

00521  
79



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

Autorizo a la Dirección General de UNAM a difundir en formato electrónico el contenido de mi trabajo:

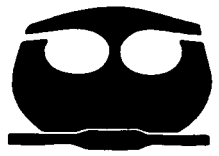
NOMBRE: Adán López González

FECHA: 25 - Junio - 2005

**QUIMICA DE POLIMERIZACION ANIONICA DE BUTADIENO E ISOPRENO EN CICLOHEXANO USANDO N-BUTILLITIO COMO INICIADOR."**

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A :  
**ADAN LOPEZ GONZALEZ**



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2003



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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:** Profra. Maria del Rayo Salinas Vázquez.

**Vocal:** Prof. Rafael Herrera Nájera

**Secretario:** Prof. Amado Salvador Granados Aguilar

**1 er. Suplente:** Prof. Rodolfo Ruiz Trejo

**2 do. Suplente:** Profra. Minerva Estela Téllez Ortiz

Sitio donde se desarrollo el tema:

L. 213, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto "E", Facultad de Química,  
Cd. Universitaria.

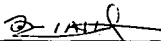
**Asesor:**



---

Dr. Rafael Herrera Nájera.

**Sustentante.**



---

Adán López González

*En ti confían los que conocen tu  
nombre, porque tú, SEÑOR, jamás  
abandonas a los que te buscan.*

*El Rey David*

## DEDICATORIA:

En especial a ti Señor Jesús, a quien le debo todo. Por los momentos bonitos pero sobre todo por los no tan placenteros que me han ayudado a madurar.

A Adán y Soledad, quienes les tocó aprender a ser papás desde muy jóvenes (además de tener que comenzar con el más difícil. ¡Ja Ja Ja!). Papá has sido un verdadero ejemplo para mí, si hubiera muchos hombres como tú en realidad que el mundo sería muy diferente. Mamá gracias por todo tu amor y cariño.

A Mar, Eli, Andrea y Anita, mis hermanitas, que aunque no les tocó convivir mucho conmigo (Mar tu no te salvaste tanto), quiero que sepan que tienen un lugar especial en mi corazón y siempre contarán conmigo.

A mi Abuelita Eva Olascoaga por todas sus atenciones, cuidados y cariño.

A ti Esmeralda por el apoyo y amor que me has brindado. ¡Te Amo!

A todos mi tíos y primos que le han hecho de papás y hermanos durante mi estancia en esta ciudad, gracias por todas sus atenciones y cariño.

A todos los profesores que van más allá de transmitir conocimientos. Como la Profra. Juana Negrete, que insistió tanto para que me inscribiera en aquel concurso en donde nació mi gusto por la química, pero desafortunadamente no podrá leer esta dedicatoria por ya no formar parte de este mundo.

## AGRADECIMIENTOS:

Agradezco muy sinceramente a los miembros de H. Jurado por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Enrico Martínez de Dynasol Elastómeros, al Dr. Leonardo Ríos del Centro de Investigación y Desarrollo (CID-GIRSA) y a la DGAPA programa PAPIIT Clave IN 104 500, por el apoyo otorgado para la elaboración de esta tesis.

Al Programa de Becas para Tesis de Licenciatura (PROBETEL) por el apoyo brindado durante la realización de esta tesis.

A Yenin, Ma. de los Ángeles y Mayra del Ángel por realizar los análisis de cromatografía de permeación en gel.

Al Dr. Rafael Herrera por dirigir este proyecto de tesis, pero sobre todo por los consejos y ánimo que me infundió durante esta última etapa de mi carrera. Quedan muy pocas personas con un corazón tan noble como el suyo, Doc.

A mis compañeros del Laboratorio 213-E (UNIPOL): Pedro (el hombre herramienta), Mario A. (el güero), Toño, César, Mirosława, Luis, Yenin, Carlos "Wanchope", Viridiana, Nidia, Ángeles, Juan José, Tenorio, Marvin y Enrique.

A todos mis compañeros IQ'97 por su amistad, en especial a los miembros del equipo Zendo-Calderín por los inolvidables momentos de esparcimiento que compartimos en la cancha de la jardinera.

A mis amigos, con los que hice varias veces equipo de trabajo durante la carrera y por los que tengo un especial afecto: Jim (Rubén), Gus y El Güero (Mario).

A mis hermanos cristianos de la Facultad por su amistad, apoyo y oraciones.

