



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA
INGENIERÍA QUÍMICA-PROCESOS

“SÍNTESIS E HIDROGENACIÓN DE POLÍMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO
DEL TIPO SB Y SBS”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JOSÉ MIGUEL ALEJANDRO HERNÁNDEZ REYES

TUTOR:
DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA (FACULTAD DE QUÍMICA)

MÉXICO, D.F. AGOSTO DE 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. ANGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS

Secretario: M. C. MARIA DEL RAYO SALINAS VÁZQUEZ

Vocal: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

1^{er}. Suplente: DR. VLADIMIR ESCOBAR BARRIOS

2^{do}. Suplente: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 213, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DR. RAFAEL HERRERA
NÁJERA

SUSTENTANTE:

JOSÉ MIGUEL ALEJANDRO
HERNÁNDEZ REYES

FIRMA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

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

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

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

Al proyecto PAPIIT No. IN103707

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

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

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

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

ÍNDICE

1.-RESUMEN	1
2.- INTRODUCCIÓN	2
3.- ANTECEDENTES	4
3.1 Polimerización	4
3.2 Tipos de Polimerización	4
3.3 Polimerización de adición	4
3.3.1 Polimerización aniónica	6
3.3.2 Polimerización aniónica de butadieno	9
3.3.3 Polimerización aniónica de estireno	11
3.4 Copolimerización aniónica de estireno-butadieno-estireno	13
3.5 Hidrogenación	13
3.5.1 Generalidades	13
3.5.2 Métodos de hidrogenación	14
3.5.2.1 Hidrogenación no catalítica	14
A) Hidrogenación con diimida	15
B) Hidrogenación con boranos	16
3.5.2.2 Hidrogenación catalítica	16
A) Heterogénea	16
B) Homogénea	17
Catalizadores de Wilkinson	18
Catalizadores tipo Ziegler-Natta	18
3.6 Caracterización	20
3.6.1 Cromatografía de permeacion en gel (GPC)	20
3.6.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)	22
3.6.3 Espectroscopia RMN (H1NMR)	22

4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
4.1 Materiales	24
4.2 Equipo y condiciones de reacción	25
4.3 Polimerización	26
4.4 Hidrogenación	28
4.5 Caracterización	30
4.5.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	30
4.5.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	31
4.5.3 Espectroscopia RMN (^1H NMR)	34
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
5.1 Caracterización de los polímeros por GPC	36
5.2 Polímeros tipo SB y SBS.	36
5.3 Polímeros hidrogenados tipo SBEBS	45
6. CONCLUSIONES	55
7. REFERENCIAS	57
APÉNDICES	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Mecanismo de hidrogenación con dimida	15
Figura 3.2 Distribución de moléculas que pasan a través de la columna en función del tiempo.	21
Figura 3.3 Distribución de moléculas que pasan a través de una columna en función del peso molecular.	21
Figura 4.1 Sistema para la polimerización-hidrogenación in-situ	26
Figura 4.2. Espectro de FTIR del polímero dibloque SB	32
Figura 4.3. Espectro de FTIR del polímero tribloque SBS	33
Figura 4.4 Espectro de H ¹ NMR de un SBS y correspondiente SBEBS	34
Figura 5.1 GPC de 06S, 06SB68 y el 06SBS68	37
Figura 5.2 GPC del 07S y 07SB64	38
Figura 5.3 Espectros de FTIR de 01SBS17H01 y 05SBS83H01.	41
Figura 5.4 Espectros de FTIR de 07SB64H01y 06SBS68H01.	42
Figura 5.5 Espectro de resonancia de un SBS de bajos y altos vinilos.	43
Figura 5.6 GPC del 03SBS73H01 y 03SBS73H07.	46
Figura 5.7 GPC del 07SB64H01 y 07SB64H08.	46
Figura 5.8 Relaciones de catalizador.	49
Figura 5.9 Espectros de FTIR de 09SBS08H01, H05 y H08.	50
Figura 5.10 Espectros de FTIR de 03SBS73H01 al H07.	51
Figura 5.11 H ¹ NMR copolímero 06SBS68H01.	53
Figura 5.12 acercamiento H ¹ NMR copolímero 06SB68H06.	54

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1 Condiciones de polimerización.	27
Tabla 4.2 Condiciones de hidrogenación.	29
Tabla 5.1 Composición nominal, temperatura de polimerización y peso molecular y polidispersidad de cada uno de los bloques que constituyen a los polímeros SB y SBS investigados.	39
Tabla 5.2 resultados de caracterización de polímeros por GPC, RMN.	44
Tabla 5.3 Resultados de la caracterización de polímeros por GPC.	47
Tabla 5.4 Relaciones de catalizador y BuLi activo.	48
Tabla 5.5 Saturación de estructura 1,2 vinilo.	54

1. RESUMEN

Se realizó la síntesis e hidrogenación *in-situ* de copolímeros lineales en bloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) y poli(estireno-*b*-butadieno) (SB), aprovechando que en ambos casos, la especie iniciadora en la polimerización así como el precursor catalítico en el proceso de hidrogenación es el mismo compuesto (n-Butil-Litio), además con el uso de modificadores se vario la microestructura del bloque de polibutadieno.

En lo concerniente a la modificación de la microestructura del bloque de polibutadieno se utilizó un modificador conocido como TMEDA (tetrametilen etilendiamina), y la polimerización de los diferentes copolímeros se llevo a cabo a diferentes temperaturas desde 3°C hasta 70 °C.

Todas las reacciones de hidrogenación se llevaron a 70 °C y a una presión de 40 psi, con un sistema catalítico tipo Ziegler-Natta constituido a base de titanoceno IV/ n-Butil-Litio.

La caracterización de los polímeros sintetizados e hidrogenados se realizó mediante técnicas de: Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) y Resonancia Magnética Nuclear (¹HNMR). La finalidad de este trabajo es generar nuevos materiales para su uso en futuras investigaciones en el campo de la modificación de asfaltos.

2. INTRODUCCIÓN

Sin duda alguna los materiales han jugado un rol muy importante en el desarrollo de las civilizaciones, por lo tanto, este hecho tiene tanta importancia en la historia de la humanidad que se ha dividido en etapas, cuyo nombre les otorga su importancia como elementos distintivos de cada una de ellas: Edad de Piedra, Edad de Bronce, Edad de Hierro, etc. Si se pudiera asignar un nombre al Siglo XX, probablemente sería el Siglo de los Polímeros, debido a que casi todos ellos se inventaron y sintetizaron el siglo pasado.

En la actualidad se necesitan nuevos materiales, pues los diversos avances tecnológicos así lo requieren. Es aquí donde el área de los polímeros se ve también involucrada, ya que puede proveer polímeros con características y propiedades específicas, esto se debe a que los polímeros son macromoléculas construidas mediante la combinación de un gran número de moléculas mucho más pequeñas (monómeros), entonces ya sea mediante la síntesis de nuevos monómeros, la combinación de los mismos o la modificación de los polímeros existentes se pueden generar nuevos materiales.

Una de las ventajas del proceso de polimerización aniónica en solución, es la posibilidad de tener el control sobre diversas características, como su microestructura y peso molecular. Por lo tanto este tipo de polimerización ofrece la posibilidad de diseñar polímeros realizando variaciones en el cantidad y tipo de iniciador, la concentración de modificadores de microestructura, condiciones de reacción, así como la polaridad del disolvente¹ utilizado; además permite la síntesis de copolímeros con una distribución de peso molecular estrecha y con una distribución monómerica controlada.

En polímeros o copolímeros que contienen butadieno, la microestructura del segmento de polibutadieno tiene un rol importante en las propiedades mecánicas del polímero² como por ejemplo una alta elasticidad.

El proceso de hidrogenación en los polímeros que estén constituidos con dienos es sin duda un método importante para su modificación³, al conferirles una mayor resistencia a la degradación térmica y al medio⁴.

En otras investigaciones, se reporto la polimerización e hidrogenación *in-situ* de polibutadieno⁵ así como de copolímeros de estireno-butadieno⁶. La polimerización e hidrogenación de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno-*b*) *in-situ* con diferente porcentaje de vinilos es una tarea nueva dentro del grupo de trabajo, que permitirá obtener nuevos materiales y analizar sus propiedades para la modificación de asfalto.

3. Antecedentes

3.1 Polimerización

Una polimerización es un proceso en el cual un gran número de moléculas más pequeñas, conocidas como “monómeros”, se combinan entre sí para formar cadenas grandes, denominadas polímeros o macromoléculas.

3.2 Tipos de polimerización

El proceso por el que se forman los polímeros, polimerización, se clasifico por Carothers (1929) en polímeros por condensación y polímeros por adición, mientras Flory (1953) los clasifica en base al mecanismo de la polimerización, y divide en polimerización en pasos y polimerización en cadena.

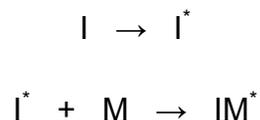
3.3 Polimerización de adición

Es una reacción de crecimiento en cadena que adiciona unidades de monómero una a una al sitio activo o molécula iniciadora de la cadena en crecimiento, la concentración de monómero decrecerá en el transcurso de la reacción.

Dentro de la polimerización por adición son tres reacciones que tienen lugar: iniciación, propagación y terminación⁷.

Iniciación

Este es el primer paso en la polimerización por adición, en este el iniciador se disocia, formando una especie activa (I^*) el cual comienza una reacción en cadena con el monómero (M).



Propagación

Una vez formada la especie activa, las moléculas de monómeros se agregarán a ésta una a una de manera continua para que las cadenas de polímero crezcan de manera simultánea aumentando el peso molecular en la misma proporción.



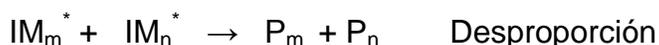
Terminación

La terminación no es espontánea, ésta tiene que ser propiciada por medio de ciertas reacciones, las cuales se conocen como reacciones de terminación: acoplamiento y desproporción.

La reacción de acoplamiento ocurre cuando dos cadenas de polímero en crecimiento se unen para formar una sola cadena (mediante un agente acoplante i.e. silanos), ya sin actividad pierde la capacidad de seguir propagándose.



La desproporción detiene la reacción de propagación de cada una de las cadenas crecientes, convirtiendo a éstas en cadenas de polímero inactivas. La desproporción ocurre cuando las cadenas activas reaccionan con sustancias donadoras de protones para el caso de polimerización aniónica, mientras en polimerización catiónica serán sustancias polares. Por esa razón es de suma importancia que el sistema se encuentre libre de impurezas⁷.



La polimerización por adición se subdivide en diferentes mecanismos, polimerizaciones iónicas (aniónica y catiónica), radicales libres y complejos de coordinación. En relación a esta clasificación se describe su iniciador y especie activa:

- * Polimerización aniónica: El iniciador es un nucleófilo y la especie activa propagante es un carbanión.
- * Polimerización catiónica: El iniciador es un electrófilo y la especie activa propagante es un carbocatión.
- * Polimerización por radicales libres: El iniciador es un generador de radicales libres y la especie propagante es un carbono radical.
- * Polimerización catalítica por coordinación: El iniciador es un complejo de metal de transición y la especie activa propagante es un complejo catalítico (catalizador Ziegler-Natta).

3.3.1 Polimerización aniónica.

Es una polimerización en cadena, esta ocurre cuando el iniciador se disocia formando un carbanión, el cual será el centro activo y a partir de él se comenzará con el crecimiento de la cadena sin detenerse. Por esta razón, se le conoce como “polímero vivo o polimerización viviente”¹² pues continuará mientras se agregue más monómero y solo se detendrá hasta que se induzca la reacción de terminación, como puede ser desproporción o acoplamiento.

Puede decirse que la naturaleza del monómero, el tipo de iniciador, la polaridad del solvente y la presencia de modificadores determinan las características de las polimerizaciones así como aquellas de los productos¹⁰.

La polimerización aniónica es un método empleado para la preparación de macromoléculas, mediante ésta es posible sintetizar polímeros con un riguroso control del peso molecular, tacticidad, distribución monomérica^{8, 9} así como la microestructura, por medio de modificadores como TMEDA o Diglima¹⁶.

El mecanismo de reacción de la polimerización aniónica es simple y consta de iniciación, propagación y terminación. La iniciación y propagación proceden a través de intermediarios aniónicos, en consecuencia los monómeros que

polimerizan de mejor manera, son aquellos que tienen la capacidad de estabilizar la carga negativa⁹.

De acuerdo con lo anterior el orden de polimerización de algunos monómeros sería el siguiente¹¹:

acrilonitrilo > metacrilato > estireno > butadieno.

Olefinas simples como el etileno y propileno producen sólo 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

Un monómero diénico se podrá polimerizar aniónicamente si posee sustituyentes que aumenten el carácter electrofílico del doble enlace y sea capaz de estabilizar al anión por medio de la deslocalización de carga ya sea por resonancia o por inducción (ejemplo: anillos aromáticos, dobles enlaces, etc.).¹³

Han sido empleados una variedad de iniciadores para iniciar la polimerización aniónica, dentro de los cuales se contemplan compuestos organometálicos tales como $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ y R-MgBr ¹⁵.

Por lo tanto los iniciadores utilizados en la polimerización son de tres tipos¹:

- * Metales alcalinos (Na, Li.)
- * Complejos aromáticos (Metalocenos, Naftaleno de sodio.)
- * Compuestos organometálicos ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, R-Mg-X , NaNH_2 ... etc.)

Entonces, el iniciador a utilizar dependerá del monómero a polimerizar. Ya que la fuerza del iniciador se encuentra designada por la estabilidad del anión derivado del monómero: los monómeros menos reactivos (ejemplo etileno) requerirán iniciadores muy reactivos como compuestos organolitios mientras que los monómeros mas reactivos (por ejemplo el cianuro de vinilideno) podrán polimerizar en bases débiles como el agua^{10,8,13}. Si el iniciador es fuertemente

nucleofílico puede producir reacciones laterales, mientras si es un nucleófilo débil la reacción puede ocurrir de manera lenta o ineficiente.

Entonces para que la polimerización ocurra, el monómero debe ser capaz de reaccionar con el sitio activo, es decir, la nucleofilicidad del sitio activo debe ser comparable con la electroafinidad del monómero¹⁰. Además debido a la reactividad del sitio activo hacia el oxígeno, dióxido de carbono y en general hacia las sustancias donadoras de protones, la reacción de polimerización aniónica debe realizarse en condiciones de alta pureza, bajo atmósfera inerte (nitrógeno).

El extenso uso de estos iniciadores es debido a su solubilidad en disolventes hidrocarbonados, ya que la gama de disolventes útiles para la polimerización aniónica se limita a los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y éteres, debido a que son inertes respecto a los sitios activos.

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^{1, 18}, entonces, la conversión completa, el peso molecular promedio en número (M_n) puede ser calculado simplemente como:

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

Una de las características de la polimerización aniónica, es la síntesis de polímeros con una distribución estrecha de pesos moleculares, siempre que la iniciación se lleva a cabo de manera inmediata, al ser la velocidad de iniciación superior a la 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 Poisson¹.

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 (tales reacciones, pueden ocurrir si el anión formado en

Cuando ambos dobles enlaces participan en la reacción, los cuatro carbonos del butadieno se incorporan a la cadena principal y se forma espontáneamente un nuevo doble enlace entre los carbonos 2 y 3. En este caso, llamado polimerización en posición 1-4, la geometría de la molécula formada será diferente según la posición relativa de los dos carbonos de los extremos (1 y 4). Ya que el doble enlace formado no permite una libre rotación, es posible obtener dos estructuras la 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.

Cuando sólo interviene en la polimerización uno de los dobles enlaces, dos de los carbonos del butadieno se añaden a la cadena principal de polibutadieno y los otros dos quedan colgando a un lado. A esto se le denomina polimerización en posición 1-2, y se le conoce como estructura 1,2 o vinilo.

El uso de modificadores de microestructura tales como la tetrametilendiamina (TMEDA), permite sintetizar butadienos con una cantidad mayor de isómero 1,2-vinilo siempre que el iniciador sea a base de litio. También se ha podido establecer que el contenido vinilos con algunos disolventes varía en el siguiente orden³.

Tolueno > benceno > ciclohexano \approx n hexano \approx n heptano

En relación a la temperatura se ha demostrado que hay un efecto inverso en la polimerización de butadieno, a alta temperatura en presencia de modificador se consigue un porcentaje menor de 1,2 vinilos mientras que a bajas temperaturas este porcentaje aumenta, esto debido a temperatura altas la interacción entre el modificador y el iniciador es menor. Se ha reportado que en ciertos intervalos de temperatura sin modificador desde 0°C a 35°C la microestructura es prácticamente independiente de la temperatura³.

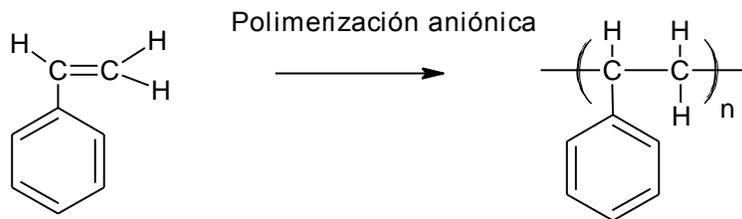
La microestructura final de un polímero se ve afectada por el iniciador, el disolvente y además por la presencia de sustancias polares, la microestructura es independiente de la concentración del monómero y el porcentaje de conversión en polimerizaciones llevadas a cabo sin modificadores de microestructura¹.

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

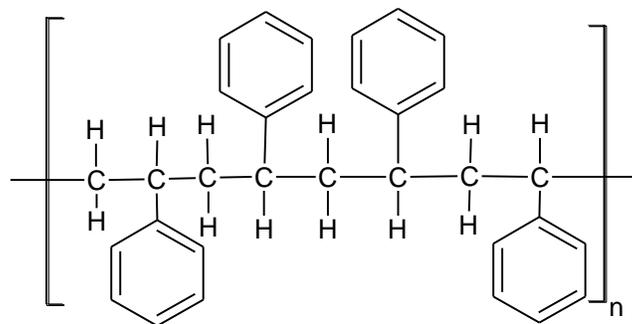
3.3.3 Polimerización aniónica de estireno.

El estireno es un hidrocarburo aromático de fórmula C_8H_8 , un anillo de benceno con un sustituyente etileno, manufacturado por la industria química. Este compuesto molecular se conoce también como vinilbenceno, etenilbenceno, cinameno o feniletileno. Es un líquido incoloro que se evapora fácilmente. A menudo contiene otros productos químicos que le dan un aroma penetrante y desagradable¹⁹.

El poliestireno puede ser producido por polimerización anionica, estructuralmente es una cadena hidrocarbonada larga con un grupo fenilo unido a cada átomo de carbono de manera alternada.

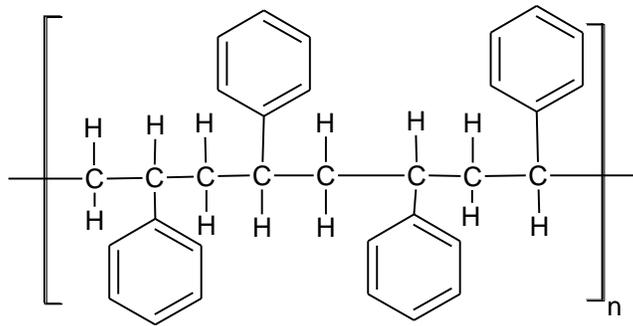


En la polimerización de estireno se pueden tener conformaciones diferentes atactico, sindiotactico e isotactico en donde este no se produce comercialmente.



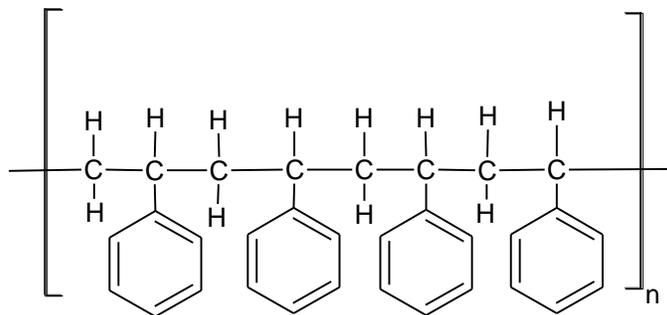
Poliestireno atactico

Poliestireno atáctico significa que el grupo fenilo se distribuye aleatoriamente en ambos lados de la cadena polimérica, esta disposición al azar evita que las cadenas se distribuyan de forma regular y puedan alcanzar cierto orden y así cualquier cristalinidad. Este material tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) cercana a los 100°C^{20} .



Poliestireno sindiotactico

Si los grupos fenilo aparecen alternadamente a ambos lados de la cadena, se dice que el polímero es sindiotáctico el cual se obtiene por medio de polimerización con metallocenos. Mientras que por medio de la polimerización de Ziegler-Natta se puede producir un ordenado poliestireno isotáctico, con los grupos fenilos ordenados de un solo lado de la cadena hidrocarbonada, esta forma es altamente cristalina. Tales polímeros (sindiotáctico y isotáctico) no son comerciales ya que la síntesis de polimerización es muy lenta.



