



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

HIDROGENACIÓN HOMOGÉNEA CON CATALIZADOR DE Ti/Li DE HOMOPOLÍMEROS  
DE BUTADIENO E ISOPRENO Y COPOLÍMEROS DE BUTADIENO Y ESTIRENO O  
ISOPRENO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
M.I. HUGO XICOHTENCATL SERRANO

TUTOR PRINCIPAL  
DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA, FACULTAD DE QUÍMICA  
COMITÉ TUTOR  
DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ, INSTITUTO DE QUÍMICA  
DR. VLADIMIR ALONSO ESCOBAR BARRIOS, IPICYT

MÉXICO, D. F. JUNIO 2013



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. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

Secretario: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

Vocal: DRA. LARISSA ALEXANDROVA

1<sup>er.</sup> Suplente: DR. JOSE MANUEL ROJAS GARCÍA

2<sup>do.</sup> 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, por acompañarme, salvarme y liberarme.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por su guía y apoyo a lo largo de mis estudios de Doctorado 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.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a la Facultad de Química por recibirme y permitirme cumplir un sueño.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar los estudios de Doctorado.

A la USAI, en especial a la Q. Marisela Patricia Gutiérrez Franco por su gran ayuda al realizar los análisis de infrarrojo, a la M.C. Rosa Isela del Villar Morales y a la M.C. Nuria Esturau Escofet por su ayuda al realizar los análisis de RMN.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 213 Eidi, Rodolfo, Graciela, Vladimir, Miguel, Yanet; gracias por el apoyo, el compañerismo y por hacer divertido cada día en el laboratorio.

A mis amigos Israel, Yesmin, Miguel Ángel, Lilia, Ángel, Isaac, Eidi, y Ale; los grandes momentos que vivimos juntos pesan más que la distancia.

A los amigos y hermanos que he encontrado al buscar mi camino, Enrique, Diego, Juan, Benito, Marcos, Alberto, Adán y Nacho; a mis hermanos prenovicios Aluico, Axel, Bob,

Cuanalo, David, Jorge, Paco y Sergio porque además de haber encontrado a excelentes amigos y compañeros, he encontrado a locos que sueñan con otro mundo.

A los miembros de la Comunidad de Nuestra Señora de Guadalupe, Reina de la Paz por recibirme y hacerme sentir parte de una familia.

A Jorge Atilano y Hernán Quezada por acompañar mi búsqueda, mi proceso de discernimiento y abrirme las puertas de la Compañía.

A la Compañía de Jesús y todos sus miembros, en especial a Toño Serrano, quien mediante su vida me ha mostrado un seguimiento a Jesús sencillo, humilde, radical y congruente. Un ejemplo de vida que me invita a la entrega total.

## **DEDICATORIA**

A mi papá

Inocencio

A mi mamá

María de la Cruz

A mis hermanas

Gisela

Cecilia

Carmina

Amanda

A mis sobrinos

Jair y Daniel

Y a los nuevos integrantes

Miguel y Daniel

Gracias a ustedes soy lo que soy, gracias a mi familia he logrado esto, su siempre inmenso apoyo y cariño han sido la base para lanzarme a luchar por mis sueños. Ustedes son el mejor regalo y el más apreciado tesoro que poseo, son una bendición y la prueba más importante de que Dios me ama, porque al regalarme esta familia, Él se lució.

Quizá podamos separarnos físicamente pero nuestros corazones siempre estarán juntos, vibrando con los recuerdos y alimentados con la esperanza que produce la certeza de nuestro amor.

Ante ustedes solo puedo estar agradecido y tener una vida plena, una vida que tenga sentido, que valga la pena, es mi respuesta a su amor.

¿Quién es él, que hace esas cosas  
y las hace de esa manera?

# ÍNDICE

<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2 OBJETIVOS</b>	4
<b>3 MARCO TEÓRICO</b>	5
3.1 Polimerización	5
3.1.1 Polimerización aniónica	5
3.1.2 Polimerización aniónica de butadieno	8
3.1.3 Polimerización aniónica de isopreno	10
3.1.4 Copolimerización	11
3.1.4.1 Copolímeros de butadieno-isopreno	11
3.1.4.2 Copolímeros de estireno-butadieno	12
3.2 Hidrogenación	13
3.2.1 Generalidades	13
3.2.2 Métodos de hidrogenación	14
3.2.2.1 Hidrogenación no catalítica	14
3.2.2.2 Hidrogenación catalítica	15
A) Heterogénea	15
B) Homogénea	16
Catalizadores de Wilkinson	17
Catalizadores tipo Ziegler-Natta	18
Catalizadores tipo Metallocenos	19
3.2.3 Hidrogenación de polibutadieno	20
3.2.4 Hidrogenación de poliisopreno	21
3.3 Estado amorfo y cristalino	22
3.3.1 Estado amorfo	23
3.3.2 Estado cristalino	24
3.3.2.1 Fusión	25



<b>4 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
4.1 Materiales	27
4.1.1 Polimerización	27
4.1.2 Hidrogenación	27
4.2 Equipo y condiciones de reacción	28
4.2.1 Polimerización	28
4.2.2 Hidrogenación	30
4.2.3 Preparación del catalizador	31
4.3 Caracterización	31
4.3.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	32
4.3.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	32
4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	33
4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( <sup>1</sup> H RMN)	33
4.3.4.1 Determinación de la microestructura del polibutadieno por <sup>1</sup> H RMN	34
4.3.4.2 Determinación de la microestructura de los copolímeros estireno-butadieno por <sup>1</sup> H RMN	35
4.3.4.3 Determinación de la microestructura del poliisopreno por <sup>1</sup> H RMN	37
4.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)	39
4.3.6 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	39
<b>5 HIDROGENACIÓN PARCIAL DE COPOLÍMEROS COMERCIALES DE ESTIRENO-BUTADIENO</b>	<b>40</b>
5.1 Cálculo del grado de saturación	40
5.1.1 Derivación de la ecuación propuesta en este trabajo	41
5.2 Copolímeros comerciales	45
5.3 Hidrogenación del polímero S-416	46
5.3.1 Efecto de la relación titanoceno/polímero	46
5.3.2 Efecto de la relación nBuLi/titanoceno	47
5.3.3 Efecto de la hidrogenación sobre el peso molecular	49

5.3.4	Análisis de las muestras por FTIR	53
5.3.5	Análisis de las muestras por DSC	56
5.3.6	Análisis Termogravimétrico (TGA)	59
5.3.7	Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	61
5.4	Hidrogenación del polímero S-1205	64
5.4.1	Análisis de las muestras por $^1\text{H}$ RMN	64
5.4.2	Análisis de las muestras por FTIR	67
5.4.3	Análisis de las muestras por DSC	69
<b>6</b>	<b>SÍNTESIS DE POLÍMEROS PARCIALMENTE HIDROGENADOS</b>	
	<b>PRODUCIDOS <i>in-situ</i></b>	73
6.1	Introducción	73
6.2	Síntesis de polibutadieno	74
6.3	Hidrogenación <i>in-situ</i> de polibutadieno	75
6.3.1	Cálculo del grado de saturación	75
6.3.2	Hidrogenación <i>in-situ</i> de polibutadieno con bajo contenido de unidades 1,2-vinilo	77
6.3.2.1	Efecto de la relación Li/Ti y Ti/polímero	77
6.3.2.2	Efecto de la hidrogenación sobre el peso molecular	79
6.3.2.3	Análisis de las muestras por FTIR	80
6.3.2.4	Análisis de las muestras por $^1\text{H}$ RMN	81
6.3.2.5	Análisis de las muestras por DSC	83
6.3.3	Hidrogenación <i>in-situ</i> de polibutadieno con alto contenido de unidades 1,2-vinilo	86
6.4	Síntesis de poliisopreno	90
6.5	Hidrogenación <i>in-situ</i> de poliisopreno	92
6.5.1	Cálculo del grado de saturación	92
6.5.2	Hidrogenación <i>in-situ</i> de poliisopreno con bajo contenido de unidades 3,4	92
6.5.3	Hidrogenación <i>in-situ</i> de poliisopreno con alto contenido de unidades 3,4	95

6.6 Síntesis de copolímeros de butadieno-isopreno	99
6.7 Hidrogenación in-situ de copolímeros de butadieno-isopreno	101
6.7.1 Cálculo del grado de saturación	101
6.7.2 Hidrogenación <i>in-situ</i> de poli(butadieno-isopreno)	101
<b>7 CONCLUSIONES</b>	110
<b>8 REFERENCIAS</b>	113
<b>APÉNDICES</b>	118

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Hidrogenación de los distintos isómeros de poliisopreno.	22
Figura 4.1 Reactor de polimerización aniónica e hidrogenación homogénea.	29
Figura 4.2 Tablero de distribución.	30
Figura 4.3 División del espectro de $^1\text{H}$ RMN de un polibutadieno.	34
Figura 4.4 División del espectro de $^1\text{H}$ RMN de un copolímero estireno-butadieno.	36
Figura 4.5 División del espectro de $^1\text{H}$ RMN de un poliisopreno.	38
Figura 5.1 Espectro de $^1\text{H}$ RMN de SBS y SBEBS.	42
Figura 5.2 Progreso de la hidrogenación calculado mediante las 4 ecuaciones estudiadas.	44
Figura 5.3 Efecto de la cantidad de catalizador sobre el porcentaje de saturación global del polímero S-416.	47
Figura 5.4 Influencia de la relación molar cocatalizador/catalizador en el porcentaje de saturación global del polímero S-416.	48
Figura 5.5 Gráfica del tiempo de elusión del polímero 416 y dos polímeros hidrogenados producidos de 416 pero usando diferentes condiciones 06416HTi (6 Ti/Li, 0.5 Ti/pol, $S_G = 68\%$ ) y 12416HTi (7.3 Ti/Li, 1.5 Ti/pol, $S_G = 25\%$ )	51
Figura 5.6 Evolución del Mn durante la hidrogenación con un exceso de titanoceno.	52
Figura 5.7 Espectro de infrarrojo del polímero 416 y 13416HTi mostrando las señales características del poliestireno- <i>b</i> ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), y de los isómeros del polibutadieno- <i>b</i> : 1,2-vinilo ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) y 1,4- <i>trans</i> ( $965\text{ cm}^{-1}$ )	54
Figura 5.8 Espectro de infrarrojo del polímero 12416H01 y 12416H06 mostrando las señales características del poliestireno- <i>b</i> ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), y de los isómeros del polibutadieno- <i>b</i> : 1,2-vinilo ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) y 1,4- <i>trans</i> ( $965\text{ cm}^{-1}$ ).	55
Figura 5.9. Progreso de la hidrogenación de 416 en términos del porcentaje de saturación de los isómeros 1,2-vinilo y 1,4- <i>trans</i> del bloque de polibutadieno como una función del tiempo de hidrogenación.	56
Figura 5.10 Termogramas del polímero 416 con diferentes grados de hidrogenación.	57
Figura 5.11 Efecto del grado de saturación global sobre la $T_g$ .	58
Figura 5.12 Efecto del grado de saturación global sobre la cristalinidad	59

Figura 5.13. TGA en nitrógeno del S-416 con diferentes grados de saturación.	60
Figura 5.14. Efecto del grado de saturación sobre el módulo de almacenamiento, $G'$ , del copolímero S-416.	61
Figura 5.15. Efecto del grado de saturación sobre el módulo de pérdida, $G''$ , del S-416	62
Figura 5.16. Efecto del grado de saturación sobre $\tan \delta$ del copolímero S-416.	62
Figura 5.17 $^1\text{H}$ NMR espectro de SB y SBEB.	64
Figura 5.18 Progreso de la hidrogenación global de los copolímeros S-416 (Li/Ti=7.3, Ti/pol=0.5) y S-1205 (Li/Ti=6, Ti/pol=0.5)	66
Figura 5.19 Espectro de infrarrojo del polímero 1205 y 1205H mostrando las señales características del poliestireno- <i>b</i> ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), y de los isómeros del polibutadieno- <i>b</i> : 1,2-vinilo ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) y 1,4- <i>trans</i> ( $965\text{ cm}^{-1}$ ).	68
Figura 5.20. Progreso de la hidrogenación de 1205 en términos del porcentaje de saturación de los isómeros 1,2-vinilo y 1,4- <i>trans</i> del bloque de polibutadieno como una función del tiempo de hidrogenación $t$ .	69
Figura 5.21 Termogramas del polímero S-1205 con diferentes grados de hidrogenación.	69
Figura 5.22 Efecto del grado de saturación global sobre la $T_g$ .	71
Figura 5.23 Efecto del grado de saturación global sobre la cristalinidad.	72
Figura 6.1. Espectros de IR del polibutadieno con alto y bajo contenido de unidades 1,2-vinilo, 01PBva y 05PBvb respectivamente.	74
Figura 6.2. $^1\text{H}$ NMR espectro de PB y PBEB.	76
Figura 6.3. Influencia de la relación molar Li/Ti en el porcentaje de saturación global del polibutadieno. (Ti/pol = 0.5 para los puntos sólidos y 0.25 para los puntos huecos)	78
Figura 6.4 Espectro de infrarrojo del polímero 05PBvbH01 y 05PBvbH06 mostrando las señales características de los isómeros del polibutadieno- <i>b</i> : 1,2-vinilo ( $910\text{ cm}^{-1}$ ), 1,4- <i>trans</i> ( $965\text{ cm}^{-1}$ ) y 1,4- <i>cis</i> ( $728\text{ cm}^{-1}$ )	80
Figura 6.5. Espectro de $^1\text{H}$ NMR del polímero 05PBvbH01 y 05PBvbH06 mostrando las señales características de los isómeros del polibutadieno- <i>b</i> : 1,2-vinilo y 1,4- <i>cis</i> y <i>trans</i> .	81
Figura 6.6. Progreso de la hidrogenación global de 05PBvb.	82
Figura 6.7 Termogramas del polímero 05PBvb con diferentes grados de hidrogenación.	84

Figura 6.8 Efecto del grado de saturación global sobre la $T_g$ .	85
Figura 6.9 Efecto del grado de saturación global sobre la cristalinidad.	85
Figura 6.10. Espectro de $^1\text{H}$ NMR del polímero 05PBvaH01 y 05PBvaH06 mostrando las señales características de los isómeros del polibutadieno- <i>b</i> : 1,2-vinilo y 1,4- <i>cis</i> y <i>trans</i> .	87
Figura 6.11. Progreso de la hidrogenación global de 05PBva.	88
Figura 6.12 Termogramas del polímero 05PBva con diferentes grados de hidrogenación.	89
Figura 6.13 Efecto del grado de saturación global sobre la $T_g$ .	90
Figura 6.14. Espectros de IR del poliisopreno con alto y bajo contenido de unidades 1,2-vinilo, 01PIva y 13PIvb respectivamente.	91
Figura 6.15. Espectros de IR del poliisopreno 13PIvb y su hidrogenado.	93
Figura 6.16. Espectros de $^1\text{H}$ RMN del poliisopreno 13PIvb y su hidrogenado.	94
Figura 6.17 Termogramas del polímero 13PIvb y su respectivo hidrogenado.	95
Figura 6.18. Espectros de IR del poliisopreno 01PIva y su hidrogenado.	96
Figura 6.19. Espectros de $^1\text{H}$ RMN del poliisopreno 01PIva y su hidrogenado.	97
Figura 6.20. Progreso de la hidrogenación global de 01PIva.	98
Figura 6.21 Termogramas del polímero 01PIva con diferentes grados de hidrogenación.	99
Figura 6.22. Espectros de IR del copolímero butadieno-isopreno con y sin modificador de microestructura.	100
Figura 6.23. Espectros de FTIR de los copolímeros butadieno-isopreno y sus respectivos polímeros hidrogenados.	102
Figura 6.24. Espectros de $^1\text{H}$ RMN de los copolímeros butadieno-isopreno y sus respectivos polímeros hidrogenados.	104
Figura 6.25. Progreso de la saturación global de 01PBIVa.	105
Figura 6.26. Progreso de la saturación global de 03PBIVb.	106
Figura 6.27 Termogramas del polímero 01PBIVa con diferentes grados de hidrogenación.	107
Figura 6.28 Termogramas del polímero 03PBIVb con diferentes grados de hidrogenación.	108

## LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Comparación entre polibutadieno hidrogenado y polietileno de baja densidad.	21
Tabla 3.2 Comparación entre hule natural, su 100% hidrogenado y EPDM.	22
Tabla 4.1 Condiciones generales de polimerización de butadieno e isopreno.	29
Tabla 4.2 Condiciones generales de hidrogenación de polibutadieno y poliisopreno.	31
Tabla 4.3 Frecuencias en las que se presentan las señales de los isómeros de polimerización de los monómeros diénicos.	33
Tabla 5.1 Señales de los protones presentes en el espectro de $^1\text{H}$ RMN de un SBS hidrogenado.	41
Tabla 5.2 Propiedades de los polímeros S-416 y S-1205.	45
Tabla 5.3 Condiciones experimentales para la hidrogenación del polímero S-416 usando el sistema catalítico Ti/Li, con las características moleculares del polímero hidrogenado: porcentaje de saturación de los isómeros del bloque de polibutadieno determinados por $^1\text{H}$ RMN y FTIR; peso molecular promedio en número e índice de polidispersidad determinados por GPC.	49
Tabla 5.4 Efecto de las condiciones de reacción sobre el Mn y PD.	50
Tabla 5.5 Efecto del grado de saturación sobre la temperatura de degradación de S-416.	61
Tabla 5.6. Transiciones presentadas por el S-416 y sus parcialmente hidrogenados.	63
Tabla 6.1. Microestructura del polibutadieno sintetizado.	75
Tabla 6.2 Señales de los protones presentes en el espectro de $^1\text{H}$ RMN de un PB hidrogenado.	75
Tabla 6.3. Efecto de las condiciones de hidrogenación sobre el polibutadieno de bajos vinilos.	79
Tabla 6.4. Efecto de las condiciones de hidrogenación sobre el polibutadieno de altos vinilos.	86
Tabla 6.5. Microestructura del poliisopreno sintetizado.	91
Tabla 6.6. Hidrogenación de poliisopreno con bajo 3,4.	92
Tabla 6.7. Hidrogenación de poliisopreno con alto 3,4	95
Tabla 6.8. Microestructura de los copolímeros butadieno-isopreno sintetizados	100
Tabla 6.9. Hidrogenación de poli(butadieno-isopreno)	101





## RESUMEN

En este documento se reporta el estudio de la hidrogenación catalítica homogénea de copolímeros comerciales de estireno-butadieno utilizando catalizadores constituidos por dicloruro de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil) titanio (IV) y *n*-butillitio (catalizador y co-catalizador, respectivamente); y la síntesis de polímeros a base de butadieno y/o isopreno con microestructura controlada, producidos mediante un proceso secuencial *in-situ* que consiste en la polimerización aniónica en solución con *n*-butillitio/ciclohexano de dichos monómeros, seguida de la hidrogenación parcial del polímero previamente producido utilizando los catalizadores de titanoceno/*n*-butillitio, Ti/Li.

La caracterización de los polímeros precursores y de los polímeros hidrogenados se llevó a cabo mediante cromatografía por permeación en gel (GPC), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y algunas muestras por medio de análisis dinámico mecánico (DMA) y análisis termogravimétrico (TGA).

En el estudio de la hidrogenación de los polímeros comerciales Solprene 416, copolímero en bloque tipo SBS con arquitectura molecular en forma de estrella de cuatro ramas, y Solprene 1205, copolímero en bloque tipo SB con arquitectura molecular lineal, se observó que el catalizador Ti/Li es selectivo en cuanto a que solamente satura los dobles enlaces del poli(butadieno), dejando intactos a los del anillo aromático del poli(estireno). También se observó que el grado de hidrogenación está determinado por las relaciones Li/Ti y Ti/polímero; ya que al utilizar relaciones altas,  $\text{Li/Ti} > 9$  y  $\text{Ti/Pol} > 1$ , las cadenas de polímero se rompen; mientras que si se utilizan relaciones bajas,  $\text{Li/Ti} < 5$ , la hidrogenación no ocurre, encontrándose las mejores condiciones en  $6 < \text{Li/Ti} < 9$  y  $\text{Ti/Pol} = 0.5$ . Se comprobó que la hidrogenación de los isómeros 1,2-vinilos es más rápida que la de los 1,4-*trans* o 1,4-*cis*. Los resultados de DSC muestran que la  $T_g$  del polímero aumenta conforme aumenta el grado de hidrogenación; y que cuando el grado de hidrogenación es mayor que el 33% para el S-416 y 55% para S-1205, el polímero exhibe cristalinidad. Los resultados de TGA muestran que es necesario saturar más del 49% de los dobles enlaces para mejorar la resistencia térmica del copolímero S-416 y los resultados de DMA muestran un aumento en la rigidez del polímero después de la hidrogenación.

En la síntesis e hidrogenación *in-situ* de polibutadieno, poliisopreno y poli(butadieno-isopreno) la relación Li/Ti necesaria para formar la especie activa en el catalizador de titanoceno es menor que la requerida para los copolímeros comerciales,  $Li/Ti=3$ . Como en el caso de los copolímeros comerciales, el exceso de catalizador provoca la degradación del polímero. La saturación, de las unidades 1,2-vinilo y 3,4 es mayor que la de las unidades 1,4. Los resultados de DSC muestran que el valor de la  $T_g$  depende de la microestructura del polímero, aumenta con la reducción en el contenido de unidades 1,4 y el incremento en el de las unidades 1,2 y 3,4. En la hidrogenación de polímeros con bajo contenido de unidades vinílicas, la  $T_g$  aumenta con el grado de saturación, con excepción de los homopolímeros de poliisopreno, en cuyo caso la  $T_g$  no es afectada por la saturación. En la hidrogenación de polímeros con contenido medio de unidades 1,2 y 3,4, la  $T_g$  disminuye con el grado de saturación. Solo se obtienen polímeros cristalinos en la hidrogenación de polibutadieno con una baja cantidad de unidades 1,2.

## ABSTRACT

This report deals with the study of the homogeneous catalytic hydrogenation of commercial copolymers of styrene-butadiene using catalysts consisting of bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) titanium (IV) and *n*-butyllithium (catalyst and co-catalyst, respectively), and the synthesis of polymers based on butadiene and/or isoprene with controlled microstructure, produced by an *in-situ* sequential process consisting of anionic polymerization in solution with *n*-butyllithium/cyclohexane of said monomers, followed by partial hydrogenation of the polymer previously produced using titanocene/*n*-butyllithium, Ti/Li, catalysts

The characterization of the precursor polymers and hydrogenated polymers is carried out by gel permeation chromatography (GPC), infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR), differential scanning calorimetry (DSC) and some samples by dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetry analysis (TGA).

In the study of hydrogenation of commercial polymers Solprene 416 SBS block copolymer with molecular architecture such as four-branch star, and Solprene 1205, SB type block copolymer with linear molecular architecture was observed that the catalyst Ti/Li is selective in that only saturates the double bonds of the poly(butadiene), leaving intact the aromatic ring of the poly(styrene). Also found that the degree of hydrogenation is determined by the relationship Li/Ti and Ti/polymer, as using high ratios,  $\text{Li/Ti} > 9$  and  $\text{Ti/Pol} > 1$ , the polymer chains are broken, while if low ratios are used,  $\text{Li/Ti} < 5$ , the hydrogenation does not occur, finding the best conditions in  $6 < \text{Li/Ti} < 9$  and  $\text{Ti/Pol} = 0.5$ . Found that the hydrogenation of 1,2-vinyl isomers is faster than that of 1,4-*cis* or 1,4-*trans*. DSC results showed that the  $T_g$  of the polymer increases with the degree of hydrogenation, and that when the degree of hydrogenation is higher than 33% for the S-416 and 55% to S-1205, the polymer exhibits crystallinity. TGA results show that it is necessary to saturate more than 49% of the double bonds to improve the heat resistance of copolymer S-416 and DMA results show an increase in the stiffness of the polymer after hydrogenation.

In the synthesis and *in-situ* hydrogenation of polybutadiene, polyisoprene and poly (butadiene-isoprene) ratio Li/Ti necessary to form the active species in the titanocene catalyst is less than that required for commercial copolymers,  $\text{Li/Ti} = 3$ . As in the case of the commercial copolymers, excess of the catalyst causes polymer degradation. Saturation of

1,2-vinyl units and 3,4 is greater than 1,4 units. DSC results showed that the value of the  $T_g$  depends on the microstructure of the polymer and increases with the reduction in the content of 1,4 units and increased from 1,2 and 3,4 units. In the hydrogenation of polymers with low content of vinyl units, the  $T_g$  increases with the degree of saturation, except for homopolymers of polyisoprene, in which case the  $T_g$  is not affected by saturation. In the hydrogenation of polymers with low content of units 1,2 and 3,4, the  $T_g$  decreases with the degree of saturation. Crystalline polymers are obtained in the hydrogenation of polybutadiene with a low amount of 1,2 units.

## 1 INTRODUCCIÓN

La utilidad práctica de los polímeros depende en gran medida de sus características estructurales y de composición, tales como, peso molecular, distribución de pesos moleculares, microestructura, arquitectura, ramificaciones y funcionalizaciones; las cuales se conjugan para conferirles sus propiedades finales.

Mediante polimerización aniónica es posible diseñar polímeros al controlar el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, microestructura, arquitectura, ramificaciones y funcionalización terminal de la cadena.

Los polímeros diénicos son aquellos polímeros sintetizados a partir de monómeros que contienen dos dobles enlaces carbono-carbono, el butadieno e isopreno son los monómeros diénicos típicos. El butadieno produce tres isómeros al polimerizar, 1,2-vinilo, 1,4-*cis* y 1,4-*trans*; mientras que el isopreno produce cuatro. Estos dienos son los monómeros fundamentales para sintetizar la mayoría de los hules sintéticos. Polímeros basados en dienos no solo se refiere a homopolímeros diénicos, también a copolímeros en los cuales al menos un monómero es un dieno. Ellos incluyen varios copolímeros de monómeros diénicos con otros monómeros, tales como el poli(butadieno-estireno). Las propiedades de estos polímeros son, en gran medida, resultado de su microestructura.

Los polímeros obtenidos por polimerización o copolimerización de dienos conjugados son ampliamente utilizados para propósitos comerciales. Estos polímeros contienen dobles enlaces en sus cadenas. Una cantidad limitada de esos dobles enlaces es aprovechada para vulcanización pero los dobles enlaces residuales tienen la desventaja de carecer de estabilidad hacia las condiciones del clima, oxidación y ozono. Tales desventajas son más severas para copolímeros en bloque de dienos conjugados e hidrocarburos vinil aromáticos cuando son usados como elastómeros termoplásticos. Además, esta desventaja es aún más severa cuando los polímeros son utilizados como modificadores de impacto de resinas estirénicas y olefínicas, o cuando son usados para elaborar partes de equipos utilizados en ambientes con disolventes, aceites o alta temperatura. Esta deficiencia en resistencia puede ser mejorada notablemente mediante la hidrogenación total o parcial de los dobles enlaces presentes en estos polímeros.

Con la disponibilidad de un gran número de polímeros insaturados de diferentes microestructuras, la reducción selectiva de los dobles enlaces carbono-carbono ofrece un medio para producir una amplia variedad de polímeros de especialidad. Mediante la reducción del nivel de insaturación de los polímeros es posible optimizar sus propiedades físicas.

Se han propuesto numerosos métodos para lograrlo, tanto catalíticos como no catalíticos. La hidrogenación catalítica involucra procesos que utilizan catalizadores heterogéneos u homogéneos.

Los sistemas catalíticos homogéneos generalmente presentan una actividad más alta que los heterogéneos a temperaturas y presiones moderadas, son selectivos hacia los dobles enlaces de la parte butadiénica en copolímeros con vinilaromáticos y la cantidad de catalizador necesaria para lograr una hidrogenación efectiva es menor. Sin embargo, la eliminación de los restos catalíticos de los productos de reacción, que es necesaria porque estos restos afectan desfavorablemente a la estabilidad de los polímeros hidrogenados, es una etapa complicada y costosa. También algunos procesos involucran compuestos de metales de elevado costo.

Kishimoto y Morita reportaron que los compuestos de dicloruro bis-( $\eta^5$ -ciclopentadienil) titanio (IV), en la presencia de un compuesto de alquilaluminio, eran unos catalizadores efectivos para la hidrogenación de polímeros de dienos conjugados.<sup>1</sup> Encontraron que el catalizador presenta una gran actividad y selectividad hacia los dobles enlaces de la parte olefínica además de que se requiere en una cantidad muy baja, lo cual hace prescindible el paso de separación del catalizador del polímero hidrogenado. También afirmaron que con este catalizador es posible hidrogenar polímeros vivos, lo que propicia un proceso eficiente y económico.

La polimerización viviente y su subsecuente hidrogenación es un procedimiento que puede realizarse *in-situ*, para lo cual es necesario que la mayor parte de las especies sean comunes a ambos procesos. Cuando esto ocurre, se obtienen ventajas tales como: el control de los parámetros estructurales y de composición del polímero, así como el abatimiento de costos al requerirse menor cantidad de equipo e instrumentación.

Otro aspecto importante del proceso de hidrogenación de polímero es la interacción entre el compuesto organometálico y el hidrógeno; estudios sobre los procesos catalíticos heterogéneos y homogéneos han sugerido que el compuesto organometálico debe interactuar con las moléculas de hidrógeno, produciendo de este modo la verdadera especie catalítica para la hidrogenación del polímero. Sin embargo, el sitio activo real para la hidrogenación de polímeros con el sistema catalítico homogéneo empleado en el presente trabajo no se ha identificado con precisión.

Para los sistemas catalíticos homogéneos se ha demostrado que la hidrogenación depende de las relaciones catalizador/cocatalizador y catalizador/polímero, como es el caso de los catalizadores tipo Ziegler de níquel, con el cual es posible hidrogenar a condiciones suaves, como han demostrado las investigaciones de otros integrantes del grupo de trabajo,<sup>23,67,69</sup> pero presenta una menor actividad catalítica que los titanocenos.

## 2 OBJETIVOS

La finalidad de este proyecto fue realizar un estudio de la hidrogenación homogénea de polímeros diénicos mediante el uso de dicloruro de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)Titanio (IV) y *n*-butillitio.

Específicamente la hidrogenación de copolímeros comerciales a base de estireno-butadieno (SBS y SBR) y la síntesis e hidrogenación *in-situ* de polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de butadieno-isopreno con microestructura controlada.

Esto implica la adquisición de conocimiento fundamental, experiencia y habilidades necesarios para efectuar la síntesis de los polímeros precursores, la hidrogenación de ellos y su caracterización mediante DSC, GPC,  $^1\text{H}$  RMN, FTIR, DMA y TGA, a fin de investigar el efecto del catalizador sobre el grado de hidrogenación y de éste último sobre las propiedades de los polímeros.



### 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.

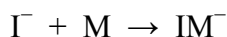
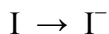
En la polimerización en solución, el monómero se disuelve y posteriormente se polimeriza. Un buen disolvente debe ser de fácil separación del polímero, de bajo punto de ebullición y suficientemente inerte para no producir reacciones de transferencia de cadena con el monómero. Esta técnica de polimerización 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 vinilcetonas.<sup>2</sup> 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 litio debido a su estabilidad, disponibilidad comercial y porque son solubles en disolventes hidrocarbonados, lo que permite llevar a cabo la polimerización de manera homogénea.<sup>3</sup>

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 evitado.<sup>2</sup>

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 iniciador,<sup>2</sup> 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.

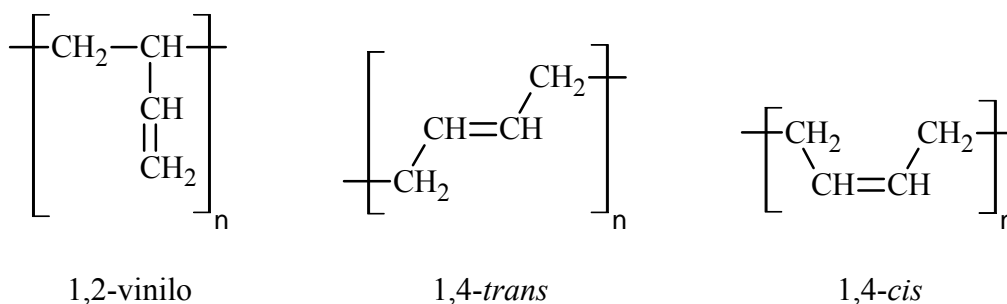
Para poder llevar a cabo una polimerización aniónica es necesaria la utilización de procedimientos experimentales específicos. Atmósferas inertes y técnicas al alto vacío son requeridas para contrarrestar la reactividad de los carbaniones formados con algunas sustancias que actúan como venenos, como 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 Diglima.<sup>4</sup>

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:



La estructura 1,2-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.

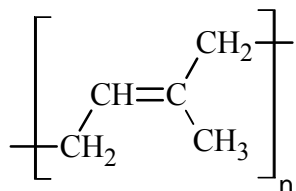
La macroestructura se refiere a las características de las cadenas como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el grado de ramificaciones.

El hule butadieno (BR) tiene dos mercados principales: la industria de productos de hule y los productores de plásticos. La primera lo mezcla con otros tipos de hule, cargas reforzantes y aceites para producir compuestos de hule, los cuales son moldeados y vulcanizados bajo calor y presión para producir al artículo de hule final. Los segundos incorporan una pequeña cantidad (5 a 8%) durante sus procesos de polimerización como modificador de impacto de plásticos. El material más ampliamente producido es el poliestireno de alto impacto, HIPS.

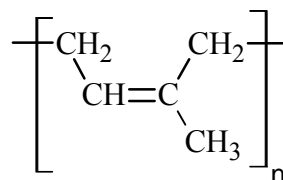
Alrededor del 70% del BR es usado en la manufactura de llantas para autos, 10% para productos de la industria manufacturera como cintas transportadoras, pisos, mangueras, láminas, calzado, pelotas de golf y un gran número de otros artículos de hule; y 20% es usado por la industria del plástico.<sup>5</sup>

### 3.1.3 Polimerización aniónica de isopreno

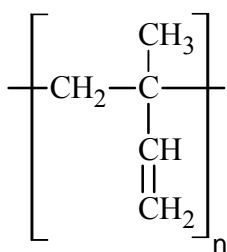
El isopreno o 2-metil-1,3-butadieno es un dieno conjugado que, debido a que los sustituyentes de sus dos dobles enlaces no son idénticos, produce varias estructuras isoméricas al polimerizar. Sin considerar los isómeros producidos debido a la formación de centros asimétricos, es posible obtener cuatro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



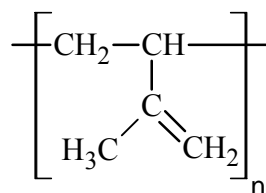
1,4-*trans*



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.

Actualmente el poliisopreno sintético se utiliza en una amplia variedad de industrias, en aplicaciones que requieren bajo nivel de hinchamiento en agua, hules de alta resistencia a la tensión, buena resiliencia, resistencia a la tracción en caliente y buena adhesión. Compuestos de hule basados en poliisopreno se utilizan en bandas de goma, hilo de corte, chupones de biberones, y en manguera extrudida. Compuestos cargados con negro de humo se aplican en neumáticos, soportes de motor, juntas de tubos, bujes de los amortiguadores y muchos otros productos. Poliisopreno con carga mineral se aplica en calzado, esponjas y artículos deportivos.

#### 3.1.4 Copolimerización

La factibilidad de copolimerizar monómeros mediante reacciones de polimerización en cadena es un poderoso método para la variación y control de las propiedades de un polímero. Mediante polimerización aniónica es posible producir una amplia gama de copolímeros en bloque, graduales o aleatorios, lineales o en estrella y poseer cierto control sobre la microestructura.

##### 3.1.4.1 Copolímeros de butadieno-isopreno

El butadieno e isopreno son los monómeros diénicos más comunes, su homopolimerización se lleva a cabo industrialmente para una gran diversidad de aplicaciones, pero el copolímero resultante entre ellos se utiliza en menor cantidad.

En la homopolimerización iniciada con *sec*-butillitio en hexano, el isopreno es un monómero más activo que el butadieno, pero en la copolimerización el butadieno reacciona preferentemente pero no exclusivamente; sin embargo, durante las etapas iniciales de reacción una concentración significativa de unidades de isopreno se incorporan de manera

aleatoria a las cadenas de polímero en crecimiento. El butadieno tiene una relación más alta de reactividad que el isopreno,  $r_B = 2.64$  y  $r_I = 0.404$  a  $20^\circ\text{C}$ .

En la polimerización aniónica de poli(butadieno-isopreno) la microestructura de las unidades repetitivas en el copolímero es la misma que la obtenida en la síntesis de los homopolímeros cuando es realizada bajo las mismas condiciones. La temperatura de transición vítrea varía linealmente con la composición monomérica en polímeros con microestructura semejante, así cambia de  $-72^\circ\text{C}$  a  $-110^\circ\text{C}$  para copolímeros que contienen 0 y 100% de butadieno 1,4, respectivamente.

Los copolímeros de butadieno-isopreno con una estructura 1,4-*trans* se utilizan como componentes elastoméricos mezclados con otros elastómeros para la preparación de neumáticos. Es posible obtener copolímeros con características cristalinas o amorfas en relación con el contenido de isopreno en el copolímero. Los productos cristalinos se utilizan en la modificación de materiales plásticos; los productos amorfos se utilizan en el sector de compuestos para neumáticos y en general en el campo de compuestos de caucho.

#### 3.1.4.2 Copolímeros de estireno-butadieno

Los SB son los elastómeros termoplásticos de mayor producción, son polímeros con propiedades parecidas a las del hule pero capaces de ser procesados como termoplásticos. Como resultado de estas propiedades, ellos presentan dos ventajas sobre los tipos convencionales: la vulcanización es innecesaria y las sobras pueden ser reprocesadas. SB representan alrededor del 5% de la producción de caucho sintético total.

Se componen de bloques bien definidos de poliestireno y poli-diolefina. Se producen en dos tipos básicos de configuración, lineal y ramificada (o estrella). Los bloques de poliestireno y de polidieno son químicamente incompatibles, por lo que se forma un sistema de dos fases. Los dominios de poliestireno son duros y están ligados a la fase de polidieno la cual es elástica que actúa como entrecruzamiento multifuncionales. Por debajo de la temperatura de transición vítrea del poliestireno, SB actúa como caucho vulcanizado mientras que por encima de ella, actúa como termoplástico.



Hay tres tipos principales de SB:

- estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros en bloque (80%)
- estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros en bloque (11%)
- versiones hidrogenadas de SBS y SIS (9%), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) o estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS).

Los SB son mezclados con materiales termoplásticos tales como el poliestireno y cargas inorgánicas tales como arcillas. Si es necesario, los compuestos pueden ser plastificados con aceites parafínicos o nafténicos. Los tipos hidrogenados son resistentes al ozono y más resistentes al medio ambiente en general.

Los SB son utilizados para producir asfalto modificado para techos y caminos (43%), calzado (43%), adhesivos (11%) y una gran variedad de productos técnicos (3%).

Los elastómeros termoplásticos, en general, no pueden competir con los compuestos de caucho vulcanizado en aplicaciones en las cuales sea necesario el más alto nivel de propiedades físicas. SB también adolece de tener una relativamente mínima temperatura de operación de aproximadamente 70 ° C. A pesar de esto, se ha conseguido considerable penetración en el mercado.

## 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, 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 polímero.<sup>6</sup>

### 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 categorías:<sup>7</sup>

- a) Migración de hidrógeno: cuando una transferencia ocurre dentro de una misma molécula.
- b) Desproporción 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.

La hidrogenación no catalítica generalmente se lleva a cabo mediante el uso de diimida generada “in situ” por calentamiento de *p*-toluen-sulfonil-hidrazina (p-TSH)<sup>8</sup> o por el uso de boranos generados a partir de trialkil boro.<sup>9,10</sup> Estos sistemas tienen el inconveniente de producir escisiones en la cadena polimérica e isomerización.

### 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<sub>3</sub>.<sup>11,12,13</sup> Más recientemente han sido utilizados Ru, Rh, Pt, y Pd, sobre diferentes soportes como: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub> y carbón.<sup>13,14,15,16</sup> El Pt también ha sido utilizado en forma de polvo fino.<sup>17,18</sup>

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 utilizadas.<sup>11</sup>

En diversos estudios se ha observado que conforme avanza la hidrogenación catalítica heterogénea ocurre una disminución de la velocidad de reacción,<sup>11,12,19</sup> 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:

- Catalizadores del tipo Ziegler obtenidos de una sal ácida orgánica o sal de acetilacetato de Co, Ni, Cr o Fe activados por un agente reductor como los compuestos organometálicos de los grupos I, II o IIIA.<sup>20</sup>
- Complejos organometálicos de Ru, Ir, Rh, Pd y Os.
- Complejos metalocénicos.<sup>1</sup>

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

La operación de la reacción usando un catalizador homogéneo es similar al uso de catalizadores heterogéneos, excepto por la naturaleza del contacto entre el catalizador y el polímero. En primer lugar, el polímero a hidrogenar se disuelve en un disolvente adecuado. El catalizador puede prepararse en una solución o en forma sólida. Después, el catalizador se mezcla con la solución de polímero en presencia de hidrógeno. Durante la hidrogenación del polímero, el contacto entre el polímero y el catalizador es mucho más eficaz en comparación con un sistema con catalizador heterogéneo. Por lo tanto, en comparación con el catalizador heterogéneo, el catalizador homogéneo generalmente muestra una mayor actividad, y sólo una pequeña cantidad de catalizador permite que la hidrogenación se efectúe a temperatura suave y presión baja. Además, los catalizadores homogéneos, por lo general, tienen una alta selectividad. Cuando son seleccionadas las condiciones apropiadas de hidrogenación, es posible hidrogenar preferentemente la porción del dieno conjugado de un copolímero de un dieno conjugado con un hidrocarburo vinil aromático, mientras que la parte del anillo aromático no se hidrogena. La principal desventaja de la catálisis homogénea es que la recuperación del catalizador es a menudo mucho más difícil que en un sistema heterogéneo.

