



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“POLIMERIZACIÓN E HIDROGENACIÓN
IN-SITU DE BUTADIENO E ISOPRENO”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E ING. DE REACCIONES

P R E S E N T A :

I.Q. HUGO XICOHTENCATL SERRANO

TUTOR

DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

2007





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. ANGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS
Secretario: M. C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
Vocal: DR. VLADIMIR ALONSO ESCOBAR BARRIOS
1^{er}. Suplente: DR. JOSE MANUEL ROJAS GARCÍA
2^{do}. Suplente: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 213, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Dios, Padre, Amigo siempre cercano, tu amor es la fuerza que me ha levantado cada vez que he caído; gracias por ayudarme a aceptar tu amor.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por su guía y apoyo a lo largo de mis estudios de maestría y en la elaboración de este trabajo.

A los miembros del Jurado por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo y sus valiosos comentarios.

Al proyecto PAPIIT No. IN103707

A la USAI, en especial a la Q. Marisela Gutiérrez por su gran ayuda al realizar los análisis de infrarrojo.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 213 Ale, Mariano, Eidi, Alonso, Luis, Rodolfo, Luis Medina, Sergio, Gustavo, Esteban, Victor y en especial a Paola y Graciela; gracias por hacer divertido cada día en el laboratorio.

A mis amigos Israel, Dalila, Yesmin, Miguel Ángel, Rodolfo y en especial a Lilia, Gaby y Ángel Guillermo; los grandes momentos que vivimos juntos pesan más que la distancia.

A Isaac, porque además de haber encontrado a un excelente compañero de trabajo, he encontrado a un entrañable amigo.

DEDICATORIA

A mi papá

Inocencio

A mi mamá

María de la Cruz

A mis hermanas

Gisela

Cecilia

Carmina

Amanda

A mi sobrino

Jair

A mi gran amiga

Ale

Su siempre inmenso apoyo y cariño han sido la base para que pudiera llevar a buen fin esta etapa de mi vida; mi gratitud y amor para ustedes!

-Y entonces, ¿quién soy yo?

Aún después de que el sol ha dejado el cielo, durante un largo rato, éste es azul...

El amor de Dios es infinito. Jamás podremos agarrarlo, ni comprenderlo, ni mucho menos controlarlo. Lo único que podemos hacer es lanzarnos a su profundidad insondable, pero tenemos que lanzarnos.

“No pretendas comprender para poder creer. Cree y podrás comprender”

San Agustín

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS	3
3 MARCO TEÓRICO	4
3.1 Polimerización	4
3.1.1 Polimerización aniónica	4
3.1.2 Polimerización aniónica de butadieno	7
3.1.3 Polimerización aniónica de isopreno	9
3.2 Hidrogenación	10
3.2.1 Generalidades	10
3.2.2 Métodos de hidrogenación	10
3.2.2.1 Hidrogenación no catalítica	11
A) Hidrogenación con dimida	11
B) Hidrogenación con boranos	12
3.2.2.2 Hidrogenación catalítica	13
A) Heterogénea	13
B) Homogénea	14
Catalizadores de Wilkinson	15
Catalizadores tipo Ziegler-Natta	15
3.2.3 Hidrogenación de polibutadieno	16
3.2.4 Hidrogenación de poliisopreno	18
3.3 Caracterización	20
3.3.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	20
3.3.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)	21
3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	22
A) Temperatura de transición vítrea	24

B) Cristalización	25
C) Fusión	27
4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
4.1 Estrategia experimental	29
4.2 Materiales	29
4.2.1 Polimerización	30
4.2.2 Hidrogenación	30
4.3 Equipo y condiciones de reacción	31
4.3.1 Polimerización	31
4.3.2 Hidrogenación	34
4.4 Caracterización	35
4.4.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	35
4.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)	36
4.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	37
5 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
5.1 Polimerización de butadieno	38
5.2 Hidrogenación de polibutadieno	40
5.3 Polimerización de isopreno	47
5.4 Hidrogenación de poliisopreno	48
6 CONCLUSIONES	54
APÉNDICES	55
REFERENCIAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Mecanismo de hidrogenación con dimida	12
Figura 3.2 Hidrogenación de los distintos isómeros de poliisopreno	19
Figura 3.3 Distribución de moléculas que pasan a través de la columna en función del tiempo.	20
Figura 3.4 Distribución de moléculas que pasan a través de una columna en función del peso molecular.	21
Figura 3.5 Diagrama de un DSC.	23
Figura 3.6 Gráfica de flujo de calor en función de la temperatura.	23
Figura 3.7 Gráfica de flujo de calor en función de la temperatura en donde aparece un cambio de pendiente característico de la Tg.	24
Figura 3.8 Estructura de una lamella.	25
Figura 3.9 Diagrama de una esferulita polimérica cristalina.	26
Figura 3.10 Gráfica de flujo de calor en función de la temperatura en donde aparece un endoterma característico de la Tm.	28
Figura 4.1 Reactor de polimerización aniónica.	32
Figura 4.2 Tablero de distribución.	33
Figura 5.1 Perfiles de polimerización de butadieno.	38
Figura 5.2 Perfil de temperatura para la polimerización de butadieno a 70°C	39
Figura 5.3 Espectros de FT-IR de polibutadieno hidrogenado.	41
Figura 5.4 Perfiles de saturación de polibutadieno a 40°C.	42
Figura 5.5 Perfiles de saturación de polibutadieno a 70°C.	42
Figura 5.6 Perfiles de saturación global de polibutadieno a 40 y 70°C.	43
Figura 5.7 Relación de la Tg con el grado de saturación global de polibutadieno.	46
Figura 5.8 Relación del porcentaje de cristalinidad con el grado de saturación global de polibutadieno.	47

Figura 5.9. Perfiles de polimerización de isopreno a diferentes temperaturas.	48
Figura 5.10 Espectros de FT-IR de poliisopreno hidrogenado.	49
Figura 5.11 Perfiles de saturación de poliisopreno a 50°C.	50
Figura 5.12 Perfiles de saturación de poliisopreno a 70°C.	50
Figura 5.13 Perfiles de saturación global de poliisopreno a 50 y 70°C.	51
Figura 5.14 Perfiles de saturación global para polibutadieno y poliisopreno.	52

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Comparación entre polibutadieno hidrogenado y polietileno de baja densidad.	18
Tabla 3.2 Comparación entre hule natural, su 100% hidrogenado y EPDM	19
Tabla 3.3 Polímeros altamente cristalinos y altamente amorfos.	27
Tabla 4.1 Condiciones generales de polimerización de butadieno e isopreno.	33
Tabla 4.2 Condiciones generales de hidrogenación de polibutadieno e poliisopreno.	35
Tabla 4.3 Frecuencias en las que se presentan las señales de los isómeros de polimerización de los monómeros diénicos.	36
Tabla 5.1 Peso molecular promedio y polidispersidad del polibutadieno sintetizado.	39
Tabla 5.2 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de hidrógeno en ciclohexano.	44
Tabla 5.3 Peso molecular promedio y polidispersidad del polibutadieno hidrogenado.	44
Tabla 5.4 Resultados de DSC para polibutadieno hidrogenado.	45
Tabla 5.5 Peso molecular promedio y polidispersidad del poliisopreno hidrogenado.	53
Tabla 5.6 Resultados de DSC para poliisopreno hidrogenado.	53

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de polibutadieno y poliisopreno vía polimerización aniónica en solución y la hidrogenación parcial *in-situ* de dichos polímeros, mediante el uso de un catalizador tipo Ziegler-Natta.

La polimerización y posterior hidrogenación se realizó en un solo reactor, debido a que se utilizó como precursor catalizador al mismo iniciador de la reacción de polimerización (n-butillítio), con acetilacetonato de níquel II como el otro componente del catalizador de tipo Ziegler-Natta.

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un intervalo de 40 a 70 °C y como iniciador se utilizó n-butillítio.

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un intervalo de 40 a 70 °C a una presión de 40 psi y como precursores catalíticos se utilizaron n-butillítio y acetil acetonato de níquel II.

La caracterización de los polímeros precursores y polímeros parcialmente hidrogenados se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), cromatografía de permeación en gel (GPC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los resultados obtenidos muestran que este proceso permite alcanzar un grado de saturación global de hasta 65% aproximadamente en un tiempo de 3 horas para polibutadieno y cercano a 40% en un tiempo de reacción de 4 horas para poliisopreno.

Los resultados de GPC muestran que no ocurre un cambio significativo en el peso molecular promedio ni en la polidispersidad.

Los resultados de DSC muestran que ocurren cambios en el comportamiento térmico del polibutadieno, aunque no así para el poliisopreno.

Este procedimiento permite tener un sistema versátil en la producción de polímeros parcialmente hidrogenados, en el cual intervienen el menor número de componentes tanto químicos como de equipo; lo cual se traduce en ventajas tales

como: el abatimiento de costos energéticos ya que pueden realizarse a la misma temperatura, así como costos de equipo e instrumentación. Otra ventaja es que se minimiza el riesgo de envenenamiento del sistema.

INTRODUCCIÓN

En nuestros días, con el continuo avance de la tecnología, surgen nuevas aplicaciones para materiales conocidos, así como el requerimiento de nuevos materiales con características y propiedades específicas. El área de los polímeros juega un papel muy importante en este proceso. Para satisfacer la demanda de polímeros con características y propiedades específicas es necesaria la síntesis de nuevos monómeros que produzcan nuevos polímeros o bien, la modificación de los polímeros existentes.

Mediante diferentes procesos de polimerización es posible obtener polímeros con un determinado control sobre diversas características estructurales y de composición, tales como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, microestructura, arquitectura, ramificaciones y funcionalizaciones. La polimerización aniónica en solución ofrece la posibilidad de diseñar polímeros realizando variaciones en la cantidad de iniciador, la concentración de modificadores polares, las condiciones de reacción, entre otros parámetros. Esto permite obtener polímeros con propiedades apropiadas para diferentes aplicaciones.

La hidrogenación es un método importante para modificar las propiedades de polímeros que contengan dobles enlaces en su estructura, tales como hule natural^{1,2}, polibutadieno³, así como de copolímeros formados con dienos y estireno⁴.

Por medio de la saturación de las dobles ligaduras residuales presentes en los homopolímeros y copolímeros diénicos es posible obtener materiales con estructuras únicas así como mejorar sus propiedades mecánicas⁵. Al mismo tiempo que se obtiene buena resistencia a la degradación térmica, se mejora su resistencia al medio ambiente, y se obtiene una excelente resistencia al ataque químico de aceites y fluidos a temperaturas elevadas, baja permeabilidad a gases y una mejor procesabilidad comparados con los materiales originales⁶.

En investigaciones anteriores, dentro del grupo en el cual se desarrolló este trabajo, se ha realizado y reportado la polimerización e hidrogenación *in-situ* de butadieno³ así como de copolímeros de estireno-butadieno⁴ con el mismo sistema empleado en este estudio, aunque nunca se ha reportado como tal. La polimerización e hidrogenación de isopreno *in-situ* es una tarea nueva dentro del grupo de trabajo, que permitirá obtener materiales nuevos y analizar sus propiedades.

OBJETIVOS

Realizar la polimerización aniónica en solución y su posterior hidrogenación parcial catalítica homogénea de butadieno e isopreno *in-situ*, mediante el uso de un catalizador de tipo Ziegler-Natta formado por acetilacetionato de níquel II y n-butillitio.

Caracterizar los materiales obtenidos por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), cromatografía de permeación en gel (GPC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Polimerización

Una polimerización es un proceso en el cual cientos o miles de moléculas pequeñas llamadas monómeros se unen para formar cadenas muy grandes denominadas polímeros, ésta puede realizarse en una o varias fases.

Dentro de las diferentes técnicas para realizar polimerizaciones en fase líquida las principales son la polimerización en masa, solución, suspensión y emulsión.

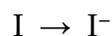
En la polimerización en solución, el monómero se disuelve y posteriormente se polimeriza. Un buen disolvente debe ser de fácil separación del polímero, de bajo punto de ebullición y suficientemente inerte para no producir reacciones de transferencia de cadena con el monómero. Esta técnica de polimerización tiene como ventaja una temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, resultado de su baja viscosidad, que evita el problema del sobrecalentamiento. Sin embargo, el costo del disolvente y su dificultad para separarlo del polímero son los inconvenientes de esta técnica.

3.1.1 Polimerización aniónica

Este tipo de polimerización es una polimerización en cadena que ocurre cuando un iniciador produce un carbanión, el cual es un centro activo que posee una carga negativa, al que se le adicionan los monómeros que regeneran el centro activo. Esta polimerización procede sin reacciones de terminación o de transferencia de cadena, por lo que se le conoce como “polimerización viviente”.

El mecanismo de polimerización aniónica es simple y comprende la iniciación de la cadena y su propagación, sin reacción de terminación.

En la iniciación se genera un anión (I^-), el cual comienza una reacción en cadena con el monómero (M).





En la propagación se regeneran continuamente los centros activos mediante un ciclo repetitivo de etapas elementales, en las cuales se adiciona una molécula de monómero aumentando el peso molecular.



Donde P_n^- es la cadena de polímero en crecimiento.

La terminación no es espontánea así que tiene que ser inducida mediante compuestos que fácilmente donen protones como agua o algún alcohol (etanol, isopropanol, etc)

Los monómeros que pueden polimerizar mediante esta técnica son los vinílicos, diénicos y cíclicos como por ejemplo estireno, butadieno, vinilpiridina, acrilatos y vinilcetonas⁷. Olefinas simples como el etileno y propileno producen solo oligómeros debido a que estos monómeros no poseen grupos sustituyentes en el doble enlace que puedan estabilizar la carga negativa que desarrollan durante el estado de transición que se presenta en la etapa de adición de monómero.

Los iniciadores utilizados en polimerización aniónica son de tres tipos:

- Metales alcalinos
- Complejos aromáticos de metales alcalinos
- Compuestos organoalcalinos

En general, la elección del iniciador dependerá del monómero a polimerizar. Si el iniciador es fuertemente nucleofílico puede producir reacciones secundarias, mientras si es un nucleófilo débil la reacción puede ocurrir de manera lenta o ineficiente.

Para polimerizaciones de monómeros vinílicos y diénicos se utilizan compuestos organoalcalinos, principalmente alquilos de litio⁸ debido a su estabilidad, disponibilidad comercial y porque son solubles en disolventes

hidrocarbonados, lo que permite llevar a cabo la polimerización de manera homogénea.

La reacción de iniciación en el caso de los alquilos de litio ocurre mediante un ataque nucleofílico y la reactividad de los centros activos varía de acuerdo a la estructura de los pares iónicos. La distancia entre el carbanión y el contraión depende de la estructura del carbanión, la naturaleza del contraión, el disolvente, la presencia de aditivos y la temperatura de polimerización; la combinación de todos estos factores determinará la reactividad del alquilo de litio y, por lo tanto, del sistema.

Los disolventes utilizados en polimerización aniónica son pocos, entre ellos se encuentran los hidrocarbonados y éteres. Los disolventes halogenados, ésteres, cetonas y alcoholes no se utilizan debido a que reaccionan con los centros activos. Así que cualquier disolvente que tenga un protón que fácilmente pueda ser extraído debe ser evitado⁷.

El peso molecular en una polimerización aniónica está controlado por la estequiometría de la reacción y por el grado de conversión. Para un iniciador monofuncional, en condiciones ideales, se formará una cadena polimérica por cada molécula de iniciador⁷, por lo tanto, a conversión completa, el peso molecular número promedio puede ser calculado simplemente como:

$$M_n = \text{g de monómero} / \text{moles de iniciador}$$

En general, es posible preparar polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares mediante polimerización aniónica, cuando la iniciación se lleva a cabo de manera inmediata, y la velocidad de iniciación es superior a la correspondiente velocidad de propagación. Esta condición asegura que todas las cadenas crecerán esencialmente durante el mismo tiempo, dando como resultado un polímero monodisperso con una distribución de pesos moleculares de tipo Poisson.

Debido a la naturaleza del proceso de polimerización aniónica en solución, es posible preparar polímeros con arquitectura de cadena específica, tal es el caso de copolímeros en bloque, polímeros ramificados o en estrella y polímeros funcionalizados. Esta versatilidad radica en que todas las cadenas en crecimiento retienen sus centros activos aún después de que se ha consumido todo el monómero.

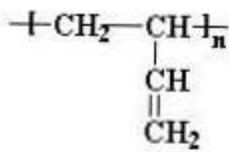
Para poder llevar a cabo una polimerización aniónica es necesaria la utilización de procedimientos experimentales específicos. Atmósferas inertes y técnicas al alto vacío son requeridas para contrarrestar la reactividad de los carbaniones formados con algunas sustancias que actúan como venenos, como es el caso del oxígeno, la humedad y el dióxido de carbono.

La polimerización aniónica ofrece la posibilidad de controlar la microestructura de los polímeros, mediante la selección del disolvente, la temperatura de polimerización, el iniciador y la adición de sustancias polares que actúan como modificadores de microestructura como TMEDA o Diglima⁹.

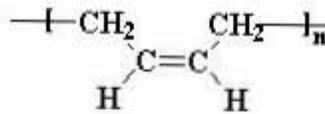
La polimerización aniónica puede ser llevada a cabo en solución con una completa ausencia de reacciones de terminación o de otras reacciones secundarias, lo que produce polímeros vivos, que permiten continuar la propagación ya sea con el mismo monómero o con otro diferente, su funcionalización o acoplamiento, así como la capacidad de ciertas sustancias polares de modificar la reactividad y microestructura de los polímeros, proporcionan una gran flexibilidad para realizar una síntesis controlada de polímeros, que no es ofrecida por la polimerización por radicales libres, coordinación o catiónica.

3.1.2 Polimerización aniónica de butadieno

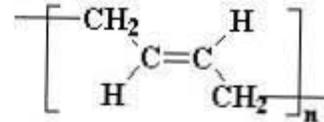
El 1,3 Butadieno, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, es el dieno conjugado más simple y debido a sus dos dobles enlaces, produce tres isómeros al polimerizar:



1,2



1,4-cis



1,4-trans

La estructura 1,2 o vinilo se forma cuando sólo un doble enlace interviene en la polimerización y debido a que se forma un átomo de carbono asimétrico, es posible obtener tres estereoisómeros. El isotáctico, en el cual todos los grupos vinilo tienen la misma orientación, el sindiotáctico en el cual los grupos vinilo tienen una orientación alternada y el atáctico en el cual los grupos vinilo están orientados de una forma aleatoria.

La estructura 1,4 se forma cuando los dos dobles enlaces intervienen en la polimerización, lo que produce la formación de un doble enlace en la posición 2,3. Ya que el doble enlace formado no permite una libre rotación, es posible obtener dos estructuras conocidas como 1,4-cis, en la cual la cadena entra y sale por el mismo lado del doble enlace y 1,4-trans, en la cual la cadena entra por un lado del doble enlace y sale por el lado contrario.

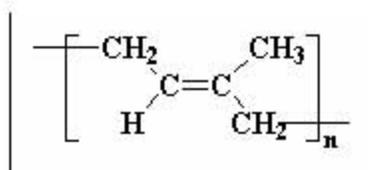
La cantidad relativa de cada uno de los tres isómeros en las cadenas de butadieno se conoce como microestructura. La microestructura es una de las características más importantes en un butadieno ya que influye en sus propiedades físicas tales como su temperatura de transición vítrea.

La microestructura final de un polímero depende del iniciador, el disolvente y de la presencia de sustancias que modifican la microestructura como los éteres y es independiente de la concentración del monómero y el porcentaje de conversión en polimerizaciones llevadas a cabo sin modificadores de microestructura.

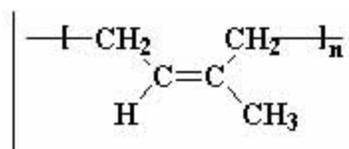
La macroestructura se refiere a las características de las cadenas como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el grado de ramificaciones.

3.1.3 Polimerización aniónica de isopreno

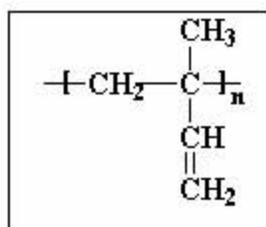
El isopreno o 2-metil-1,3-butadieno es un dieno conjugado que, debido a que los sustituyentes de sus dos dobles enlaces no son idénticos, produce varias estructuras isoméricas al polimerizar. Sin considerar los isómeros producidos debido a la formación de centros asimétricos, es posible obtener cuatro estructuras al polimerizar isopreno:



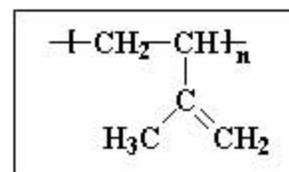
1,4-trans



1,4-cis



1,2



3,4

Las estructuras 1,4 se producen cuando los dos dobles enlaces del isopreno participan en la polimerización, con la formación de un doble enlace en la posición 2,3. Debido a que el doble enlace formado no permite una libre rotación, se producen dos estructuras isoméricas, el 1,4-cis y el 1,4-trans. La estructura 1,4-cis es idéntica a la del hule natural o hevea, mientras que la 1,4-trans corresponde a la gutapercha o balata.

Las estructuras 1,2 y 3,4 se producen cuando en la adición del monómero participa únicamente el correspondiente doble enlace. Estas estructuras hacen posible la formación de estereoisómeros debido al átomo de carbono asimétrico localizado en la cadena del polímero. Los estereoisómeros que se pueden obtener son los isotácticos, sindiotácticos y atácticos.

Un poliisopreno es normalmente una mezcla de los diferentes isómeros y la proporción relativa de cada uno de ellos, es decir su microestructura, ejerce una gran influencia sobre las propiedades físicas del polímero, por lo que es muy importante controlar la cantidad relativa de los isómeros formados durante la polimerización.

Se ha reportado^{10,11} que la polimerización de isopreno en ciclohexano con n-butillitio como iniciador produce un 94% de la estructura 1,4-cis y 6% de la estructura 3,4.

3.2 Hidrogenación

3.2.1 Generalidades

La hidrogenación es un proceso posterior a la polimerización, que consiste en la adición de hidrógeno a los dobles enlaces carbono-carbono.

Los polímeros sintetizados a partir de dienos conjugados, como el polibutadieno, el poliisopreno o sus respectivos copolímeros poseen insaturaciones que se convierten en sitios químicamente reactivos, que son susceptibles a degradación térmica, oxidativa o fotoquímica. Una reducción en el grado de insaturación de estos polímeros, además de modificar sus propiedades químicas, genera cambios significativos en sus propiedades físicas. Esas modificaciones son ejemplificadas en copolímeros de butadieno-estireno, cuya estabilidad térmica, resistencia a la intemperie y al ozono son mejoradas con la hidrogenación selectiva de los dobles enlaces presentes en la parte elastomérica de la cadena del polímero¹².

3.2.2 Métodos de hidrogenación

Los métodos usados en la hidrogenación de polímeros consisten en procesos catalíticos o no catalíticos. Los procesos catalíticos, a su vez, pueden ser homogéneos o heterogéneos.

3.2.2.1 Hidrogenación no catalítica

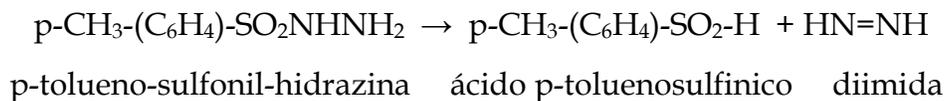
La hidrogenación no catalítica se lleva a cabo por reacciones de transferencia de hidrógeno. Esas reacciones son definidas como procesos donde los átomos de hidrógeno unidos covalentemente cambian de lugar inter o intramolecularmente. Esas reacciones pueden ser clasificadas en tres categorías¹³:

- a) Migración de hidrógeno: cuando una transferencia ocurre dentro de una misma molécula.
- b) Desproporciónación de hidrógeno: cuando una transferencia ocurre entre unidades moleculares del mismo tipo.
- c) Hidrogenación por transferencia: cuando la transferencia ocurre entre unidades moleculares de tipos diferentes.

Cada una de esas reacciones de transferencia puede ser realizada por algún medio térmico, fotoquímico o por procesos biológicos.

a) Hidrogenación con Diimida

Esta técnica involucra la generación "in situ" de una diimina, usualmente por calentamiento de p-toluen-sulfonil-hidrazina (p-TSH) en un disolvente de alto punto de ebullición, como xileno, bajo atmósfera inerte, para evitar que una diimina formada reaccione con oxígeno para formar H₂O y N₂¹⁴.



La diimina actúa como donadora de hidrógeno, transfiriendo sus hidrógenos, ligados covalentemente al nitrógeno, a una molécula aceptora insaturada.