A todos los que me han brindado su amistad y hicieron más placentera mi estancia en la Facultad.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>2</b>
<b>1. ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
1.1 Generalidades	3
1.2 Polimerización aniónica	6
1.3 Cinética de polimerización aniónica de dienos y estireno con iniciadores alquil-litio	11
1.4 Cromatografía de permeación en gel	20
<b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
2.1 Sustancias y reactivos	25
2.1.1 Preparación	26
2.1.1.1 Disolución de isopropanol	26
2.1.1.2 Disolución de BHT	27
2.2 Dispositivo Experimental	27
2.3 Procedimiento Experimental	30
2.4 Caracterización	33
2.4.1 Gravimetría	34
2.4.2 Cromatografía de permeación en gel	36
<b>3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>38</b>
3.1 Datos experimentales	38
3.1.1 Polimerización de butadieno	38
3.1.1.1 Perfiles de conversión	38
3.1.1.2 Perfiles de masa molecular	43
3.1.2 Polimerización de isopreno	47
3.2 Modelo cinético	51
3.2.1 Esquema de reacciones	51



3.2.2 Dedución de la ecuación de rapidez de reacción	52
3.2.3 Parámetros cinéticos	55
3.2.4 Cálculo de las constantes de Arrhenius	57
3.3 Modelamiento cinético de butadieno	58
3.4 Modelamiento cinético de isopreno	65
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>69</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>71</b>
<b>ANEXO A. Cromatogramas de Cromatografía de permeación en gel</b>	<b>73</b>
<b>ANEXO B. Gráficas método integral reacciones de butadieno</b>	<b>87</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Reacciones de iniciación para el sistema n-butil-litio / butadieno	9
1.2	Agregado en forma de tetrámero para el sec-butil-litio	10
1.3	Acomplejamiento de un compuesto alquil-litiado tetramérico con TMEDA	11
1.4	Esquema de reacción con especies asociadas y disociadas	13
1.5	Esquema de reacción con diferente isómero terminal	14
1.6	Datos reportados por Welch para la polimerización de butadieno (1.4 M) en ciclohexano a 50 °C con n-butil-litio	15
1.7	Elúgramas para la polimerización aniónica con dos iniciadores de diferente reactividad	16
1.8	Esquema de un equipo de Cromatografía de permeación en gel (GPC)	22
1.9	Ejemplo de un Cromatograma y la curva de distribución de masas moleculares (DPM)	23
2.1	Esquema del sistema de polimerización utilizado	28
2.2	Esquema del reactor	29
3.1	Polimerización de butadieno (0.77 M) en ciclohexano con n-butil-litio (0.85 mM) a 40 °C	39
3.2	Polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.81 mM) a 50 °C	39
3.3	Polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.36 mM) a 60 °C	40
3.4	Polimerización de butadieno (0.99 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.09 mM) a 70 °C	40
3.5	Datos reportados por Hsieh para la polimerización de butadieno (1.4 M) en ciclohexano a 50 °C con n-butil-litio (0.32 mM)	41
3.6	Datos reportados por Rivero para la polimerización de butadieno (1.696 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.43 mM) a 59 °C	41

3.7	Polimerización de butadieno en ciclohexano con n-butil-litio a diferentes temperaturas de reacción.....	42
3.8	Masa molecular numeral Mn contra tiempo de reacción para la reacción Adb401.....	45
3.9	Masa molecular numeral Mn contra tiempo de reacción para la reacción Adb501.....	45
3.10	Masa molecular numeral Mn contra tiempo de reacción para la reacción Adb602.....	46
3.11	Masa molecular numeral Mn contra tiempo de reacción para la reacción Adb701.....	46
3.12	Polimerización de isopreno (0.47 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.48 mM) a 40 °C.....	48
3.13	Polimerización de isopreno (0.47 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.48 mM) a 50 °C.....	48
3.14	Polimerización de isopreno (0.47 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.48 mM) a 60 °C.....	49
3.15	Polimerización de isopreno (0.47 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.48 mM) a 70 °C.....	49
3.16	Datos reportados por Hsieh para la Polimerización de isopreno (1.1 M) en ciclohexano con n-butil-litio (0.74 mM) a 50 °C.....	50
3.17	Polimerización de isopreno en ciclohexano con n-butil-litio a diferentes temperaturas de reacción.....	50
3.18	Determinación de las constantes de Arrhenius en una gráfica $\text{Ln } k_p'$ contra $1/T$ .....	57
3.19	Ajuste de los datos experimentales a una cinética de primer orden utilizando el método integral.....	59
3.20	Gráfica para la determinación de las constantes de la Ecuación de Arrhenius.....	60
3.21	Datos experimentales y modelados para polimerización de butadieno (0.77 M) en ciclohexano con n-butil-litio (0.85 mM) a 40 °C.....	62

---

3.22	Datos experimentales y modelados para polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.81 mM) a 50 °C.....	62
3.23	Datos experimentales y modelados para polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.36 mM) a 60 °C.....	63
3.24	Datos experimentales y modelados para polimerización de butadieno (0.99 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.09 mM) a 70 °C.....	63
3.25	Comparación entre los modelos de Rivero y el obtenido en este estudio. Polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.36 mM) a 60 °C.....	65
3.26	Curva predicha por una cinética de primer orden y datos experimentales para la polimerización de isopreno a 60 °C.....	66
3.27	Curvas predichas por una cinética de primer y segundo orden para la polimerización de isopreno a 70 °C.....	66
3.28	Comparación del modelo (en ciclohexano) y el modelo de Chang (en n-hexano) en la polimerización de isopreno.....	68