#### 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 *trans*.<sup>21</sup> 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 substratos 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 ftalato, 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 octanoato.<sup>20</sup>

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 reacción.<sup>22</sup> 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 observado 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.<sup>23</sup> 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.

## Catalizadores tipo Metallocenos

Kishimoto y Morita encontraron que los compuestos de dicloro bis-( $\eta^5$ -ciclopentadienil)titanio (IV), en la presencia de un compuesto de alquilaluminio, eran unos catalizadores efectivos para la hidrogenación de polímeros de dienos conjugados.<sup>1</sup> En su patente, reportan que es posible hidrogenar polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de estos con estireno y que el catalizador presenta una gran actividad y selectividad hacia los dobles enlaces de la parte olefínica además de que se utiliza en pequeñas cantidades lo que hace prescindible el paso de separación del catalizador del polímero hidrogenado. También mencionan que es posible hidrogenar polímeros vivos, lo que hace que el uso de este tipo de catalizador sea un proceso eficiente y económico.

Después del trabajo de Kishimoto se han propuesto diferentes metallocenos así como titanocenos sustituidos con diferentes ligantes. Chamberlain et al. propusieron un compuesto de bis-(ciclopentadienil)titanio (III).<sup>24</sup> Kishimoto and Masubuchi, posteriormente descubrieron un compuesto de titanio (IV) específico,  $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{R}_2$ , donde R es algún grupo fenil trisustituido que no requiere la presencia de un alquilaluminio, es estable, tiene una excelente solubilidad y posee una alta actividad y selectividad.<sup>25</sup> Aunque con este titanoceno no es necesaria la adición de un alquilaluminio como cocatalizador, se pueden hidrogenar polímeros vivos.

Parella et al. probaron un proceso de hidrogenación usando  $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PhOR}')_2$ , donde R' es un grupo alquilo, este titanoceno es muy soluble y posee una elevada actividad incluso en ausencia de agentes reductores.<sup>26</sup>

Hahn and Wilson hidrogenaron insaturaciones etilénicas usando monociclopentadienilos con metales del grupo IV.<sup>27</sup>

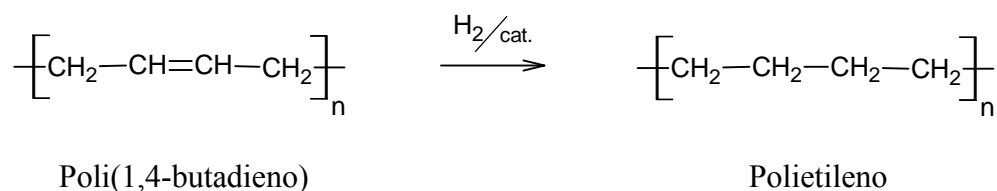
Tsiang y colaboradores propusieron utilizar metallocenos del grupo VIII, principalmente níquel y cobalto para hidrogenar polímeros diénicos.<sup>28,29,30,31</sup>

Recientemente se han utilizado diferentes titanocenos con n-BuLi y NaH nanométrico como agente reductor para hidrogenar estireno,<sup>32</sup> alquenos<sup>33,34,35</sup> y SBS.<sup>36</sup>

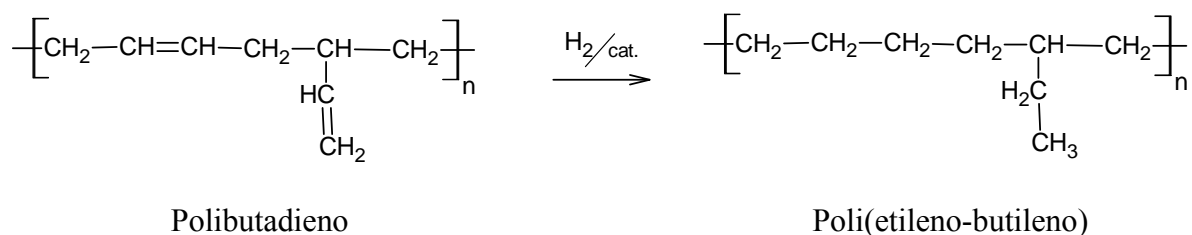
### 3.2.3 Hidrogenación de polibutadieno

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 densidad.<sup>37</sup>



**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

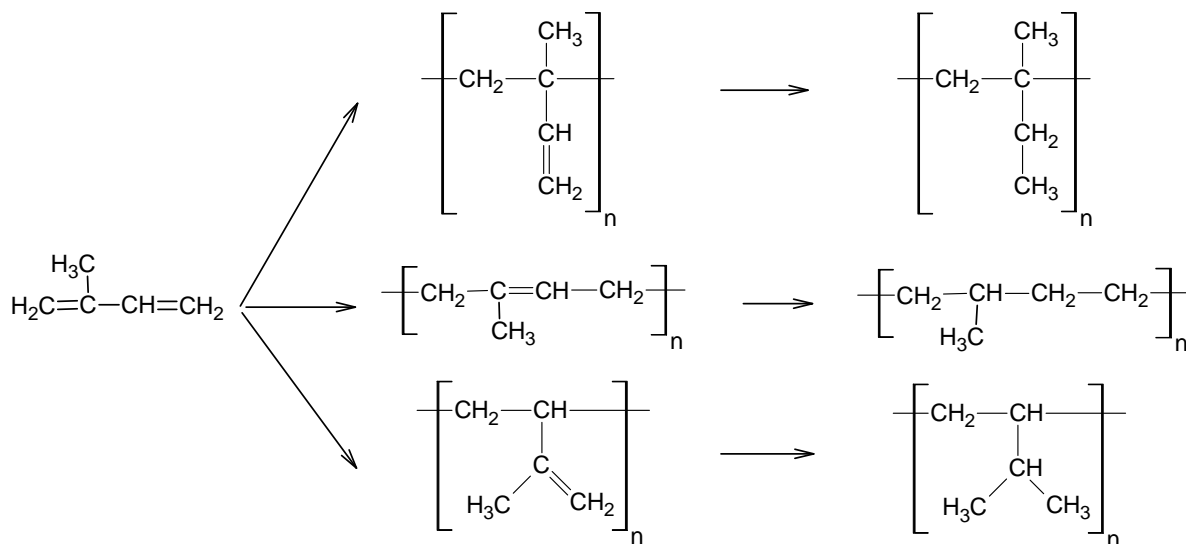
A medida que el grado de saturación se incrementa, la rigidez del polibutadieno es mayor; esto se debe a que la cadena polimérica adquiere un arreglo más regular, lo que provoca un mejor empacamiento de las cadenas dentro de la matriz polimérica.

Una baja temperatura de transición vítrea y alta cristalinidad hacen de los polímeros hidrogenados unos materiales adecuados para una amplia gama de aplicaciones,<sup>38</sup> 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 3.1** 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).<sup>39</sup>

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

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

<sup>a</sup> Resistencia a la tensión.

<sup>b</sup> Elongación.

<sup>c</sup> copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)

### 3.3 Estado amorfo y cristalino

Los polímeros sólidos difieren de los compuestos ordinarios de bajo peso molecular de su estado físico o morfología. La mayoría de los polímeros muestran simultáneamente las características tanto de sólidos cristalinos como de líquidos altamente viscosos.<sup>44</sup> Los términos cristalino y amorfo son usados para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de un polímero.

### 3.3.1 Estado amorfo

Los polímeros en el estado amorfo están caracterizados por un arreglo desordenado de las cadenas macromoleculares, dependiendo de la estructura y temperatura muestran diferentes propiedades físicas. Cuando están en el estado vítreo son duros y frágiles mientras que al aumentar la temperatura presentan un estado de líquido viscoelástico.<sup>40</sup>

A temperaturas muy bajas, cercanas del cero absoluto, los átomos que constituyen la cadena polimérica solamente pueden vibrar alrededor de posiciones determinadas. Cuando un polímero amorfo se calienta aumenta su energía cinética y esta energía se traduce en movimientos moleculares de tipo rotacional y vibracional de corto alcance, si la temperatura es relativamente baja, el polímero mantiene una forma vítrea. Conforme sigue aumentando la temperatura, el movimiento es mayor hasta que llega un momento en que se mueven secciones de la cadena y el material presenta un comportamiento elástico o similar al hule. El intervalo de temperatura en la cual ocurre esta transición se conoce como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).<sup>41</sup>

Esa transición lleva a importantes cambios en las propiedades físicas y por consiguiente en la potencial aplicación de un polímero.<sup>42</sup> Por debajo de la  $T_g$  las cadenas están fijas y el módulo aumenta considerablemente, por arriba de la  $T_g$  el material se puede deformar fácilmente, debido a que las cadenas pasan rápidamente de una conformación a otra y por ende el módulo elástico es muy bajo. Al alcanzar la temperatura de transición vítrea el polímero sufre cambios en el volumen específico y en otras propiedades como la entalpía, la rigidez, el índice de refracción y la conductividad térmica.

La  $T_g$  depende de la movilidad de los segmentos y, por tanto, de la rigidez de la unidad repetitiva. La  $T_g$  en general aumenta al haber una mayor restricción al movimiento rotacional en el esqueleto de átomos de la cadena principal. Así el entrecruzamiento de las cadenas, los grupos laterales presentes, las ramificaciones de cadena y la polaridad tienen un efecto pronunciado sobre la  $T_g$ . Otros factores moleculares que afectan la  $T_g$  son los relacionados a la estructura química de la cadena polimérica como: la tacticidad, el peso molecular y las especies de bajo peso molecular como los plastificantes y diluyentes.<sup>43</sup>

### 3.3.2 Estado Cristalino

El estado cristalino está caracterizado por un orden de largo alcance tridimensional (extendiéndose a distancias de cientos o miles de veces el tamaño molecular de la unidad repetitiva). Muchos polímeros tienen la capacidad de cristalizar, esta capacidad básicamente depende de la estructura y regularidad de las cadenas y de las interacciones entre ellas. Las propiedades físicas y mecánicas dependen del grado de cristalinidad así como también de la estructura cristalina y la morfología.<sup>44,45</sup>

El término semicristalino debe ser usado más que el de estado cristalino dado que las regiones en las cuales las cadenas o parte de ellas tienen un arreglo ordenado y regular espacial coexisten con regiones desordenadas características del estado amorfo. Incluso los mejores cristales obtenidos de soluciones de polímeros muy diluidas (concentraciones menores que 1%) mediante el enfriamiento o la adición de un precipitante son parcialmente cristalinos ya que tienen regiones amorfas.

Los cristales obtenidos mediante cristalización de soluciones poliméricas no tienen aplicación tecnológica pero su estudio es esencial para el entendimiento de la morfología y el comportamiento de polímeros cristalinos. Esos cristales tienen la forma de una lamela de 100 a 200 Å de espesor y varios micrómetros en longitud. Dado el tamaño de estos cristales y que las cadenas de polímero tienen dimensiones de cientos de angstroms las cadenas deben estar plegadas, entrando y saliendo por las caras superior e inferior de la lamela.

Energía térmica alta favorece a un gran número de conformaciones en el estado fundido, en la medida en que un polímero fundido es enfriado se forman las conformaciones de más baja energía y las cadenas son libres de organizarse en estructuras lamelares. Para muchos polímeros la más baja energía de conformación es la conformación de cadena extendida o plana zigzag, para algunos polímeros cristalizados del fundido o de solución concentrada, los cristales pueden organizarse dentro de estructuras esféricas más grandes llamadas esferulitas, que contienen arreglos de cristales lamelares que están típicamente orientados de manera perpendicular a la dirección de crecimiento radial de la esferulita.

### 3.3.2.1 Fusión

La fusión es el proceso de equilibrio opuesto a la cristalización; la fusión sucede cuando las cadenas del polímero se salen de su estructura de cristal y se vuelve un líquido desordenado. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) de un polímero cristalino es la temperatura a la cual las unidades repetidas del polímero cristalino líquido está en equilibrio con respecto a la composición de la fase líquida. La  $T_m$  es una transición de primer orden (con cambio discontinuo en el volumen específico en la temperatura de transición) ya que involucra una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura o a la presión.

La fusión de polímeros es una transición de primer orden; sin embargo no es posible describir todas las observaciones experimentales para polímeros fundidos en términos de un equilibrio termodinámico, ya que debido a su limitada movilidad las cadenas poliméricas no alcanzan una conformación de equilibrio dentro de un tiempo finito. Así, para describir completamente el estado de un sistema, además de las variables de estado usuales se requieren de parámetros de ordenamiento interno que reflejen la historia térmica.<sup>46</sup> Los valores de temperatura de fusión experimentales generalmente no coinciden con los valores de equilibrio por lo que se realiza una extrapolación de los valores de fusión experimentales y se grafican con la temperatura de cristalización para obtener un mejor valor de la temperatura de fusión de equilibrio.

Los polímeros nunca son perfectamente cristalinos sino que contienen regiones desordenadas y cristales de diferente perfección y tamaño. El proceso de cristalización normalmente no es completo debido a que la cristalización tiene lugar cuando el polímero es un líquido viscoso; en este estado las cadenas están altamente enredadas y debe darse un tiempo suficiente para que las cadenas se difundan dentro del orden tridimensional requerido para la formación del cristal.

Así, un rápido enfriamiento del fundido impide el desarrollo de una alta cristalinidad. El resultado es que la fusión de un polímero no ocurre a una sola temperatura sino sobre un intervalo de temperatura que depende de la historia térmica debido a que la perfección del cristal y el tamaño de los cristalitas dependen de la velocidad de la cristalización y más particularmente sobre su temperatura de cristalización.<sup>46</sup> La fusión puede ocurrir sobre un

intervalo de temperaturas, los cristales más pequeños o imperfectos funden a más bajas temperaturas.<sup>47</sup>

## 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales empleados para la síntesis y caracterización de los polímeros, así como las condiciones de operación y los equipos utilizados.

### 4.1 Materiales

A continuación se describen los materiales y el tratamiento que se les dio para utilizarlos en la síntesis y/o hidrogenación y caracterización de los polímeros investigados.

#### 4.1.1 Polimerización

Butadieno: fue proporcionado por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.; para minimizar su contenido de *terbutil catecol* y humedad, que son venenos de la polimerización aniónica, el butadieno se hizo pasar por dos columnas empacadas con *alúmina activada* antes de ser cargado al reactor. La relación monómero/disolvente que se utilizó en las reacciones de polimerización fue de 1/10.

Isopreno. Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V. Fue utilizado como se recibió y en la misma relación monómero/disolvente que la usada para el butadieno, 1/10.

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*-butillitio. Se recibió de LITHCO Corporation, USA. Fue utilizado previa titulación para determinar su concentración. La cantidad de iniciador fue calculada mediante la siguiente relación:

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

#### 4.1.2 Hidrogenación

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

Solprene 416 y Solprene 1205. Provisos por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. Fueron disueltos en ciclohexano y coagulados para eliminar el antioxidante.

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

Dicloruro de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)Titanio (IV). Adquirido a Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V. Fue utilizado como se recibió.

n-butillitio. Se recibió de LITHCO Corporation, USA. Fue utilizado previa titulación para determinar su concentración.

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

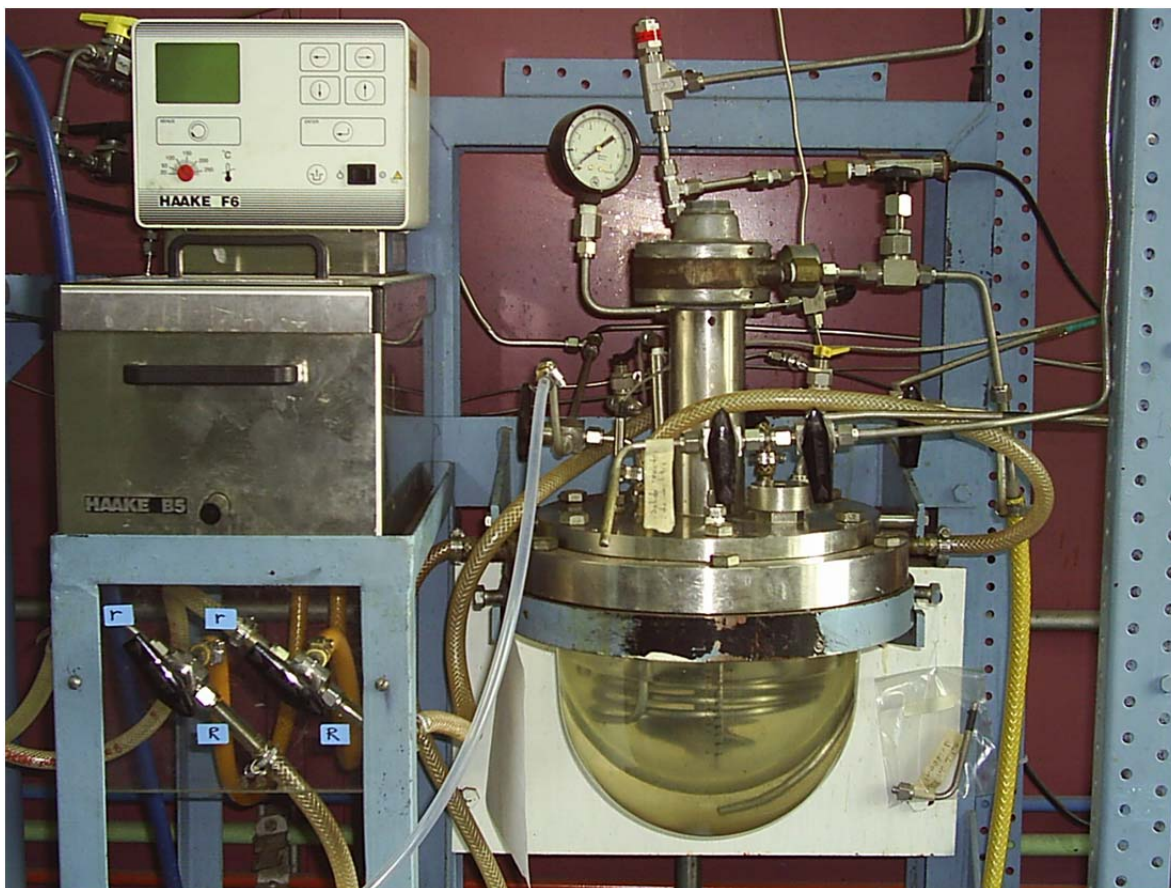
## 4.2 Equipo y condiciones de reacción

El equipo empleado para la síntesis e hidrogenación de los polímeros, fue el mismo, ya que la hidrogenación de los homopolímeros y de los copolímeros de butadieno-isopreno se llevó a cabo *in-situ*. A continuación se describe dicho equipo y, de manera general, se mencionan las condiciones de operación que se mantuvieron.

### 4.2.1 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 serpentín 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.





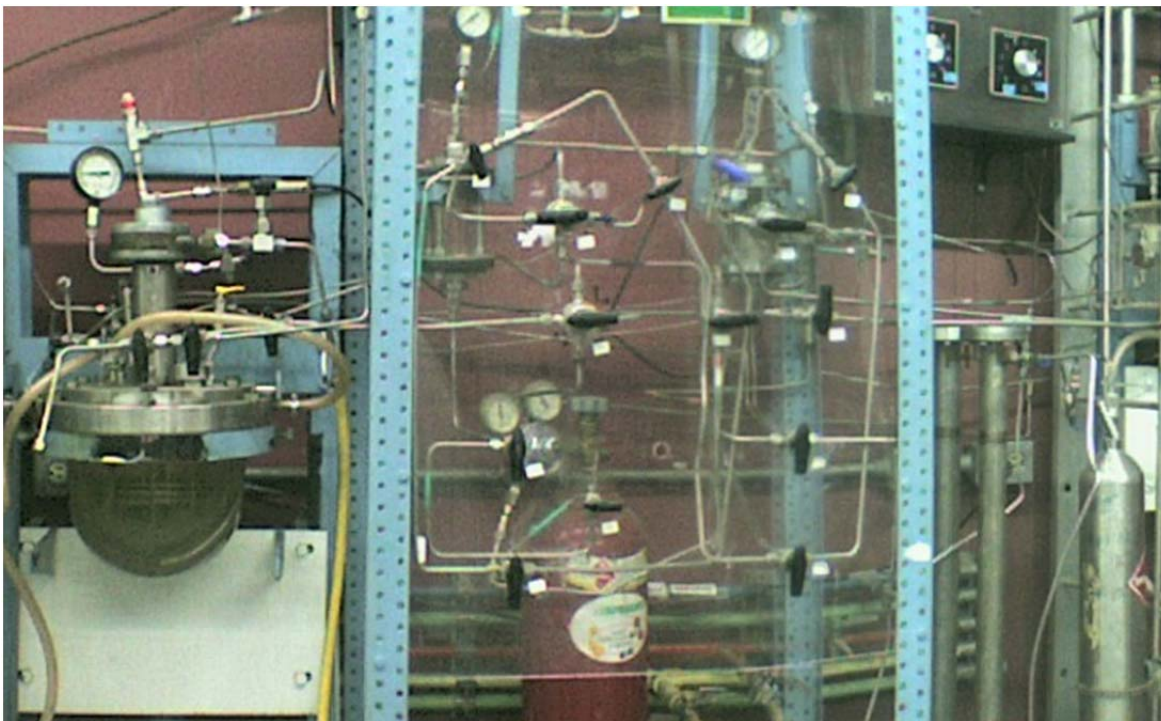
**Figura 4.1** Reactor de polimerización aniónica e hidrogenación homogénea.

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.

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	5-70°C
Tiempo de reacción	30-60 minutos



**Figura 4.2** Tablero de distribución.

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*-butillitio como titulador.<sup>48</sup> Cuando la temperatura del reactor es alcanzada, se mide y carga el monómero y se inyecta el iniciador, *n*-butillitio, 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.

#### 4.2.2 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.

Con el polímero disuelto en el reactor, a la temperatura deseada y llevado a cabo el proceso de titulación en los copolímeros comerciales, se inyecta el catalizador de hidrogenación.

Posteriormente se adiciona el H<sub>2</sub>, 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, protegidos con BHT y secados en una estufa de vacío para su posterior caracterización. La relación utilizada es la siguiente:

$$0.8 \text{ g de antioxidante} / 100 \text{ g de polímero}$$

**Tabla 4.2** Condiciones generales de hidrogenación de polibutadieno y poliisopreno

Polímero	Polibutadieno o Poliisopreno
Disolvente	Ciclohexano
Catalizador	Dicloruro de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)Titanio (IV).
Cocatalizador	<i>n</i> -butillitio
Temperatura inicial	70°C
Presión	45 psi
Tiempo de reacción	120 minutos

#### 4.2.3 Preparación del catalizador

El catalizador fue preparado en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. Primero se disuelve la cantidad deseada de dicloruro de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)titanio (IV) en tolueno seco, produciendo una solución roja, posteriormente se agregan lentamente pequeñas dosis de *n*-butillitio hasta alcanzar la relación molar deseada de Li/Ti. La solución se vuelve de color café oscuro. Este procedimiento se repitió antes de cada hidrogenación.

#### 4.3 Caracterización

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

#### 4.3.1 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) HPLC HP1090 equipado con columnas de PLgel de  $10^5$  y  $10^4$  Å y con detector diferencial de índice de refracción.

Para poder realizar este análisis, las muestras, 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 lineal con 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.

#### 4.3.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

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

El equipo empleado para este análisis fue un espectrofotómetro de FTIR 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 en un matraz aforado de 2 ml y se disolvieron con disulfuro de carbono. Las muestras fueron analizadas en el laboratorio de IR de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI).

Los espectros fueron obtenidos en absorbancia, analizando el intervalo comprendido entre  $1100$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , debido a que en él se localizan las señales más representativas de los diferentes isómeros que se forman al polimerizar los monómeros diénicos utilizados. 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 <sup>-1</sup> )
1,4- <i>trans</i> (polibutadieno)	≈910
1,2-vinilos (polibutadieno)	≈966
1,4- <i>cis</i> (polibutadieno)	≈728
1,4-( <i>cis</i> y <i>trans</i> ) (poliisopreno)	≈840
1,2 (poliisopreno)	≈910
3,4 (poliisopreno)	≈890
poliestireno	≈698

#### 4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

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

Para realizar el análisis se pesaron de 10 a 15 mg de muestra, se corrió un barrido de temperatura de -110 a 100°C, 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  $\Delta H$  correspondiente al pico de fusión de la muestra y al  $\Delta H$  del polietileno de baja densidad mediante la siguiente relación<sup>49</sup>:

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

#### 4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (<sup>1</sup>H RMN)

Esta técnica fue empleada para calcular la microestructura de los polímeros sintetizados así como el grado de saturación de los polímeros hidrogenados. Los polímeros fueron analizados a partir de soluciones en cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>), con una concentración aproximada de 15 mg/mL y usando tetrametilsilano como referencia (TMS). Los espectros fueron adquiridos en un espectrómetro de resonancia magnética de alta resolución Agilent 400-MR con una frecuencia de 400 MHz y 64 barridos.

#### 4.3.4.1 Determinación de la microestructura del polibutadieno por $^1\text{H}$ RMN

Para el cálculo de la microestructura se emplearon las siguientes ecuaciones, las cuales son una modificación de las propuestas por Sardelis.<sup>50</sup>

$$2M_{1,4} + M_{1,2} = A \quad \rightarrow \quad M_{1,4} = (A-B)/2$$

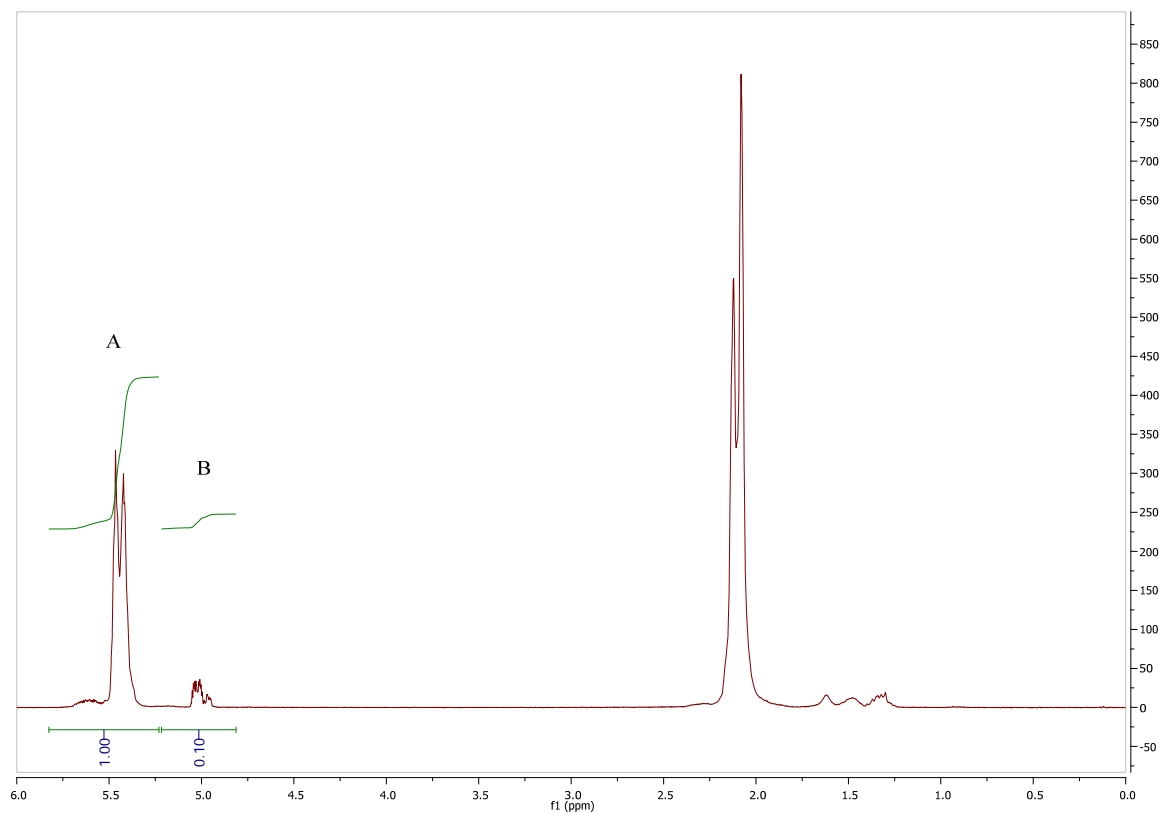
$$2M_{1,2} = B \quad \rightarrow \quad M_{1,2} = B/2$$

Donde:

$M_{1,2}$  = número relativo de moles de 1,2-butadieno

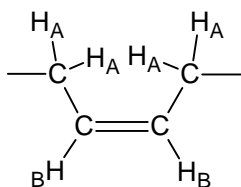
$M_{1,4}$  = número relativo de moles de 1,4-butadieno

A y B son las áreas bajo la curva de las señales A y B respectivamente, las cuales se presentan en la siguiente Figura 4.3.

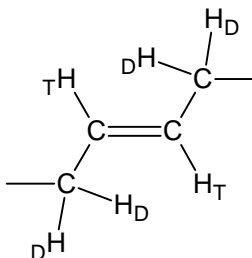


**Figura 4.3** División del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de un polibutadieno.

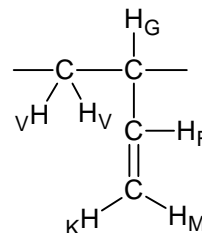
A continuación se presentan los desplazamientos químicos de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno presentes en las distintas unidades estructurales que puede tener el polibutadieno.



Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>A</sub>	5.37
H <sub>B</sub>	2.06



Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>D</sub>	5.41
H <sub>T</sub>	2.02



Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>V</sub>	1.24-1.42
H <sub>G</sub>	2.10
H <sub>F</sub>	5.54
H <sub>K</sub> +H <sub>M</sub>	4.92-4.98

#### 4.3.4.2 Determinación de la microestructura de los copolímeros estireno-butadieno por <sup>1</sup>H RMN

El espectro de un copolímero SBR no es una simple superposición del espectro de los homopolímeros debido al impacto de la distribución de unidades monoméricas individuales sobre el corrimiento químico.

En un copolímero SBR en bloque se observa un corrimiento de los protones orto hacia un mayor campo que es explicado como un efecto debido a los anillos fenilo de las unidades estirénicas vecinas.<sup>51</sup> En copolímeros de estireno completamente al azar, no se observa este corrimiento químico y todos los grupos fenilo son equivalentes. Estas observaciones son la base para la determinación de la cantidad de estireno en bloque en los copolímeros.<sup>52</sup> El cálculo de la microestructura se realizó utilizando las siguientes expresiones, las cuales son una modificación de las propuestas por Sardelis.<sup>50</sup>

$$5M_{Sa} + 3M_{Sb} = A \quad \rightarrow \quad M_{Sa} = (A-3B/2)/5$$

$$2M_{Sb} = B \quad \rightarrow \quad M_{Sb} = B/2$$

$$2M_{1,4} + M_{1,2} = C \quad \rightarrow \quad M_{1,4} = (C-D)/2$$

$$2M_{1,2} = D \quad \rightarrow \quad M_{1,2} = D/2$$

Donde:

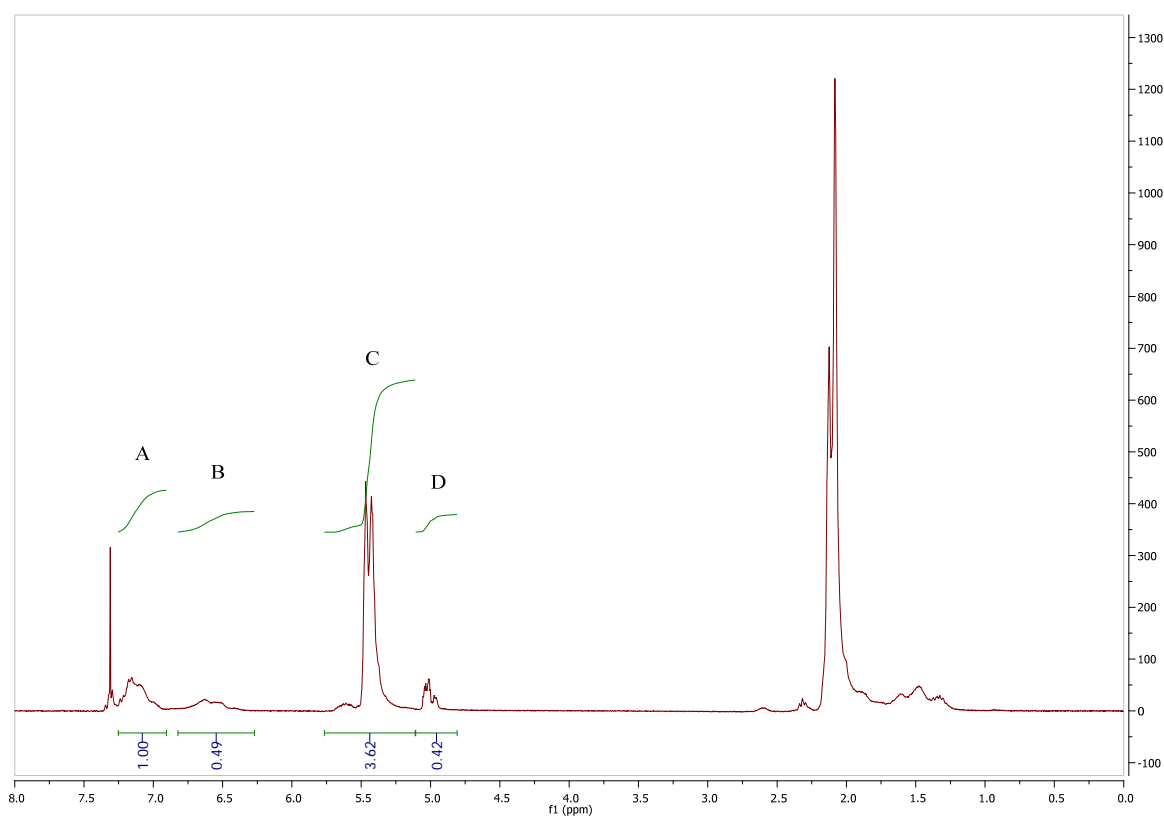
$M_{1,2}$  = número relativo de moles de estireno al azar

$M_{1,4}$  = número relativo de moles de estireno en bloque

$M_{1,2}$  = número relativo de moles de 1,2-butadieno

$M_{1,4}$  = número relativo de moles de 1,4-butadieno

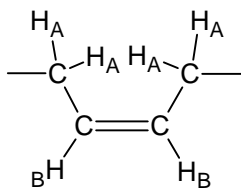
A, B, C y D son las áreas bajo la curva de las señales A, B, C y D respectivamente, las cuales se presentan en la siguiente Figura 4.4.



**Figura 4.4** División del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de un copolímero estireno-butadieno.

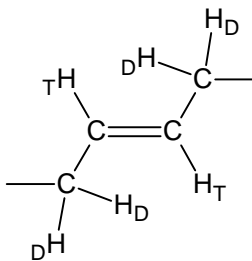
A continuación se presentan los desplazamientos químicos de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno presentes en las distintas unidades estructurales que puede tener el copolímero estireno-butadieno.





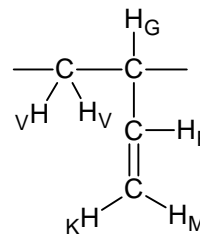
1,4-*cis*

Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>A</sub>	5.37
H <sub>B</sub>	2.06



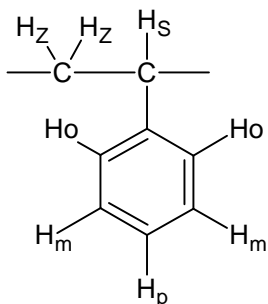
1,4-*trans*

Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>D</sub>	5.41
H <sub>T</sub>	2.02



1,2-vinilo

Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>V</sub>	1.24-1.42
H <sub>G</sub>	2.10
H <sub>F</sub>	5.54
H <sub>K</sub> + H <sub>M</sub>	4.92-4.98



estireno

Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>S</sub>	1.84
H <sub>Z</sub>	1.42
H <sub>m</sub> + H <sub>p</sub>	7.0
H <sub>o</sub>	6.58

#### 4.3.4.3 Determinación de la microestructura del poliisopreno por <sup>1</sup>H RMN

Para el cálculo de la microestructura se emplearon las siguientes ecuaciones, las cuales están inspiradas en el trabajo de Sardelis.<sup>50</sup>

$$M_{1,2} = A \quad \rightarrow \quad M_{1,2} = A$$

$$2M_{1,2} + M_{1,4} = B \quad \rightarrow \quad M_{1,4} = B - 2A$$

$$2M_{3,4} = C \quad \rightarrow \quad M_{3,4} = C/2$$

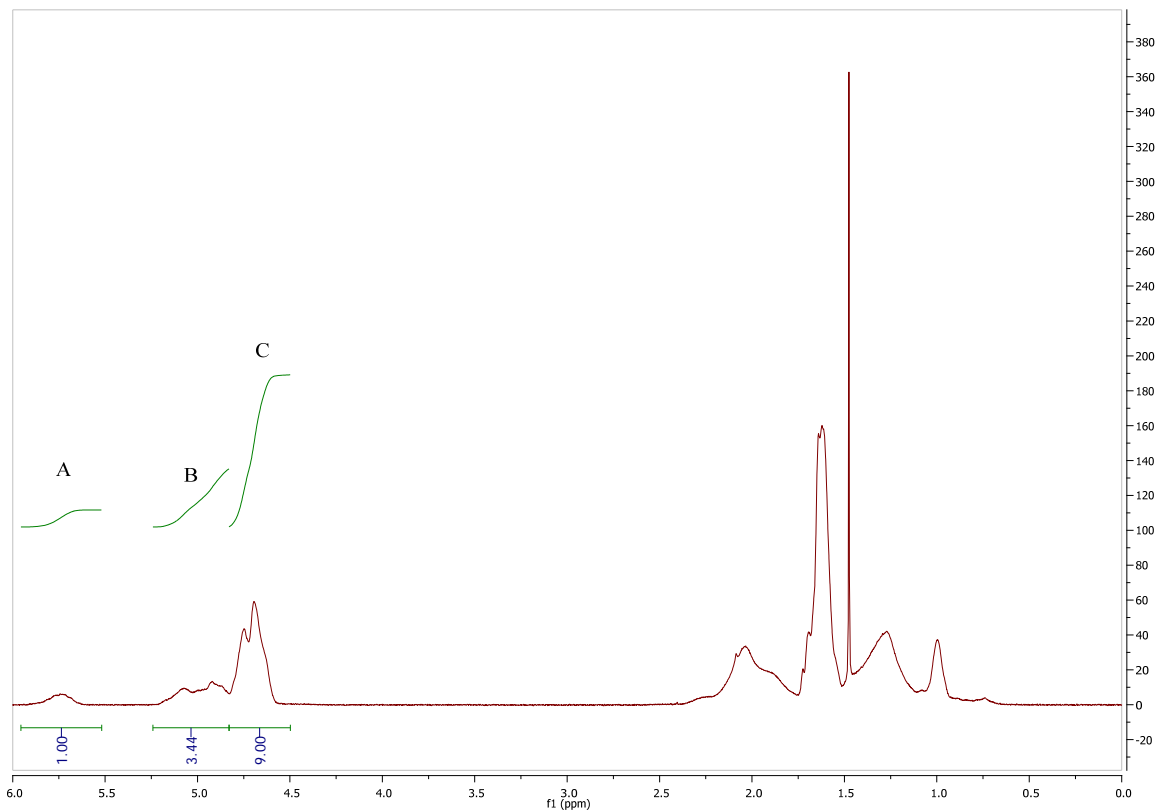
Donde:

M<sub>1,2</sub> = número relativo de moles de unidades 1,2

M<sub>1,4</sub> = número relativo de moles de unidades 1,4

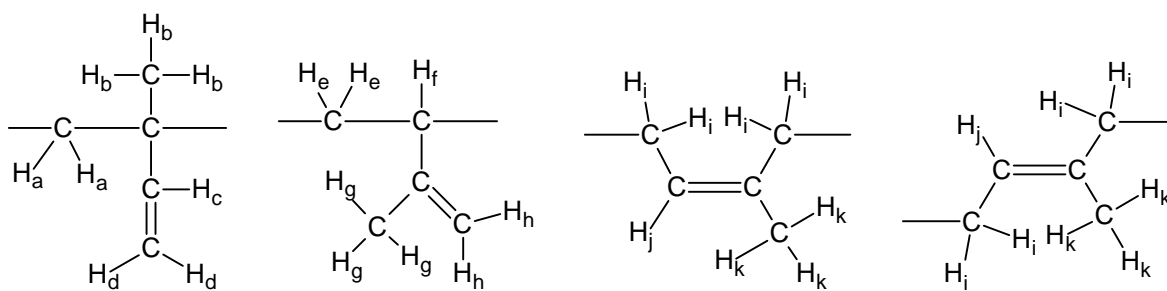
M<sub>3,4</sub> = número relativo de moles de unidades 3,4

A, B y C son las áreas bajo la curva de las señales A, B y C respectivamente, las cuales se presentan en la siguiente Figura 4.5.