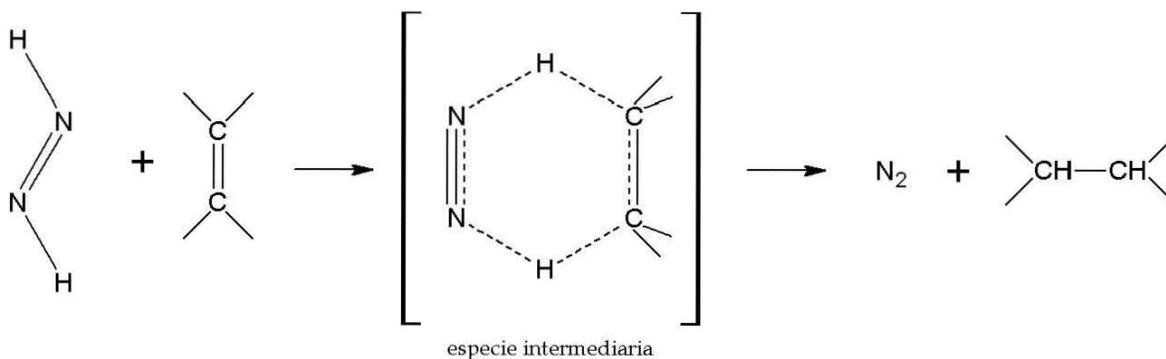


Figura 3.1 Mecanismo de hidrogenación con diimida

La saturación de polímeros con diimida presenta cierta selectividad para reducir preferentemente los dobles enlaces 1,2 vinílicos; desafortunadamente este compuesto promueve la isomerización cis-trans de las unidades 1,4 remanentes; esta isomerización varía con el grado de hidrogenación; en realidad no se sabe si la isomerización es una reacción lateral independiente de la hidrogenación o si es parte del mecanismo de la hidrogenación. Además, debido a la generación “in situ” de la diimida ésta no es 100% efectiva, quedando rastros de hidrazina, los cuales pueden reaccionar con la cadena polimérica; esta reacción puede minimizarse con la adición de antioxidantes. Dado que la reacción se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas (110 a 160°C), ocurren reacciones indeseables de degradación y ciclización de los polímeros, dando como resultado materiales con propiedades físicas y mecánicas inferiores.

b) Hidrogenación con Boranos

Por lo que respecta a los boranos, éstos se generan a partir del trialquil boro^{15,16}, y favorecen la saturación de los enlaces trans 1,4. En este caso no se requiere de una preparación “in situ” como ocurre con la diimida; este sistema también tiene el inconveniente de producir escisiones en la cadena polimérica e isomerización, al igual que en el caso de la diimida; en realidad, el uso de uno u otro compuesto depende del tipo de enlace que se desee saturar.



3.2.2.2 Hidrogenación catalítica

A) Heterogénea

En este sistema, la especie catalíticamente activa y el sustrato están en dos fases diferentes, en el sólido y en la solución, respectivamente. Usualmente este tipo de hidrogenación se lleva a cabo mezclando la solución de polímero que se desea saturar con un catalizador insoluble y en presencia de hidrógeno. El polímero hidrogenado se recupera por filtración del catalizador, seguido de la evaporación del disolvente.

La catálisis heterogénea ha sido aplicada a polímeros desde comienzos del siglo pasado, siendo el Ni, hasta finales de la década de los 70, el metal más utilizado para promover la reacción de hidrogenación, ya sea en forma de Ni Raney, Ni/Silica o como NiCO_3 ^{25,26,27}. Más recientemente han sido utilizados Ru, Rh, Pt, y Pd, sobre diferentes soportes como: Al_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , BaSO_4 y carbón^{27,28,29,30}. El Pt también ha sido utilizado en forma de polvo fino^{31,32}.

La eficiencia de los catalizadores heterogéneos en la hidrogenación de los enlaces olefínicos está relacionada con la naturaleza y la cantidad de metal y puede estarlo también con el tipo de soporte utilizado, debido al sinergismo entre éstos. El tamaño de partícula del soporte igualmente es muy importante.

La cantidad de catalizador también tiene influencia sobre el grado de saturación. Niveles superiores de hidrogenación son alcanzados en menor tiempo cuando mayores cantidades de catalizador son utilizadas²⁵.

En diversos estudios^{25,26,33} se ha observado que conforme avanza la hidrogenación catalítica heterogénea ocurre una disminución de la velocidad de reacción, esta se atribuye al envenenamiento del catalizador, al aumento de la viscosidad del medio de reacción o ambos.

La remoción del catalizador es una etapa fundamental en el proceso de hidrogenación, ya que el residuo catalítico perjudica la resistencia del polímero a la intemperie y al calor. Los polímeros completamente hidrogenados, obtenidos vía

catálisis heterogénea, presentan una mayor pureza óptica debido a la ausencia de fragmentos de catalizador o de otro reactivo.

Las principales desventajas del proceso heterogéneo son:

- a) Las velocidades de hidrogenación son lentas.
- b) Requiere de altas presiones y temperaturas, lo que da origen a reacciones de degradación, de entrecruzamiento de cadenas o ambas.
- c) Se necesita de altas concentraciones de catalizador.
- d) Los tiempos de reacción son largos, probablemente por la dificultad que se tiene para orientar la cadena polimérica en el sitio catalíticamente activo.

A pesar de las desventajas antes mencionadas, no debe descartarse este tipo de catálisis, ya que exhibe algunas ventajas que permiten considerarla como una alternativa atractiva, ya que entre las principales ventajas se encuentran las siguientes:

- a) En sistemas de lecho fijo se obtienen productos puros, libres de residuo de catalizador, en el sentido de que el catalizador está fijo y por lo tanto no introduce especies extrañas a la cadena polimérica.
- b) La separación del catalizador de la solución polimérica no requiere de reactivos adicionales, lo cual minimiza la contaminación del producto, economizando al proceso, ya que inclusive el catalizador puede llegar a reutilizarse.

B) Homogénea

El uso de catalizadores homogéneos en la hidrogenación de polímeros es más reciente que el uso de catalizadores heterogéneos. Para la reducción de dobles ligaduras han sido utilizados los catalizadores del tipo Ziegler-Natta, a base de sales de Co o Ni activados por compuestos organometálicos de los grupos I, II o IIIA de la tabla periódica (cocatalizadores o promotores)¹⁷, los complejos de Ru, Ir y Rh y los complejos de Pd. También existen referencias en cuanto a la utilización de complejos metalocénicos³⁴ y óxido de Ni³⁵.

Una semejanza con la catálisis heterogénea es que cuando un sistema catalítico homogéneo es utilizado para hidrogenar diferentes sustratos, se requiere una adecuación de las condiciones de reacción para que el proceso de hidrogenación se lleve a cabo exitosamente.

Catalizadores de Wilkinson

El catalizador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, presenta una selectividad mayor hacia los dobles enlaces cis en un polibutadieno, en comparación a los dobles enlaces trans³⁶. Las condiciones de reacción, utilizadas en estos sistemas, son cercanas a las condiciones ambientales, sin embargo dichos catalizadores tienen características que hacen que su uso no se encuentre ampliamente difundido a niveles industriales; en principio, son difíciles de separar, y los sustratos son caros, de hecho son los catalizadores de mayor precio en el mercado. Por otro lado, debido a su elevada actividad catalítica son difíciles de reutilizar, en virtud de que tienden a envenenarse con facilidad; por ello se emplean básicamente a nivel laboratorio.

Catalizadores tipo Ziegler-Natta

En los sistemas de tipo Ziegler-Natta, sales de Co o Ni son utilizadas en presencia de un cocatalizador. Experimentos utilizando octanoato de Ni, Co y Fe, así como talato, estearato, naftenato, acetato y formiato de Ni han mostrado que los catalizadores de Co, seguidos por los de Ni, son los más activos, siendo el mejor de ellos el que tiene como ligante o radical al octanoato¹⁷.

El cocatalizador desempeña importantes funciones como: alquilación o reducción del metal de transición, aumenta la rapidez de intercambio entre el metal de transición y los ligantes, además de que actúa como captor de impurezas presentes en el medio de reacción³⁷. Entre los cocatalizadores más frecuentemente utilizados están los organometálicos a base de Al o Li, en los que los ligantes son grupos alquilo. En ausencia de cocatalizador es necesario llevar a cabo la reacción

de hidrogenación a temperaturas más altas, con bajos niveles de reducción como resultado.

Existe una relación mínima entre catalizador y cocatalizador para que ocurra la reducción del metal de transición al estado de oxidación al cual éste es activo. Un exceso en la cantidad de cocatalizador ocasiona una disminución en la velocidad de reacción. En relaciones de cocatalizador/catalizador muy bajas, la reducción del metal de transición al estado activo es incompleta, dando como resultado una baja eficiencia de la hidrogenación.

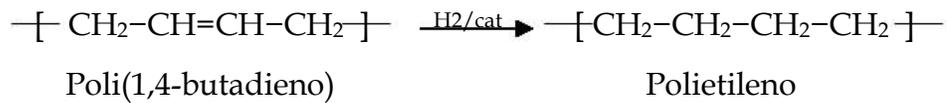
Los catalizadores homogéneos de tipo Ziegler-Natta son muy activos y con ellos es posible alcanzar un alto grado de hidrogenación a temperaturas y presiones moderadas, con bajos requerimientos de catalizador y poco tiempo de reacción.

Con estos catalizadores se ha observado⁴ que, en la hidrogenación de SBR, se satura el doble enlace 1,2 más rápido que el doble enlace 1,4 y que el polímero hidrogenado es un polímero termoplástico semicristalino. En la hidrogenación homogénea, en los sistemas muy diluidos (relación de disolvente/polímero de 6/1) los problemas de difusión son inexistentes, por lo tanto, el proceso de hidrogenación es controlado por la reacción de saturación. Una de las desventajas de los sistemas de hidrogenación homogénea, consiste en la dificultad que se tiene para remover el catalizador del polímero hidrogenado.

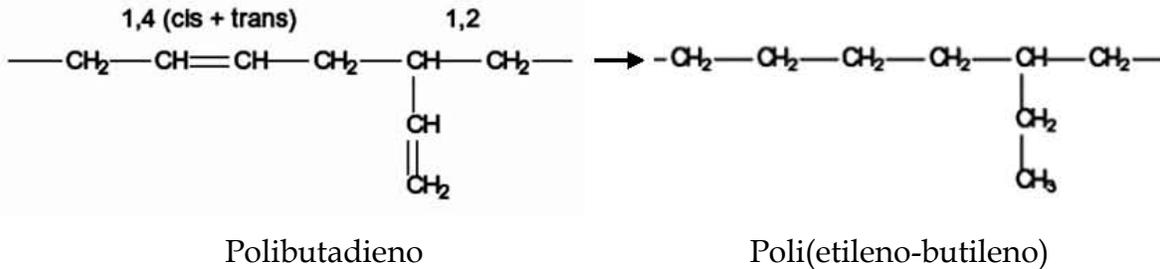
3.2.3 Hidrogenación de polibutadieno

Como ya se mencionó, mediante la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en el polibutadieno, es posible producir materiales con propiedades distintas a las de su polímero precursor.

Un polibutadieno con alto porcentaje de unidades 1,4, al ser hidrogenado completamente, es transformado en un polímero semicristalino similar en propiedades y estructura al polietileno.



Mientras que la hidrogenación total de polibutadieno con cantidades moderadas de unidades 1,2 (7-10%) produce un elastómero comparable al poli(etileno-butileno).



La hidrogenación parcial de polímeros también es importante, ya que produce modificaciones en su arquitectura y estabilidad química. Los polímeros hidrogenados parcialmente poseen amplias aplicaciones, pues sus dobles enlaces remanentes son sitios disponibles para posterior funcionalización o vulcanización.

En la tabla 3.1 se presenta la comparación de algunas propiedades del polibutadieno hidrogenado y el polietileno de baja densidad²³.

Tabla 3.1 Comparación entre polibutadieno hidrogenado y polietileno de baja densidad.

Propiedad	Polibutadieno hidrogenado	Polietileno de baja densidad
Resistencia a la tensión, MPa	16.2	13.1
Elongación, %	750	600
Módulo de rigidez, MPa	130.4	137.9
Pto. de resquebrajamiento, °C	<-73	<-73
Resistencia al impacto, Izod	Sin rompimiento	Sin rompimiento
Índice de refracción	1.50	1.51

A medida que el grado de saturación se incrementa, la rigidez del polibutadieno es mayor; esto se debe a que la cadena polimérica adquiere un arreglo más regular, lo que provoca un mejor empacamiento de las cadenas dentro de la matriz polimérica.

Una baja temperatura de transición vítrea y alta cristalinidad hacen de los polímeros hidrogenados unos materiales adecuados para una amplia gama de aplicaciones¹⁸, como en la manufactura de mangueras, suelas de zapatos, productos sometidos a impactos, productos para uso exterior, productos que se emplean a baja temperatura, en formulaciones de adhesivos, para mejorar la viscosidad de aceites lubricantes, etc.

3.2.4 Hidrogenación de poliisopreno

La hidrogenación de poliisopreno es un caso difícil en la hidrogenación de polidienos. La estructura molecular del isopreno es análoga a la de una olefina trisustituida y como resultado de las restricciones estéricas que presentan estas moléculas, la adición de hidrógeno es más baja que la de etilenos mono o disustituidos.

La hidrogenación total de poliisopreno con un alto contenido de la estructura 1,4 (cis, trans o ambas) produce un polímero semejante al copolímero de etileno-propileno.

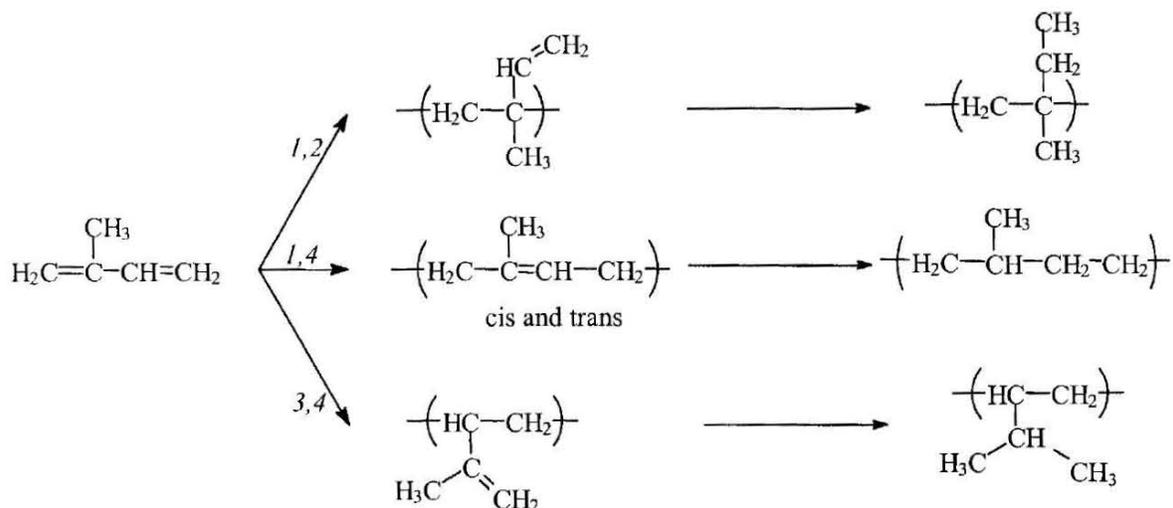


Figura 3.2 Hidrogenación de los distintos isómeros de poliisopreno

En la tabla 3.2 se presenta la comparación de algunas propiedades del hule natural, el hule natural 100% hidrogenado y el copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)².

Tabla 3.2 Comparación entre hule natural, su 100% hidrogenado y EPDM

	100% HNR	NR	EPDM ^c
TS ^a (MPa)	12	32.6	11
EL ^b (%)	460	570	360
Hardness	64	56	63

^a Resistencia a la tensión.

^b Elongación.

^c copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)

3.3 Caracterización

3.3.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Cromatografía de permeación en gel, GPC por sus siglas en inglés, es una técnica cromatográfica empleada para conocer el peso molecular promedio de un polímero, así como su distribución de pesos moleculares y polidispersidad. En esta técnica una muestra de polímero se disuelve, usualmente en tetrahidrofurano (THF), y se hace pasar por una columna empacada con poliestireno entrecruzado, para que no sea disuelto por el THF, el cual tiene poros de diferentes tamaños. No todas las cadenas de polímero pasan a través de todos los poros, es decir las cadenas de polímero más grandes, con elevados pesos moleculares, sólo podrán entrar en los poros grandes por lo que avanzan a través de la columna sumamente rápido y las cadenas de polímero más pequeñas con pesos moleculares menores pueden entrar en los poros grandes y pequeños lo que hace que demoren más tiempo que los cadenas grandes en salir de la columna.

Es posible conocer el peso molecular de un polímero basándonos en el tiempo que le lleva pasar, o eluir a través de la columna, mediante un detector que puede registrar cuántas moléculas de polímero están saliendo de ella en un tiempo dado, esto gráficamente se ve como la siguiente figura.

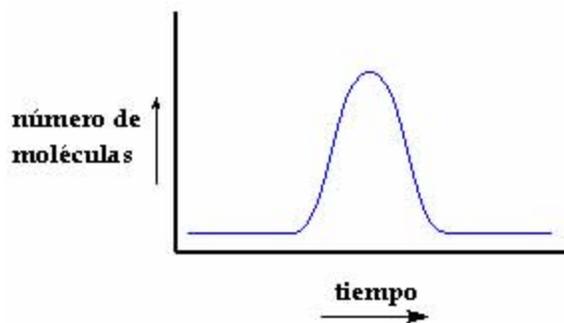


Figura 3.3 Distribución de moléculas que pasan a través de la columna en función del tiempo.

Que también puede ser representado de la siguiente manera:

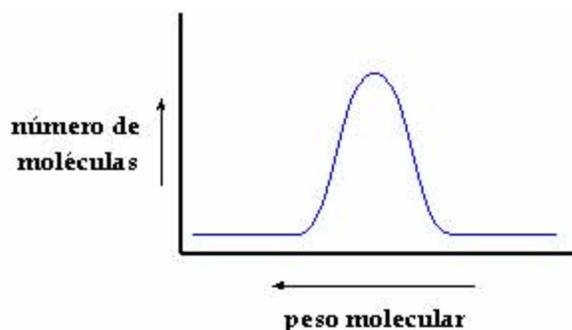


Figura 3.4 Distribución de moléculas que pasan a través de una columna en función del peso molecular.

En realidad, con un GPC no se mide masa sino el volumen hidrodinámico de las moléculas poliméricas, es decir, el espacio que ocupa una molécula particular cuando se encuentra fluyendo en una solución. A partir de esto es posible hacer una aproximación al peso molecular, puesto que se conoce la relación exacta entre peso molecular y volumen hidrodinámico para el poliestireno ya que se usa poliestireno como estándar. Pero la relación entre volumen hidrodinámico y peso molecular no es la misma para todos los polímeros, de modo que sólo se obtiene una medición aproximada¹⁹.

3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FT-IR por sus siglas en inglés, es una técnica espectroscópica donde se analizan las vibraciones de los enlaces químicos entre dos átomos. Cada átomo tiene una masa diferente y los enlaces simples, dobles o triples poseen distinta rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia de vibración armónica característica.

A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, cualquier molécula se encuentra en vibración. Da la casualidad de que la luz infrarroja está en el mismo intervalo de frecuencia que la molécula en vibración. De modo que si se irradia una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los seis distintos modos de

vibración que posea dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los enlaces de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esto significa que los enlaces se estirarán más que antes de absorber la luz. La luz que no fue absorbida por ninguno de los enlaces de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y una computadora la analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas.

Como ya se mencionó, la frecuencia a la que un enlace vibra, depende de los átomos que intervienen y el tipo de enlace, así que cada grupo funcional tiene una frecuencia de absorción característica, por lo que a partir de un espectro de IR podemos identificar los grupos funcionales que componen una molécula mediante las frecuencias de absorción en las que aparecen los picos en el espectro²⁰.

3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, por sus siglas en inglés es una técnica usada para estudiar las transiciones térmicas de los polímeros, es decir, los cambios en el polímero cuando es calentado. La fusión de un polímero cristalino y la transición vítrea son unos ejemplos.

En esta técnica se calientan dos celdas, en una de ellas, la celda de la muestra, se coloca la muestra de polímero y la otra, la celda de referencia, se deja vacía. Cada celda se coloca sobre un calentador y se comienza a calentar a una rapidez determinada, generalmente a 10°C por minuto. El equipo se asegura de que la rapidez de calentamiento sea exactamente la misma en las dos celdas durante todo el experimento. En la siguiente figura se presentan los componentes principales de un DSC.

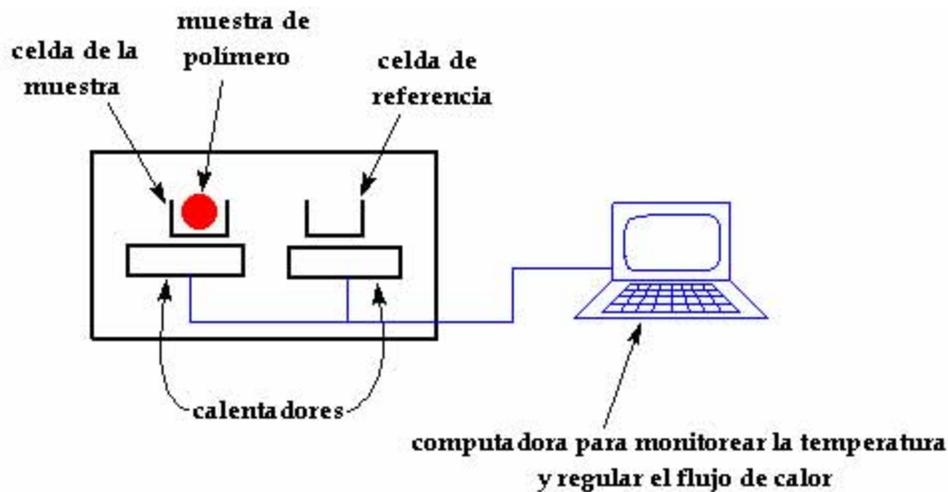


Figura 3.5 Diagrama de un DSC.

El hecho de que en la celda de la muestra haya material extra significa que hará falta más calor para lograr que la temperatura de ésta aumente a la misma velocidad que la de la celda de referencia.

De modo que el calentador situado debajo de la celda de la muestra debe trabajar más intensamente que el calentador que está debajo de la celda de referencia, es decir, debe de suministrar más calor. Este calor adicional que debe suministrarse es lo que se mide en esta técnica, que gráficamente se ve como la siguiente figura.

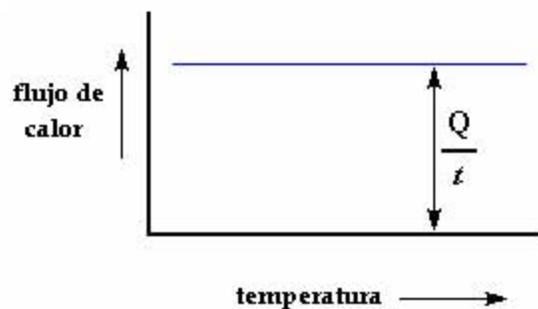


Figura 3.6 Gráfica de flujo de calor en función de la temperatura.

A) Temperatura de transición vítrea

Cuando se calienta un polímero amorfo, luego de una cierta temperatura, la curva dará un salto, cómo se muestra en la siguiente figura.

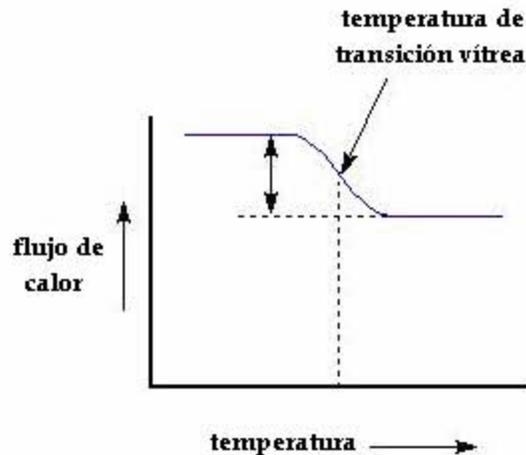


Figura 3.7 Gráfica de flujo de calor en función de la temperatura en donde aparece un cambio de pendiente característico de la Tg.

Esto quiere decir que la capacidad calorífica del polímero ha cambiado, la transición vítrea es la responsable de este cambio. Un polímero amorfo tiene una cierta temperatura llamada temperatura de transición vítrea, o Tg, debajo de la cual se vuelve rígido y quebradizo, como el vidrio. Cuando un polímero amorfo se calienta aumenta su energía, la que se traduce en movimientos moleculares de tipo rotacional y vibracional de corto alcance; si el aumento de temperatura es relativamente bajo, el polímero mantiene su forma, pero si se sigue aumentando la temperatura, el polímero comienza a perder su forma y adquiere una semejante a la de un hule. Finalmente, si aumentamos la temperatura un poco más, el polímero se funde y fluye; esta transición implica movimientos moleculares de mayor alcance.

La flexibilidad de la cadena principal, las fuerzas intermoleculares, la presencia de plastificantes, el peso molecular del polímero y el entrecruzamiento son factores que afectan el valor de la temperatura de transición vítrea.