Poliestireno isotactico

Al polimerizar con n-Butil-Litio se observa el color característico del anión estiril el cual es un tono naranja-rojizo el cual persiste incluso cuando todo el monómero es consumido.

3.4 Copolimerización aniónica de estireno-butadieno-estireno

En homopolimerizaciones aniónicas, la reacción de polimerización de butadieno es más lenta que la de estireno, sin embargo en la copolimerización de butadieno y estireno, el primero se incorpora más rápidamente a la cadena polimérica^{41, 42, 43}. La copolimerización de una mezcla butadieno-estireno en disolvente hidrocarbonado con alquil litio produce un copolímero en bloque. La secuencia de la distribución del monómero en la cadena puede ser visualizada como (butadieno)-(butadieno→estireno) (estireno), en el cual el bloque inicial y el bloque de en medio es rico en butadieno cambiando gradualmente a estireno llegando eventualmente ser un bloque de estireno⁴⁴.

Adicionando disolventes polares al medio trasciende en el incremento de la velocidad en la incorporación de estireno en el bloque de butadieno, resultando un copolímero más aleatorio⁴⁵. La longitud del bloque de butadieno así como la del estireno en la cadena polimérica se espera que disminuya mientras que el grado de aleatoriedad aumenta. En estos copolímeros aleatorios la secuencia de la distribución monomérica se representa de una mejor manera como (butadieno→estireno) (estireno). Además aumentando la cantidad relativa de compuestos polares se puede llegar a copolímeros totalmente aleatorios llegando al caso en el cual no se detecte ningún bloque ni de butadieno ni de estireno.

3.5 Hidrogenación

3.5.1 Generalidades

La hidrogenación es una reacción química cuyo resultado final visible es la adición de hidrógeno (H_2) a otro compuesto. La mayoría de las hidrogenaciones se producen mediante la adición directa de hidrógeno diatómico bajo presión y en presencia de un catalizador.

Como se menciono anteriormente los polímeros sintetizados de dienos conjugados, como el polibutadieno o copolímeros de estireno-butadieno-estireno poseen insaturaciones que se convierten en sitios que son susceptibles a degradación térmica, oxidativa o fotoquímica. El grado de insaturación de estos polímeros, modifica propiedades químicas y genera cambios en sus propiedades físicas, mejorando en ciertos casos estas propiedades. Dentro de las mejoras se encuentran la estabilidad térmica, resistencia al ambiente y al ozono, todo esto por medio de la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en la porción de polibutadieno conocida como región elastomérica¹ en los copolímeros de butadieno-estireno²¹.

3.5.2 Métodos de hidrogenación

Los procedimientos de hidrogenación de polímeros se pueden dividir en dos tipos de proceso: procesos catalíticos y no catalíticos. Los procesos catalíticos, a su vez, se subdividen en homogéneos y heterogéneos.

3.5.2.1 Hidrogenación no catalítica

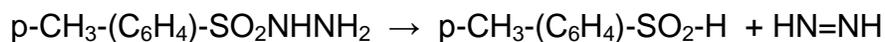
La hidrogenación no catalítica se lleva a cabo por reacciones de transferencia de hidrógeno. Reacciones conocidas como procesos donde los átomos de hidrógeno que se encuentran unidos covalentemente cambian de lugar inter o intramolecularmente. Esas reacciones se clasifican en tres tipos de categorías^{1, 22}:

- * Migración de hidrógeno: Cuando una transferencia ocurre dentro de una misma molécula.
- * Desproporción de hidrógeno: ocurre una transferencia entre unidades moleculares del mismo tipo.
- * Hidrogenación por transferencia: ocurre la transferencia entre unidades moleculares de tipos diferentes Los donantes de hidrógeno, a menudo sirven como disolventes.

Estas reacciones de transferencia pueden ser realizadas por medios térmicos, fotoquímicos o por procesos biológicos.

a) Hidrogenación con Diimida

Consiste en la generación "in situ" de una diimina, la cual se obtiene generalmente por calentamiento de p-toluen-sulfonil-hidrazina (p-TSH) en un disolvente que cuente con un alto punto de ebullición, como puede ser xileno, bajo atmósfera inerte para evitar que reaccione con oxígeno para formar H₂O y N₂^{1, 23}.



p-tolueno-sulfonil-hidrazina ácido p-toluenosulfínico diimida



La diimina actúa como donadora de hidrógeno, transfiriéndolos, a una molécula aceptora insaturada¹.

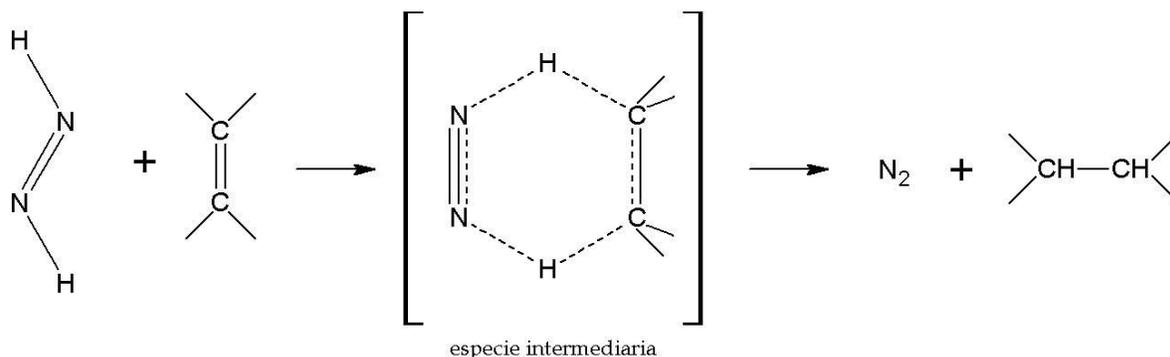


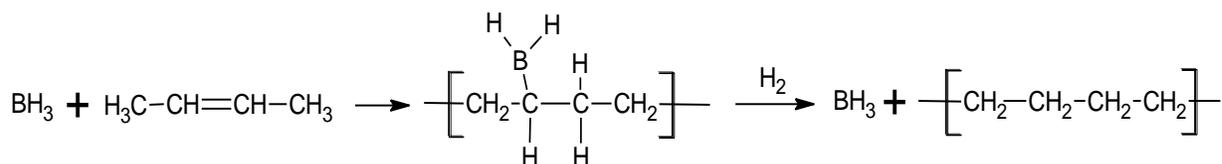
Figura 3.1 Mecanismo de hidrogenación con diimida

La hidrogenación de polímeros con diimida presenta cierta selectividad para reducir preferentemente los dobles enlaces 1,2 vinílicos; desafortunadamente este compuesto de alguna manera promueve la isomerización cis-trans de las unidades 1,4 remanentes; esta isomerización varía con el grado de hidrogenación; en realidad no se sabe si la isomerización es una reacción lateral independiente de la hidrogenación o si es parte del mecanismo de la hidrogenación¹. Por la forma en la generación "in situ" de la diimida ésta no es 100% efectiva, pues quedan remanentes de hidrazina, los cuales pueden reaccionar con la cadena polimérica;

reacción que puede minimizarse por medio de la adición de antioxidantes. Debido que esa reacción se efectúa a temperaturas elevadas (110 a 160°C), ocurren reacciones de degradación y ciclización de los polímeros, dando como resultado materiales con propiedades físicas y mecánicas no deseadas.

b) Hidrogenación con Boranos

Estos se generan a partir del trialquil boro ^{1, 24, 25}, y favorecen la saturación de los enlaces trans 1,4. En este caso no se requiere de una preparación “in situ” como ocurre con la diimida; este sistema, de manera similar a la diimida, produce escisiones en la cadena polimérica e isomerización; el uso de uno u otro compuesto será dependiente del tipo de enlace que se desee saturar.



3.5.2.2 Hidrogenación catalítica

A) Heterogénea

En este sistema, tanto la especie catalíticamente activa y el sustrato se encuentran en dos fases diferentes, sólido y solución. Esta hidrogenación se realiza mezclando la solución de polímero a saturar con un catalizador insoluble en presencia de hidrógeno. La recuperación del polímero hidrogenado se lleva a cabo por filtración del catalizador, seguido de la evaporación del disolvente.

Dentro de los primeros metales utilizados se encuentra el Ni, ya sea en forma de Ni/Silica o como NiCO₃ ^{26, 27,28}. Más recientemente han sido utilizados Ru, Rh, Pt, y Pd, sobre diferentes soportes como son: Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃, BaSO₄ y carbón ^{1, 28, 29, 30,31}. El Pt también ha sido utilizado en forma de polvo fino ^{1, 32,33}.

La cantidad de catalizador tiene influencia sobre el grado de hidrogenación. Niveles superiores de hidrogenación son alcanzados en menor tiempo cuando se suministran mayores cantidades de catalizador ^{1,25}.

Se ha observado en diversos estudios ^{1, 26, 27,34} que conforme avanza la hidrogenación catalítica heterogénea ocurre una disminución de la velocidad de reacción, ésta se atribuye al envenenamiento del catalizador, al aumento de la viscosidad del medio de reacción o ambos.

Los polímeros hidrogenados, mediante el proceso de catálisis heterogénea, presentan una mayor pureza óptica debido a la ausencia de fragmentos de catalizador o de otro reactivo respecto a la hidrogenación homogénea.

Las principales desventajas del proceso heterogéneo son¹:

- * Bajas velocidades de hidrogenación.
- * Son necesarias presiones y temperaturas altas.
- * Altas concentraciones de catalizador.
- * Largos tiempos de reacción.

Aun así con estas desventajas, no debe dejarse de lado este tipo de proceso, ya que también tiene sus ventajas el cual hace que se considere como una alternativa:

- * La separación del catalizador de la solución polimérica no requiere de reactivos adicionales, entonces minimiza la contaminación del producto, haciendo económico al proceso, ya que inclusive el catalizador puede llegar a reutilizarse.

B) Homogénea

Los catalizadores homogéneos utilizados en la hidrogenación de polímeros son los catalizadores del tipo Ziegler-Natta, a base de sales de Co o Ni activados por compuestos organometálicos de los grupos I, II o III A de la tabla periódica (cocatalizadores o promotores) ^{1,35}, los complejos de Ru, Ir y Rh y los complejos

de Pd. También existen referencias en cuanto a la utilización de complejos metalocénicos³⁴ y óxido de Ni³⁶.

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.

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^{1,37}. Las condiciones de reacción, en estos sistemas, se parecen a las condiciones ambientales, tienen ciertas desventajas las cuales hacen que estos no se ocupen a nivel industrial ya que; son difíciles de separar, y los substratos son caros, de hecho son los catalizadores de mayor precio en el mercado. Pero por su elevada actividad catalítica son difíciles de reutilizar, pues tienden a envenenarse con facilidad; por lo que solo se emplean a nivel laboratorio.

Catalizadores tipo Ziegler-Natta

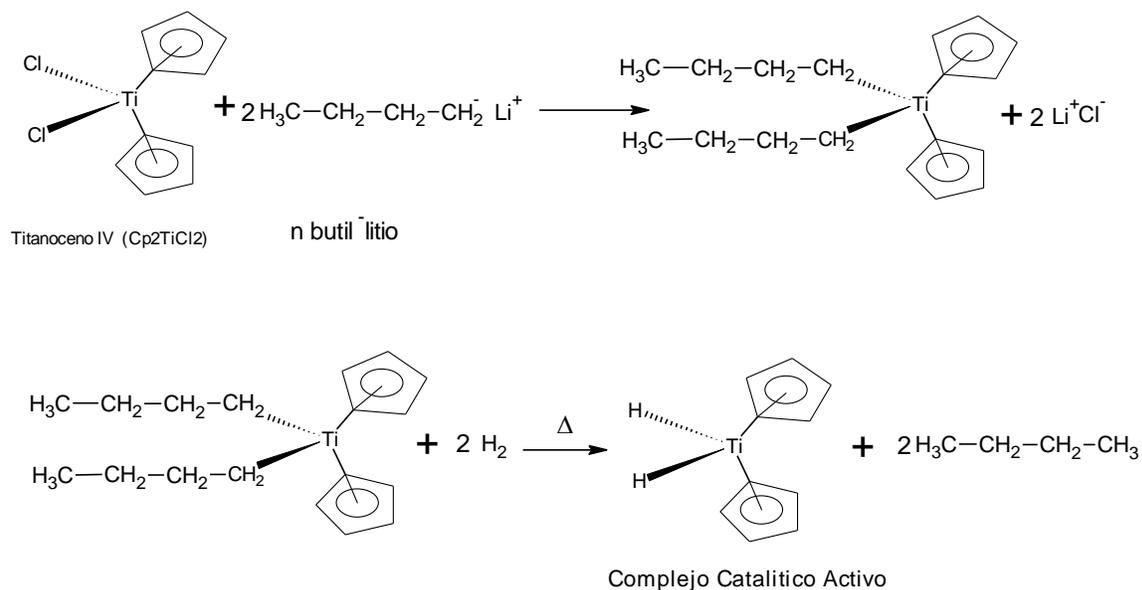
En los sistemas de tipo Ziegler-Natta, sales de Co o Ni son utilizadas en presencia de un cocatalizador. Experimentos utilizando octanoato de Ni, Co y Fe, así como ftalato, estearato, naftenato, acetato y formiato de Ni han mostrado que los catalizadores de Co, seguidos por los de Ni, son los más activos, siendo el mejor de ellos el que tiene como ligante o radical al octanoato^{1,35}.

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^{1,38}. Entre los cocatalizadores más 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 resultado¹.

Existe una relación mínima del catalizador con el cocatalizador pues un exceso en la cantidad del segundo ocasiona una disminución en la velocidad de reacción, además en relaciones de cocatalizador/catalizador muy bajas la reducción del metal de transición al estado activo es incompleta y lo deseable es que el metal de transición se encuentre en el estado de oxidación al cual es activo, pues si no, estará dando como resultado una baja eficiencia de la hidrogenación.

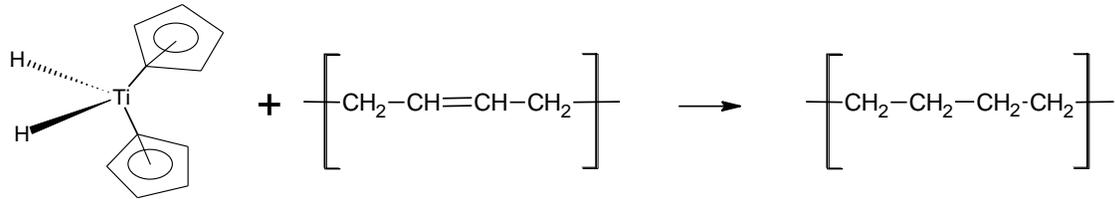
El complejo catalítico se forma de la siguiente manera:



Los catalizadores 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 reacción¹.

Con este tipo de catalizadores se sabe⁶ que, en la hidrogenación de SBR, se satura el doble enlace 1,2 más rápido que el doble enlace 1,4 y que el polímero hidrogenado es un polímero termoplástico semicristalino. En la hidrogenación homogénea, en los sistemas muy diluidos (relación de disolvente/polímero de 6/1) los problemas de difusión son inexistentes, entonces la hidrogenación es controlada por la reacción de saturación. La desventaja de los sistemas de

hidrogenación homogénea consiste en la dificultad que se tiene para remover el catalizador del polímero hidrogenado.



Complejo Catalítico Activo

polibutadieno hidrogenado

3.6 Caracterización

3.6.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel comúnmente conocida como GPC, es un método que permite la determinación de la distribución de peso molecular, el peso molecular promedio, con base en la separación de acuerdo a su volumen hidrodinámico, esta técnica involucra la penetración de una solución de polímero a través de una columna empacada de poliestireno entrecruzado el cual tiene diferente tamaño de poro.

La solución de polímero se prepara disolviendo el polímero en tetrahidrofurano (THF), y se hace pasar por la columna. No todas las cadenas de polímero pasan a través de todos los poros, pues al haber cadenas de polímero más grandes, con elevados pesos moleculares, sólo podrán pasar en los poros grandes por lo que avanzan a través de la columna sumamente rápido, mientras las cadenas de polímero más pequeñas con pesos moleculares menores pueden entrar en los poros grandes y pequeños lo que hace que demoren más tiempo que las cadenas grandes en salir de la columna.

Es posible conocer el peso molecular de un polímero basándonos en el tiempo que le lleva pasar a través de la columna. Mediante un sistema de detección, el cual se encuentra a la salida de la columna, se determina la concentración del soluto en el disolvente y proporciona datos cualitativos y cuantitativos de las fracciones eluidas. Existen diferentes tipos de detectores tales como instrumentos

de absorción uv/visible, los cuales determinan a una longitud de onda fija, los cambios de concentración en forma continua ¹⁰.

Esto gráficamente se ve como la siguiente figura.

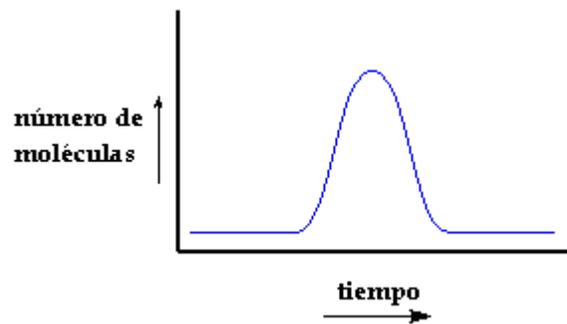


Figura 3.2 Distribución de moléculas que pasan a través de la columna en función del tiempo.

Se puede representar de otra manera:

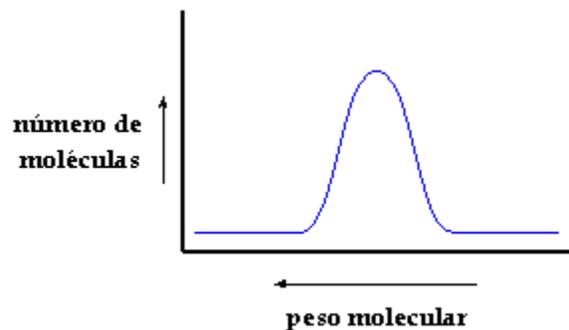


Figura 3.3 Distribución de moléculas que pasan a través de una columna en función del peso molecular.

La cromatografía de permeación en gel constituye es un método secundario para la determinación de pesos moleculares, es decir, los valores que se reportan no son absolutos así que es necesario emplear un método de calibración con estándares de peso molecular conocido.

3.6.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR por sus siglas en inglés, constituye uno de los métodos espectroscópicos comunes y más empleados para la caracterización de polímeros. Esto mediante la interpretación de las bandas de absorción característica de los grupos funcionales presentes. Para el caso de compuestos orgánicos la radiación utilizada se encuentra en la región conocida como infrarrojo medio.

Todas las moléculas que se encuentran en movimiento o vibración poseen energía interna. Pero la luz infrarroja se encuentra en el mismo intervalo de frecuencia que las moléculas en vibración. Por lo tanto, si se estimula a la muestra o molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de luz que sean iguales a los distintos modos de vibración de la molécula en cuestión.

La frecuencia de vibración de un enlace, depende de los átomos que intervienen y el tipo de enlace, así que cada grupo funcional tiene una frecuencia de absorción característica, conocida como huella dactilar de la molécula, por lo que a partir de un espectro de IR es posible identificar los grupos funcionales que componen una molécula mediante las frecuencias de absorción en las que aparecen los picos en el espectro³⁹.

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

3.6.3 Resonancia Magnética Nuclear.

La Resonancia Magnética Nuclear, NMR por sus siglas en inglés, se encuentra entre las pruebas más interesantes y fundamentales de caracterización molecular,

cuando se utiliza para identificar los hidrógenos dentro de una molécula, recibe el nombre de resonancia magnética de protón ($^1\text{H NMR}$).

El fundamento de NMR consiste en las propiedades magnéticas de los núcleos, ya que solo aquellos núcleos que poseen un número atómico impar presentan una frecuencia de resonancia característica (señales de resonancia) cuando son sometidas a un campo electromagnético externo bajo condiciones apropiadas.

El núcleo se encuentra protegido por su nube electrónica, la cual varía su densidad de acuerdo al ambiente (ambientes electrónicos); esta variación da a lugar a diferentes posiciones que se encuentran a diferentes rangos 750Hz en un campo magnético de 60MHz o de 3750Hz en un campo magnético de 300MHz. El efecto de la nube electrónica permite definir el desplazamiento químico (δ) el cual se define mediante la siguiente relación:

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{desplazamiento del campo respecto al TMS (Hz)}}{\text{frecuencia del espectrometro (MHz)}}$$

La magnitud del desplazamiento químico de los protones se mide en partes por millón con relación al cambio en la intensidad del campo y en un punto de referencia fijo el cual se obtiene mediante el espectro de una sustancia patrón de referencia, el tetrametilsilano (TMS)⁴⁰.