**Figura 4.5** División del espectro de  $^1\text{H}$  RMN de un poliisopreno.

A continuación se presentan los desplazamientos químicos de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno presentes en las distintas unidades estructurales que puede tener el poliisopreno.



1,2

3,4

1,4-cis

1,4-trans

Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>a</sub>	1.25
H <sub>b</sub>	0.93
H <sub>c</sub>	5.7-5.9
H <sub>d</sub>	4.8-5.05

Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>e</sub>	1.3
H <sub>f</sub>	2.27
H <sub>g</sub>	1.6
H <sub>h</sub>	4.6-4.8

Átomo	$\delta$ (ppm)
H <sub>i</sub>	1.98-2.08
H <sub>j</sub>	5.05-5.40
H <sub>k</sub>	1.6-1.72

#### 4.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este tipo de análisis es usado para medir el cambio en la masa de una muestra como función de la temperatura, tiempo o ambos. Los cambios en la masa ocurren por sublimación, evaporación, descomposición y reacción química, o por transformaciones magnéticas o eléctricas.

Para realizar este estudio se empleó un analizador termogravimétrico TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. Las muestras se probaron de temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C a 800 °C, en atmósfera de nitrógeno a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

#### 4.3.6 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Este tipo de análisis permite visualizar el comportamiento mecánico del material cuando se somete a esfuerzos cíclicos, en términos de los módulos elástico y viscoso:  $G'$  y  $G''$ , respectivamente; así como la relación entre ellos,  $\tan \delta$ , la cual se puede correlacionar con la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , del material.

Para realizar este tipo de análisis se moldearon las muestras por compresión en la forma apropiada. Se usó una prensa Carver a 150 °C para producir especímenes rectangulares con las siguientes dimensiones-. 2" x 0.5" x 0.125".El equipo empleado fue un reómetro TA Instruments RDA111 usando torsión como el modo de deformación para las probetas rectangulares. Las muestras se probaron en un amplio intervalo de temperaturas (-135 C a 150 °C) utilizando 1 Hz como la frecuencia de deformación. Todas las pruebas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

## 5 HIDROGENACIÓN PARCIAL DE COPOLÍMEROS COMERCIALES DE ESTIRENO-BUTADIENO

En este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales que se obtuvieron. Se muestran primero los resultados de las hidrogenaciones del copolímero comercial Solprene 416 y posteriormente los del Solprene 1205.

### 5.1 Cálculo del grado de saturación

El grado de hidrogenación de un polímero diénico puede ser expresado como el porcentaje de dobles enlaces que han sido hidrogenados con respecto a la cantidad de dobles enlaces presentes en el polímero sin hidrogenar. Partiendo de tal definición se encontró que diferentes autores han propuesto su forma particular de calcular el grado de hidrogenación basado en sus resultados obtenidos del análisis de espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN. Específicamente se revisaron tres formas de hacerlo. La primera propuesta define la saturación global mediante la siguiente ecuación:<sup>23</sup>

$$S_G = \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha'}\right) 100 \quad (1)$$

En donde:

$$\alpha = (A_{\text{olef}} / A_{\text{total}})_{\text{no-hidrogenado}}$$
$$\alpha' = (A'_{\text{olef}} / A'_{\text{total}})_{\text{hidrogenado}}$$

La segunda define la saturación global como:<sup>68</sup>

$$S_G = \frac{100 \left( \sum_i m_{0i} - \sum_i m_i \right)}{\sum_i m_{0i}} \quad (2)$$

En donde  $S_G$  representa el porcentaje global de saturación del bloque de polibutadieno;  $m_{0i}$  y  $m_i$  representan respectivamente la cantidad (integral de la señal) de los isómeros del bloque de polibutadieno antes y después de que la muestra fuera hidrogenada.

La tercera es una ecuación propuesta por de Sarkar.<sup>53</sup>

$$S_G = 100 - \frac{8 - 5C_S}{2 + 4(A/B)} \cdot \frac{A}{B} \times 100 \quad (3)$$

En donde:

$C_S$  = fracción mol de estireno en el polímero.

A = integral de las señales correspondientes a los protones de los enlaces olefínicos.

B = integral de las señales correspondientes a los protones de los metilenos.

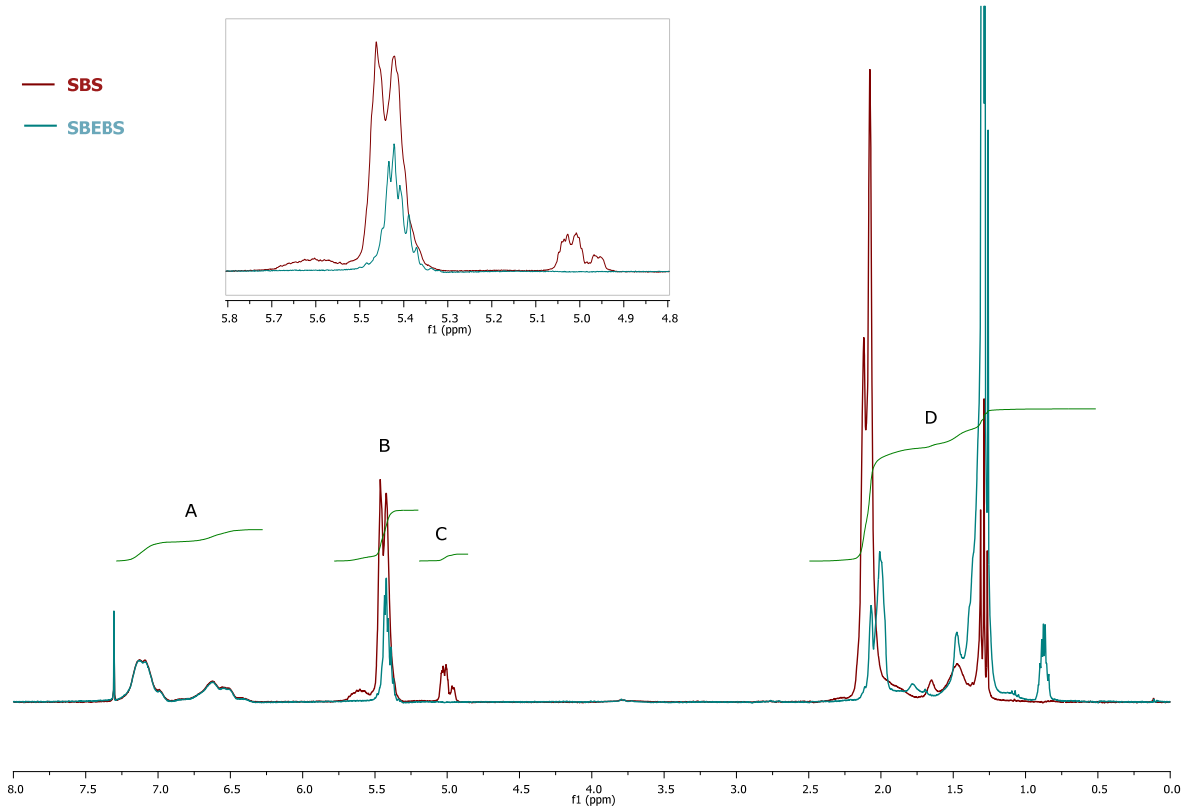
La Ecuación 3, propuesta por de Sarkar, no distingue la contribución de los protones de las unidades 1,2-vinilo de la debida a los protones de las unidades 1,4-*cis* y *trans*, por lo que se modificó para que los tomara en cuenta.

### 5.1.1 Derivación de la ecuación propuesta en este trabajo

En la Tabla 5.1 se presentan las señales de los protones observados en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de un copolímero de estireno-butadieno y su correspondiente hidrogenado (Figura 5.1) asumiendo que sólo hay butadieno y estireno presentes.

**Tabla 5.1** Señales de los protones presentes en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de un SBS hidrogenado.

Microestructura	Región Aromática	Región Olefínica		Región Alifática
	A 6.3 – 7.2 ppm	C 4.8 – 5.05	B 5.05 – 5.7	D 0.5 – 2.7 ppm
1,2	-	2 protones	1 protón	3 protones
1,4	-	-	2 protones	4 protones
Butadieno hidrogenado	-	-	-	8 protones
estireno	5 protones	-	-	3 protones



**Figura 5.1.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN de SBS y SBEBS

Ms : número de moles de estireno  
Mv : número de moles de butadieno 1,2  
Mt : número de moles de butadieno 1,4  
Mh : número de moles de butadieno hidrogenado

En el área bajo la curva de la zona “A” resuenan 5 protones del anillo aromático del estireno, es decir, el área “A” es igual a 5 veces el número de moles de estireno.

De forma similar se hace para las otras 3 áreas que en lenguaje matemático sería:

$$5M_s = A$$

$$2M_v = C$$

$$2M_t + M_v = B$$

$$3M_v + 4M_t + 8M_h + 3M_s = D$$

Despejando cada una de las ecuaciones tenemos:

$$M_s = A/5$$

$$M_v = C/2$$

$$M_t = (B - C/2)/2$$

$$M_h = (D - 3A/5 - 2B - C/2)/8$$

Si se sabe que:

$$X = (C_i - C_f)/C_i = 1 - C_f/C_i$$

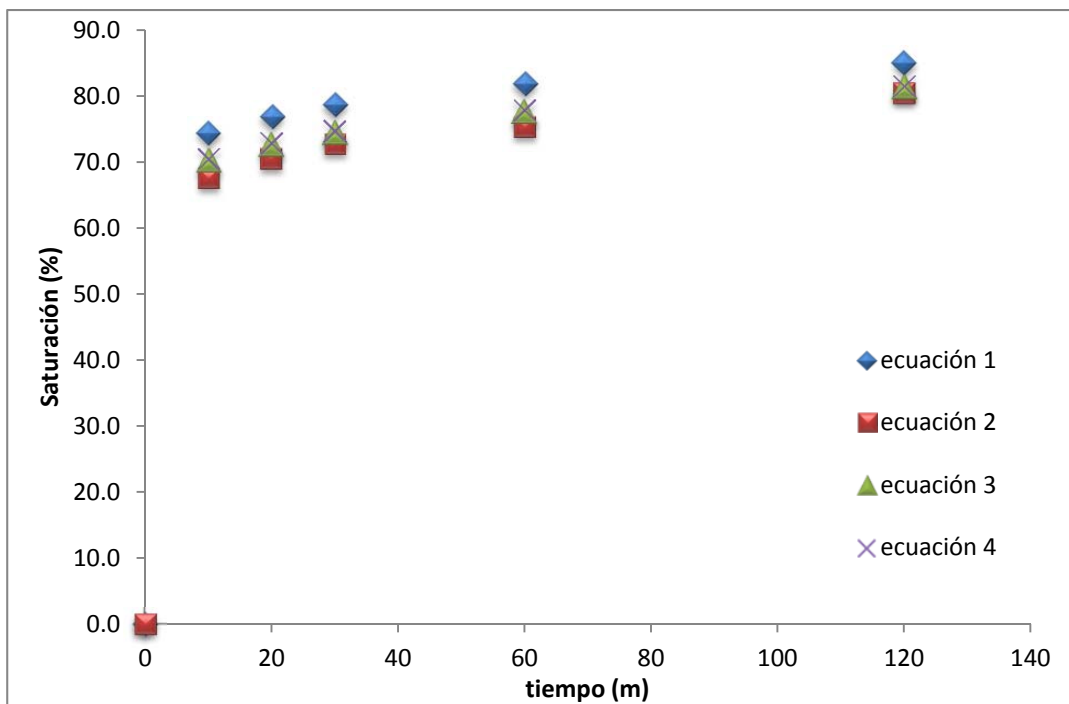
Entonces para nuestro problema particular:

$$\% \text{Saturación} = [1 - (M_v + M_t)/(M_v + M_t + M_h)] * 100$$

Y sustituyendo se obtiene:

$$S_G = \left( 1 - \frac{4B + 2C}{2B + \frac{3C}{2} + D - \frac{3A}{5}} \right) * 100 \quad (4)$$

Finalmente se compararon los resultados de las cuatro ecuaciones para la hidrogenación de S-416, Figura 5.2.



**Figura 5.2.** Progreso de la hidrogenación calculado mediante las 4 ecuaciones estudiadas.

Existen tres perfiles de saturación que son muy parecidos, los obtenidos mediante el uso de las ecuaciones 2, 3 y 4, mientras que el perfil obtenido con la Ecuación 1 nos ofreció los valores más altos de saturación y más alejados con respecto a los demás, por lo tanto fue descartado su uso.

Las otras tres ecuaciones dan casi los mismos resultados, pero es de esperarse que la ecuación empleada por de Sarkar, Ecuación 3, falle al aplicarla a polímeros con un alto contenido de unidades 1,2-vinilo y parcialmente hidrogenados al no tomar en cuenta la contribución de los mismos, por lo cual se descartó su empleo.

La Ecuación 2 presenta la desventaja de requerir ambos espectros, el del polímero original y su hidrogenado, además de no poder aplicarse para polímeros que no tuvieran estireno, ya que éste actúa como estándar interno, por lo que fue descartada.

La ecuación propuesta en el presente trabajo, Ecuación 4, toma en cuenta las contribuciones de todos los protones y tiene la ventaja de no necesitar el espectro del polímero original por lo que se decidió utilizarla a lo largo de este trabajo para calcular el grado de saturación global.



## 5.2 Copolímeros comerciales

Los polímeros que se emplearon para estudiar la hidrogenación mediante el catalizador de Ti/Li fueron el Solprene 416 y el Solprene 1205. Estos polímeros fueron caracterizados y los resultados se presentan en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Propiedades de los polímeros S-416 y S-1205.

Propiedad	S-416 (SBS)	S-1205 (SBR)
Arquitectura de la cadena	Estrella de 4 ramas	Lineal
Composición (% peso estireno) <sup>a</sup>	30	22
Distribución monomérica	Bloque	Gradual
Peso molecular (g/mol) <sup>b</sup>	210,000	90,000
Polidispersidad	1.19	1.14
Composition estereoisomérica del polibutadieno <sup>a</sup>		
(% 1,2-vinilo)	12	9
(% 1,4- <i>trans</i> and 1,4- <i>cis</i> )	88	91
Temperatura de transición vítrea, $T_g$ (°C) <sup>c</sup>	-87	-85
Cristalinidad (%) <sup>c</sup>	amorfo	amorfo

<sup>a</sup> Estimado de datos de <sup>1</sup>H NMR de acuerdo a Sardelis, et al.<sup>50</sup> <sup>b</sup> Medido por GPC usando estándares de poliestireno; <sup>c</sup> Determinado de análisis de DSC.

Se decidió estudiar la hidrogenación en estos polímeros por sus características diferentes, ya que en primer lugar tenemos diferente arquitectura, el S-416 es un polímero en estrella de cuatro ramas mientras que el S-1205 es un polímero lineal. En segundo lugar, poseen diferente composición de estireno, mientras que el S-416 tiene 30% el 1205 posee una cantidad menor 22%. Otra diferencia es su distribución monomérica, el primero es en bloque y el segundo es gradual. La siguiente diferencia es su peso molecular, S-416 210,000g/mol y S-1205 90,000g/mol. Su microestructura es muy parecida. A pesar de las notables diferencias entre estos dos polímeros, poseen una  $T_g$  muy cercana y son amorfos. ( $T_g$  no es función del peso molecular, poca cantidad de estireno y casi misma microestructura, la diferencia se debe a la zona gradual, el aumento en la  $T_g$  del PB se debe a la incorporación de segmentos de cadena de PS dentro de la fase de PB)<sup>54</sup>

### 5.3 Hidrogenación del polímero S-416

Se utilizó un copolímero comercial de estireno-butadieno (Solprene 416) para encontrar las condiciones en las cuales el catalizador de hidrogenación presenta una mayor actividad, es decir se obtienen los más altos grados de hidrogenación en el menor tiempo, debido a que la hidrogenación de este polímero es de importancia para el grupo de trabajo del laboratorio.

Se estudiaron dos efectos:

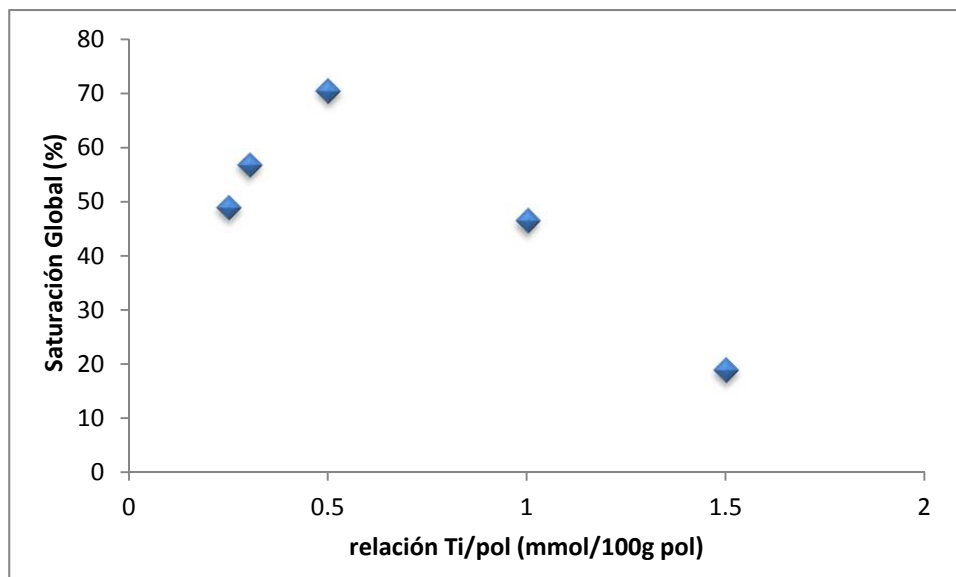
- ✓ Relación titanoceno/polímero
- ✓ Relación nBuLi/titanoceno

Los polímeros obtenidos se caracterizaron por GPC, FTIR, <sup>1</sup>H RMN y DSC.

#### 5.3.1 Efecto de la relación titanoceno/polímero

Para estudiar la influencia de la cantidad de titanoceno sobre el grado de saturación se realizaron una serie de hidrogenaciones variando la relación titanoceno/polímero y manteniendo constantes los demás parámetros (relación Li/Ti, temperatura y presión). El tiempo de reacción fue de dos horas.

En la primera hidrogenación que se realizó se utilizaron las relaciones de Ti/pol y Li/Ti reportadas por Kishimoto en su patente para 45 psi de presión, la cual es adecuada para el reactor de vidrio que se utilizó.<sup>1</sup> Posteriormente se aumentó tal relación en un 100% y en un 200% y se disminuyó en un 40 y 50% para explorar su efecto. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.3.



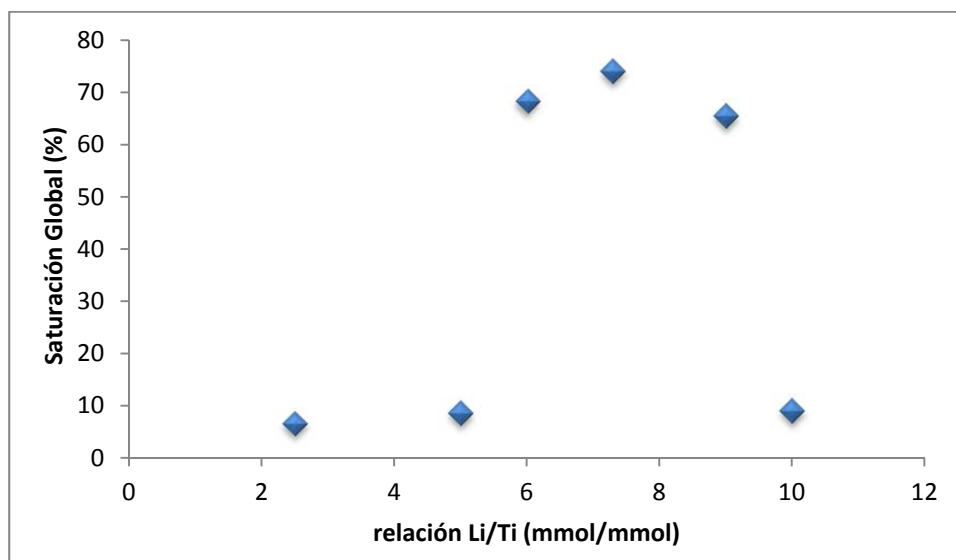
**Figura 5.3.** Efecto de la cantidad de catalizador sobre el porcentaje de saturación global del polímero S-416

En la Figura 5.3 se observa que a bajas cantidades de catalizador, relaciones titanoceno /polímero de 0.25 y 0.3, el grado de saturación es medio y que con una cantidad mayor (relación titanoceno/polímero de 0.5) éste aumenta, 70.5%, pero si se aumenta más (1.0 y 1.5) el grado de hidrogenación disminuye, este es un efecto que podría ser contradictorio ya que generalmente al aumentar la cantidad de catalizador la conversión aumenta y en este caso los resultados muestran un efecto contrario. Es importante hacer notar que cuando se emplearon las más altas cantidades de titanoceno, la especie activa presentó una baja selectividad hacia la hidrogenación ya que bajo estas condiciones se produjo degradación del polímero, lo cual será abordado ampliamente más adelante.

### 5.3.2 Efecto de la relación nBuLi/titanoceno

Para estudiar la influencia de la cantidad de n-butillitio sobre el grado de saturación se realizaron diferentes hidrogenaciones variando la relación litio/titanoceno y manteniendo constantes los demás parámetros (relación Ti/pol, temperatura y presión). El tiempo de reacción fue el mismo para todas las hidrogenaciones, dos horas.

Con la relación constante de Ti/pol de 0.5 que fue con la que se obtuvo el más alto grado de hidrogenación se procedió a aumentar y disminuir la relación Li/Ti para explorar su efecto. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.4



**Figura 5.4.** Influencia de la relación molar cocatalizador/catalizador en el porcentaje de saturación global del polímero S-416

Los resultados indican que hay un rango de relaciones con las que se obtiene el mayor grado de hidrogenación: aprox 0.6-0.9. Con relaciones menores y mayores a tal rango se obtiene un menor grado de hidrogenación. Cuando es menor porque el Li es muy poco para producir la especie activa y cuando es mayor probablemente el exceso de litio propició la formación de una especie que no es activa. Se ha propuesto que el titanoceno puede formar dímeros,<sup>55,56</sup> los cuales son una especie que no es activa hacia la hidrogenación.

En la Tabla 3 se presentan las condiciones experimentales así como los resultados obtenidos en la caracterización por FTIR, <sup>1</sup>H RMN y GPC de la serie de hidrogenaciones llevadas a cabo en la presente investigación.

**Tabla 5.3** Condiciones experimentales para la hidrogenación del polímero S-416 usando el sistema catalítico Ti/Li, con las características moleculares del polímero hidrogenado: porcentaje de saturación de los isómeros del bloque de polibutadieno determinados por  $^1\text{H}$  RMN y FTIR; peso molecular promedio en número e índice de polidispersidad determinados por GPC.

Muestra	Ti/polímero mmol/100g pol	Li/Ti mmol/mmol	$S_{vy}$ % FTIR	$S_{lr}$ % FTIR	$S_G$ % 1H RMN	Mn g/mol	D
04416HTi	0.5	2.5	3	0	0.5	226,000	1.21
05416HTi	0.5	5	18	2	8.6	222,000	1.22
06416HTi	0.5	6	91	45	68.4	228,000	1.21
13416HTi	0.5	7.3	91	47	70.5	230,000	1.21
07416HTi	0.5	9	91	42	66.5	228,000	1.21
02416HTi	0.5	10	14	1	9.1	201,000	1.35
14416HTi	0.25	7.3	90	25	49.0	225,000	1.21
11416HTi	1	7.3	90	10	46.5	132,000	2.45
12416HTi	1.5	7.3	73	8	24.8	108,000	2.12
03416HTi	1	10	42	1	15.9	118,000	1.83

### 5.3.3 Efecto de la hidrogenación sobre el peso molecular

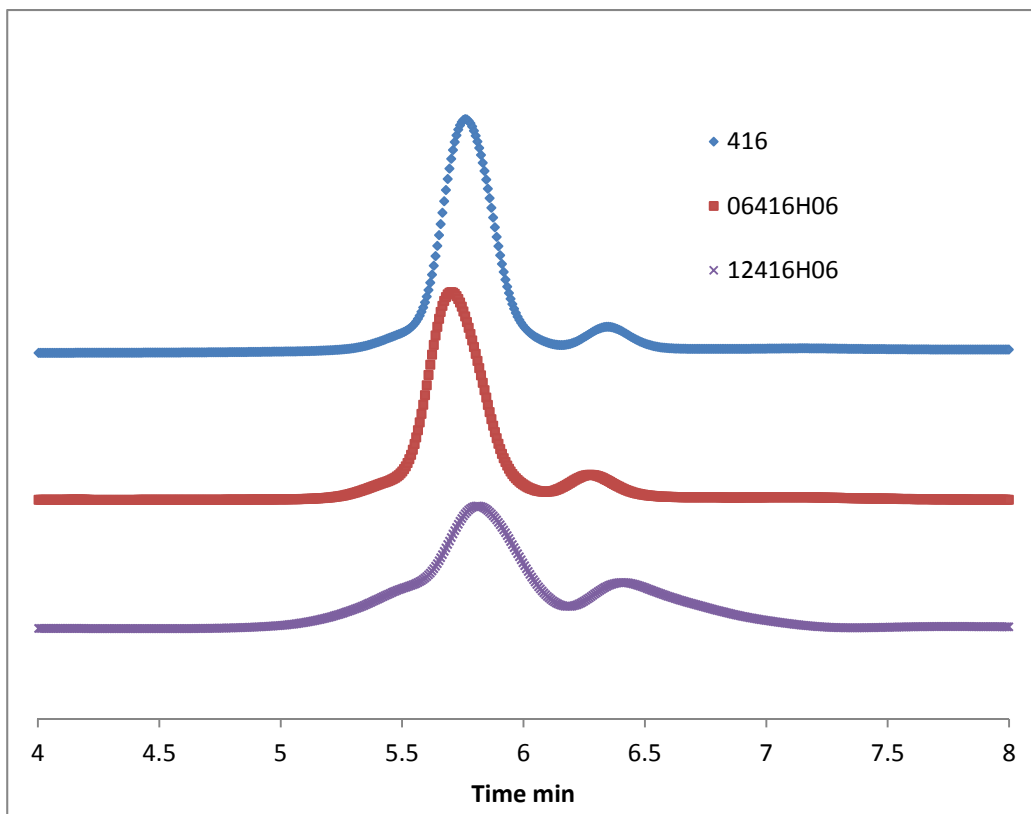
En la Tabla 5.4 se presentan los resultados de la evaluación del peso molecular realizado mediante GPC del polímero original y del polímero hidrogenado con diferentes condiciones. Cuando se utilizaron las condiciones en las cuales se obtiene la mayor hidrogenación, 13416HTi, el peso molecular registró un aumento que puede ser atribuido a la adición de  $\text{H}_2$ , para corroborar esta afirmación se calculó el aumento de peso molecular para el copolímero totalmente hidrogenado, determinando el número de dobles enlaces presentes en la porción del polibutadieno al dividir el peso molecular de tal porción entre el peso molecular de su unidad repetitiva (54 g/mol) y multiplicar por 2, ya que por cada doble enlace se adicionan 2 átomos de hidrógeno, y el peso molecular del hidrógeno. De tal forma se obtiene que el aumento debe de ser de 5000 g/mol pero los resultados de GPC nos muestran un aumento de cerca de 20,000 g/mol por lo que no todo el aumento del peso molecular se debe a la adición de hidrogeno sino que al cambiar químicamente al polímero se cambia su solubilidad, el parte butadienica al ser hidrogenada se asemeja a un polietileno

y éste es menos soluble en THF, el disolvente y fase móvil en el análisis por GPC, por lo que la hidrogenación también cambia el volumen hidrodinámico de las moléculas de polímero, que es lo que finalmente mide el GPC. Por tal motivo se registra un peso molecular mayor. En la Figura 5.5 se muestran los cromatogramas obtenidos para el S-416 y el S-416 hidrogenado en los cuales se puede apreciar que no hay un cambio en la forma de la curva por lo que se puede afirmar que el proceso de hidrogenación a tales condiciones no produce degradación del polímero (entrecruzamiento o ruptura de cadenas) esto es confirmado también por el índice de polidispersidad que prácticamente es el mismo para ambos polímeros, sólo se presenta el recorrimiento de la curva hacia la izquierda debido al aumento del peso molecular provocado por la hidrogenación.

**Tabla 5.4.** Efecto de las condiciones de reacción sobre el Mn y PD.

Muestra	Ti/pol mmol Ti/ 100g pol	Li/Ti mmol Li/ mmol Ti	Mn g/mol	PD
416	-	-	210,000	1.19
14416H	0.25	7.3	225,000	1.21
13416H	0.5	7.3	230,000	1.21
11416H	1.0	7.3	132,000	2.45
12416H	1.5	7.3	108,000	2.12
02416H	0.5	10.0	201,000	1.35
03416H	1.0	10.0	118,000	1.83

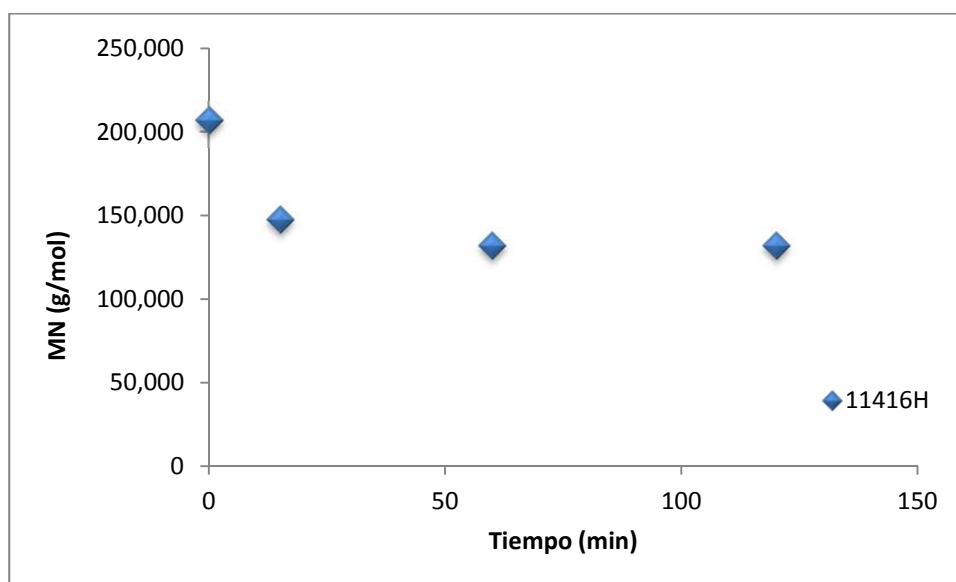
En el caso del copolímero hidrogenado con una baja cantidad de titanoceno se observa que hay un menor aumento en su peso molecular respecto al polímero 06416, el cual es atribuido como en el caso anterior a la adición de hidrógeno y al cambio en el volumen hidrodinámico de las cadenas de polímero sin que se observe un cambio significativo sobre el índice de polidispersidad.



**Figura 5.5** Gráfica del tiempo de elución del polímero 416 y dos polímeros hidrogenados producidos de 416 pero usando diferentes condiciones: 06416HTi (6 Ti/Li, 0.5 Ti/pol,  $S_G = 68\%$ ) y 12416HTi (7.3 Ti/Li, 1.5 Ti/pol,  $S_G = 25\%$ ).

Cuando se aumentó la cantidad de titanoceno a una relación de  $Ti/pol = 1.0$  mmol de  $Ti/100$  g de polímero, el peso molecular se vio seriamente afectado, disminuyendo cerca de  $80,000$  g/mol por lo que se obtuvo un polímero de  $132,000$  g/mol. Este resultado indica que durante el proceso de hidrogenación ocurrió ruptura de cadenas y pudiera pensarse en un primer momento, que el catalizador es tan activo que además de saturar los dobles enlaces rompe los enlaces sencillos, lo cual nos indicaría que no es selectivo hacia los dobles enlaces pero los resultados con concentraciones más bajas de titanoceno indican lo contrario, al no solo no registrar una disminución del peso molecular sino un aumento en tal. Por otra parte, podría suceder que el catalizador comienza a romper enlaces sencillos cuando ha logrado saturar los dobles enlaces, los cuales necesitan menor energía para romperse, pero esto tampoco ocurre ya que el grado de hidrogenación es menor cuando se utiliza una mayor cantidad de titanoceno, esto también es corroborado cuando se analiza la evolución del peso molecular conforme avanza el tiempo de reacción, Figura 5.6, en donde

se aprecia que el principal decremento del peso molecular ocurre al principio de reacción, al mismo tiempo que ocurre la hidrogenación, lo que indica que la ruptura de enlaces sencillos y dobles ocurren al mismo tiempo por lo que en tales condiciones de reacción el catalizador no es selectivo. Una probable razón para explicar el comportamiento del catalizador puede ser que, al encontrarse en alta concentración, existe una mayor probabilidad de que dos titanocenos se encuentren y formen un fulvaleno,<sup>55,56</sup> el cual es una especie muy activa pero no selectiva.



**Figura 5.6** Evolución del Mn durante la hidrogenación con un exceso de titanoceno.

Finalmente, cuando se agregó una cantidad mucho mayor de titanoceno ( $Ti/pol = 1.5$ ), el peso molecular disminuyó de una forma considerable, se redujo a casi la mitad, de 210,000 g/mol descendió a 108,000 g/mol, lo cual es atribuido a que un exceso de titanoceno afecta negativamente la selectividad del catalizador por lo que ataca a ambos, tanto a los dobles enlaces como a los sencillos, con lo cual provoca la degradación del polímero. Como se ve en la Figura 5.5 el polímero hidrogenado 12416 presenta una base más ancha que el polímero original, el ensanchamiento hacia la derecha es mucho mayor que hacia la izquierda por lo que se puede afirmar que aunque el fenómeno de entrecruzamiento ocurre éste es menor que el de ruptura de cadenas por lo que el resultado final sobre el peso molecular es un marcado decremento de este.



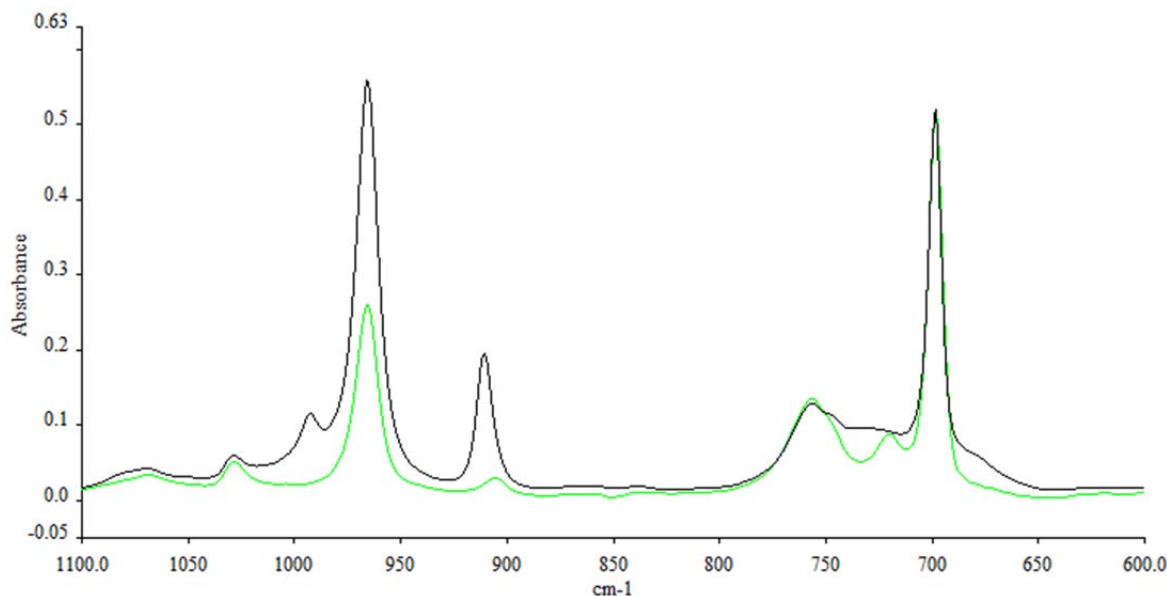
El análisis de los resultados de esta parte del trabajo indica que altas cantidades de catalizador perjudican el peso molecular del polímero al propiciar los fenómenos de entrecruzamiento y ruptura de cadenas, sin embargo hay cantidades de catalizador adecuadas con las cuales además de obtenerse un mayor nivel de hidrogenación no se degrada el polímero.

#### 5.3.4 Análisis de las muestras por FTIR

Mediante esta técnica es posible analizar el grado de saturación de los dobles enlaces 1,4-*trans* y 1,2-vinilos de la parte elastomérica del polímero y además verificar si ocurre saturación del anillo aromático del estireno.

Las señales de absorción de interés son las correspondientes a los dobles enlaces 1,4-*trans*, 1,2-vinilo del polibutadieno localizadas a 965, 910  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y la señal en 698  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente al estireno. La señal correspondiente a los dobles enlaces 1,4-*cis* localizada en 732  $\text{cm}^{-1}$  no se aprecia claramente debido a su bajo coeficiente de extinción,<sup>57</sup> respecto al coeficiente de los otros isómeros y del estireno y traslaparse a causa de la cercanía de dos señales del estireno en 758 y 698  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Figura 5.7 se presentan los espectros correspondientes al polímero 13416HTi (0.5 mol Ti/100 g de polímero y 7.3 mol de Li/mol de Ti) en la cual se obtiene una saturación global de 70.5%. Se observa claramente la disminución en la altura de las señales localizadas en 965 y 910  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los dobles enlaces 1,4-*trans* y 1,2-vinilos, indicativo de la menor concentración de dobles enlaces en el polímero hidrogenado. La señal correspondiente al 1,2-vinilo, 910  $\text{cm}^{-1}$ , prácticamente desaparece lo que indica que este tipo de enlaces se saturan completamente, mientras que la señal correspondiente al 1,4-*trans*, 965  $\text{cm}^{-1}$ , aunque disminuye marcadamente, permanece, lo que indica que cierta cantidad de estos dobles enlaces no se alcanzaron a hidrogenar. En el espectro del polímero 416 sin hidrogenar se presenta en 992  $\text{cm}^{-1}$  una pequeña señal que corresponde a la vibración fuera del plano del enlace C-H del 1,2-vinilo,<sup>58</sup> la cual desaparece en el espectro del polímero hidrogenado, indicando nuevamente la saturación completa de esos dobles enlaces.

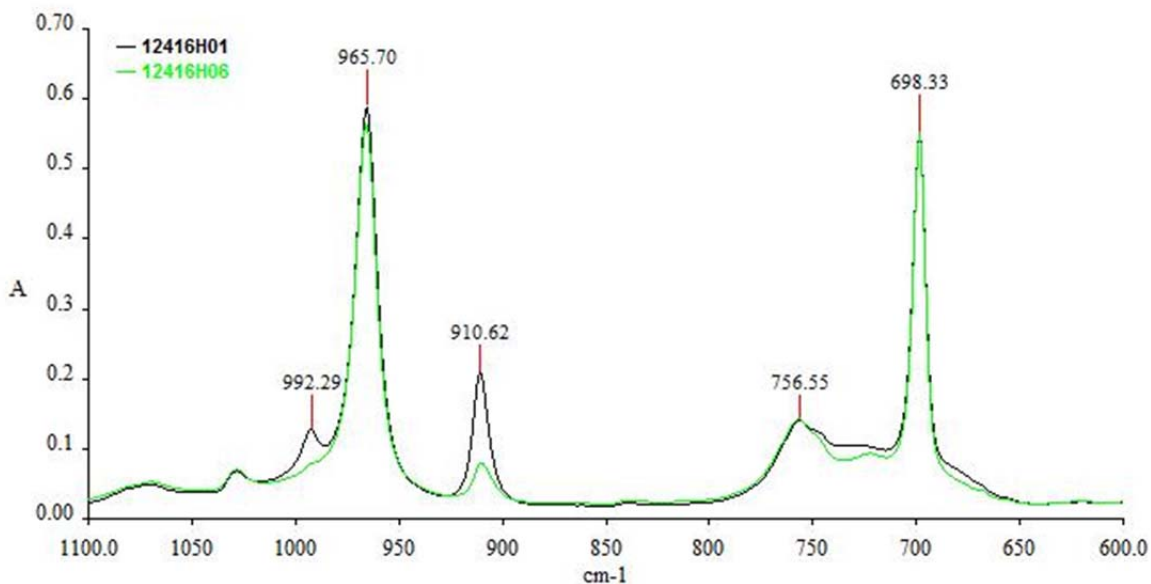


**Figura 5.7** Espectro de infrarrojo del polímero 416 y 13416HTi mostrando las señales características del poliestireno-*b* ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), y de los isómeros del polibutadieno-*b*: 1,2-vinilo ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) y 1,4-*trans* ( $965\text{ cm}^{-1}$ ).