Algunos polímeros son empleados a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítrea y otros por debajo. Los plásticos duros como el poliestireno y el poli(metil metacrilato), son usados por debajo de sus temperaturas de transición vítrea; es decir, en su estado vítreo. Sus Tg están muy por encima de la temperatura ambiente, ambas alrededor de los 100 °C. Los hules elastómericos como el poliisopreno y el poliisobutileno, son usados por encima de sus Tg, donde son blandos y flexibles²¹.

B) Cristalización

Por encima de la temperatura de transición vítrea los polímeros poseen una gran movilidad. Rotan, vibran y nunca permanecen en una misma posición durante mucho tiempo. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, a la que se le denomina como cristales.

Cuando un polímero se encuentra dispuesto de modo perfectamente ordenado, decimos que el polímero es cristalino. En otras ocasiones, no existe un ordenamiento y las cadenas poliméricas forman una masa completamente enredada. Cuando esto sucede, decimos que el polímero es amorfo.

La mayoría de los polímeros, al cristalizar, se pliegan sobre sí mismos luego de estar estirados durante una corta distancia y forman apilamientos a partir de esas cadenas plegadas. Tal apilamiento recibe el nombre de lamella, la figura siguiente presenta a una de ellas.

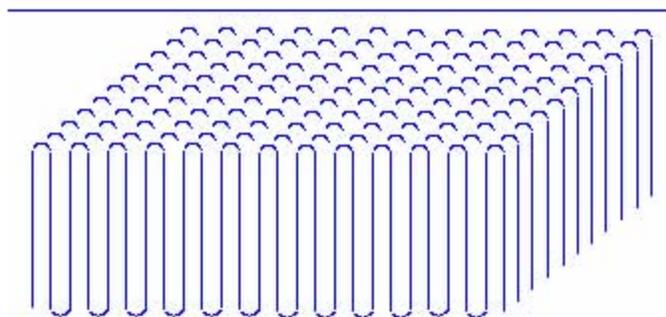


Figura 3.8 Estructura de una lamella.

Pero aún los polímeros más cristalinos no son totalmente cristalinos. Las cadenas, o parte de ellas, que no están en los cristales, no poseen ningún ordenamiento, están en el estado amorfo. Por lo tanto, un polímero cristalino tiene en realidad dos componentes. La porción cristalina que está en la lamella y la porción amorfa, fuera de la lamella. En la figura siguiente podemos observar cómo están dispuestas las porciones cristalina y amorfa.

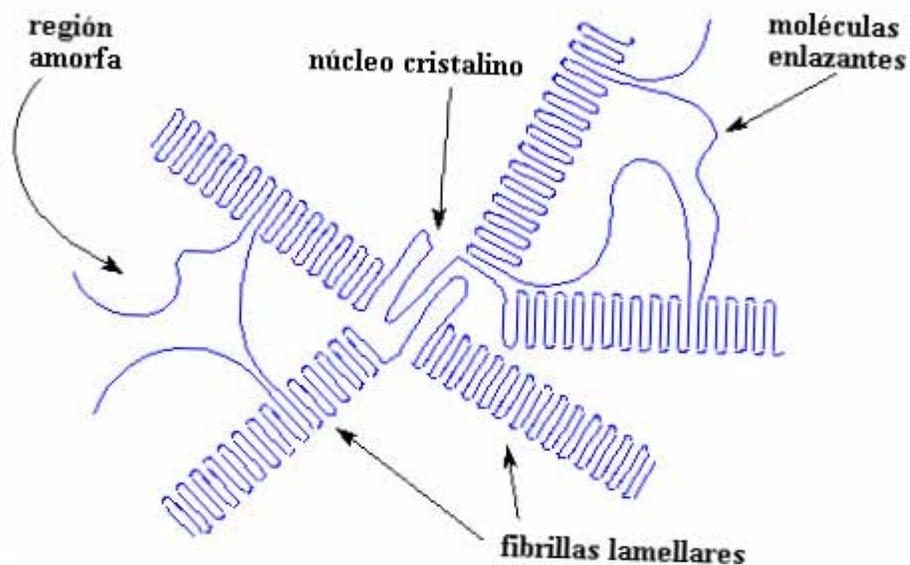


Figura 3.9 Diagrama de una esferulita polimérica cristalina.

Una lamella crece como los rayos de una rueda de bicicleta, desde un núcleo central. En realidad crecen en tres dimensiones, por lo que se asemejan más a una esfera que a una rueda. Toda esta esfera se llama esferulita. En una porción de polímero cristalino, existen varios millones de esferulitas.

En medio de la lamella cristalina hay regiones en las que no existe ningún orden en la disposición de las cadenas poliméricas. Dichas regiones desordenadas son las porciones amorfas.

Por lo tanto, ningún polímero es completamente cristalino. La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos. Un polímero totalmente cristalino es demasiado quebradizo como para ser empleado como

plástico. Las regiones amorfas le confieren dureza a un polímero, es decir, la habilidad de poder plegarse sin romperse.

Muchos polímeros presentan una mezcla de regiones amorfas y cristalinas, pero algunos son altamente cristalinos y otros son altamente amorfos, la tabla siguiente presenta algunos de los polímeros que tienden hacia dichos extremos²².

Tabla 3.3 Polímeros altamente cristalinos y altamente amorfos.

Polímeros altamente cristalinos	Polímeros altamente amorfos
Polipropileno	Poli(metil metacrilato)
Poliestireno sindiotáctico	Poliestireno atáctico
Nylon	Policarbonato
Kevlar y Nomex	Poliisopreno
Policetonas	Polibutadieno

Las fuerzas intermoleculares y la estructura de un polímero afectan en gran medida a la cristalinidad. Si un polímero tiene una estructura regular y ordenada, se empaquetará fácilmente en forma de cristales. Como podría esperarse, los polímeros estereoregulares son altamente cristalinos, mientras que los polímeros atácticos son amorfos.

C) Fusión

El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra demasiado, puede causar su destrucción. Esto ocurre cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero, o T_m , los cristales poliméricos comienzan a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente.

Cuando los cristales poliméricos se funden, deben absorber calor para poder hacerlo. Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la

temperatura del polímero no se incrementa hasta que se hayan fundido todos los cristales. En una curva de DSC, se ve de la siguiente manera:

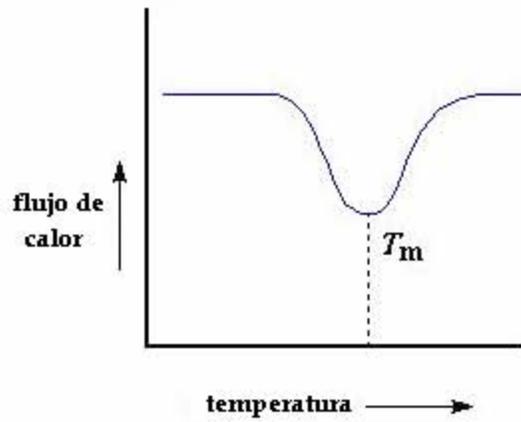


Figura 3.10 Gráfica de flujo de calor en función de la temperatura en donde aparece un endoterma característico de la T_m .

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

Para alcanzar el objetivo principal de este trabajo, la polimerización e hidrogenación parcial *in-situ* de polibutadieno y poliisopreno, se siguió la estrategia experimental que a continuación se menciona.

- i. Se escogieron, tomando como base trabajos anteriores^{3,4}, las condiciones de reacción que, de acuerdo con las características del sistema catalítico homogéneo usado, son las mejores para llevar a cabo la polimerización e hidrogenación *in-situ* de los dobles enlaces presentes en los polímeros diénicos.
- ii. Una vez realizado el punto anterior, se planeó la síntesis de los polímeros: polibutadieno y poliisopreno con diferentes pesos moleculares y sin modificador de microestructura.
- iii. Los materiales citados en el punto anterior fueron hidrogenados mediante un catalizador homogéneo de tipo Ziegler-Natta, preparado a partir de acetilacetato de níquel II y n-butil litio. Todos los polímeros, después de la hidrogenación, fueron acondicionados para su caracterización.
- iv. La caracterización de todos los polímeros, antes y después de la hidrogenación, se realizó por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), cromatografía de permeación en gel (GPC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). No todas las muestras se caracterizaron por todas las técnicas, ya que algunas de ellas presentaron problemas de solubilidad en los disolventes empleados para efectuar el análisis.

4.2 MATERIALES

Los materiales empleados para la síntesis e hidrogenación de los polímeros son descritos a continuación, el tratamiento que se les dio en caso necesario, así como las relaciones que se utilizaron.

4.2.1 Polimerización

Butadieno. Éste fue proporcionado por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. y para eliminar los principales venenos de la polimerización, humedad y *terbutil catecol*, se hizo pasar por dos columnas empacadas con *alúmina* antes de ser cargado al reactor. La relación *butadieno/disolvente* (*ciclohexano*) que se utilizó en la polimerización fue de 1/10.

Isopreno. Proporcionado por Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V., fue secado con *alúmina*, para eliminar la humedad que pudiera tener. Se utilizó la misma relación que la usada para el *butadieno*.

Ciclohexano. Fue recibido de Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. y se hizo pasar por dos columnas empacadas con *alúmina* para eliminar la humedad.

n-butil litio. Se recibió de LITHCO Corporation, USA. La cantidad de iniciador fue calculada mediante la siguiente relación:

$$\text{moles de iniciador} = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{peso molecular deseado}}$$

4.2.2 Hidrogenación

Polibutadieno y *poliisopreno*. Sintetizados mediante polimerización aniónica en solución, permanecieron disueltos y sin desactivar para ser hidrogenados.

Hidrógeno de ultra alta pureza, fue suministrado por Praxair México.

Acetil acetato de níquel II. Adquirida a Merck, USA, fue recristalizada antes de ser utilizada. La cantidad de sal empleada para la hidrogenación fue calculada mediante la siguiente relación:

$$\frac{2.5 \text{ mmol de sal}}{100 \text{ g de polímero}}$$

n-butil litio. Se recibió de LITHCO Corporation, USA. La cantidad de cocatalizador empleada en la hidrogenación fue calculada mediante la siguiente relación:

$$\frac{3 \text{ mmol de } n\text{-butillitio}}{\text{mmol de sal}}$$

Tetrahidrofurano. Comprado a Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V., fue secado con sodio y destilado antes de ser utilizado.

4.3 EQUIPO Y CONDICIONES DE REACCIÓN

El equipo empleado para la síntesis e hidrogenación de los polímeros, es el mismo, ya que la hidrogenación se llevó a cabo *in situ*. Este equipo es descrito a continuación y, de manera general, se mencionan las condiciones de reacción u operación que prevalecieron en él.

4.3.1 Polimerización

El sistema de polimerización aniónica en solución empleado en la síntesis de los diferentes polímeros (polibutadieno y poliisopreno), consistió en un reactor de vidrio (figura 4.1), con capacidad de 1 litro y con temperatura y presión de trabajo máximas de 90°C y 60 psi, respectivamente. Este reactor cuenta con una chaqueta y un serpentil interior por donde circula el medio de calentamiento (agua), utilizando para ello un baño de temperatura constante. El reactor cuenta con un agitador neumático y posee una válvula de alivio como dispositivo de seguridad. La presión interna del reactor es leída y registrada a través de un indicador digital así como de un manómetro análogo.

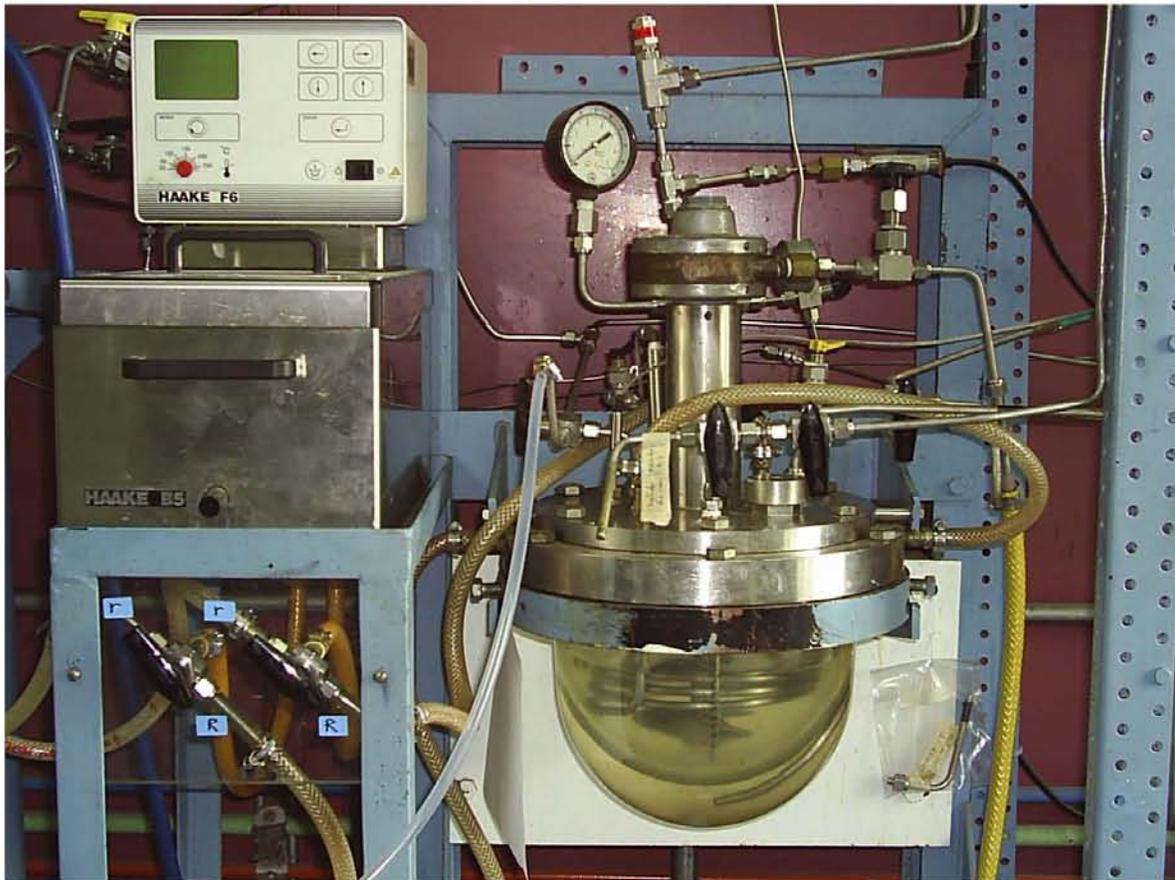


Figura 4.1 Reactor de polimerización aniónica.

Este reactor es parte de un sistema que permite llevar a cabo la síntesis de diferentes polímeros, en el que a través de un tablero de distribución (figura 4.2), se efectúan las operaciones de purificación, medición y distribución de reactivos.



Figura 4.2 Tablero de distribución.

Las condiciones de reacción que se emplearon para la síntesis de los polímeros, permitieron obtener los materiales requeridos y son las que se presentan en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Condiciones generales de polimerización de butadieno e isopreno.

Monómero	1,3 Butadieno o Isopreno
Iniciador	n-Butil litio
Disolvente	Ciclohexano
Temperatura	40-70°C
Tiempo de reacción	20-60 minutos

El procedimiento seguido para llevar a cabo una polimerización es el que a continuación se presenta. Primero se carga el reactor con ciclohexano, se enciende el baño y se programa a la temperatura requerida. A continuación se realiza una

titulación colorimétrica de las impurezas protónicas (venenos) mediante un indicador a partir de fenantrolina y n-butil litio como titulador. Cuando la temperatura del reactor es alcanzada, se mide y carga el monómero y se inyecta el iniciador, n-butil litio, para que comience la polimerización. Se deja polimerizar hasta que la presión ya no cambie y al final se toma una muestra para caracterizar al polímero obtenido.

4.3.2 Hidrogenación

El sistema de hidrogenación es el mismo que se empleó para polimerizar. El procedimiento seguido para llevar a cabo una hidrogenación es el que a continuación se describe brevemente.

Al concluir la polimerización, se prepara el catalizador en atmósfera inerte de N₂, disolviendo la sal en THF y agregándole el cocatalizador, n-butil litio. Cuando el catalizador está listo se inyecta al reactor a través de un septum y posteriormente se carga el H₂, con lo que comienza la reacción. Las condiciones generales de hidrogenación se enuncian en la tabla 4.2 Se tomaron diversas muestras conforme avanzaba la hidrogenación. Estas muestras, así como el polímero hidrogenado final fueron precipitados en etanol, lavados con HCl 1.1M, protegidos con BHT y secados en una estufa de vacío para su posterior caracterización. Las relaciones utilizadas son las siguientes:

$$\frac{6 \text{ moles de } \cancel{\text{HCl}}}{\text{mol de catalizador}}$$

$$\text{moles de catalizador} = \text{moles de sal} + \text{moles de cocatalizador}$$

$$\frac{0.8 \text{ g de } \cancel{\text{antioxídante}}}{100 \text{ g de polímero}}$$

Tabla 4.2 Condiciones generales de hidrogenación de polibutadieno e poliisopreno

Polímero	Polibutadieno o Poliisopreno
Disolvente	Ciclohexano
Catalizador	Acetil acetonato de Niquel II
Cocatalizador	n-butil litio
Temperatura inicial	40-70°C
Presión	40 psi
Tiempo de reacción	60-240 minutos

4.4 CARACTERIZACIÓN

Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por las técnicas que se describen a continuación, así como la forma en que se prepararon las muestras.

4.4.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El equipo empleado para la determinación del peso molecular promedio y su distribución, de cada una de las muestras analizadas fue un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) con detector diferencial de índice de refracción.

Para poder realizar este análisis, las muestras, ya secas, fueron disueltas en THF tratando de obtener una concentración de entre 25 a 30 mg/10 ml, una vez listas se filtraron utilizando filtros con tamaño de poro de 0.45 μm .

El equipo utiliza como fase móvil THF con un flujo de 1 ml/min y una temperatura de 35°C. La curva de calibración se realiza utilizando poliestireno de distribución estrecha y de peso molecular conocido como estándar; una vez que se tiene la curva de calibración, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de la muestra son calculados por el programa con el que cuenta el equipo.

4.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

Esta técnica fue empleada para determinar cuantitativamente el grado de saturación o hidrogenación de las dobles ligaduras de los polidienos, así como determinar la microestructura de cada uno de los polímeros.

El equipo empleado para este análisis fue un espectrofotómetro de FT-IR modelo 1605 marca Perkin Elmer con celdas de KBr para disolución de 0.5mm.

El análisis espectroscópico de infrarrojo se realizó en solución empleando disulfuro de carbono como disolvente. Para realizar este análisis se pesaron aproximadamente 20 a 25 mg de la muestra ya seca en un matraz aforado de 2 ml y se disolvieron con disulfuro de carbono cuidando no sobrepasar la marca del aforo. Una vez disuelta la muestra se llevó al laboratorio de IR de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), donde se realizó el análisis. Antes de que la muestra fuera analizada, ésta se aforó nuevamente debido a la alta volatilidad del disolvente utilizado.

Los espectros fueron obtenidos en absorbancia, analizando el intervalo comprendido entre 1100 y 450 cm^{-1} , debido a que en él se localizan las señales más representativas de los diferentes isómeros que se forman al polimerizar los monómeros diénicos. En la tabla 4.3 se presentan las frecuencias en las que se presentan tales señales.

Tabla 4.3 Frecuencias en las que se presentan las señales de los isómeros de polimerización de los monómeros diénicos

Isómero	Frecuencia de las bandas de absorción (cm^{-1})
Trans (polibutadieno)	≈ 910
Vinilos (polibutadieno)	≈ 966
1,4-(cis y trans) (poliisopreno)	≈ 840
3,4 (poliisopreno)	≈ 890

4.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Este análisis se realizó utilizando un calorímetro diferencial de barrido marca DuPond modelo 910, el cual fue calibrado con un estándar de indio.

Para realizar el análisis se pesaron de 10 a 15 mg de muestra en la celda, se corrió el programa en el rango de temperatura de -110 a 130°C, para polibutadieno y de -110 a 100°C para poliisopreno, con un incremento de temperatura de 10°C/min. Se realizaron dos corridas para cada muestra y se reporta la segunda para cada una de ellas.

El porcentaje de cristalinidad se determinó utilizando los datos del ΔH correspondiente al pico de fusión de la muestra y al ΔH del polietileno de baja densidad mediante la siguiente relación³⁹:

$$\% \text{ de Cristalinidad} = (\Delta H_{\text{muestra}} / \Delta H_{\text{PEBD}}) \times 100$$

5 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales que se obtuvieron. Se presentan primero los resultados de la polimerización e hidrogenación de butadieno y posteriormente los de isopreno. Los termogramas y cromatogramas de las muestras caracterizadas se encuentran en los apéndices, en este capítulo sólo se presentan las figuras necesarias para ejemplificar o remarcar algún resultado.

5.1 POLIMERIZACIÓN DE BUTADIENO

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones que tuvieron como temperaturas iniciales 40 y 70°C, figura 5.1 La conversión fue calculada por gravimetría. El peso molecular promedio así como la polidispersidad de los polímeros sintetizados se resumen en la tabla 5.1

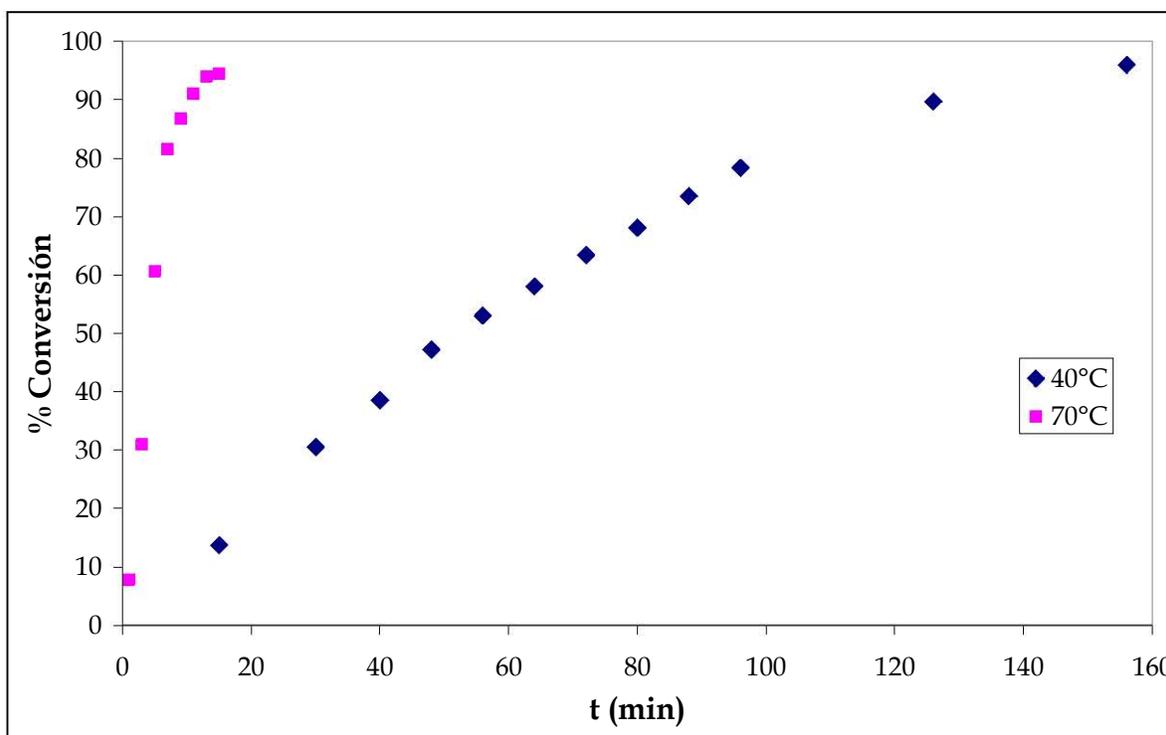


Figura 5.1 Perfiles de polimerización de butadieno.

Tabla 5.1 Peso molecular promedio y polidispersidad del polibutadieno sintetizado.

Clave de la muestra	T °C	Mn	D
03PB	40	36,000	1.09
04PB	70	45,000	1.13

En los perfiles de polimerización obtenidos en este trabajo, se puede ver claramente que la rapidez de polimerización aumenta con la temperatura, esto es congruente con lo que presenta la literatura^{7,9}. Además, los análisis por GPC nos muestran que se obtuvo una polispersidad estrecha, característica de la polimerización aniónica.

En la figura 5.2 se presenta el perfil de temperatura para la polimerización a 70°C, en el cual se observa el aumento de temperatura debido a que la polimerización de butadieno es una reacción exotérmica.