Un espectrómetro consiste de un recipiente o cámara en donde existen las condiciones necesarias para albergar un campo magnético (un imán); una muestra contenida en un recipiente especial (vial) se introduce en el equipo y a continuación se hace pasar un campo magnético sobre la muestra, la muestra entonces comenzará a absorber energía correspondiente a una longitud de onda de las radiofrecuencias. Un emisor de radiofrecuencias irradia dicha energía hacia la muestra donde un receptor la absorbe y mide las señales, posteriormente un detector compara dichas radiaciones. Finalmente una computadora convierte las ondas observadas en un espectro de NMR interpretable.

4. Desarrollo experimental.

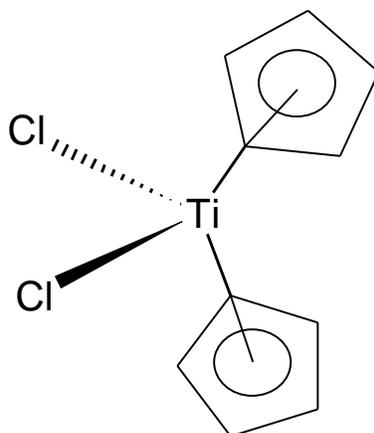
4.1 Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis e hidrogenación de los polímeros, así también los utilizados en su caracterización, se describen a continuación:

Estireno, butadieno y ciclohexano fueron proporcionados por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. Previo a su uso, los monómeros y el disolvente fueron tratados para minimizar el contenido de humedad y otras sustancias que pueden desactivar el iniciador, interfiriendo así con la polimerización.

El estireno fue tratado con alúmina, en una operación por lotes. Al butadieno se le hizo pasar por dos columnas una empacada con alúmina y la otra con malla molecular número 3. Al ciclohexano se le hizo pasar por dos columnas de alúmina, antes de almacenarlo. El iniciador, n-butil litio se adquirió de LITHCO Corporation, USA; se utilizó tal y como se recibió, para conocer su concentración, se sometió a un proceso de titulación colorimétrica ⁴⁷.

Hidrógeno y nitrógeno de ultra alta pureza fueron adquiridos con Praxair de México. Titanoceno IV (Cp_2TiCl_2), Tolueno, butilhidroxitolueno (BHT), disulfuro de carbono (CS_2), cloroformo-d (CDCl_3) y Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC se compraron a Sigma-Aldrich Quimica S.A. de C.V. Previo a su uso, el THF se microfiltró y se degasificó.



Titanoceno IV (Cp_2TiCl_2)

4.2 Equipo y Condiciones de Reacción

El equipo de reacción utilizado en la síntesis del polímero, así como en la hidrogenación de los mismos, es el mismo, ya que el proceso que se aplicó para producir polímeros hidrogenados con una microestructura de polibutadieno controlada consiste de dos etapas secuenciales: polimerización e hidrogenación, que se llevan a cabo *in situ*, lo cual constituye una de las aportaciones importantes de este trabajo.

A continuación se describen las características principales del sistema de reacción y las condiciones de reacción a las cuales se llevo a cabo el proceso de polimerización e hidrogenación.

El sistema de polimerización-hidrogenación *in situ* consiste en un reactor de vidrio con capacidad de 1 litro, con una temperatura y presión de trabajo máxima de 90°C y 60 psi, respectivamente, dichas variables se leen mediante indicadores digitales. Además el equipo cuenta con una chaqueta y un serpentín en su interior conectados a un baño para controlar la temperatura (± 1 °C). La agitación de la mezcla de reacción se consigue mediante un agitador neumático, y se tiene una válvula de alivio como dispositivo de seguridad. La otra parte relevante del sistema son las líneas de distribución mediante las cuales se realizan los procesos de medición y suministro de reactivos. El reactor tiene también un septum, por el cual se pueden introducir cantidades pequeñas de reactivo, como el iniciador (BuLi) o el estireno, está equipado con un tubo sumergido (buzo) que permite tomar muestras de la mezcla de reacción. En la Figura 4.1 se muestra dicho sistema.

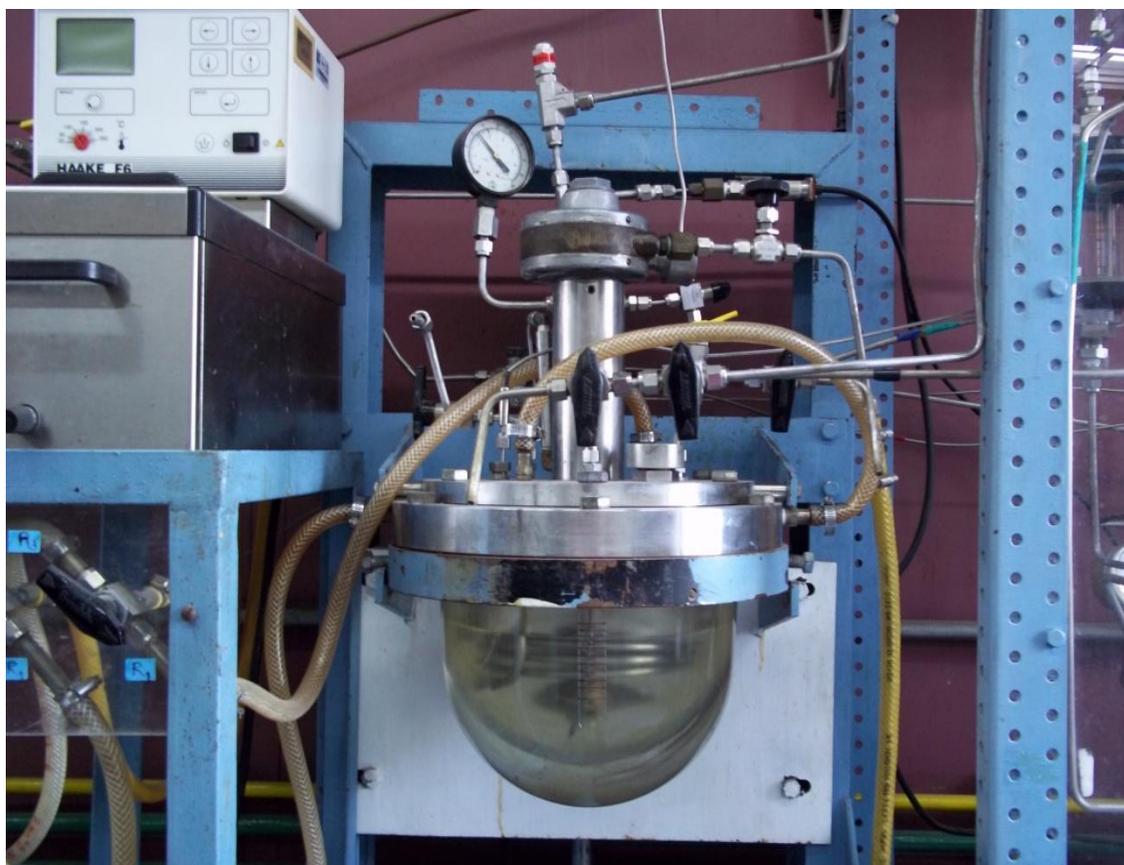


Figura 4.1 sistema para la polimerización-hidrogenación in-situ

4.3 Polimerización

El proceso de síntesis de polímero comienza con el suministro de ciclohexano al reactor; se enciende el baño y se programa a la temperatura requerida. Una vez alcanzada la temperatura de 70°C (para el caso de la síntesis de polímeros de altos vinilos la temperatura de reacción será de 3°C) comienza el proceso de titulación de venenos (titulación colorimétrica)⁴⁷, el cual consiste en eliminar la mayoría o todas las impurezas protónicas, H₂O (venenos) que tenga el sistema y las cuales son capaces de desactivar al iniciador, la titulación del sistema se lleva a cabo mediante BuLi como titulador y un indicador producido a partir de fenantrolina. Una vez titulado el sistema, se mide y se carga el monómero, inmediatamente después se inyecta la cantidad deseada de BuLi, para iniciar la polimerización.

Las condiciones de reacción de las polimerizaciones se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones de polimerización.

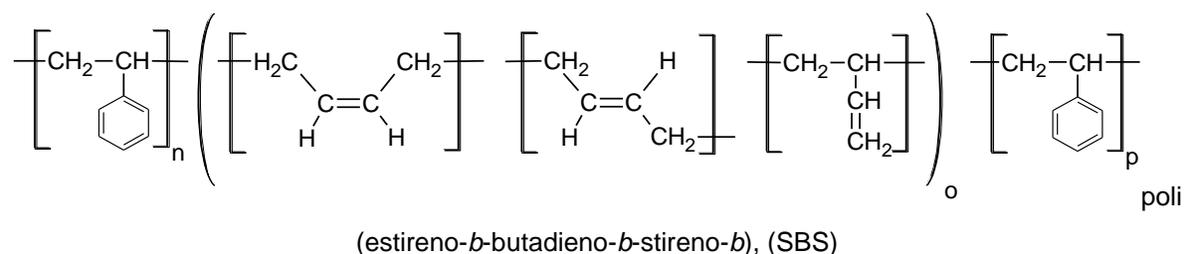
Polimerización	
Monómero	Estireno y 1,3 Butadieno
Iniciador	BuLi
Disolvente	Ciclohexano
Temperatura	3 -70 °C

Por ser ésta una polimerización viviente, la cantidad de BuLi se calculó en función del peso molecular global deseado y se hizo con la siguiente expresión:

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

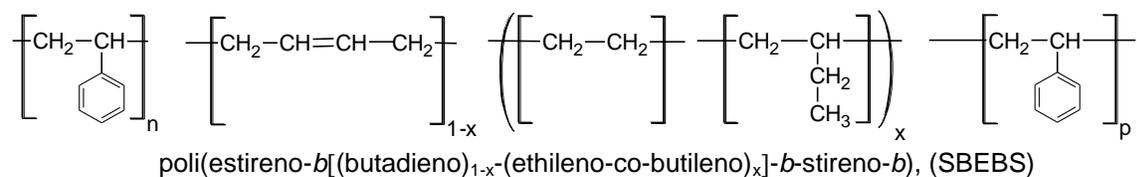
Se sintetizaron polímeros de estireno y butadieno en bloque y lineales, del tipo estireno-*bloque*-butadieno-*bloque*-estireno-*bloque* (SBS). Debido a que se optó por un proceso secuencial de polimerización se adicionó en primera instancia la cantidad necesaria de estireno para formar el primer bloque de poliestireno (pS-*b*) (con la cantidad requerida de iniciador); la segunda etapa consistió en cargar y polimerizar (con las moléculas vivas de pS-*b*-Li) el volumen necesario de butadieno para formar el bloque de polibutadieno (pB-*b*) que están unidas químicamente al bloque de pS-*b* (formado en la primera etapa), obteniéndose cadenas de dibloque pS-*b*-pB-*b*; en la tercera etapa, se adicionó y polimerizó (con las cadenas vivas de pS-*b*-pB-*b*-Li) el estireno necesario para formar el segundo bloque de poliestireno, dando lugar al polímero tri-bloque lineal pS-*b*-pB-*b*-pS-*b* (SBS). Tomando la información de trabajos previos^{1,2,48}, el primer pS-*b* se produjo a 70 °C; para la formación del pB-*b* se consideró la microestructura del polibutadieno deseada: para bajos vinilos (≈10 % de 1,2-vinil) el pB-*b* se polimerizó a 70 °C, pero para una microestructura con medios vinilos (≈45 % de

1,2-vinil) y altos vinilos ($\approx 90\%$ de 1,2-vinil) el pB-*b* se polimerizó en presencia de TMEDA (modificador de microestructura con una relación molar de TMEDA/BuLi = 2) a 70°C y 3°C respectivamente. Finalmente, el segundo pS-*b* se produjo a 70 °C para posteriormente tomar muestras de polímero vivo al término de cada etapa, desactivándolas y precipitándolas con etanol y secadas a 40 °C y 10 mmHg. Para analizarlas por medio de técnicas de GPC, FTIR y ^1H MNR.



4.4 Hidrogenación

Los copolímeros lineales ps-*b*-pb-*b*-ps-*b* (sbs), fueron hidrogenados, para obtener los correspondientes tipo poli (stireno-*b*[(butadieno) $_{1-x}$ -(etileno-co-butileno) $_x$]-*b*-estireno-*b*), (SBEBS).

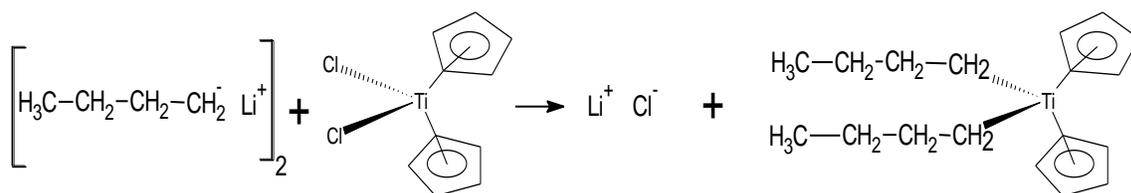


El polímero viviente se hidrogenó sin desactivarlo, utilizando para ello un catalizador a base de titanio/BuLi, en el cual el Ti es el agente catalítico y el BuLi es el promotor o cocatalizador. Ya que la polimerización y la hidrogenación se llevan a cabo en el mismo reactor, este proceso puede denominarse *in-situ*. Las condiciones para la hidrogenación de los SBS, que permiten obtener los SBEBS se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 4.2 Condiciones de hidrogenación.

Hidrogenación	
Presión	45 psi
Catalizador	Titanoceno IV
Cocatalizador	BuLi
Temperatura	70°C

El catalizador se preparó en atmósfera inerte: primeramente, se pesó la cantidad deseada de Titanoceno IV; ésta se disolvió en tolueno (el cual se sometió previamente a un proceso de destilación en presencia de carbonato de calcio anhidro), observándose una coloración rojiza clara transparente; finalmente, a la solución de Titanoceno IV en tolueno se le agregó lentamente la cantidad deseada de cocatalizador (BuLi), con lo cual la coloración cambió de coloración rojiza clara a una coloración amarillenta o negra según la cantidad de BuLi agregada.



Las cantidades de catalizador y de cocatalizador fueron¹⁴:

$$\frac{\text{titanoceno}}{\text{polimero}} = 0.005 \text{ mmol/g}$$

$$\frac{n - \text{butil litio}}{\text{titanoceno}} = 2 \text{ mmol/mmol}$$

Cuando el catalizador está listo, entonces se inyecta al reactor por medio del septum y posteriormente se suministra el hidrógeno; se procedió a tomar muestras a diferentes tiempos de reacción, las cuales se recibieron en frascos con etanol y BHT con la siguiente relación:

0.8 g de BHT/100 g de polímero

4.5 Caracterización.

A continuación se describen aspectos fundamentales de las técnicas que se aplicaron para la caracterización de los polímeros obtenidos.

4.5.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El peso molecular promedio en número (M_n) y el índice de polidispersidad (D) de los polímeros se determinaron a través del análisis por GPC de muestras de polímero disueltas en THF (2.5 mg/ml), empleando para ello un cromatógrafo de líquidos HP 1090, equipado con: i) un Plgel 3 μ MIXED-C, de 300 mm de longitud, 7.8 mm de diámetro y un tamaño de poro de 10 \times 10 μ m y 10 \times 5 μ m. Intervalos de 100-1M que permite la separación de macromoléculas de pesos moleculares de 10³-10⁶ g/gmol, ii) dos detectores en serie un detector de UV de onda variable y un detector de índice de refracción Agilent 1100; además cuenta con un software que permite calcular la distribución pesos moleculares, a partir de la cual se obtienen los pesos moleculares promedio en masa y número de moles (M_w y M_n , respectivamente) y el índice de polidispersidad (D) utilizando como referencia una curva de calibración construida con estándares de poliestireno; consecuentemente, los datos de M_n y D que se reportan están referidos a estándares de poliestireno. Se utilizó THF como fase móvil, con un flujo de 1 ml/min, la columna de separación se mantuvo a 35 °C.

El tratamiento que se dio a las muestras de polímero para su análisis por GPC consistió básicamente en: 1) secarlas (24 horas, como máximo a 40 °C, 10 mmHg); 2) pesarlas y disolverlas en THF a temperatura ambiente (2.5 mg/ml); 3) filtrarlas (microfiltro 0.45 μ m), y ponerlas en celdas de 1.5 ml. Solamente se

reportan datos de muestras que fueron totalmente solubles (las muestras que no fueron solubles en THF, es porque poseen un alto peso molecular) en THF a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.5.2 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Esta técnica se utilizó para conocer y determinar de forma cualitativa la microestructura del pbutadieno-*b*, evaluando la cantidad relativa de dobles ligaduras 1,2-vinil y 1,4-trans, y de esta manera por medio de las bandas de absorción de las mismas calcular el porcentaje de saturación o hidrogenación de cada uno de estos dos isómeros.

Esta técnica no se puede aplicar para determinar la cantidad del isómero 1,4-cis porque la señal característica de este isómero no está claramente definida en el espectro de infrarrojo de este tipo de polímeros, por lo tanto para conocer la cantidad de isómero 1,4-cis presente en el pButadieno-*b* se necesita de la técnica de ^{13}C RMN.

El análisis de los polímeros por FTIR se hizo en un espectrofotómetro de FT-IR modelo 1605 marca Perkin Elmer con celdas de KBr para disolución de 0.5mm, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), en el cual se analizaron muestras de polímero disueltas en solución de disulfuro de carbono de concentración conocida (11 mg/ml).

Los cálculos se hicieron con base en los espectros del polímero precursor (el no hidrogenado) y el correspondiente polímero hidrogenado, tomando además como referencia el espectro de una muestra de un polímero de naturaleza semejante a los investigados en este trabajo, la cual fue analizada^{2,48} por FTIR y resonancia magnética nuclear de protones (^1H NMR). Las bandas de absorción o señales correspondientes, a la deformación o estiramiento de los enlaces que forman parte de los isómeros 1,4-trans, 1,2-vinilos y 1,4-cis están localizadas en 910cm^{-1} , 965 cm^{-1} y 768cm^{-1} respectivamente, la señal en 698 cm^{-1} corresponde al pS-*b*. Para el cálculo del grado de saturación de los polímeros de interés, se utilizaron las bandas de absorción de los isómeros 1,4-trans y 1,2-vinilos.

El grado de saturación de los isómeros 1,4-trans y 1,2 vinilos del pB-b se hizo midiendo la altura de las bandas de absorción a diferentes tiempos de hidrogenación y empleando las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{saturación vinil} = 1 - \left\{ \frac{(1,2 - \text{vinil})_{t=t}}{(1,2 - \text{vinil})_{t=0}} \right\} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

$$\% \text{saturación trans} = 1 - \left\{ \frac{(1,4 - \text{trans})_{t=t}}{(1,4 - \text{trans})_{t=0}} \right\} * 100 \dots \dots \dots (2)$$

Donde %SV y %ST representan respectivamente el porcentaje de saturación del isómero 1,2-vinil y 1,4-trans, los términos con subíndice $t=t$ representan la cantidad de isómero (vinil o trans) que tiene el polímero después que se ha hidrogenado, y los términos con subíndice $t=0$ identifican al polímero que no se ha hidrogenado (polímero precursor).

A continuación se presentan algunos de los espectros de FTIR de copolímeros SBS y SB(Figuras 4.2 y 4.3), obtenidos en el intervalo $1100-450 \text{ cm}^{-1}$ y expresados en absorbancia.

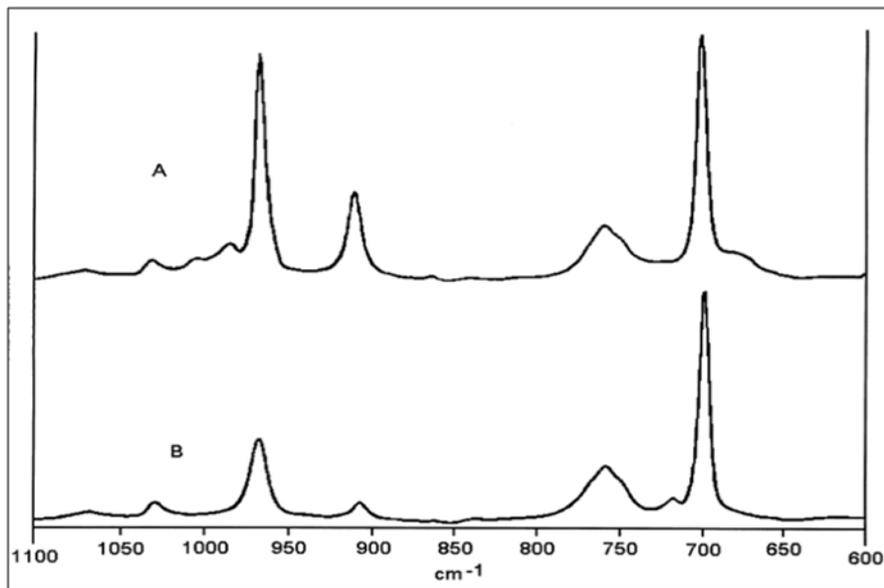


Figura 4.2. Espectro de FTIR del polímero dibloque SB no hidrogenado (A) y el correspondiente hidrogenado (B) con un peso molecular de 100,000 g/mol.