Las dos señales de estireno en  $756$  y  $698\text{ cm}^{-1}$  prácticamente permanecen iguales en ambos espectros, indicativo de que el catalizador no satura los dobles enlaces del estireno por lo que se puede afirmar que el sistema catalítico empleado es selectivo hacia los dobles enlaces de las unidades de butadieno.

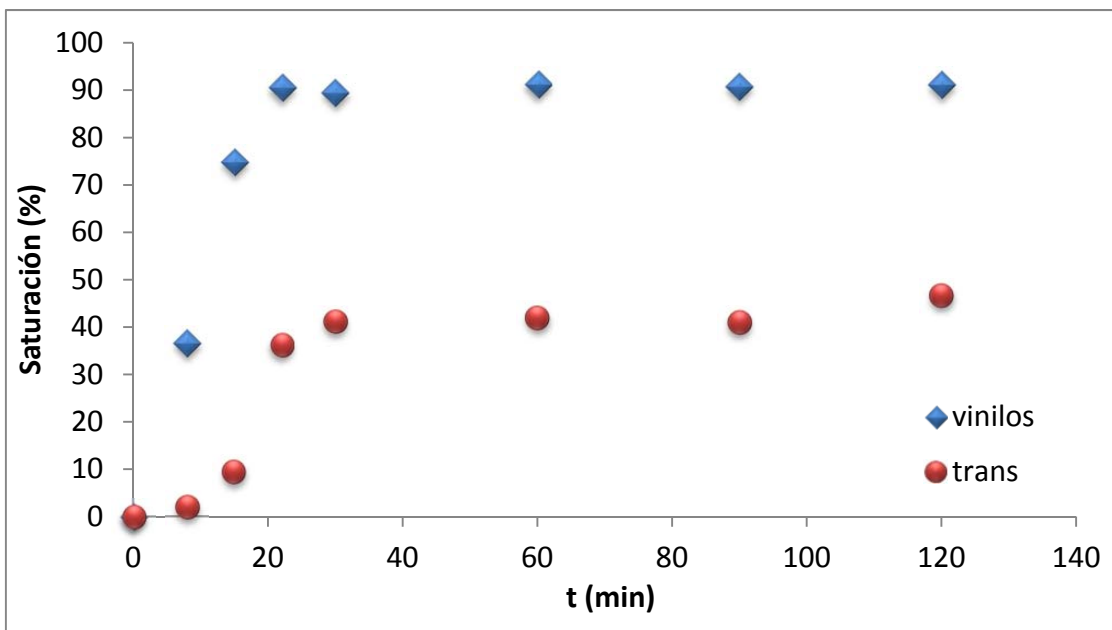
En el espectro del polímero hidrogenado aparece una señal en  $722\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a la vibración rocking de los metilenos,  $-\text{CH}_2-$ , que se forman al hidrogenarse los dobles enlaces 1,4.

En la Figura 5.8 se presentan los espectros, antes y después de ser hidrogenado, correspondientes al polímero 12416HTi (1.5 mol Ti/100 g de polímero y 7.3 mol de Li/mol de Ti) en la cual se obtiene una saturación global de 25%. En tal figura se observa una gran disminución de la señal correspondiente a los dobles enlaces 1,2-vinilo pero sólo una ligera disminución de los dobles enlaces 1,4-*trans*, indicativo del bajo grado de saturación alcanzado. Por otra parte, no se observa cambio en las señales correspondientes al estireno,  $756$  y  $698\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que, aunque bajo las condiciones de esta reacción las cuales propician la ruptura de los enlaces dobles y sencillos, la parte del estireno no se ve afectada, no hay saturación de los dobles enlaces del anillo aromático.



**Figura 5.8** Espectro de infrarrojo del polímero 12416H01 y 12416H06 mostrando las señales características del poliestireno-*b* ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), y de los isómeros del polibutadieno-*b*: 1,2-vinilo ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) y 1,4-*trans* ( $965\text{ cm}^{-1}$ ).

En la Figura 5.9 se presenta el perfil de hidrogenación de los dos isómeros que presentan vibraciones características claras por infrarrojo, el 1,4-*trans* y el 1,2-vinilo, para la hidrogenación 13416HTi (0.5 mol Ti/100 g de polímero y 7.3 mol de Li/mol de Ti). Como puede observarse, el grado de hidrogenación alcanzado por los 1,2-vinilos es mayor y es más rápido, esto es atribuido a que la especie catalítica interactúa más fácilmente con los dobles enlaces localizados en los grupos colgantes, los 1,2-vinilos, que con los dobles enlaces que se encuentran en la cadena principal, los 1,4-*cis* y 1,4-*trans*, es decir, los 1,2-vinilos tienen un menor impedimento estérico. Se puede decir que durante los primeros minutos de reacción (minuto 0 a 8) el catalizador hidrogena a los 1,2-vinilos y cuando esta cercano a concluir comienza a hidrogenar a los 1,4-*trans* (minuto 8 a 30). También se observa que prácticamente a los 22 minutos de comenzada la hidrogenación se alcanza el grado de hidrogenación ya que en los 90 minutos siguientes el grado de hidrogenación prácticamente ya no aumenta.

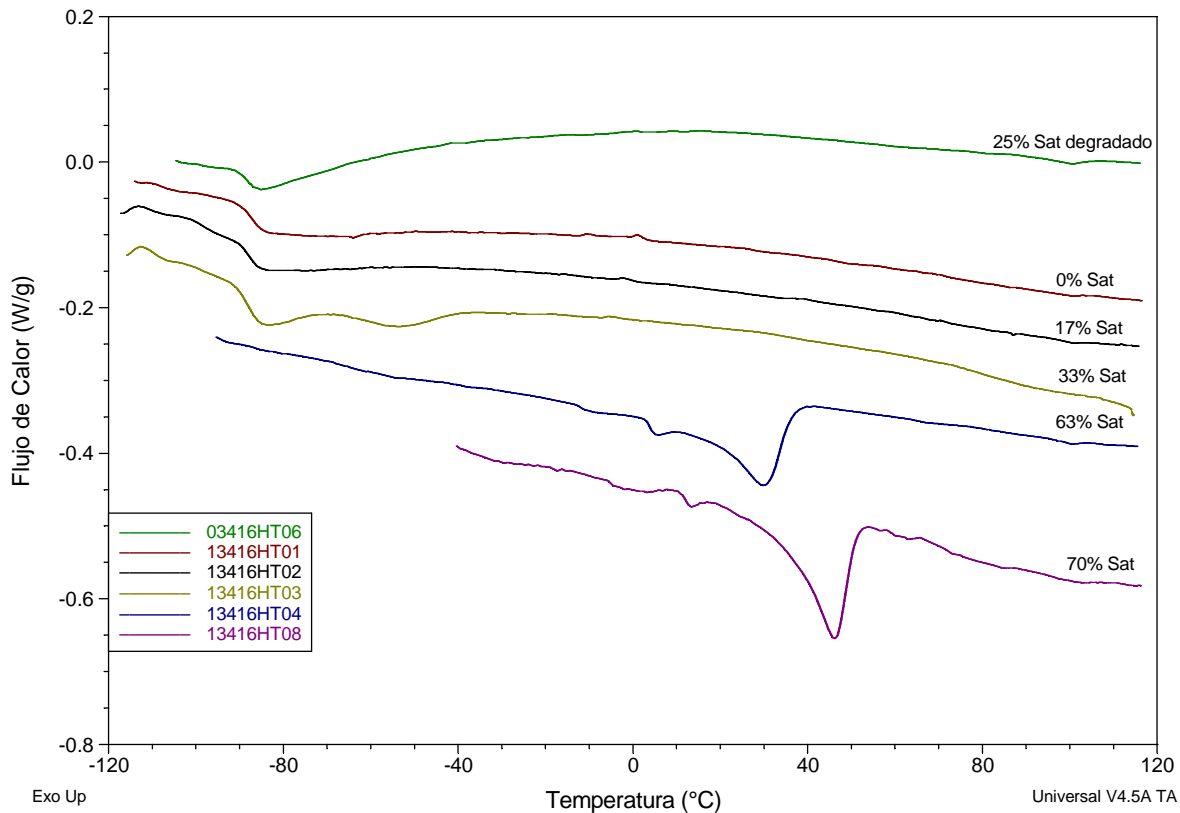


**Figura 5.9** Progreso de la hidrogenación de 416 en términos del porcentaje de saturación de los isómeros 1,2-vinilo y 1,4-*trans* del bloque de polibutadieno como una función del tiempo de hidrogenación.

### 5.3.5 Análisis de las muestras por DSC

Con el objetivo de determinar el efecto del grado de hidrogenación sobre el comportamiento térmico en el polímero 416, se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a algunas muestras del polímero precursor así como de los hidrogenados. En la Figura 5.10 se muestran los termogramas del copolímero precursor y del hidrogenado a diferentes grados.

El termograma superior corresponde al copolímero 416 precursor y muestra el comportamiento típico para este tipo de polímeros, una transición vítrea,  $T_g$ , en la zona de  $-90^{\circ}\text{C}$  correspondiente al bloque de polibutadieno. La  $T_g$  correspondiente al bloque de poliestireno se encuentra alrededor de  $100^{\circ}\text{C}$ , sin embargo, en polímeros con una baja cantidad de estireno es difícil observarla experimentalmente.



**Figura 5.10** Termogramas del polímero 416 con diferentes grados de hidrogenación.

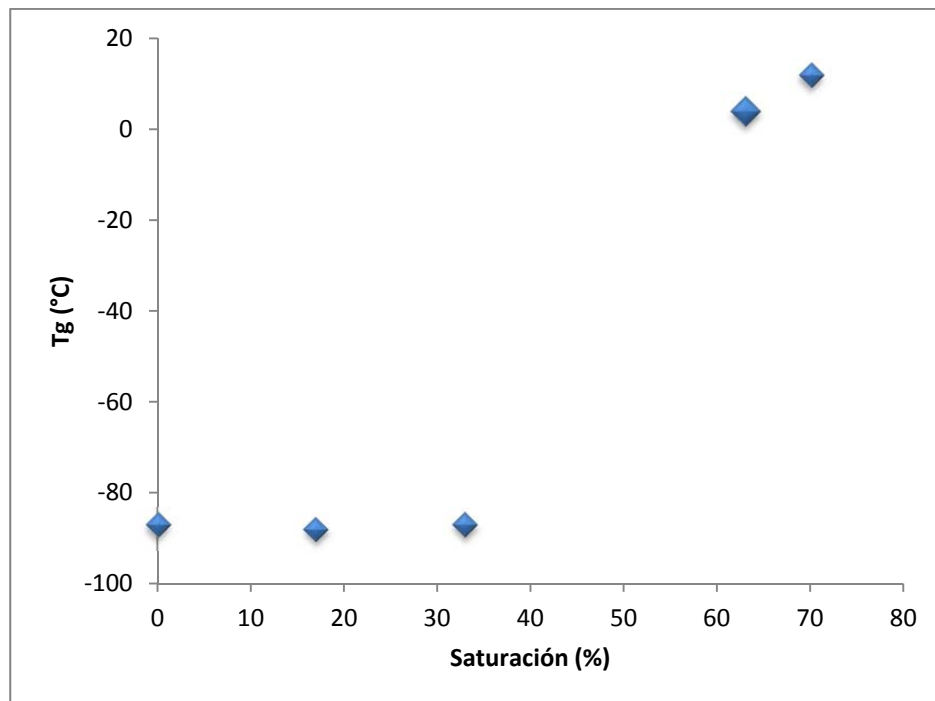
Las dos primeras muestras, 416 sin hidrogenar y con 17% de saturación prácticamente no presentan un cambio en su comportamiento térmico, es decir el grado de hidrogenación no es suficiente para reflejar un cambio en el valor de la temperatura de transición vítrea o en la forma del termograma. La tercera muestra, que posee un 33% de saturación, presenta prácticamente el mismo valor de  $T_g$ , pero muestra un pequeño endoterma alrededor de  $-53^\circ\text{C}$  que es atribuido a una pequeña fusión. La formación de zonas cristalinas en polibutadienos hidrogenados es atribuida a la naturaleza cristalina de los bloques  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-_n$  formados tras la hidrogenación de las unidades 1,4-*cis* y *trans*.<sup>59</sup>

El cuarto y quinto termograma, polímero con 63 y 70% de saturación, son marcadamente diferentes al termograma del polímero precursor, la temperatura de transición vítrea aumenta considerablemente como resultado de la hidrogenación, debido a que ésta facilita el ordenamiento de las cadenas y este orden dificulta la movilidad en los dominios amorfos produciendo un aumento en la  $T_g$ .<sup>60</sup> Adicionalmente, el endoterma correspondiente a la

fusión de dominios cristalinos se define mejor, al alcanzarse un mayor grado de hidrogenación. Como se mencionó anteriormente, en el polibutadieno se forman dominios cristalinos cuando se saturan las unidades 1,4, por lo tanto se esperaba que las primeras muestras, en las cuales están hidrogenadas principalmente las unidades 1,2 no presentaran cristalinidad y que ésta se presentara en las últimas, en las cuales las unidades 1,4 están hidrogenadas.

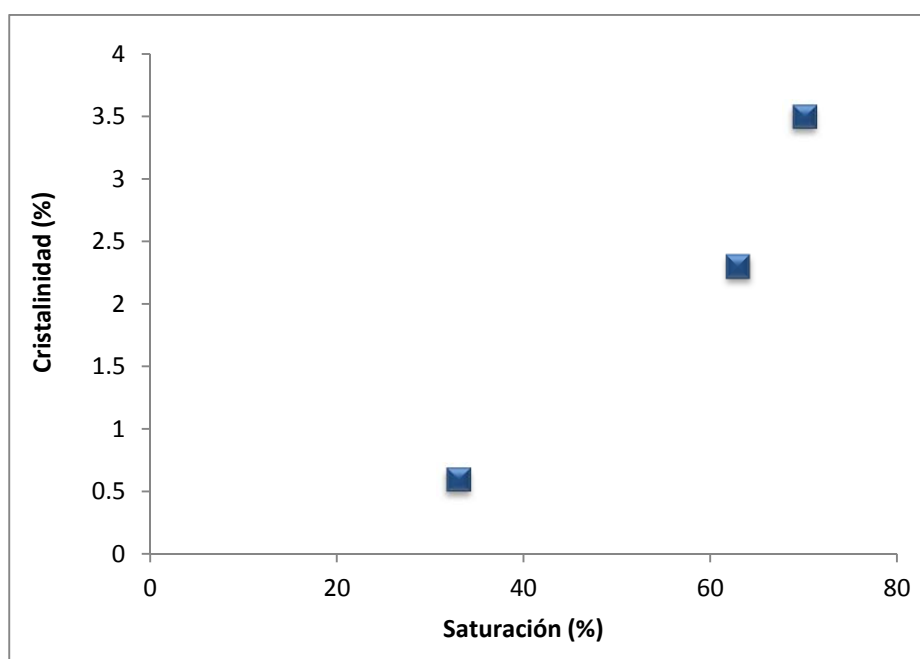
El endoterma de fusión presente en los termogramas no es uniforme, su lado izquierdo está más pronunciado que el derecho debido a que los dominios cristalinos están formados por lamellas de diferente grosor y grado de perfección por lo que no todas comienzan a fundir a exactamente la misma temperatura.<sup>70</sup>

En la Figura 5.11 se presenta gráficamente la relación del grado de saturación global del polímero sobre la temperatura de transición vítrea. En ella se observa que al menos hasta un 33% de saturación global no hay un efecto de la saturación sobre la temperatura de transición vítrea, pero después de éste la  $T_g$  aumenta de  $-87^\circ\text{C}$  con 33% de saturación a 4 y  $12^\circ\text{C}$  con 66 y 70% de saturación respectivamente.



**Figura 5.11** Efecto del grado de saturación global sobre la  $T_g$ .

En la Figura 5.12 se presenta la relación del grado de saturación global del polímero sobre la cristalinidad. En ella se observa que el polímero hidrogenado comienza a presentar dominios cristalinos un poco antes de llegar a una saturación global menor a 33% y que conforme avanza la hidrogenación aumenta el grado de cristalinidad de éste.

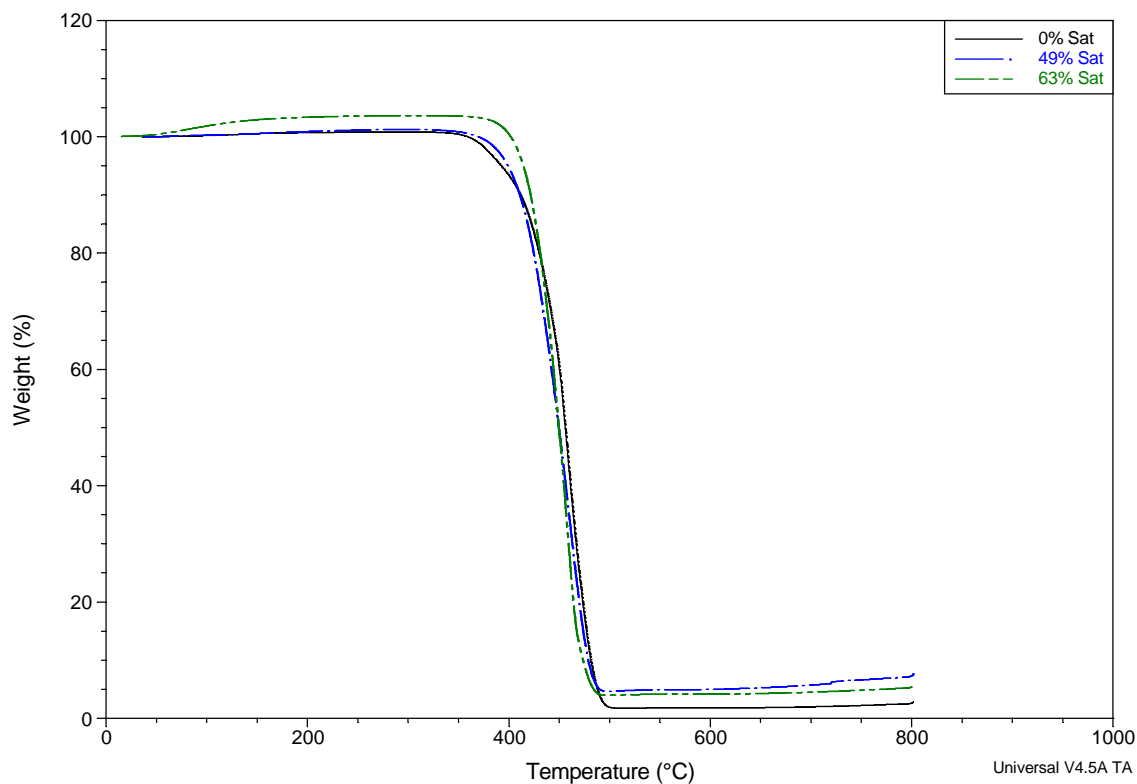


**Figura 5.12** Efecto del grado de saturación global sobre la cristalinidad.

### 5.3.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizaron pruebas de termogravimetría con la finalidad de observar el comportamiento de los polímeros a altas temperaturas, es decir, el efecto de la hidrogenación sobre la degradación térmica. En la Figura 5.13 Se presentan los termogramas del polímero S-416 con diferentes grados de saturación, en ella se observa el aumento en la temperatura en la que se comienzan a degradar los polímeros hidrogenados respecto del polímero precursor pero una disminución de la temperatura en la que se terminan de degradar, es decir, el proceso de degradación en los polímeros hidrogenados se va presentando en un intervalo más estrecho. Probablemente esto se deba a que la estructura de la parte elastomérica del polímero se vuelve más uniforme conforme se hidrogena, es decir, en esta parte del

polímero, conforme se satura, va aumentando la relación de enlaces sencillos respecto a los dobles enlaces, se tiende a solo un tipo de enlace, los cuales se rompen a la misma temperatura.



**Figura 5.13.** TGA en nitrógeno del S-416 con diferentes grados de saturación.

La temperatura en la cual se ha perdido el 10% de la muestra prácticamente no cambia para el polímero con 49% de saturación, respecto al polímero precursor; pero al aumentar el grado de hidrogenación a 63% la temperatura aumenta de 412°C para el S-416 a 421°C, indicando una mayor estabilidad térmica para este copolímero hidrogenado. Estos resultados indican que es necesario saturar más del 49% de los dobles enlaces para mejorar la resistencia térmica de este copolímero, una saturación menor a esta no mejora el desempeño térmico del material.

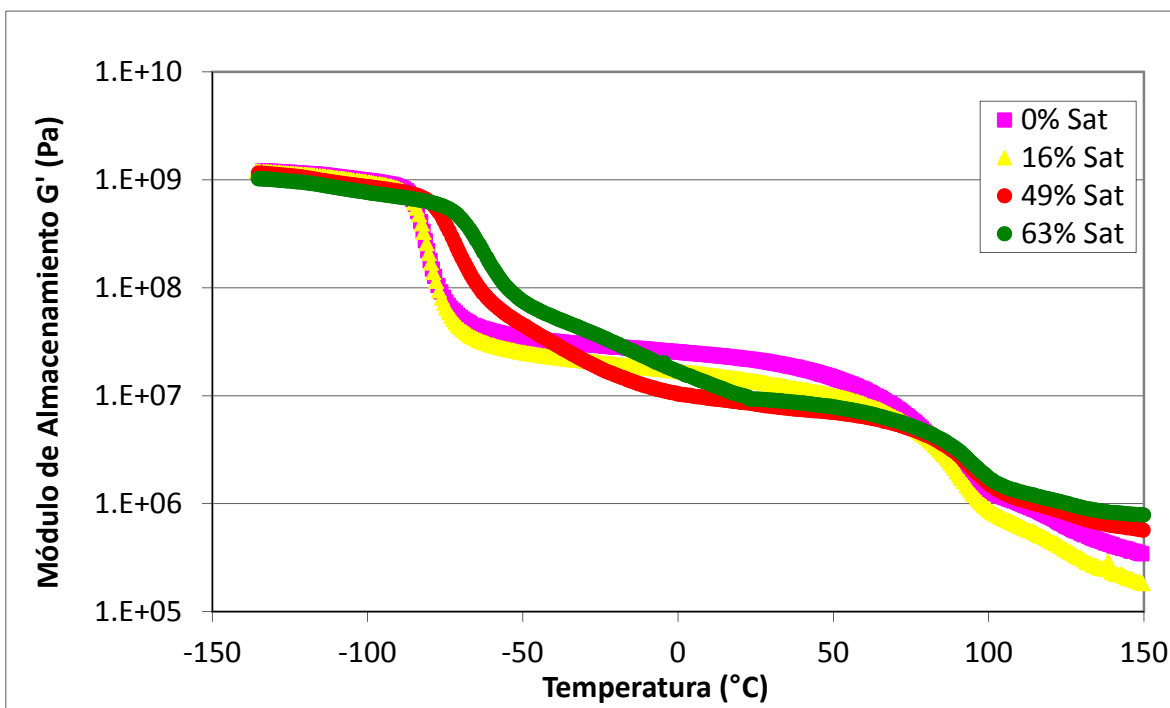


**Tabla 5.5** Efecto del grado de saturación sobre la temperatura de degradación de S-416.

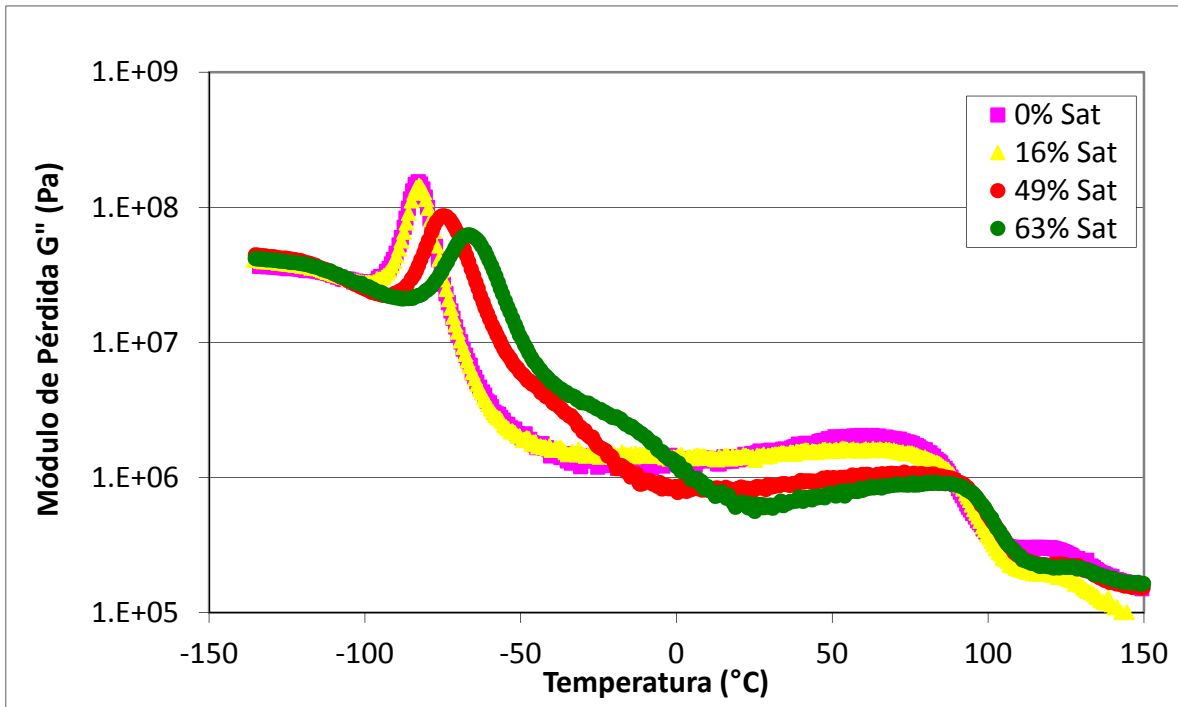
Muestra	Saturación %	T <sub>10</sub> %	T <sub>90</sub> %
416	0	412	481
14416HTi	49	411	479
17416HTi	63	421	473

### 5.3.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

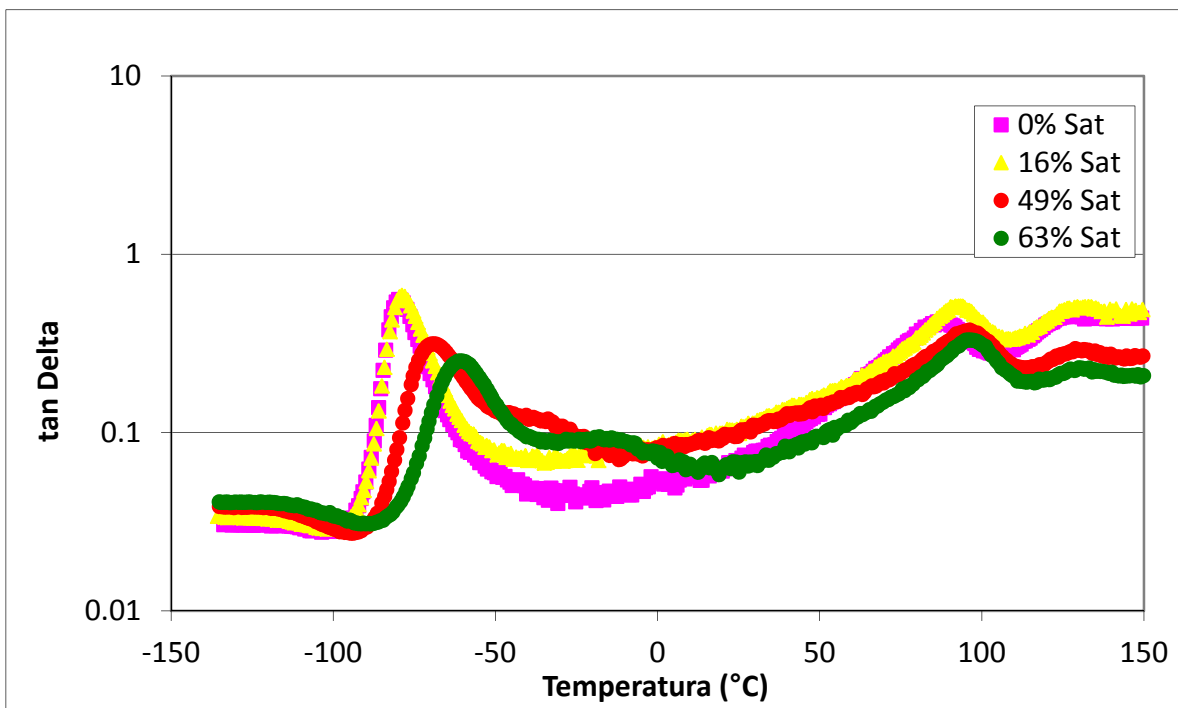
Las curvas resultantes del análisis dinámico mecánico para el copolímero S-416 y sus muestras parcialmente hidrogenadas presentan 3 relajaciones principales. El módulo de almacenamiento,  $G'$ , el módulo de pérdida,  $G''$  y  $\tan \delta$  se presentan en las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16, respectivamente.



**Figura 5.14.** Efecto del grado de saturación sobre el módulo de almacenamiento,  $G'$ , del copolímero S-416.



**Figura 5.15.** Efecto del grado de saturación sobre el módulo de pérdida,  $G''$ , del S-416.



**Figura 5.16.** Efecto del grado de saturación sobre  $\tan \delta$  del copolímero S-416.

El efecto de la hidrogenación sobre las relajaciones térmicas de estos sistemas se hace evidente cuando se comparan sus módulos de pérdida y tan Delta. Como se muestra en las Figuras 5.15 y 5.16, el nivel de hidrogenación afecta de una manera precisa la ubicación de los valores máximos en las curvas del módulo de pérdida y tan Delta, lo que sugiere un cambio gradual en la capacidad del material para disipar la energía durante la deformación, probablemente causado por el aumento en la rigidez de los polímeros después de la hidrogenación. Las muestras presentan 2 transiciones muy marcadas evidenciadas por un máximo en la señal de tan  $\delta$  y 2 transiciones débiles. Los valores de las transiciones se encuentran resumidos en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6.** Transiciones presentadas por el S-416 y sus parcialmente hidrogenados.

Muestra	Saturación %	Transiciones			
		T1 °C	T2 °C	T3 °C	T4 °C
416	0	-79.81	-	87.39	128.81
03416HTi	16	-78.80	-	93.49	128.58
14416HTi	49	-68.80	-38.21	96.30	128.92
17416HTi	63	-60.80	-17.87	95.85	129.39

Se observa un claro efecto del nivel de hidrogenación para el caso de T1, la cual corresponde a la  $T_g$  del polibutadieno. Esos valores no son iguales a los obtenidos por DSC debido a la diferente naturaleza de la respuesta que presentan las muestras a las condiciones experimentales de DMA y DSC.<sup>71</sup> T2 se presenta solo en las muestras con mayor grado de hidrogenación lo que sugiere que estas transiciones se deban a la fusión de pequeñas zonas cristalinas las cuales se forman al hidrogenarse los dobles enlaces 1,4. En contraste, T3 es débilmente afectada y T4 no es afectada por el grado de hidrogenación, estas transiciones son atribuidas al poliestireno. T3 corresponde a la  $T_g$  del bloque de estireno la cual aumenta ligeramente al aumentar la  $T_g$  del bloque de butadieno al avanzar la hidrogenación. T4 es la temperatura de flujo totalmente viscoso de las cadenas del bloque de estireno,<sup>59</sup> a esta temperatura las cadenas de estireno en bloques que forman la fase dispersa comienzan a tener completa libertad de movimiento, lo cual las lleva a cambiar su forma a esferas.

Estos resultados corroboran la hidrogenación preferencial del bloque de butadieno en el copolímero al presentarse los mayores cambios en las transiciones atribuidas al bloque de butadieno, T1 y T2, mientras que las transiciones atribuidas al bloque de estireno, T3 y T4 son afectadas débilmente.

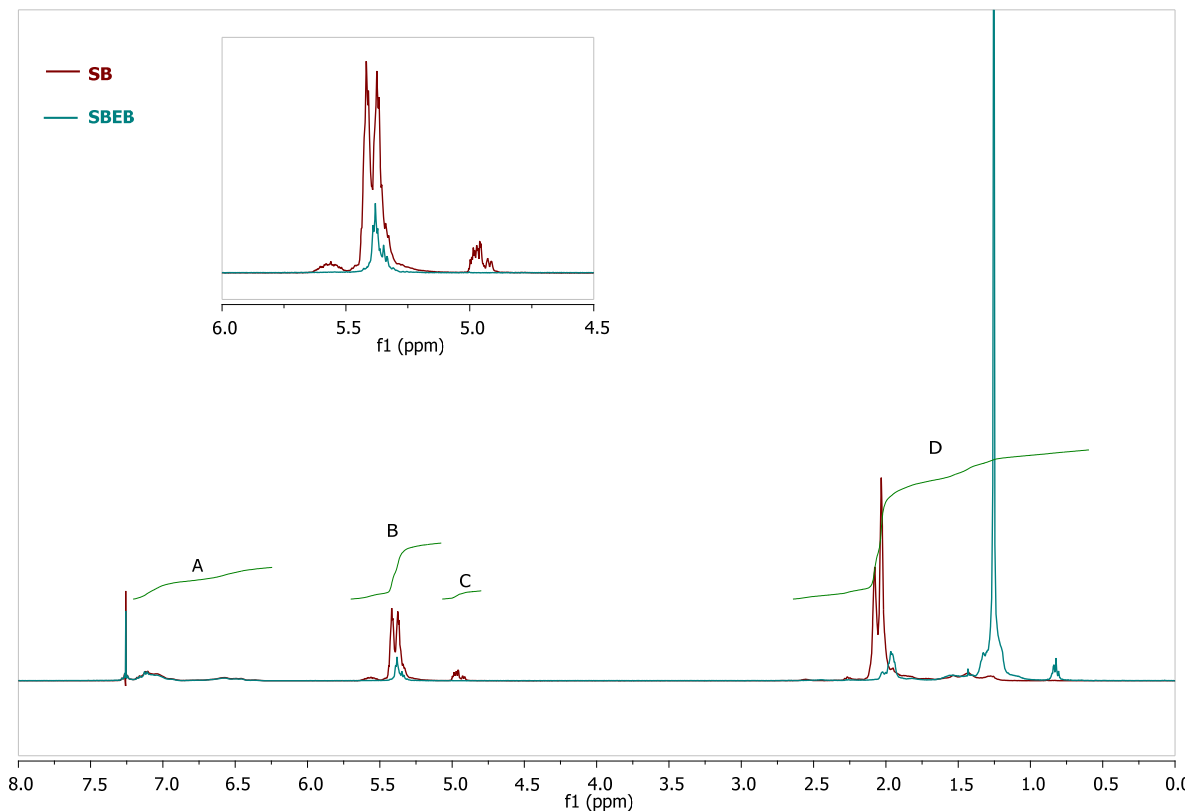
#### **5.4 Hidrogenación de S-1205**

El copolímero Solprene 1205 fue el segundo polímero en ser hidrogenado en este estudio. Como se presentó en la Tabla 5.2 este polímero es un copolímero lineal gradual de estireno butadieno (SBR). La hidrogenación se llevó a cabo bajo las condiciones que produjeron el mayor grado de hidrogenación en el S-416, Li/Ti=6 y Ti/pol =0.5, sin que se presentara degradación del polímero.

##### 5.4.1 Análisis de las muestras por $^1\text{H}$ RMN

En la Figura 5.17 se presentan los espectrogramas del 1205 y su respectivo hidrogenado, en ella se observan las señales características para un espectro de un copolímero de este tipo. En primer lugar veamos las señales correspondientes al anillo aromático del estireno (6.25-7.25 ppm), se nota claramente que son las mismas en intensidad y ubicación por lo tanto se puede afirmar que el catalizador, en las condiciones utilizadas, no satura los dobles enlaces del anillo aromático.

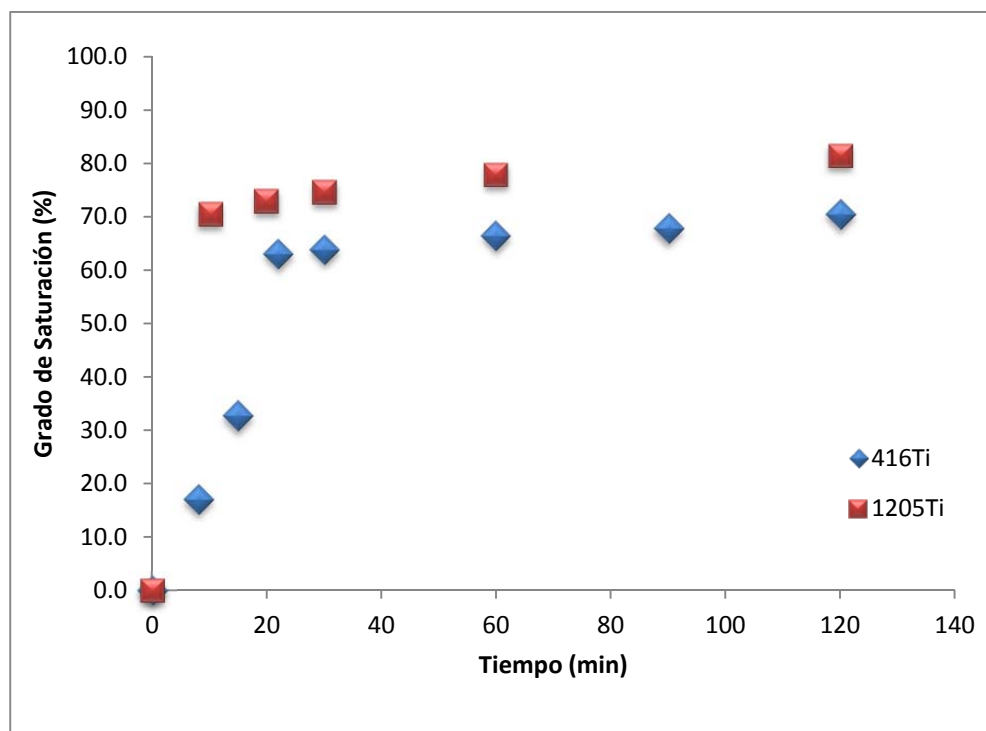
La sección correspondiente a los protones de los dobles enlaces se muestra ampliada en el recuadro, el espectro del polímero original presenta 3 grupos de señales, los de 5.6 y 5.0 ppm corresponden a los 1,2-vinilos, estas señales desaparecen completamente en el espectro del polímero hidrogenado lo que indica que la saturación de este isómero es total, mientras que el grupo de señales ubicado en 5.42 y 5.47 corresponden a los 1,4-*cis* y *trans*, estas señales se reducen marcadamente en el espectro del polímero hidrogenado, indicando que la saturación de estos dobles enlaces es parcial.



**Figura 5.17.** <sup>1</sup>H NMR espectro de SB y SBEB.

En la sección correspondiente a los protones alifáticos, en el espectro del polímero sin hidrogenar se tiene una señal muy intensa y amplia (1.8-2.4 ppm) integrada por las señales traslapadas correspondientes a los protones de los metinos de las unidades 1,2-vinilo y los protones de los metilenos de las unidades 1,4-*cis* y *trans*, es decir los protones vecinos de los dobles enlaces, mientras que en el espectro del polímero hidrogenado estas señales aparecen marcadamente disminuidas, debido a la desaparición de los dobles enlaces producto de su hidrogenación. Se tiene también, en el espectro del polímero precursor, un grupo de señales entre 1.2 y 1.55 ppm atribuidas a los metilenos de las unidades 1,2-vinilo (protones de alifáticos vecinos de alifáticos), esta señal aumenta muy considerablemente debido a que en esta zona aparecen, en el espectro del polímero hidrogenado, todos los protones de los dobles enlaces 1,4-*cis* y *trans* así como de los metilenos de estas mismas unidades que han sido saturados. Finalmente, en el espectro del polímero hidrogenado aparece una señal en 0.9 ppm que no existía en el espectro del polímero precursor, esta señal es atribuida a los metilos formados en la hidrogenación de las unidades 1,2-vinilo.

En la Figura 5.18 se presenta el progreso de la saturación global de los dos polímeros comerciales hidrogenados, calculada mediante la Ecuación 4. En esta figura es posible apreciar que la hidrogenación del S-1205 es más rápida además de alcanzarse un grado mayor de saturación que el S-416.



**Figura 5.18.** Progreso de la hidrogenación global de los copolímeros S-416 (Li/Ti=7.3, Ti/pol=0.5) y S-1205 (Li/Ti=6, Ti/pol=0.5).

En aproximadamente 10 minutos de reacción ya se han hidrogenado el 70% de los dobles enlaces para el S-1205 mientras que para el S-416 solo se han saturado el 17%. En los diez minutos siguientes la saturación del 1205 aumenta a 73% y el 416 aumenta a 63%. En los siguientes 100 minutos de reacción la hidrogenación del S-1205 aumenta a 81% y la del S-416 aumenta a 70%. Para el S-1205 la hidrogenación ocurre rápidamente durante los primeros 10 minutos y después se vuelve muy lenta durante el resto del tiempo de reacción. Para el S-416 ocurre algo semejante sólo que a este la hidrogenación rápida ocurre durante los primeros 20 minutos y el resto del tiempo de reacción se vuelve lenta. Esta ralentización quizá se deba a que la disponibilidad de dobles enlaces disminuye conforme avanza la

reacción, es decir uno de los reactivos se va agotando, además de que, como efecto de la hidrogenación, la solubilidad del polímero cambia, se vuelve menos soluble por lo que problemas de difusión se vuelven importantes en esta etapa de reacción.

