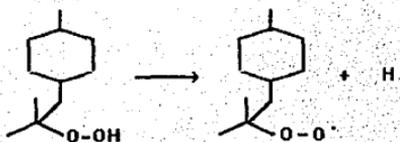
Figura 7.

Las semireacciones de reducción y oxidación correspondientes a la producción del peroxiradical (ROO<sup>•</sup>) se muestran en las Figuras 8 y 9 respectivamente:



Semireacción de reducción

Figura 8.



Semireacción de oxidación

Figura 9.

Para prevenir el consumo inútil de hidroperóxido de parametano debido a la producción de peroxiradicales (Figura 7), se adicionan al sistema agentes acomplejantes del ion  $\text{Fe}^{3+}$ , tales como sales de fosfato ó del ácido etilendiamintetracético, los cuales previenen la descomposición del hidroperóxido de parametano en peroxiradicales, además, la acción de estos

agentes acomplejantes previenen la formación del trióxido de fierro (III) "Fe(OH)<sub>3</sub>" y su consecuente precipitación<sup>14</sup>, debido a las condiciones del sistema (pH de 10.8 a 12 y temperatura de 5 a 7°C).

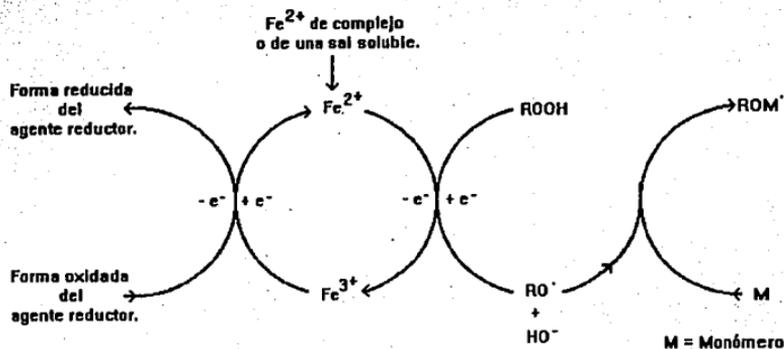
Por otro lado, se adicionan agentes reductores "auxiliares" tales como glucosa o sulfoxilatos, los cuales tienen la capacidad de reducir el Fe<sup>3+</sup> acomplejado a Fe<sup>2+</sup> acomplejado, como se muestra en la Figura 10; el Fe<sup>2+</sup> acomplejado sí es capaz de promover la reacción de iniciación (Figura 4).



**Reducción del complejo de Fe<sup>3+</sup> a complejo de Fe<sup>2+</sup>  
mediante la acción del sulfoxilato de sodio**

**Figura 10.**

En la Figura 11 se muestra el esquema de interacción de un sistema iniciador de tipo redox, el cual esta compuesto de los agentes reductor-complejo de fierro-hidroperóxido <sup>15</sup>.



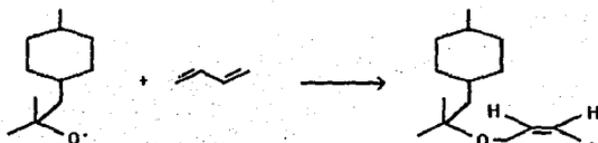
Sistema de iniciación:

Agente reductor-complejo de fierro-hidroperóxido

Figura 11.

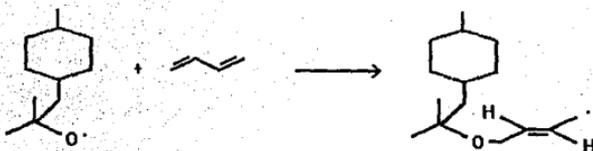
Después que se ha formado el radical alcóxilo ( $\text{RO}^{\cdot}$ ), se produce inmediatamente la adición de una molécula de monómero, dando origen al primer radical "polimérico". Dado que en el sistema en estudio se cuenta con dos monómeros, estireno y butadieno, es posible la formación de dos tipos de radicales poliméricos: uno resultado de la adición de una unidad de butadieno al radical alcóxilo ( $\text{RO}^{\cdot}$ ), dado que éste monómero presenta dos dobles enlaces en su estructura molecular, la adición puede darse de tres formas diferentes conocidas como: *cis-1,4*; *trans-1,4* y vinílica (también llamada adición 1,2). Se reporta<sup>16,17</sup> que la cantidad relativa de cada una de las diferentes estructura es de aproximadamente 18% *cis-1,4*; 65% *trans-1,4* y 17% vinílica;

considerando lo anterior, es posible que se den algunas de las siguientes reacciones, Figuras 12, 13 y 14 respectivamente. El otro tipo de radical polimérico que puede darse es la adición de una unidad de estireno al radical alcoxilo (RO $\cdot$ ), la reacción procede predominantemente por una adición de tipo "cabeza a cola" produciéndose la formación de un radical de tipo bencílico el cual es estabilizado por resonancia debido al anillo aromático, según se muestra<sup>18</sup> en la Figura 15.



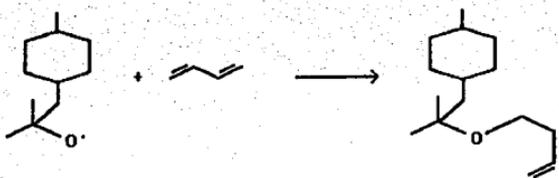
Reacción de formación del primer radical butadiénico  
por adición tipo *cis*-1,4

Figura 12.



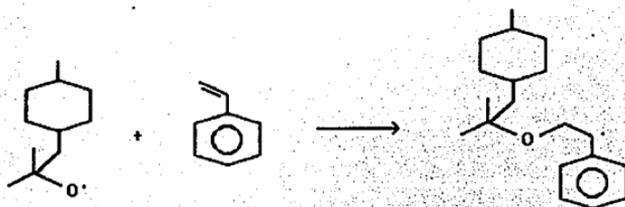
Reacción de formación del primer radical butadiénico  
por adición tipo *trans*-1,4

Figura 13.



**Reacción de formación del primer radical butadiénico  
por adición tipo Vinilo**

**Figura 14.**



**Formación del primer radical estirénico**

**Figura 15.**

Es de pensar que en los primeros momentos de la polimerización, el polímero presente un mayor contenido de moléculas de butadieno que de estireno, debido a que el radical alcoxilo (RO<sup>•</sup>) tiene preferencia a reaccionar más rápidamente con moléculas de butadieno, esto debido a que el butadieno es más reactivo que el estireno<sup>19</sup>, produciéndose un radical polimérico con "cabeza" de butadieno (Figuras 12, 13 y 14). Lo anterior se ve mayor mente favorecido cuando en la formulación del polímero se tiene una relación butadieno/estireno mayor que uno.

## Propagación.

En esta etapa, el crecimiento de las cadenas poliméricas continúa mediante la adición secuencial de más moléculas de monómero al radical. Dado que como ya anteriormente se menciona en el sistema se tienen dos tipos de monómeros y dos tipos de radicales poliméricos en crecimiento, uno con "cabeza de butadieno" ( $\sim\text{M}_1^\cdot$ ) y otro con "cabeza de estireno" ( $\sim\text{M}_2^\cdot$ ), por lo tanto se pueden presentar las siguientes cuatro vías de adición en las que los monómeros pueden adicionarse a las cadenas polimérica en crecimiento<sup>20</sup>:



Puesto que hay cuatro posibles vías de adición, se obtienen cuatro expresiones de velocidades de consumo de monómeros, como se indica en seguida, ecuaciones 1.1, 2.1, 3.1 y 4.1

$$-\frac{d[\text{M}_1]}{dt} = K_{11}[\text{M}_1^\cdot][\text{M}_1] \quad [1.1]$$

$$-\frac{d[\text{M}_2]}{dt} = K_{12}[\text{M}_1^\cdot][\text{M}_2] \quad [2.1]$$

$$-\frac{d[\text{M}_1]}{dt} = K_{21}[\text{M}_2^\cdot][\text{M}_1] \quad [3.1]$$

$$-\frac{d[\text{M}_2]}{dt} = K_{22}[\text{M}_2^\cdot][\text{M}_2] \quad [4.1]$$

Para expresar la conversión de  $M_1$  y  $M_2$  en términos de parámetros medibles, se procede como se indica en los párrafos siguientes:

Si suponemos que las concentraciones de  $M_1$  y  $M_2$  deben permanecer constantes, lo que indica que la conversión de  $M_1$  a  $M_2$  debe ser igual que la conversión de  $M_2$  a  $M_1$  y por lo tanto, se tiene:

$$K_{12}[M_1][M_2] = K_{21}[M_2][M_1] \quad (5)$$

A partir de las cinco ecuaciones anteriores, las velocidades de reacción totales de  $M_1$  y  $M_2$  quedan así:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1][M_1] + K_{21}[M_2][M_1] \quad (6)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{22}[M_2][M_2] + K_{12}[M_1][M_2] \quad (7)$$

Definiendo a:

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad (8)$$

$$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \quad (9)$$

como relaciones de reactividad y combinando las ecuaciones 5, 6, 7, 8 y 9 se obtiene una expresión de la variación de  $M_1$  respecto de la de  $M_2$ , en términos de las concentraciones de los monómeros ( $M_1$  y  $M_2$ ), la

concentración de los radicales libres ( $M_1'$  y  $M_2'$ ) y las relaciones de reactividad  $r_1$  y  $r_2$ . (ecuación 10).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1'] + [M_2']}{[M_1'] + r_2 [M_2']} \quad (10)$$

Analizando los posibles valores que puedan tener las relaciones de reactividad de los radicales libres antes definidas, se puede conocer la preferencia de los radicales terminales en crecimiento para reaccionar con los monómeros  $M_1$  o  $M_2$ .

Si  $r_1 > 1$ , el radical polimérico  $\sim\sim\sim M_1'$ , prefiere reaccionar con el monómero  $M_1$

Si  $r_1 < 1$ , el radical polimérico  $\sim\sim\sim M_1'$ , prefiere reaccionar con el monómero  $M_2$

Si  $r_2 > 1$ , el radical polimérico  $\sim\sim\sim M_2'$ , prefiere reaccionar con el monómero  $M_2$

Si  $r_2 < 1$ , el radical polimérico  $\sim\sim\sim M_2'$ , prefiere reaccionar con el monómero  $M_1$

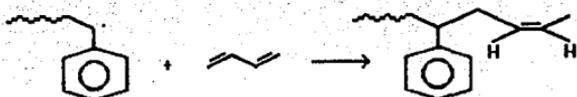
Si  $r_1 r_2 = 1$ , se tiene un sistema calificado como ideal, según el cual los dos radicales muestran la misma preferencia por la adición de cualquiera de los monómeros. En este caso, los dos tipos de unidades son arregladas al azar a lo largo de la cadena, en cantidades relativas, determinadas por la composición de la alimentación. En este caso la rapidez de polimerización de  $M_1$  respecto a  $M_2$  ó ecuación de copolimerización se reduce a la siguiente expresión:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (11)$$

Por último si  $r_1$  y  $r_2 = 0$ , se tiene lo que se conoce como un sistema alternado, aquí, cada radical prefiere reaccionar exclusivamente con el otro monómero, sin importar la composición de la alimentación o concentración de los monómeros, la ecuación de copolimerización se reduce a la siguiente:

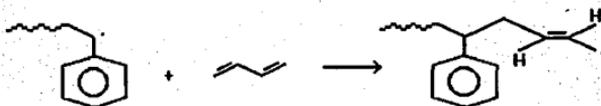
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad (12)$$

Algunos datos de relaciones de reactividad de radicales libres en copolimerización reportados<sup>21</sup>, indican que cuando se tienen cadenas en crecimiento con radical terminal del tipo estirénico, éste prefiere unirse al otro monómero, es decir al butadieno (Figuras 16, 17 y 18); en cambio, cuando se tengan cadenas en crecimiento con radical terminal del tipo butadiénico, éste preferirá unirse consigo mismo (Figuras 19, 20 y 21), sin descartar la posibilidad de reacción de radicales tipo estirénico con estireno, la cual puede darse dependiendo de las condiciones del sistema. En términos generales, la propagación vía butadieno es más rápida, por lo que este tipo de SBR's tienden a ser más ricos en butadieno en el interior de las partículas poliméricas y más ricos en estireno en la parte externa, por lo que al final del polímero se tienen uniones del tipo estireno-estireno, donde el mecanismo de propagación procede por adiciones del tipo "cabeza-cola"<sup>4</sup> (Figura 22); este tipo de adición es debida a la gran estabilidad del radical bencílico el cual es estabilizado por resonancia.