## LISTA DE TABLAS

1.1	Diferencia entre los mecanismos de polimerización vía radicales libres y polimerización iónica.....	4
1.2	Estudios cinéticos de propagación para butadieno e isopreno.....	19
2.1	Sustancias y reactivos utilizados en la experimentación.....	25
2.2	Cantidades de los reactivos utilizados en las reacciones de butadieno.....	31
2.3	Cantidades de los reactivos utilizados en las reacciones de isopreno.....	32
3.1	Pendiente y ajuste de las gráficas del método integral.....	58
3.2	Constantes de propagación de pseudo primer orden de reacción con respecto al monómero.....	59
3.3	Coefficiente de correlación ( $R^2$ ) y desviación estándar del modelamiento de la polimerización de butadieno.....	61

## RESUMEN

Se realizó un estudio cinético de la polimerización aniónica de butadieno e isopreno en ciclohexano usando n-butillitio como iniciador en un reactor escala laboratorio, operado por lotes e isotérmicamente. El procedimiento experimental incluye una técnica de titulación de impurezas, que permite mantener constante la concentración de las cadenas poliméricas en crecimiento, característica que ha sido una de las principales dificultades encontradas en estudios cinéticos similares. Los parámetros cinéticos se determinaron a partir de los perfiles de conversión, obtenidos por análisis gravimétrico del polímero formado.

La polimerización de butadieno iniciado con n-butil-litio en ciclohexano, en el intervalo de 40 a 70 °C y utilizando relaciones iniciales monómero a iniciador ( $\frac{[M]_0}{[I]_0}$ ) mayores a 680, se puede modelar considerando solamente la etapa de propagación. La expresión para la rapidez de polimerización en términos de la conversión (X) fue:

$$\frac{dX}{dt} = 3.239 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{10823.91}{T}\right) [I]_0^{1/4} (1-X); \text{ en min}^{-1}$$

La polimerización de isopreno en ciclohexano utilizando n-butil-litio como iniciador, solo a temperaturas de reacción mayores a 60 °C y utilizando valores mayores a 300 para la relación  $\frac{[M]_0}{[I]_0}$ , se puede modelar considerando que la etapa de iniciación es muy rápida. La expresión para la rapidez de polimerización en términos de consumo de monómero (M) a 60 °C fue:

$$-\frac{d[M]}{dt} = 0.9692 [I]_0^{1/4} [M]; \text{ en mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo principal:**

Determinar experimentalmente el modelo cinético para la rapidez de polimerización de butadieno e isopreno en ciclohexano usando n-butilitio como iniciador en el intervalo de temperaturas de 40 a 70 °C y a relaciones iniciales monómero-iniciador ( $M_0/I_0$ ) correspondientes a masas moleculares mayores a 20 000 g/gmol.

### **Objetivos particulares:**

- Evaluar los parámetros cinéticos para la etapa de propagación de cada monómero en el intervalo de temperaturas y condiciones de reacción utilizadas en este estudio.
- Determinar los valores de la energía de activación y factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius para la constante de propagación de cada monómero.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 Generalidades

La palabra polímero se deriva del griego *poli* y *meros*, que significan mucho y partes respectivamente; el término se refiere a una molécula larga que se obtiene de la unión de unidades repetitivas constitucionales. Algunos prefieren usar el término macromolécula en lugar de polímero.

Aunque existen diversas formas de clasificar a los polímeros, la de mayor importancia para este trabajo es la propuesta por Flory, que distingue dos tipos de polímeros en base al tipo de mecanismo de polimerización: polímeros de adición y polímeros de condensación <sup>(1)</sup>. De ahí es que también se hable de polimerización de condensación o por etapas y de polimerización por adición o en cadena.

La polimerización por etapas es una reacción de condensación clásica, en que los reactivos utilizados son especies que poseen dos o más posiciones por molécula capaces de reaccionar; en este tipo de polimerizaciones el crecimiento de las cadenas poliméricas ocurre por la reacción de grupos funcionales del monómero <sup>(2)</sup>. Un ejemplo de este tipo de polimerización es la reacción de la 1,6 hexadiamina con el ácido adípico:



En la polimerización por adición, el crecimiento de la cadena polimérica ocurre por la inserción del monómero a la cadena, se pueden identificar los siguientes pasos cinéticos:

- 1) iniciación, producción de una especie monomérica activa (centro activo);
- 2) propagación, adición de monómero a la especie activa produciendo una cadena de mayor tamaño;