En la Figura 4.2 se muestra el espectro de un polímero de tipo SB en el cual se identifican claramente las señales de los isómeros 1,2-vinil ($\sim 910\text{ cm}^{-1}$) y 1,4-trans ($\sim 965\text{ cm}^{-1}$) y la del estireno ($\sim 698\text{ cm}^{-1}$); aunque también el estireno presenta una banda de absorción en ($\sim 768\text{ cm}^{-1}$) traslapándose así con la de los enlaces 1,4-cis; alrededor de los 990 cm^{-1} se tiene una banda que pertenece a la unión C-H del isómero 1,2-vinil⁴⁶. Al comparar el espectro del SBS con el correspondiente polímero hidrogenado (SBEBS) se observa que, la señal o banda correspondiente al estireno no cambia, mientras que las señales de absorción correspondientes a los enlaces 1,2 vinilos y 1,4-trans se ven disminuidas.

De tal manera que se puede decir que el sistema catalítico empleado (Ti IV/Li) es ciertamente selectivo hacia los dobles enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilo de las unidades de butadieno. Inclusive, al observar la Figura 4.3 puede verse que el sistema catalítico es más selectivo hacia los enlaces 1,2-vinilo que hacia los 1,4-trans; también aparece una banda alrededor de los 720 cm^{-1} , la cual se ha identificado con estructuras regulares del polietileno.

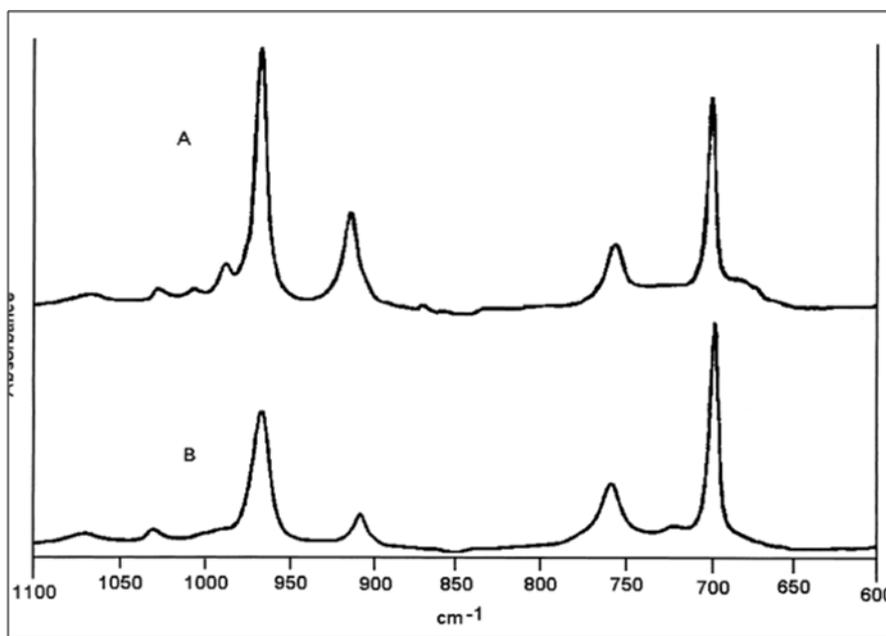


Figura 4.3. Espectro de FTIR del polímero tribloque SBS no hidrogenado (A) y el correspondiente hidrogenado (B) con un peso molecular de 100,000 g/mol.

4.5.3 Espectroscopia por Resonancia Magnética Nuclear Protónica (^1H NMR)

La microestructura de los bloques de polibutadieno también se determinó a partir de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (^1H NMR), como las que se muestran en la Figura 4.4, y que corresponden a un SBS con alto porcentaje de 1,2-vinil (a) y el correspondiente SBEBS (b), con un grado de saturación de 62 %.

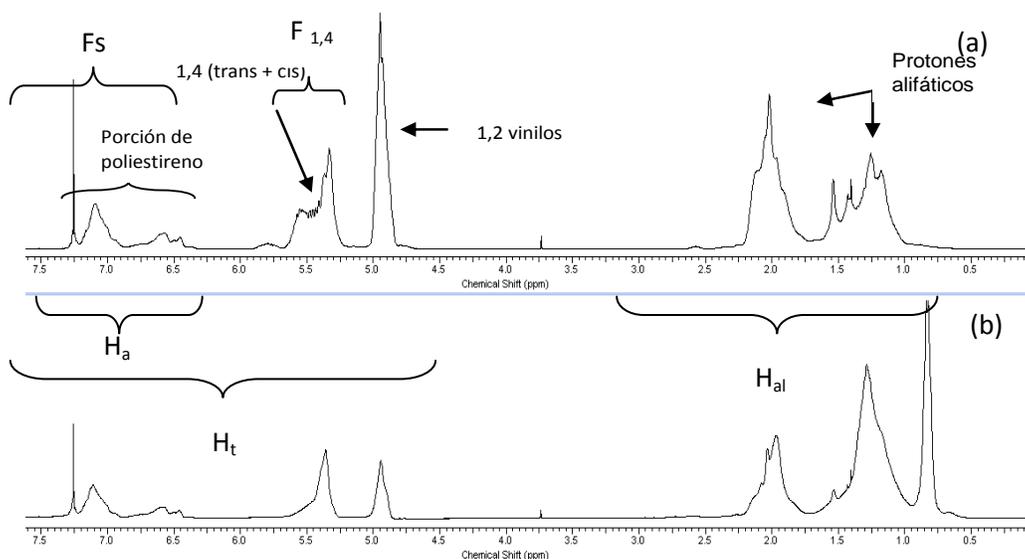


Figura 4.4 Espectro de ^1H NMR de (a) un SBS con alto porcentaje de 1,2-vinil; y (b) el correspondiente SBEBS, que tiene un grado de saturación de 62 %.

Para calcular el porcentaje de saturación global (PSG) se emplearon las siguientes expresiones:

$$PSG = \left(1 - \left(\alpha' / \alpha\right)\right) * 100 \quad \dots \quad (3)$$

donde α' representa al cociente del área A'_{olef} de las olefinas y del área total A'_{total} que se obtienen al integrar todas las señales del polímero hidrogenado (SBEBS), que resultó de hidrogenar el polímero (SBS), como se indica en la ecuación (4);

$$\alpha' = \left(\frac{A'_{olef}}{A'_{total}}\right) \quad \dots \quad (4)$$

donde α representa al cociente del área A_{olef} de las olefinas y del área total A_{total} que se obtienen al integrar las señales del polímero no-hidrogenado (SBS), que al hidrogenarse dio lugar al polímero (SBEBBS), como se indica en la ecuación (5);

$$\alpha = \left(\frac{A_{olef}}{A_{total}} \right) \dots (5)$$

Para calcular las áreas de las olefinas y total se consideraron las señales del espectro $^1\text{HNMR}$ que se indican en la Figura 4.4:

$$\delta = \frac{H_a}{H_t} = \frac{5F_s}{2F_s + 6} \dots (6)$$

$$F_s = \frac{6\delta}{(5 - 2\delta)} \dots (7)$$

$$\delta' = \frac{H_a}{H_{al}} = \frac{5F_s}{[3F_s + 3(1 - F_s) + F_{1,4}]} \dots (8)$$

$$F_{1,4} = \frac{(5F_s - 3\delta)}{\delta} \dots (9)$$

Donde:

- H_a = área de la señal correspondiente a los enlaces aromáticos
- H_t = suma de todas áreas de las señales correspondientes a los enlaces 1,4; 1,2 y aromáticos.
- H_{al} = area de la señal correspondiente a los alifáticos.
- F_s = fracción correspondiente al estireno.
- $F_{1,4}$ = fracción correspondiente a los enlaces 1,4 cis y trans.

La fracción de los enlaces 1,2 (vinilos) se obtienen por diferencia ya que la suma de las fracciones de 1,2-vinilos, 1,4 y la del estireno es igual a 1. Mediante ^1NMR no es posible diferenciar los enlaces 1,4-cis de los 1,4-trans, por ello se reportan en conjunto como enlaces 1,4.

5. Presentación y discusión de resultados

5.1 Caracterización de los polímeros por GPC

En esta sección se presentan y se discuten resultados de la caracterización por cromatografía por permeación en gel de los polímeros sintetizados y de los polímeros hidrogenados *in-situ*. La caracterización por GPC se llevó a cabo para determinar el M_n de los polímeros sintetizados así como el efecto de la hidrogenación sobre este además de la distribución de pesos moleculares.

5.2 Polímeros tipo SB y SBS

En esta sección se presentan resultados de la síntesis y caracterización de una serie de copolímeros en bloque de estireno-butadieno, del tipo SB (di bloque) y SBS (tri bloque), para los cuales se mantuvo la arquitectura lineal de las cadenas de polímero y se varió la composición monomérica (relación en masa estireno/butadieno, S/B) así como microestructura del bloque de polibutadieno (cantidad relativa de los isómeros de butadieno 1,2-vinil, 1,4-cis y 1,4-trans) para la investigación de la modificación de asfaltos⁴⁶.

La síntesis de los polímeros SB y SBS se llevó a cabo polimerizando secuencialmente cantidades conocidas de estireno y butadieno, aprovechando el carácter viviente de la polimerización aniónica.

Con el propósito de ilustrar el desarrollo de estos polímeros, en la Figura 5.1 se presenta el cromatograma de GPC de cada uno de los bloques que constituyen el SBS denominado 06SBS68, donde: la línea azul corresponde al cromatograma del primer bloque de poli(estireno-*b*) 06S; la roja es la del dibloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*) 06SB68, el cual se produjo mediante la polimerización secuencial de una cantidad conocida de butadieno con los sitios activos de poliestirilítio -cadenas de poli(estireno-*b*) “vivientes”-; y la línea verde es del cromatograma del tri bloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno-*b*) 06SBS68, que contiene el segundo poli(estireno-*b*) producido mediante la polimerización de la segunda dosis de estireno con los sitios activos de polibutadienillítio -cadenas de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*) “vivientes”.

Como puede observarse de esta Figura, el cromatograma del 06S es bi modal, mientras que los cromatogramas de 06SB68 y de 06SBS68 tienen tres modas. En los tres cromatogramas el primer máximo corresponde a cadenas de polímero de pesos moleculares considerablemente mayores que las que constituyen la segunda moda (tienen un tiempo de elución claramente menor). La formación de dichas cadenas de polímero de alto peso molecular se ha explicado considerando que se crean mediante reacciones de polimerización por radicales libres, los cuales suceden cuando la muestra de polímero caliente (la muestra que se toma del reactor) entra en contacto con el aire y tienen la capacidad de propagar rápidamente la polimerización del monómero que pueda contener la muestra y de favorecer reacciones de entrecruzamiento.

La señal más grande de los cromatogramas de 06S, 06SB68 y 06SBS68 corresponden a los polímeros poli(estireno-*b*), poli(estireno-*b*-butadieno-*b*) y poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno-*b*), respectivamente. Además, los espectros de 06SB68 y 06SBS68 tienen un pico pequeño que tiene el mismo tiempo de elución y por lo tanto el mismo peso molecular que el pico mayor de 06S, eso se explica suponiendo que algunas cadenas vivas de poli(estireno-*b*) fueron desactivadas por trazas de venenos (antioxidante) que haya tenido el butadieno. Los cromatogramas 06SB68 y 06SBS68 son semejantes, pero el 06SBS68 aparece desplazado hacia tiempos de elución menores, lo cual indica se trata de un polímero con mayor peso molecular, debido a la incorporación del segundo bloque de poliestireno, como se indica en la Tabla 5.1.

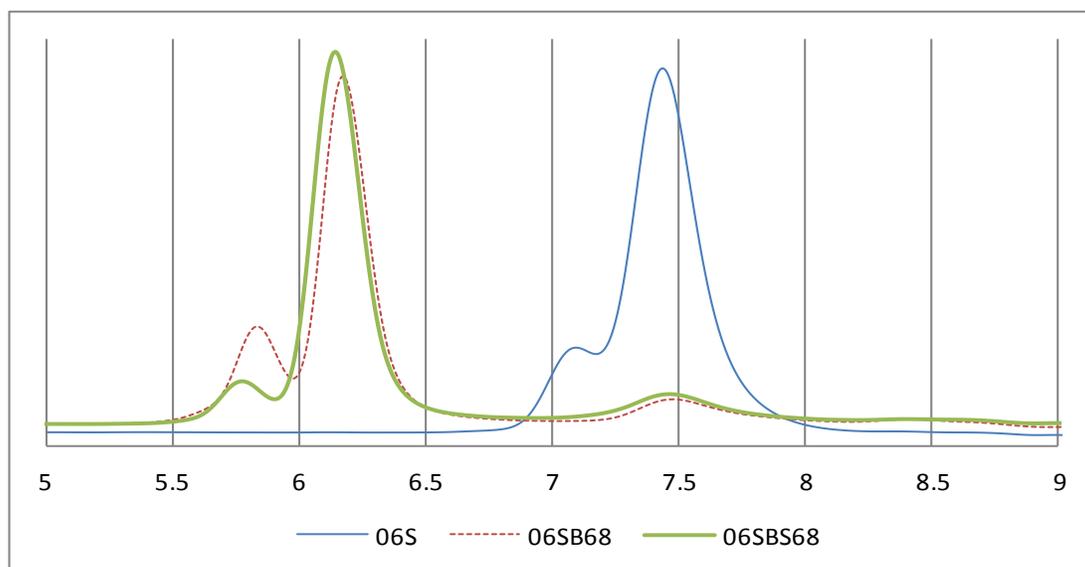


Figura 5. 1 GPC de 06S, 06SB68 y el 06SBS68

*Abscisa tiempo de elución del polímero en minutos.

En la Figura 5.2 se muestra el desarrollo del dibloque 07SB64, la cual puede explicarse con los argumentos antes esgrimidos.

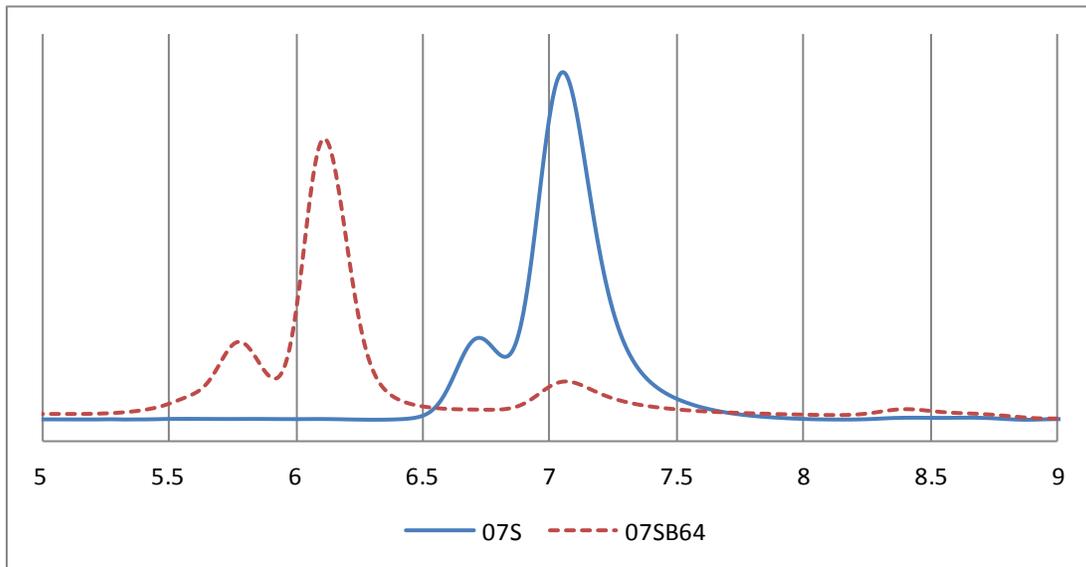


Figura 5. 2 GPC de 07S, 07SB64
*Abscisa tiempo de elución del polímero en minutos.

Los cromatogramas de aquellos polímeros sintetizados con y sin TMEDA fueron semejantes, debido a que la actividad química de dicha especie consiste en modificar la microestructura de la parte elastomérica del polímero sin afectar prácticamente su distribución de pesos moleculares. En el Apéndice A se presentan los cromatogramas que muestran el desarrollo de otros polímeros.

En la Tabla 5.1 se presenta un resumen de los resultados del análisis por GPC de los polímeros tipo SB y SBS, para los cuales la masa molecular en número (M_n) fue del orden de 100×10^3 y la polidispersidad (D) de cada uno de los bloques que los constituyen; se indica además la composición nominal (relación en peso estireno/butadieno: S/B) y la temperatura a la cual fueron sintetizados (T °C).

Tabla 5.1 Composición nominal (S/B), temperatura de polimerización (T), peso molecular (Mn) y polidispersidad (D) de cada uno de los bloques de polímeros tipo SB y SBS.

Polímero	S/B ^[1]	T ^[2] ° C	S	SB	D	SBS	D
			Mn ^[3] 10 ³	Mn ^[3] 10 ³		Mn ^[3] 10 ³	
01SBS17	30:70	70	9.43	136.73	1.02	150.94	1.02
02SBS60	30:70	70	4.90	98.8	1.15	103.0	1.12
03SBS73	30:70	20	-	-	-	163.0	1.07
04SBS73	30:70	50	7.70	249.0	1.52	179.0	1.17
05SBS83	30:70	3	10.20	140.0	1.15	176.0	1.07
06SBS68	30:70	70	6.22	104.0	1.02	109.0	1.03
07SB64	30:70	70	16.60	132.0	1.16	-	-
08SB78	30:70	3	8.50	439.0	1.93	-	-
09SBS08	10:90	70	-	245.0	-	240.0	1.16
10SBS57	10:90	70	-	-	-	120.0	1.12
11SBS70	10:90	50	-	-	-	150.0	1.08
12SBS74	10:90	20	-	-	-	190.0	1.15
13SBS83	10:90	3	-	-	-	390.0	1.31

^[1] Composición nominal, relación en masa de estireno/butadieno;

^[2] Temperatura de polimerización, T °C;

^[3] Masa molecular en número Mn, g/gmol, calculada con estándares de poliestireno;

Por otra parte, en la figura 5.3 se muestran los espectros de infrarrojo (FTIR) para el 01SBS17H01 y 05SBS83H01, los cuales son copolímeros tribloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno), con un porcentaje de vinilos de 17 % y 83%, respectivamente. De esta misma figura puede observarse que independientemente del porcentaje de vinilos contenido en la región elastomérica (bloque de polibutadieno), estos materiales presentan las mismas señales características correspondientes a las diferentes estructuras isoméricas *trans*, vinilos y *cis*, esto es: 965, 910 y 758 cm^{-1} respectivamente, además de la señal debida al bloque de estireno 699 cm^{-1} .

La composición de los copolímeros sintetizados, la determinación de la región elastomérica y el porcentaje de estireno en bloque se determinó por medio de análisis de $^1\text{H-NMR}$.