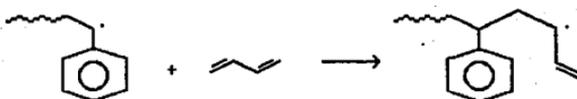
Reacción de propagación de un radical tipo estirénico con moléculas de butadieno por adición tipo *cis-1,4*

Figura 16.



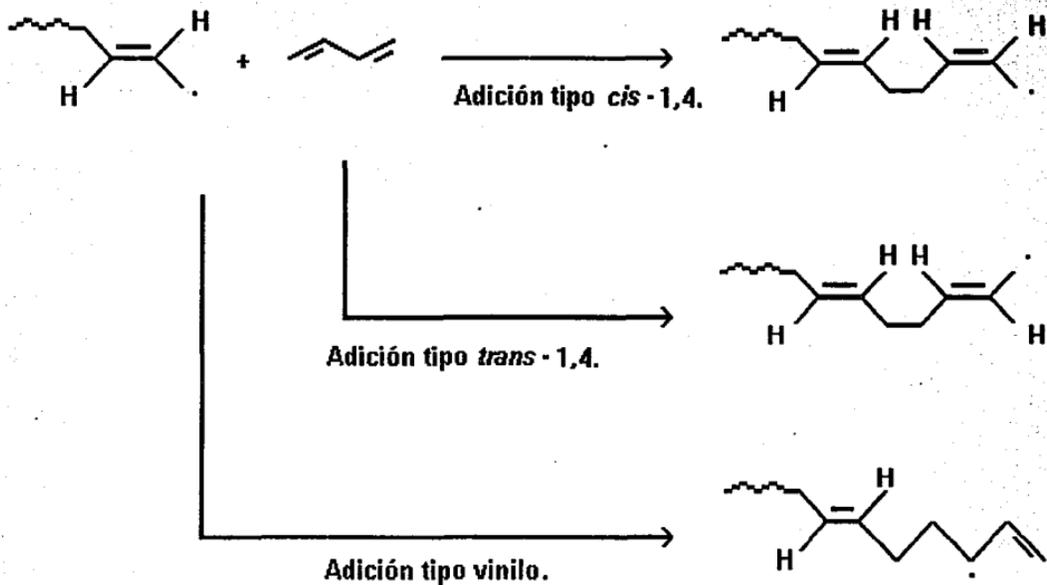
Reacción de propagación de un radical tipo estirénico con moléculas de butadieno por adición tipo *trans-1,4*

Figura 17.



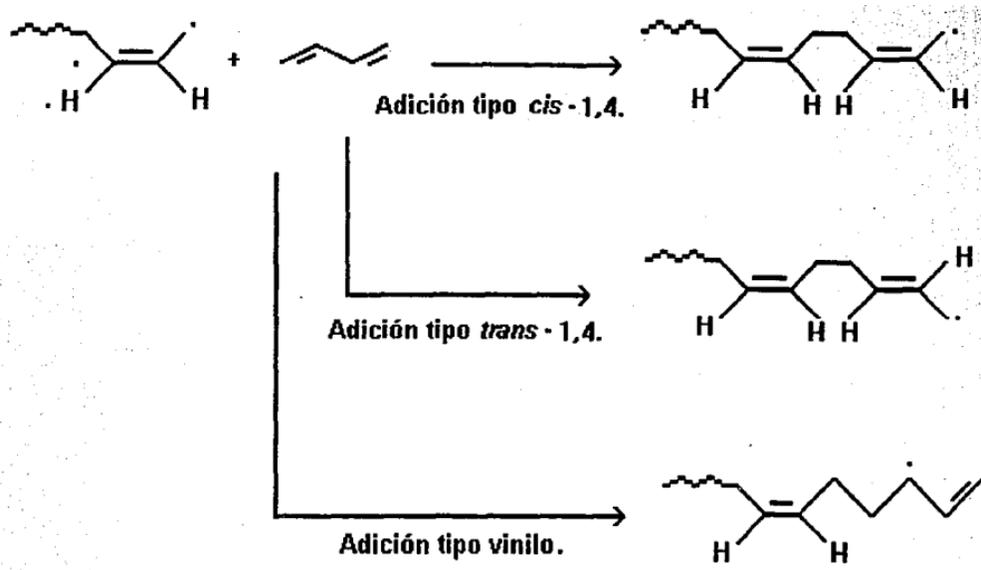
Reacción de propagación de un radical tipo estirénico con moléculas de butadieno por adición tipo vinilo

Figura 18.



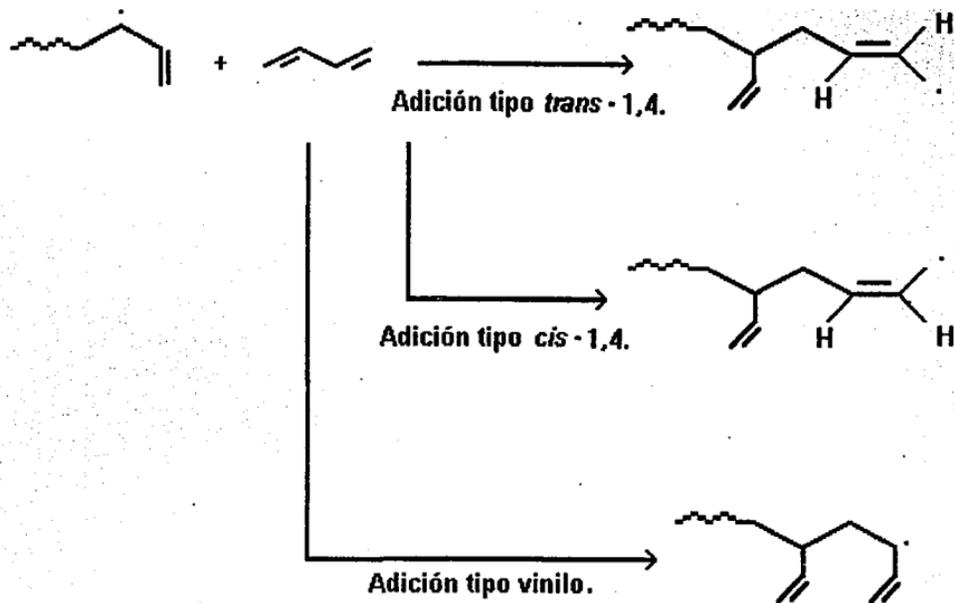
Reacción de propagación de un radical tipo  
butadiénico-*trans* con moléculas de butadieno

Figura 19.



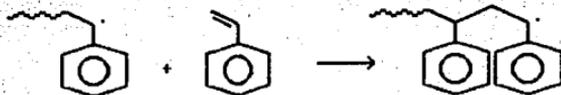
Reacción de propagación de un radical tipo butadiénico-*cis* con moléculas de butadieno

Figura 20.



Reacción de propagación de un radical tipo  
butadiénico-vinílico con moléculas de butadieno

Figura 21.



**Propagación de un radical de tipo estirénico con estireno**

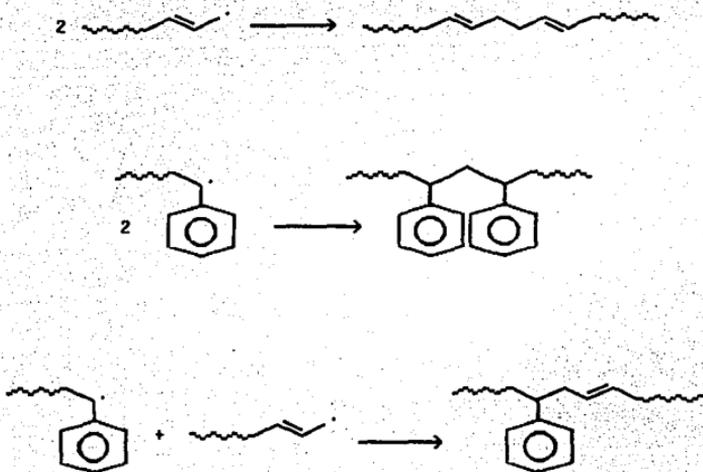
**Figura 22.**

### **Terminación.**

Se sabe que en la polimerización en emulsión se pueden presentar varios tipos de reacción de terminación, algunas que son inherentes a éste tipo de sistemas, como son la terminación por adición, dismutación, transferencia de pares de radicales poliméricos, como se muestra en las Figuras 23, 24 y 25, respectivamente y el otro tipo de reacciones de terminación son las llamadas "intencionales", provocadas por la introducción al sistema de agentes "paradores o desactivadores", para controlar el grado de polimerización, las reacciones presentadas en las Figuras 26, 27, 28, 29 y 30, muestran algunos ejemplos de este tipo.

### **Terminación por adición.**

En este caso, dos radicales poliméricos se unen formando un enlace covalente y produciendo un polímero noactivo, con un peso molecular igual a la suma de los pesos moleculares de dichos radicales poliméricos, como se indica en la Figura 23.

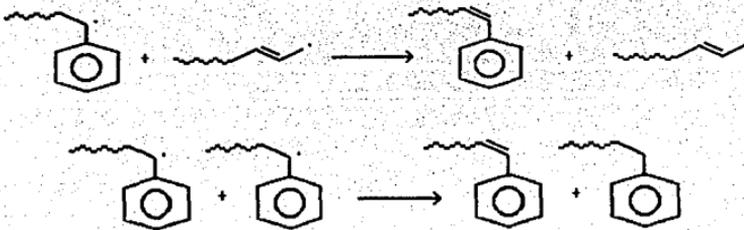


Terminación por adición

Figura 23.

### Terminación por dismutación.

La dismutación consiste en el rompimiento homolítico del enlace covalente que une a un átomo de hidrógeno con el átomo de carbono *alfa* al carbono radical; el átomo de hidrógeno radical se une covalentemente con un radical polimérico, mientras que en el átomo de carbono donador del átomo de hidrógeno se forma una doble ligadura entre éste átomo de carbono radical y el carbono radical "original", en este caso la reacción entre dos radicales poliméricos activos produce dos cadenas poliméricas desactivadas, como se indica en la Figura 24.



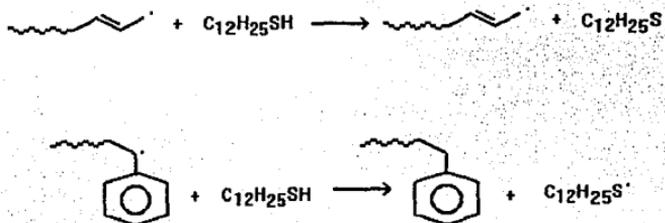
Terminación por dismutación

Figura 24.

### Terminación por transferencia.

En las reacciones de transferencia, también se produce la destrucción de un radical en crecimiento, pero, se da lugar al nacimiento de otro radical capaz de reaccionar en ciertos casos con el monómero; es de hecho una reacción de desplazamiento del radical. En este tipo de sistemas poliméricos se adicionan agentes de transferencia, tales como *n*-dodecilmercaptano o *ter*-dodecilmercaptano, para controlar el grado de polimerización; estas especies son capaces de desactivar radicales poliméricos relativamente grandes y producir otros radicales con actividad suficiente para continuar la polimerización. En general, se distinguen dos tipos de reacciones de transferencia: la normal y la anormal; en la primera, el radical "nuevo" tiene prácticamente la misma reactividad que su precursor; mientras que en la segunda, la reactividad del radical "nuevo" es menor que la de su precursor. Por esta razón, cuando las reacciones de transferencia son normales, la polimerización continúa con la misma velocidad de reacción, modificándose solamente el peso molecular del polímero; en cambio, cuando hay anomalías

en las reacciones de transferencia, se observa una disminución de la velocidad de polimerización. En el sistema en cuestión se utiliza el *ter*-dodecilmercaptano, porque con él se dan reacciones de transferencia normales. Dependiendo del tipo de radical terminal de la cadena (butadiénico o estirénico) en crecimiento, se pueden dar las siguientes reacciones con el agente de transferencia, Figura 25.