<p>El tipo de iniciador no tiene influencia en la rapidez de propagación, tampoco en la selectividad o la estereoquímica de las cadenas poliméricas; estas características son determinadas por la naturaleza del monómero y por las condiciones de reacción como es la temperatura, presión y en un menor grado por la naturaleza del disolvente<sup>(5)</sup></p>	<p>La naturaleza del iniciador, en la mayoría de los casos tiene una fuerte influencia en la constante de rapidez de propagación; el iniciador o alguno de sus fragmentos está asociado con los centros activos durante toda la etapa de propagación, de modo que las características de la propagación puede ser alterada sustancialmente al variar el tipo de iniciador utilizado.</p>
<p>Las puntas de los centros activos poseen características similares, es decir, son idénticas.</p>	<p>Las puntas de las cadenas poliméricas crecientes pueden asumir varias formas dependiendo de la magnitud de la separación de la carga eléctrica, así, se les puede encontrar formando enlaces parcialmente polarizados, como pares iónicos, iones solvatados o iones libres; estas especies se encuentran en equilibrio, donde cada especie contribuye en distinta proporción en la rapidez de propagación, de tal modo que la rapidez de propagación observada y el modo de polimerización depende de la fracción molar de las especies en la mezcla de reacción y esta se ve afectada por la temperatura y la naturaleza del disolvente.</p>
<p>El crecimiento de las cadenas poliméricas es detenido por la colisión de dos radicales que pueden sufrir una</p>	<p>En muchas de las polimerizaciones iónicas el crecimiento de las cadenas activas no se ve detenida por el encuentro mutuo de las</p>

reacción de combinación o desproporción; dichas reacciones son muy rápidas por lo que los radicales libres tienen un tiempo de vida muy corto.	cadenas crecientes, es decir, las cadenas poliméricas retienen la capacidad de agregar monómero y continuar creciendo hasta que se agote el monómero.
--	---

La polimerización iónica puede ser de dos tipos: catiónica o aniónica, dependiendo de la naturaleza de carga de la cadena creciente<sup>(4)</sup>. Este tipo clasificación considera que la polimerización de Ziegler-Natta puede considerarse como una polimerización aniónica.

## 1.2 Polimerización aniónica

Uno de los primeros descubrimientos que destacó la importancia de la polimerización aniónica fue la obtención del polisopreno con alto contenido de estructura 1,4 cis, semejante al hule natural. La polimerización aniónica es un tipo especial de polimerización de crecimiento en cadenas, de las llamadas "polimerizaciones vivientes". El termino "polimerización viviente" es usado para describir sistemas en los cuales queda un centro activo remanente después de que se ha completado la polimerización (se da por agotamiento del monómero), es decir, procede en ausencia de los pasos cinéticos de terminación y transferencia de cadena.

Las polimerizaciones vivientes proporcionan los métodos mas versátiles para la preparación de polímeros con estructura bien definida y bajo grado de heterogeneidad (es posible un excelente control sobre el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, microestructura, en general sobre la arquitectura de la macromolécula), en poca palabras permite sintetizar polímeros con las características y propiedades a la medida requeridos en aplicaciones particulares <sup>(5)</sup>.

La reacción, de manera general transcurre en dos etapas:

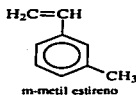


Donde I, M y  $P_i$  son el iniciador, el monómero y la cadena de polímero con  $i$  unidades monoméricas.

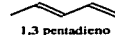
El mecanismo específico de reacción depende de las condiciones de reacción, como son: tipo de iniciador y monómero, disolvente y agentes modificadores acomplejantes (aminas, éteres y alcóхidos). A continuación se explica el efecto de cada uno en el mecanismo de reacción.

Para que un monómero sea susceptible de polimerizar aniónicamente debe ser capaz de reaccionar con el sitio activo derivado de él, esto implica que la nucleofilicidad del sitio activo sea comparable con la electroafinidad del monómero. Los monómeros que pueden ser polimerizados aniónicamente con las características de una polimerización viviente, abarcan <sup>(6)</sup>:

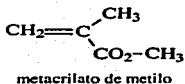
Monómeros  
estirénicos



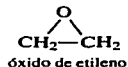
dienos



metacrilatos

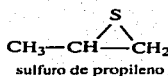
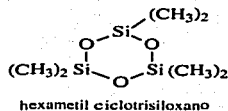


epóxidos

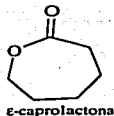


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

episulfuros

siloxanos  
cíclicos

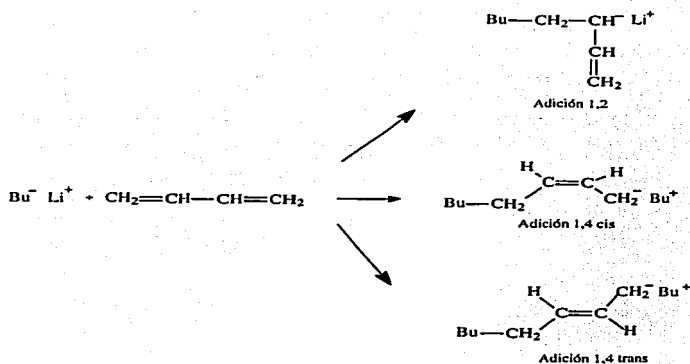
lactonas



La polimerizabilidad de los monómeros con dobles enlaces está determinada por la reactividad del doble enlace hacia los centros activos y por la ausencia de sitios reactivos hacia las especies carbaniónicas que promuevan la desactivación