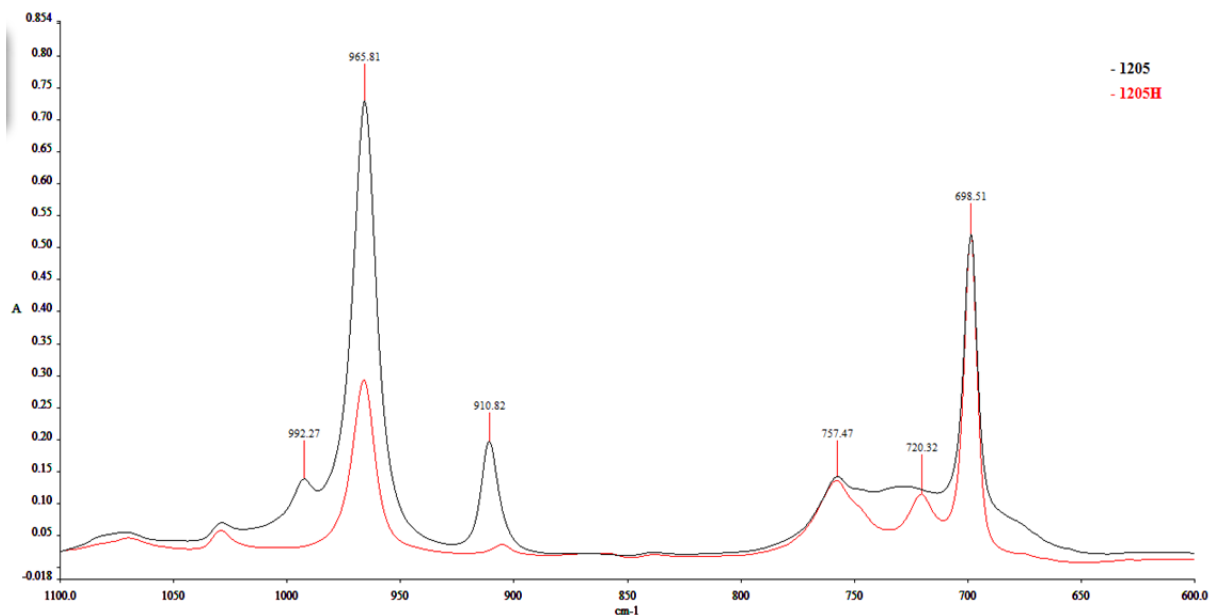
Referente a que el S-1205 alcanza un mayor grado de hidrogenación se puede atribuir al hecho de que el S-416 posee una cantidad mayor de estireno, y a la arquitectura de la cadena, la forma de estrella sea un impedimento estérico para que la hidrogenación se lleve a cabo.

#### 5.4.2 Análisis de las muestras por FTIR

En la Figura 5.19 se presentan los espectros correspondientes al polímero S-1205 y su correspondiente hidrogenado. En ella se observa claramente la disminución en la altura de las señales localizadas en 965 y 910  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los dobles enlaces 1,4-*trans* y 1,2-vinilos, indicativo de la menor concentración de dobles enlaces en el polímero hidrogenado. La señal correspondiente al 1,2-vinilo, 910  $\text{cm}^{-1}$ , prácticamente desaparece lo que indica que este tipo de enlaces se saturan completamente, mientras que la señal correspondiente al 1,4-*trans*, 965  $\text{cm}^{-1}$ , aunque disminuye marcadamente, permanece, lo que indica que cierta cantidad de estos dobles enlaces no se alcanzaron a hidrogenar. En el espectro del polímero 1205 sin hidrogenar se presenta en 992  $\text{cm}^{-1}$  una pequeña señal que corresponde a la vibración fuera del plano del enlace C-H del 1,2-vinilo, la cual desaparece en el espectro del polímero hidrogenado, indicando nuevamente la saturación completa de esos dobles enlaces.

Las dos señales de estireno en 756 y 698  $\text{cm}^{-1}$  prácticamente permanecen iguales en ambos espectros, indicativo de que el catalizador no satura los dobles enlaces del estireno por lo que se puede afirmar que el sistema catalítico empleado es selectivo hacia los dobles enlaces de las unidades de butadieno.

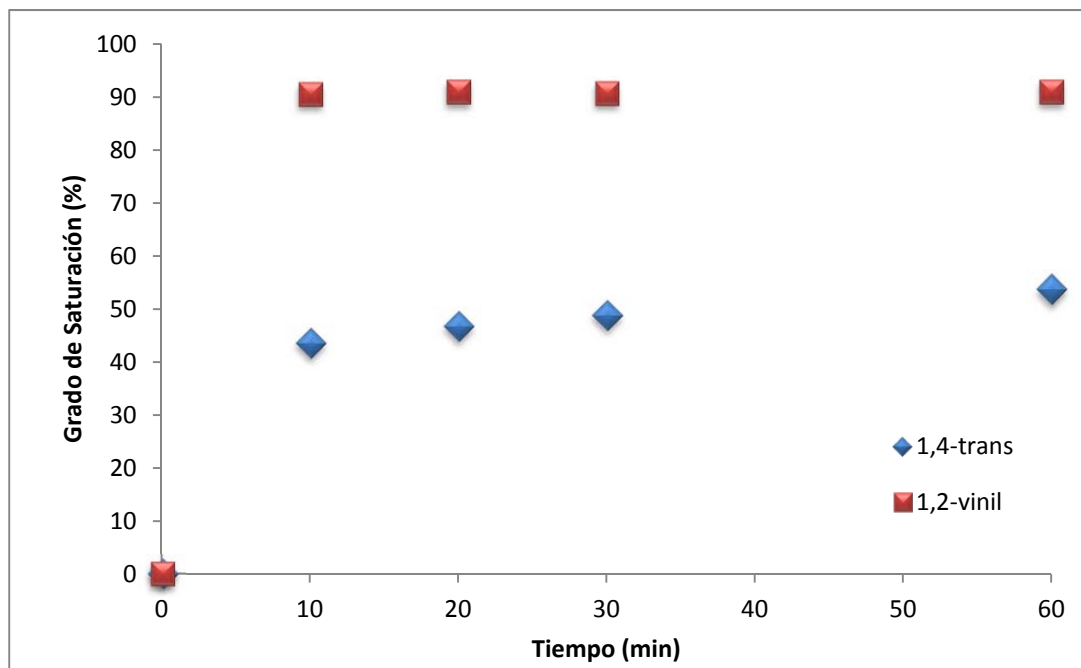
En el espectro del polímero hidrogenado aparece una señal en 722  $\text{cm}^{-1}$  la cual corresponde a la vibración rocking de los metilenos,  $-\text{CH}_2-$ , que se forman al hidrogenarse los dobles enlaces 1,4.



**Figura 5.19** Espectro de infrarrojo del polímero 1205 y 1205H mostrando las señales características del poliestireno-*b* ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), y de los isómeros del polibutadieno-*b*: 1,2-vinilo ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) y 1,4-*trans* ( $965\text{ cm}^{-1}$ ).

En la Figura 5.20 se presenta el perfil de hidrogenación de los dos isómeros que es posible observar por infrarrojo, el 1,4-*trans* y el 1,2-vinilo, para la hidrogenación del polímero S-1205. Se observa que el grado de hidrogenación alcanzado por los 1,2-vinilos es mayor y es más rápido, esto es atribuido a que la especie catalítica interactúa más fácilmente con los dobles enlaces localizados en los grupos colgantes, los 1,2-vinilos, que con los dobles enlaces que se encuentran en la cadena principal, los 1,4-*cis* y 1,4-*trans*, es decir, los 1,2-vinilos tienen un menor impedimento estérico. Se puede observar que prácticamente a los 10 minutos de comenzada la hidrogenación se alcanza el grado de hidrogenación ya que en los 110 minutos siguientes el grado de hidrogenación aumenta marginalmente.



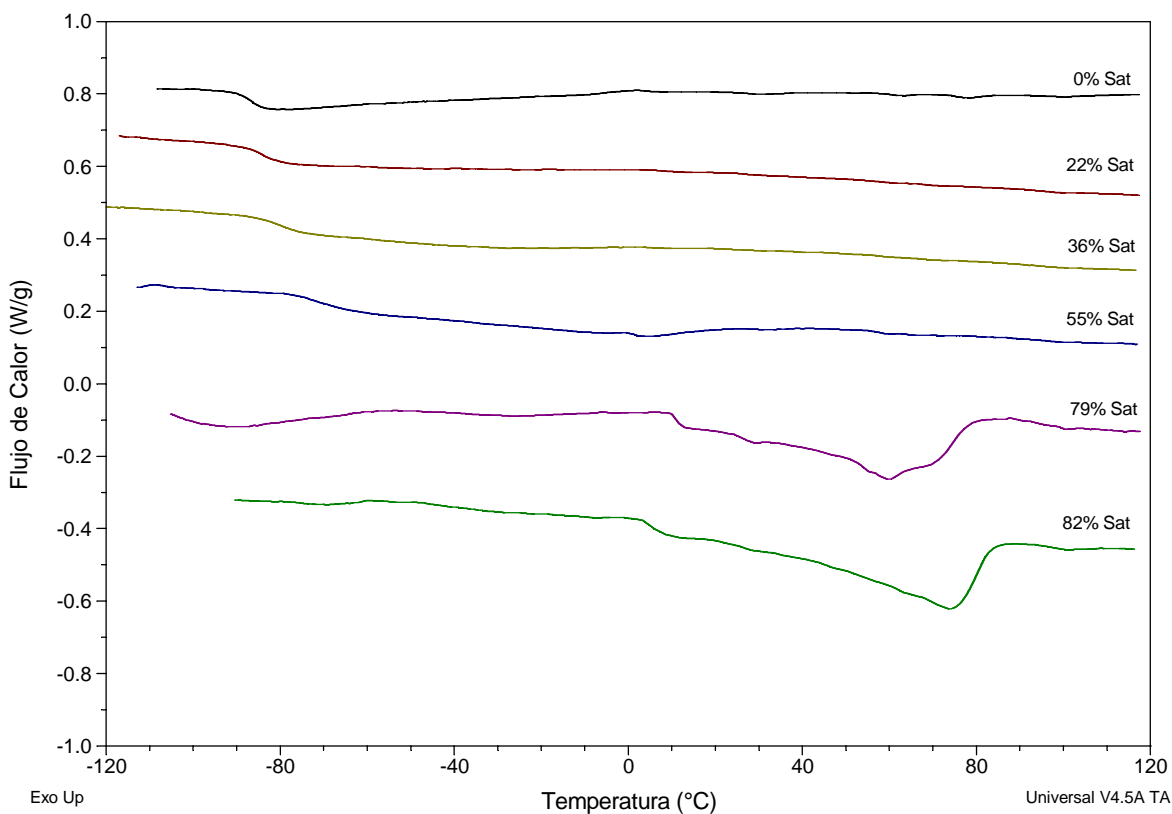


**Figura 5.20** Progreso de la hidrogenación de 1205 en términos del porcentaje de saturación de los isómeros 1,2-vinilo y 1,4-*trans* del bloque de polibutadieno como una función del tiempo de hidrogenación  $t$ .

#### 5.4.3 Análisis de las muestras por DSC

Con el objetivo de determinar el efecto del grado de hidrogenación sobre el comportamiento térmico en el polímero S-1205, se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a algunas muestras del polímero precursor así como de los hidrogenados. En la Figura 5.21 se muestran los termogramas del copolímero precursor y del hidrogenado a diferentes grados.

El termograma superior corresponde al copolímero S-1205 precursor y muestra el comportamiento típico para este tipo de polímeros, una transición vítrea,  $T_g$ , entre  $-80$  a  $-90^{\circ}\text{C}$  correspondiente al bloque de polibutadieno. La  $T_g$  correspondiente al bloque de poliestireno se encuentra alrededor de  $100^{\circ}\text{C}$ , sin embargo, en polímeros con una baja cantidad de estireno es difícil observarla experimentalmente.



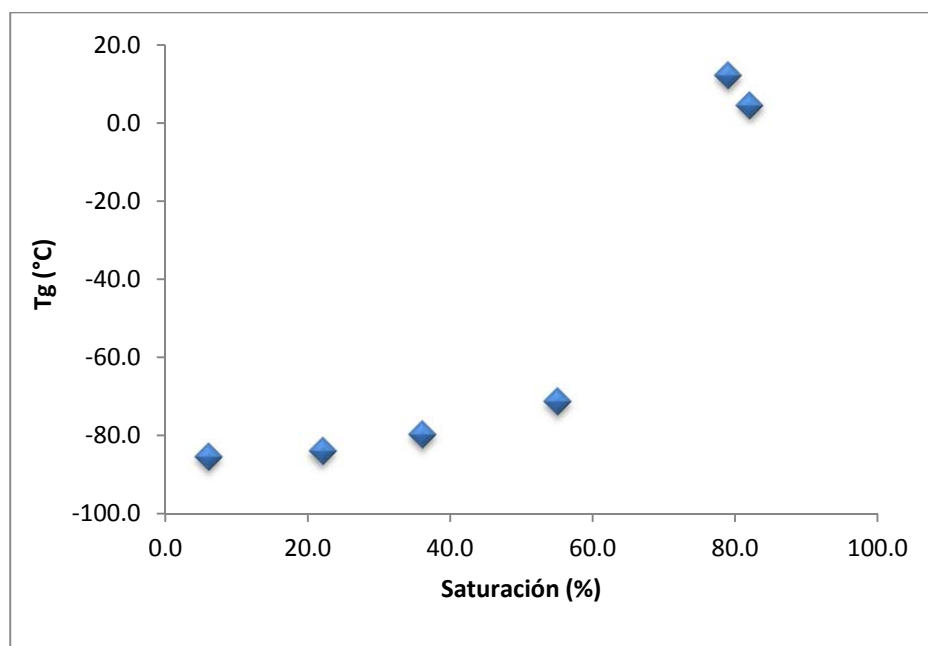
**Figura 5.21** Termogramas del polímero S-1205 con diferentes grados de hidrogenación.

En las tres primeras muestras, S-1205 sin hidrogenar, con 22% y 36% de saturación presentan un pequeño cambio en su comportamiento térmico, es decir el grado de hidrogenación alcanzado provoca un ligero aumento en el valor de la temperatura de transición vítrea al pasar de -85 a -84 y -80°C respectivamente. La cuarta muestra, que posee un 55% de saturación, presenta además del aumento en el valor de  $T_g$ , -71°C, un pequeño endoterma alrededor de 4°C que es atribuido a una pequeña fusión. La formación de zonas cristalinas en polibutadienos hidrogenados es atribuida a la naturaleza cristalina de los bloques  $-(CH_2-CH_2)_n$  formados tras la hidrogenación de las unidades 1,4-*cis* y *trans*.<sup>59</sup>

El quinto y sexto termograma, polímero con 79 y 82% de saturación, son marcadamente diferentes al termograma del polímero precursor, la temperatura de transición vítrea aumenta considerablemente como resultado de la hidrogenación, debido a que ésta facilita el ordenamiento de las cadenas y este orden dificulta la movilidad en los dominios amorfos

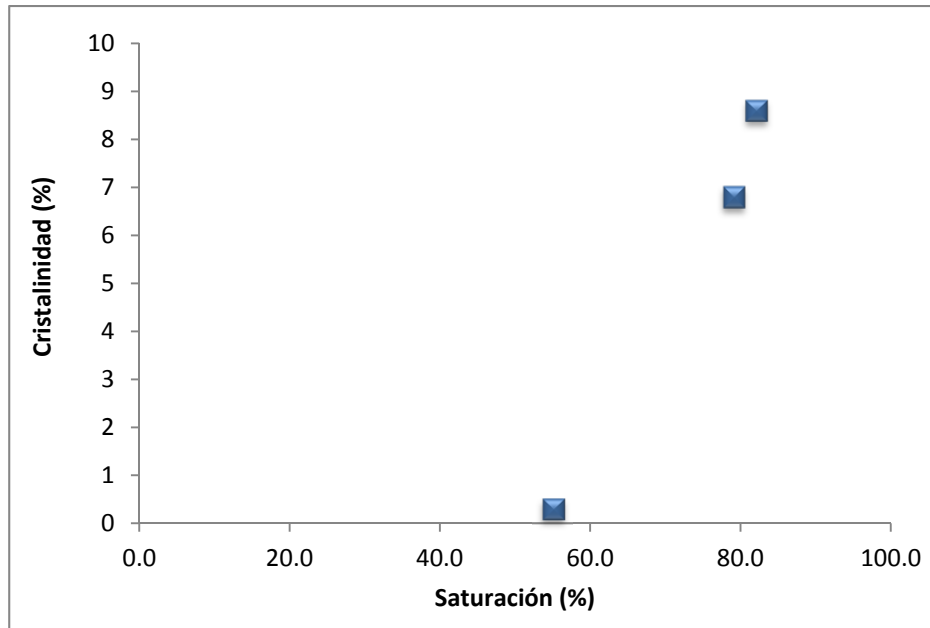
produciendo un aumento en la  $T_g$ .<sup>60</sup> Adicionalmente, el endoterma correspondiente a la fusión de dominios cristalinos se define mejor, al alcanzarse un mayor grado de hidrogenación. Como se mencionó anteriormente, en el polibutadieno se forman dominios cristalinos cuando se saturan las unidades 1,4, por lo tanto se esperaba que en las últimas muestras, en las cuales las unidades 1,4 alcanzan un grado mayor de hidrogenación presentaran cristalinidad.

En la Figura 5.22 se presenta gráficamente la relación del grado de saturación global del polímero sobre la temperatura de transición vítrea. En ella se observa que desde el inicio de la hidrogenación y al menos hasta un 55% de saturación global la  $T_g$  aumenta discretamente, pero después su aumento es bastante marcado, de  $-71^\circ\text{C}$  con 55% de saturación a  $12^\circ\text{C}$  con 79% de saturación.



**Figura 5.22** Efecto del grado de saturación global sobre la  $T_g$ .

En la Figura 5.23 se presenta la relación del grado de saturación global del polímero sobre la cristalinidad. En ella se observa que el polímero hidrogenado comienza a presentar dominios cristalinos un poco antes de llegar a una saturación global menor a 55% y que conforme avanza la hidrogenación aumenta el grado de cristalinidad de éste.



**Figura 5.23** Efecto del grado de saturación global sobre la cristalinidad.

## 6 SÍNTESIS DE POLIDIENOS PARCIALMENTE HIDROGENADOS PRODUCIDOS *in-situ*

### 6.1 Introducción

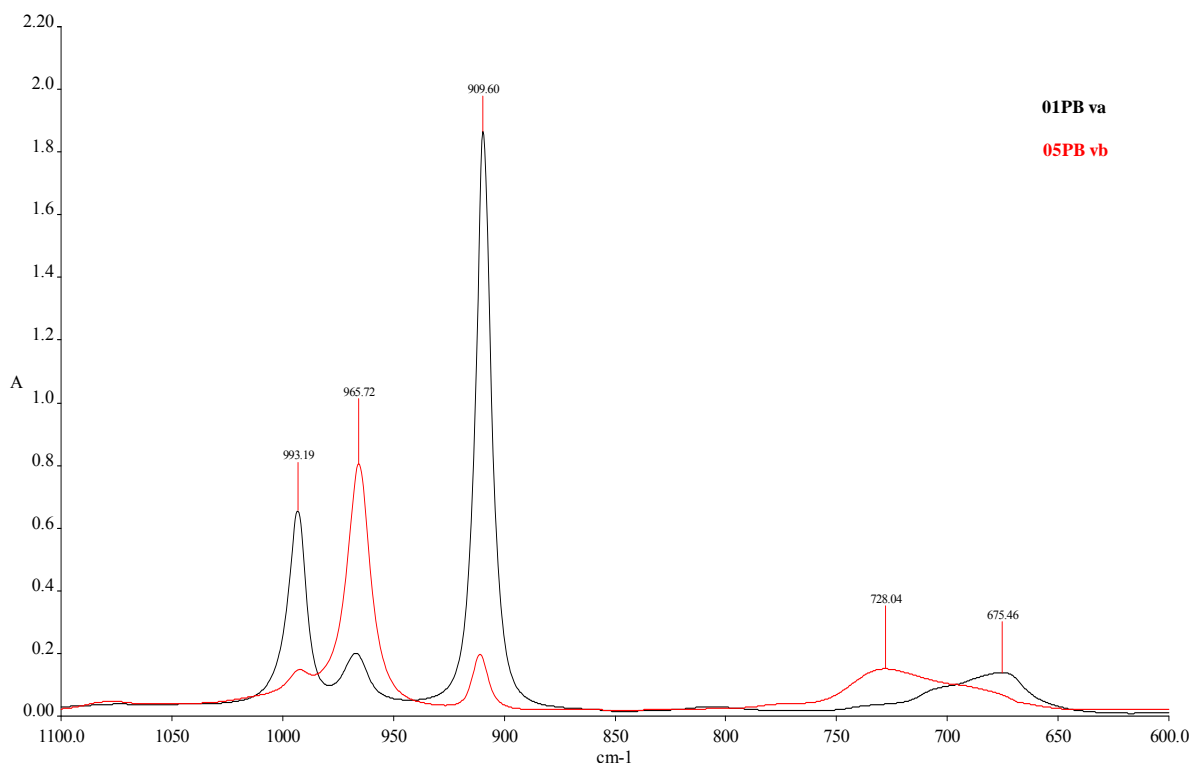
La polidienos parcialmente hidrogenados se sintetizaron mediante un proceso de dos etapas desarrolladas *in-situ*; la primera consistió de la polimerización aniónica de los monómeros, y en la segunda se llevó a cabo la hidrogenación homogénea de los polímeros recién preparados. Esto fue posible porque algunos de los materiales empleados en ambos procesos son los mismos y las condiciones de operación del reactor pudieron ajustarse de manera con relativa facilidad. El solvente (ciclohexano) fue el mismo en ambos procesos; el iniciador de la polimerización (n-butillitio) se utilizó como co-catalizador en la hidrogenación de los polímeros; el catalizador del proceso de hidrogenación (dicloruro de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil) titanio (IV)) se seleccionó considerando que es soluble en ciclohexano, conserva su actividad catalítica cuando está en presencia del modificador de microestructura que se utiliza en la polimerización de dienos (TMEDA), y es capaz de hidrogenar las dobles ligaduras de los polidienos en condiciones relativamente suaves (70 °C y 40 psi de atmósfera de H<sub>2</sub>). De manera que se considera que es un proceso *in-situ* porque es posible realizar esas dos etapas en el mismo equipo y en forma secuencial, adicionando únicamente el catalizador e hidrógeno después de concluida la polimerización.

En la hidrogenación de polímeros vivientes la relación Li/Ti también afecta la actividad del catalizador. El número de moles de litio que efectivamente reducen el catalizador está formado por la suma del número de moles de litio en el polímero vivo más el número de moles de litio agregados al catalizador. El número de moles presentes en el polímero vivo está determinado por el peso molecular del mismo, el cual depende de la cantidad de litio que se adicionó para la polimerización del monómero y de la que se desactivó durante la polimerización.

En este capítulo se presenta información relacionada con la síntesis de polibutadieno, poliisopreno y poli(butadieno-isopreno) con microestructura controlada y de la hidrogenación *in-situ* de tales polímeros, además de su caracterización mediante FTIR, <sup>1</sup>H RMN y DSC.

## 6.2 Síntesis de polibutadieno

Se sintetizó polibutadieno con un contenido bajo y medio de unidades 1,2-vinilo: las muestras de polibutadieno con medio 1,2-vinilos se sintetizaron utilizando TMEDA como modificador de microestructura. En la Figura 6.1 se presentan dos espectros representativos de polibutadieno con medio y otro con bajo contenido de unidades 1,2-vinilo. El espectro 01PBva presenta las señales más altas en 992 y 910  $\text{cm}^{-1}$  las cuales corresponden a las vibraciones de la unidad 1,2-vinilo, indicando una presencia predominante de este isómero en el polímero y una pequeña señal en 965  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las unidades 1,4-*trans*.



**Figura 6.1.** Espectros de IR del polibutadieno con alto y bajo contenido de unidades 1,2-vinilo, 01PBva y 05PBvb respectivamente.

El espectro del polímero 05PBvb presenta la señal más alta en 965  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las unidades 1,4-*trans*, seguida por una señal demasiado amplia en alrededor de 730  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a las unidades 1,4-*cis*, esta señal es pequeña y demasiado amplia debido a su relativamente bajo coeficiente de extinción<sup>57</sup> y el pico más pequeño, en 910  $\text{cm}^{-1}$ ,

pertenece a las unidades 1,2-vinilos. La microestructura, calculada por  $^1\text{H}$  RMN de algunos de los polímeros sintetizados se presenta en la Tabla 6.1 así como sus condiciones de síntesis.

**Tabla 6.1.** Microestructura del polibutadieno sintetizado.

Muestra	1,2-vinilo %	1,4-( <i>cis+trans</i> ) %	TMEDA/Li mol/mol	T (°C)
01PBva	84	16	2/1	5
05PBva	62	38	2/1	70
05PBvb	8	92	0/1	70
16PBvb	9	91	0/1	70

Es ampliamente conocido que la temperatura afecta la microestructura del polibutadieno cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de algún modificador de microestructura,<sup>61</sup> este efecto se observó en los polímeros 01PBva y 05PBva sintetizados a 5 y 70°C respectivamente, en donde se obtuvo un porcentaje mayor de unidades 1,2 a la temperatura más baja.

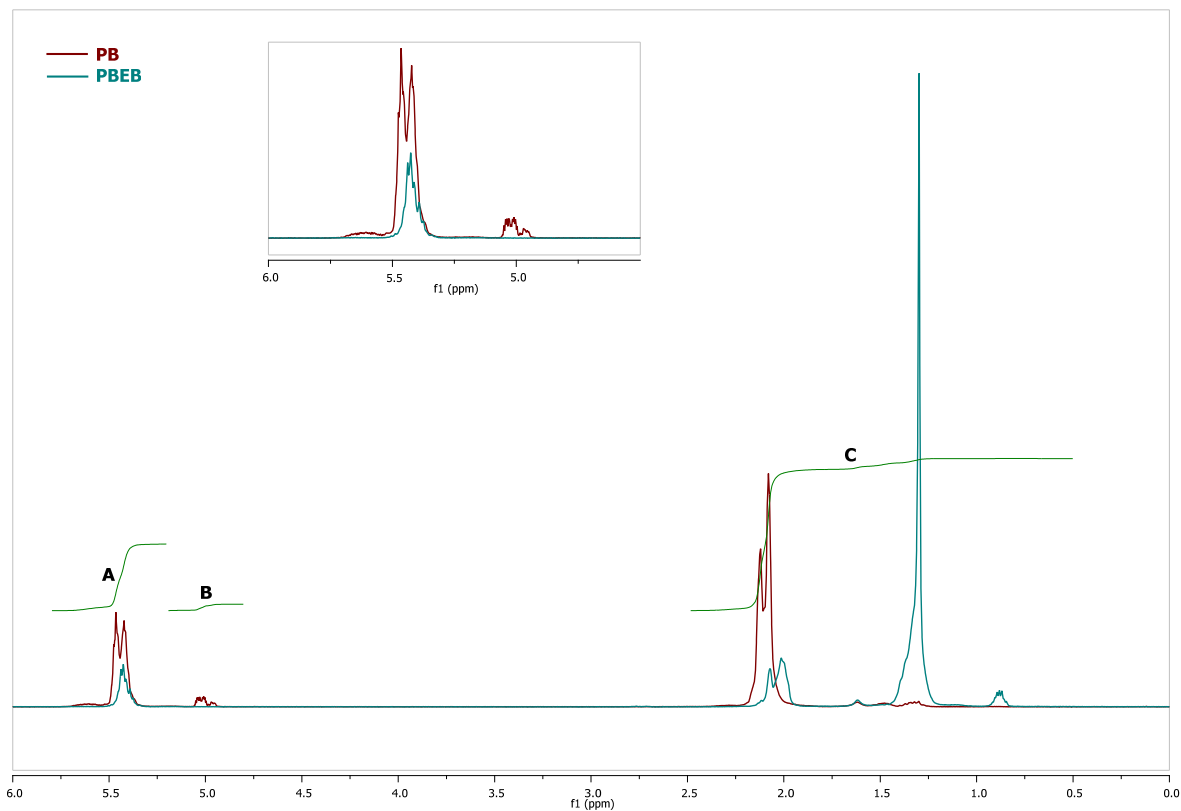
### 6.3 Hidrogenación *in-situ* de polibutadieno

#### 6.3.1 Cálculo del grado de saturación

En la Tabla 6.2 se presentan las señales de los protones observados en el espectro de  $^1\text{H}$  NMR de un homopolímero de butadieno y su correspondiente hidrogenado, Figura 6.2.

**Tabla 6.2** Señales de los protones presentes en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de un PB hidrogenado.

Microestructura	Región olefínica		Región Alifática C
	A 5.7 – 5.05	B 5.05 – 4.8	
1,2	1 protones	2 protón	3 protones
1,4	2 protones	-	4 protones
Butadieno hidrogenado	-	-	8 protones



**Figura 6.2**  $^1\text{H}$  NMR espectro de PB y PBEB

$M_{1,2}$  : número de moles de butadieno 1,2

$M_{1,4}$  : número de moles de butadieno 1,4

$M_{\text{BH}}$  : número de moles de butadieno hidrogenado

En el área bajo la curva de la zona “A” resuenan 3 protones, 2 corresponden al isómero 1,4 y 1 al isómero 1,2, es decir, el área “A” es igual a 2 veces el número de moles de 1,4 más el número de moles de 1,2.

De forma similar se hace para las otras 2 áreas que en lenguaje matemático se expresa de la siguiente manera:

$$2M_{1,4} + M_{1,2} = A$$

$$2M_{1,2} = B$$

$$3M_{1,2} + 4M_{1,4} + 8M_{\text{BH}} = C$$



Despejando cada una de las ecuaciones se tiene:

$$M_{1,2} = B/2$$

$$M_{1,4} = (A - B/2)/2$$

$$M_{BH} = (C - 2A - B/2)/8$$

Si se sabe que:

$$X = (C_i - C_f)/C_i = 1 - C_f/C_i$$

Entonces para el problema particular:

$$\% \text{Saturación} = [1 - (M_{1,2} + M_{1,4}) / (M_{1,2} + M_{1,4} + M_{BH})] * 100$$

Y sustituyendo se obtiene:

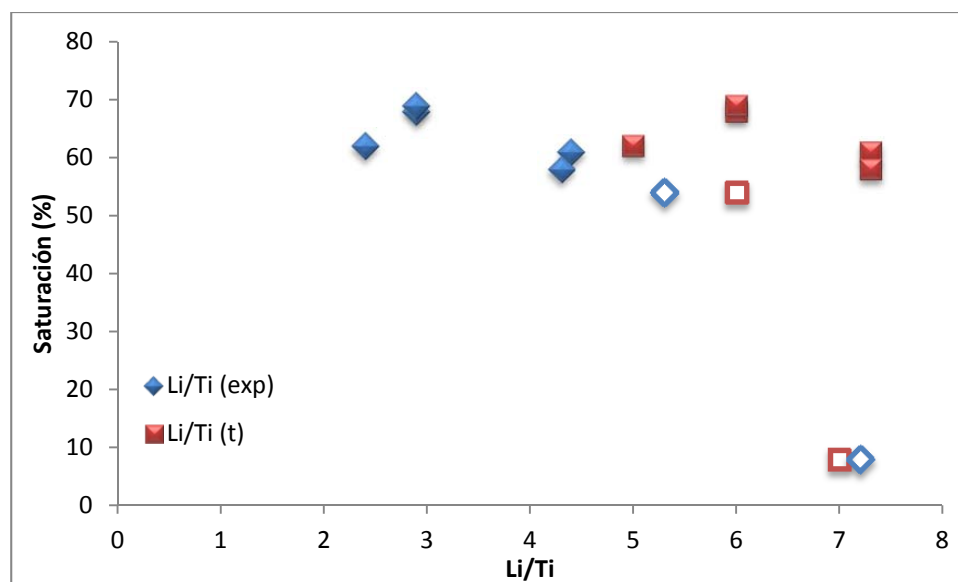
$$S_G = \left( 1 - \frac{4A + 2B}{2A + \frac{3}{2}B + C} \right) * 100 \quad (5)$$

### 6.3.2 Hidrogenación *in-situ* de polibutadieno con bajo contenido de unidades 1,2-vinilo

#### 6.3.2.1 Efecto de la relación Li/Ti y Ti/polímero

En su trabajo, Kishimoto establece que la relación Li/Ti utilizada para hidrogenar eficientemente polímeros vivos no es la misma que la utilizada para hidrogenar polímeros no vivos,<sup>1</sup> por lo que en este trabajo se ajustó ésta relación, partiendo de la utilizada para hidrogenar a los copolímeros comerciales. En la Figura 6.3 se presenta el

efecto de la relación Li/Ti sobre el grado de hidrogenación del polibutadieno. La cantidad de litio teórica es la suma del litio utilizado en la síntesis del polímero más el litio adicionado al catalizador, mientras que la cantidad de litio experimental corresponde a la suma del litio vivo en el polímero, calculado mediante el peso molecular obtenido, más el litio adicionado al catalizador.



**Figura 6.3.** Influencia de la relación molar Li/Ti en el porcentaje de saturación global del polibutadieno. (Ti/pol = 0.5 para los puntos sólidos y 0.25 para los puntos huecos)

El efecto de la relación teórica Li/Ti sobre la saturación presentó resultados contradictorios, la relación más alta utilizada fue de 7.3, esta corrida se realizó por duplicado y se obtuvo casi el mismo grado de saturación en ambos casos. Al utilizar una relación ligeramente menor, 7, se obtuvo una saturación de los dobles enlaces del polibutadieno muy baja, se esperaba que el grado de hidrogenación bajara al realizarse este experimento con la mitad de titanoceno, pero no hasta casi cero. Finalmente al utilizar relaciones menores, 4, 5 y 6, se lograron obtener grados de saturación entre 50 y 70 %, aún cuando en una corrida se utilizó la mitad de titanoceno, lo cual contradice el resultado obtenido cuando se hidrogenó utilizando la relación de 7. Ante estos resultados la relación Li/Ti se ajustó considerando la cantidad de litio vivo presente en el polímero, lo cual permitió comprender mejor el efecto de la relación Li/Ti. De esta forma se observa el mismo efecto presentado por los

copolímeros comerciales, al emplear altas relaciones de Li/Ti, en este caso superiores a 7, el exceso de litio reduce al titanoceno hasta una especie que ya no es activa.<sup>62</sup> Se presenta una zona, relaciones Li/Ti entre 2.4 y 5.3, en donde el grado de saturación es alto, entre 50 y 70%, aún en el caso en el que se utilice la mitad de titanoceno, encontrándose la mejor relación alrededor de 3. Estos resultados demuestran que hay diferentes factores que determina la capacidad de este tipo de catalizadores para hidrogenar, en particular, la relación Li/Ti, la cual a su vez depende de la dificultad que se tiene para determinar la cantidad efectiva de unidades vivientes (*n*-butillitio y polímero vivo), así como la capacidad de cada uno de esos dos tipos de aniones para interaccionar con el compuesto organometálico de titanio y conformar el sitio activo hacia la hidrogenación.

### 6.3.2.2 Efecto de la hidrogenación sobre el peso molecular

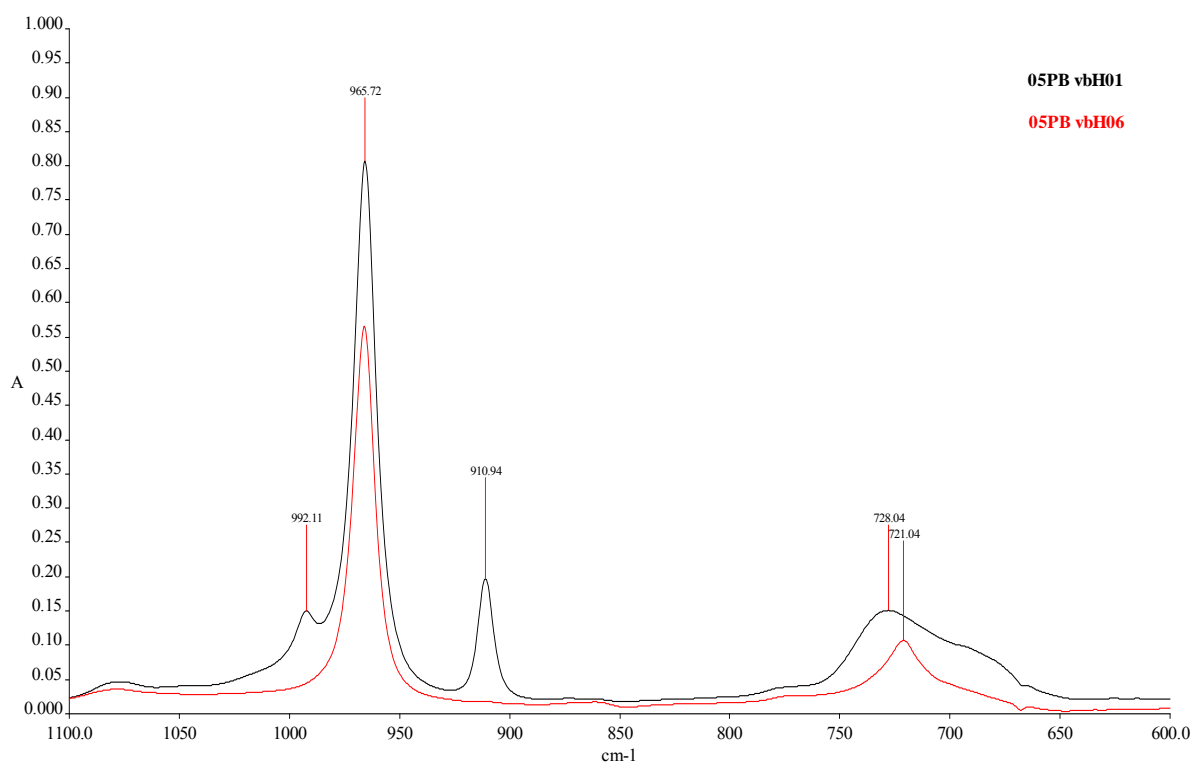
En la Tabla 6.3 se presentan el peso molecular y polidispersidad de los polímeros antes y después de su hidrogenación. Los polímeros 03PBvb y 04PBvb sufrieron una disminución en su peso molecular debida a la ruptura de cadenas provocada probablemente por la formación de una especie más activa que la que se formó cuando se utilizaron cantidades menores de litio, como se observó en los polímeros 06PBvb y 16PBvb, los cuales no exhibieron disminución en su peso molecular.

**Tabla 6.3.** Efecto de las condiciones de hidrogenación sobre el polibutadeno de bajos vinilos.

Clave	Ti/pol mmol/ 100g pol	Li/Ti (t) mmol/ mmol	Mn g/mol	D	Mn H g/mol	D H	$S_G$ % 1H RMN
03PBvb	0.5	4.4	181,000	1.26	150,000	1.39	61
04PBvb	0.5	4.3	200,000	1.22	160,000	1.53	58
05PBvb	0.5	2.9	225,000	1.24	210,000	1.46	68
06PBvb	0.5	2.4	147,000	1.38	150,000	1.55	62
16PBvb	0.5	2.9	225,000	1.41	222,000	1.20	69
07PBvb	0.25	5.3	122,000	1.26	116,000	1.29	54
11PBvb	0.25	7.2	95,000	1.21	101,000	1.21	8

### 6.3.2.3 Análisis de las muestras por FTIR

En la Figura 6.4 se presentan los espectros correspondientes a la hidrogenación del polímero 05PBvb (0.5 mol Ti/100 g de polímero y 2.9 mol de Li/mol de Ti) en la cual se obtiene una saturación global de 68%.