Reacciones de transferencia "normales"

Figura 25.

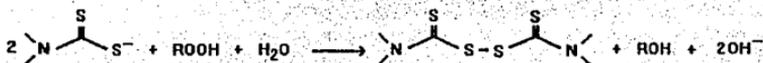
### Terminación intencional.

El último tipo de reacciones de terminación que se consideran es la desactivación intencional de los radicales libres del sistema, las cuales se utilizaron para detener el grado de polimerización en un nivel deseado. Con el propósito de ilustrar dichas reacciones, se considera el mecanismo de desactivación<sup>4</sup> en el cual se considerando como reactivo de paro al *N,N*-dimetilditocarbamato de sodio (thiostop), por ser el componente principal de la mezcla de paro que se utiliza en la formulación base (HUMEX) y por ser el componente del cual se requieren obtener nuevas alternativas:

## Mecanismo de desactivación del thioSTOP (N,N-dimetilditiocarbamato de sodio):

### Reacción del thioSTOP e hidroperóxido de parametano (1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-hidroperóxido de propano):

Esta reacción se lleva a cabo en la fase acuosa, con las moléculas de hidroperóxido de parametano que aún tenga el sistema; ahí, ocurre la reducción del hidroperóxido a el alcohol correspondiente (1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-propanol), como se indica en la Figura 26.



Desactivación del hidroperóxido

Figura 26.

El posible mecanismo de reacción de la desactivación del hidroperóxido de parametano por acción del thioSTOP (Figura 26) se piensa que procede de la siguiente manera: en un primer paso, dos moléculas de thioSTOP se oxidan perdiendo cada una de ellas un electrón, dando origen a dos radicales, los cuales reaccionan entre sí, formando el disulfuro de N,N-dimetilditiocarbamato (Figura 27).

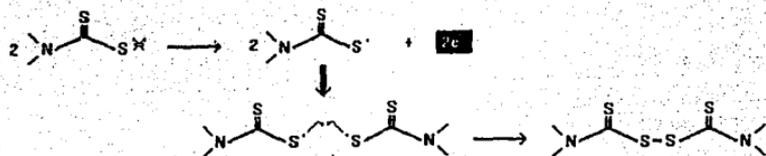


Figura 27.

Posteriormente, los dos electrones, producidos por la oxidación de las moléculas de thioSTOP son "tomados" por el hidroperóxido de parametano el cual se reduce mediante la ganancia de éste par de electrones al alcohol correspondiente (1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-propanol) y grupos hidróxilo (Figura 28).

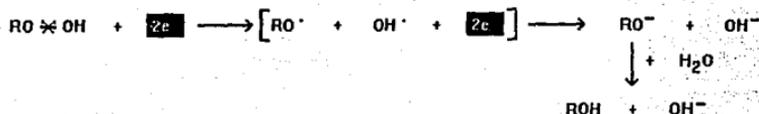


Figura 28.

### Reacción del ThioSTOP y radicales alcoxilo (RO·):

La reacción entre el thioSTOP y los radicales alcoxilo producidos por la descomposición del hidroperóxido de parametano (reacción de iniciación, Figura 4) se lleva a cabo en la fase acuosa, reduciéndose dicho radical a iones alcóxido y produciéndose un nuevo radical, el cual es capaz de emigrar hacia las micelas hinchadas de polímero desactivando algún radical polimérico activo que pudiera estar contenido en dicha micela. En este sentido, la

capacidad desactivadora del thiostop se manifiesta en ambas fases, acuosa y polimérica (orgánica), como se muestra en las Figuras 29 y 30, respectivamente.



**Desactivación de los radicales alcoxilo**

**Figuras 29.**



**Desactivación de radicales poliméricos  
dentro de las partículas poliméricas**

**Figura 30.**

Aquí, se piensa que el posible mecanismo de reacción de la desactivación de los radicales alcoxilo por acción del thiostop (Figuras 29 y 30) proceda de la siguiente forma: la reacción sucede mediante la oxidación de una molécula de thiostop perdiendo un electrón y formando un radical, el cual es estabilizado por resonancia dando origen a un nuevo radical el cual es capaz de penetrar en la fase orgánica es decir en las micelas hinchadas de polímero en donde reacciona con los radicales poliméricos activos que pudiesen estar ahí presentes. Por otro lado el electrón perdido en la oxidación del thiostop puede ser ganado por los radicales alcoxilo reduciéndose éstos a los iones alcóxido correspondientes (Figuras 31 y 32)

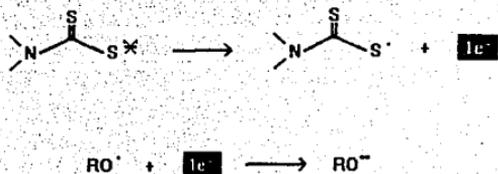


Figura 31.

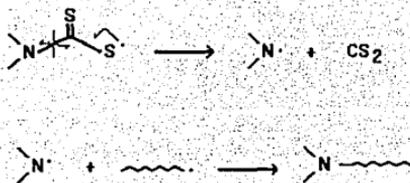
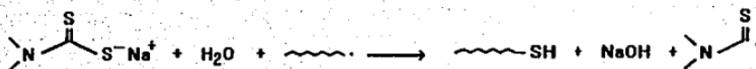


Figura 32.

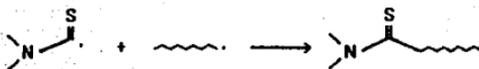
### Reacción del thioSTOP y radicales poliméricos (interfase):

En este caso la acción del thioSTOP se ejerce sobre los radicales poliméricos activos que pueden estar cerca o en la interfase de las fases polimérica/acuosa, produciéndose la desactivación de éstos y generando un nuevo radical; este nuevo radical, es capaz de reaccionar con otro radical polimérico ahí presente como se indica en las Figuras 33 y 34 respectivamente.



**Desactivación de radicales en la interfase**

**Figura 33.**



**Desactivación de radicales poliméricos,  
dentro de las micelas hinchadas de polímero**

**Figura 34.**

Se piensa que el posible mecanismo de reacción de la desactivación de los radicales poliméricos en la interfase por acción del thioSTOP (Figura 33 y 34) proceda de la siguiente manera: la molécula del thioSTOP toma un protón de el agua, formándose el N,N-dimetilditiocarbamato el cual posteriormente sufre una ruptura homolítica, dando origen a dos radicales libres, los cuales emigran hacia la fase polimérica (orgánica) donde reacciona con los radicales poliméricos activos desactivándolos (Figuras 35 y 36).

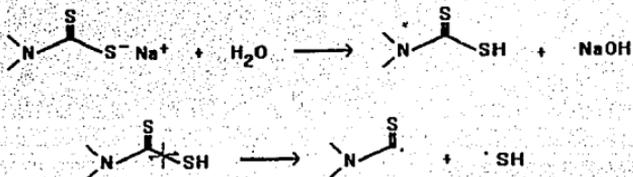


Figura 35.

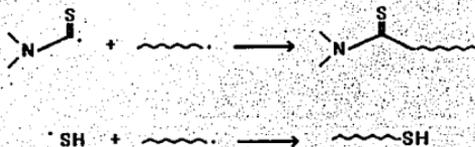


Figura 36.

### Reacción del Thiostop con iones $\text{Fe}^{3+}$ :

Esta reacción, es la principal vía de desactivación de radicales poliméricos dentro de las partículas poliméricas, es una reacción de tipo redox, en donde las moléculas de thiostop son oxidadas, produciéndose un radical, Figura 37 (en este caso el agente oxidante es el ion  $\text{Fe}^{3+}$  acomplejado el cual es reducido a ion  $\text{Fe}^{2+}$  acomplejado, por la ganancia de un electrón), el radical producido puede seguir dos caminos: a) puede emigrar como tal, hacia las micelas hinchadas de polímero donde desactiva a los radicales poliméricos ahí presentes (Figura 38) o b) por resonancia puede dar origen a otro radical el cual al igual que el anterior puede desactivar a los radicales poliméricos ahí presentes (Figura 39).

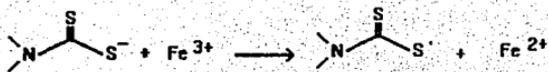


Figura 37.

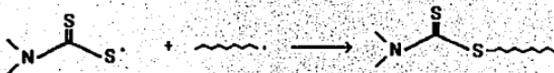


Figura 38.

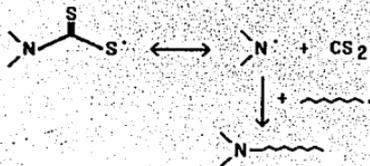


Figura 39.

De acuerdo con lo antes descrito, la hipótesis que se propone para investigar la desactivación de emulsiones poliméricas tipo SBR's fríos, es la siguiente: es posible desactivar la polimerización en emulsión de SBR's fríos utilizando moléculas con estructura molecular similar a la del thioSTOP, es decir, que contengan un átomo de azufre similar a el átomo de azufre de la molécula del thioSTOP el cual tenga la capacidad de participar en reacciones de tipo redox y deberán ser materiales que sean solubles en agua y que sean capaces de reaccionar con las moléculas del hidroperóxido de parametano y con los radicales alcoxilo formados a partir de dicho hidroperóxido y que además produzcan radicales libres capaces de penetrar en las partículas poliméricas, para desactivar a los radicales poliméricos contenidos en dicha fase (polimérica).

#### **7.4) Materias primas para la síntesis de SBR's fríos.**

Un gran número de materias primas principales y auxiliares son utilizadas en la obtención de SBR's fríos por polimerización en emulsión. Los estudios que se han hecho<sup>22</sup> sobre la influencia del tipo, cantidad y contenidos de impurezas, han dado los conocimientos necesarios para establecer técnicas apropiadas para la producción de este tipo de cauchos. Mucho se ha escrito en torno a el papel que juegan cada una de las materias primas, sobre la polimerización y como resultado de estos estudios, se han elaborado diversas formulaciones para la obtención de cauchos SBR's con diferentes propiedades. En los próximos párrafos se presentan aspectos importantes de los componentes principales de la formulación para SBR's fríos por emulsión.

##### **Butadieno.**

El butadieno comúnmente usado es el llamado butadieno grado hule con un 98.5 % de pureza. Este butadieno viene mezclado con *p-ter*-butilcatecol que juega el papel de inhibidor de la polimerización previendo que el butadieno polímerice durante períodos de almacenamiento; dicho inhibidor es removido haciendo circular el butadieno a través de columnas rellenas de alúmina y malla molecular antes de utilizarse en la polimerización.

##### **Estireno.**

Se requiere comúnmente estireno con más del 99 % de pureza; este monómero también se maneja mezclado con un inhibidor de la polimerización (*p-ter*-butilcatecol) el cual evita que el monómero polímerice durante períodos

de almacenamiento; dicho inhibidor es removido por un procedimiento similar al del butadieno o mediante un lavado alcalino con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) antes de ser usado. La proporción de los monómeros (butadieno/estireno) por carga, puede ser 50/50 en peso, pero la mayor parte de los SBR's están entre el rango de 80/20 ó 70/30. El valor de esta relación influye en dos factores: la velocidad de polimerización y la elasticidad del polímero.

### **Agua desionizada.**

Como ya anteriormente se mencionó, la fase continua o vehículo normalmente usado en este tipo de procesos es agua desionizada; se debe controlar la cantidad relativa de iones porque pueden afectar la reacción de polimerización.