La elección del iniciador dependerá del monómero que se pretende polimerizar, los monómeros menos reactivos requieren iniciadores muy reactivos, mientras que los monómeros más reactivos pueden polimerizar en presencia de bases débiles. Los iniciadores empleados en la polimerización aniónica son los metales alcalinos, alcalinotérreos y compuestos orgánicos de los mismos metales<sup>(9)</sup>; de entre estos, los compuestos orgánicos de litio son una clase importante debido a su estabilidad y solubilidad en disolventes hidrocarbonados, lo que permite que la reacción pueda efectuarse en fase homogénea. El mecanismo de iniciación con los compuestos organolitados consiste en una adición nucleofílica, ya sea por un anión o por una molécula cargada parcialmente negativa, sobre el doble enlace del monómero. En la Figura 1.1 se esquematiza la reacción de iniciación de butadieno con n-butil-litio.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



**Fig. 1.1** Reacciones de iniciación para el sistema n-butil-litio / butadieno.

Los compuestos organolitios presentan propiedades características de compuestos iónicos y covalentes, el grado de ionicidad de estos compuestos tendrá una fuerte influencia sobre su reactividad. Las características del medio de reacción tiene gran influencia sobre la estructura de los compuestos alquil-litio y su reactividad; variaciones en el poder solvatante y la naturaleza polar o apolar del disolvente ocasionan cambios radicales en la forma como se encuentran las moléculas del iniciador en el disolvente, alterando con ello su reactividad. Así, en hidrocarburos, los compuestos existen como agregados en equilibrio dinámico con su forma disgregada; mientras que en disolventes polares, es necesario considerar que también estarán presentes como pares iónicos, iones libres y solvatados.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

La formación de agregados moleculares de los compuestos organolitados en disolventes no-polares se debe a la parte de la molécula con carga parcialmente positiva (el litio) tiene más orbitales de baja energía que electrones, así, al asociarse las cadenas orgánicas entre sí, se deslocaliza la nube electrónica haciendo más estable al conjunto de moléculas. Por ejemplo, el *sec*-butil-litio se encuentra predominantemente asociado formando tetrameros, los átomos de litio se encuentran en los vértices de un tetraedro y los grupos alquilo colocados sobre la superficie del tetraedro:

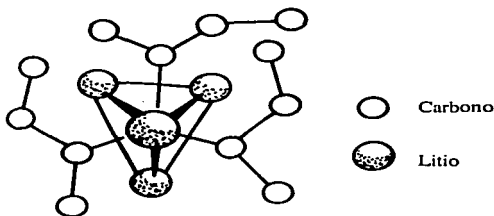


Fig. 1.2 Agregado en forma de tetramero para el *sec*-butil-litio.

Las aminas, los éteres y los alcóxidos son aditivos que se utilizan para modificar el comportamiento de los iniciadores organolitados, estos modificadores coordinan los átomos de litio al llenar sus orbitales vacíos promoviendo la competencia entre la reacción de agregación y la de complejación<sup>(7)</sup>. La incorporación de estos aditivos a la mezcla reaccionante promoverá un aumento en la rapidez de reacción de iniciación por interrupción de los fenómenos de agregación. En la Figura 1.3 se muestra el acomplejamiento efectuado por la TMEDA (N,N,N',N' tetrametililendiamina) a un compuesto alquil-lititado tetramérico.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

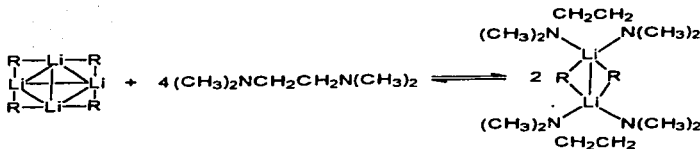


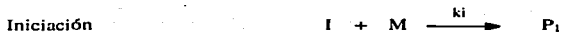
Fig. 1.3 Acomplejamiento de un compuesto alquil-litiado tetramérico con TMEDA.

Otro aspecto importante dentro de la polimerización aniónica de monómeros diénicos es la posibilidad para producir diferentes isómeros geométricos. Los factores que intervienen en la síntesis de polímeros estereoregulados son principalmente: la electronegatividad del catión y la naturaleza del disolvente. En la Figura 1.1 se ilustran los tipos de estructuras que se pueden obtener para el caso del butadieno. De manera general, para el caso del butadieno, se tiene que: 1) la adición 1,4 se ve favorecida con compuestos organolíticos y decrece con el uso de cationes más electropositivos y 2) la adición 1,2 se incrementa con disolventes polares o la adición de compuestos acomplejantes<sup>(8)</sup>.