Para la realización de los espectros de $^1\text{H-NMR}$, las muestras de copolímero se disolvieron en CDCl_3 como disolvente para todos los polímeros, en la figura 5.5 se observan las señales de los protones alifáticos entre 1.4 y 2 ppm, los protones del bloque de estireno en 6.52 y 7.07 los protones debido a los enlaces 1,4-*cis* y 1,4-*trans* se encuentra situada en 5.35 ppm. mientras que los protones asociados al enlace 1,2 vinilo se localizan en 4.98 ppm. La microestructura se estimó por medio de las ecuaciones desarrolladas por Sardelis⁴⁸

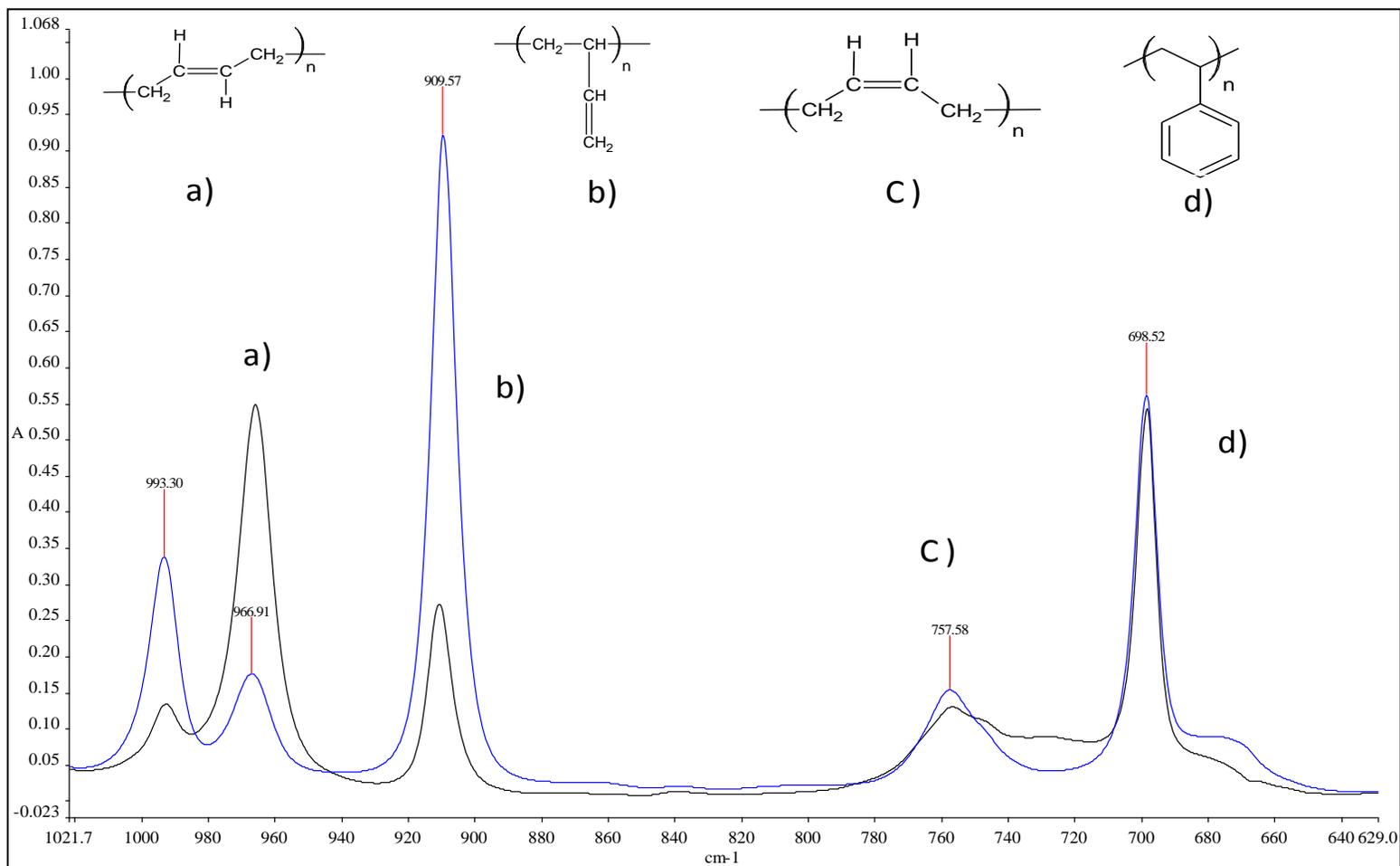


Figura 5. 3 Espectros de FTIR de 01SBS17H01 (línea negra) y 05SBS83H01 (línea color azul).

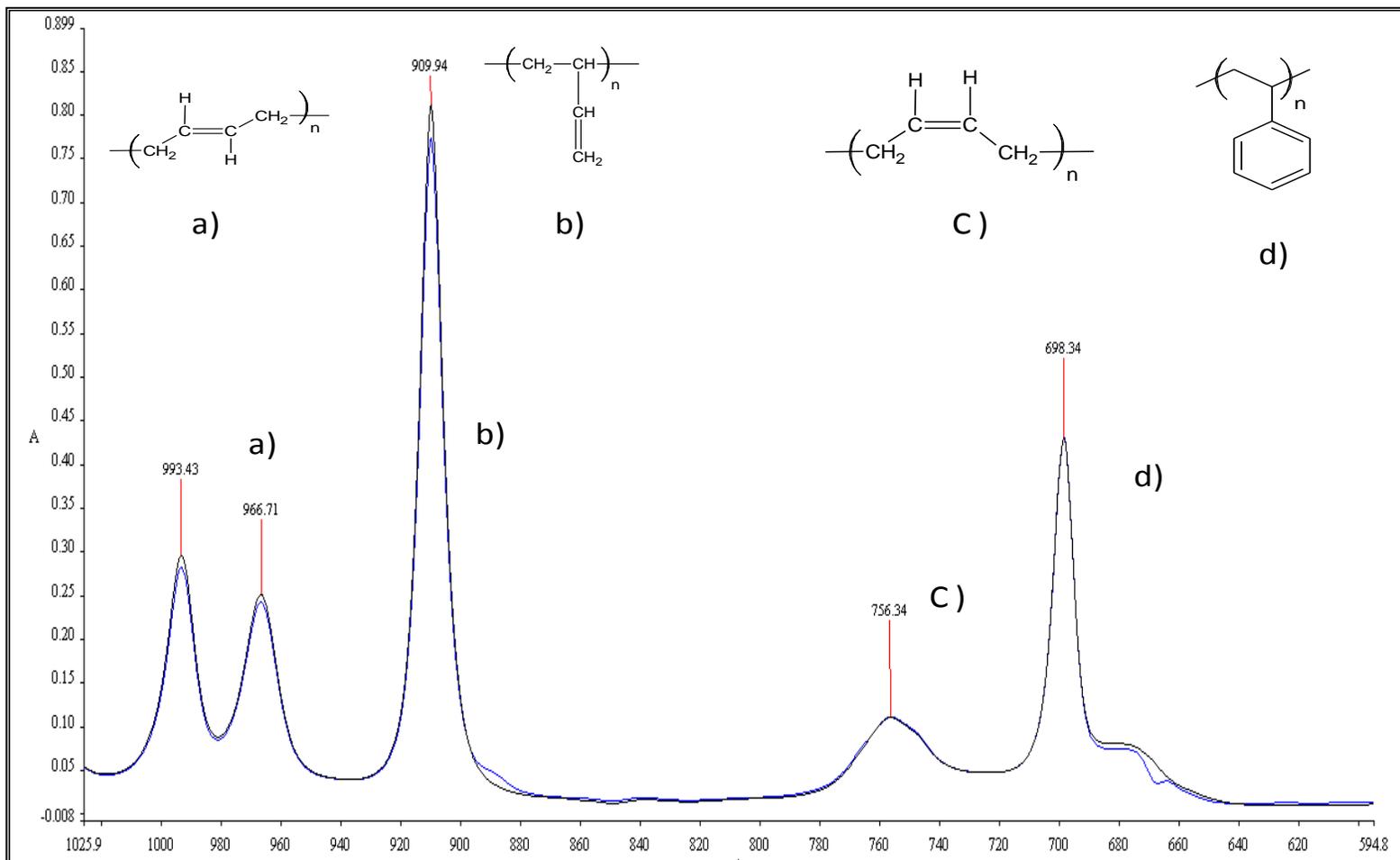


Figura 5. 4 Espectros de FTIR de 07SB64H01 (línea azul) y 06SBS68H01 (línea negra).

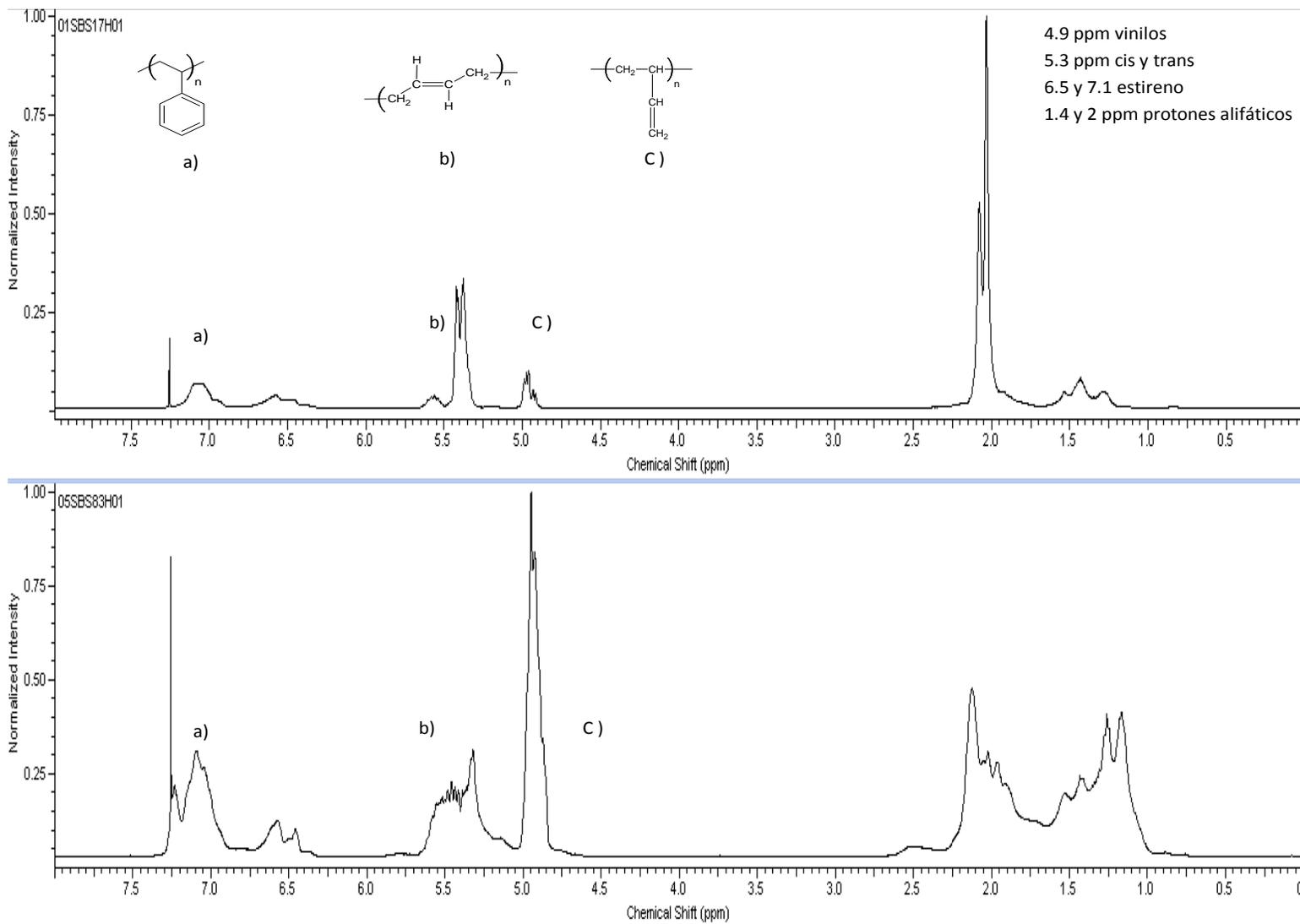


Figura 5.5 Espectro de resonancia de un SBS de bajos y altos vinilos

Los resultados de caracterización de los polímeros sintetizados antes del proceso de hidrogenación se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 resultados de caracterización por GPC, RMN de polímeros sintetizados

Polímero	S/B ^[1]	T ^[2] °C	Modificador /iniciador ^[3]	Mn ^[4] 10 ³	D ^[5]	Microestructura polibutadieno		Estireno total	
						% Vinilo	% enlaces 1,4	%Estireno en Bloque	%Estireno Total
01SBS17	30:70	70	No	150.	1.02	17	82	30	31
02SBS60	30:70	70	2	103.	1.12	60	40	30	31
03SBS73	30:70	20	2	163.	1.07	73	27	29	29
04SBS73	30:70	50	2	179.	1.17	73	27	18	23
05SBS83	30:70	3	2	176.	1.07	83	27	17	33
06SBS68	30:70	70	2	109.	1.03	68	32	24	28
07SB64	30:70	70	2	132.	1.16	64	36	26	28
08SB78	30:70	3	2	439.	1.93	78	22	37	44
09SBS08	10:90	70	No	240.	1.16	8	92	13	15
10SBS57	10:90	70	2	120.	1.12	57	43	17	19
11SBS70	10:90	50	2	150.	1.08	70	30	7	10
12SBS74	10:90	20	2	190.	1.15	74	26	7	14
13SBS83	10:90	3	2	390.	1.31	83	17	1	10

^[1] Composición nominal, relación en masa de estireno/butadieno

^[2] Temperatura de polimerización, T °C

^[3] Relación de modificador de microestructura/iniciador

^[4] Masa molecular en número Mn, g/gmol, calculada con estándares de poliestireno

^[5] Polidispersidad (D)

5.3 Polímeros hidrogenados tipo SBEBS

El efecto del proceso de hidrogenación del polímero sobre la distribución de pesos moleculares del polímero hidrogenado se explica considerando los cromatogramas del polímero precursor y el polímero hidrogenado.

En la Figura 5.6 la línea de color azul corresponde al cromatograma del polímero precursor 03SBS73H01, el cual es un polímero tribloque lineal poli (estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno-*b*), con una cantidad relativa de 73% de isómero de butadieno 1,2-vinil con un tiempo de elución menor al polímero hidrogenado; el cromatograma 03SBS73H07 línea punteada de color rojo, pertenece a la muestra final del proceso de hidrogenación, con la misma cantidad de isómero de butadieno 1,2-vinil.

La figura 5.7 muestra el cromatograma del polímero precursor 07SB64H01 y su hidrogenado 07SB64H08 ambos son polímeros dibloque lineales poli (estireno-*b*-butadieno), con una cantidad relativa de isómero vinilo de 64%, el cromatograma de color azul tiene un tiempo de elución menor, que el cromatograma de color rojo correspondiente al polímero hidrogenado el cual es la muestra final del proceso de hidrogenación, entonces por lo tanto el polímero hidrogenado es de un peso molecular menor.

Como se puede observar en las figuras 5.6 y 5.7 en ambos casos el proceso de hidrogenación provoca una disminución en el M_n , esto debido a un rompimiento de las cadenas de polímero y a medida que el porcentaje de vinilos se incrementa también la afinidad por romper las cadenas de mayor tamaño.

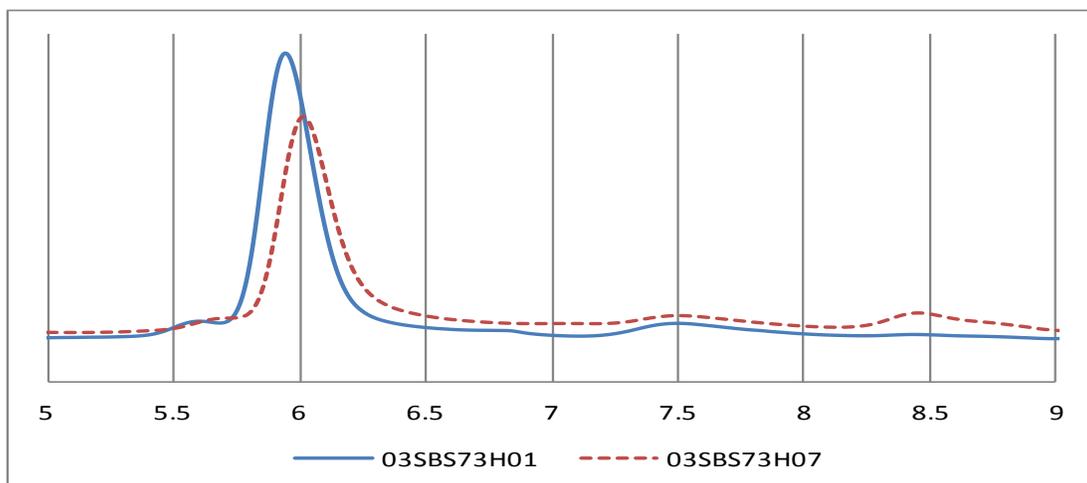


Figura 5. 6 GPC del 03SBS73H01 y 03SBS73H07

*Abscisa tiempo de elución del polímero en minutos.

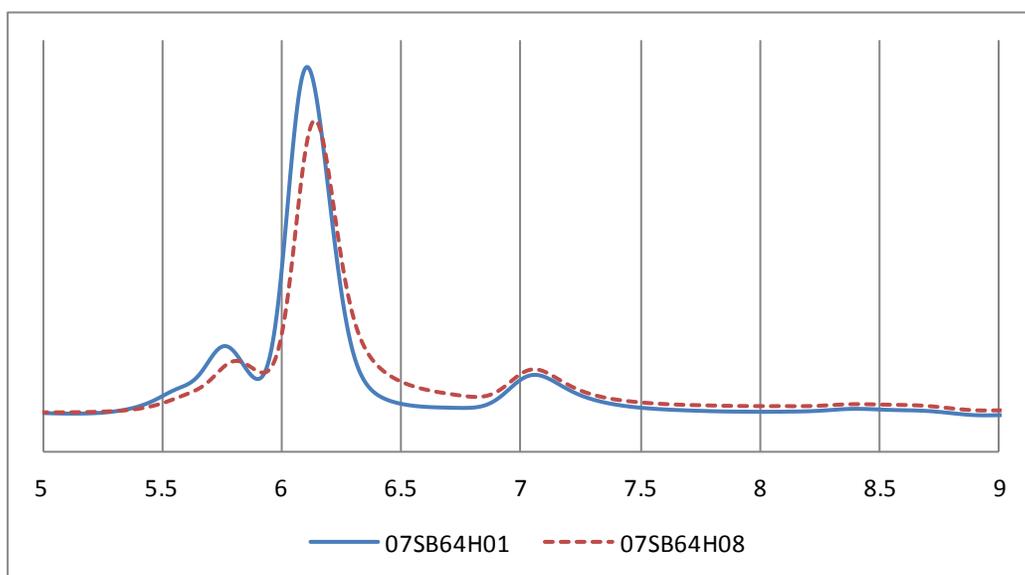


Figura 5. 7 GPC del 07SB64H01 y 07SB64H08

*Abscisa tiempo de elución del polímero en minutos.

En el Apéndice B se presentan los cromatogramas de los demás polímeros analizados.

En la Tabla 5.3 muestra los valores del peso molecular promedio en número (Mn) y de la polidispersidad (D) de polímeros tipo SBS y de los correspondientes polímeros parcialmente hidrogenados SBEBS. Así mismo las relaciones de catalizador utilizadas se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.3 Resultados de la caracterización por GPC de polímeros tipo SBS y de los correspondientes SBEBS, en términos de su peso molecular promedio en número (Mn) y polidispersidad (D).

No Hidrogenado			Hidrogenado		
Polímero	SBS Mn ^[1] 10 ⁻³	D	t ^[2] min	SEBES Mn ^[1] 10 ⁻³	D
01SBS17	162.0	1.18	124	122.0	1.36
02SBS60	102.0	1.12	126	89.0	1.06
03SBS73	163.0	1.07	156	135.0	1.10
04SBS73	192.0	1.18	130	141.0	1.15
05SBS83	170.0	1.07	180	143.0	1.12
06SBS68	111.0	1.09	180	95.0	1.10
07SB64	132.0	1.16	218	113.0	1.17
08SB78	439.0	1.93	120	410.0	1.93
09SBS08	248.0	1.22	120	173.0	1.44
10SBS57	129.0	1.12	180	117.0	1.18
11SBS70	151.0	1.08	223	124.0	1.09
12SBS74	184.0	1.10	232	139.0	1.17
13SBS83	394.0	1.29	150	383.0	1.30

^[1] Masa molecular en número Mn, g/gmol, calculada con estándares de poliestireno;

^[2] Tiempo de reacción de hidrogenación;

De la tabla anterior se visualiza de manera cuantitativa el efecto de la hidrogenación homogénea en solución, con el catalizador empleado se produce ruptura en las cadenas de polímero reflejándose en la disminución del peso molecular, debido a esto hay un cambio sensible en la polidispersidad y no se le puede considerar como un proceso suave. El proceso de hidrogenación se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones 70°C y 45 psi, con un tiempo de reacción variable dependiendo de la velocidad de consumo de hidrógeno, supervisado éste por medio de un medidor de presión analógico del equipo de reacción (reactor).

Tabla 5.4 Relaciones de catalizador y BuLi activo.

Relaciones de catalizador				
Polímero	BuLi activo ^[1]	Relación co-Catalizador teórico ^[2]	BuLi activo ^[3]	Relación Catalizador práctico ^[4]
02SBS60	0.595	4	1.26	7.60
06SBS68	0.550	4	1.21	7.35
11SBS70	0.560	3	1.26	7.15
09SBS08	0.340	3	1.08	6.40
05SBS83	0.357	4	1.01	6.18
07SB646	0.461	3	0.992	6.13
04SBS73	0.317	4	0.973	5.94
10SBS57	0.656	3	1.36	5.78
01SBS17	0.424	3	0.975	5.33
03SBS73	0.373	3	0.865	5.28
12SBS74	0.459	3	0.929	3.95

^[1] BuLi (mmol) activo al concluir la polimerización.

^[2] Relación de BuLi/ Titanoceno IV teórico.