### **Sistema emulsificante.**

Las sales de los jabones de polimerización se clasifican en dos tipos: sales de potasio y sales de sodio; estas últimas se utilizan con más frecuencia en la polimerización en emulsión en caliente, mientras que las primeras se emplean en la polimerización en emulsión en frío debido a la temperatura de solubilidad de cada tipo de ion. En general, los sistemas emulsificantes aquí tratados se pueden dividir en tres tipos: a) jabones de ácidos grasos, b) jabones de ácidos resínicos y c) mezcla de ácidos grasos y ácidos resínicos:

#### **a) Jabones de ácido graso.**

Cuando el sistema emulsificante se prepara a partir de sales saturadas de ácidos grasos que cuenten en su estructura con un número de átomos de carbono entre 10 y 18; se deberá tener en cuenta el tamaño de la cadena del

ácido graso, porque el número de átomos de carbono aumenta la velocidad de polimerización 22.

### **b) Jabones de ácidos resínicos.**

En el caso en que el sistema emulsificante se prepare a partir de ácido resínico desproporcionado, este se deberá purificar antes de efectuar su saponificación para eliminar sustancias que puedan influir en las propiedades del polímero final. Cuando se emplea un sistema emulsificante a partir de ácido resínico, el cual se encuentra principalmente compuesto de abietato de sodio, se observa una disminución del grado de conversión conforme aumenta el porcentaje de abietato de sodio, lo que nos indica que este tipo de sales ácidas disminuyen la velocidad de polimerización 22.

### **c) Mezcla de ácidos grasos y ácidos resínicos.**

Cuando se utilizan emulsificantes preparados a partir de ácidos resínicos y de ácidos grasos se deben considerar algunos aspectos de importancia: el primer aspecto es el de la pegajosidad: los cauchos de SBR's obtenidos con mezclas con mayor proporción de ácidos resínicos, presentan una mayor adhesividad que los obtenidos con mayor cantidad de ácidos grasos, otro aspecto, es el efecto de coloración que cada tipo de jabón imparte al hule; aun cuando el jabón de ácido resínico es superior al de ácido graso en términos de coloramiento del hule, el empleo de mezclas de jabones de ácido graso 50 % y jabones de ácido resínico 50 % es muy extendido, utilizándose hasta en un 90 % del hule fabricado por polimerización en emulsión en frío. El empleo de un tipo u otro de jabón dependerá de las características de coloramiento con las que se requiera obtener el hule.

Un efecto adicional que debe considerarse es el efecto de la cantidad de jabón utilizado en el proceso de polimerización, ya que éste influye en la estabilidad de el látex final. Como ya anteriormente se mencionó, en la polimerización en emulsión los primeros pasos de la reacción se llevan a cabo dentro de las micelas de jabón que contienen monómero, ya que inicialmente la mayor parte del monómero está presente en forma de grandes gotas y sólo una pequeña porción está disuelto dentro de las micelas y es en las micelas donde se da el inicio de la reacción de polimerización. Cuando el volumen de jabón es incrementado, el número de micelas también se ve incrementado lo que implica que una mayor cantidad de monómero esté disuelto dentro de las micelas, por lo que se tendrían un mayor número de sitios de iniciación para la polimerización; si el volumen del catalizador es mantenido constante, el número generado de partículas se vería incrementado, lo que aceleraría la velocidad de polimerización; como resultado de esto, el tamaño de las partículas del látex final vendría siendo más pequeño, lo que puede llegar incluso a producir un látex inestable con un recubrimiento bajo en jabón. Entonces, para la obtención de un látex estable debe usarse una cantidad apropiada de jabón en los primeros pasos de la polimerización, ya que ahí se forman las micelas; una vez que el jabón se encuentre adsorbido hacia la superficie de las partículas, se debe agregar más jabón, el cual debe absorberse de igual manera en las partículas, evitando la formación de micelas que actúen como sitios de iniciación de la polimerización.

### **Modificador.**

El papel del modificador es actuar como el agente de transferencia de cadena; el cual, como ya se dijo, controla el peso molecular, previniendo ramificaciones y gelación. El uso del modificador permite la producción de

hule con elasticidad, procesabilidad, propiedades físicas superiores y más fácilmente solubles en solventes. Como agentes modificadores para la fabricación de SBR's comúnmente son utilizados los mercaptanos; en particular *n*-dodecilmercaptano para el hule caliente y el *ter*-dodecilmercaptano o la mezcla de *ter*-mercaptanos (mezcla de mercaptanos con un número de átomos de carbono de 14, 16 y 18) para el hule frío. Cuando se emplea *ter*-dodecilmercaptano (TDM) como agente modificador, inicialmente éste se encuentra disuelto en las gotas de monómero dispersadas en el sistema; como las gotas del monómero son consumidas, todo el TDM es transferido junto con el monómero a las partículas en crecimiento; así, dentro de estas partículas el TDM actuará sobre los radicales poliméricos en crecimiento, deteniendo así su crecimiento y controlando el tamaño y peso molecular de las cadenas de polímero. De lo anterior se entiende que para tener un buen control del tamaño y del peso molecular de las cadenas de polímero, el modificador debe ser agregado al sistema desde el inicio de la reacción, ya que si éste se agrega después de iniciada la polimerización dará como resultado un mal control del tamaño y peso molecular del polímero, dado que las gotas de monómero en el sistema serán menor que las iniciales, por lo que el TDM no estará completamente disuelto en el monómero, por lo que no será posible su transferencia dentro de las partículas en crecimiento.

### **Iniciador.**

Como ya anteriormente se mencionó, comúnmente se emplean en formulaciones de hule caliente, el persulfato de potasio; mientras que en las formulaciones de hule frío, es usado un sistema redox. El sistema de iniciación de tipo redox comúnmente consta de un agente oxidante, que normalmente es un hidroperóxido orgánico (ROOH), mientras que el agente reductor

comúnmente usado es el sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), éste es quelatado (acomplejado) con la sal disódica del ácido etilendiamintetracético (EDTA), con el objeto de evitar que el ion  $\text{Fe}^{3+}$  reaccione con el hidroperóxido, formando radicales libres incapaces de iniciar la reacción de polimerización (Figura 7). La sal disódica del ácido etilendiamintetracético también se utiliza para capturar los iones de los metales pesados que entran al sistema como contaminantes con las materias primas. Los metales pesados dan efectos adversos en la estabilidad del látex, de aquí que los iones de metales pesados deberán ser capturados por el quelante para estabilizar el látex. Al ser quelatados dichos iones, éstos serán solubles en agua y podrán ser más fácilmente eliminados durante la coagulación para minimizar su mezcla con el hule. Entre los hidroperóxidos orgánicos, los más usados son el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de di-isopropil benceno y el hidroperóxido de parametano.

### **Electrolitos.**

Los efectos de los electrolitos empleados en la polimerización en emulsión son los siguientes:

- 1.- Disminuir la viscosidad del látex en la polimerización,
- 2.- Aumentar la velocidad de polimerización,
- 3.- Incrementar la estabilidad del látex; es decir, controlan el número de micelas y el número de partículas en el mecanismo de polimerización en emulsión.

Si el volumen de electrolito se incrementa, el número de micelas generado será más pequeño, incrementándose por otro lado el número de partículas de jabón que participan en la micelas. Como resultado, el número de partículas de polímero generadas disminuye, por lo que el tamaño de

partícula será más grande teniéndose una mayor adsorción del jabón hacia la superficie de las partículas y resultando un látex más estable. Sin embargo, si el electrolito es adicionado en un exceso, causará la pérdida del balance eléctrico alrededor del jabón que cubre a las partículas de polímero, resultando en una floculación del polímero, generando una gran cantidad de coágulos. Algunos de los electrolitos que comúnmente son utilizados en la polimerización de SBR's fríos son: el cloruro de potasio (KCl); fosfato de sodio ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ); fosfato de potasio, ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ), sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

### Agentes removedores de oxígeno.

Es de gran importancia que en la fabricación de hule SBR's por polimerización en emulsión en frío se minimice la cantidad de oxígeno, ya sea que se encuentre en su estado gaseoso o disuelto en alguna materia prima. Dado que éste actúa como un inhibidor de la polimerización, por lo que es de gran importancia el uso de agentes removedores de oxígeno, normalmente se utiliza hidrosulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) para remover el oxígeno disuelto en las materias primas; siendo el hidrosulfito de sodio un agente reductor, deberá ser controlada la cantidad empleada de dicho compuesto, de lo contrario la reacción de polimerización se verá afectada. De acuerdo con esto, se debe determinar una cantidad apropiada de hidrosulfito de sodio en base a la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema. La reacción entre el oxígeno y el hidrosulfito de sodio se ilustra en la Figura 40.

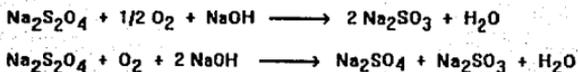


Figura 40.

Mientras que para eliminar el oxígeno que se encuentra en su estado gaseoso, se deberá emplear una corriente de un gas inerte en este caso nitrógeno, la cual se hace circular dentro del reactor para desplazar el oxígeno que pudiera estar contenido.

### Finalizador.

La función del finalizador es la de detener la reacción de polimerización en un punto dado (desactivación intencional), controlando el grado de conversión; esto se logra como anteriormente ya se mencionó, mediante el empleo de ciertos compuestos que sean capaces de desactivar a los radicales poliméricos activos que se encuentran dentro de las micelas hinchadas de polímero. Algunos de los finalizadores que se han reportado como desactivadores de la polimerización son los siguientes:

a) Polisulfuros de xantógeno <sup>3</sup> de fórmula general:

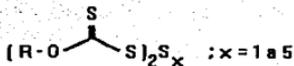


Figura 41.

Los polisulfuros de xantógeno que contienen de 3 a 5 átomos de azufre, se reportan como efectivos desactivadores de la polimerización. Dichos polisulfuros son preparados por calentamiento de la cantidad requerida de azufre y disulfuro de xantógeno a una temperatura de 120°C, hasta que se produce un líquido homogéneo. Normalmente se usan de 0.1 a 1.0 parte por peso de polisulfuro de xantógeno por cada 100 partes de material orgánico polimerizable presente en el sistema.

b) Los tritionatos <sup>5</sup>, de fórmula general:

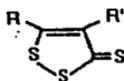


Figura 42.

dónde R y R' pueden ser un átomo de hidrógeno, un grupo alifático, un grupo aromático o heterocíclico. Dichos compuestos no son solubles en medio acuoso.

c) También se reporta <sup>6</sup> el uso de alquilo o aril-ditiocarbamatos de fórmula general:

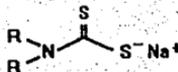


Figura 43.

d) Otro de los posibles agentes paradores de la polimerización que se reportan <sup>7</sup> son las sales del ácido mercaptocarboxílico de fórmula general:

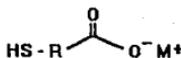


Figura 44.

dónde M<sup>+</sup> puede ser K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

e) También se reporta <sup>8</sup> el uso de metilén-bis-hidroxilaminas de fórmula general:

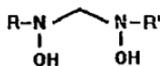


Figura 45.

dónde R y R' son grupos alquilo, o cicloalquilo de 6 átomos de carbono.

f) También se reporta <sup>9</sup> el uso de monoalcanolaminas de fórmula general:

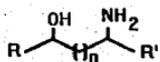


Figura 46.

dónde "n" puede ser de 1 a 5; R y R' son independientes y pueden ser: un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono.

g) También se reporta <sup>23</sup> el uso de hidroquinonas disustituidas de fórmula general:

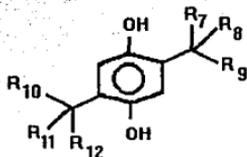


Figura 47.

donde  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_{10}$  y  $R_{11}$  pueden ser iguales o diferentes y pueden ser un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, o etilo.  $R_9$  y  $R_{12}$  también pueden ser iguales o diferentes y pueden ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo conteniendo de 1 a 12 átomos de carbono.

h) También se reporta <sup>24</sup> el uso de un ácido hidroxiditiocarboxílico o alguna de sus sales de fórmula general:

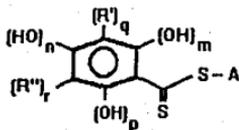


Figura 48.

donde  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$ , y  $r$  pueden ser 0 o 1 con la condición de que como mínimo uno de  $m$ ,  $n$ , ó  $p$  sea igual a 1.  $R'$  y  $R''$  pueden ser semejantes o diferentes y del siguiente tipo:

- alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6;
- alqueno de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4;

- aralquilo de más de 15 átomos de carbono, de preferencia donde el grupo arilo sea carbocíclico o carboxílico, como fenilo, y alquilo de 1 a 4 átomos de carbono que preferentemente contengan un puente de metileno.