### 1.3 Cinética de polimerización aniónica de dienos y estireno con iniciadores alquil-litio.

La polimerización de dienos y estirenos mediante el uso de iniciadores alquil-litio en ciclohexano, se efectúa básicamente en dos etapas: iniciación y propagación, sin reacciones de transferencia y terminación. El esquema de reacciones y las ecuaciones de rapidez generalmente aceptadas, suponiendo que la rapidez es independiente del grado de polimerización y sin hacer distinción entre moléculas asociadas y no asociadas, son:





$$-\frac{d[I]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_i [I]_t^{\alpha_i} [M]^{\beta_i}$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_i [I]_t^{\alpha_i} [M]^{\beta_i} + k_p [P]_t^{\alpha} [M]^{\beta}$$

donde,

I = iniciador

M = monómero

P = polímero

$k_i$  = constante aparente de rapidez de iniciación

$k_p$  = constante aparente de rapidez de propagación

$[I]_t$  = concentración total de iniciador (asociado mas disociado)

$[P]_t$  = concentración total de polímero

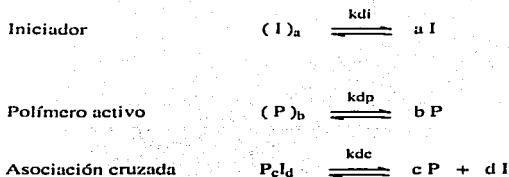
$\alpha_i$  = orden de reacción frente al iniciador en la etapa de iniciación

$\beta_i$  = orden de reacción frente al monómero en la etapa de iniciación

$\alpha$  = orden de reacción frente al iniciador en la etapa de propagación

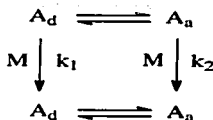
$\beta$  = orden de reacción frente al monómero en la etapa de propagación

Como ya se mencionó: en disolventes no polares los compuestos orgánicos de litio se encuentran formando agregados, por lo que deben considerarse los siguientes equilibrios de disociación de estos agregados:



Donde a, b, c y d son los grados de asociación en cada caso;  $k_{di}$ ,  $k_{dp}$  y  $k_{dc}$  son las constantes de disociación del iniciador, polímero y de los agregados cruzados entre iniciador-polímero respectivamente.

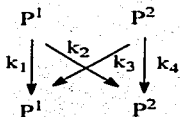
En el caso de que las especies asociadas y disociadas sean capaces de reaccionar; lo cual han propuesto algunos investigadores<sup>(3,9)</sup>, el esquema sería el siguiente:



Donde A es una macromolécula activa y el subíndice indica si se encuentra en estado asociado o disociado.

Fig. 1.4 Esquema de reacción con especies asociadas y disociadas

Como ya se mencionó (ver Figura 1.1), en la polimerización del butadieno cada adición puede efectuarse produciendo diferentes isómeros: 1,4 cis, 1,4 trans o 1,2. Generándose carbaniones primarios para la adición 1,4 y secundarios para la 1,2, cada uno con diferente reactividad:



Donde  $P^1$  y  $P^2$  son polidienilos de litio con diferente tipo de carbanión

Fig. 1.5 Esquema de reacción con diferente isómero terminal.

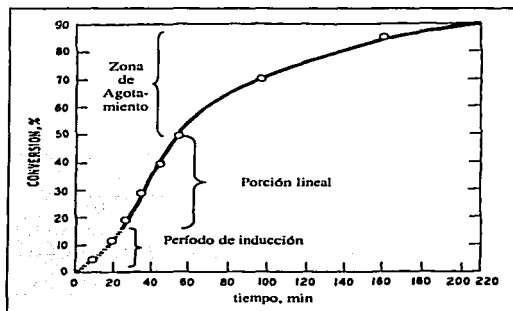
El incorporar los esquemas de reacción debidos al estado de asociación y las diferentes estructuras del grupo terminal conduce a observaciones de rapidez de polimerización que son funciones complejas de la contribución de cada una de estas reacciones, todas estas englobadas en las constantes aparentes de propagación ( $k_p$ ) e iniciación ( $k_i$ ).

Una característica reportada en los estudios de la polimerización aniónica utilizando iniciadores de baja reactividad (por ejemplo el n-butil-litio), es la forma sigmoideal (forma de "S") de las gráficas de conversión de monómero contra tiempo<sup>(10)</sup>, ocasionada por un período inicial de baja rapidez de reacción (conocido como período de inducción), seguido de un incremento paulatino hasta llegar a un máximo para disminuir conforme se agota el monómero.

En la Figura 1.6 se puede apreciar un ejemplo de este tipo de gráficas, donde se identifican tres regiones:

- i) **Período de inducción:** en el que la rapidez de polimerización es creciente y abarca la región de la curva con concavidad hacia abajo. Corresponde a la parte discontinua del esbozo de la curva de la Figura 1.6

- ii) **Región de agotamiento de monómero:** corresponde a la zona de la curva que presenta concavidad hacia arriba, la rapidez de polimerización es decreciente. La característica más notable de esta región es la forma asintótica que presenta en su parte final.
- iii) **Porción lineal o de máxima rapidez de polimerización:** es la región intermedia entre el período de inducción y la zona de agotamiento de monómero, en esta parte del esbozo de la curva se tiene la máxima rapidez de polimerización e incluye el punto de inflexión de la curva.