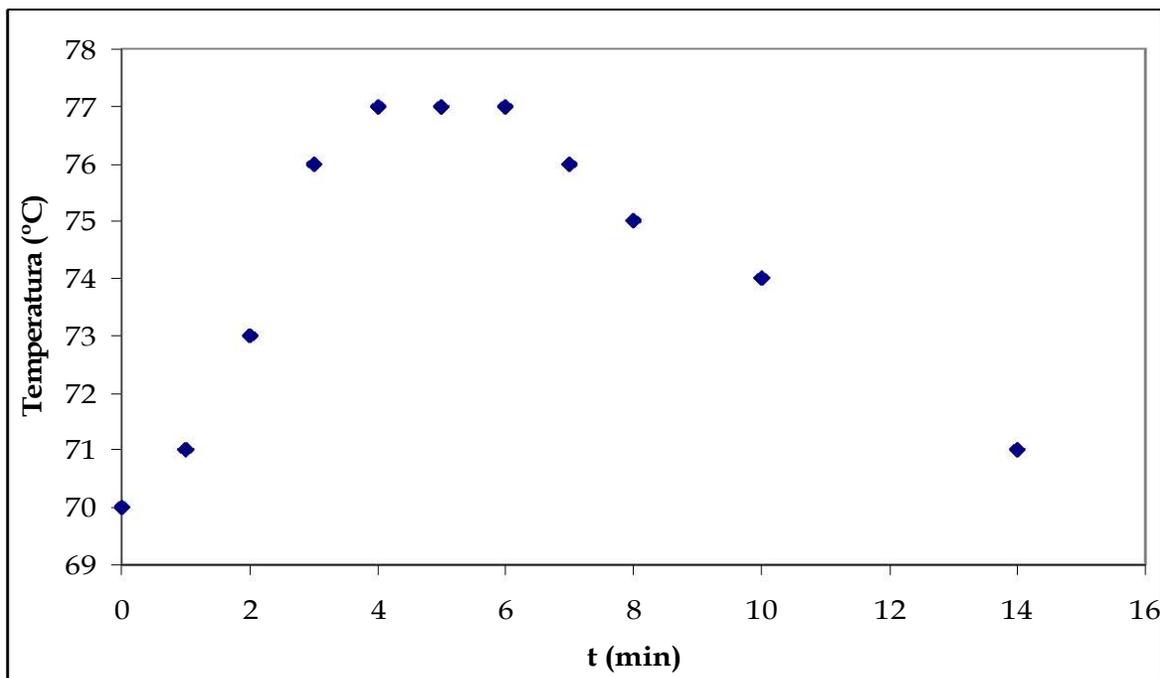


Figura 5.2 Perfil de temperatura para la polimerización de butadieno a 70°C

De acuerdo con trabajos anteriores del grupo de trabajo^{3,4}, la polimerización de butadieno, con el sistema utilizado, produce polibutadieno con una microestructura de 49% trans, 10% de vinilo y 41% de cis.

5.2 HIDROGENACIÓN DE POLIBUTADIENO

Se llevaron a cabo 2 hidrogenaciones a diferentes temperaturas iniciales 40 y 70°C. El cálculo del grado de hidrogenación se realizó con ayuda de los espectros de infrarrojo. El procedimiento para realizar el cálculo se presenta en el apéndice A.

En la figura 5.3 se muestran los espectros obtenidos por FT-IR para la hidrogenación a 40°C, en el intervalo de frecuencias de interés, en los cuales se puede observar la disminución en la altura de los picos característicos correspondientes a los dobles enlaces trans y vinilos, 965 y 910cm⁻¹ respectivamente, conforme avanza la hidrogenación; esto significa que la concentración de los dobles enlaces va disminuyendo, es decir se van saturando. El pico correspondiente a los vinilos (910cm⁻¹) desaparece, lo que indica que ese tipo de enlaces se saturan completamente, mientras que el pico correspondiente a los dobles enlaces trans (965cm⁻¹) permanece, lo que sugiere que cierta cantidad de tales dobles enlaces no se alcanzaron a hidrogenar.

En las figuras 5.4 y 5.5 se presentan los perfiles de saturación para los dobles enlaces trans y vinilos así como la saturación global, para las dos temperaturas, 40 y 70°C respectivamente. Estas gráficas muestran de una forma cuantitativa lo observado mediante los espectros de IR, que los dobles enlaces vinilo se saturan más rápido que los trans, además de que se saturan en una cantidad mayor.

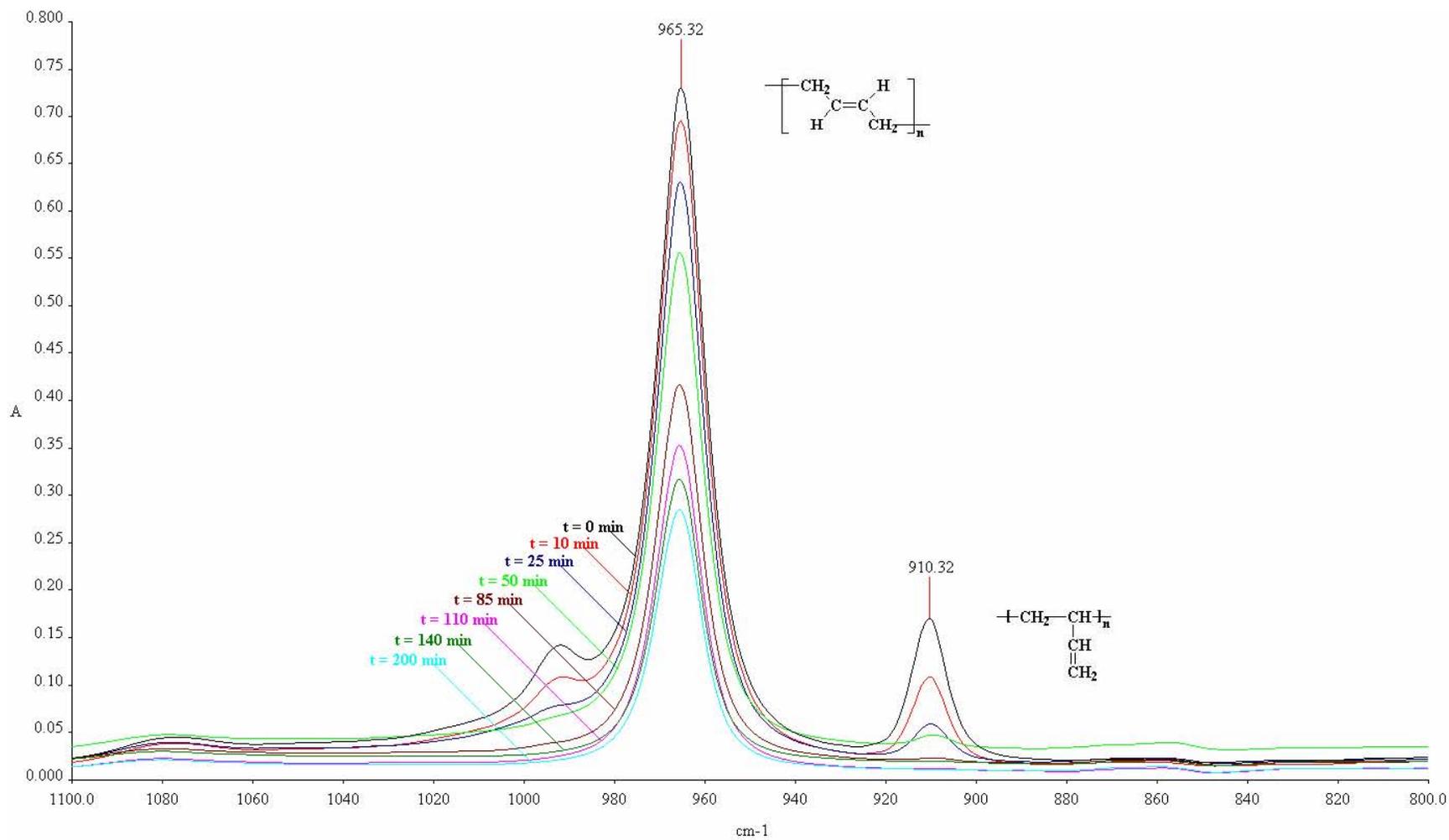


Figura 5.3 Espectros de FT-IR de polibutadieno hidrogenado

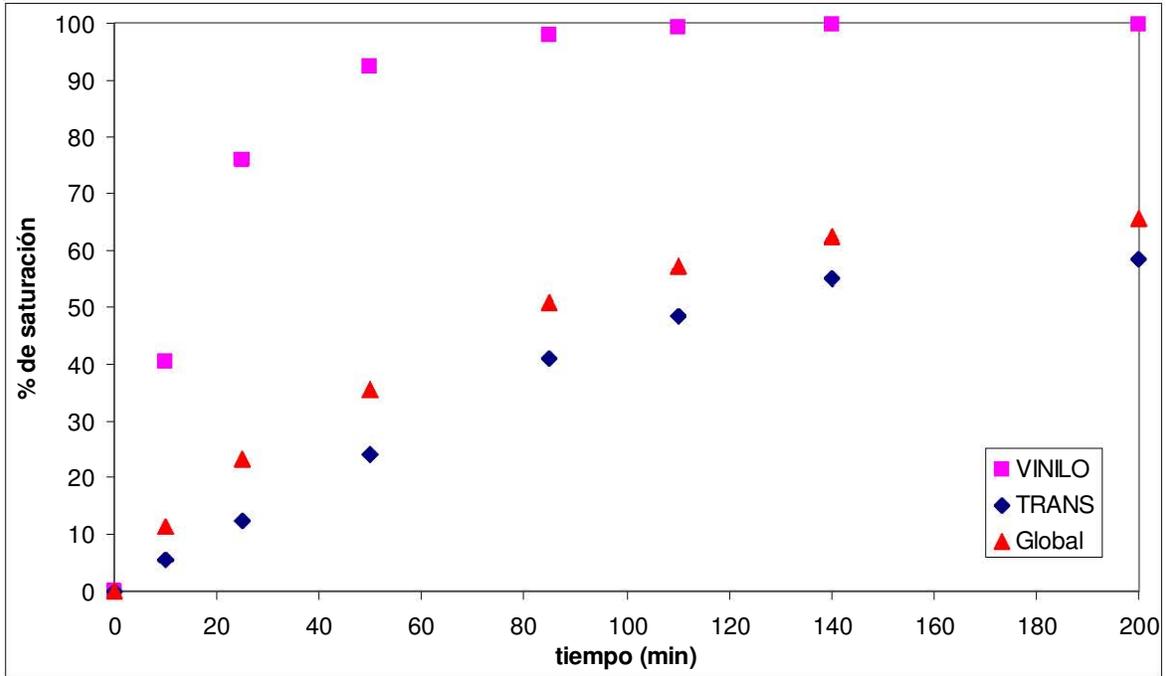


Figura 5.4 Perfiles de saturación de polibutadieno a 40°C

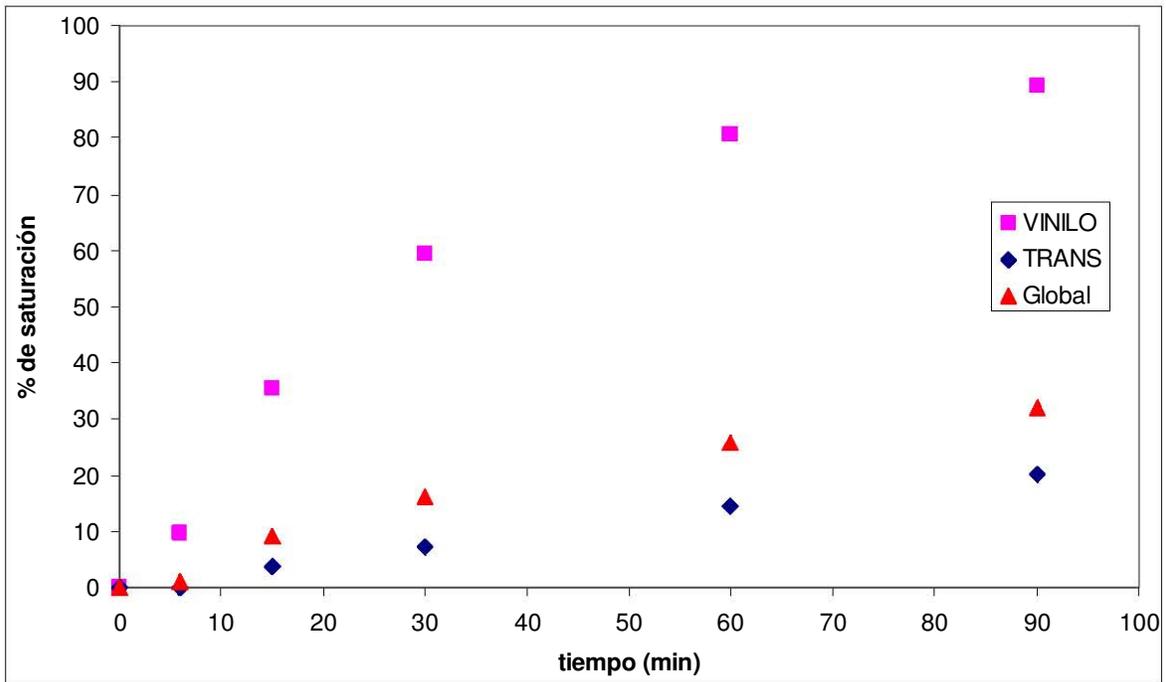


Figura 5.5 Perfiles de saturación de polibutadieno a 70°C

En la figura 5.6 se muestran los perfiles de saturación globales para las dos temperaturas, 40 y 70°C. El resultado obtenido en este trabajo nos muestra que a mayor temperatura la rapidez de hidrogenación es menor, este comportamiento puede ser atribuido a la menor solubilidad del hidrógeno debido a que la solubilidad de un gas en un líquido es menor a mayor temperatura.

Por lo que se calculó la solubilidad de hidrógeno en ciclohexano a 40psi para diferentes temperaturas mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera, con la ayuda del programa EQFASES versión 2.02 Los datos y la tabla de resultados completa se encuentra en el apéndice C. Los resultados obtenidos demuestran efectivamente, que la solubilidad del hidrógeno en ciclohexano es menor, tabla 5.2

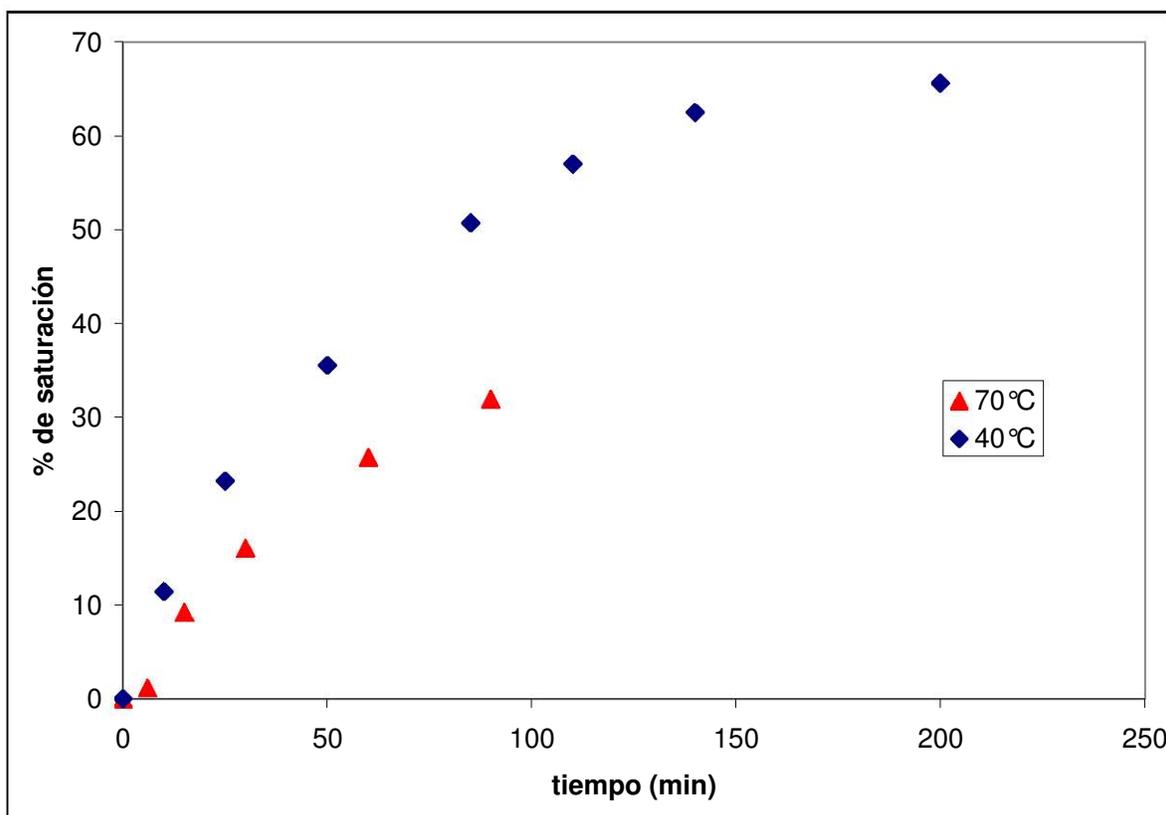


Figura 5.6 Perfiles de saturación global de polibutadieno a 40 y 70°C

Tabla 5.2 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de hidrógeno en ciclohexano a 40 psi de presión.

Temperatura °C	Fracción mol de hidrógeno en ciclohexano
50	0.00152367
60	0.0014957
70	0.00142647
80	0.00130305

El peso molecular promedio en número así como la polidispersidad de los polímeros hidrogenados, calculados por GPC, se resumen en la tabla 5.3. Los cromatogramas se encuentran en el apéndice D. La hidrogenación provoca un ligero aumento en el peso molecular promedio que es atribuido a la adición de hidrógeno al polímero y dado que la polidispersidad presenta cambios marginales, es posible aseverar que la hidrogenación homogénea en solución con el catalizador empleado no produce ruptura de las cadenas de polibutadieno o entrecruzamiento de las mismas.

Tabla 5.3 Peso molecular promedio y polidispersidad del polibutadieno hidrogenado.

Clave de la muestra	Mn	D
03PB	48,000	1.12
03PBH	55,000	1.11
04PB	52,000	1.16
04PBH	55,000	1.10

Los resultados de calorimetría diferencial de barrido DSC son presentados en la tabla 5.4, en ella se presenta la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión así como el porcentaje de cristalinidad, en caso de presentarlo, de los polibutadienos con diferentes grados de hidrogenación. Los termogramas se encuentran en el apéndice E.

Tabla 5.4 Resultados de DSC para polibutadieno hidrogenado.

saturación global %	Tg °C	Tf °C	Crstalinidad %
0	-91.9	-	-
11	-89.6	-	-
44	-67.6	25.2	5.2
46	-	41.5	7.6
65	-	40.5	19.2

En la tabla 5.4 se aprecia que la hidrogenación aumenta la temperatura de transición vítrea, hasta hacer que deje de presentarse, lo que indica que el polibutadieno pasa de ser un polímero amorfo a ser un polímero semicristalino. Esto puede justificarse con el hecho de que los dobles enlaces son rígidos por lo que impiden que las cadenas de polibutadieno giren fácilmente. Cuando se satura un doble enlace, éste se vuelve más flexible lo que propicia que las cadenas de polibutadieno puedan tener un ordenamiento más regular, es decir, se puedan plegar y apilar para formar cristales.

La figura 5.7 muestra la relación de la temperatura de transición vítrea con el grado de saturación global de polibutadieno. En ella se observa que la Tg se presenta en el intervalo de saturación de polibutadieno de 0 a 44% aproximadamente y se recorre desde -91.2 °C (0% de saturación) hasta -67.6 °C (44% de saturación).

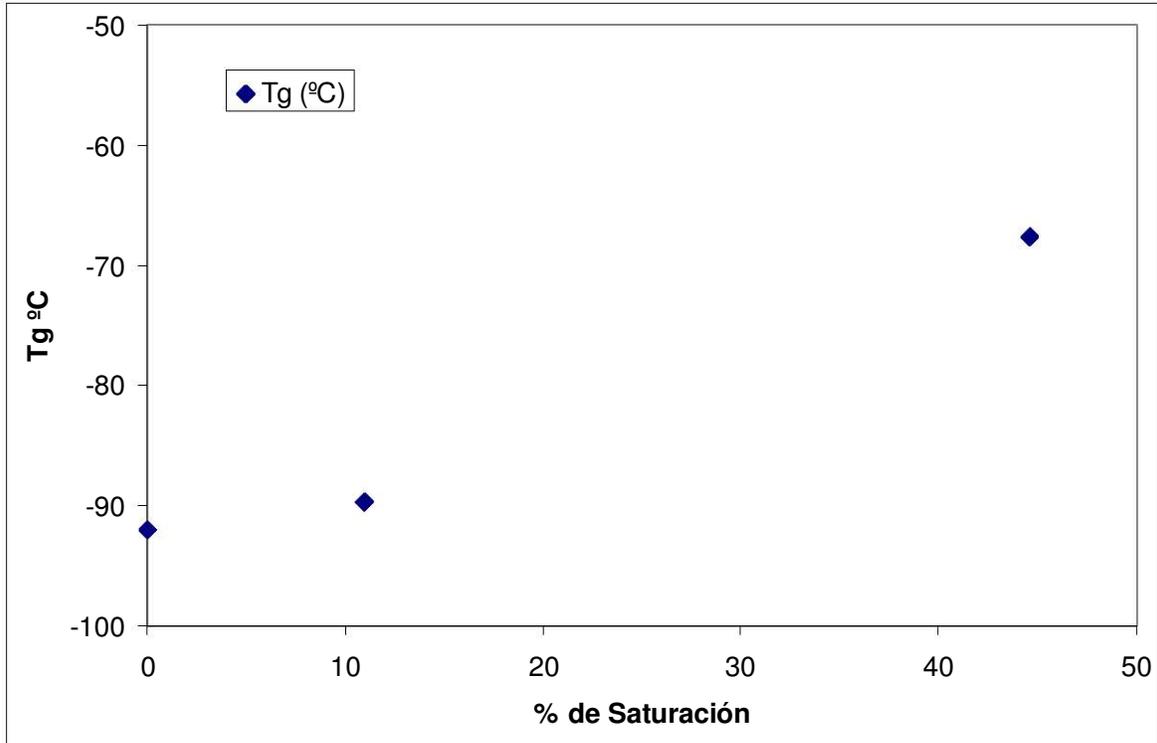


Figura 5.7 Relación de la Tg con el grado de saturación global de polibutadieno

Los datos de cristalinidad del polibutadieno hidrogenado resumidos en la tabla 5.4 se presentan en la figura 5.8. Se observa que el polibutadieno hidrogenado comienza a cristalizar un poco antes de llegar a una saturación de 44% y que conforme avanza la hidrogenación aumenta el grado de cristalinidad de éste.

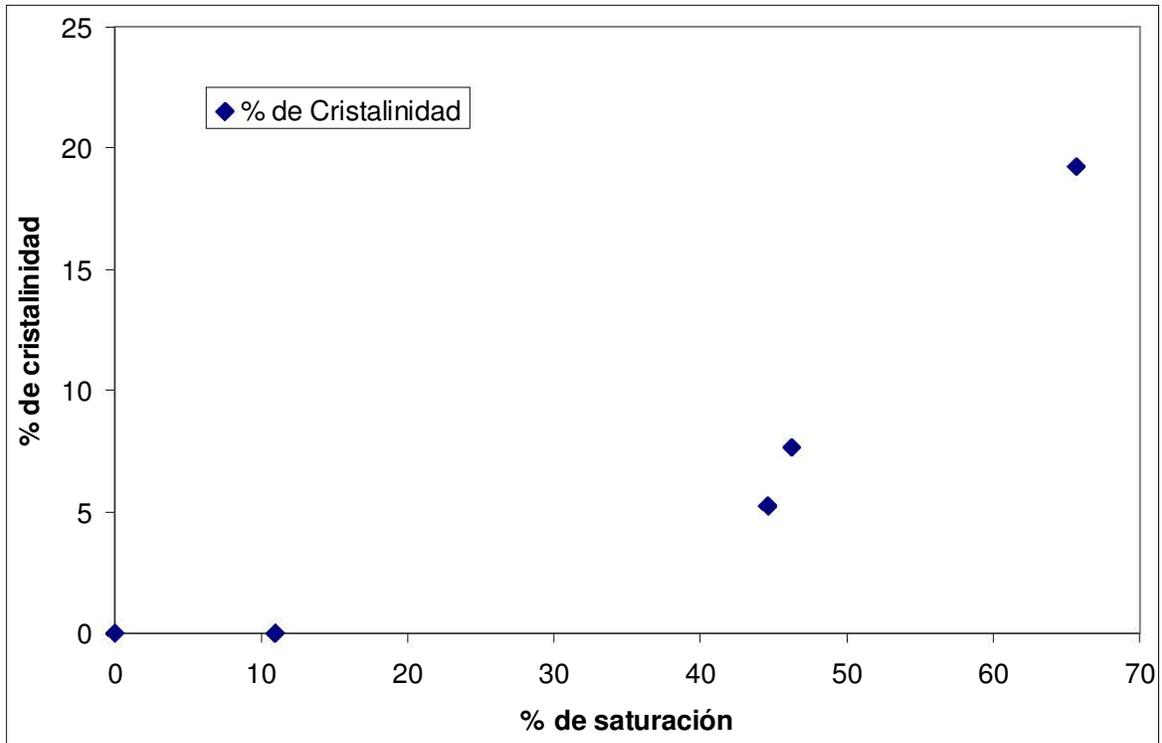


Figura 5.8 Relación del porcentaje de cristalinidad con el grado de saturación global de polibutadieno

5.3 POLIMERIZACIÓN DE ISOPRENO

Se llevaron a cabo tres polimerizaciones a diferentes temperaturas iniciales 45, 52 y 61°C (figura 5.9). El resultado obtenido en este trabajo muestra que a mayor temperatura la rapidez de polimerización del isopreno es mayor, lo que está de acuerdo con lo expuesto por la literatura⁷.