De los compuestos de la Figura 48, un hidroxiditiocarboxilato de sodio (Figura 49) es preferentemente empleado, en donde  $R_1$  y  $R_2$  son un alquilo en particular *ter*-butilo. Este tipo de agentes desactivadores son generalmente empleados en forma de una solución acuosa del 1 al 10 %.

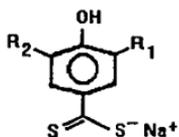


Figura 49.

En la Tabla 1 se muestran en términos generales los ingredientes o materias primas utilizadas para la síntesis de hules tipo SBR's.

Tabla 1.

Ingredientes.	Función.	Tipos comúnmente utilizados.	Efecto sobre el polímero.
Emulsificantes.	Mantener a los monómeros y al polímero en una emulsión estable.	1.- Ácidos grasos. 2.- Ácidos resínicos. 3.- Ácidos grasos y ácidos resínicos.	1.- No tiene adherencia, vulcanización rápida, no manchadizo. 2.- Suficiente adhesividad, vulcanización lenta, manchadizo. 3.- Más adherencia, menos velocidad de vulcanización y ligeramente manchadizo.
Sistema de catalizadores (tipo redox).	Iniciar y activar la reacción de polimerización.	1.-Hidroperóxidos orgánicos (agente oxidante). 2.- Sulfato ferroso (agente reductor.). 3.-EDTA (acomplejante).	
Modificador.	Control de la longitud de la cadena, prevenir la formación de cadenas laterales.	Mercaptanos.	Alto peso molecular, mejorando la distribución de los monómeros.
Desactivadores ó Paradores.	Detienen la reacción de polimerización en el punto deseado de conversión.	1.-Ditiocarbamatos 2.-Polisulfuros de xantógeno, etc.	El parador queda unido al polímero y causa efectos en la vulcanización.
Estabilizador.	Antioxidantes.	Antioxidantes manchadisos o no manchadisos.	1.- Mantiene al polímero en buenas condiciones durante su almacenamiento. 2.- Puede tener efecto en la vulcanización y en las propiedades de vulcanizado.

### **7.5) Requisitos de un agente "parador":**

1. Actuar inmediatamente; es decir, detener rápidamente la reacción de polimerización, con la cantidad mínima posible;

2. Solubles en solución acuosa y estables;

3. Tener la capacidad de reaccionar con las moléculas de hidroperóxido y con los radicales formados a partir de dicho hidroperóxido, además de, tener la capacidad de formar "nuevos" radicales capaces de emigrar hacia las micelas hinchadas de polímero (fase orgánica), penetrando en dichas micelas para desactivar los radicales poliméricos activos ahí contenidos;

4.- No afectar las principales propiedades del polímero, tales como peso molecular y viscosidad.

## **8) Metodología experimental.**

En primer término se procedió a definir las condiciones de reacción, para producir SBR's fríos a nivel laboratorio en base a la formulación y materias primas proporcionadas por Hules Mexicanos S.A. de C.V., (HUMEX). Una vez obtenidas dichas condiciones de síntesis y en base a la hipótesis de trabajo, se investigo la desactivación de los SBR's fríos, mediante el empleo de especies (agentes paradores) que cumplan con los requerimientos anteriormente descritos. Con el propósito de evaluar la capacidad que pudieran tener algunos compuestos para desactivar la polimerización en emulsión de SBR's fríos se propuso el siguiente procedimiento de trabajo:

1.- Determinar experimentalmente el perfil de conversión de la reacción de polimerización, es decir, la forma en la que el grado de polimerización varía con respecto al tiempo de reacción, para determinar en qué momento se tiene una velocidad de polimerización lo suficientemente alta, como para analizar en este punto si el efecto de los nuevos compuestos propuestos como "paradores" es evidente.

2.- Una vez obtenido el perfil de conversión, se procedió a probar los compuestos seleccionados para actuar como posibles "paradores" de la reacción de polimerización de SBR's fríos.

Una vez alcanzado el grado de conversión deseado, se procederá a tomar muestras iguales del látex, las cuales se pondrán en contacto con los candidatos a "paradores" durante un lapso de dos horas a temperatura ambiente, dejando como referencia una muestra sin "parador" y una muestra

parada con thioSTOP (N,N-dimetilditiocarbamato de sodio) por ser éste el compuesto del cual se requiere tener nuevas opciones; transcurridas las dos horas, se adicionará un exceso de la mezcla de paro empleada por Hules Mexicanos S.A. de C.V., con el propósito de asegurar la desactivación del copolímero activo; posteriormente, el análisis del grado de conversión en cada una de las muestras así tratadas, permitirá saber cuál de los compuestos probados actuó parando la reacción de polimerización.

3. Con aquellos "paradores" que dieron los mejores resultados se realizaron algunas otras pruebas de desactivación, variando la cantidad relativa de cada "parador", para investigar acerca de la eficiencia de cada compuesto.

## 8.1) Formulaciones.

En la Tabla 2 se muestra la formulación base empleada para la síntesis de SBR's vía emulsión:

Tabla 2.  
Formulación base.

Material.	Partes (g).
Butadieno.	71
Estireno.	29
Agua.	180
Jabón*.	56.04
Activador**.	0.028
Modificador.	0.225
Iniciador.	0.145
Finalizador.	0.069

## 8.2) \* Preparación de la solución de jabón.

La solución de jabón fue preparada empleando la formulación que se indica en la Tabla 3:

**Tabla 3.**

<b>Material.</b>	<b>Partes (g).</b>
Agua (caliente).	55.9338
NaOH al 50 %	0.766
Sal kalex.	0.02
Acidos grasos.	2.6338
Resina PS.	2.6554
Daxad-17.	0.16
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	0.18
Lykapon.	0.009
Total.	62.3499

**Procedimiento de preparación:**

El procedimiento que se empleo para la preparación de la solución de jabón es el siguiente:

- 1.- Adicionar el agua y calentarla sin llegar a ebullición,
- 2.- Adicionar el NaOH al 50 % lentamente, agitando la solución;
- 3.- Adicionar la sal kalex (sal disódica del ácido etilendiamintetracético) y agitar hasta que se disuelva;
- 4.- Adicionar el daxad-17 (sal sódica de ácidos naftalensulfónicos polimerizados);
- 5.- Adicionar la resina-ps (ácido resínico desproporcionado);
- 6.- Adicionar los ácidos grasos;
- 8.- Adicionar el lykapon agitando;

9.- Determinar que el pH de la solución para que sea como mínimo de 10.8 y como máximo de 12;

10.- Tomar muestra para determinar el porcentaje de sólidos totales.

### 8.3) \*\* Preparación de la solución de activador.

La solución de activador se preparó utilizando la formulación que se indica en la Tabla 4:

Tabla 4.

Material.	Partes (g).
Agua.	255.2425
Sal kalex.	1.79
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> al 86 %	0.25
FeSO <sub>4</sub>	1.0
Formopon al 98 %.	2.04
Total.	260.3225

#### Procedimiento de preparación:

El procedimiento para la preparación de la solución de activador es el siguiente:

- 1.- Adicionar el agua desionizada;
- 2.- Agregar la sal kalex (sal disódica del ácido etilendiamintetracético);
- 3.- Adicionar el ácido H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;

4.- Adicionar el  $\text{FeSO}_4$  y agitar;

5.- Agregar el formopon (formaldehído sulfoxilato de sodio  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ ) y agitar;

#### **8.4) Procedimiento de carga y operación del reactor.**

Con el propósito de tener las condiciones de reacción adecuadas para llevar a cabo la reacción de polimerización en el reactor, éste se cargó y operó como se indica a continuación:

1.- Adicionar al reactor el agua desionizada, previamente tratada con nitrógeno; para evitar la presencia de algunos iones que puedan causar algunos problemas en la reacción de polimerización y eliminar parte del oxígeno que se encuentre disuelto en ella, ya que como anteriormente se mencionó, éste puede causar inhibición de la reacción de polimerización;

2.- Adicionar el jabón;

3.- Adicionar el estireno y el modificador, previamente mezclados; como ya anteriormente se mencionó, el modificador debe encontrarse disuelto dentro de las gotas de monómero, donde el modificador actuará sobre las partículas poliméricas, controlando el peso molecular del polímero y evitando posibles reacciones de entrecruzamiento;

4.- Ajustar el pH del sistema a un valor mínimo de 10.8 y máximo de 12, de lo contrario la reacción de polimerización no se llevará a cabo, porque a valores de pH inferiores los ácidos grasos y ácidos resínicos no estarán completamente saponificados, lo que impedirá la formación de micelas obteniéndose una emulsión inestable;

5.- Adicionar el iniciador;

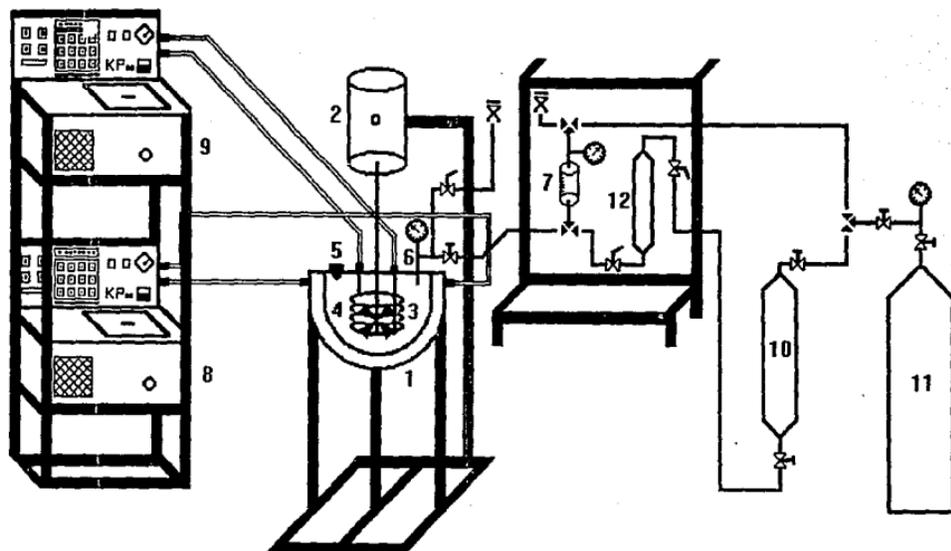
6.- Sellar el reactor, manteniendo una atmósfera de nitrógeno, con el objeto de eliminar el oxígeno que pudiese estar presente o introducirse en el reactor cuando se realicen las operaciones de carga de materias primas;

7.- Adicionar el butadieno, procurando no rebasar la presión máxima de operación (aprox. 60 psi);

8.- Agitar la mezcla durante 15 minutos, manteniendo la temperatura entre 5 y 7°C;

9.- Adicionar el activador, controlando la temperatura por debajo de 10°C durante el tiempo que dure la reacción.

En la Figura 50, se presenta un esquema del reactor empleado en la síntesis de los SBR's.



- |                               |                            |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1) Reactor.                   | 7) Medidor de butadieno.   |
| 2) Motor de agitación.        | 8) Baño de calentamiento.  |
| 3) Serpentin.                 | 9) Baño de calentamiento.  |
| 4) Aspas.                     | 10) Bolsa de butadieno.    |
| 5) Alimentación.              | 11) Cilindro de nitrógeno. |
| 6) Alimentación de butadieno. | 12) Columna con alúmina.   |

- ⌘ Válvula de tres vías.  
 ⌘ Válvula de aguja.  
 ⌘ Válvula shut-off.  
 ⌘ Desfoges.