**Figura 6.4** Espectro de infrarrojo del polímero 05PBvbH01 y 05PBvbH06 mostrando las señales características de los isómeros del polibutadieno-*b*: 1,2-vinilo (910 cm<sup>-1</sup>), 1,4-*trans* (965 cm<sup>-1</sup>) y 1,4-*cis* (728 cm<sup>-1</sup>)

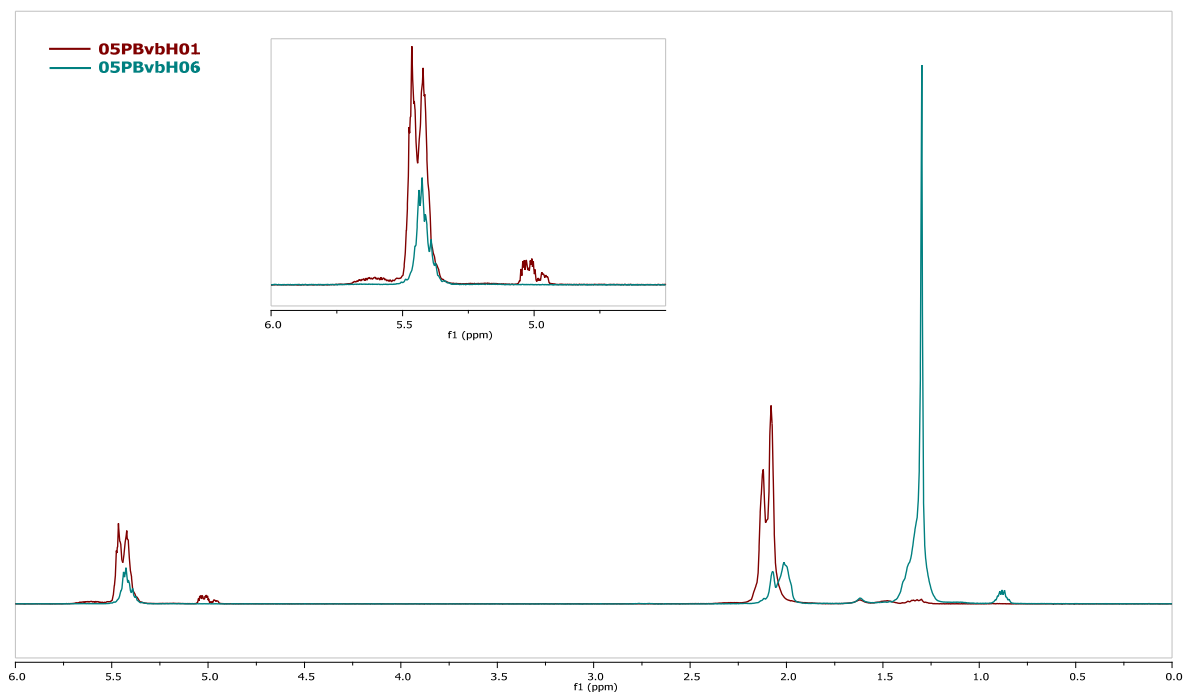
Se observa claramente la disminución en la altura de las señales localizadas en 965 y 910 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los dobles enlaces 1,4-*trans* y 1,2-vinilos, indicativo de la menor concentración de dobles enlaces en el polímero hidrogenado. La señal correspondiente al 1,2-vinilo, 910 cm<sup>-1</sup>, desaparece completamente lo que indica que este tipo de enlaces se saturan totalmente, mientras que la señal correspondiente al 1,4-*trans*, 965 cm<sup>-1</sup>, aunque disminuye marcadamente, permanece, lo que indica que cierta cantidad de estos dobles enlaces no se alcanzaron a hidrogenar. En el espectro del polímero sin hidrogenar se presenta en 992 cm<sup>-1</sup> una pequeña señal que corresponde a la vibración fuera del plano del

enlace C–H del 1,2-vinilo, la cual desaparece en el espectro del polímero hidrogenado, indicando nuevamente la saturación completa de esos dobles enlaces.

La señal en  $728\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las unidades 1,4-*cis* desaparece y surge otra en  $720\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la vibración rocking de los metilenos,  $-\text{CH}_2-$ , que se forman al hidrogenarse los dobles enlaces 1,4.

#### 6.3.2.4 Análisis de las muestras por $^1\text{H}$ RMN

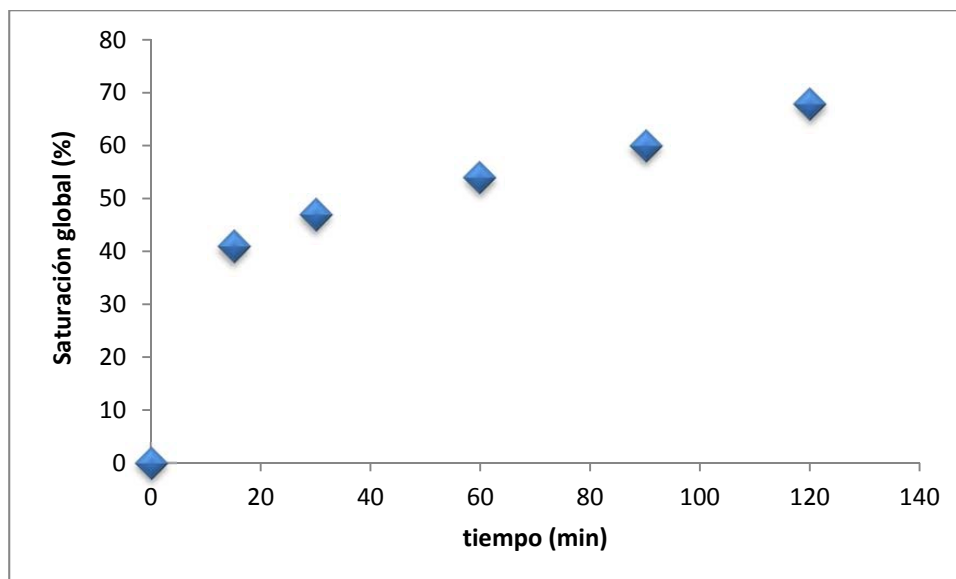
En la Figura 6.5 se presentan los espectrogramas del 05PBvb y su respectivo hidrogenado. La sección correspondiente a los protones de los dobles enlaces se muestra ampliada en el recuadro, el espectro del polímero original presenta 3 grupos de señales, los de 5.6 y 5.0 ppm corresponden a los 1,2-vinilos, estas señales desaparecen completamente en el espectro del polímero hidrogenado lo que indica que la saturación de este isómero es total, mientras que el grupo de señales ubicado en 5.42 y 5.47 ppm corresponden a los 1,4-*cis* y *trans*, estas señales se reducen marcadamente en el espectro del polímero hidrogenado, indicando que la saturación de estos dobles enlaces es parcial.



**Figura 6.5.** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR del polímero 05PBvbH01 y 05PBvbH06 mostrando las señales características de los isómeros del polibutadieno-*b*: 1,2-vinilo y 1,4-*cis* y *trans*.

En la región correspondiente a los protones alifáticos, 0.5-3.0 ppm, el espectro del polímero 05PBvbH01 presenta un grupo de señales muy intensas en 1.8-2.4 ppm, el cual está integrado por las señales correspondientes a los protones de los metinos de las unidades 1,2-vinilo y los protones de los metilenos de las unidades 1,4-*cis* y *trans*, es decir, esta región corresponde a los protones vecinos de dobles enlaces. En el espectro del polímero 05PBvbH05 estas señales se reducen marcadamente debido a la hidrogenación de los dobles enlaces y se convierten en señales de protones de carbonos saturados que son vecinos de alifáticos, los cuales aparecen entre 1.25 y 1.4 ppm. Estas señales corresponden a los protones de las unidades 1,4-*cis* y *trans* y los protones de los metilenos de las unidades 1,2 que han sido hidrogenados. Finalmente, en el espectro del polímero hidrogenado aparece una señal en 0.9 ppm que no existía en el espectro del polímero precursor, esta señal es atribuida a los metilos formados al hidrogenar las unidades 1,2-vinilo.

En la Figura 6.6 se presenta el progreso de la saturación global del polímero 05PBvb, calculada mediante la Ecuación 5. En esta figura es posible apreciar que la hidrogenación es muy rápida al inicio y después del minuto 15 se hace más lenta.



**Figura 6.6.** Progreso de la hidrogenación global de 05PBvb.

En aproximadamente 15 minutos de reacción ya se han hidrogenado el 40% de los dobles enlaces mientras que en los siguientes 105 minutos solo se satura un 28% adicional. Esta reducción en la rapidez de la reacción quizá se deba a que la disponibilidad de dobles enlaces disminuye conforme avanza la reacción, es decir uno de los reactivos se va agotando, además de que, como efecto de la hidrogenación, la solubilidad del polímero cambia, se vuelve menos soluble por lo que los problemas de difusión se vuelven importantes en esta etapa de reacción.

La tendencia que presenta el perfil de saturación sugiere que si la hidrogenación continúa por más tiempo es posible obtener un grado de hidrogenación mayor.

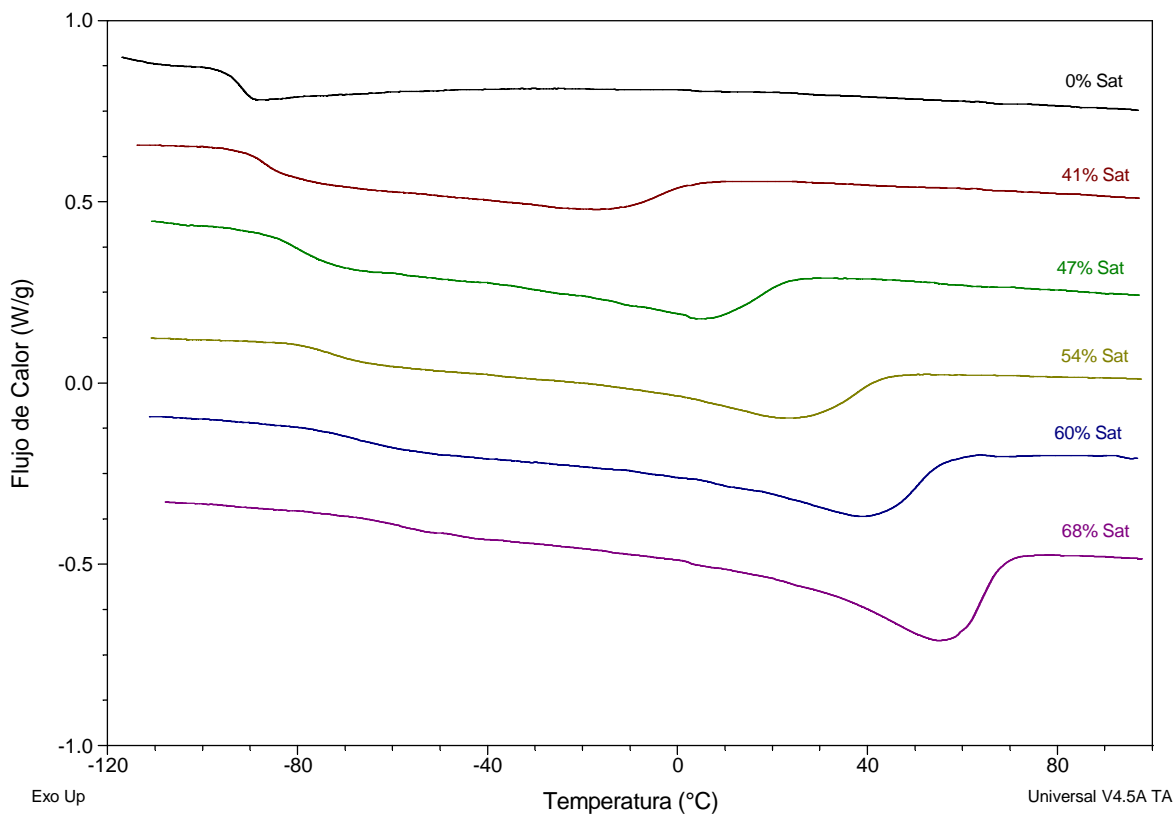
#### 6.3.2.5 Análisis de las muestras por DSC

En la Figura 6.7 se muestran los termogramas del polibutadieno precursor y del hidrogenado con diferentes grados de saturación. El termograma superior corresponde al polímero 05PBvb y muestra el comportamiento típico para el polibutadieno con un contenido bajo de unidades 1,2, una transición vítrea,  $T_g$ , por debajo de los  $-90^{\circ}\text{C}$ .

Todas las muestras presentaron  $T_g$  a diferente temperatura, es decir el grado de hidrogenación alcanzado provoca un aumento en el valor de la temperatura de transición vítrea al pasar de  $-92^{\circ}\text{C}$  en el polímero original a  $-58^{\circ}\text{C}$  en el polibutadieno con 68% de saturación. La temperatura de transición vítrea aumenta considerablemente debido a que la hidrogenación facilita el ordenamiento de las cadenas y este orden dificulta la movilidad en los dominios amorfos produciendo un aumento en la  $T_g$ .<sup>60</sup>

A partir de la segunda muestra, que posee un 41% de saturación, se presenta además del aumento en el valor de  $T_g$ , una endoterma en alrededor de  $-15^{\circ}\text{C}$  que es atribuido a una pequeña fusión. La formación de zonas cristalinas en polibutadienos hidrogenados es atribuida a la naturaleza cristalina de los bloques  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$  formados tras la hidrogenación de las unidades 1,4-*cis* y *trans*.<sup>59</sup> En los siguientes termogramas la endoterma correspondiente a la fusión de dominios cristalinos se define mejor, al alcanzarse un mayor grado de hidrogenación. Como se mencionó anteriormente, en el polibutadieno se forman dominios cristalinos cuando se saturan las unidades 1,4, por lo

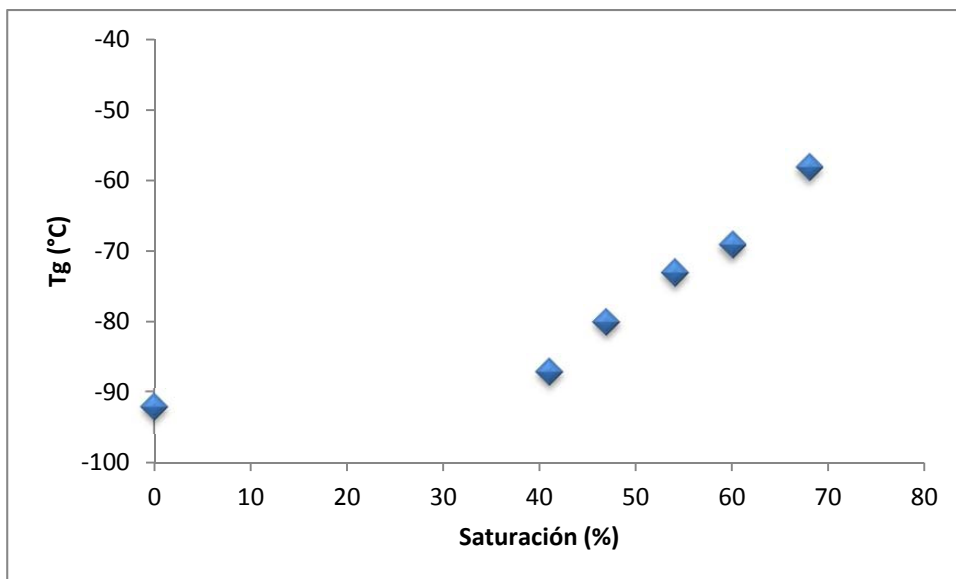
tanto se esperaba que en las últimas muestras, en las cuales las unidades 1,4 alcanzan un grado mayor de hidrogenación presentaran cristalinidad.



**Figura 6.7** Termogramas del polímero 05PBvb con diferentes grados de hidrogenación.

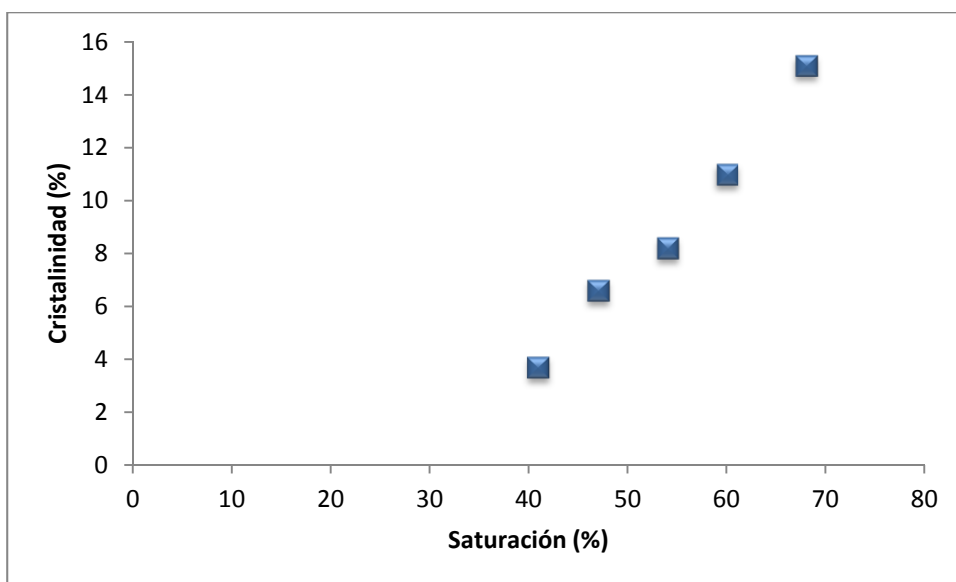
En la Figura 6.8 se presenta gráficamente la relación del grado de saturación global del polímero sobre la temperatura de transición vítrea. En ella se observa que a partir de la segunda muestra, 41% de saturación global, la  $T_g$  aumenta linealmente, pero es muy probable que después del 68% de saturación, última muestra, no pueda apreciarse en los termogramas.





**Figura 6.8** Efecto del grado de saturación global sobre la  $T_g$ .

En la Figura 6.9 se presenta la relación del grado de saturación global del polímero sobre la cristalinidad. En ella se observa que el polímero hidrogenado comienza a presentar dominios cristalinos desde la segunda muestra, 41% de saturación y que conforme avanza la hidrogenación aumenta su grado de cristalinidad.



**Figura 6.9** Efecto del grado de saturación global sobre la cristalinidad.

### 6.3.3 Hidrogenación *in-situ* de polibutadieno con alto contenido de unidades 1,2-vinilo

En la Tabla 6.4 se presentan los resultados de la hidrogenación *in-situ* de butadieno con alto contenido de unidades 1,2-vinilo realizada con diferentes relaciones Li/Ti.

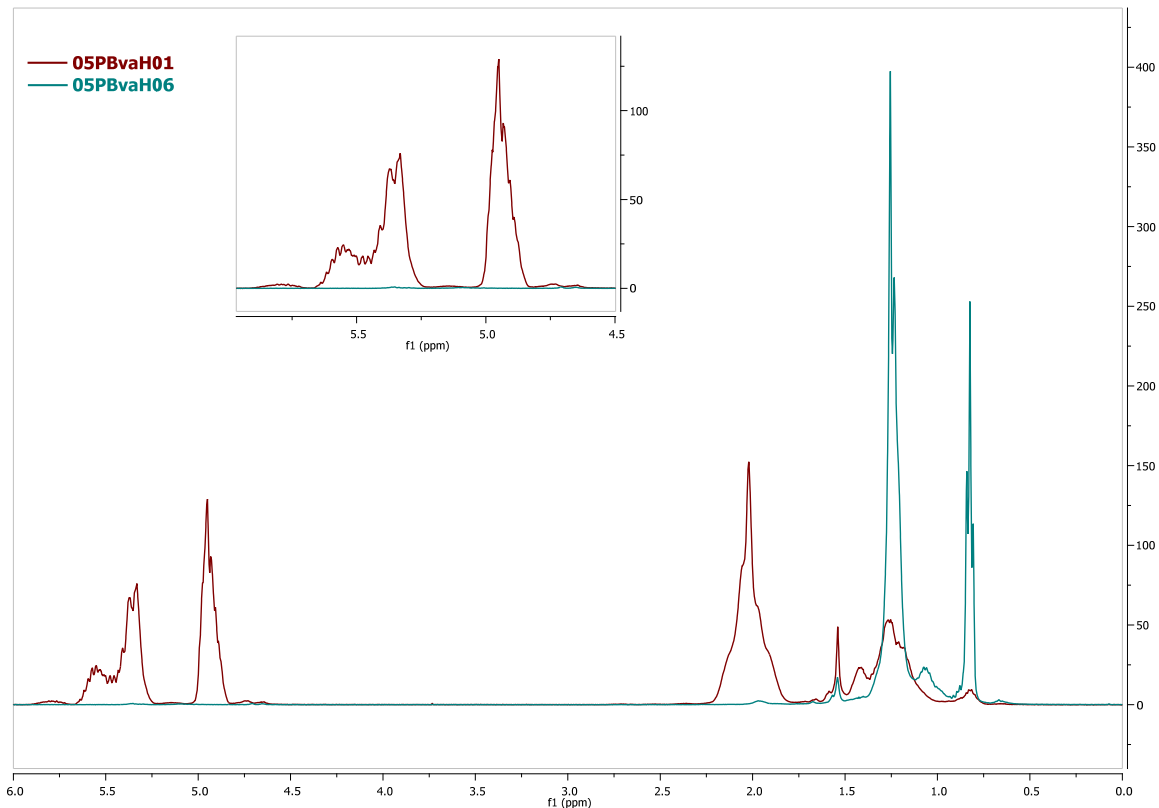
**Tabla 6.4.** Efecto de las condiciones de hidrogenación sobre el polibutadieno de altos vinilos.

Clave	Ti/pol mmol Ti/ 100g pol	Li/Ti (t) mmol Li/ mmol Ti	Li/Ti (exp) mmol Li/ mmol Ti	Mn g/mol	D	Mn H g/mol	D H	$S_G$ % $^1\text{H RMN}$
01PBva	0.5	3	5.3	84,000	1.31	79,000	1.21	5
02PBva	0.5	3	4.4	140,000	1.74	117,000	1.23	7
04PBva	0.5	0	1.6	122,000	1.25	89,000	1.42	47
05PBva	0.5	1	3.3	86,000	1.06	76,000	1.09	99

El efecto de la relación experimental Li/Ti sobre la saturación presentó resultados similares a los observados en los polímeros comerciales y polibutadieno de bajo contenido de unidades 1,2. Al utilizar relaciones Li/Ti altas y bajas se obtiene un bajo nivel de saturación, encontrándose el mejor en alrededor de 3, bajo estas condiciones se obtuvo una saturación casi total, 99%, debido a que este polímero cuenta con una cantidad abundante de unidades 1,2-vinilo las cuales son más fácilmente accesibles para el catalizador y así ser saturadas.

En todos los casos los polímeros presentaron una disminución en su peso molecular, es decir, se degradaron, aún cuando se utilizaron relaciones de Li/Ti bajas, con las cuales este efecto no se presentó en el polibutadieno con alta cantidad de unidades 1,4.

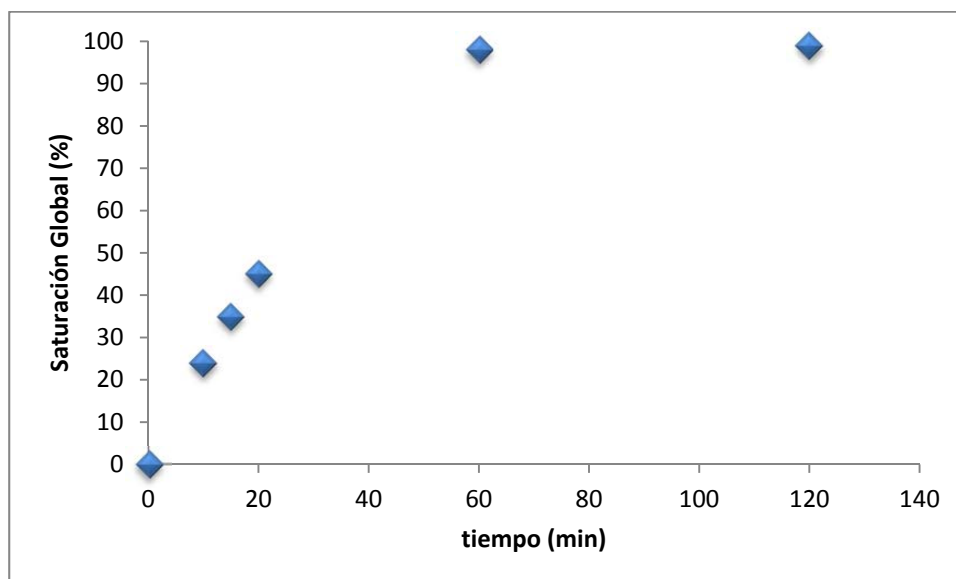
En la Figura 6.10 se presentan los espectrogramas del polímero 05PBva y su respectivo hidrogenado. La sección correspondiente a los protones de los dobles enlaces se muestra ampliada en el recuadro, el espectro del polímero original presenta 3 grupos de señales, los de 5.6 y 5.0 ppm corresponden a los 1,2-vinilos, estas señales desaparecen completamente en el espectro del polímero hidrogenado lo que indica que la saturación de este isómero es total, mientras que el grupo de señales ubicado en 5.42 y 5.47 ppm corresponden a los 1,4-*cis* y *trans*, estas señales también desaparecen en el espectro del polímero hidrogenado, indicando que la saturación de estos dobles enlaces es total.



**Figura 6.10.** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR del polímero 05PBvaH01 y 05PBvaH06 mostrando las señales características de los isómeros del polibutadieno-*b*: 1,2-vinilo y 1,4-*cis* y *trans*.

En la sección correspondiente a los protones alifáticos, en el espectro del polímero sin hidrogenar se tiene una señal muy intensa y amplia (1.8-2.4 ppm) integrada por las señales traslapadas correspondientes a los protones de los metinos de las unidades 1,2-vinilo y los protones de los metilenos de las unidades 1,4-*cis* y *trans*, es decir los protones vecinos de los dobles enlaces, mientras que en el espectro del polímero hidrogenado esta señal casi desaparece debido a la hidrogenación. Se tiene también, en el espectro del polímero precursor, una gran señal en 1.25 ppm atribuida a los metilenos de las unidades 1,2-vinilo (protones de alifáticos vecinos de alifáticos), esta señal aumenta considerablemente debido a que en esta zona aparecen, en el espectro del polímero hidrogenado, todos los protones de los metilenos que se crean al hidrogenar unidades 1,2 y 1,4. Finalmente, en el espectro del polímero hidrogenado crece la señal en 0.8 ppm, esta señal es atribuida a los metilos formados en la hidrogenación de las unidades 1,2-vinilo.

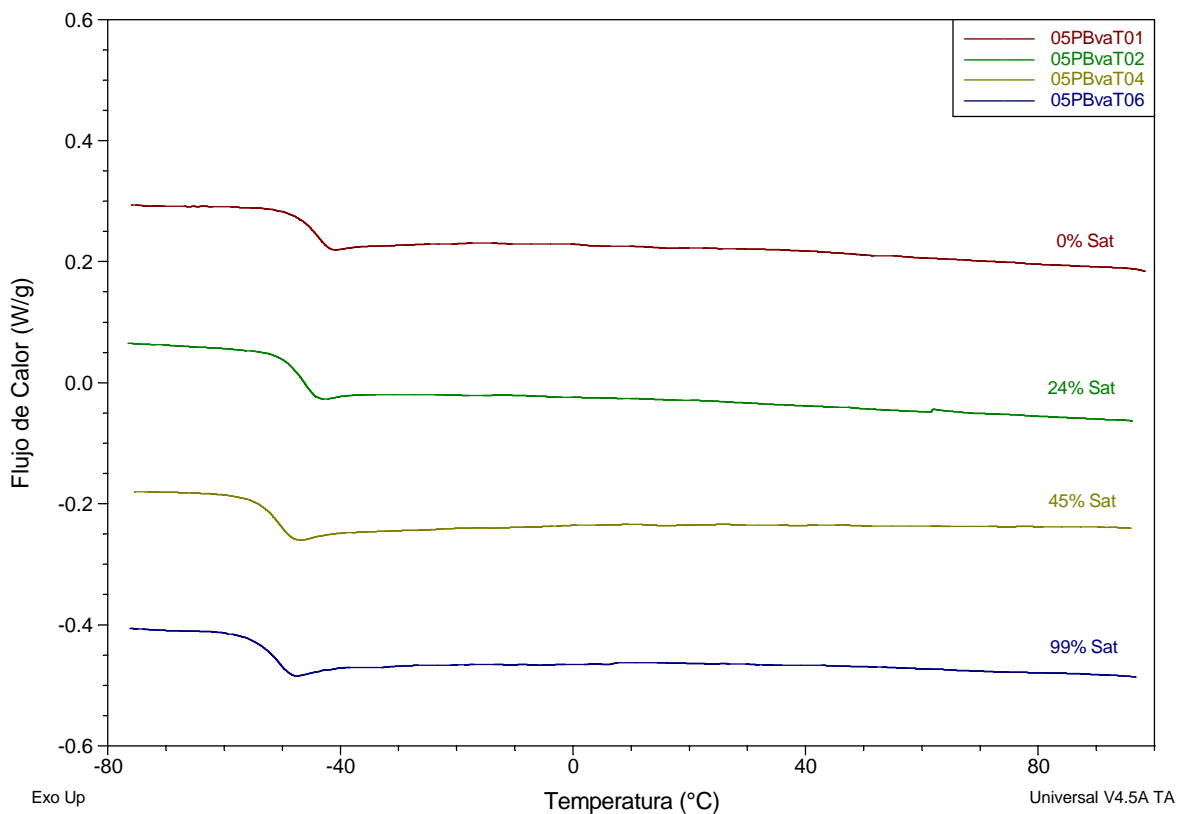
En la Figura 6.11 se presenta el progreso de la saturación global del polímero 05PBva, calculada mediante la Ecuación 5, en ella es posible apreciar que la hidrogenación es prácticamente total a, por lo menos, 60 minutos de iniciada la reacción.



**Figura 6.11.** Progreso de la hidrogenación global de 05PBva.

Al parecer la hidrogenación se lleva a cabo con la misma rapidez hasta alcanzarse la hidrogenación total. En el polibutadieno con alto contenido de unidades 1,4 se saturan completamente las unidades 1,2 por lo que se esperaba que en este polímero con una cantidad alta de tales unidades, ocurriera lo mismo, su hidrogenación total.

En la Figura 6.12 se muestran los termogramas del polibutadieno precursor y del hidrogenado a diferentes grados. El termograma superior corresponde al polímero 05PBva, el cual presenta una transición vítrea,  $T_g$ , en  $-44^{\circ}\text{C}$ . La microestructura del butadieno afecta la  $T_g$ , provocando que esta aumente debido a que los grupos colgantes tienen un desplazamiento planar el cual requiere un mayor volumen libre para moverse, es decir mayor energía.<sup>64</sup>

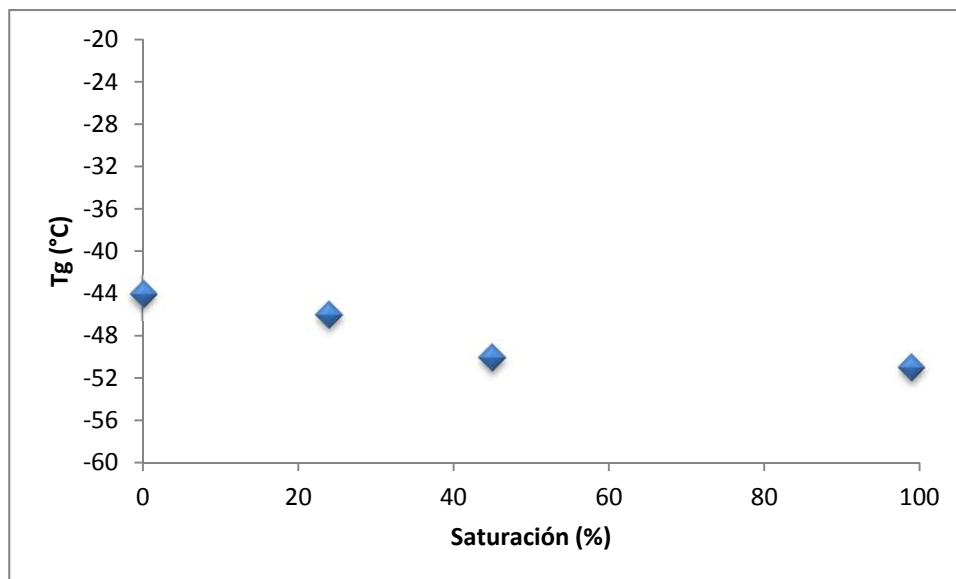


**Figura 6.12** Termogramas del polímero 05PBva con diferentes grados de hidrogenación.

Las muestras hidrogenadas presentaron una  $T_g$  ligeramente menor a la del polímero original, de  $-44^{\circ}\text{C}$  a  $-51^{\circ}\text{C}$  en el polibutadieno con 99% de saturación. La temperatura de transición vítrea disminuye debido a que los grupos laterales son más flexibles que los insaturados originales, por lo que es necesaria menor energía para moverlos.<sup>65</sup>

En ningún polímero hidrogenado se presentó una endoterma de fusión, como fue el caso del polibutadieno de alto contenido 1,4. Esto se debe a la gran cantidad de unidades 1,2 presentes en el polímero, cuyos grupos colgantes impiden que las cadenas se ordenen y formen cristales aún en los polímeros hidrogenados.

En la Figura 6.13 se presenta gráficamente la relación del grado de saturación global del polímero sobre la temperatura de transición vítrea. En ella se observa que hasta 45% de saturación hay una disminución de  $6^{\circ}\text{C}$  en la  $T_g$  pero al continuar la saturación, ésta ya no afecta de forma considerable la  $T_g$  aún cuando se llega a 99% de saturación.

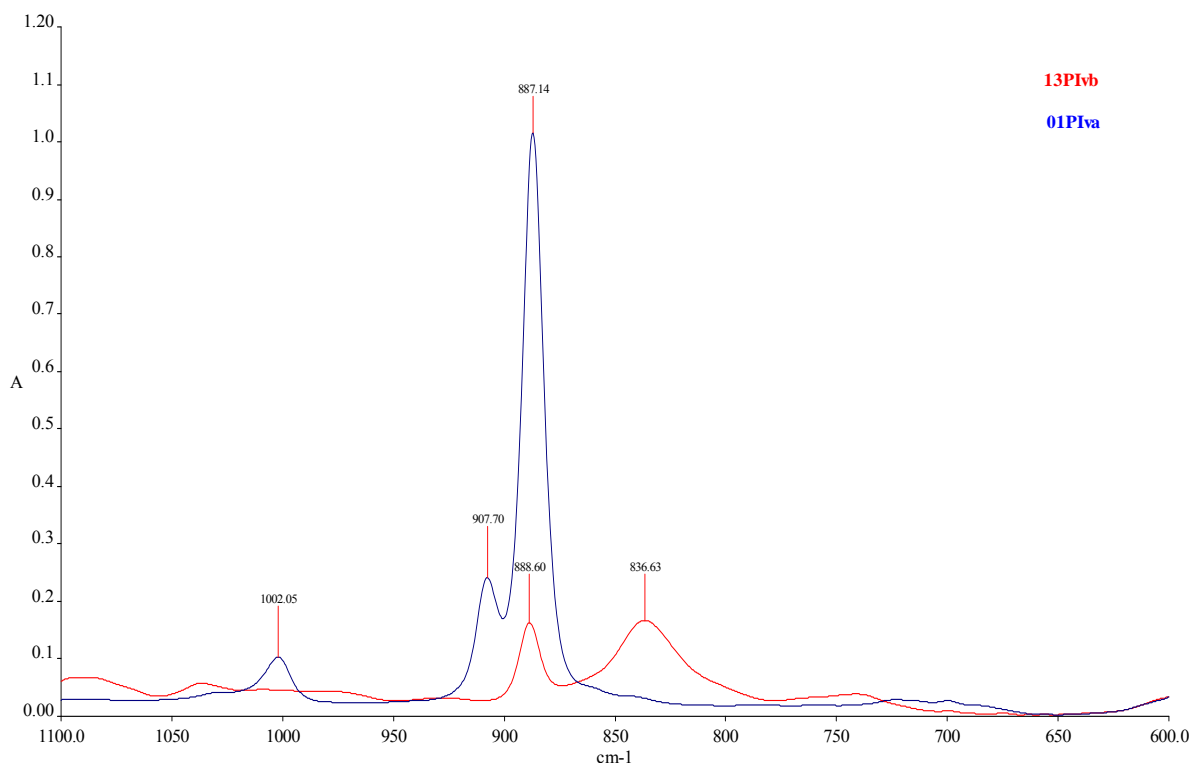


**Figura 6.13** Efecto del grado de saturación global sobre la  $T_g$ .

#### 6.4 Síntesis de poliisopreno

Se sintetizaron muestras de poliisopreno con un contenido bajo y medio de unidades 3,4, estas últimas se sintetizaron utilizando TMEDA como modificador de microestructura. En la Figura 6.14 se presentan dos espectros de FTIR de poliisopreno, uno con alto y otro con bajo contenido de unidades 3,4. El espectro 13PIvb presenta dos señales, 889 y 837  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a las vibraciones de la unidad 3,4 y 1,4, respectivamente. Este polímero no cuenta con unidades 1,2, lo cual es típico para polímero producidos mediante polimerización aniónica en un disolvente no polar.<sup>66</sup>

El espectro del polímero 01PIva presenta una señal en 888  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las unidades 3,4, una señal en 908  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las unidades 1,2, sin presentar la señal en 837  $\text{cm}^{-1}$  de las unidades 1,4; esta señal presenta un bajo coeficiente de extinción por lo que es difícil observarla cuando la cantidad de este isómero es baja.<sup>63</sup>



**Figura 6.14.** Espectros de IR del poliisopreno con alto y bajo contenido de unidades 1,2-vinilo, 01PIva y 13PIvb respectivamente.

La microestructura, calculada por  $^1\text{H}$  RMN de algunos de los polímeros sintetizados se presenta en la Tabla 6.5 así como sus condiciones de síntesis.

**Tabla 6.5.** Microestructura del poliisopreno sintetizado.

Muestra	1,2 %	3,4 %	1,4-( <i>cis+trans</i> ) %	TMEDA/Li mol/mol	T (°C)
01PIva	14	65	21	2/1	5
04PIva	1	51	48	2/1	70
13PIvb	0	7	93	0/1	70

Es ampliamente conocido que la temperatura afecta la microestructura de los dienos cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de algún modificador de microestructura,<sup>61</sup> este efecto se observó en los polímeros 01PIva y 04PIva sintetizados a 5 y 70°C respectivamente; en el espectro del 01PIva se observa un porcentaje mayor de unidades 1,2 y 3,4.

## 6.5 Hidrogenación *in-situ* de poliisopreno

### 6.5.1 Cálculo del grado de saturación

El grado de saturación se obtuvo por  $^1\text{H}$  NMR y la deducción de la ecuación correspondiente (6) fue semejante a la empleada para obtener la ecuación para los copolímeros comerciales y el polibutadieno. Tal procedimiento se presenta en el Apéndice A.

$$S_G = \left(1 - \frac{5C + 10B - 10A}{2C + 3B + D - A}\right) * 100 \quad (6)$$

### 6.5.2 Hidrogenación *in-situ* de poliisopreno con bajo contenido de unidades 3,4

En la Tabla 6.6 se presentan las condiciones y los resultados de la hidrogenación *in-situ* de poliisopreno con bajo contenido de unidades 3,4.

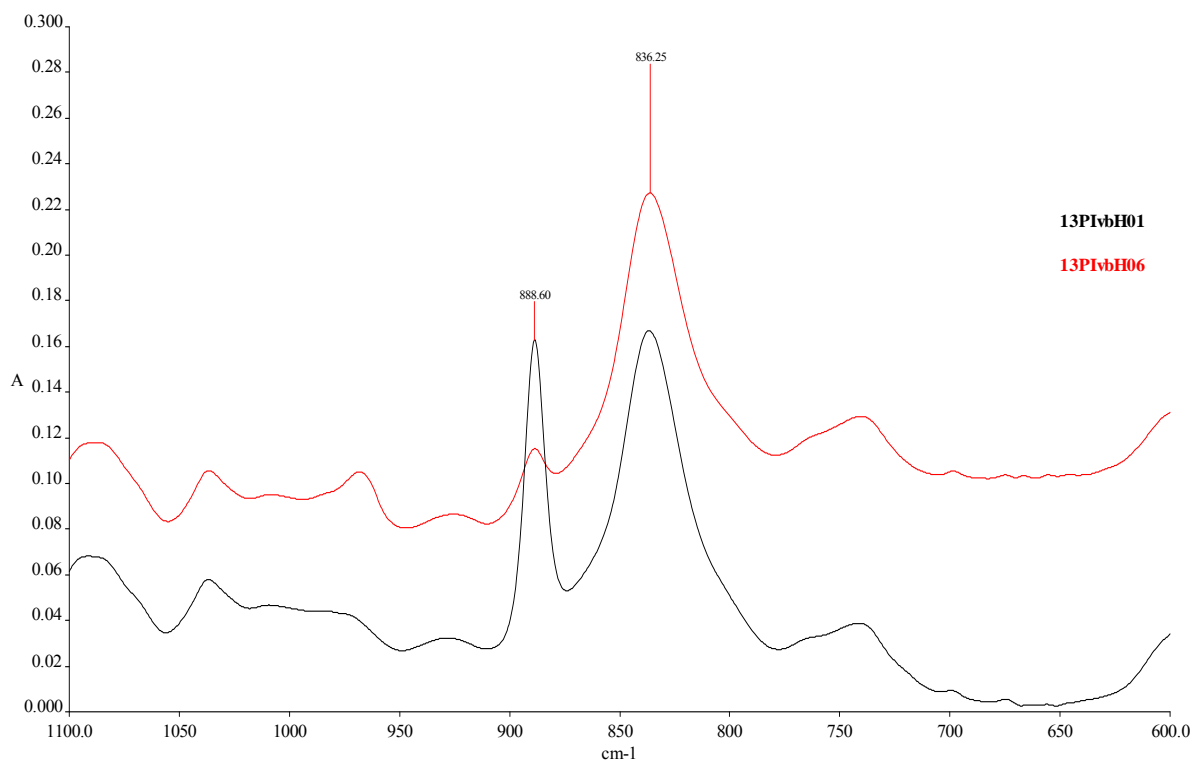
**Tabla 6.6.** Hidrogenación de poliisopreno con bajo 3,4.