^[3] BuLi activo al comienzo de la reacción de hidrogenación.

^[4] Relación de BuLi/ Titanoceno IV dentro del reactor al comienzo de la reacción de hidrogenación.

La cantidad molar de BuLi activo se obtiene por medio del peso molecular del copolímero al final de la polimerización, calculado éste por la técnica de gpc, con la siguiente ecuación se conoce los moles de BuLi activo dentro del reactor:

$$mmol\ n - BuLi = \frac{g\ de\ estireno + 2 * g\ de\ butadieno}{PM\ del\ polimero\ sintetizado} \times 1000$$

La relación de co-catalizador teórica utilizada en el proceso de hidrogenación es la relación molar de iniciador y catalizador, la cual fue calculada de la siguiente manera:

$$\frac{n - butil\ litio}{titanoceno\ IV} = 3\ mmol/mmole$$

Los moles de titanoceno IV están en relación a la cantidad propuesta en gramos de polímero sintetizado y es de la siguiente manera:

$$\frac{\text{titanoceno IV}}{\text{polimero}} = 0.005 \text{ mmol/g}$$

La cantidad de BuLi activo total dentro del reactor, al comienzo de la reacción de hidrogenación, es la suma de los mmoles BuLi activo que vienen del final de la polimerización más la cantidad de mmoles que se suministran junto con el catalizador, por lo tanto, la relación teórica de butilitio titanoceno se modificó dando una nueva relación práctica la cual se calculará con la nueva cantidad de BuLi.

Por medio de la tabla anterior se generó la siguiente figura 5.8 la cual muestra en las abscisas la relación de catalizador utilizadas vs %saturación donde se observan 3 regiones o intervalos; primero se logra la saturación completa tanto de enlaces vinilos como los trans alrededor de 4, mientras que en el intervalo de 5 a 6.5 solo se saturan preferentemente los enlaces vinilos, otro intervalo corresponde a las relaciones de 7 a 7.5 donde se logran saturaciones cercanas o igual a 100%. Por lo tanto, de esta figura se puede asegurar que las mejores relaciones para hidrogenar al 100% tanto enlaces 1,2 vinil así como 1,4 trans son cercanas a 4 y de 7 a 7.5.

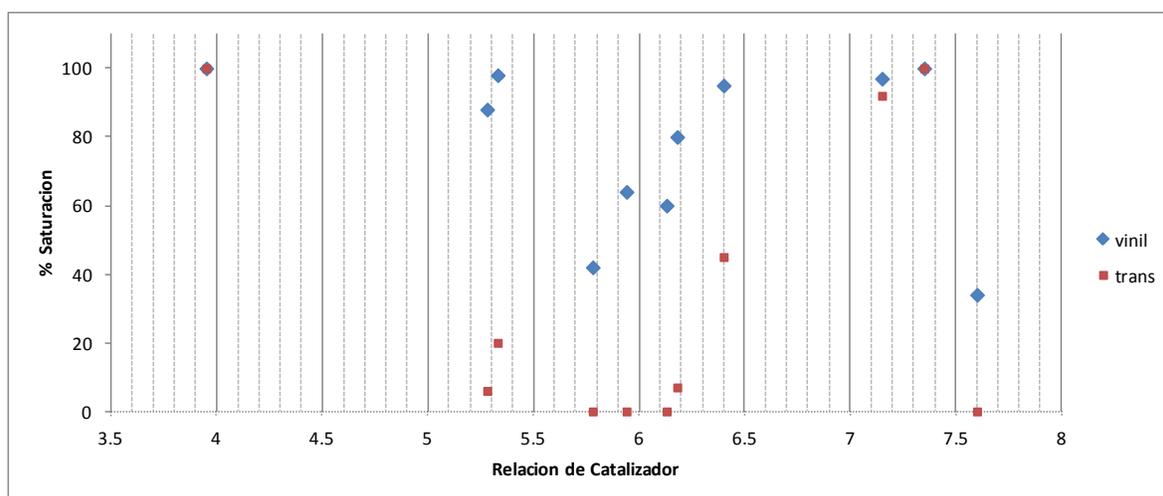


Figura 5. 8 Relaciones de Catalizador

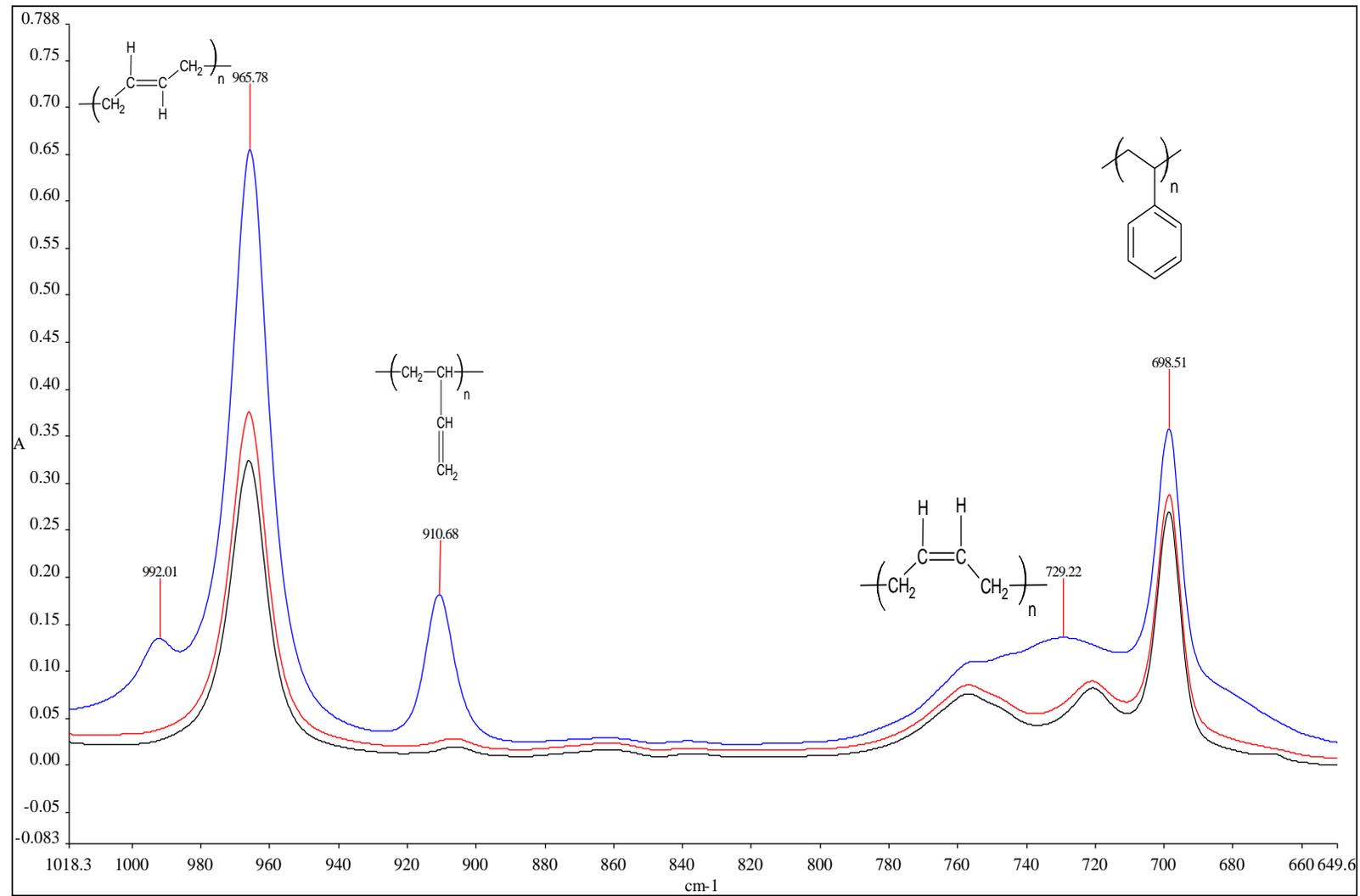


Figura 5. 9 Espectros de FTIR de 09SBS08H01, H05 y H08.

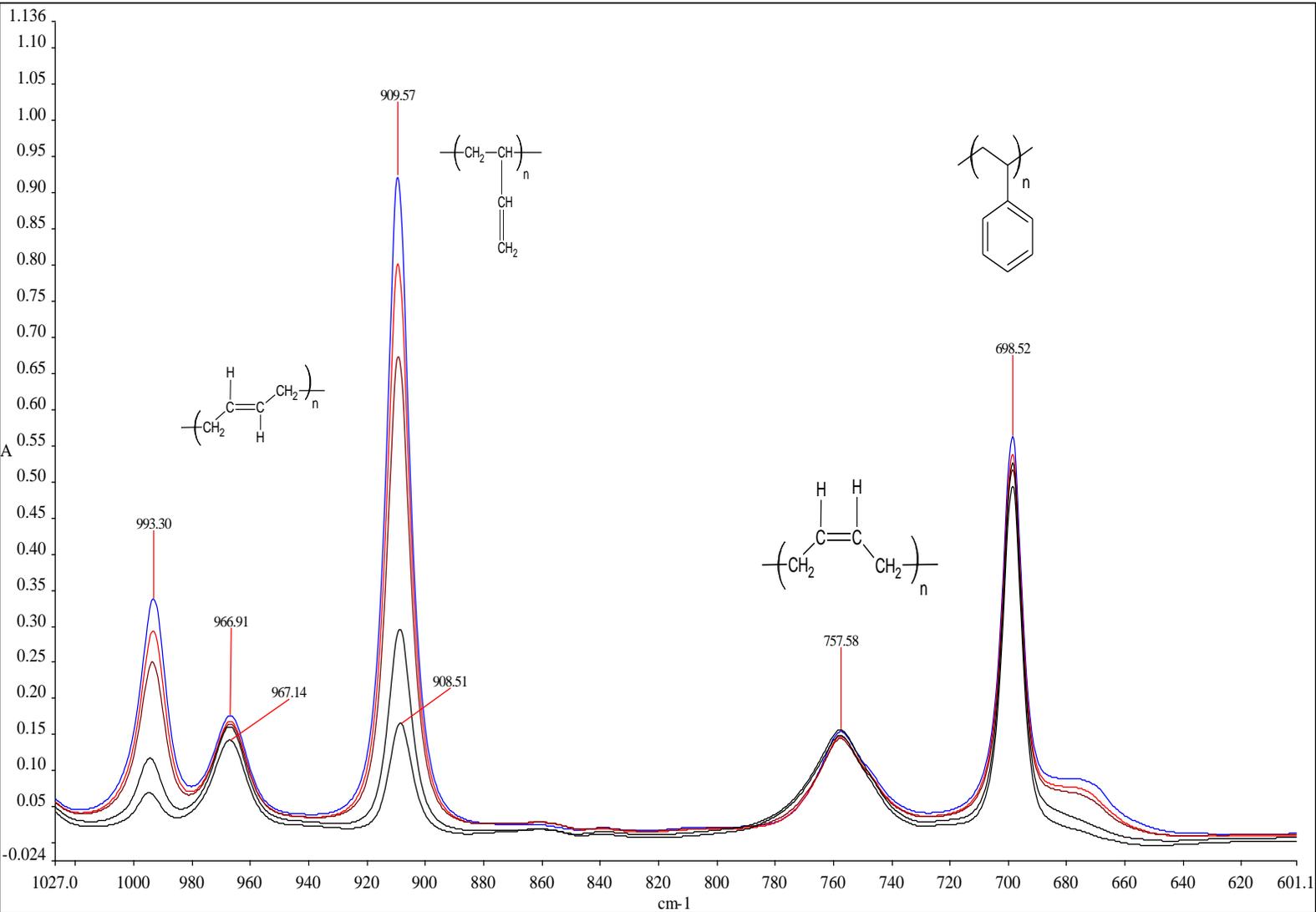


Figura 5. 10 Espectros de FTIR de O3SBS73H01 al H07.

En la figuras anteriores 5.9 y 5.10 se muestran los espectros obtenidos por FTIR para la hidrogenación a 70°C, de los copolimeros 09SBS08H01 y 03SBS73H01 y sus respectivos hidrogenaciones, en el intervalo de frecuencias de interés, en los cuales se puede observar la disminución en la altura de los picos característicos correspondientes a las uniones de los isómeros trans y vinilos, 965 y 910cm⁻¹ respectivamente, conforme avanza la hidrogenación; esto significa que la concentración de los dobles enlaces va disminuyendo, es decir se van saturando. El pico correspondiente a los vinilos (910cm⁻¹) desaparece, en el copolímero 09SBS08H01 lo que indica que ese tipo de enlaces se saturan completamente, además de que se observa que estos enlaces se hidrogenan preferentemente, mientras que el pico correspondiente a los dobles enlaces trans (965cm⁻¹) también disminuye pero sin llegar a desaparecer, lo que sugiere que cierta cantidad de tales dobles enlaces no se alcanzaron a hidrogenar.

En la figura correspondiente a las muestras del copolimero hidrogenado 09SBS08H01, H05 y H08, se observa una señal cercana a 720 cm⁻¹ la señal observada, se ha identificado con estructuras regulares correspondientes al polietileno.

Del análisis de otro espectro de IR como el presentado en la figura 5.10 del copolimero 03SBS73H01 y sus respectivos hidrogenados, se observa que la señal en 720 cm⁻¹ correspondiente a la estructura del polietileno ya no aparece, esto se debe a que no hubo una saturación significativa del isómero 1,4 trans, además también disminuyo su proporción en relación a la cantidad de isómero 1,2 vinilo presente en el copolimero en cuestión. Por lo tanto la aparición de las estructuras de polietileno en copolimeros SBS está relacionada con la saturación de enlaces 1,4 trans.

La determinación de la microestructura, la saturación global y la cantidad de estireno en bloque de los copolímeros sintetizados se determinó por Resonancia Magnética Nuclear protónica.

La figura 5.11 y figura 5.12 muestra un espectro típico de ^1H NMR antes y después de la hidrogenación.

Como se observa, hay una importante reducción de la señal 1,2 vinilos (4.98 ppm), lo cual confirma que ese tipo de enlace se satura preferencialmente sobre los enlaces 1,4, mientras las señales de resonancia atribuidas al estireno (6.57-7.07 ppm) permanece sin cambio alguno.

Los picos de los protones alifáticos tienen su señal en el rango de 1.5 – 2.2 ppm y muestran un fuerte incremento debido a la transformación de los dobles enlaces cuando se saturan.

No es posible distinguir las unidades 1,4-*trans* de las unidades 1,4-*cis* por lo tanto en el análisis ^1H NMR se toman en conjunto como estructuras 1,4, por otro lado por medio de esta técnica es posible determinar el porcentaje de saturación global de los copolimeros hidrogenados.

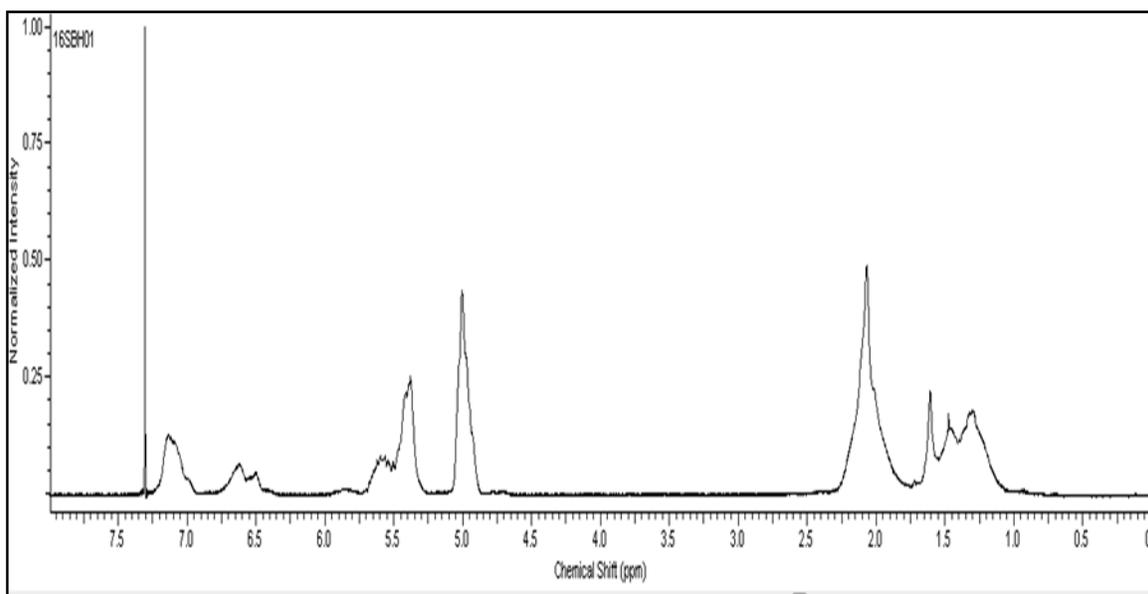


Figura 5. 11 ^1H NMR copolimero 06SBS68H01.

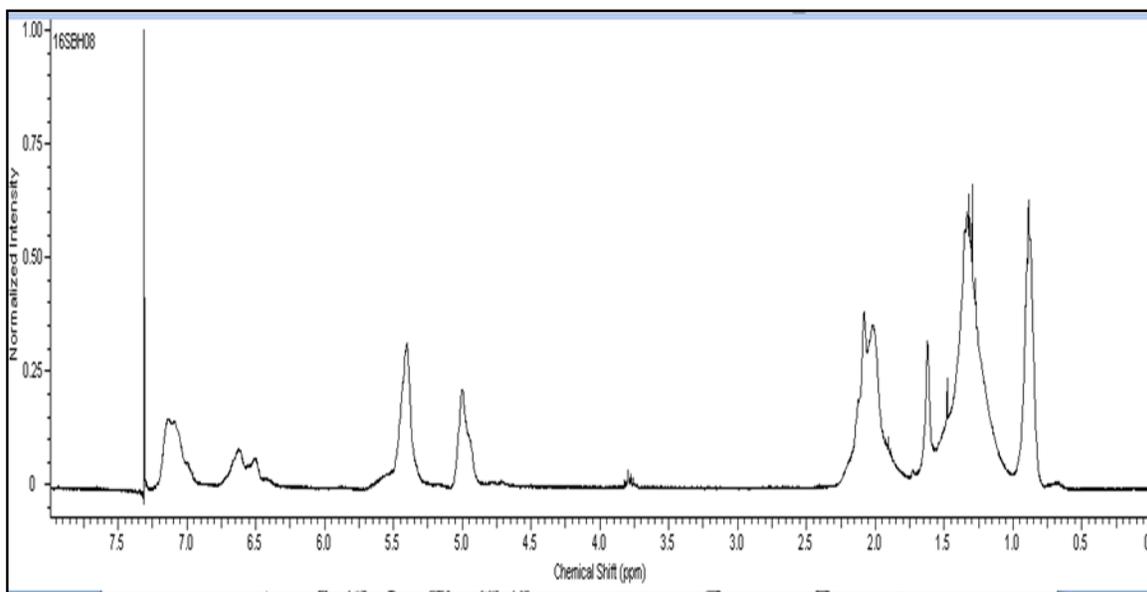


Figura 5. ^1H NMR copolímero 06SB68H06.

Tabla 5.5 Saturación de estructura 1,2 vinilo.

Polímero	$t^{[1]}$ min	GPC	IR		RMN		
			910	960	% Vinilo	%Saturacion Global	
		Mn 10^3	D				
01SBS17	124	150.94	1.36	98	20	17	64
02SBS60	126	103.0	1.06	34	0	60	25
03SBS73	156	163.0	1.10	88	06	73	83
04SBS73	130	179.0	1.15	64	0	73	62
05SBS83	180	176.0	1.12	80	7	83	79
06SBS68	180	109.0	1.10	100	100	68	100
07SB64	218	132.0	1.17	60	0	64	54
08SB78		439.0	1.93	x	x	78	15
09SBS08	120	240.0	1.44	95	45	8	75
10SBS57	180	120.0	1.18	42	0	57	38
11SBS70	223	150.0	1.09	97	92	70	100
12SBS74	232	190.0	1.17	100	100	74	100
13SBS83		390.0	1.30	x	x	83	6

^[1] Tiempo de reacción de hidrogenación.

6. CONCLUSIONES

Es posible copolimerizar estireno-butadieno obteniendo diferente microestructura en la región elastomérica (enlaces vinilos) e hidrogenar sus polímeros resultantes *in-situ*, mediante el uso de BuLi como iniciador de la polimerización aniónica en solución y BuLi/titanoceno IV como precursores catalíticos de la hidrogenación homogénea.

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

En el uso de la relación modificador de microestructura/iniciador es de 2, no hay diferencia significativa en la microestructura de la región elastomérica en un intervalo de temperaturas de polimerización de 20°C-50°C, obteniéndose porcentajes similares de enlaces vinilos alrededor de 70%. Para obtener alto contenido de vinilos se tuvo que disminuir la temperatura y el contenido máximo de vinilos obtenido fue cercano al 83% lo cual coincide con la literatura.