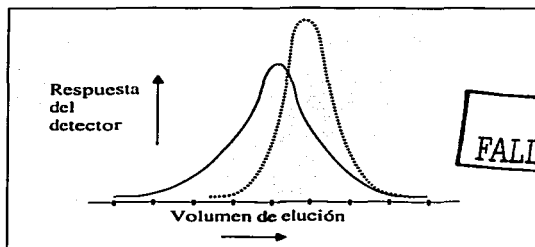
**Fig. 1.6** Datos reportados por Welch<sup>(8, 28)</sup> para la polimerización de butadieno (1.4 M) en ciclohexano a 50 °C con n-butil-litio.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La presencia del período de inducción, en un principio se atribuyó a fenómenos autocatalíticos, por lo que, los primeros investigadores reportaban una rapidez máxima de propagación calculada a partir de la porción lineal de las curvas de conversión de monómero contra tiempo de reacción. Worsfold y Bywater<sup>(11)</sup> (1960), mostraron las

primeras evidencias de que el número de centros activos incrementaban continuamente al mismo tiempo que decrecía la concentración de monómero; estudios posteriores de Morton<sup>(12)</sup>, Sinn<sup>(13)</sup> y Hsieh<sup>(14)</sup> entre otros, demostraron que la llamada rapidez máxima de propagación era en realidad una rapidez global, combinación de la rapidez de iniciación y propagación. Así la forma de las curvas de conversión de monómero contra tiempo de reacción pudieron ser explicadas por diferencias relativamente grandes entre la rapidez de iniciación y propagación.

Otra consecuencia adicional de una rapidez de iniciación lenta se presenta sobre el grado de polimerización y la distribución de masas moleculares (DPM), esencialmente con bajas relaciones de monómero a iniciador. Bajo estas condiciones la reacción de iniciación transcurre durante toda la polimerización y la curva de distribución de masas moleculares presenta un "coleo" hacia bajas masas moleculares<sup>(8)</sup>, ocasionado por moléculas que crecieron mas de lo esperado estequiométricamente a expensas de las que reaccionaron tardamente en la etapa de iniciación. En la Figura 1.7 se muestra como serían los elugramas de una polimerización bajo condiciones de reacción idénticas, excepto por el tipo de iniciador (con diferente reactividad).



**Fig. 1.7** Elugramas para la polimerización aniónica con dos iniciadores de diferente reactividad. ( - - - - ) iniciador muy reactivo, iniciación instantánea; ( — ) iniciador de baja reactividad, iniciación suave.

El efecto de una suave iniciación es más pronunciado con iniciadores de baja reactividad. El paso determinante en la etapa de iniciación está gobernado por el equilibrio de disgregación: si el grado de agregación disminuye, aumentará la rapidez de iniciación. El orden de reactividad para iniciadores organolitados en hidrocarburos para dienos es<sup>(3)</sup>:

sec-butil-litio > isopropil-litio > ter-butil-litio > isobutil-litio > n-butil-litio.

Una vez comprendida la presencia simultánea de las etapas de propagación e iniciación, se buscó la manera de poder estudiar independientemente ambas etapas.

Para el estudio de la rapidez de propagación, independiente de la etapa de iniciación, se ha empleado, algunas veces, el uso de la técnica de preiniciación<sup>(12, 14, 15, 16)</sup>. En esta técnica se adiciona el monómero a la mezcla de iniciador y disolvente en dos etapas. En la primera etapa solo se adiciona una pequeña cantidad y se deja reaccionar tiempo suficiente para que se agote el iniciador; en la segunda etapa se agrega la cantidad restante y la polimerización se realiza esencialmente en la etapa de propagación, sin embargo, después de que se ha consumido la primera parte del monómero puede quedar todavía iniciador, por lo que esta técnica no es válida para separar ambas etapas. Otros autores usan iniciadores muy reactivos<sup>(14, 16)</sup>, como el sec-butillitio, que permite una iniciación casi instantánea por lo que la reacción transcurre en la etapa de propagación.

El seguimiento de la reacción de propagación se ha realizado mediante las siguientes técnicas experimentales: 1) dilatometría<sup>(12, 16, 17, 18, 19)</sup>, basada en la contracción de volumen que presentan las disoluciones al aumentar el grado de conversión; 2) gravimétricas<sup>(14)</sup>, que consiste en obtener la masa de polímero formado a diferentes tiempos; 3) caída de presión<sup>(15)</sup> ocasionada por el consumo de monómero (en el caso de butadieno que presenta una elevada presión de vapor); 4) determinación de monómero residual por cromatografía de gases<sup>(18, 21)</sup>, y 5) por absorción ultravioleta de estireno, cuando se usa este monómero<sup>(13)</sup>.