Clave	Ti/pol mmol Ti/ 100g pol	Li/Ti (t) mmol Li/ mmol Ti	Li/Ti (exp) mmol Li/ mmol Ti	Mn g/mol	D	Mn H g/mol	D H	$S_G$ % $^1\text{H}$ RMN
13PIvb	0.5	0.36	1.6	164,000	1.19	149,000	1.25	9

Bajo las condiciones utilizadas sólo se alcanzó un grado de saturación de 9%, probablemente esto se deba a la baja relación Li/Ti utilizada, 1.6, y/o a que es más difícil hidrogenar este polímero.<sup>67</sup>

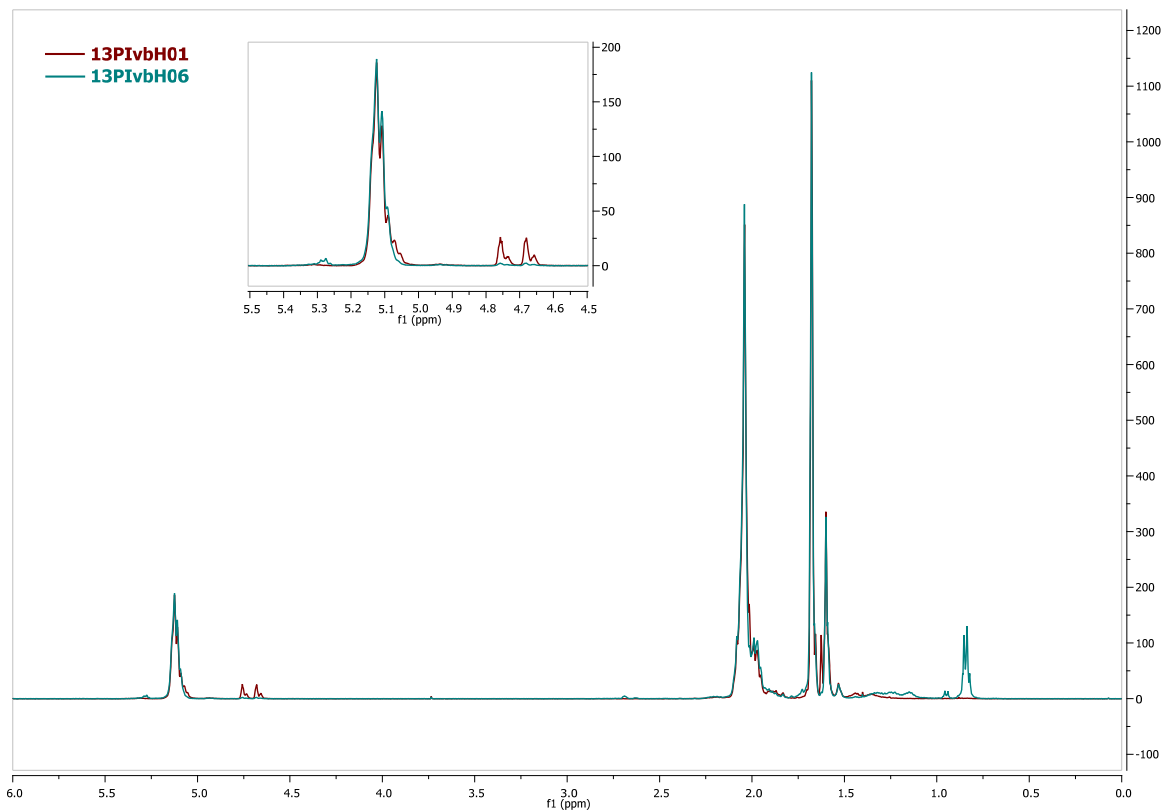
En la Figura 6.15 se presentan los espectrogramas de FTIR del polímero 13PIvb y su respectivo hidrogenado. En el espectro del polímero hidrogenado podemos observar la casi desaparición de la señal en  $889\text{ cm}^{-1}$ , unidades 3,4, mientras que la señal correspondiente a las unidades 1,4 permanece casi igual, por lo que es posible señalar que el catalizador satura con mayor rapidez a los enlaces 3,4.





**Figura 6.15.** Espectros de IR del poliisopreno 13PIvb y su hidrogenado.

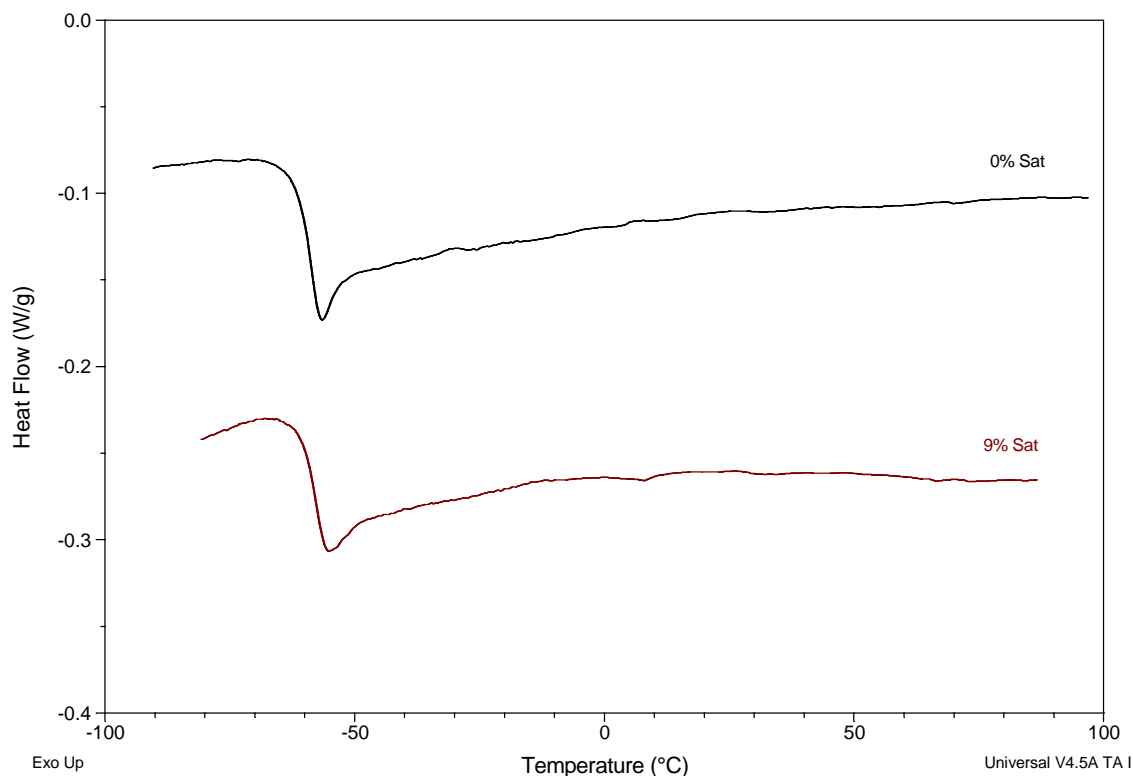
En la Figura 6.16 se presentan los espectrogramas de <sup>1</sup>H RMN del polímero 13PIvb y su respectivo hidrogenado. La sección correspondiente a los protones de los dobles enlaces se muestra ampliada en el recuadro, el espectro del polímero original presenta un par de señales entre 4.8 y 4.6 ppm que corresponden a las unidades 3,4, estas señales desaparecen completamente en el espectro del polímero hidrogenado lo que indica que la saturación de este isómero es total, mientras que la señal ubicada en 5.12 ppm correspondiente a las unidades 1,4, prácticamente permanece igual, lo cual indica que estas unidades no se saturaron.



**Figura 6.16.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del poliisopreno 13PIvb y su hidrogenado.

En la Figura 6.17 se muestran los termogramas del poliisopreno precursor y del hidrogenado. El termograma superior corresponde al polímero 13PIvb, el cual presenta una transición vítrea,  $T_g$ , en  $-59^\circ\text{C}$ . Debido a la baja hidrogenación no hay cambio en el valor de la  $T_g$  para el polímero hidrogenado.

Los polímeros son amorfos al no presentar alguna endoterma de fusión.



**Figura 6.17** Termogramas del polímero 13PIvb y su respectivo hidrogenado.

### 6.5.3 Hidrogenación *in-situ* de poliisopreno con alto contenido de unidades 3,4

En la Tabla 6.7 se presentan las condiciones y los resultados de la hidrogenación *in-situ* de poliisopreno con alto contenido de unidades 3,4.

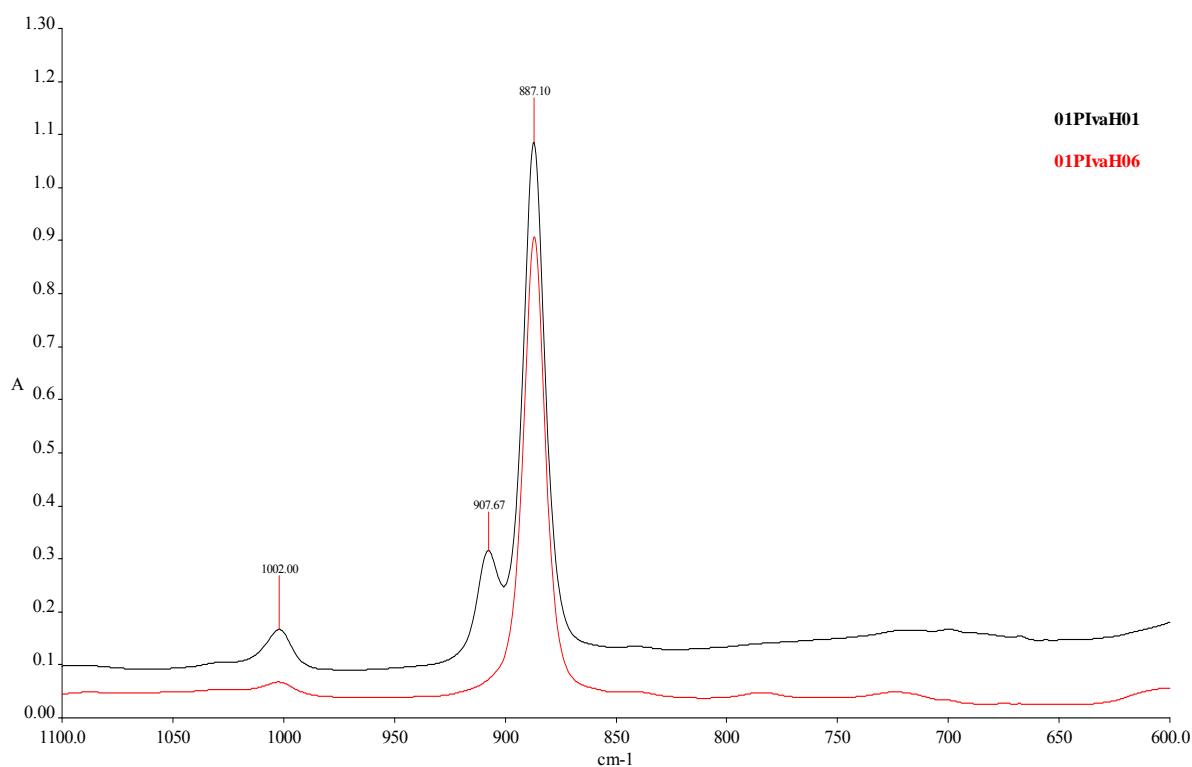
**Tabla 6.7.** Hidrogenación de poliisopreno con alto 3,4.

Clave	Ti/pol mmol Ti/ 100g pol	Li/Ti (t) mmol Li/ mmol Ti	Li/Ti (exp) mmol Li/ mmol Ti	Mn g/mol	D	Mn H g/mol	D H	$S_G$ % $^1H$ RMN
01PIva	0.5	2	3.6	135,000	1.21	126,000	1.21	35
03PIva	0.5	2	2.5	178,000	1.26	162,000	1.26	29
04PIva	0.5	0	2.1	98,000	1.14	91,000	1.14	32

El grado de saturación obtenido bajo las relaciones Li/Ti utilizadas, 2.1, 2.5 y 3.6, es parecido entre si y mayor que el obtenido para el poliisopreno con bajo contenido de

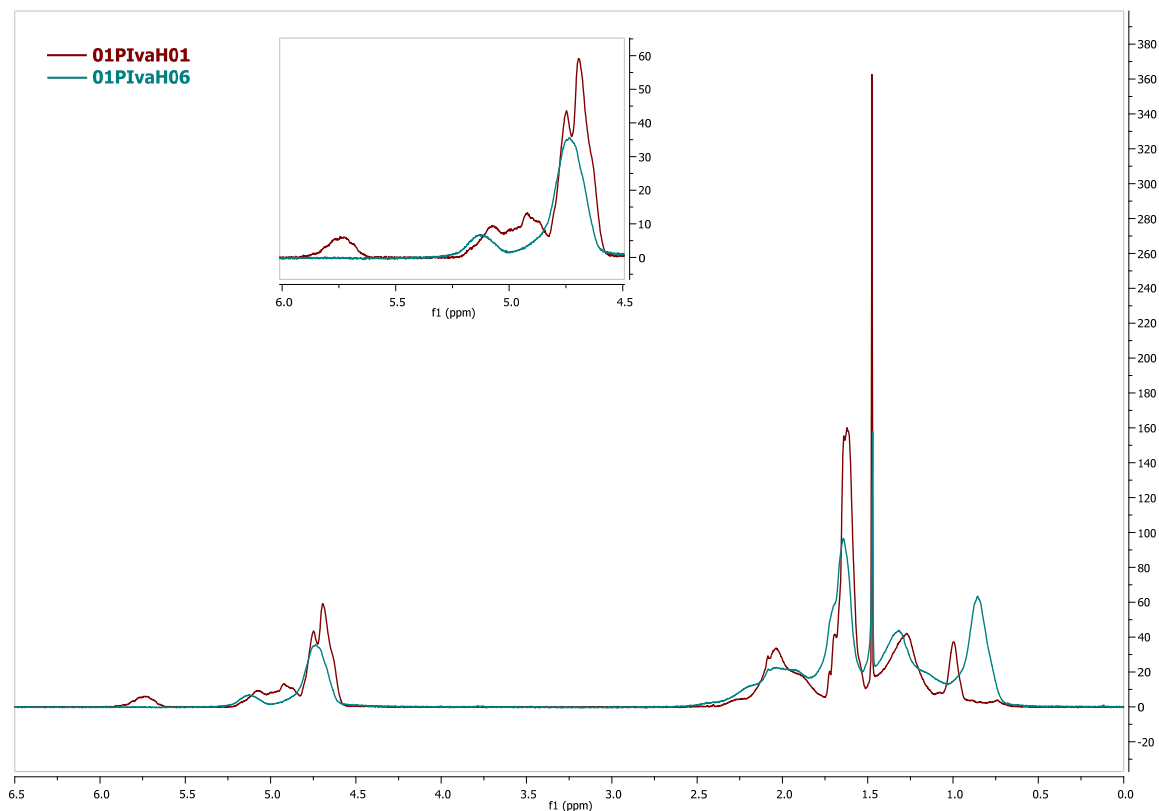
unidades 3,4. Se esperaba, como en el caso del polibutadieno, se obtuviera un mayor grado de hidrogenación para el polímero con mayor concentración de unidades vinílicas. En todos los casos los polímeros presentaron una disminución en su peso molecular, es decir, se degradaron, aún cuando se utilizaron relaciones de Li/Ti bajas; esto podría ser explicado tomando en cuenta que los enlaces C-H de los átomos de carbono terciarios, presentes en las unidades 1,2, y 3,4 son los que poseen una energía de disociación menor y por lo tanto, más fácilmente atacados y rotos.<sup>63</sup>

En la Figura 6.18 se presentan los espectrogramas de FTIR del polímero 01PIva y su respectivo hidrogenado. En el espectro del polímero hidrogenado podemos observar la desaparición de la señal en  $908\text{ cm}^{-1}$ , unidades 1,2, mientras que la señal correspondiente a las unidades 3,4 disminuye ligeramente, por lo que es posible señalar que el catalizador satura  $1,2 > 3,4 > 1,4$ .



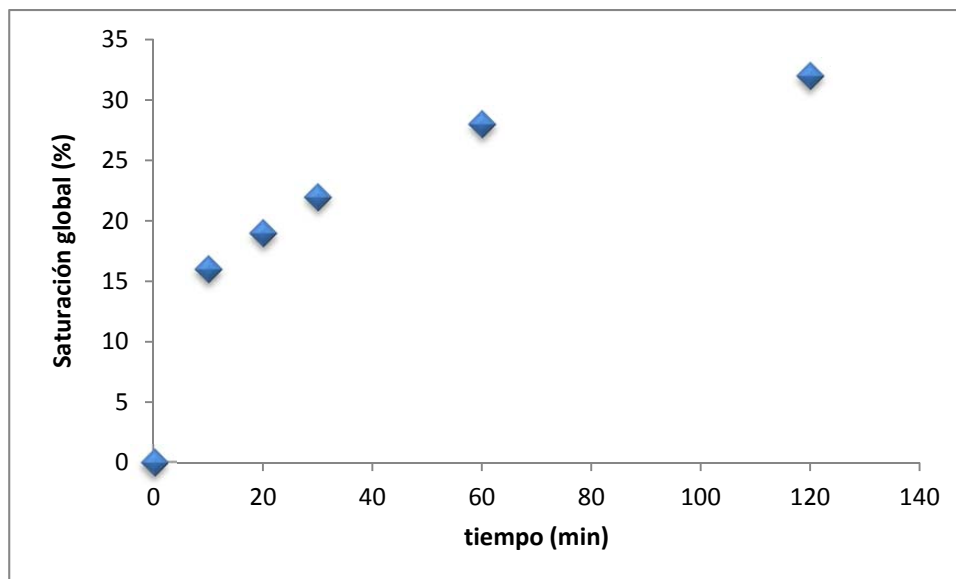
**Figura 6.18.** Espectros de IR del poliisopreno 01PIva y su hidrogenado.

En la Figura 6.19 se presentan los espectrogramas de  $^1\text{H}$  RMN del polímero 01PIva y su respectivo hidrogenado. La sección correspondiente a los protones de los dobles enlaces se muestra ampliada en el recuadro, en el espectro del polímero hidrogenado desaparece la señal en 5.75 ppm correspondiente a las unidades 1,2 y presenta disminución de las señales correspondientes a las unidades 3,4, 4.6-4.8. La señal ubicada en 5.2 ppm correspondiente a las unidades 1,4, prácticamente permanece igual.



**Figura 6.19.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del poliisopreno 01PIva y su hidrogenado.

En la Figura 6.20 se presenta el progreso de la saturación global del polímero 01PIva, calculada mediante la Ecuación 6. En esta figura es posible apreciar que la hidrogenación inicia rápidamente y conforme avanza la rapidez disminuye. Al parecer, el grado de hidrogenación no aumentaría de forma significativa si se continuara por más tiempo la reacción.

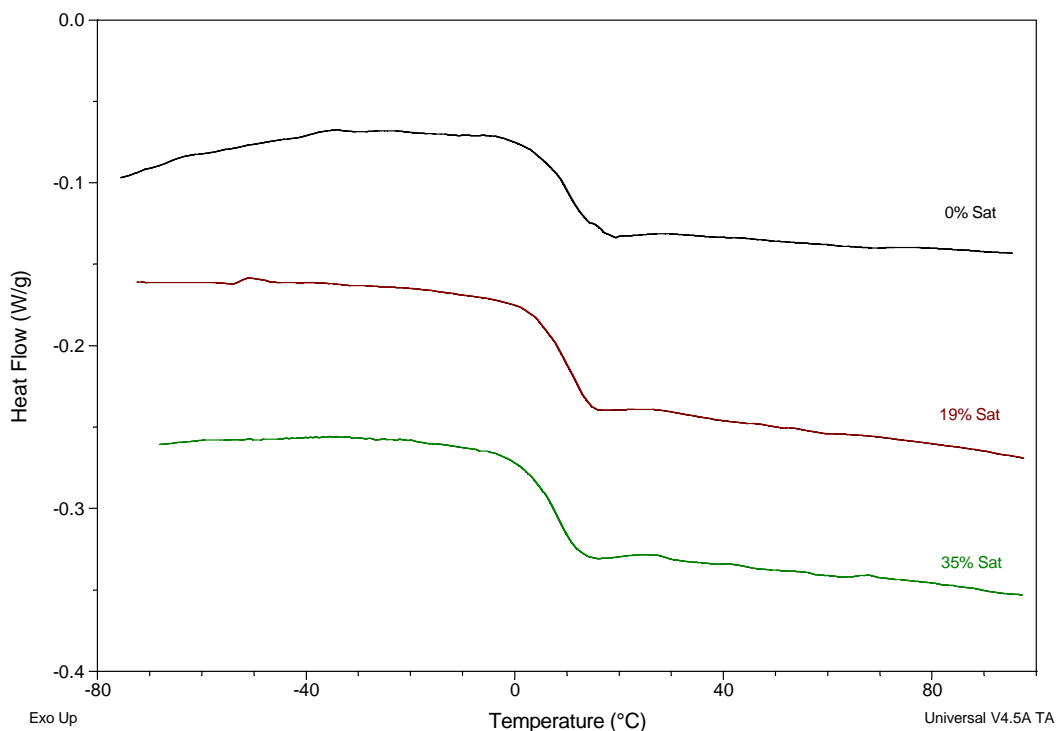


**Figura 6.20.** Progreso de la hidrogenación global de 01PIva.

En la Figura 6.21 se muestran los termogramas del poliisopreno precursor y del hidrogenado. El termograma superior corresponde al polímero 01PIva, el cual presenta una transición vítrea,  $T_g$ , en  $11^{\circ}\text{C}$ , mucho mayor que el polímero con bajo contenido de unidades 3,4, debido a que los grupos colgantes tienen un desplazamiento planar el cual requiere un mayor volumen libre para moverse, es decir mayor energía.<sup>64</sup>

Las muestras hidrogenadas presentaron una  $T_g$  ligeramente menor a la del polímero original,  $10^{\circ}\text{C}$  y  $8^{\circ}\text{C}$  para el poliisopreno con 19 y 35% de saturación respectivamente. La temperatura de transición vítrea disminuye debido a que los grupos laterales son más flexibles que los insaturados originales, por lo que es necesaria menor energía para moverlos.<sup>65</sup>

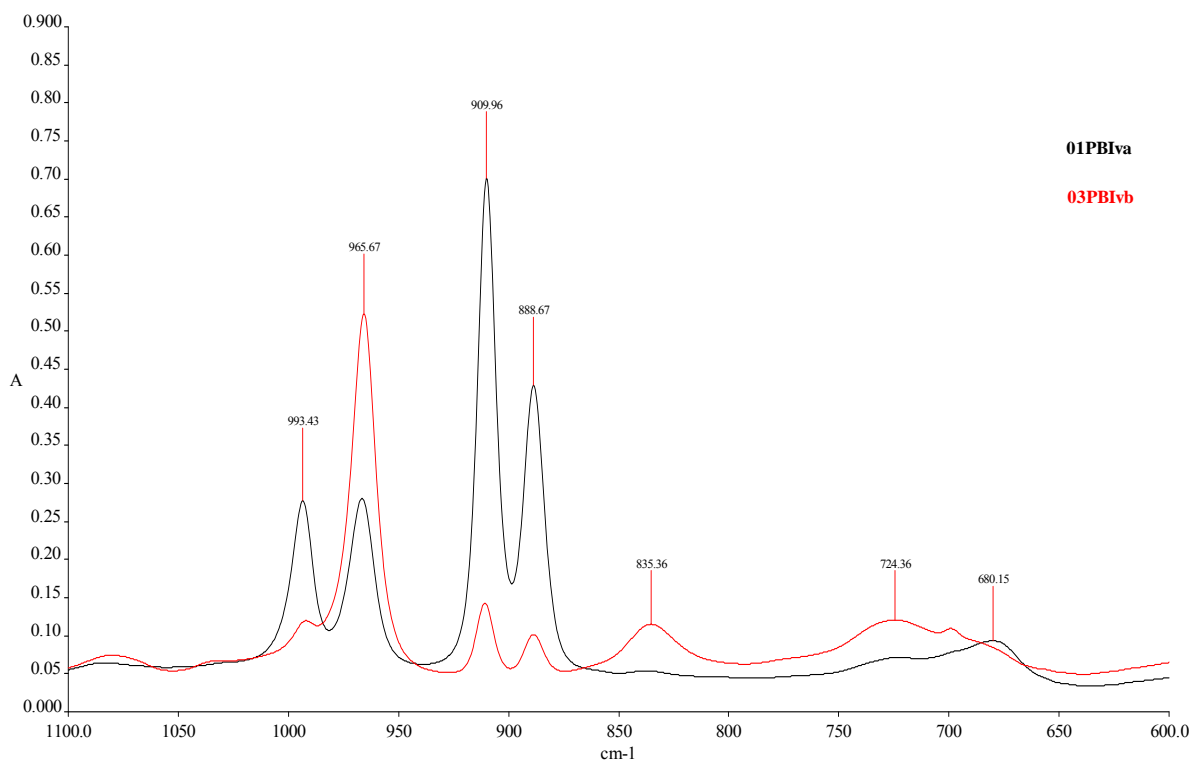
Estos polímeros, al igual que el poliisopreno con bajo contenido de unidades 3,4, son amorfos.



**Figura 6.21** Termogramas del polímero 01PIva con diferentes grados de hidrogenación.

### 6.6 Síntesis de copolímeros de butadieno-isopreno

Se sintetizaron copolímeros de butadieno-isopreno con un contenido bajo y medio de unidades 1,2 y 3,4, respectivamente, utilizando TMEDA como modificador de microestructura. En la Figura 6.22 se presentan dos espectros de FTIR de estos copolímeros, ellos presentan las señales descritas con anterioridad para polibutadieno y poliisopreno con un contenido bajo y medio de unidades 1,2 y 3,4, respectivamente.



**Figura 6.22.** Espectros de IR del copolímero butadieno-isopreno con y sin modificador de microestructura.

La microestructura, calculada por  $^1\text{H}$  RMN de algunos de los polímeros sintetizados se presenta en la Tabla 6.8 así como sus condiciones de síntesis.

**Tabla 6.8.** Microestructura de los copolímeros butadieno-isopreno sintetizados.

Muestra	B:I	1,2B %	1,4B %	1,2I %	3,4I %	1,4I %	TMEDA/Li mol/mol	T (°C)
01PBIva	63:37	37	26	4	21	12	2/1	70
03PBIvb	58:42	6	52	0	3	39	0/1	70



## 6.7 Hidrogenación *in-situ* de copolímeros de butadieno-isopreno

### 6.7.1 Cálculo del grado de saturación

El grado de saturación se obtuvo por  $^1\text{H}$  NMR y la deducción de la ecuación correspondiente (7) fue semejante a la empleada para obtener la ecuación para los otros polímeros. Tal procedimiento se presenta en el Apéndice B.

$$S_G = \left( 1 - \frac{9(2A + 2B + 4C + D + 2E)}{2A + 10B + 8C + 7D + 6E + 4F} \right) * 100 \quad (7)$$

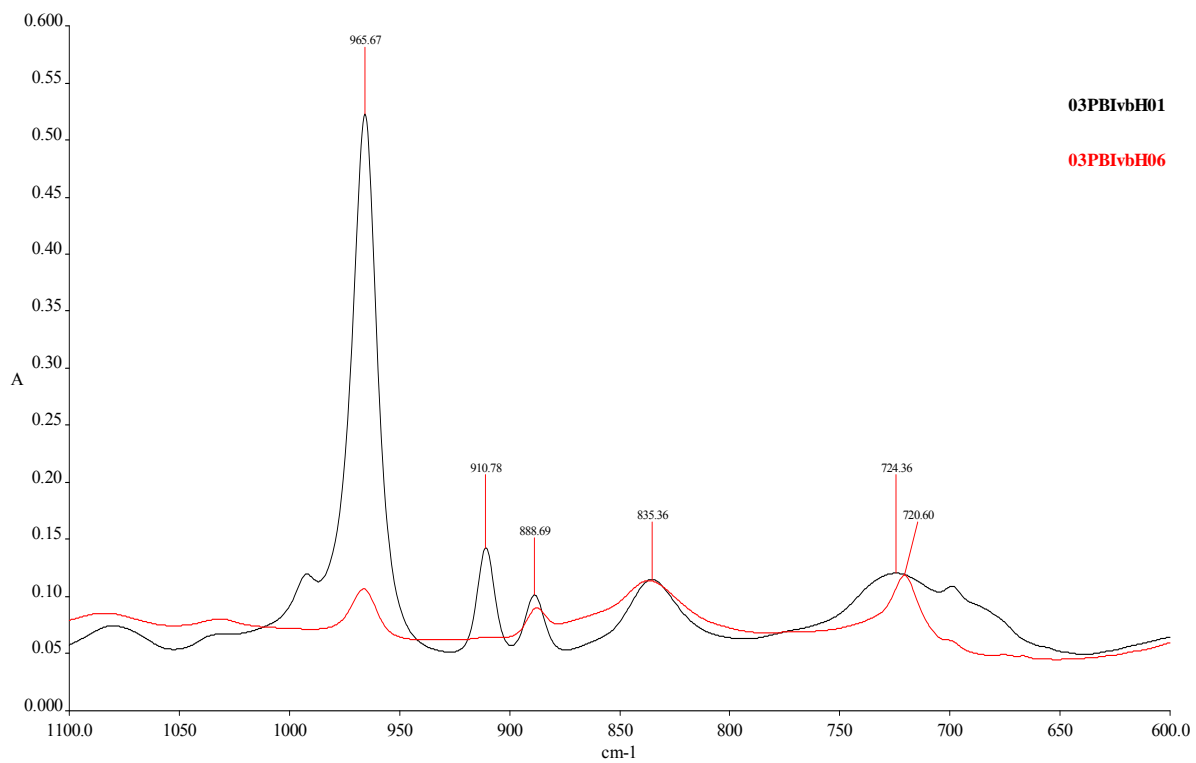
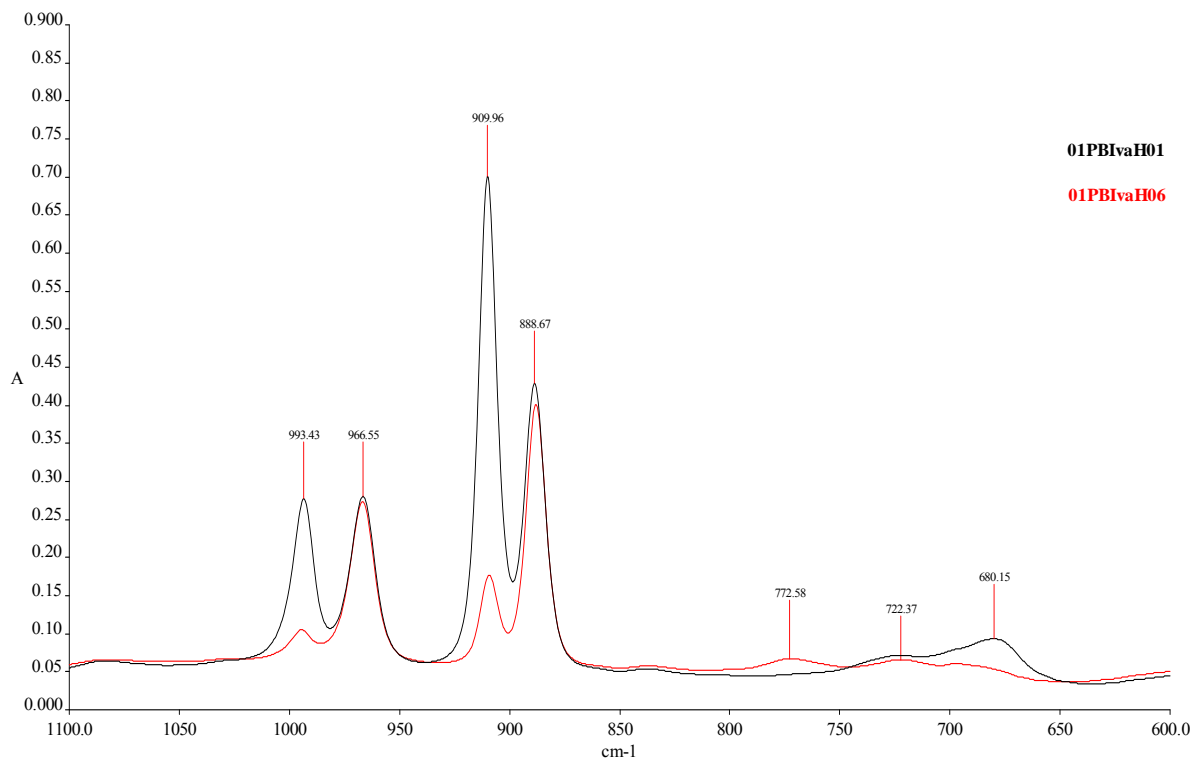
### 6.7.2 Hidrogenación *in-situ* de poli(butadieno-isopreno)

En la Tabla 6.9 se presentan las condiciones y los resultados de la hidrogenación *in-situ* de copolímeros butadieno-isopreno.

**Tabla 6.9.** Hidrogenación de poli(butadieno-isopreno).

Clave	Ti/pol mmol Ti/ 100g pol	Li/Ti (t) mmol Li/ mmol Ti	Li/Ti (exp) mmol Li/ mmol Ti	Mn g/mol	D	Mn H g/mol	D H	$S_G$ % $^1\text{H}$ RMN
01PBIva	1	1	2.1	91,000	1.16	65,000	1.36	37
03PBIvb	1	1	1.9	109,000	1.25	89,000	1.51	58

En la Figura 6.23 se presentan los espectrogramas de FTIR de los polímeros 01PBIva y 03PBIvb antes y después de su hidrogenación. En los espectros del copolímero con alto contenido de unidades 1,2 y 3,4, podemos observar la casi desaparición de las señales en  $910\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las unidades 1,2 de ambos monómeros, butadieno e isopreno y  $993\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las unidades 1,2 del butadieno. La señal en  $889\text{ cm}^{-1}$  presenta una ligera disminución en su intensidad por lo que es posible asegurar que solo una pequeña cantidad de unidades 3,4 son hidrogenadas mientras que las señales correspondientes a las unidades 1,4-*cis* y *trans* del polibutadieno,  $723\text{ cm}^{-1}$  y  $965\text{ cm}^{-1}$ , permanecen iguales. La hidrogenación de este polímero solo ocurrió en las unidades vinílicas, principalmente en el 1,2-vinilo del polibutadieno.

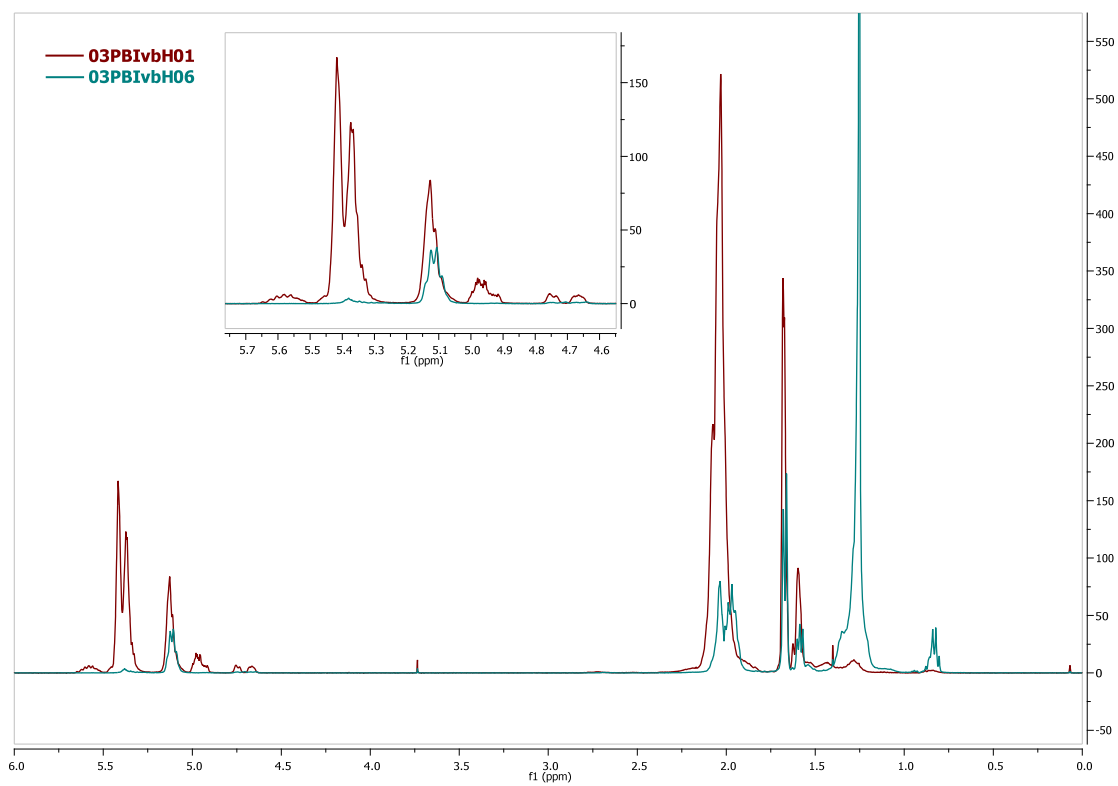
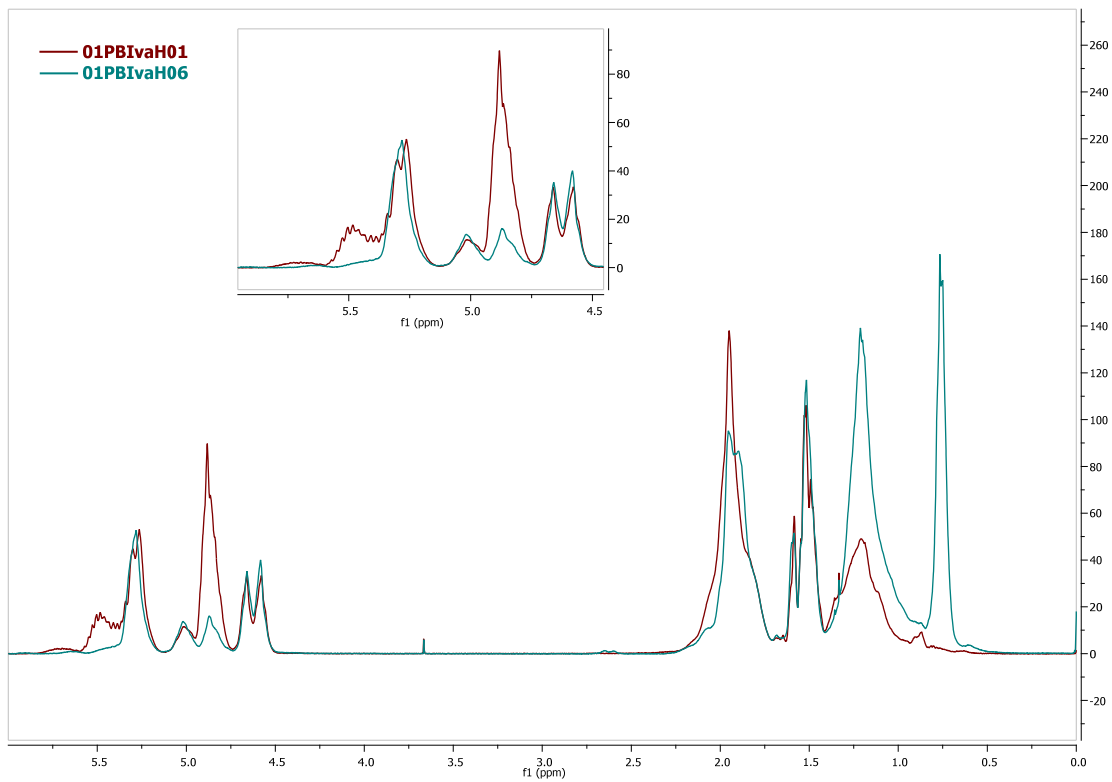


**Figura 6.23.** Espectros de FTIR de los copolímeros butadieno-isopreno y sus respectivos polímeros hidrogenados.

En los espectros del copolímero con bajo contenido de unidades 1,2 y 3,4, podemos observar la desaparición de la señal en  $910\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las unidades 1,2 de ambos monómeros, butadieno e isopreno y la señal en  $993\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las unidades 1,2 del butadieno. La señal en  $889\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las unidades 3,4 del poliisopreno presenta una importante disminución. Las señales correspondientes a las unidades 1,4-*cis* y *trans* del polibutadieno,  $728\text{ cm}^{-1}$  y  $965\text{ cm}^{-1}$ , disminuyen marcadamente pero la señal en  $840\text{ cm}^{-1}$  de las unidades 1,4 del poliisopreno sufre un ligero cambio. La hidrogenación de este polímero ocurrió tanto en las unidades vinílicas como en las unidades 1,4, principalmente en las pertenecientes al polibutadieno,

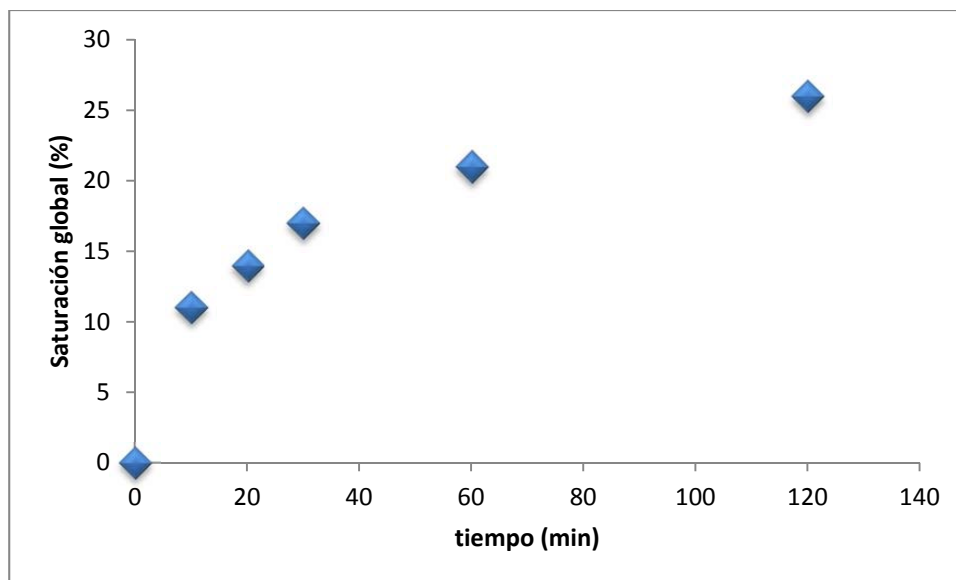
En la Figura 6.24 se presentan los espectrogramas de  $^1\text{H}$  RMN de los copolímeros 01PBIva y 03PBIvb con sus respectivos polímeros hidrogenados. La sección correspondiente a los protones de los dobles enlaces se muestra ampliada en el recuadro. En el espectro del polímero hidrogenado con alto contenido de unidades 1,2 y 3,4 desaparece la señal en 5.5 ppm correspondiente a las unidades 1,2 del polibutadieno y la señal en 4.8 ppm correspondiente a las unidades 1,2 tanto del polubutadieno como del poliisopreno disminuye notablemente. Mientras que las señales correspondientes a los enlaces 1,4 del polibutadieno y 3,4 y 1,4 del poliisopreno permanecen prácticamente iguales. Se corrobora lo que se observó por infrarrojo, la hidrogenación ocurre en las unidades 1,2-vinilo del butadieno sin poder distinguir si las del poliisopreno también son hidrogenadas.