Figura 50.

## **8.5) Perfil de conversión.**

El procedimiento para la obtención del grado de conversión respecto del tiempo, se describe a continuación:

1) Siguiendo el procedimiento de carga para el reactor iniciar la reacción de polimerización;

2) Después de haber iniciado la reacción de polimerización, se tomarán muestras de la reacción a diferentes tiempos; inmediatamente después de haber sido tomadas, a cada una de las muestras, se les adiciono la mezcla de "paro" utilizada por Hules Mexicanos S.A. de C.V., agitándolas vigorosamente para asegurar la desactivación del copolímero activo;

3) A cada muestra se le determinó el porcentaje de sólidos, cantidad que es proporcional al grado de conversión. Finalmente se gráfico éste parámetro en función del tiempo y muestreo (reacción).

## **8.6) Desactivación de muestras de látex.**

Como ya se mencionó, la capacidad de desactivación de cada uno de los compuestos probados se evaluó intentando desactivar al copolímero cuando la velocidad de reacción es relativamente alta, tomando como punto de referencia el comportamiento del desactivador "comercial", para ello se procedió de la siguiente manera:

1.- Se tomaron las muestras del látex necesarias para tratar de hacer representativa la prueba, dichas muestras, inmediatamente después de ser

tomadas se desactivaron utilizando los compuestos propuestos como agentes "paradores" y se agitaron vigorosamente para asegurar la desactivación del copolímero activo dichas muestras fueron pesadas con el objeto de determinar la cantidad de látex que era retirada del reactor;

2.- Se tomaron, 4 muestras de látex las cuales se utilizaron como patrones de referencia, a la mitad de ellas no se les adiciono ningún desactivador y a la otra mitad se les adiciono el "parador" comercial empleado por Hules Mexicanos S.A. de C.V., y 2 muestras por cada agente "parador" que se probó, a cada una de estas muestras de látex, se les adicionaron los candidatos a "paradores";

3.- La cantidad agregada de cada uno de los candidatos a "paradores" en cada una de las muestras, fue en cada caso equimolarmente la misma y esta depende de los factores siguientes:

- a) De la relación monómero/finalizador indicada en la formulación;
- b) De la cantidad de muestra de látex tomada en cada caso;
- c) Así como del peso molecular de los candidatos a "paradores".

4.- Todas las muestras, con "parador" o sin él, se dejaron a temperatura ambiente durante dos horas, previamente agitadas en el momento en el cual se les adiciono el candidato a "parador";

5.- Una vez transcurridas las dos horas, todas las muestras se desactivaron con un exceso del parador comercial;

6.- Para determinar si el copolímero fue o no desactivado por los candidatos a "paradores", se determino el grado de polimerización que se obtuvo durante el lapso de las dos horas; esto se logro mediante la determinación del grado de conversión en cada una de las muestras tratadas, por medio de un procedimiento que se describirá más adelante.

### **8.7) Análisis de muestras.**

#### **Procedimiento para la determinación del grado de conversión:**

La forma de analizar si los "nuevos" candidatos a "paradores" de la polimerización en emulsión de SBR's fríos actuaron o no como tales, es mediante la determinación del grado de conversión en cada una de las muestras tratadas; se describe a continuación la determinación del grado de conversión:

1. Tarar en una balanza analítica un recipiente apropiado registrando dicho valor;
2. Con una pipeta volumétrica (1 ml), tomar dicha cantidad de la muestra de látex a la cual se le determina el grado de conversión y agregarla en el recipiente previamente tarado, registrando el peso del recipiente más el de la muestra de látex;

3. Después de ser tarado el recipiente con la muestra de látex, éste se colocará dentro de una estufa la cual tenga una temperatura constante de 100°C, durante 1 hora; posteriormente, se dejará enfriar dicho recipiente hasta temperatura ambiente. Después se pesará nuevamente registrando dicho valor;

4. De lo anterior se obtendrá el siguiente cuadro de registro para cada una de las muestras así tratadas, (Tabla 5):

Tabla 5.

No.	N.Q.	P.M.T.L	P.R.V.	P.R.M.L.	P.R.M.L*.	P.M.L.	P.R.	P.P.	% Sól.

donde, No. es el número de registro para dicha muestra, N.Q. es el nombre químico o clave del candidato a "parador" empleado en dicha muestra, P.M.T.L es el peso total de la muestra de látex tomada directamente del reactor y a la cual se trató con el candidato a "parador", P.R.V. es el peso del recipiente vacío en el cual se colocó la muestra de látex (1 ml) a la cual se le determinó el grado de conversión, P.R.M.L. es el peso del recipiente más el peso de la muestra de látex a la cual se le va a determinar el grado de conversión, P.R.M.L\*. es el peso del recipiente más el peso de la muestras después de ser secada en la estufa, P.M.L. es el peso de la muestra de látex que se tomó para determinar el grado de conversión, P.R. es el peso del residuo de la muestra original el cual está compuesto del peso del polímero así

como de todos los demás sólidos correspondientes a jabón, activador y desactivador los cuales no contribuyen al peso del polímero, P.P. es el peso del polímero (dado en gramos); este valor es obtenido a partir del peso del residuo, al cual se le resta la cantidad de todos los sólidos que no forman parte del polímero, como son los sólidos correspondientes al jabón, activador, desactivador, los cuales contribuyen al peso del residuo dado que éstos no son eliminados de la muestra cuando ésta se introduce en la estufa; la cantidad de sólidos que haya que restar al valor del residuo dependerá en cada caso de la cantidad de muestra de látex tomada del reactor, a partir de los datos anteriores se calcula el porcentaje de sólidos (% Sól.) de cada muestra de látex.

El grado de conversión de cada una de las muestras tratadas, se obtendrá mediante el empleo de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Conversión.} = \% \text{ Sólidos} \left[ \frac{\text{C.I.}}{\text{C.M.}} \right]$$

donde, C.I: es el peso de la carga inicial introducida al reactor (en gramos), es decir el peso de todas las materias primas, monómeros, solución de jabón, solución de activador, modificador, agua desionizada y catalizador; este valor varía conforme se extrae muestra del reactor y C.M es el peso de la fracción correspondiente al monómero en la carga inicial introducida al reactor.

El criterio que se establece para determinar si el candidato a "parador" actúo o no como tal, es el valor del grado de conversión obtenido en cada caso. Aquellas sustancias en las que se consiguió un grado de conversión muy aproximado al valor de la muestra de referencia (muestra tratada con el parador comercial) fueron consideradas para la siguiente etapa de estudio, a diferencia de las muestras a las cuales no se les adicionó ningún agente "parador" (blancos), no fueron consideradas para la siguiente etapa de estudio dado que los compuestos adicionados como supuestos "paradores" no cumplieron con tal propósito.

## 9) Resultados.

A continuación se reportan las condiciones de reacción que se definieron como condiciones de síntesis para SBR's fríos a nivel laboratorio, así como la formulación empleada (Tablas 6 y 7):

Tabla 6.

Condiciones de reacción.

Temperatura (°C).	5 a 7
Agitación (rpm).	150
Tiempo de reacción (min).	240

Tabla 7.

Formulación de prueba.

Material.	Partes (g).	Volumen (ml).
Butadieno.	291.4	470
Estireno.	145	160
Jabón*.	29.6	29.3
HOX-DI.	1150	1150
Activador.	0.21	53.6
Modificador.	1.0125	1.1
Iniciador.	1.08	1.15
Finalizador.	0.3105	Variable.

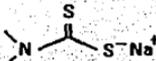
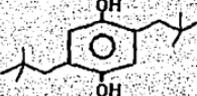
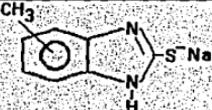
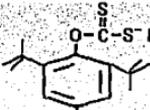
### **\* Solución de jabón:**

Fue necesario cambiar la solución de jabón usada por Hules Mexicanos S.A. de C.V., debido a que con esta solución se tenía una gran cantidad de sólidos dentro del reactor, esto debido a que la solución se solidificaba a la temperatura de trabajo (5-7°C), lo cual impedía que la reacción de polimerización se llevara a cabo, dado que no se lograba una interacción adecuada entre las especies del sistema, causando ensuciamiento del reactor. Para evitar dicho problema se utilizó una solución de jabón preparada de igual forma que el jabón de Hules Mexicanos S.A. de C.V., pero sustituyendo la mezcla de ácidos grasos por un nuevo componente, el ácido dodecibencensulfónico, lo que proporcionó una solución de jabón la cual a la temperatura de trabajo se mantiene en su estado líquido, lográndose la síntesis de el hule.

En base a la formulación (Tabla 7), preparación de soluciones, procedimientos de carga y operación del reactor se procedió a llevar a cabo la síntesis de SBR's con el fin de evaluar ciertos materiales como supuestos agentes "paradores" de la polimerización en emulsión.

En la Tabla 8 se muestran los materiales que se probaron como supuestos "paradores", así como el parador de referencia (thiostop), indicando su nombre comercial, nombre químico y su fórmula química. Algunos de los materiales que dieron resultados favorables, se probaron más de una vez con el objeto de obtener reproducibilidad de los resultados. Así, en las Tablas 10, 11 y 12, se dan los valores del grado de conversión alcanzados por cada una de las muestras, siguiendo la metodología marcada anteriormente.

Tabla 8.  
Agentes desactivadores de la polimerización.

Nombre comercial.	Nombre químico.	Fórmula química.
Thiostop.	Dimetilditiocarbamato de sodio.	
Tova.	2,5-di- <i>ter</i> -amilhidroquinina	
Vanax Na.	Sal de sodio del 2-Mercaptotoluimidazol.	
BHTL.	2,6-di- <i>ter</i> -butil-4-metilxantato de litio.	

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

**Tabla 9.**

Muestra.	Finalizador.	% Conversión.			$\bar{X}$
1	Blanco.	55.05	55.64	55.78	55.49
2	Blanco.	53.41	53.95	55.38	54.24
3	Thiostop.	31.37	31.97	32.30	31.88
4	Vanax MTI.	31.25	32.12	32.75	32.04

**Tabla 10.**

Muestra.	Finalizador.	% Conversión.			$\bar{X}$
1	Blanco.	60.63	61.79	61.80	61.40
2	Blanco.	62.56	63.17	63.63	63.12
3	Thiostop.	49.78	51.04	51.30	50.70
4	Vanax MTI.	50.91	52.05	52.15	51.70
5	Tova.	51.91	52.15	52.45	52.17

**Tabla 11.**

Muestra.	Finalizador.	% Conversión.			$\bar{X}$
1	Blanco.	65.62	66.89	67.10	65.53
2	Thiostop.	58.10	58.12	58.18	58.13
3	Vanax MTI.	58.01	59.29	58.86	58.72
4	Tova.	58.01	58.12	58.25	58.12

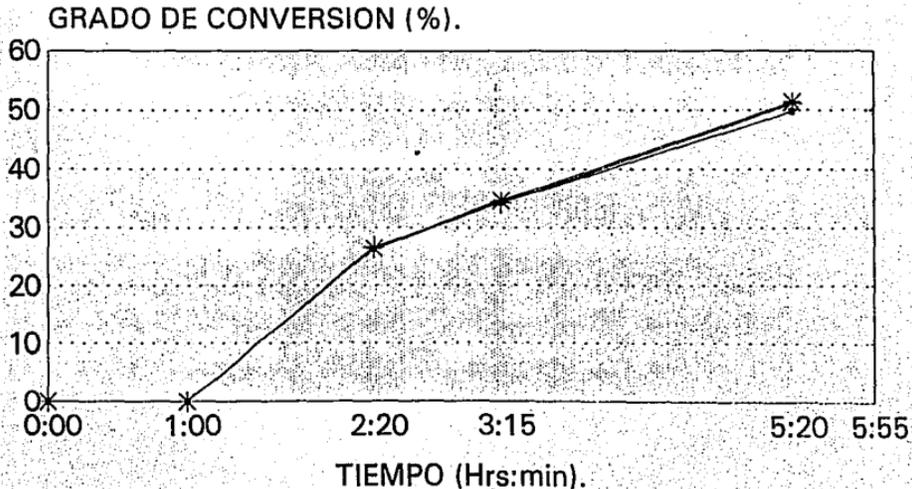
**Tabla 12.**

<b>Muestra.</b>	<b>Finalizador.</b>	<b>% Conversión.</b>
1	Blanco.	65.02
2	Thiostop.	60.74
3	BHTL-1.5	61.96
4	BHTL-2.0	61.31
5	BHTL-2.5	60.03