Se ha reportado^{10,11} que la polimerización de isopreno en ciclohexano con n-butilitio como iniciador, que es el sistema utilizado en este trabajo, produce un 94% de la estructura 1,4-cis y 6% de la estructura 3,4

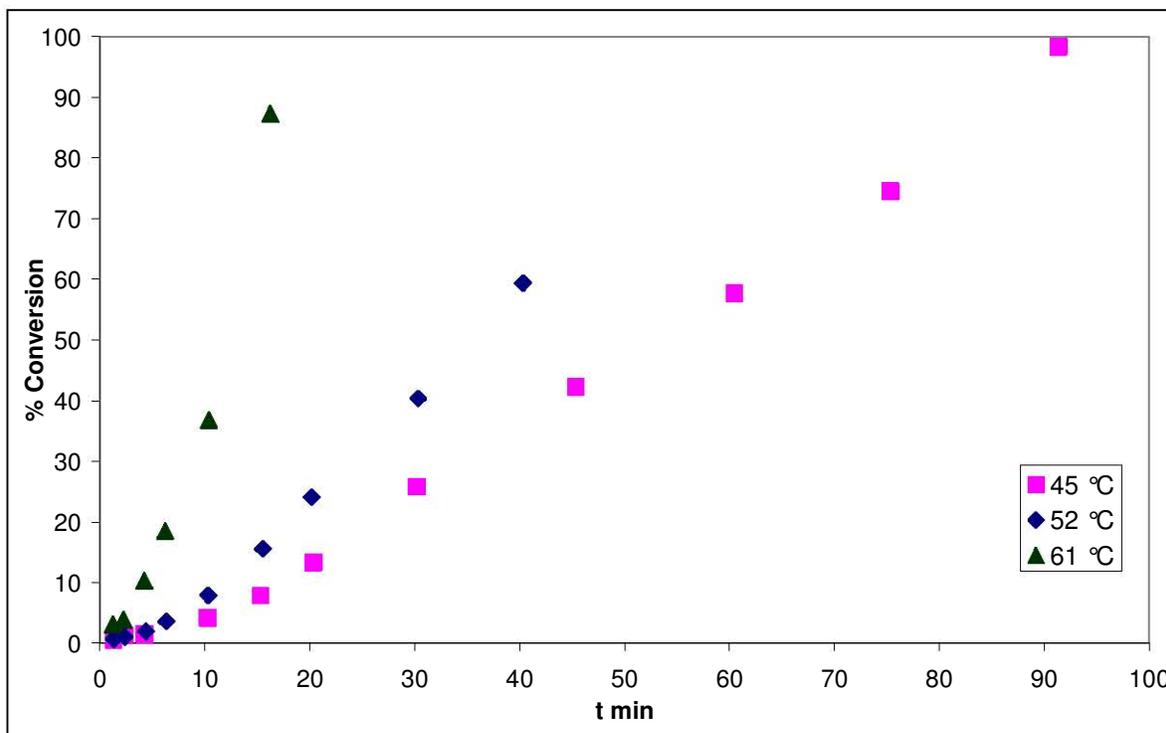


Figura 5.9 Perfiles de polimerización de isopreno a diferentes temperaturas.

5.4 HIDROGENACIÓN DE POLIISOPRENO

Se llevaron a cabo dos hidrogenaciones a diferentes temperaturas 50 y 70°C. El cálculo del grado de hidrogenación se realizó con ayuda de los espectros de infrarrojo. El procedimiento para realizar el cálculo es semejante al empleado en el polibutadieno y se presenta en el apéndice B.

En la figura 5.10 se muestran los espectros obtenidos por FT-IR para la hidrogenación a 50°C, en el intervalo de frecuencias de interés, en los cuales se observa la disminución en la altura de los picos característicos correspondientes a las estructuras 1,4 y 3,4: 840 y 890cm⁻¹ respectivamente, conforme avanza la hidrogenación; esto significa que la concentración de los dobles enlaces va disminuyendo, es decir se van saturando. En el caso del poliisopreno ninguno de los dos picos desaparece lo que indica que ninguno de los dos tipos de dobles enlaces se saturan completamente.

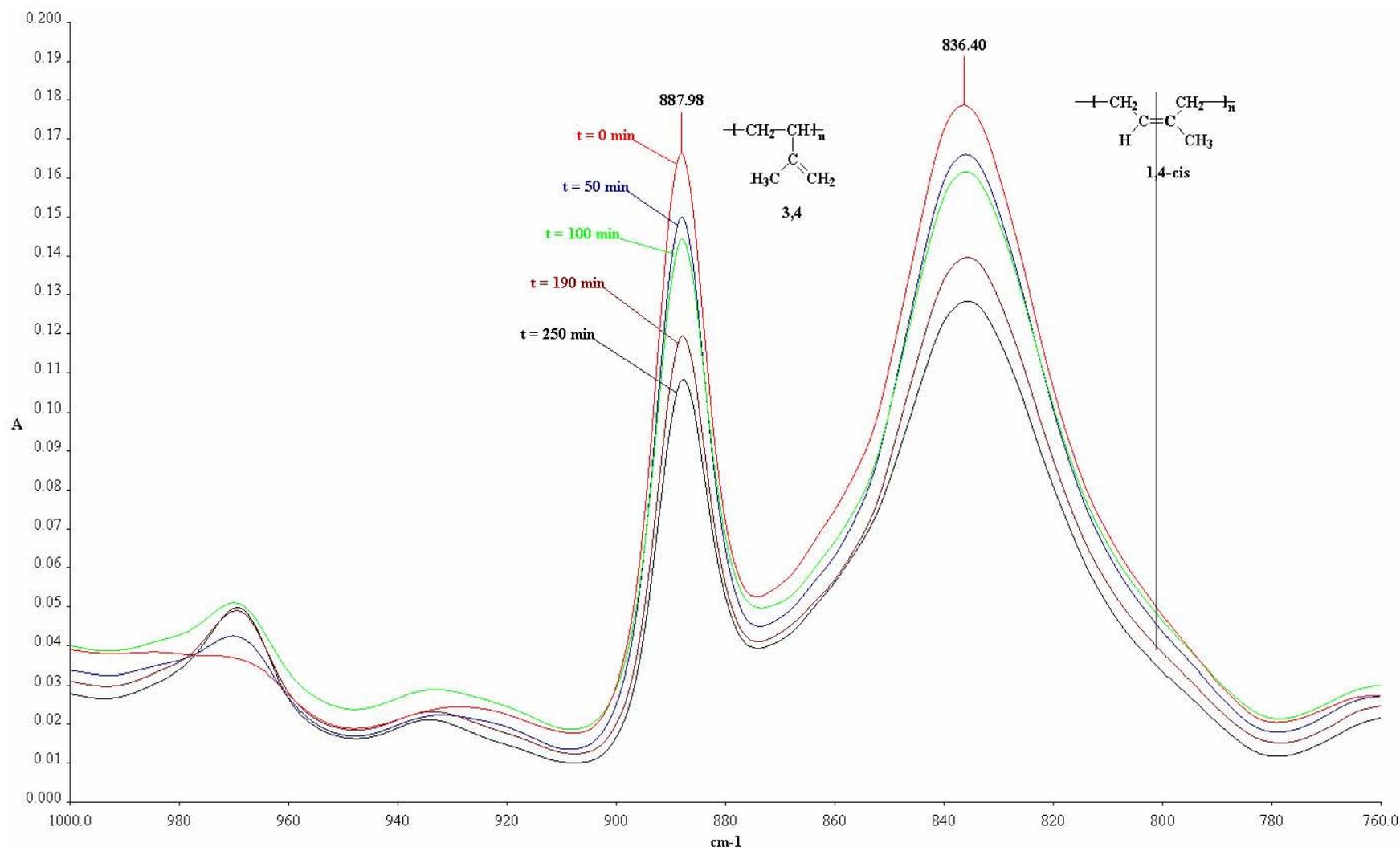


Figura 5.10 Espectros de FT-IR de poliisopreno hidrogenado

En las figuras 5.11 y 5.12 se presentan los perfiles de saturación para los dobles enlaces 1,4 y 3,4 así como la saturación global, para las dos temperaturas, 50 y 70°C respectivamente.

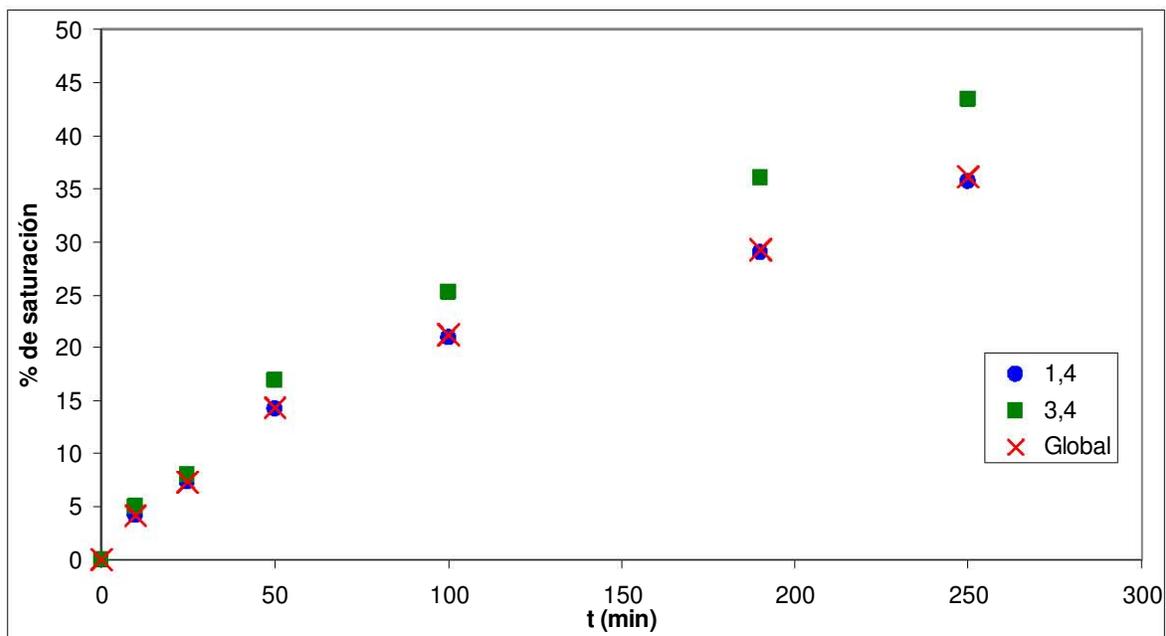


Figura 5.11 Perfiles de saturación de poliisopreno a 50°C

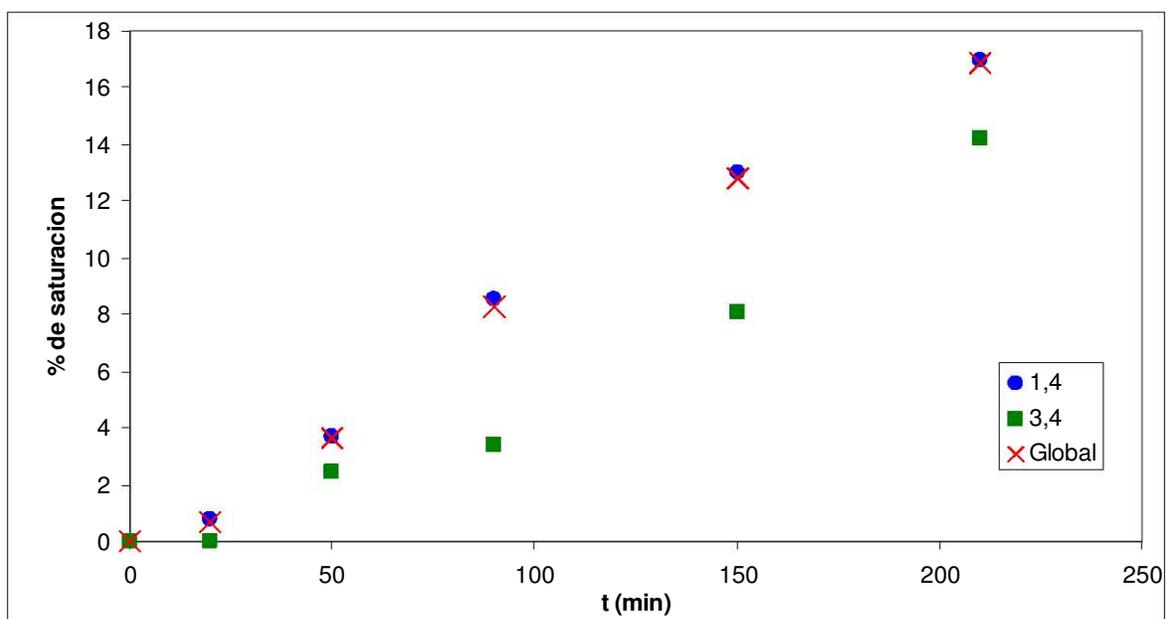


Figura 5.12 Perfiles de saturación de poliisopreno a 70°C

En la figura 5.13 se muestran los perfiles de saturación globales para las dos temperaturas, 50 y 70°C. El resultado obtenido en este trabajo nos muestra que, como en el caso del polibutadieno, a mayor temperatura la rapidez de hidrogenación es menor.

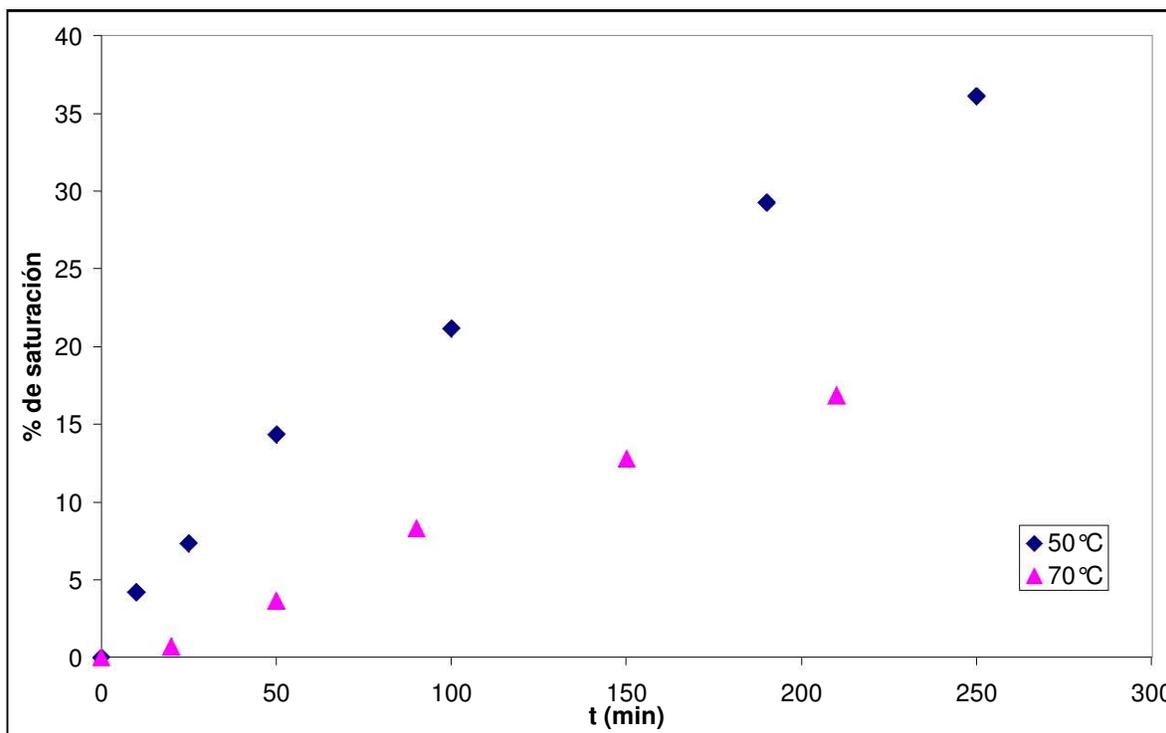


Figura 5.13 Perfiles de saturación global de poliisopreno a 50 y 70°C.

En la figura 5.14 se presentan los perfiles de saturación global para polibutadieno y poliisopreno. Esta gráfica muestra que la rapidez de hidrogenación de poliisopreno, con el sistema utilizado, es menor que la del polibutadieno. Se alcanzan niveles de hidrogenación menores. Esto se puede atribuir al impedimento estérico provocado por el grupo metilo adicional que posee el poliisopreno en comparación al polibutadieno.

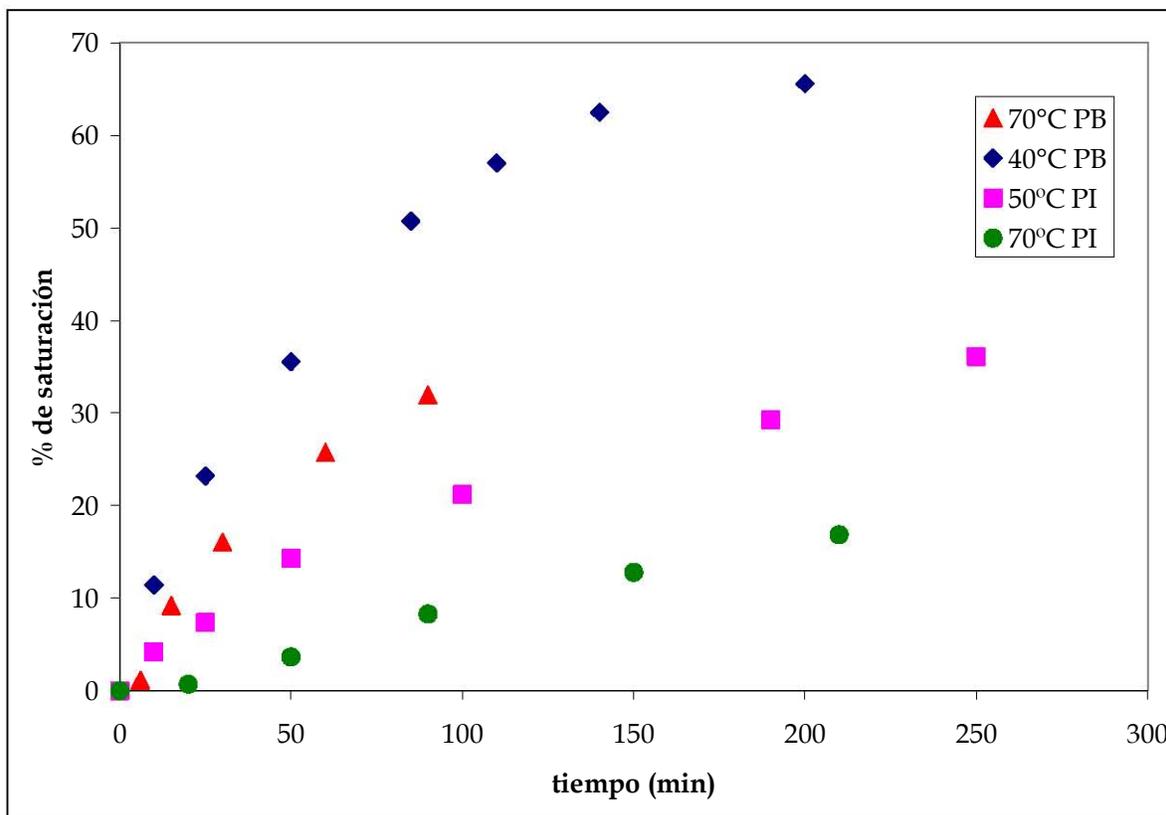


Figura 5.14 Perfiles de saturación global para polibutadieno y poliisopreno.

El peso molecular promedio así como la polidispersidad, de los polímeros hidrogenados se resumen en la tabla 5.5. Los cromatogramas se encuentran en el apéndice D. La hidrogenación provoca un ligero aumento, 3.6% aproximadamente, en el peso molecular promedio en la reacción a 50°C, pero provocó una caída, 19%, en la hidrogenación a 70°C aunque en los dos casos no hubo un cambio en la polidispersidad del poliisopreno.

Tabla 5.5 Peso molecular promedio y polidispersidad del poliisopreno hidrogenado.

Clave de la muestra	Mn	D
01PI	136,000	1.06
01PIH	141,000	1.06
03PI	84,000	1.48
03PIH	68,000	1.48

Los resultados de calorimetría diferencial de barrido DSC son presentados en la tabla 5.6, en ella se presenta la temperatura de transición vítrea, de los poliisoprenos con diferentes grados de hidrogenación. Los termogramas se encuentran en el apéndice E.

Tabla 5.6 Resultados de DSC para poliisopreno hidrogenado.

Saturación global %	Tg °C
0	-60.7
14	-60.2
36	-59.9

Estos resultados muestran que no hay un cambio significativo en el valor de la temperatura de transición vítrea debido a que el grado de hidrogenación alcanzado no es suficiente para modificarla, lo que concuerda con lo reportado²⁴ para hule natural donde la Tg aumenta cuando se alcanza una saturación de 45%.

6 CONCLUSIONES

Es posible polimerizar butadieno e isopreno e hidrogenar a sus polímeros resultantes *in-situ*, mediante el uso de n-butillitio como iniciador de la polimerización aniónica en solución y acetilacetonato de níquel II con n-butillitio como precursores catalíticos de la hidrogenación homogénea.

El peso molecular y la polidispersidad presentan cambios mínimos después de la hidrogenación, por lo que se puede considerar a la hidrogenación, con el sistema empleado, como un proceso suave.

El comportamiento térmico del polibutadieno hidrogenado cambió, aumentó su temperatura de transición vítrea y pasó de ser un polímero amorfo a ser un polímero semicristalino.

El poliisopreno hidrogenado no experimentó variación en su comportamiento térmico debido a que los porcentajes de saturación obtenidos no son lo suficientes como para que se presente un cambio.

El llevar a cabo la polimerización e hidrogenación *in-situ* de estos polímeros tiene como ventajas el que éstas se pueden llevar a cabo a la misma temperatura, el control de las características estructurales y de composición del polímero, el ahorro de disolvente y el requerimiento de menor cantidad de equipo e instrumentación; lo que se traduce finalmente en el abatimiento de costos de producción.