En el espectro del polímero hidrogenado con bajo contenido de unidades 1,2 y 3,4 desaparecen las señales en 5.6, 4.95 y 4.7 ppm correspondientes a las unidades 1,2 del polibutadieno y 3,4 del poliisopreno. La señal en 5.4 ppm correspondiente a las unidades 1,4 del polibutadieno disminuye casi completamente, mientras que la señal correspondiente a los enlaces 1,4 del poliisopreno, en 5.12 ppm disminuye marcadamente. Mediante estos espectros se corrobora lo que se observó por infrarrojo, la hidrogenación ocurre principalmente en los dobles enlaces de las unidades colgantes, 1,2-vinilo del butadieno y 3,4 del poliisopreno y los dobles enlaces localizados en la cadena principal presentan una mayor dificultad para ser hidrogenados en especial los correspondientes a las unidades 1,4 del poliisopreno.



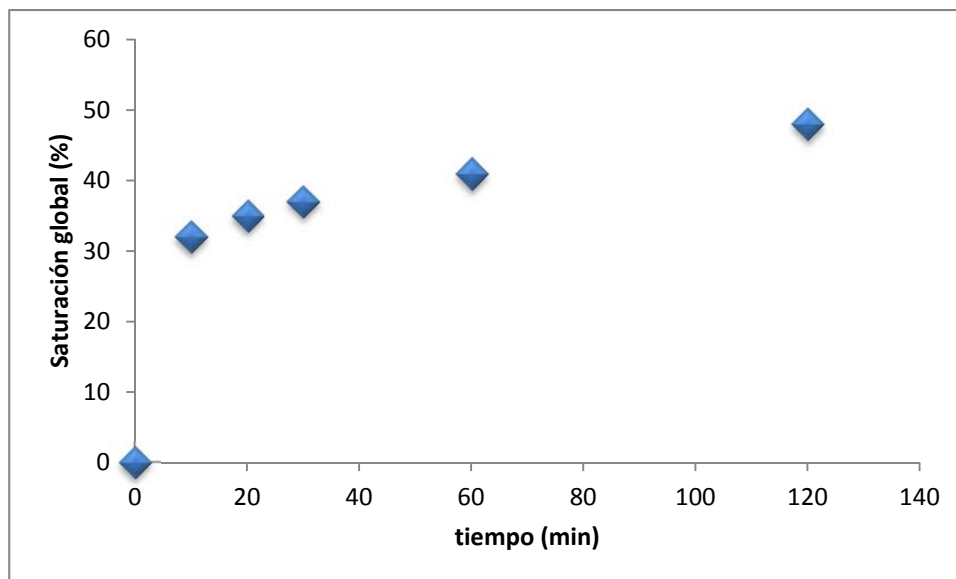
**Figura 6.24.** Espectros de <sup>1</sup>H RMN de los copolímeros butadieno-isopreno y sus respectivos polímeros hidrogenados.

En la Figura 6.25 se presenta el progreso de la saturación global del polímero 01PBIva, calculada mediante la Ecuación 7. En esta figura es posible apreciar que la hidrogenación inicia rápidamente y conforme transcurre el tiempo de reacción la rapidez disminuye, es decir, la rapidez de hidrogenación disminuye considerablemente conforme aumenta el tiempo de reacción.



**Figura 6.25.** Progreso de la saturación global de 01PBIva.

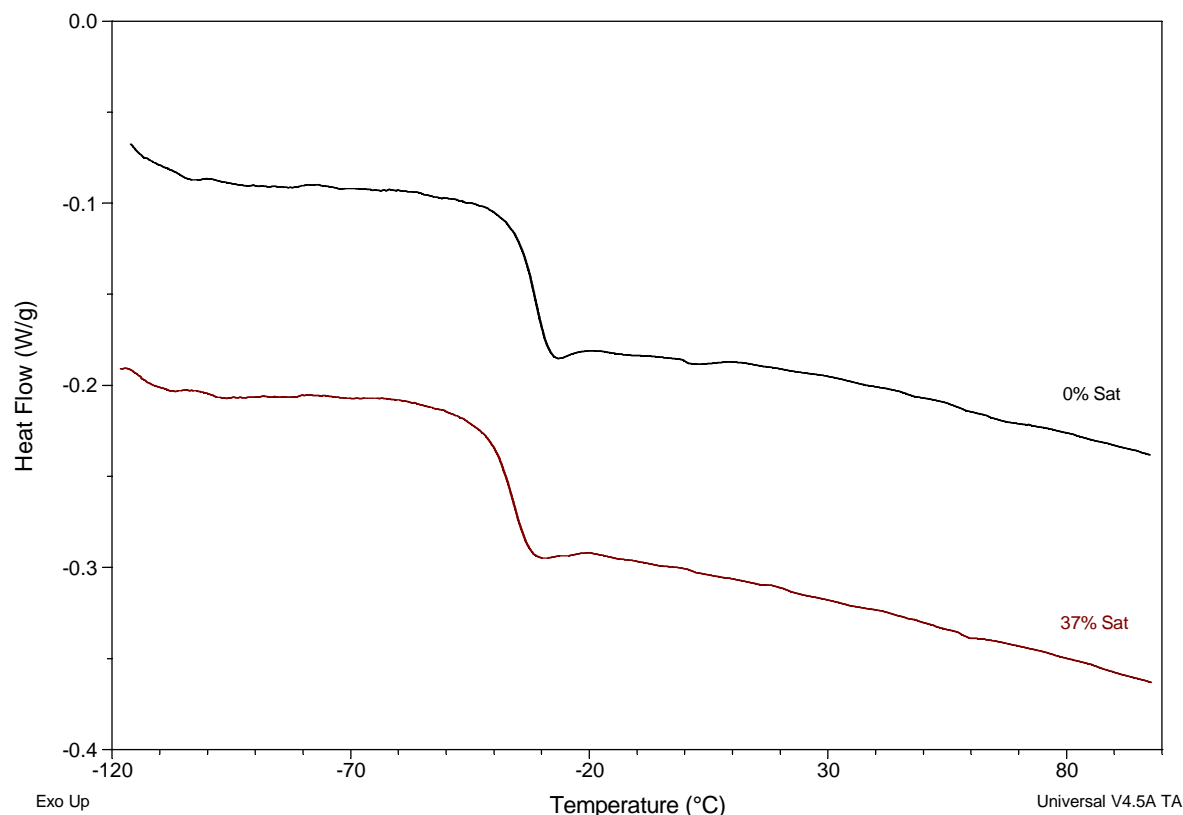
En la Figura 6.26 se presenta el progreso de la saturación global del polímero 03PBIvb, calculada mediante la Ecuación 7. En esta figura se aprecia un comportamiento semejante al del copolímero anterior, la hidrogenación inicia rápidamente y conforme aumenta el tiempo de reacción la rapidez disminuye.



**Figura 6.26** Progreso de la saturación global de 03PBIvb.

En la Figura 6.27 se muestran los termogramas del copolímero butadieno-isopreno con un contenido alto de unidades 1,2 y 3,4 y de su correspondiente hidrogenado. El termograma superior corresponde al polímero 01PBIva, el cual presenta sólo una transición vítrea,  $T_g$ , en  $-31^{\circ}\text{C}$ , lo cual sugiere una naturaleza aleatoria en la distribución de los monómeros en el polímero.

La muestra hidrogenada presentó una  $T_g$  ligeramente menor a la del polímero original,  $-36^{\circ}\text{C}$  para el copolímero con 37% de saturación. La temperatura de transición vítrea disminuye debido a que los grupos laterales hidrogenados son más flexibles que los insaturados originales, por lo que es necesaria menor energía para moverlos.<sup>65</sup>

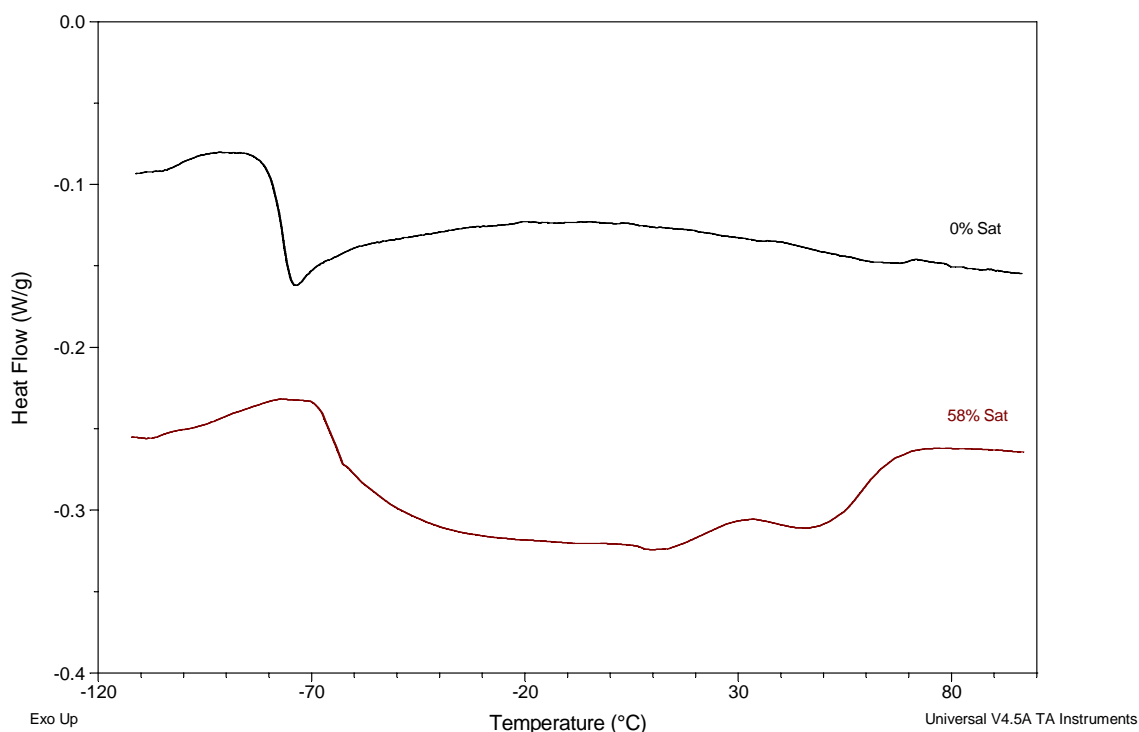


**Figura 6.27** Termogramas del polímero 01PBIva con diferentes grados de hidrogenación.

En la Figura 6.28 se muestran los termogramas del copolímero butadieno-isopreno con un contenido bajo de unidades 1,2 y 3,4 y de su correspondiente hidrogenado. El termograma superior corresponde al polímero 03PBIvb, el cual presenta sólo una transición vítrea,  $T_g$ , en  $-78^\circ\text{C}$ , lo cual sugiere una naturaleza aleatoria en la distribución de los monómeros en el polímero. Esta temperatura es menor que la presentada por el copolímero con alto contenido de unidades 1,2 y 3,4, debido a este polímero posee un menor número de grupos colgantes, los cuales tienen un desplazamiento planar el cual requiere un mayor volumen libre para moverse, es decir mayor energía.<sup>64</sup>

La muestra hidrogenada presentó una  $T_g$  mayor a la del polímero original,  $-64^\circ\text{C}$  para el copolímero con 58% de saturación. Este resultado es parecido al presentado por el polibutadieno con bajo contenido de unidades 1,2, lo cual no es solo debido a que este polímero posee un contenido superior de butadieno, 58:42, también se debe al alto contenido de unidades 1,4 del polibutadieno, que al hidrogenarse provocan que la

temperatura de transición vítrea aumente debido a que la saturación facilita el ordenamiento de las cadenas y este orden dificulta la movilidad en los dominios amorfos produciendo un aumento en la  $T_g$ .<sup>60</sup>



**Figura 6.28** Termogramas del polímero 03PBIVb con diferentes grados de hidrogenación.

El espectro del copolímero hidrogenado presenta una par de perturbaciones las cuales podrían corresponder a endotermas de fusión, lo cual es posible debido a que la hidrogenación propicia la formación de zonas cristalinas atribuida a la naturaleza cristalina de los bloques  $-(CH_2-CH_2)-_n$  formados tras la saturación de las unidades 1,4-*cis* y *trans*.<sup>59</sup> La mala definición de los endotermas probablemente se deba a la falta de uniformidad en el tamaño de los cristales.

En el caso de copolímeros al azar se han propuesto diferentes ecuaciones para predecir el valor de la  $T_g$ . Dos de ellas se presentan a continuación:

Ecuación de Fox 
$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_1}{T_{g1}} + \frac{M_2}{T_{g2}} \quad (8)$$



$$\text{Ecuación de Pochan} \quad \ln Tg = M_1 \ln Tg_1 + M_2 \ln Tg_2 \quad (9)$$

Donde:

$Tg_1$  = Temperatura de transición vítrea del componente 1

$Tg_2$  = Temperatura de transición vítrea del componente 2

$M_1$  = Fracción peso del componente 1

$M_2$  = Fracción peso del componente 2

Los valores de la  $Tg$  obtenidos empleando estas ecuaciones se presentan en la Tabla 6.10. En el caso del copolímero 03PBIvb, con bajo contenido de unidades 1,2 y 3,4, existe una muy buena correspondencia entre el valor experimental y los valores calculados mediante las ecuaciones 8 y 9; sin embargo, en el copolímero 01PBIva, con contenido medio de unidades 1,2 y 3,4, los valores calculados presentan una diferencia ligeramente mayor a 10°C respecto del valor experimental, esto puede ser atribuido al hecho de que los homopolímeros, con cuya  $Tg$  se realizó el cálculo, no poseen exactamente la misma microestructura que la del copolímero.

**Tabla 6.10.** Evaluación de la  $Tg$  en poli(butadieno-isopreno).

	03PBIvb	01PBIva
$Tg$ PB	-92	-44
$Tg$ PI	-59	11
$Tg$ PBI experimental	-78	-31
$Tg$ PBI ec. de Fox	-79.3	-20.7
$Tg$ PBI ec. de Pochan	-78.6	-19.2

## CONCLUSIONES

Mediante el presente trabajo se ha corroborado que el catalizador formado por n-butillitio y dicloruro de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)Titanio (IV) es capaz de hidrogenar los dobles enlaces presentes en polibutadieno, poliisopreno y copolímeros estireno-butadieno y butadieno-isopreno.

El grado de hidrogenación está determinado por las relaciones Li/Ti y Ti/polímero. Un déficit en la cantidad de catalizador produce un bajo grado de saturación mientras que un exceso degrada las cadenas de polímero.

Para el S-416, se obtiene el mayor grado de hidrogenación cuando se utilizan las siguientes condiciones:  $6 < \text{Li/Ti} < 9$  y  $\text{Ti/pol} = 0.5$ , sin que se presente degradación de las cadenas. Cuando se utiliza un exceso de catalizador,  $\text{Li/Ti} > 9$  y  $\text{Ti/pol} > 5$ , el polímero sufre degradación producto de los fenómenos de entrecruzamiento y, principalmente, ruptura de cadenas.

En ambos polímeros, S-416 y S-1205 el catalizador no satura los dobles enlaces del anillo aromático del estireno, aún en el caso de utilizar un exceso de catalizador. El sistema catalítico utilizado es selectivo hacia los dobles enlaces de las unidades de butadieno.

La rapidez de saturación es mayor para el 1,2-vinilo que para el 1,4-trans y durante los primeros 20 minutos de comenzada la reacción, se lleva a cabo la mayor parte de la hidrogenación.

La rapidez de saturación es mayor para el polímero lineal, comparada con el polímero ramificado, lo cual es atribuido al menor impedimento estérico debido a la arquitectura lineal de la cadena y al menor contenido de estireno.

En polímeros con baja cantidad de unidades 1,2-vinilo, se corrobora que la temperatura de transición vítrea aumenta con el grado de hidrogenación y el mismo, también provoca la formación de zonas cristalinas.

Los resultados del análisis termogravimétrico muestran que es necesario saturar más del 49% de los dobles enlaces para mejorar la resistencia térmica del copolímero S-416.

El grado de saturación afecta la ubicación de los valores máximos en las curvas del módulo de pérdida y de almacenamiento, lo que sugiere un cambio gradual en la capacidad del

material para disipar la energía durante la deformación, causado por el aumento en la rigidez de los polímeros después de la hidrogenación.

Es ventajoso polimerizar butadieno o isopreno e hidrogenar in-situ a los polímeros vivos resultantes, aprovechando el hecho de que las condiciones en las cuales se lleva a cabo la reacción de polimerización son semejantes a las requeridas para la hidrogenación, únicamente es necesaria la adición del catalizador, dicloruro de bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)Titanio (IV) y de hidrógeno después de concluida la polimerización.

La relación Li/Ti necesaria para formar la especie activa en el catalizador de titanoceno es menor en los polímeros vivos, en el caso del polibutadieno se encontró en alrededor de 3. Como en el caso de los copolímeros comerciales, el exceso de catalizador provoca la degradación del polímero.

El uso de FTIR para calcular el grado de hidrogenación en polímeros sin estireno se complica al presentar una mayor incertidumbre sobre los resultados debido a que no se posee un estándar interno, por lo que se aconseja utilizar RMN ya sea de  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$ .

Como en el caso de la hidrogenación de los copolímeros estireno-butadieno comerciales la saturación, en homopolímeros de butadieno e isopreno y copolímeros entre ellos, de las unidades 1,2-vinilo y 3,4 es mayor que la de las unidades 1,4.

El valor de la  $T_g$  depende de la microestructura en homopolímeros de butadieno e isopreno y copolímeros entre ellos. Aumenta con la reducción en el contenido de unidades 1,4 y el incremento en el de las unidades 1,2 y 3,4. En la hidrogenación de polímeros con bajo contenido de unidades vinílicas, la  $T_g$  aumenta con el grado de saturación, con excepción de los homopolímeros de poliisopreno, en cuyo caso la  $T_g$  no es afectada por la saturación. En la hidrogenación de polímeros con contenido medio de unidades 1,2 y 3,4, la  $T_g$  disminuye con el grado de saturación.

La aparición de zonas cristalinas solo se presentó en la hidrogenación de polibutadieno con contenido bajo de unidades 1,2.

Las ecuaciones para calcular el grado de saturación, propuestas en el presente trabajo, son específicas para cada polímero y toman en cuenta las contribuciones de todos los isómeros

diénicos presentes en él, lo cual permite una mayor confianza en el resultado aún cuando se utilicen en polímeros con bajo grado de saturación.

## REFERENCIAS

1. Kishimoto, Y. y Morita, H. (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha) U.S. Patente 4,501,857, Febrero 26, **1985**.
2. Mark, Herman F. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. J. Wiley, New York, **1985**.
3. Morton, M. Anionic Polymerization, Principles and Practice. Academia Press, New York, **1983**.
4. 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**.
5. Best Available Techniques for the Production of Polymers. Institute for Prospective Technological Studies, European Commission, **2006**.
6. Takenaka, K., Kato, K., Hattori, T., Hirao, A. y Nakahama, S. *Macromol.* **1990**, 23, 3619.
7. Fraude, E. A. y Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.* **1954**, 3544.
8. Miller, C. E., *J. Chem. Educ.* **1965**, 42, 254.
9. Ramp, F. L., De Witt, E. J. y Trapasso, L. E., *Rubber Chem. Technol.* **1962**, 27, 4368.
10. Schulz, D. N., Turner, S. R. y Golub, M. A., *Rubber Chem. Technol.* **1981**, 55, 809.
11. Jones, R. V. y Moberly C. W.; U.S. Patente , 2 864 809, **1958**.
12. Elias, H.-G. y Etter, O. *J. Macromol. Sci. (Chem)* **1967**, A1, 943.
13. Rachapudy, H., Smith, G., Raju, V. R. y Graessley, W. W. *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **1979**, 17, 1211.

14. Fukawa, I., Morita, H. y Oshima, S. Institut National de la Propriété Industrielle 2 468 618, **1981**
15. Helbig, M., Inoue, H. y Vogl, O.; *J. Polymer Sci.: Polymer Symp.* **1978**, 63, 329.
16. Shahab, Y. A. y Basheer, R. A. *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* **1978**, 16, 2667.
17. Yokota, K. y Hirabayashi, T. *Polymer J.* **1981**, 13, 813.
18. Yokota, K. y Hirabayashi T. *Macromol.* **1981**, 14, 1613.
19. Schulz, G. y Worsfold, D. J. *Polymer Commun.* **1984**, 25, 206.
20. Witt, D. R. y Hogan, J. P. *J. Polymer Sci.: Part A-1.* **1970**, 8, 2689.
21. Guo, X. y Rempel, G. L. *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, 279.
22. Gan, S. N., Subramaniam, N. y Yahya, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59, 63.
23. Escobar B., V. A. “Estudio de la relación estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente”, Tesis de Doctorado, Facultad de Química UNAM, **1999**.
24. Chamberlain, L. R. y Gibler, C. J. (Shell Oil Company) U.S. Patente 5,132,372, **1992**.
25. Kishimoto, Y. y Masabuchi, T. (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha) U.S. Patent 4,673,714, **1987**.
26. Parellada, M. D. y Barrio, J. A. (Repsol Química S.A.) Patente española ES 2 050 620, **1994**.
27. Hanh, S. F. y Wilson, D. R. (The Dow Chemical Company) U.S. Patente 5,789,683, **1998**.
28. Tsiang, R., Hsieh, H. y Yang, W. (Taiwan Synthetic Rubber Corporation) U.S. Patente 5,705,571, **1998**.
29. Chiang, W.-L., Hsieh, H. C.-C. y Tsiang, R. C.-C. *J. Polymer Research.* **1998**, 5, 227-232.

30. Yang, W.-S. , Hsieh, H. C.-C. y Tsiang, R. C.-C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 72, 1807-1815.
31. Tsiang, R. C.-C., Yang, W.-S. y Tsai, M.-D. *Polymer* **1999**, 40, 6351-6360.
32. Zhang, M., Zhang, A.-Q., Zhang, R., Yang, S.-H. y Hong, Y.-J. *Catal. Lett.* **2008**, 124, 146-149.
33. Sun, Q., Liao, S.-J., Xu, Y., Zhang, Y.-P., Yang, R.-W., Sun, R.-A. y Chen, S.-S. *Chem. J. Chinese Universities-Chinese.* **1996**, 17(9), 1441-1445.
34. Sun, Q, y Sun, R. *Chemical Research in Chinese Universities.* **2002**, 18, 307-310.
35. Fan, Y.-H., Liao, S.-J., Xu, J., Wang, F.-D., Qian, Y.-L. y Huang, J.-L.. *J. Catal.* **2002**, 205, 294-298.
36. Xu, S.-S., Yang, L., Yuan, K., Wang, B.-Q., Zhou, X.-Z. Li, W. y He, X.-J. *Chem. J. Chinese Universities-Chinese.* **2001**, 22(12), 2022-2025.
37. Jones, V. R., Moberly, W. C. y Reynolds W. B. *Industrial and Engineering Chemistry.* **1953**, 45, 5, 1117.
38. Gehlsen, M. D. y Bates, F. S. *Macromol.* **1993**, 26, 4122.
39. Shin-ichi Inoue y Tomohiro Nishio. *J. Appl. Pol. Sci.* **2007**, 103, 3957-3963.
40. Riande, E., Díaz-Calleja, R., Prolongo, M.G. y Simón C. *Polymer Viscoelasticity. Stress and Strain in practice. II Series: Plastics engineering.* Marcel Dekker, New York, **2000**.
41. Plazek, D.J y Nagai, K.L. The glass temperature. En J.E Mark. Ed. *Physical Properties of Polymer Handbook.* AIP Press New York, **1996**.
42. Cowie, J. *Polymers Chemistry and physics of modern materials.* Chapman and Hall, New York, **1999**.

43. Seymour, C. y Career, E. *Polymer Chemistry: An introduction*. Marcel Dekker. Edit Reverte A, New York, **1998**.
44. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*. Vol 2, Crystal nucleation, Growth and Annealing. Academic Press, London, **1976**.
45. Basset, D.C. *Principles of Polymer Morphology*. Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, **1981**.
46. Ulrich, E. *Introduction to polymer physics*. Caroling Congress. New York, **1990**.
47. Rabek, J. F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. John Wiley Sons, New York, **1980**.
48. Monroy, V.M., Guevara, G., León, Y., Correa, A. y Herrera, R. *Rubber Chem. Technol.* **1993**, 66, 588-593.
49. van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, **1994**
50. Sardelis, K., Michels, H. J. and Allen, G. *Polymer* **1984**, 25, 1011-1019.
51. Bovey, F.A., Tiers, G.V y Filipovich, G.J. *Polymer Science*. **1959**, 38, 73.
52. Mochel, V. NMR composition analysis of copolymers. *Meeting of Division Rubber Chem. Am. Chem. Soc.* **1967**, 1200-1211.
53. De Sarkar, M., De, P.P y Bhowmick, A.K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 1151-1162.
54. Adhikari, R. y Michler, G. H. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 949-986
55. Bercaw, J., Marvich, R., Bell, L. y Brintzinger, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1219.
56. Davison, A. y Wreford, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3017.
57. Chang, J.-R. y Huang, S.-M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 1220-1227.
58. Guilment, J. y Bokobza, L. *Vibrational Spectroscopy*. **2001**, 133-149.
59. Zhou, T., Zhang, A., Zhao, C., Liang, H., Wu, Z. y Xia, J. *Macromol.* **2007**, 40, 9009-9017.



60. Makhiyanov, N. *Polym. Sci. Ser. A* **2012**, 54, 69-80.
61. Baskaran, D. y Müller, A. H. E. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 173-219.
62. de Vries, J. G. y Elsevier, C. J. *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**.
63. Gryn'ova, G., Hodgson, J. L. y Coote, M. L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 480-490.
64. Santin, C. K., Jacobi, M. M., Schuster, R. H. y Santoso, M. *Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 101, 273-279.
65. Escobar B., V. A., Petit, A., Pla, F. y Herrera N., R. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1151-1167.
66. Phinyocheep, P., Pasiri, S. y Tavichai, O. J. *Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87, 76-82.
67. Xicohtencatl Serrano, H. "Polimerización e hidrogenación in-situ de butadieno e isopreno", Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, **2007**.
68. Herrera N., Rafael. Comunicación personal, **2011**.
69. Martínez Pardo, Isaac R. "Efecto de la hidrogenación catalítica homogénea de copolímeros modelo lineales y en forma de estrella sobre su microestructura y comportamiento térmico", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, **2007**.
70. Ehrenstein, G. W., Riedel, G. y Trawiel, P. *Thermal Analysis of Plastics*. Carl Hanser Verlag, Munich **2004**.
71. Sierra, C. A., Galán, C., Fatou, J. G., Parellada, M. D. y Barrio, J. A. *Polymer*, **1997**, 38, 4325-4335.

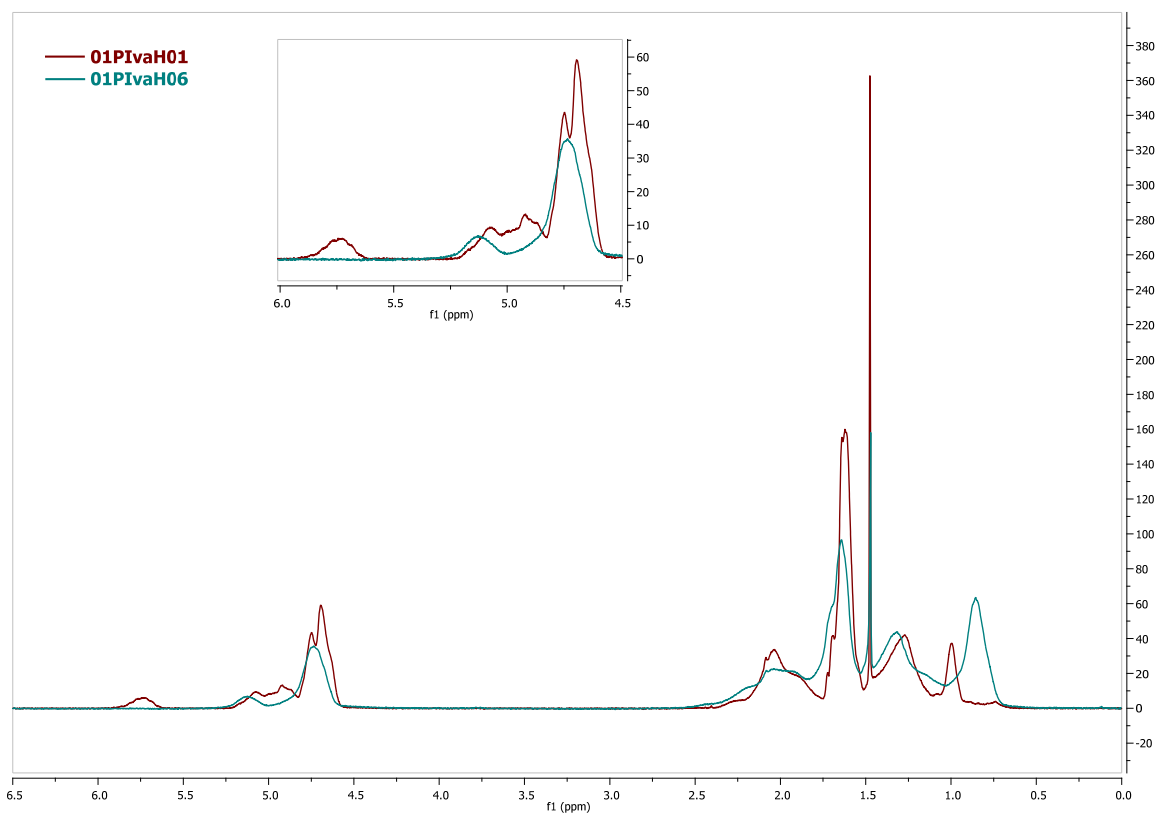
## APÉNDICE A

### Cálculo del grado de saturación para poliisopreno

En la siguiente tabla presentan las señales de los protones observados en el espectro de  $^1\text{H}$  NMR de un homopolímero de isopreno y su correspondiente hidrogenado, asumiendo que sólo hay isopreno e isopreno hidrogenado presentes.

Señales de los protones presentes en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de un PI hidrogenado.

Microestructura	Región olefínica			Región Alifática
	A 5.9 – 5.7	B 5.4 – 4.8	C 4.8-4.6	D 2.7 – 0.5 ppm
1,2	1 protones	2 protón	-	5 protones
3,4	-	-	2 protones	6 protones
1,4	-	1 protón	-	7 protones
Isopreno hidrogenado	-	-	-	10 protones



Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del poliisopreno 01PIva y su hidrogenado.

$M_{1,2}$  : número de moles de isopreno 1,2  
 $M_{3,4}$  : número de moles de isopreno 3,4  
 $M_{1,4}$  : número de moles de isopreno 1,4  
 $M_{IH}$  : número de moles de isopreno hidrogenado

En el área bajo la curva de la zona “A” resuena 1 protón correspondiente al isómero 1,2, es decir, el área “A” es igual al número de moles de 1,2.

De forma similar se hace para las otras 3 áreas que en lenguaje matemático sería:

$$M_{1,2} = A$$

$$2M_{1,2} + M_{1,4} = B$$

$$2M_{3,4} = C$$

$$5M_{1,2} + 6M_{3,4} + 7M_{1,4} + 10M_{IH} = D$$

Despejando cada una de las ecuaciones tenemos:

$$M_{1,2} = A$$

$$M_{1,4} = B - 2A$$

$$M_{3,4} = C/2$$

$$M_{IH} = (D + 9A - 7B - 3C)/10$$

Si sabemos que:

$$X = (C_i - C_f)/C_i = 1 - C_f/C_i$$

Entonces para nuestro problema particular:

$$\% \text{Saturación} = [1 - (M_{1,2} + M_{3,4} + M_{1,4}) / (M_{1,2} + M_{3,4} + M_{1,4} + M_{IH})] * 100$$

Y sustituyendo obtenemos:

$$S_G = \left(1 - \frac{5C + 10B - 10A}{2C + 3B + D - A}\right) * 100 \quad (6)$$

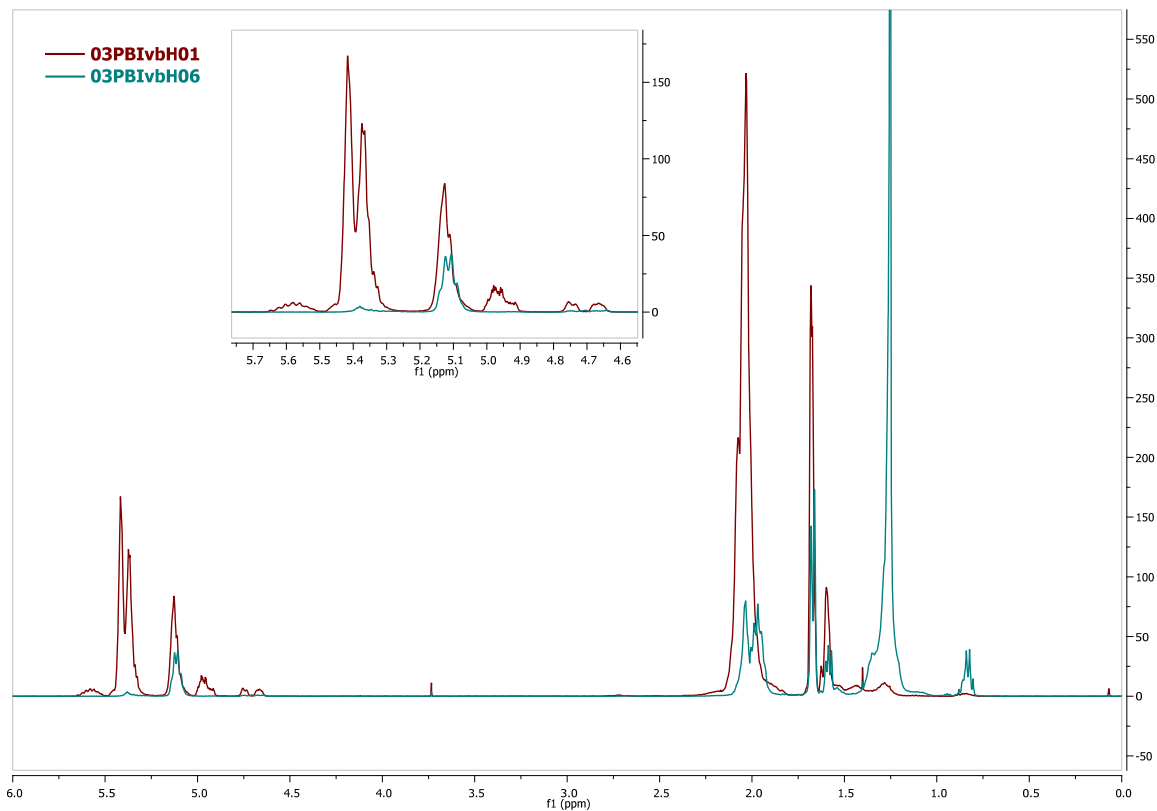
## APÉNDICE B

Cálculo del grado de saturación para copolímeros butadieno-isopreno

En la siguiente tabla presentan las señales de los protones observados en el espectro de  $^1\text{H}$  NMR de un copolímero de butadieno-isopreno y su correspondiente hidrogenado, asumiendo que sólo hay poli(butadieno-isopreno) y poli(butadieno-isopreno) hidrogenado presentes.

Señales de los protones presentes en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de un copolímero butadieno-isopreno y su correspondiente hidrogenado.

Micro estructura	Región olefínica					Región Alifática
	A 5.9–5.7	B 5.7–5.25	C 5.2-5.0	D 5.0-4.85	E 4.8-4.6	F 3.0 – 0.5 ppm
1,2B	-	1 protón	-	2 protones	-	3 protones
1,4B	-	2 protones	-	-	-	4 protones
1,2I	1 protón	-	-	2 protones	-	5 protones
3,4I	-	-	-	-	2 protones	6 protones
1,4I	-	.	1 protón	-	-	7 protones
BH	-	-	-	-	-	8 protones
IH	-	-	-	-	-	10 protones



**Figura 5.43.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los copolímeros butadieno-isopreno y sus respectivos polímeros hidrogenados.

- $M_{1,2B}$  : número de moles de butadieno 1,2
- $M_{1,4B}$  : número de moles de butadieno 1,4
- $M_{BH}$  : número de moles de butadieno hidrogenado
- $M_{1,2I}$  : número de moles de isopreno 1,2
- $M_{3,4I}$  : número de moles de isopreno 3,4
- $M_{1,4I}$  : número de moles de isopreno 1,4
- $M_{IH}$  : número de moles de isopreno hidrogenado

En el área bajo la curva de la zona “A” resuena 1 protón correspondiente al isómero 1,2 del poliisopreno, es decir, el área “A” es igual al número de moles de 1,2I.

De forma similar se hace para las otras 5 áreas que en lenguaje matemático sería:

$$M_{1,2I} = A$$

$$M_{1,2B} + 2M_{1,4B} = B$$

$$M_{1,4I} = C$$

$$2M_{1,2B} + 2M_{1,2I} = D$$

$$2M_{3,4I} = E$$

$$3M_{1,2B} + 4M_{1,4B} + 5M_{1,2I} + 6M_{3,4I} + 7M_{1,4I} + 8M_{BH} + 10M_{IH} = F$$

Despejando cada una de las ecuaciones tenemos:

$$M_{1,2I} = A$$

$$M_{1,4B} = (2A + 2B - D)/4$$

$$M_{1,4I} = C$$

$$M_{1,2B} = (D - 2A)/2$$

$$M_{3,4I} = E/2$$

$$M_{IH} = (D + 9A - 7B - 3C)/10$$

$$8M_{BH} + 10M_{IH} = F - 4A - 2B - 7C - D/2 - 3E$$

Hacemos la siguiente aproximación:

$$8M_{BH} + 10M_{IH} \rightarrow 9M_{BH} + 9M_{IH} \rightarrow 9(M_{BH} + M_{IH})$$

Entonces:

$$M_{BH} + M_{IH} = (F - 4A - 2B - 7C - D/2 - 3E)/9$$

Si sabemos que:

$$X = (C_i - C_f)/C_i = 1 - C_f/C_i$$

Entonces para nuestro problema particular:

$$\% \text{Saturación} = [1 - (M_{1,2B} + M_{1,4B} + M_{1,2I} + M_{3,4I} + M_{1,4I}) / (M_{1,2B} + M_{1,4B} + M_{1,2I} + M_{3,4I} + M_{1,4I} + M_{BH} + M_{IH})] * 100$$

Y sustituyendo obtenemos:

$$S_G = \left( 1 - \frac{9(2A + 2B + 4C + D + 2E)}{2A + 10B + 8C + 7D + 6E + 4F} \right) * 100 \quad (7)$$