# PERFIL DE CONVERSION.

## Grado De Conversion Contra Tiempo.

---



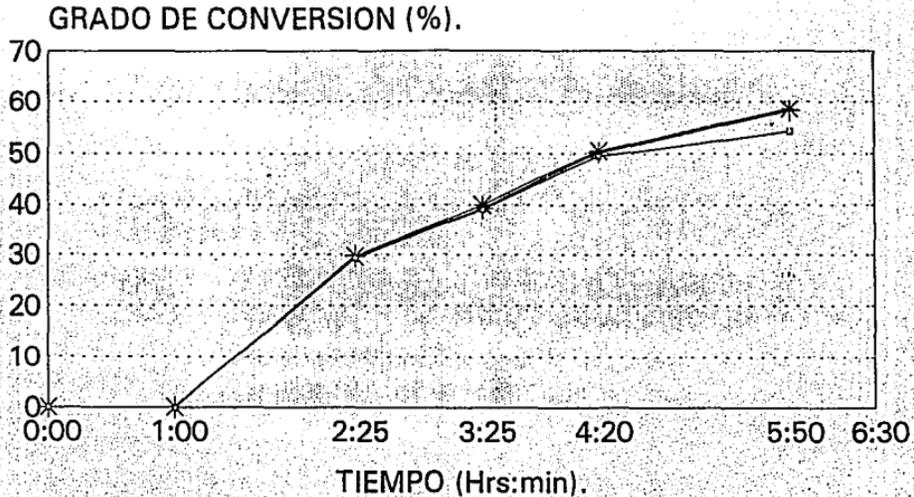
Grafica 1.

— Serie 1 + Serie 2 \* Serie 3

# PERFIL DE CONVERSION.

## Grado de Conversion Contra Tiempo.

---



Grafica 2.

□ Series 1 + Series 2 \* Series 3

## 10) Discusión de Resultados.

### 2-Mercaptotoluimidazol (Vanax MTI) Figura 53.

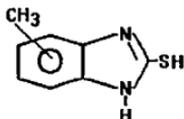


Figura 53.

El Vanax MTI se probó como un posible "parador" de la polimerización en emulsión por radicales libres, basándonos en que éste participaría en reacciones de tipo redox con las moléculas del hidropéroxido y con radicales libres, reduciendo a las moléculas de hidropéroxido al alcohol correspondiente (1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-propanol) y actuando sobre los radicales alcóxilo ( $RO^{\cdot}$ ) reduciéndolos a iones alcóxido ( $RO^-$ ), evitando así la formación de más cadenas radicales poliméricas que continuaran la polimerización y creando nuevos radicales (radicales "2-Mercaptotoluimidazol") capaces de emigrar hacia las micelas y reaccionar dentro de estas con los radicales poliméricos en crecimiento desactivándolos y deteniendo así la reacción de polimerización.

El Vanax MTI fue primeramente disuelto en un medio acuoso básico obteniéndose la sal de sodio del 2-Mercaptotoluimidazol (Vanax Na) Figura 54.

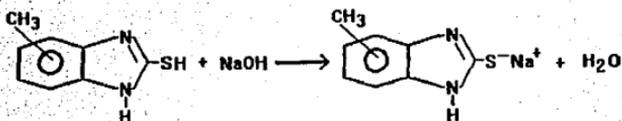


Figura 54.

Al probar como posible "parador" de la polimerización la sal de sodio del 2-Mercaptotoluimidazol (Vanax Na), los resultados experimentales obtenidos, Tablas 9, 10 y 11, nos indican, que dicho compuesto fue capaz de parar la reacción de polimerización. Se piensa que el posible mecanismo de reacción del Vanax Na sea similar al mecanismo de desactivación del thioSTOP<sup>4</sup> (N,N-dimetilditiocarbamato de sodio) dado que el Vanax Na cuenta en su estructura molecular con un átomo de azufre con características similares al átomo de azufre de la molécula de thioSTOP el cual tiene la capacidad de participar en reacciones de tipo redox donando electrones y por lo tanto reduciendo a las moléculas de hidróperóxido y a los posibles radicales libres alcoxilo (RO<sup>•</sup>), formando nuevos radicales capaces de emigrar hacia las micelas hinchadas de polímero y reaccionar dentro de estas con las cadenas radicales poliméricas en crecimiento, desactivándolas y deteniendo así la reacción de polimerización. A continuación se proponen algunas de las reacciones que pueden formar parte del posible mecanismo de desactivación del Vanax Na, sobre la reacción de polimerización:

**Reacción del Vanax Na con hidroperóxido de parametano(1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-hidroperóxido de propano).**

En la fase acuosa se debe llevar a cabo la reacción entre el Vanax Na y moléculas de hidroperóxido que aun estén presentes, ocurriendo la reducción del hidroperóxido al alcohol correspondiente (1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-propanol) y formándose también el disulfuro de bis-2,2'-mercaptotoluimidazol (Figura 55).

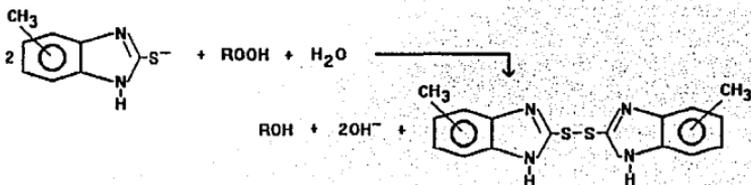


Figura 55.

**Reacción del Vanax Na con radicales alcoxilo (RO<sup>•</sup>).**

La reacción entre el Vanax Na y los radicales producidos por la descomposición del hidroperóxido (radicales alcoxilo, obtenidos en la reacción de iniciación Figura 4) se lleva a cabo en la fase acuosa, reduciéndose dichos radicales a una especie iónica y produciéndose un "nuevo" radical, el cual es capaz de emigrar hacia las micelas hinchadas de polímero desactivando a los radical poliméricos activos presentes en dicha micela, como se muestra en las Figuras 56 y 57 respectivamente:

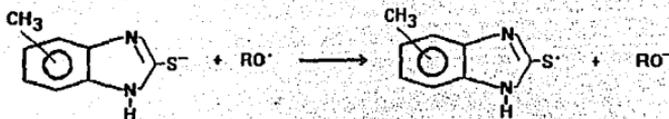


Figura 56.

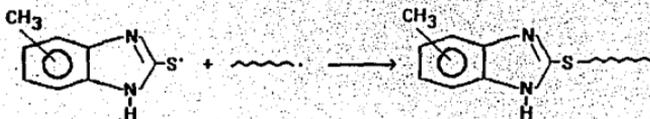


Figura 57.

### Reacción del Vanax Na con iones $\text{Fe}^{3+}$ .

Esta reacción también se lleva a cabo en la fase acuosa, en donde el Vanax Na es oxidado por los iones  $\text{Fe}^{3+}$  acomplejados, produciéndose un radical libre el cual es capaz de emigrar hacia las micelas hinchadas de polímero desactivando a los radicales activos que pudiesen estar ahí presentes (Figura 58).

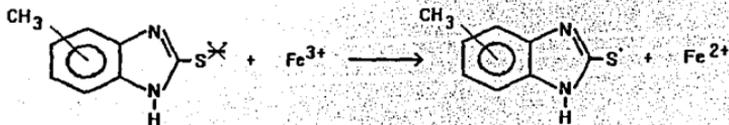


Figura 58.

Dicho radical puede actuar de dos formas:

a) puede emigrar como tal hacia las micelas hinchadas de polímero en donde reacciona con los radicales poliméricos activos ahí presentes desactivándolos (Figura 59).

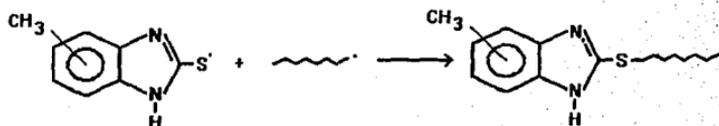


Figura 59.

b) al ser estabilizado por resonancia, puede dar origen a un nuevo radical, el cual también puede reaccionar con los radicales poliméricos activos, desactivándolos (Figura 60).

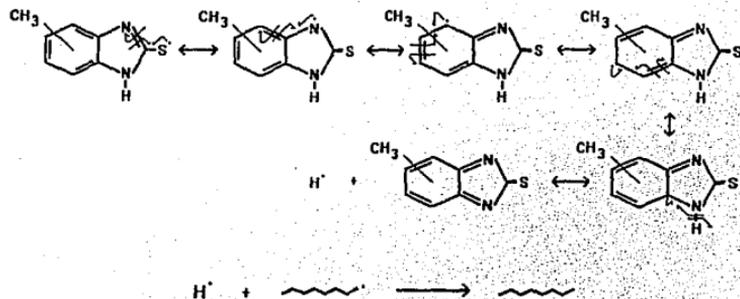


Figura 60.

## BHTL (2,6-di-*ter*-butil-4-metilxantato de litio) Figura 61.

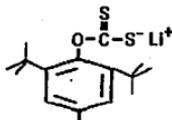


Figura 61.

La acción desactivadora del BHTL se analizó a nivel laboratorio, los resultados obtenidos, Tabla 12, indican que dicho compuesto es capaz de desactivar la reacción de polimerización. Se piensa que el posible mecanismo de desactivación sea también similar al del thioSTOP (N,N-dimetilditiocarbamato de sodio), dado que el BHTL (2,6-di-*ter*-butil-4-metilxantato de litio) al igual que el Vanax Na cuenta en su estructura molecular con un átomo de azufre con características similares al de la molécula de thioSTOP. A continuación se plantean algunas de las posibles reacciones que pueden formar parte del supuesto mecanismo de desactivación del BHTL (2,6-di-*ter*-butil-4-metilxantato de litio):

## Reacción del BHTL con el hidroperóxido de parametano(1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-hidroperóxido de propano).

Esta reacción se lleva a cabo en la fase acuosa, ahí, ocurre la reducción del hidroperóxido al alcohol correspondiente (1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-propanol) Figura 62.

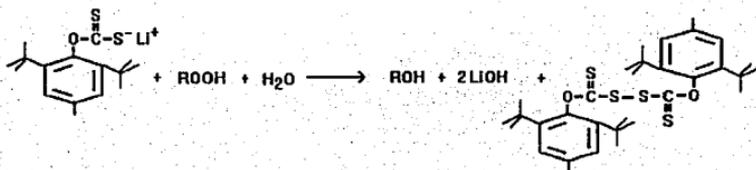


Figura 62.

## Reacción del BHTL y radicales alcóxido (RO<sup>•</sup>).

La reacción entre el BHTL y los radicales alcóxido (RO<sup>•</sup>) producidos por la descomposición del hidroperóxido (reacción de iniciación Figura 4) se lleva a cabo en la fase acuosa, reduciéndose dichos radicales al alcohol correspondiente (1-(4-metilciclohexil)-2-metil-2-propanol) y produciéndose un "nuevo" radical el cual emigra hacia las micelas hinchadas de polímero y desactiva a los radicales poliméricos activo que pudiera estar contenidos en dicha micela, como se muestra en las Figuras 63 y 64 respectivamente:

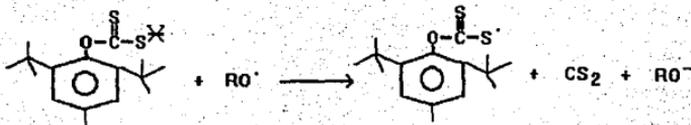


Figura 63.

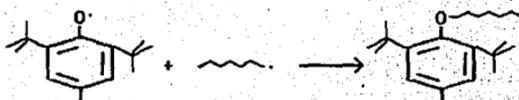


Figura 64.