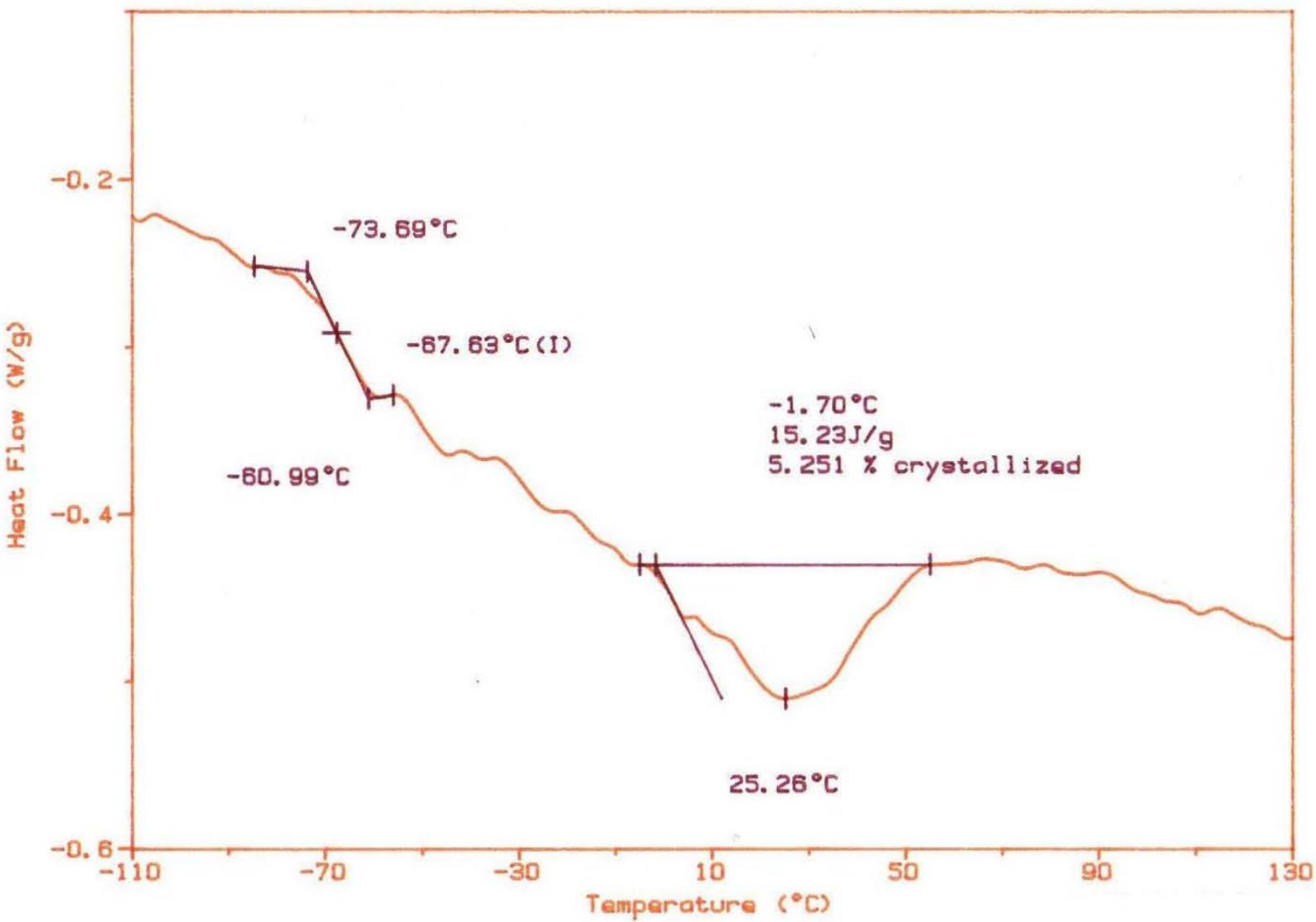
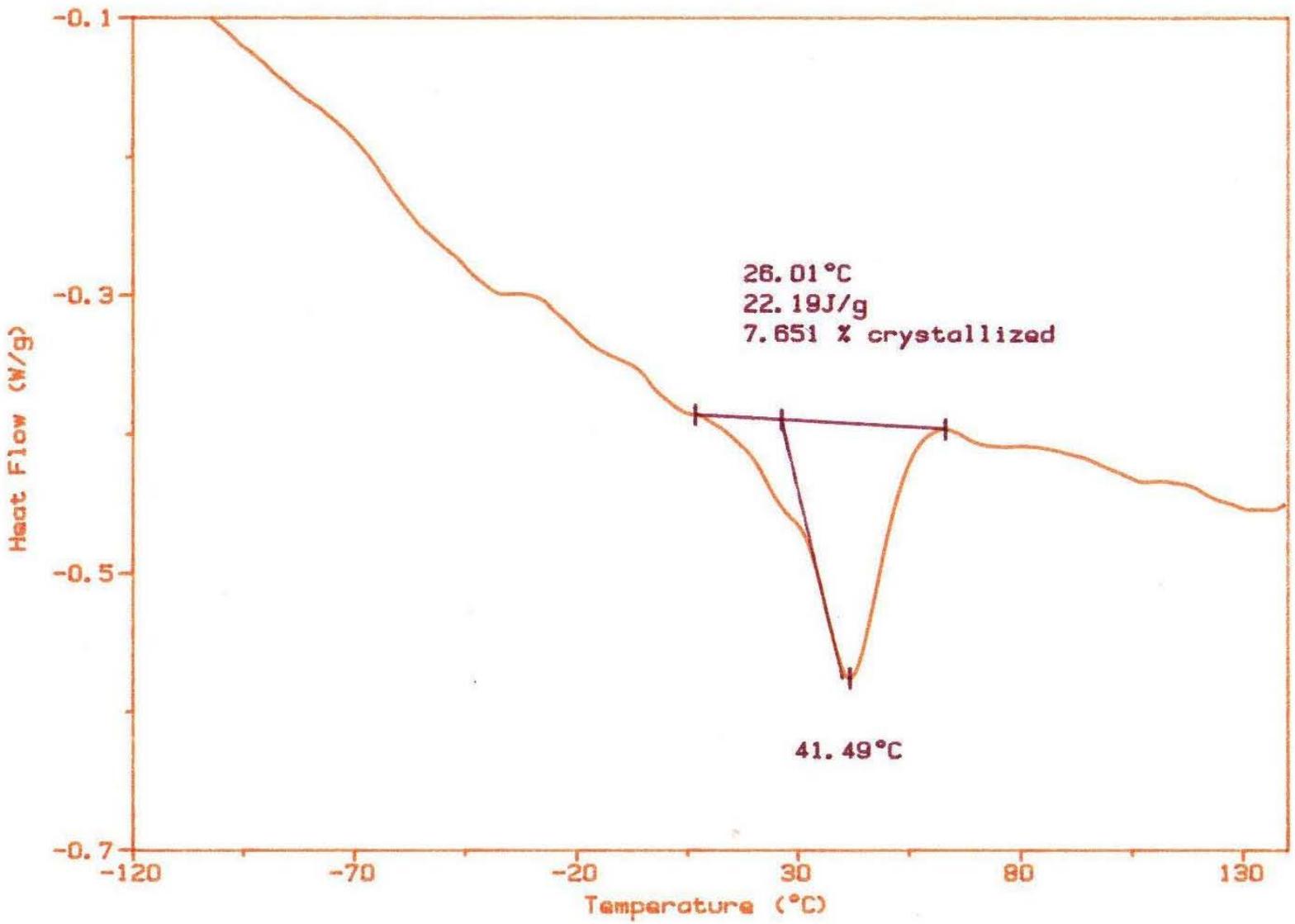


Figura 3. Tg de polibutadieno con 44% de hidrogenación global

Figura 4. T_g de polibutadieno con 46% de hidrogenación global



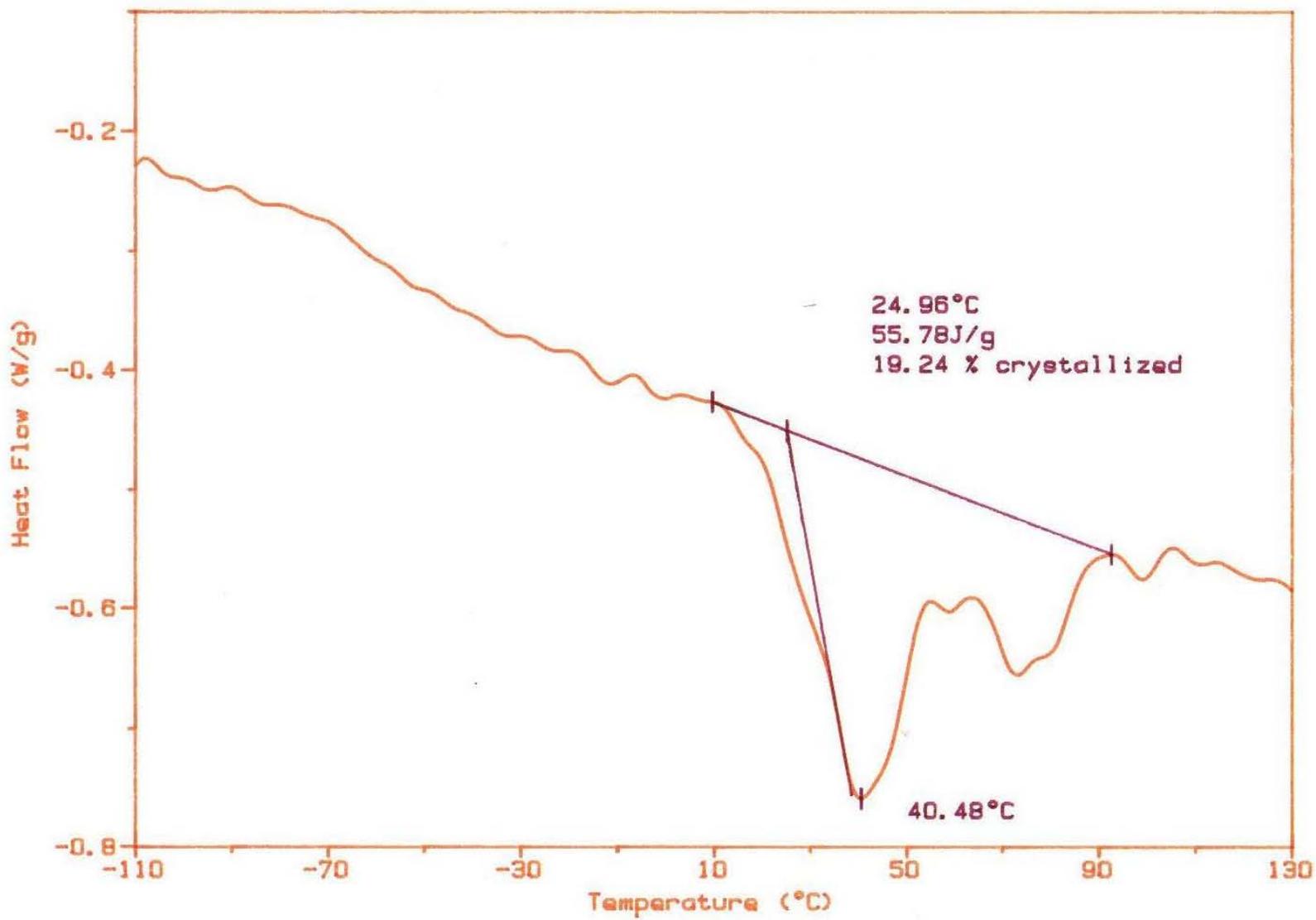


Figura 5. Tg de polibutadieno con 65% de hidrogenación global

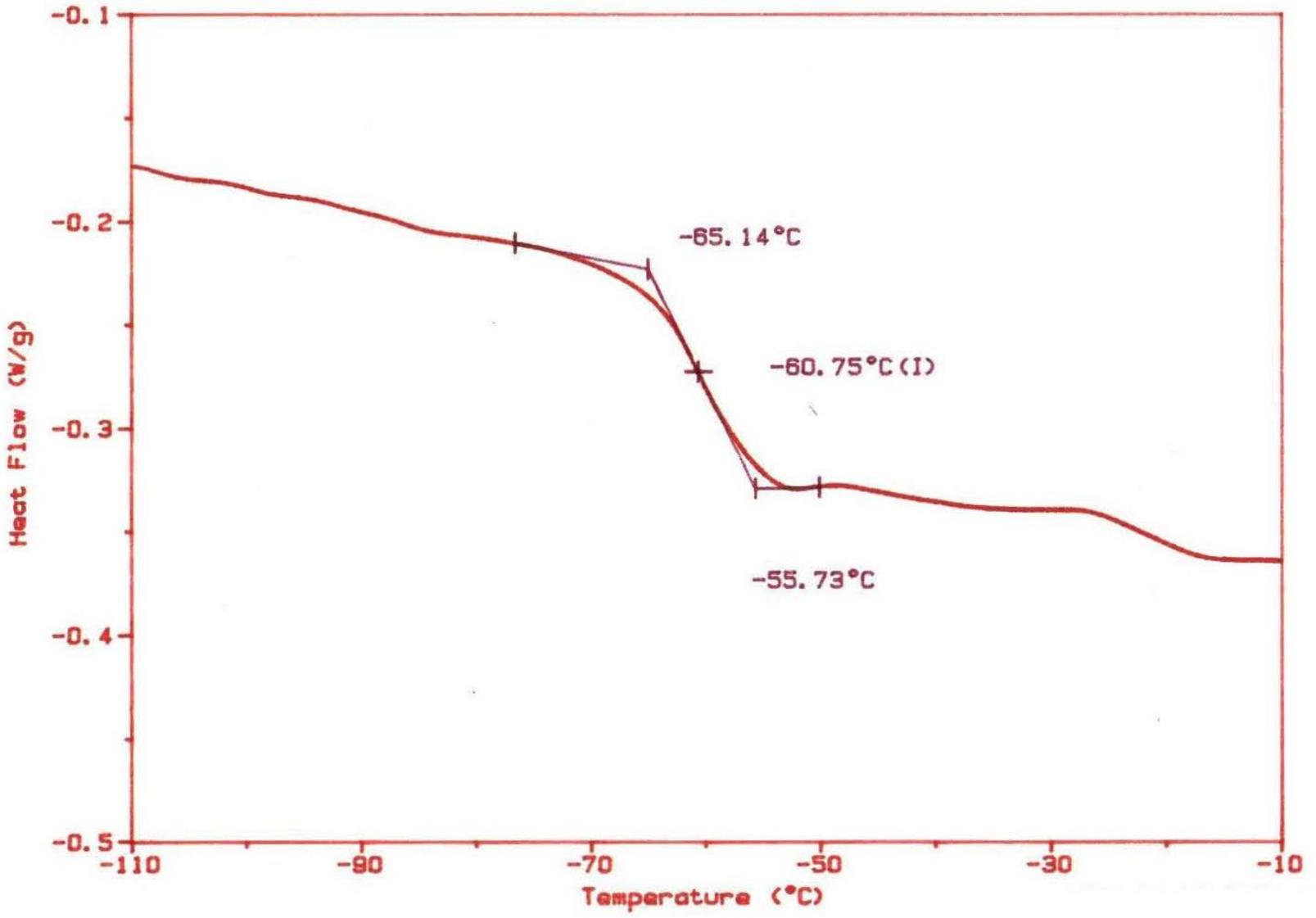
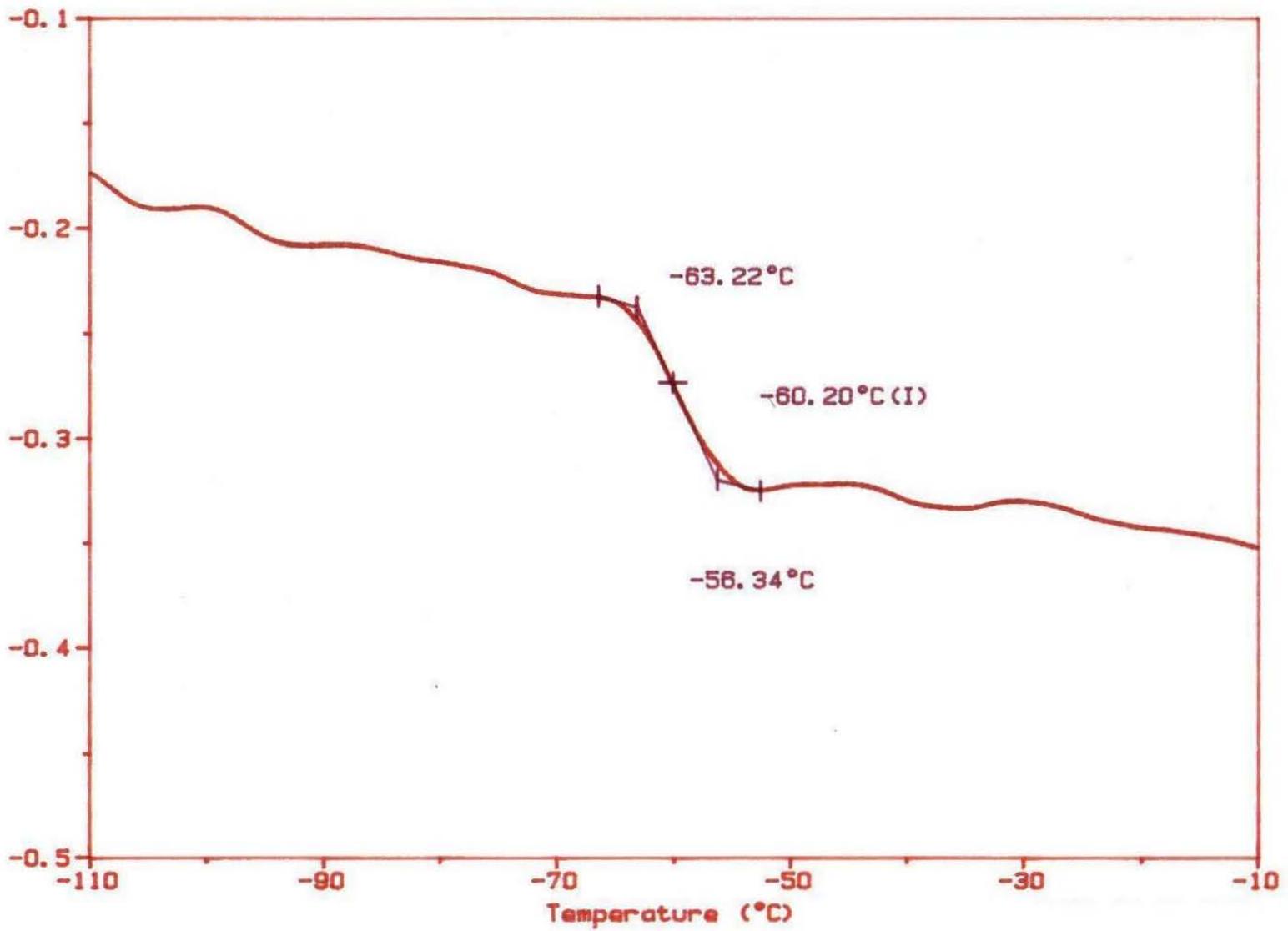


Figura 6. Tg de poliisopreno

Figura 7. Tg de polisopreno con 14% de hidrogenación global



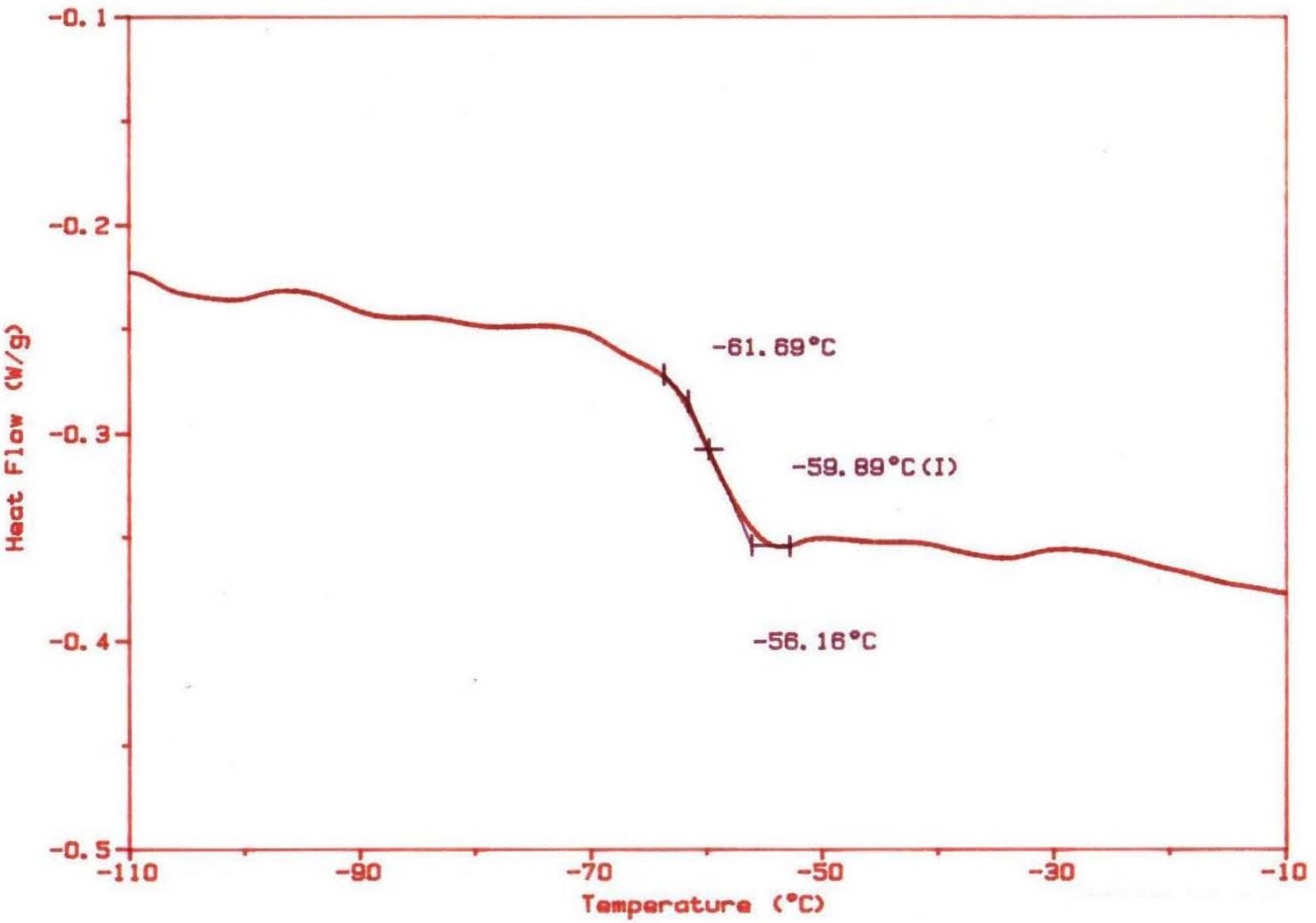


Figura 8. Tg de poliestireno con 36% de hidrogenación global

APÉNDICE A

Procedimiento para calcular la saturación de los dobles enlaces trans y vinilo de polibutadieno.

Primero se obtuvieron los factores de absorptividad de cada señal característica de cada isómero con ayuda de una muestra estándar con microestructura conocida por medio de las siguientes ecuaciones:

$$FT = \%T(M)/AT$$

$$FV = \%V(M)/AV$$

Donde:

FT y FV son los factores de absorptividad de trans y de vinilos respectivamente

%T y %V son los porcentajes de trans y vinilos reportados en el estándar

M es la cantidad de muestra pesada

AT y AV son las absorbancias obtenidas de trans y de vinilos

Hecho esto, se calcularon los porcentajes de los diferentes isómeros en cada muestra mediante las ecuaciones siguientes:

$$\%T = AT(FT)/M$$

$$\%V = AV(FV)/M$$

Donde:

FT y FV son los factores de absorptividad de trans y de vinilos respectivamente

%T y %V son los porcentajes de trans y vinilos en las muestras

M es la cantidad de muestra pesada

AT y AV son las absorbancias obtenidas de trans y de vinilos para cada muestra

El porcentaje de saturación global se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Saturación Global} = \left[1 - \frac{(\%T + \%V)_{t=t}}{(\%T + \%V)_{t=0}} \right] * 100$$

Donde:

t = t es un tiempo dado durante la reacción de hidrogenación.

t = 0 es el tiempo cero de la reacción de hidrogenación.

APÉNDICE B

Procedimiento para calcular la saturación de los dobles enlaces de las estructuras 1,4 y 3,4 de poliisopreno.

Primero, se obtuvieron los factores de absorptividad de cada señal característica de cada isómero con ayuda de una muestra estándar con microestructura conocida por medio de las siguientes ecuaciones:

$$FT = \%T(M) / AT$$

$$FV = \%V(M) / AV$$

Donde:

FT y FV son los factores de absorptividad de trans y de vinilos respectivamente

%T y %V son los porcentajes de trans y vinilos reportados en el estándar

M es la cantidad de muestra pesada

AT y AV son las absorbancias obtenidas de trans y de vinilos

Hecho esto, se calcularon los porcentajes de los diferentes isómeros en cada muestra mediante las ecuaciones siguientes:

$$\%T = AT(FT)/M$$

$$\%V = AV(FV)/M$$

Donde:

FT y FV son los factores de absortividad de trans y de vinilos respectivamente

%T y %V son los porcentajes de trans y vinilos en las muestras

M es la cantidad de muestra pesada

AT y AV son las absorbancias obtenidas de trans y de vinilos para cada muestra

El porcentaje de saturación global se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Saturación Global} = \left[1 - \frac{(\%T + \%V)_{t=t}}{(\%T + \%V)_{t=0}} \right] * 100$$

Donde:

t = t es un tiempo dado durante la reacción de hidrogenación.

t = 0 es el tiempo cero de la reacción de hidrogenación.

APÉNDICE C

Resultados del cálculo de la solubilidad de hidrógeno en ciclohexano a 40psi y 50°C mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera, utilizando el programa EQFASES versión 2.02

EQUILIBRIO DE FASES

```
=====
ECUACION DE ESTADO          PENG-ROBINSON-STRYJEK-VERA
REGLA DE MEZCLADO          VAN DER WAALS, 1 PARAMETRO
ESTADO DE REFERENCIA       T = 298.15 K, P = 1 ATM
ITERACIONES REQUEDIDAS    4
```

UNIDADES

```
=====
TEMPERATURA      (T)    K
PRESION          (P)    ATM
ENTALPIA        (H)    J/GMOL
ENTROPIA        (S)    J/GMOL-K
ENERGIA DE GIBBS (G)    J/GMOL
VOLUMEN MOLAR   (V)    CM^3/GMOL
```

```
TEMPERATURA:      323.150000
PRESION:          2.721800
RELACION V/F:     0.580693
```

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

```
=====
                TOTAL          VAPOR          LIQUIDO
Z =              0.583885          0.997601          0.010934
H =             -11231.254923        964.796982       -28121.436587
S =              -33.926939         -1.827422         -78.381216
G =             -267.764640         1555.328291       -2792.546515
V =              5688.619169         9719.330109        106.530756
```

COMPOSICION

```
=====
COMPUESTO:          GLOBAL          LIQUIDO          VAPOR
HYDROGEN            0.500000          0.00152367        0.859940
CYCLOHEXANE        0.500000          0.998476          0.140060
```

CONSTANTES DE EQUILIBRIO

```
=====
COMPUESTO          K EQUIL          í LIQUIDO          í VAPOR
HYDROGEN          564.387          566.115          1.00306
CYCLOHEXANE       0.140273          0.135312          0.964632
```

VALORES DE INICIALIZACION

=====

RELACION V/F: 0.540815

COMPOSICION

=====

COMPUESTO:	GLOBAL	LIQUIDO	VAPOR
HYDROGEN	0.500000	0.000710440	0.999290
CYCLOHEXANE	0.500000	0.999290	0.000710440

APÉNDICE D

Cromatogramas de GPC de polibutadieno y poliisopreno sin hidrogenar y parcialmente hidrogenados.