El peso molecular presenta cambios sensibles después de la hidrogenación, por lo que no se puede considerar el proceso de hidrogenación, como un proceso suave. Ya que el Mn disminuye al romperse cadenas de polímero, en particular con aquellos con un contenido bajo de vinilos en la región elastomérica, las cadenas de polímero susceptibles a romperse son las de menor tamaño, mientras que cuando el porcentaje de esta estructura isomérica aumenta las cadenas de polímero que se rompen son las de mayor tamaño.

Es posible la hidrogenación total de los isómeros trans y vinilos de los polímeros sintetizados, las relaciones ideales de BuLi/titanoceno son 4 y un intervalo de 6.4 a 7.35 siendo esta última la de mejores resultados pues se tuvo un menor tiempo de hidrogenación. Relaciones mayores o menores a éstas utilizadas en este trabajo

también presentan hidrogenación pero se necesitaría más tiempo para hidrogenar los polímeros por completo.

El sistema catalítico empleado es selectivo hacia los isómeros vinilos de los copolímeros SBS y SB, ya que para que el sistema comience a hidrogenar, los isómeros trans en estos copolímeros necesitan primero hidrogenar a los enlaces vinilos por encima del 70% de saturación no importando el contenido de isómeros vinilos en los mismos.

En los polímeros de bajos vinilos al someterlos al proceso de hidrogenación aparecen señales (en el espectro FTIR) que se han identificado como estructuras de polietileno, las cuales desaparecen en los polímeros con una mayor cantidad de enlaces vinilos. Por lo tanto la estructura de polietileno se obtiene mediante la hidrogenación de los enlaces 1,4 trans y 1,4 cis, presentes en los polímeros de bajos vinilos SBS.

Del análisis de los espectros de resonancia nuclear magnética se comprobó que, con el sistema catalítico empleado, se pueden obtener copolímeros con bloques de estireno bien definidos además de conocer la saturación global, así como la microestructura de los mismos.

7. REFERENCIAS

- 1.-Xicoténcatl S. H. "Polimerización e hidrogenación in-situ de Butadieno e Isopreno" Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM., México, 2007
- 2.-Escobar B. V. Herrera N. R., Petit A., Pla F.; *European polymer journal* 36 1817-1834, 2000.
- 3.-García M. A. "Estudio de la hidrogenación de polibutadienos en presencia de n-butil litio", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM., México, 1997.
- 4.-Hsieh HL, Quirk RP. "Anionic polymerization, principles and practical applications". Marcel Dekker Inc. 1996.
- 5.-Escobar V. A., "Estudio de la relación estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente", Tesis de Doctorado, Facultad de Química UNAM, México, 1999
- 6.-L.M. Harwood, C. J. Moody "Polymer Chemistry" Edited by Fred J. Davis Oxford University Press 2004.
- 7.-Herrera A. M. "Síntesis y Caracterización de Poldienos Obtenidos Mediante Polimerización Anionica a partir de un Iniciador Funcionalizado" Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM., México, 1999
- 8.-Seymour, R. B. *Introducción a la Química de los Polímeros*. 3^a Ed. Reverté. 1995.
- 9.-Fontanille M in "Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers", Edited by G Allen and JC Bevington. Vol. 3, Pergamon Press (1989).
- 10.-Odian G. "Principles of Polimerization", John Wiley and Sons Inc. 2004
- 11.-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
- 12.-Gill, G. B.; Whiting, D. A. *Aldrichchim.acta* 1986, 19,31-41.
- 13.-Herman F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, J. Wiley, 1985
- 14.- Chien-chao R., Yang W., Tsai M.; *Polymer* 40 (1999) 6351–6360.

- 15.-J. Maul, B. G. Frushour, J. R. Kontoff, H. Eichenauer, K.-H. Ott, C. Schade "Polystyrene and Styrene Copolymers" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007 Wiley-VCH, Weinheim.
- 16.-Takenaka K., Kato K., Hattori T., Hirao A., Nakahama S. *Macromolecules* 23, 3619, 1990.
- 17.-Braude E. A., Linstead R. P. *J. Chem. Soc.* 3544, 1954
- 18.-Miller C. E., *J. Chem. Educ.*, 42, 254, 1965
- 19.-Ramp F. L., De Witt E. J., Trapasso L. E., *Rubber Chem. Technol.*, 27, 4368, 1962
- 20.-Schulz D. N., Turner S. R., Golub M. A., *Rubber Chem. Technol.*, 55, 809, 1981
- 21.-Jones R. V., Moberly C. W.; United States Patent Office, 2 864 809, 1958
22. -Elias H.-G., Etter O.; *J. Macromol. Sci. (Chem)*, A1, 943, 1967
- 23.-Rachapudy H., Smith G., Raju V. R., Graessley W. W.; *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.*, 17, 1211, 1979
- 24.-Fukawa I., Morita H., Oshima S.; Institut National de la Propriété Industrielle 2 468 618, 1981
- 25.-Helbig M., Inoue H., Vogl O.; *J. Polymer Sci.: Polymer Symp.*, 63, 329, 1978
- 26.-Shahab Y. A., Basheer R. A.; *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.*, 16, 2667, 1978
- 27.-Yokota K., Hirabayashi T.; *Polymer J.*, 13, 813, 1981
- 28.-Yokota K., Hirabayashi T.; *Macromolecules*, 14, 1613, 1981
- 29.-Schulz G., Worsfold D. J.; *Polymer Commun.*, 25, 206, 1984
- 30.-Witt, D. R.; Hogan, J. P.; *J. Polymer Sci.: Part A-1*, 8, 2689, 1970
- 31.-Pittman C. U. Jr., Lewis E. H., Habid M.; *J. Macromol. Sci. Chem.*, A15, 897, 1981
- 32.-Guo X., Rempel G. L.; *J. Mol. Catal.*, 63, 279, 1990
- 33.-Gan S. N., Subramaniam N, Yahya R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 63, 1996

- 34.-Infrared Spectroscopy, Polymer Science Learning Center. Consultado en el mes de septiembre del 2012 en <http://www.pslc.ws/mactest/level5.htm>
- 35.-Sperling L. H., Introduction to Physical Polymer Science, 2a edición, Wiley 2006.
- 36.-Fred W. Billmeyer, JR. Ciencia de los polímeros. Editorial reverte 2004.
- 37.-Morton, M. and Eells, F.R.J. Polym Sci., 1962, 62, 25
- 38.-Korotkov, A. A. and Rakova, G. R. Polym.Sci. U.S.S.R., 1962,3,990
- 39.-Kuntz, I. J. J. Polym. Sci., 1961, 54,569
- 40.-Henderson, J. F. and Szwarc, M. "Macromolecular Reviews", A. Peterlin, M. Goodman, Eds. Vol. 3, Wiley-Interscience, N. Y., 1969, p 367
- 41.-Antkowiak, T. A., Oberster, A. E., Halasa, A. F. and Tate, D. P. J. Polym. Sci. (A-1), 1972, 10, 1319
- 42.-Jean Guilment, Liliane Bokobza. J. vibrational spectroscopy 26 (2001) 133-149. Determination of polybutadiene microstructures and styrene-butadiene copolymers composition by vibrational techniques combined with chemometric treatment.
- 43.-Guevara G, Monroy V, Correa A, Herrera R. "in-situ titration of initiator-consuming impurities in solution anionic polymerization". Rubber Chemistry and Technology; 66, 588-593, 1993.
- 44.-K. Sardelis, H. J. Michels and G. Allen, F.R.S. "Graded block and randomized copolymers of butadiene-styrene" *Polymer* 1984; 25, 1011-1019.
- 45.-Valencia C. A. "Síntesis de SB's y SI's en Forma de estrella via polimerización Aniónica" Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, Mexico DF. 2007.
- 46.-Gonzalez G. E. "Estudio de la modificación de asfalto con polímeros parcialmente hidrogenados y Azufre" Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM., México, 2012.

APÉNDICE A

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

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

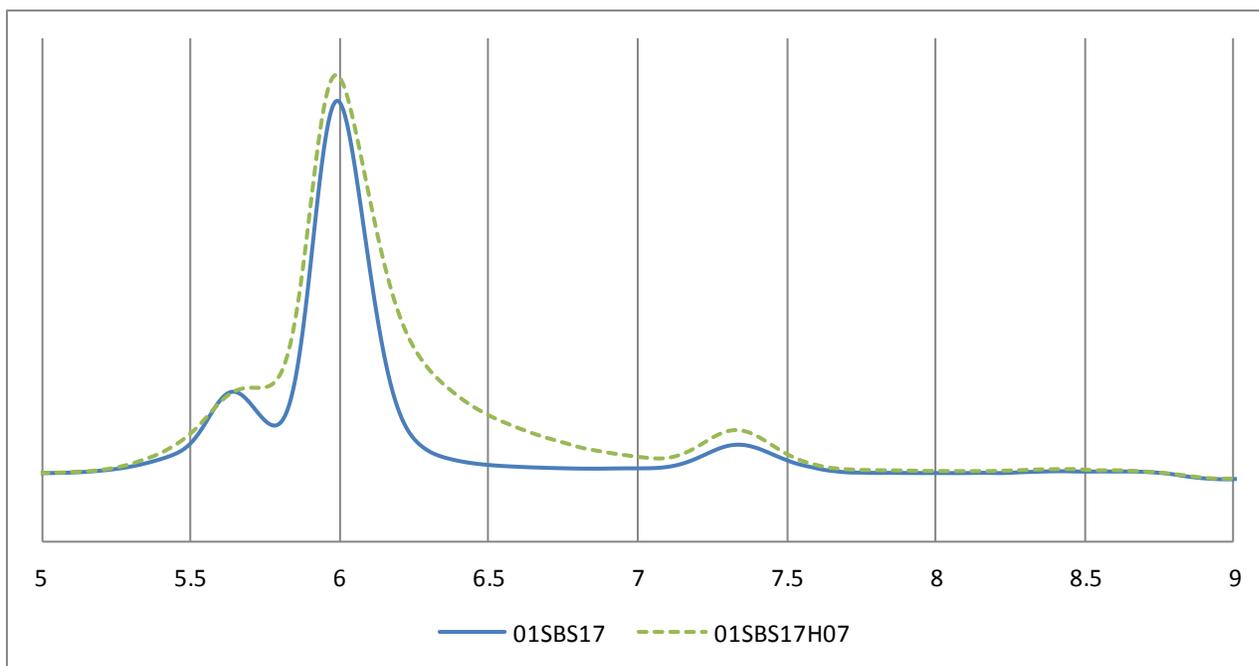
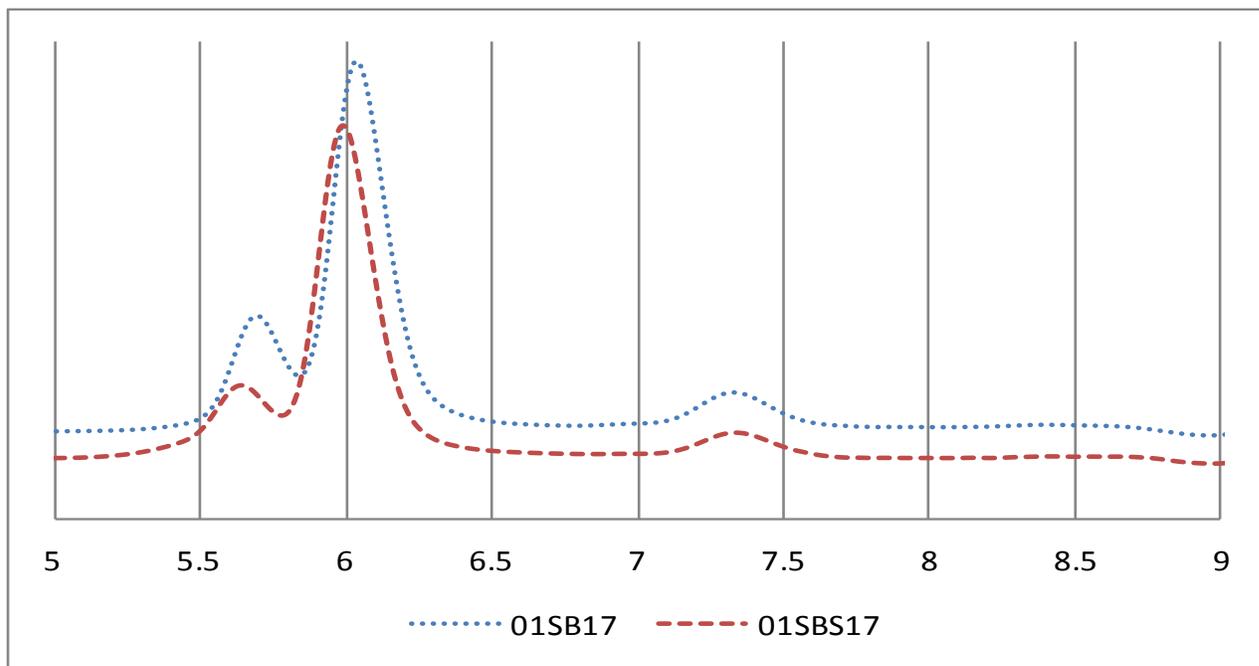
Donde:

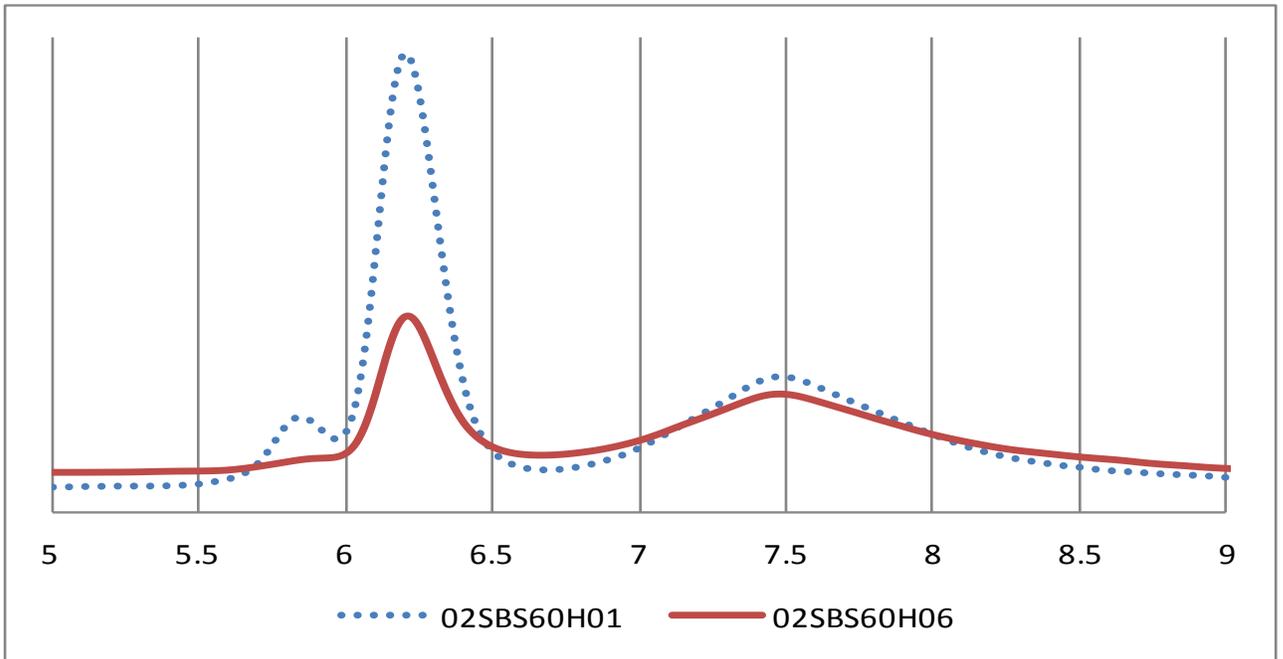
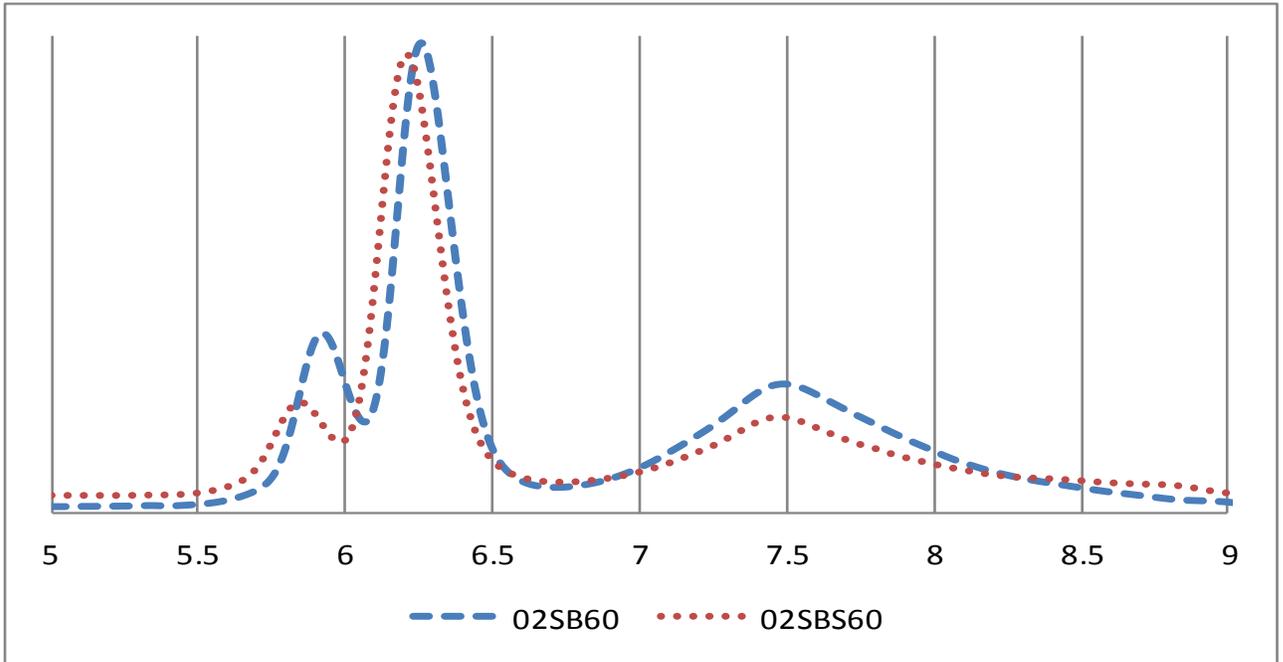
t = t es un tiempo dado durante la reacción de hidrogenación.