### Reacción del BHTL con iones $\text{Fe}^{3+}$ .

Esta reacción se da en la fase acuosa, en donde el BHTL es oxidado por los iones  $\text{Fe}^{3+}$  a complejados, produciéndose un radical libre (Figura 65) el cual es capaz de emigrar hacia las micelas hinchadas de polímero desactivando a los radicales activos que pudiesen estar presentes (Figura 66).

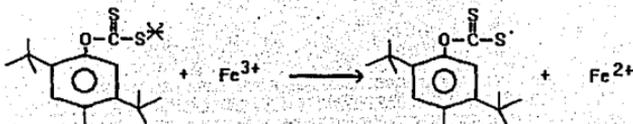


Figura 65.

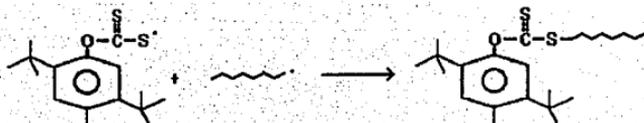


Figura 66.

o por resonancia dar origen a otro radical (Figura 67), el cual puede también reaccionar con los radicales poliméricos activos dentro de las micelas (Figura 68).

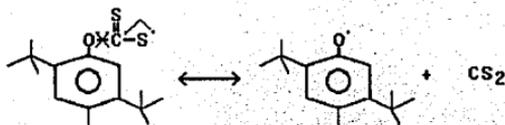


Figura 67.

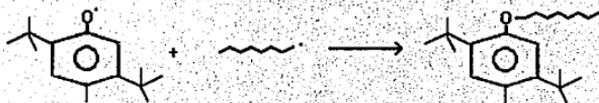
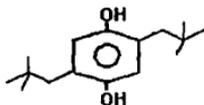


Figura 68.

### **Tova (2,5-di-*ter*-amilhidroquinona) Figura 69.**



**Figura 69.**

El Tova (2,5-di-*ter*-amilhidroquinona) es un compuesto insoluble en agua, este se adicionó al sistema polimérico en su forma solida, los resultados que se muestran en las Tablas 10 y 11 permiten concluir que dicho compuesto fue capaz de detener la reacción de polimerización. Se piensa que un posible mecanismo de la desactivación con el tova, proceda de la siguiente manera:

### **Reacción del tova con moléculas del hidroperóxido de parametano.**

Esta reacción debe llevarse a cabo en la fase acuosa, entre el tova y moléculas del hidroperóxido, las cuales actuan como un agente oxidante; ocurriendo la reducción del hidroperóxido y formándose la 2,5-di-*ter*-amilquinona (Figura 70).

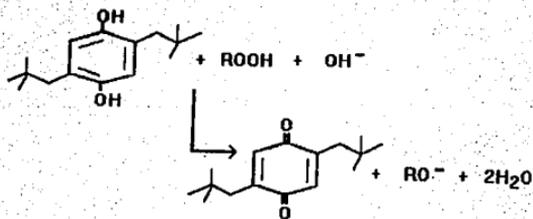


Figura 70.

Posteriormente la 2,5-di-*ter*-amilquinona es capaz de emigrar hacia las partículas poliméricas en donde reacciona con los radicales poliméricos desactivandolos (Figura 71), cada molécula de 2,5-di-*ter*-amilquinona puede ser capaz de desactivar dos radicales poliméricos (Figura 72).

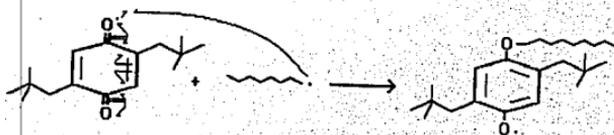


Figura 71.

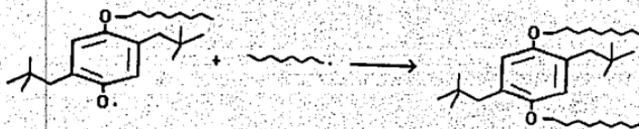


Figura 72.

### Reaccion del tova con radicales alcóxido (RO<sup>•</sup>).

La reacción entre el Tova y los radicales producidos por la descomposición del hidroperóxido (radicales alcóxido, obtenidos en la reacción de iniciación Figura 4) se lleva a cabo en la fase acuosa, reduciéndose dichos radicales a los iones alcóxido correspondiente (Figura 73) y produciéndose la 2,5-di-*ter*-amilquinona, la cual como ya anteriormente se menciona es capaz de emigrar hacia las micelas hinchadas de polímero desactivando a los radicales poliméricos activos presentes en dicha micela, como se mostro en las Figuras 71 y 72.

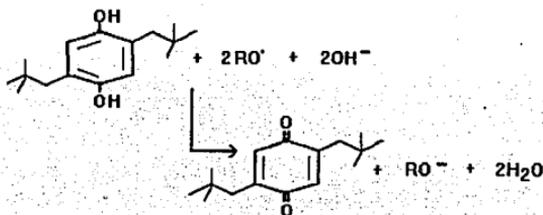


Figura 73.

### Reacción del tova con iones Fe<sup>3+</sup>.

Esta reacción también se lleva a cabo en la fase acuosa en donde el Tova es oxidado por los iones Fe<sup>3+</sup> acomplejados, produciéndose la 2,5-di-*ter*-amilquinona (Figura 74) la cual es capaz de emigrar hacia las micelas hinchadas de polímero desactivando a los radicales activos que pudiesen estar ahí presentes, como se mostro en las Figuras 71 y 72.

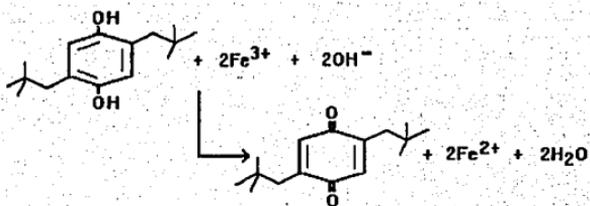


Figura 74.

## 11) Conclusiones y Recomendaciones.

Los resultados obtenidos permiten establecer las siguientes conclusiones:

1.- A partir de la formulación proporcionada por Hules Mexicanos S.A. de C.V., fue posible definir ciertas condiciones de reacción a partir de las cuales se determinó el perfil de conversión de la reacción, a partir del cual fue posible determinar ciertas condiciones en las cuales la velocidad de reacción es relativamente alta y condiciones en las que la capacidad desactivadora de los compuestos propuestos fue investigada.

2.- Se comprobó que, bajo las condiciones de reacción utilizadas, los siguientes materiales fueron capaces de desactivar la reacción de polimerización en emulsión por radicales libres, de una manera muy similar a como la hace el "parador" empleado por Hules Mexicanos S.A. de C. V.: sal de sodio del 2-mercaptotoluimidazol (Vanax Na) y 2,6-di-*ter*-butil-4-metilxantato de litio (BHTL); esto se debe a que, en principio, estos materiales son solubles en un medio acuoso y a que la estructura de todos ellos presenta una cierta similitud con la del thiostop, es decir, cuentan en su estructura molecular con un átomo de azufre con características similares al de la molécula de thiostop, dicho átomo de azufre participa en reacciones de tipo redox, reduciendo a las moléculas de hidroperóxido y a los radicales alcoxilo "RO" formando "nuevos" radicales, los cuales emigraron hacia las micelas hinchadas de polímero reaccionando dentro de éstas con los radicales poliméricos en crecimiento, desactivándolos y deteniendo así la reacción de polimerización.

3.- El 2,5-di-*ter*-amilhidroquinona (Tova) a pesar de no ser soluble en medio acuoso, fue capaz de detener la reacción de polimerización mediante la producción de radicales libres, pero mediante un mecanismo de desactivación "parcialmente" diferente al del thioSTOP.

4.- Sería conveniente investigar otras moléculas las cuales presentaran una similitud con las anteriores es decir:

a) que en general presenten una estructura del tipo  $R-SH$   $S=R=S$  ó  $R-S^+M^+$ , en donde R sea un grupo o especie que tenga la capacidad de estabilizar radicales libres y  $M^+$  sea ( $Li^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$ ), tratando de que estos compuestos sean siempre solubles en agua, debido a que el iniciador de la reacción es soluble en este medio y dependiendo del tiempo de vida media de los radicales producidos a partir de dicho iniciador se requiere que los agentes "paradores" actúen tanto en la fase acuosa como en la polimérica (orgánica),

b) que presenten en su estructura, átomos de azufre, los cuales sean capaces de participar en reacciones de tipo redox donando electrones y formando "nuevos" radicales libres los cuales presenten una estabilidad relativamente alta (tiempo de vida media) con el objeto de que estos sean capaces de alcanzar (llegar) a los radicales poliméricos contenidos dentro de las partículas poliméricas desactivándolos, deteniendo así la reacción de polimerización en un punto de conversión deseada.

## 12) Referencias:

- 1.- Odian George, *Principles of Polymerization*, 1-39, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc.,(1991).
- 2.- Vidal del Carcer M, *Cauchos y Elastomeros*, Barcelona, (1984).
- 3.- W. Robert, U. S., Pat. 2, 667, 472 (1954).
- 4.- D. C. Blackley, *Emulsion Polymerization "Theory and Practice"*, 220-224, 406-417, Applied Science Publishers LTD., London (1975).
- 5.- Gould W. Charles and Wright C John, U. S., Patent 2, 817, 648 (1954).
- 6.- Harry E. Albert and Lafayette Hill, U. S., Patent 3, 060, 158 (1959).
- 7.- E. Lahelj Gerardus and A. Waterman Jacques, U. S., Patent 3, 337, 515 (1963).
- 8.- Harry Elmert Albert and Haines Gordon Paul, U. S., Patent 3, 402, 138 (1966).
- 9.- Williams L. Michael, U. S., Patent 4, 331, 468 (1982).

- 10.- Uribe Velasco Miguel, *Los Polímeros: "Síntesis y Caracterización"*. Limusa. México. (1980).
- 11.- Mark F. Herman and Bikales M. Norbert, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering "Emulsion Polymerization"*, Vol. 6, 12, 1-51, 512-513, Second Edition, John Wiley & Sons., (1990).
- 12.- Mark F. Herman and Bikales M. Norbert, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering "Diffusion"*, Vol. 5, 36-68, Second Edition, John Wiley & Sons., (1990).
- 13.- Mark F. Herman and Bikales M. Norbert, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering "Styrene-Butadiene Copolymers"*, 553-556, Vol. 2, 55-56, Second Edition, John Wiley & Sons., (1990).
- 14.- Hiroshi Minato and Masaharu Jwakawa, *Polymer J. Sci.*, Vol. 6, No. 3, 234 237, (1974).
- 15.- Blackley D. C., *Emulsion Polymerization "Theory and Practice"* 220-242, Applied Science Publishers LTD. London, (1975).
- 16.- Morton Maurice, *Rubber Technology*, 209-234 Third Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, (1987).

- 17.-Mark F. Herman and Bikales M. Norbert, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering "Butadiene Polymers"*, Vol. 2, 550-552, Second Edition, John Wiley & Sons., (1990).
- 18.- Mark F. Herman and Bikales M. Norbert, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering "Styrene Polymers"*, Vol. 16, 21-62. Second Edition, John Wiley & Sons., (1990).
- 19.- Morrison T. Robert and Neilson B. Robert, *Chemistry Organic*, 1027-1052, Third edition, Ally and Bacon, Inc., (1980).
- 20.- Billmeyer W. Fred, *Textbook of Polymer Science*, 280-288, 328-331, 341-347, Second Edition, U.S., (1971).
- 21.- Brandruo J. and Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 153, 217 Third Edition, U.S., (1989).
- 22.- Rubber SBR., Nippon Zeon., LTD. Tokyo, Japan. Feb. (1989).
- 23.- Sharaby Zaev and Cleveland Heinghts, U. S. Patent 4, 748, 218 (1988)
- 24.- Hörpel Gerhatrd and Pangratz Joachim, U.S., Pat. 4, 965, 326 (1990)