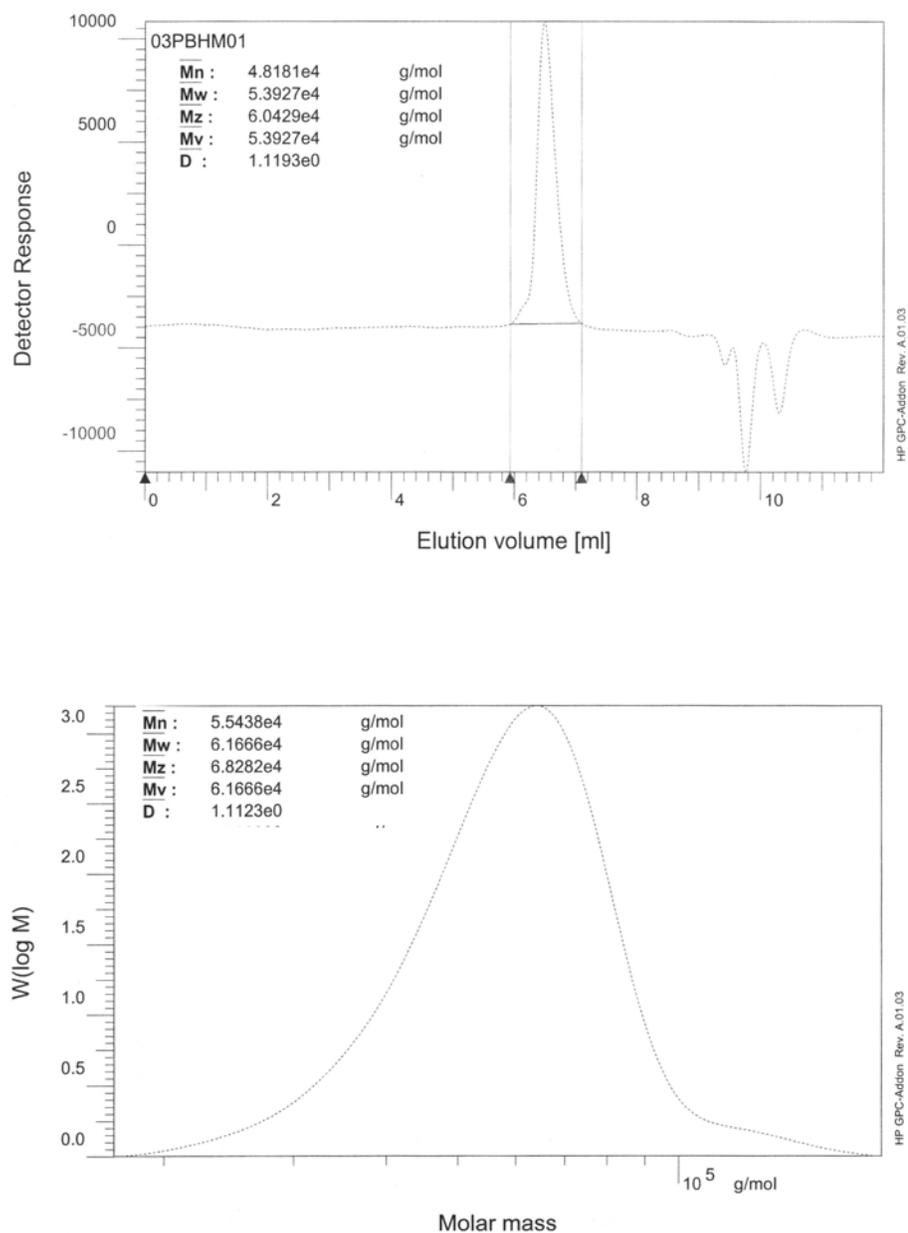


Figura 1. Cromatogramas de polibutadieno precursor y su respectivo hidrogenado a 40°C

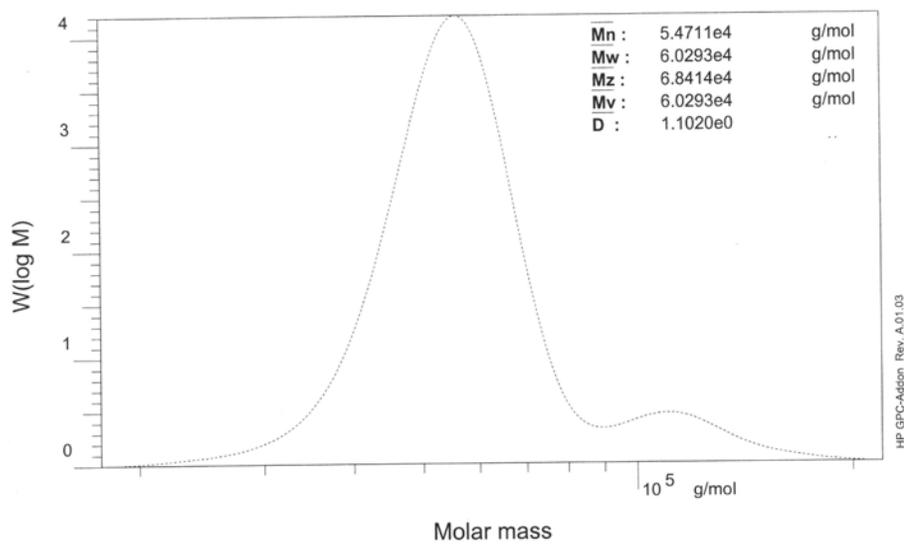
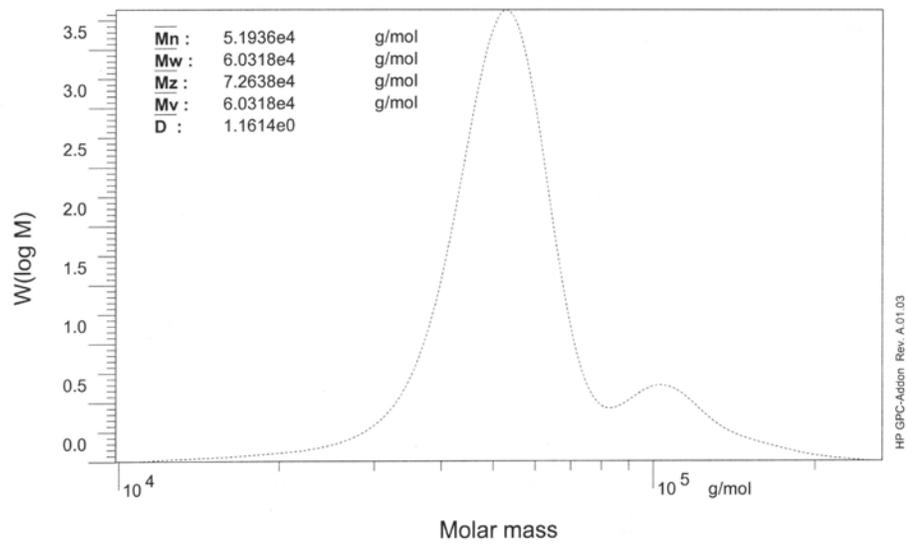


Figura 2. Cromatogramas de polibutadieno precursor y su respectivo hidrogenado a 70°C

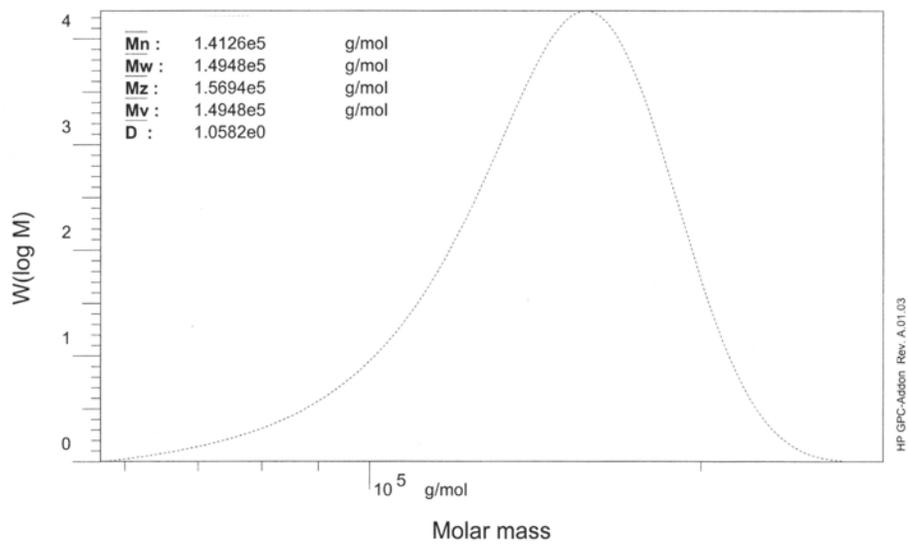
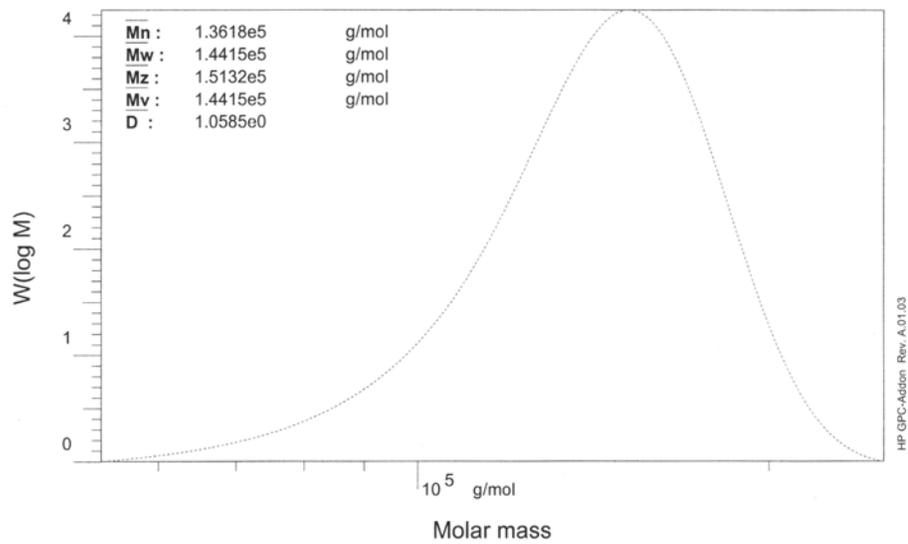


Figura 3. Cromatogramas de poliisopreno precursor y su respectivo hidrogenado a 50°C

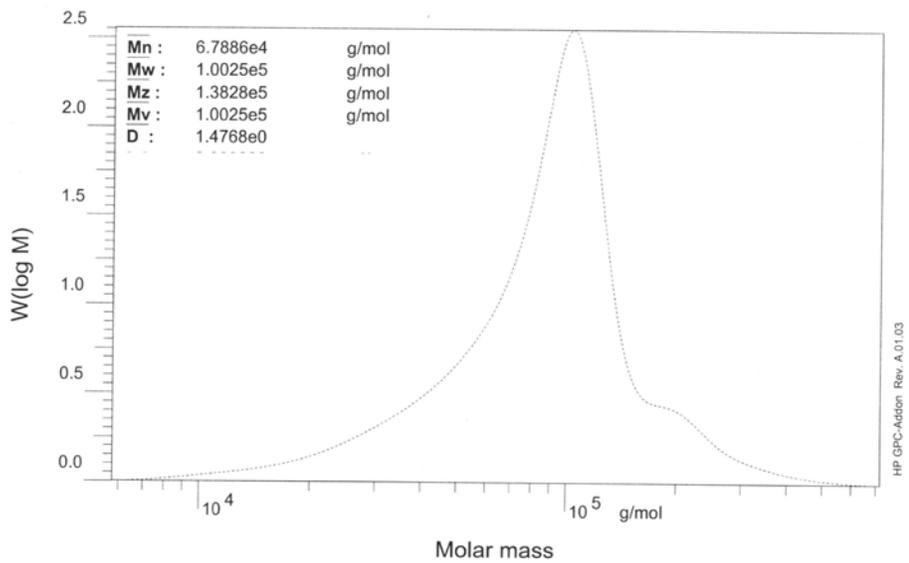
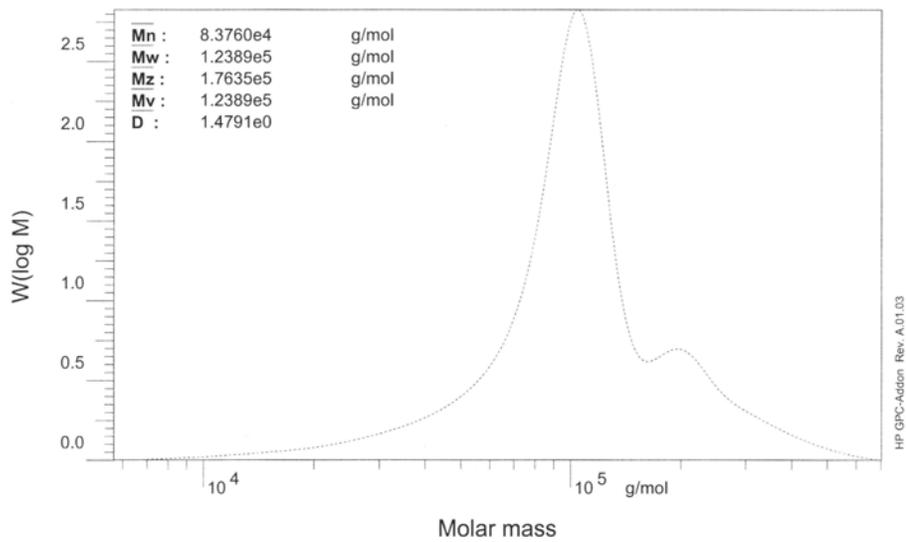


Figura 4. Cromatogramas de poliisopreno precursor y su respectivo hidrogenado a 70°C

APÉNDICE E

Termogramas de DSC de polibutadieno y polisopreno parcialmente hidrogenados.