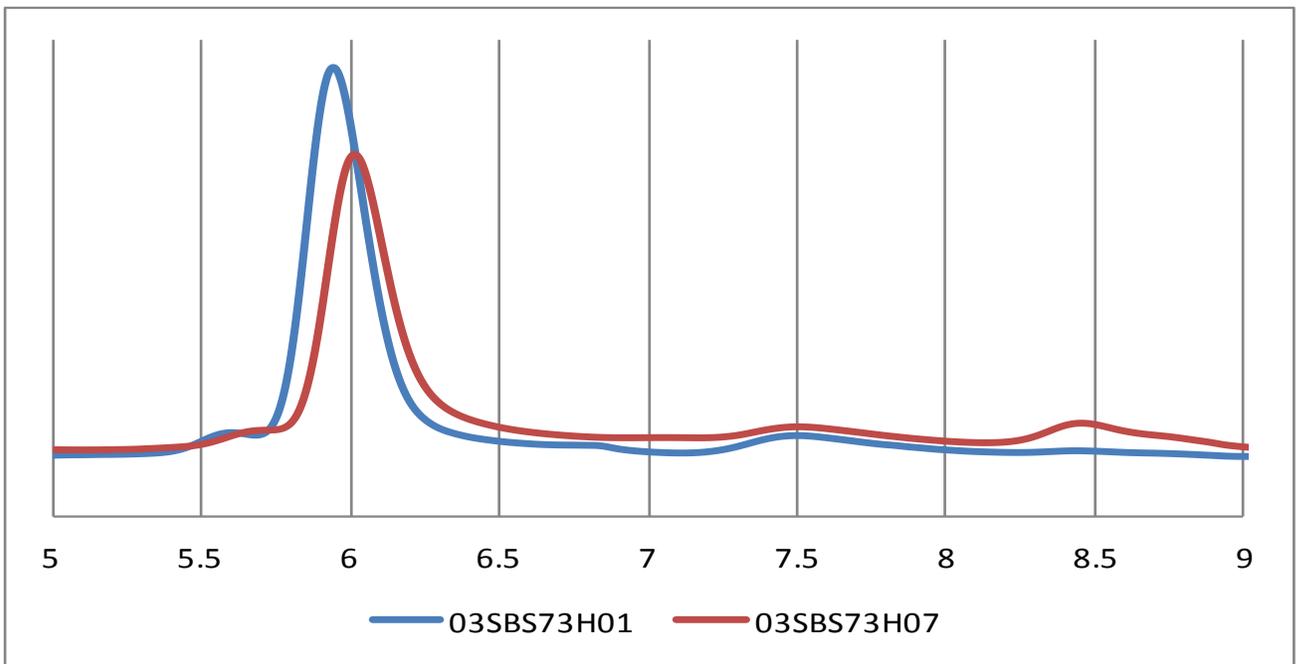
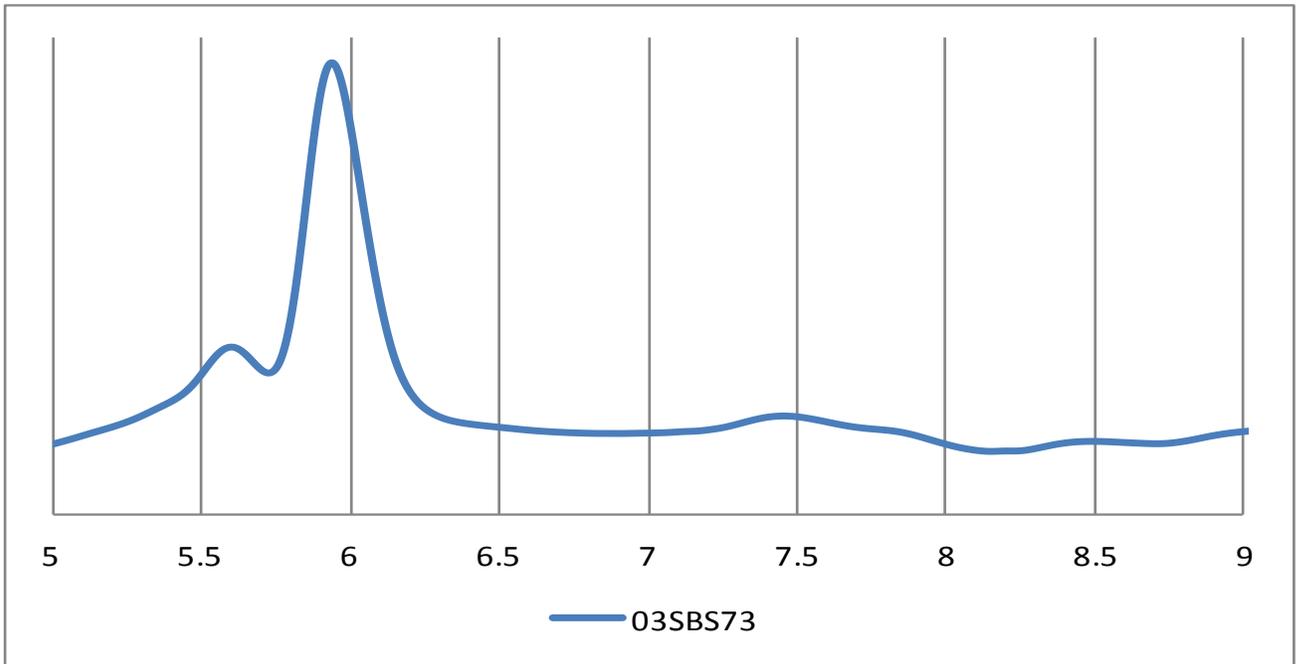
t = 0 es el tiempo cero de la reacción de hidrogenación.

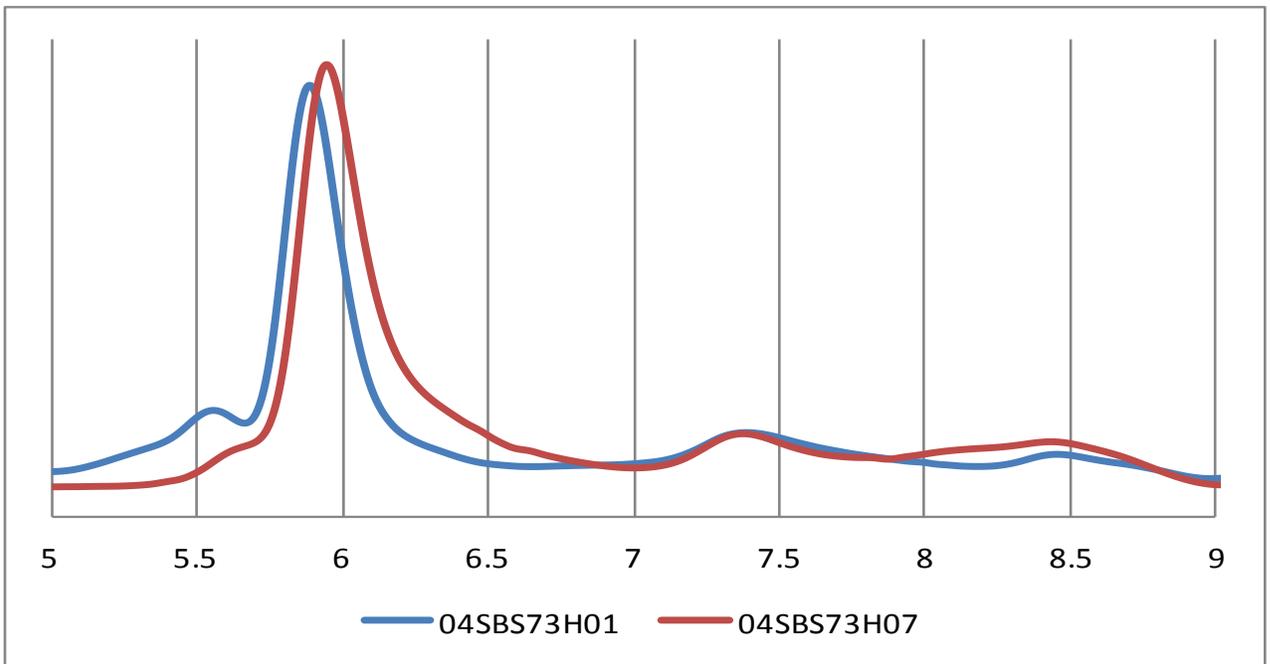
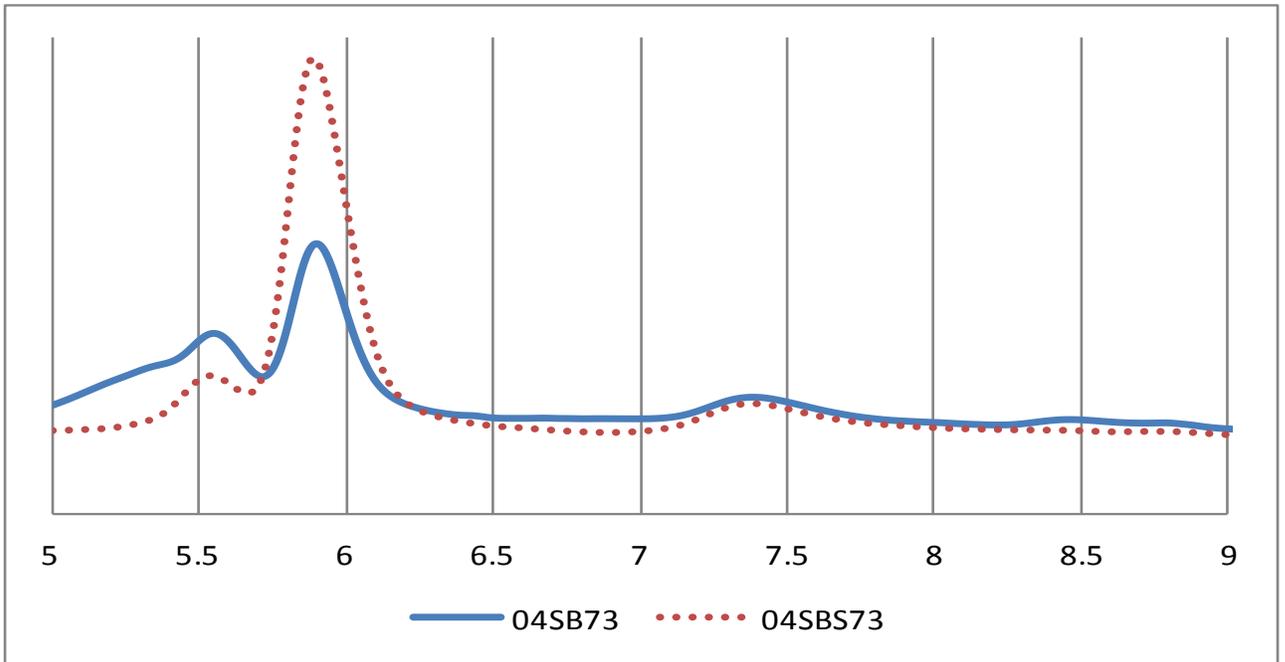
APÉNDICE B

Cromatogramas de gpc de SB y SBS sin hidrogenar y parcialmente hidrogenados.



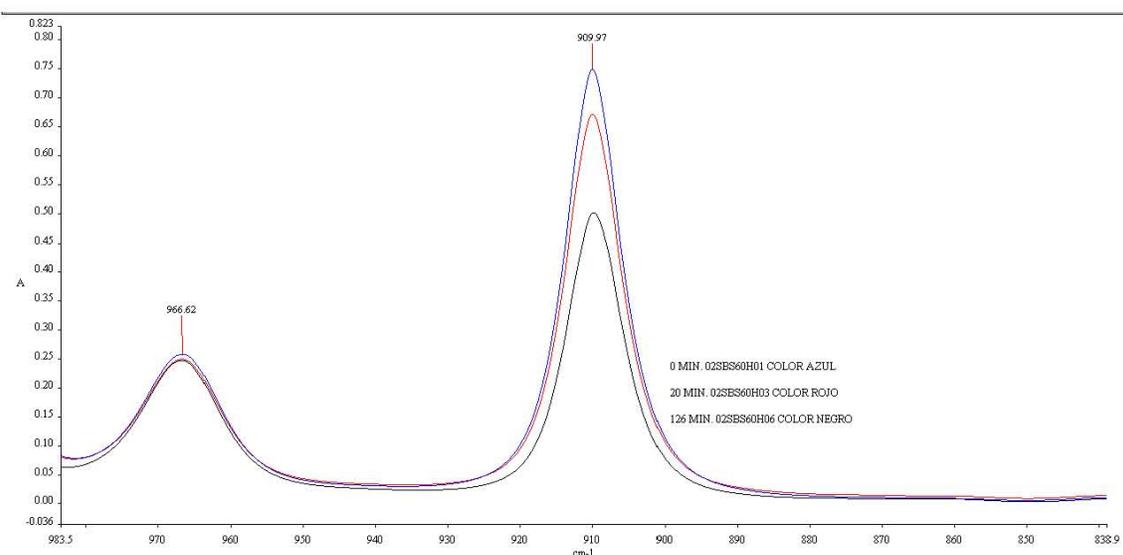
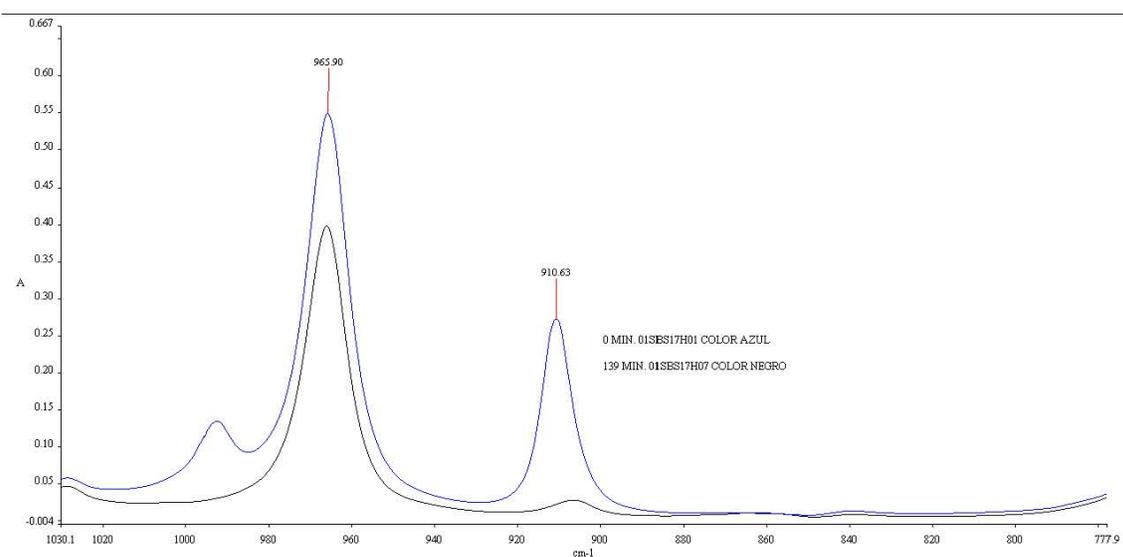


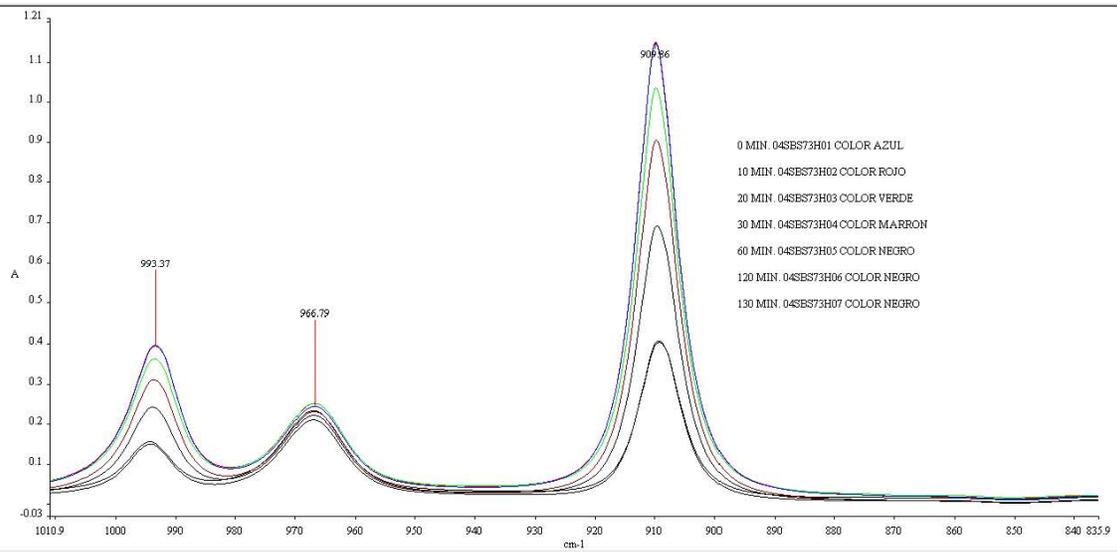
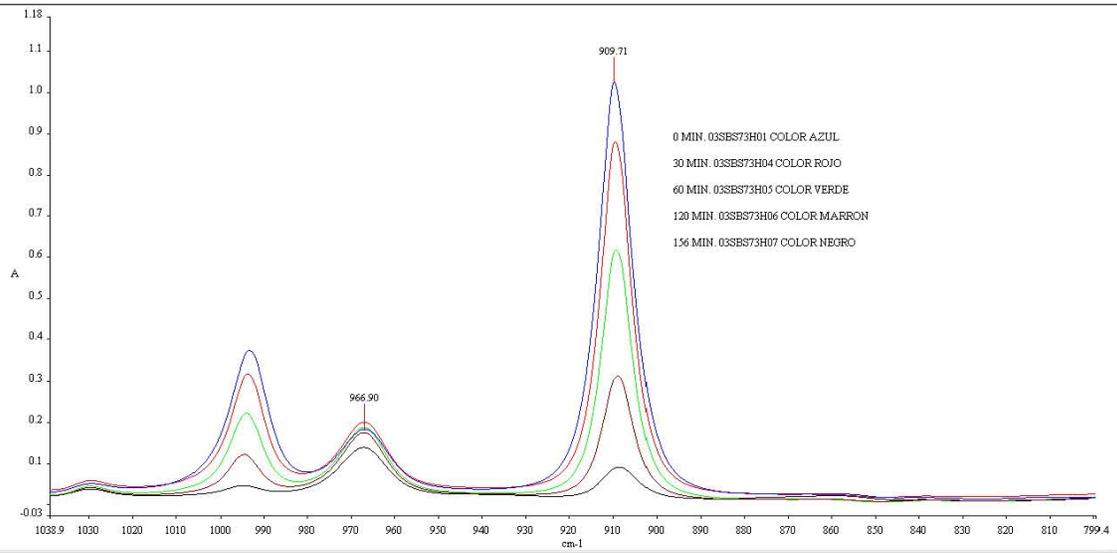


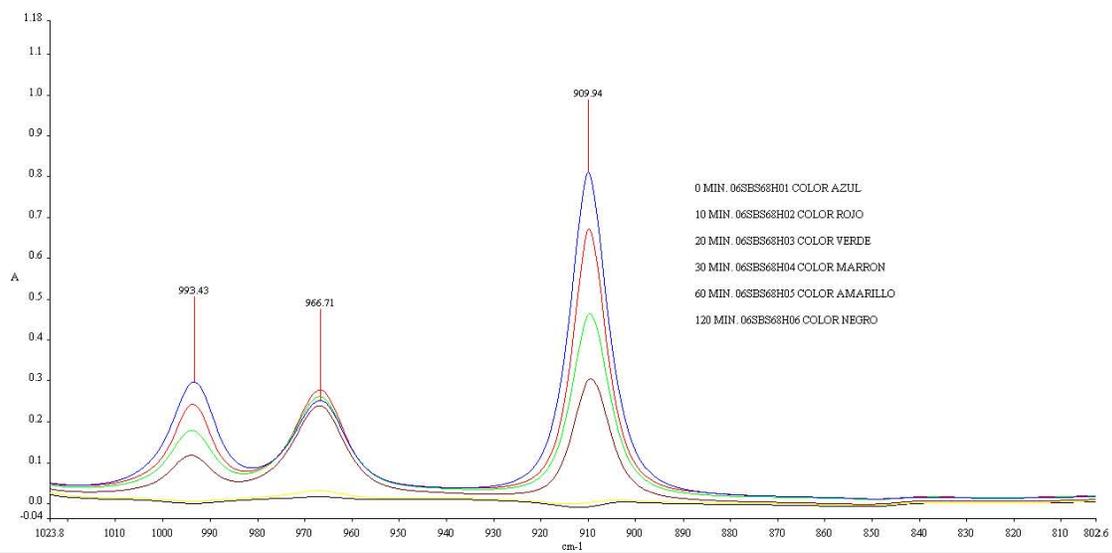
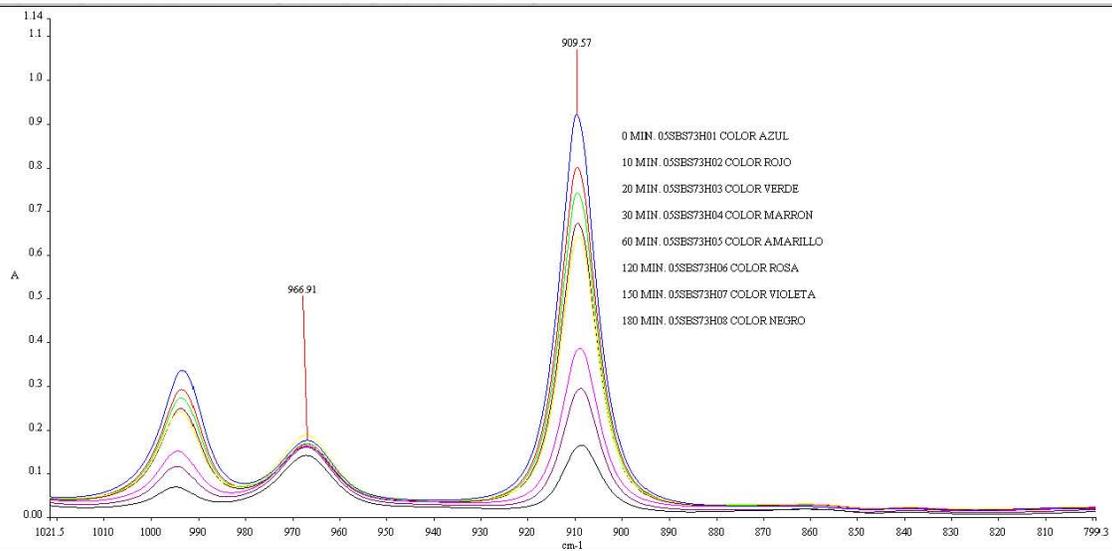


APÉNDICE C

Espectros de FT-IR de polímeros precursores y los correspondientes hidrogenados







APENDICE D

Espectros de ^1H -NMR de SB y SBS parcialmente hidrogenados.