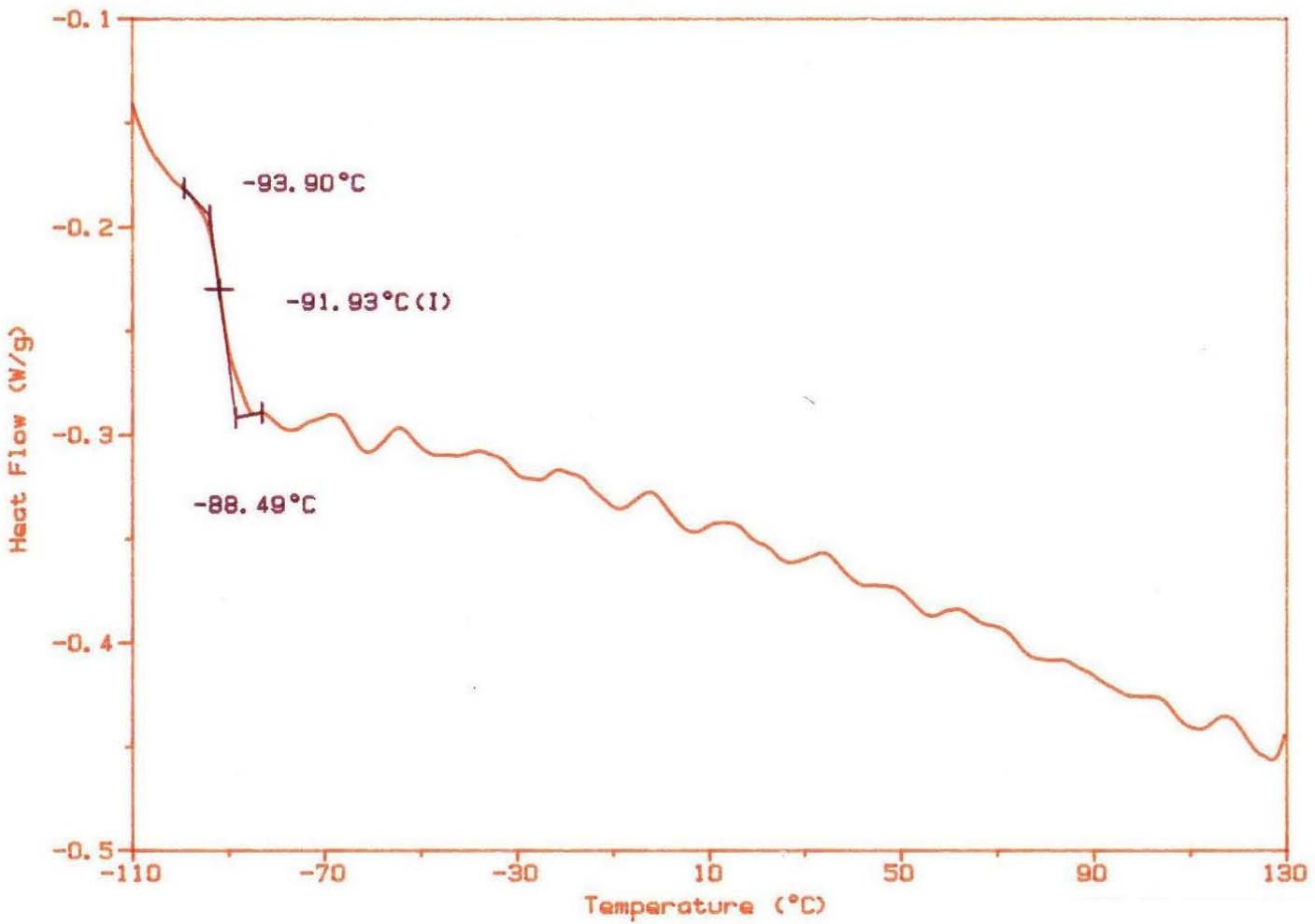


Figura 1. T_g de polibutadieno

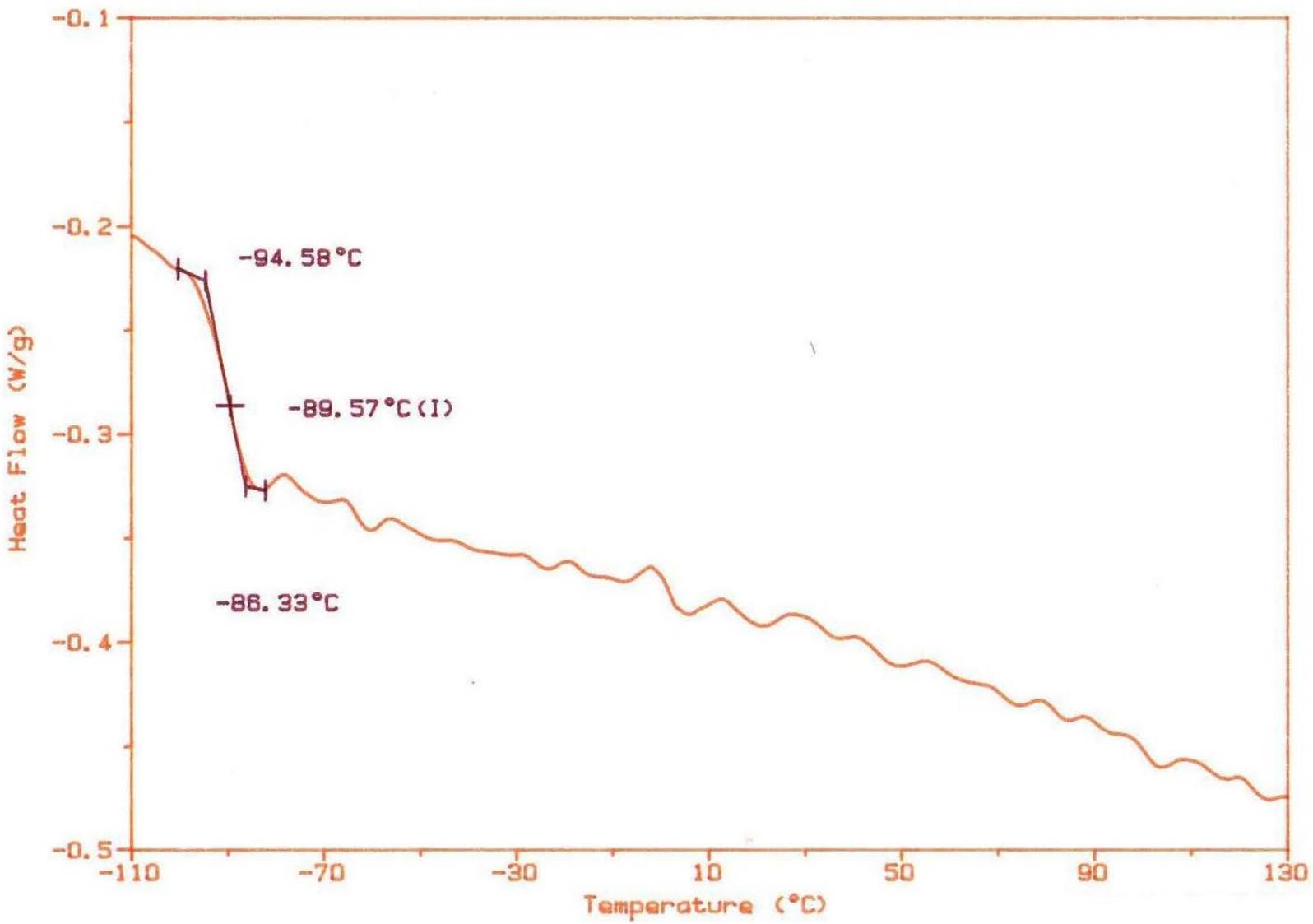


Figura 2. Tg de polibutadieno con 11% de hidrogenación global

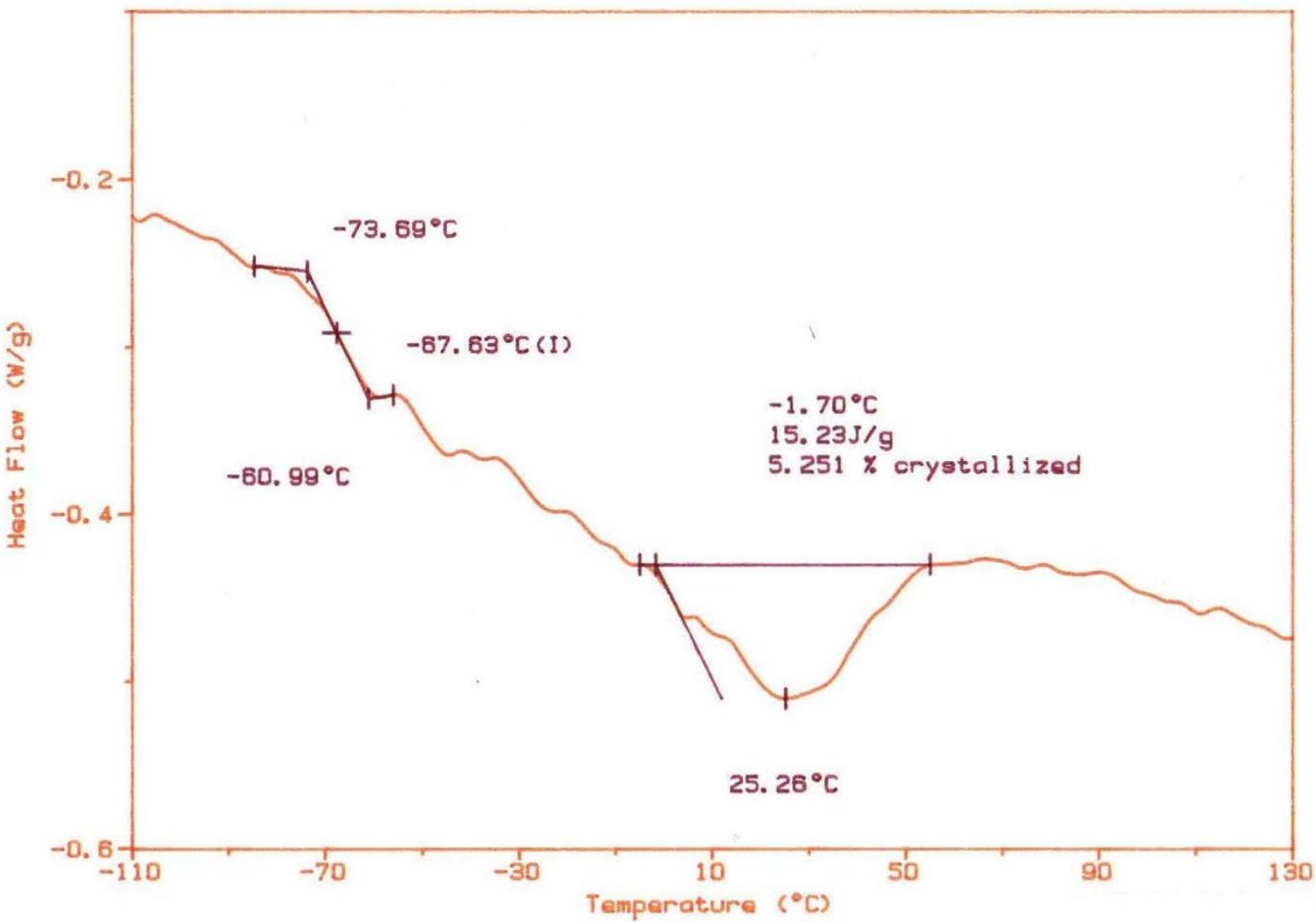
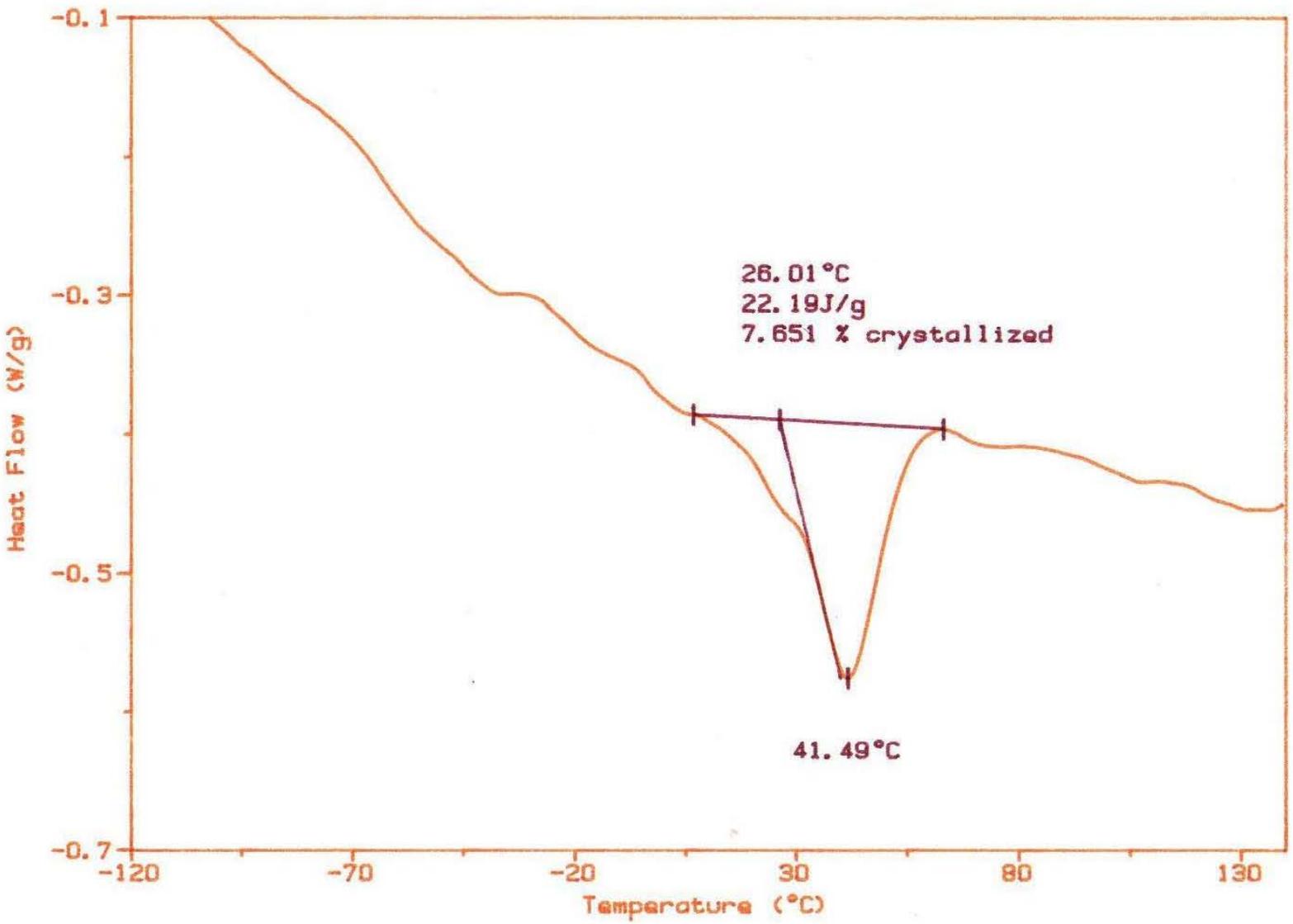


Figura 3. Tg de polibutadieno con 44% de hidrogenación global

Figura 4. T_g de polibutadieno con 46% de hidrogenación global



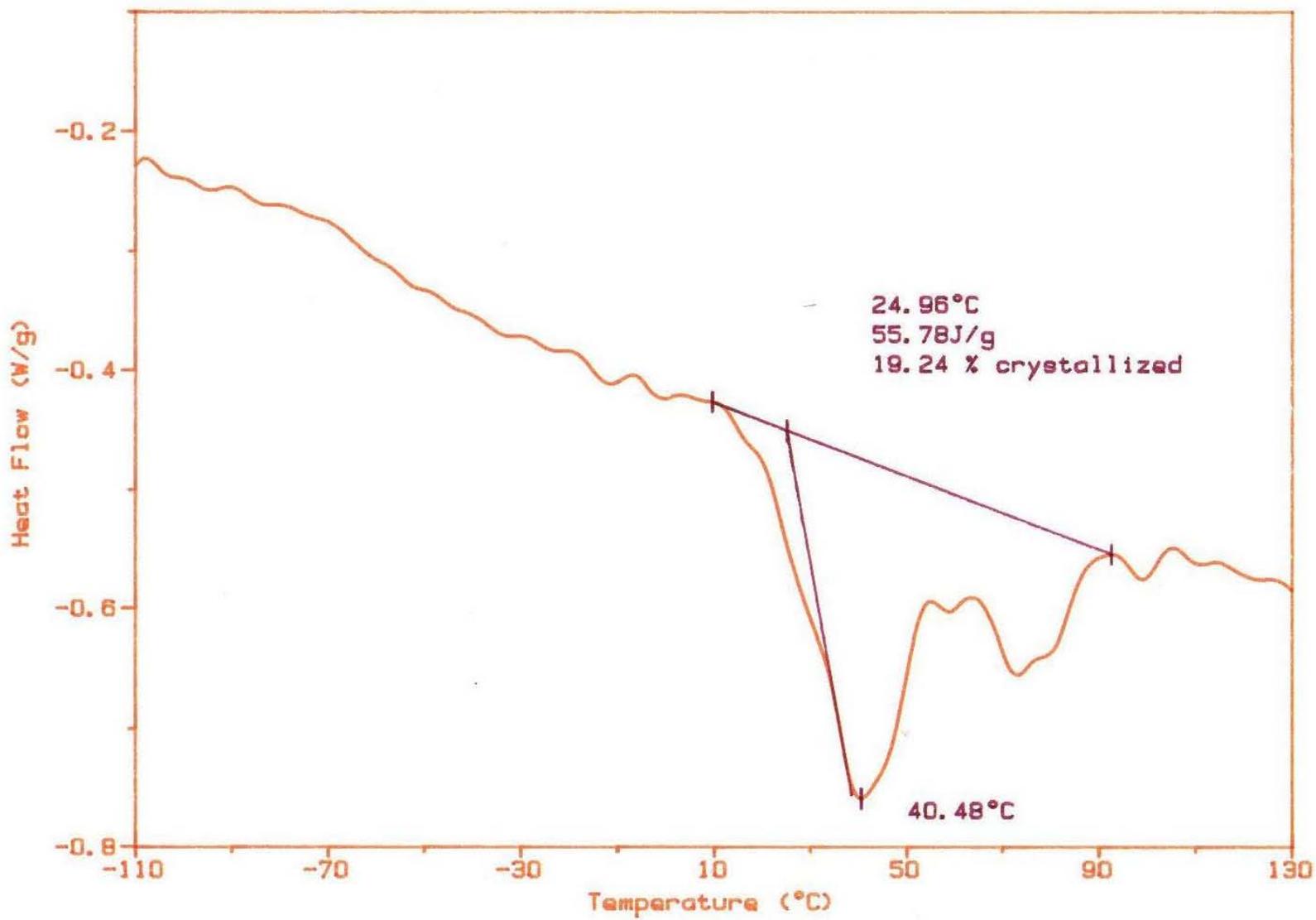


Figura 5. Tg de polibutadieno con 65% de hidrogenación global

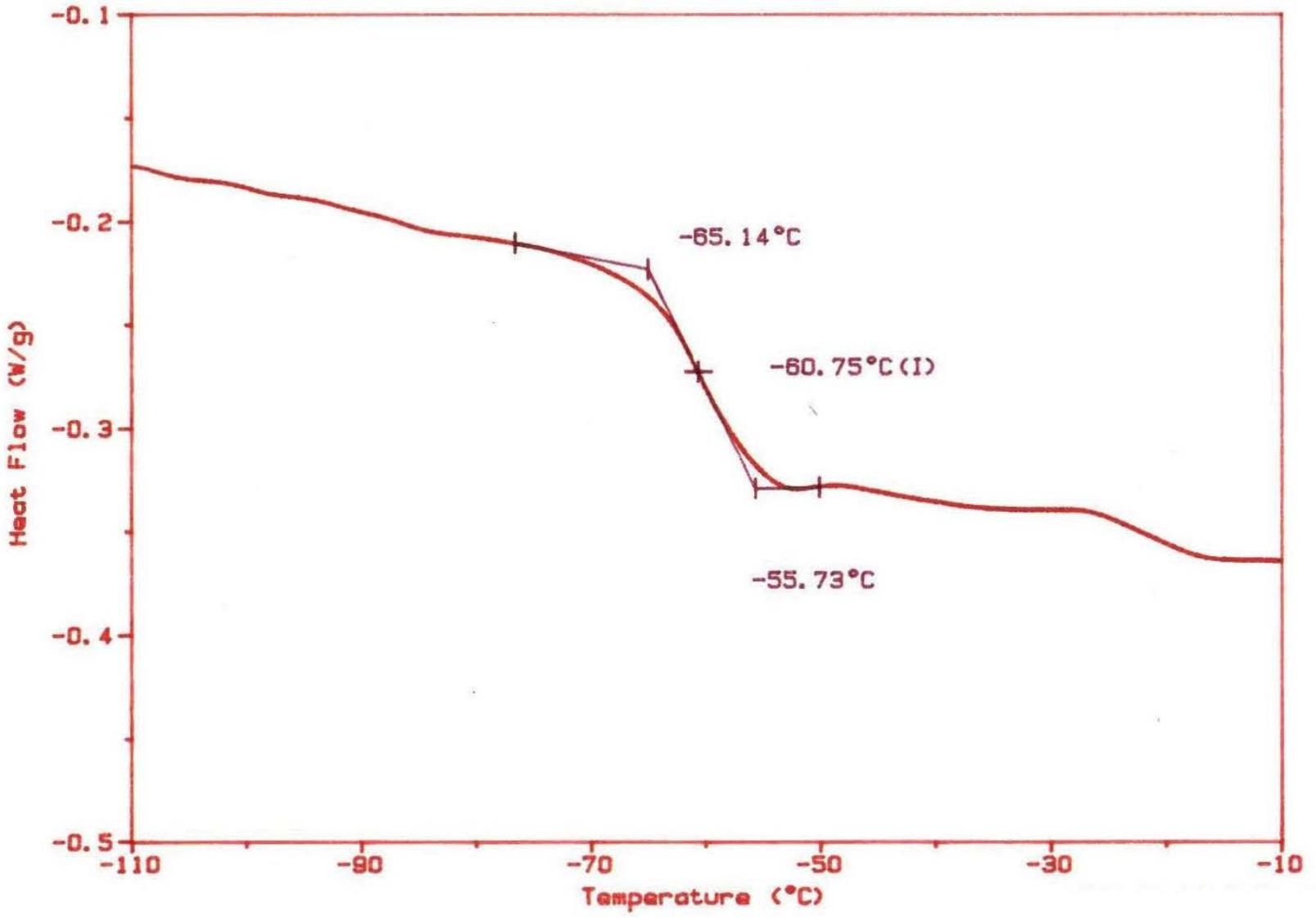
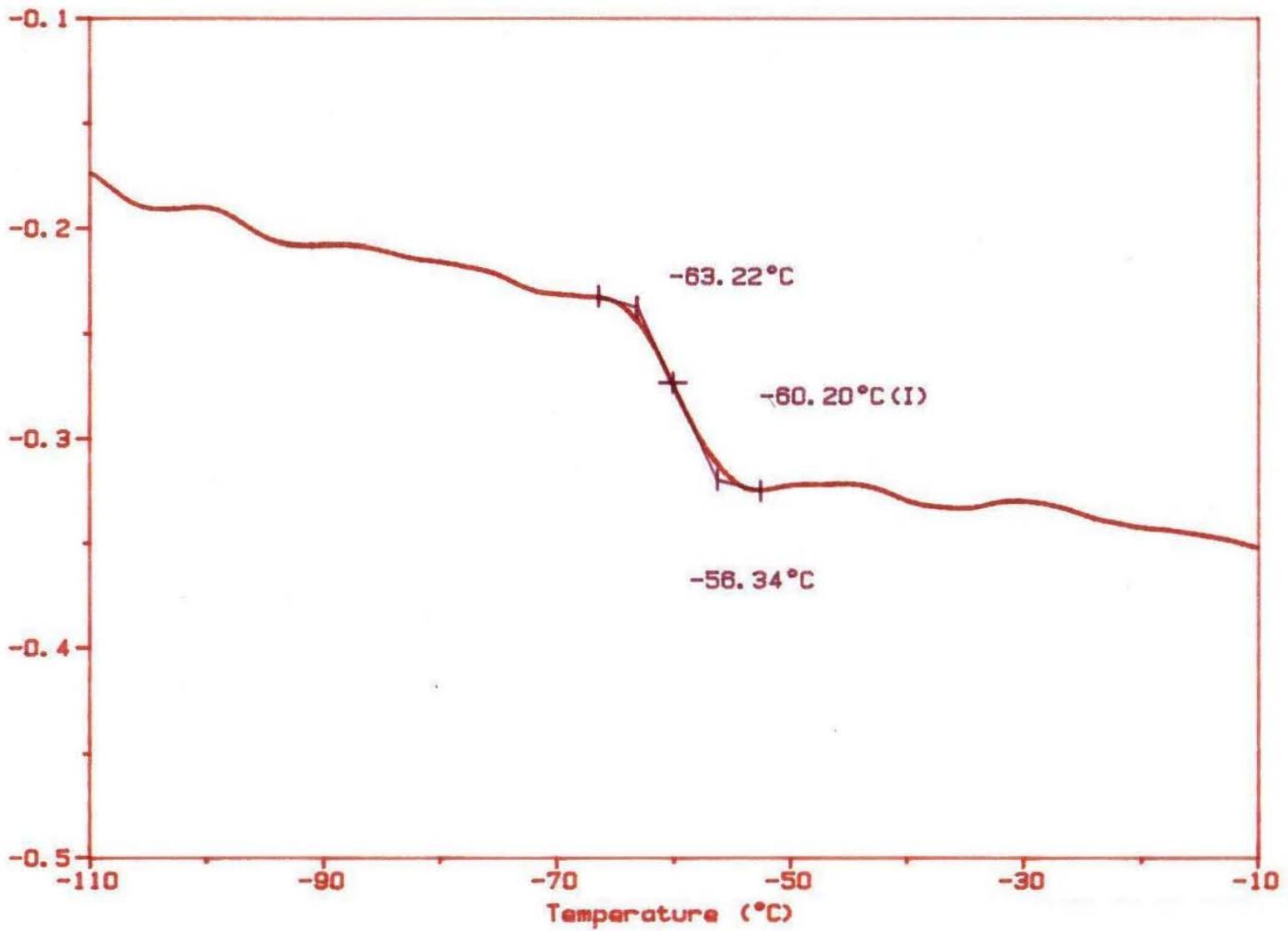


Figura 6. Tg de poliisopreno

Figura 7. Tg de polisopreno con 14% de hidrogenación global



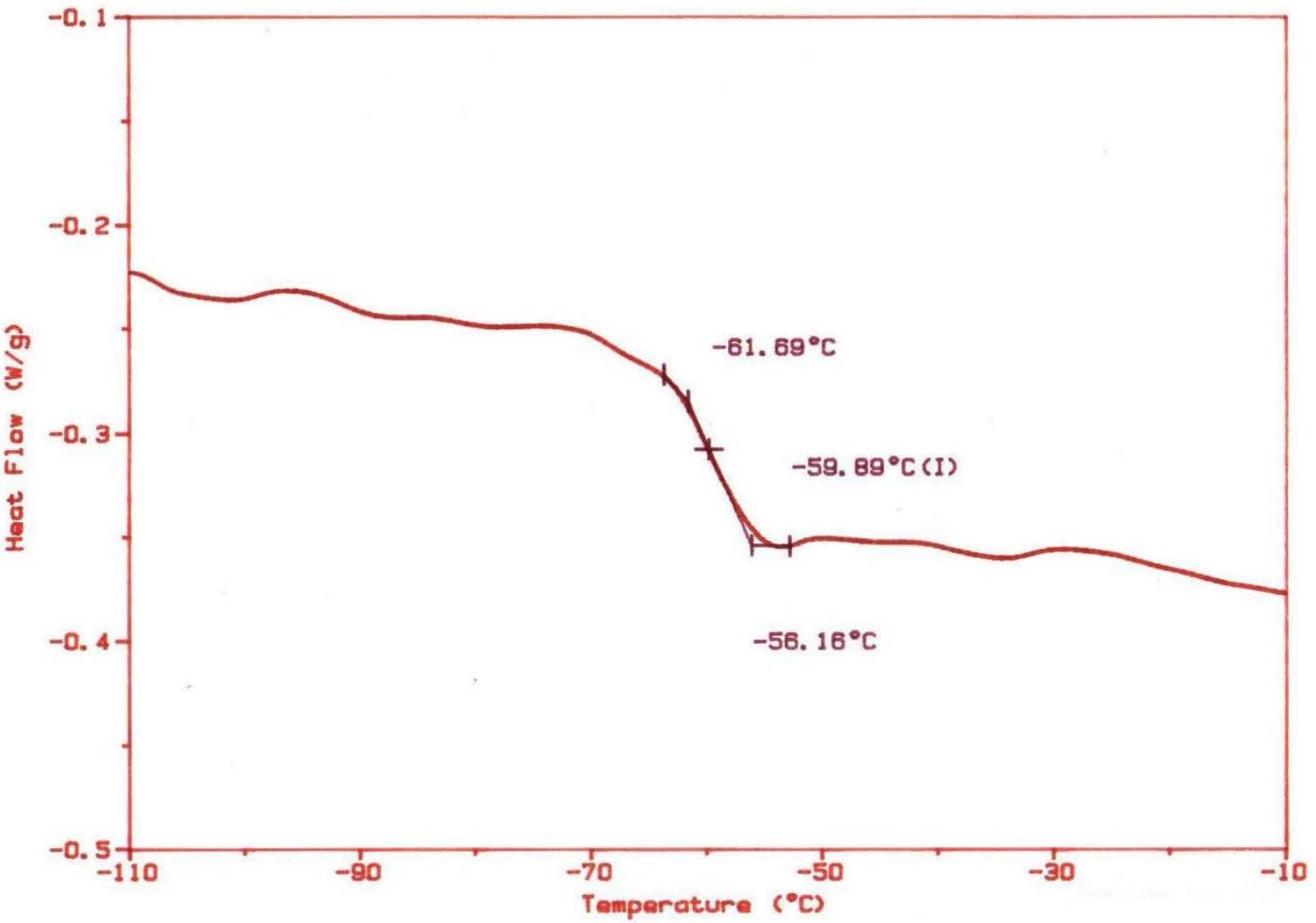


Figura 8. Tg de poliisopreno con 36% de hidrogenación global

REFERENCIAS

1. Seng Neon Can, Nadaraja Subramaniam, Rosiyah Yahya. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 63-70, 1996
2. Shin-ichi Inoue, Tomohiro Nishio. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, pp. 3957-3963, 2007
3. García M. A. "Estudio de la hidrogenación de polibutadienos en presencia de n-butil litio", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM., México, 1997
4. Escobar V. A., "Estudio de la relación estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente", Tesis de Doctorado, Facultad de Química UNAM, México, 1999
5. Sierra C. A., Galán C., Fatuo J. G., Parellada M. D., Barrio J. A. *Polymer* Vol. 38 No. 17, pp. 4325-4335, 1997
6. Singha N. K., Bhattacharjee S., Sivaram S. *Rubber Chemistry and Technology*; 70, 3, Jul/ Aug; 1997
7. Herman F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, J. Wiley, 1985
8. Morton M., *Anionic Polymerization, Principles and Practice*, Academia Press, Inc., New York, 1983
9. Tapia M. G., "Estudio de la polimerización aniónica del 1,3-butadieno en presencia de TMEDA y Diglima como modificadores de microestructura", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM., México, 2006
10. Tobolsky A. V., Rogers C. E. J. *Polymer Sci.* 42, 299, 1960
11. Gibbs C. F., Diem H. E., Tucker H. *Rubber World* 136, 705, 1957
12. Takenaka K., Kato K., Hattori T., Hirao A., Nakahama S. *Macromolecules* 23, 3619, 1990
13. Fraude E. A., Linstead R. P. *J. Chem. Soc.* 3544, 1954
14. Miller C. E., *J. Chem. Educ.*, 42, 254, 1965
15. Ramp F. L., De Witt E. J., Trapasso L. E., *Rubber Chem. Technol.*, 27, 4368, 1962

16. Schulz D. N., Turner S. R., Golub M. A., *Rubber Chem. Technol.*, 55, 809, 1981
17. Witt, D. R.; Hogan, J. P.; *J. Polymer Sci.: Part A-1*, 8, 2689, 1970
18. Gehlsen M. D., Bates F. S., *Macromolecules*, 26, 4122, 1993
19. Size Exclusion Chromatography, Polymer Science Learning Center. Consultado en <http://www.pslc.ws/mactest/level5.htm>
20. Infrared Spectroscopy, Polymer Science Learning Center. Consultado en <http://www.pslc.ws/mactest/level5.htm>
21. Differential Scanning Calorimetry, Polymer Science Learning Center. Consultado en <http://www.pslc.ws/mactest/level5.htm>
22. Polymer Crystallinity, Polymer Science Learning Center. Consultado en <http://www.pslc.ws/mactest/level5.htm>
23. Jones V. R., Moberly W. C., Reynolds W. B., *Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 5, 1117, 1953
24. Singha N. K., De P. P., Sivaram S.; *Journal of Applied Polimer Science*, Vol. 66, 1647-1652, 1997
25. Jones R. V., Moberly C. W.; United States Patent Office, 2 864 809, 1958
26. Elias H.-G., Etter O.; *J. Macromol. Sci. (Chem)*, A1, 943, 1967
27. Rachapudy H., Smith G., Raju V. R., Graessley W. W.; *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.*, 17, 1211, 1979
28. Fukawa I., Morita H., Oshima S.; Institut National de la Propriété Industrielle 2 468 618, 1981
29. Helbig M., Inoue H., Vogl O.; *J. Polymer Sci.: Polymer Symp.*, 63, 329, 1978
30. Shahab Y. A., Basheer R. A.; *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.*, 16, 2667, 1978
31. Yokota K., Hirabayashi T.; *Polymer J.*, 13, 813, 1981
32. Yokota K., Hirabayashi T.; *Macromolecules*, 14, 1613, 1981
33. Schulz G., Worsfold D. J.; *Polymer Commun.*, 25, 206, 1984
34. Parellada M. D., Barrio J. A., Delgado J. A.; *Revista Real Academia Ciencias Exatas*, 87, 127, 1993

35. Pittman C. U. Jr., Lewis E. H., Habid M.; *J. Macromol. Sci. Chem.*, A15, 897, 1981
36. Guo X., Rempel G. L.; *J. Mol. Catal.*, 63, 279, 1990
37. Gan S. N., Subramaniam N, Yahya R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 63, 1996
38. Schulz D., Hydrogenation en Kira-Othmer *Enciclopedia of Chemical Technology*, vol. 7, 807-17, 1975
39. Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 2a edición, Wiley-Interscience, N. Y., 1992