Por otro lado, para las mediciones de rapidez de iniciación se ha empleado: 1) basándose en el color rojizo que exhiben las disoluciones de poliestiril-litio, se ha medido su rapidez de aparición por medios ópticos<sup>(17)</sup>, en el caso de la polimerización de estireno; 2) por absorción ultravioleta a longitudes de onda apropiadas de poliestiril-litio, poliisopropenil-litio y polibutadienil-litio durante el curso de la reacción<sup>(15, 22, 23)</sup>; 3) determinación por cromatografía de gases del butano formado a partir del butillitio remanente<sup>(14)</sup>.

El estudio de la rapidez de iniciación es complicado debido a las diversas asociaciones de los compuestos organolitados; así la rapidez medida resulta la combinación de varias reacciones de disociación, por otro lado siempre está presente la reacción de propagación, que es mucho más rápida. Algunos investigadores hacen las mediciones de la rapidez de iniciación durante el período de inducción, reportando una rapidez inicial; mientras que otros prefieren hacerlo en el período de máxima rapidez<sup>(3)</sup>.

Los resultados de los estudios cinéticos de la etapa de propagación para butadieno e isopreno son mostrados en la Tabla 1.2, se puede concluir de manera general lo siguiente:

- 1) El orden de reacción de la etapa de propagación con respecto al monómero es 1.
- 2) El orden de reacción con respecto a la concentración de sitios activos varía entre los diferentes trabajos, aún para una misma combinación de iniciador-disolvente. Estas discrepancias pueden atribuirse a una contribución significativa de otras reacciones como la de las especies asociadas y las debidas a la presencia de diferentes tipos de carbaniones; por otro lado se han encontrado cambios en el grado de asociación al variar la concentración de los centros activos, y una dependencia del grado de asociación con la masa molecular.
- 3) Los valores reportados para la energía de activación ( $E_a$ ) varían entre  $5.86 \times 10^4$  a  $9.4 \times 10^4$  J/mol para el butadieno y de  $5.99 \times 10^4$  a  $9.46 \times 10^4$  para el isopreno. Por otro lado solo Rivero<sup>(8)</sup> y Chang<sup>(21, 24)</sup> reportan el valor del factor preexponencial (A).

Tabla 1.2 Estudios cinéticos de propagación para butadieno e isopreno.

Ref.	Monómero	Disolvente	Inic.	$[I]_0$ (mM)	$[M]_0$ (M)	T (°C)	Tec.	$\alpha$	$\beta$	A (mol.L.s)	$E_a \times 10^{-3}$ (J/mol)
13	Butadieno	Hexano	nBuLi	0.9 a 12	3.3 a 6.5	30 a 50	DT	1/2	1		90
15	Butadieno	Ciclohexano	nBuLi	0.2 a 10		30	CP	1/6	1		
14	Butadieno	Ciclohexano	sBuLi	0.1 a 10	1.7	30	GR	1/3	1		
14	Butadieno	Ciclohexano	sBuLi	10 a 60	1.3	30	GR	1/2	1		
16	Butadieno	Ciclohexano	sBuLi	< 10		20 a 60	DT	0.3 a 0.4	1		65.3 a 82.9
16	Butadieno	Heptano	sBuLi	< 10		20 a 60	DT	0.4 a 0.8	1		75.4 a 89.6
16	Butadieno	Tolueno	sBuLi	< 10		20 a 60	DT	0.2 a 0.3	1		59.9 a 94.2
21	Butadieno	Hexano	nBuLi	0.2 a 0.9	1.1 a 2.2	50 a 70	CG	1/3	1	$3.3 \times 10^{10}$	80.8
8	Butadieno	Ciclohexano	nBuLi	0.5 a 1	0.7 a 1.7	50 a 68	GPC	0.33	1	$1.3 \times 10^{10}$	44.1
18	Isopreno	Tolueno	EtilLi	6 a 30	1	27	DT	0	1		59.9 a 80.4
18	Isopreno	Tolueno	EtilLi	> 30	1	27	DT	< 0	1		59.9 a 80.4
12	Isopreno	Hexano	nBuLi	0.2 a 6	1.6 a 2.5	29 a 50	DT	1/2	1		94.6
24	Isopreno	Hexano	nBuLi	0.4 a 1.2	1.6 a 1.8	40 a 60	GPC	1/4	1	$3.75 \times 10^{11}$	70.7
14	Isopreno	Ciclohexano	sBuLi	0.1 a 10	1.7	30	GR	1/2	1		

Donde:  $\alpha$  es el orden de reacción con respecto al iniciador;  $\beta$  el orden de reacción frente al monómero; A el factor preexponencial;  $E_a$  es la energía de activación.

Las técnicas experimentales (Tec) indicadas con abreviatura son: dilatometría (DT), caída de presión (CP), gravimetría (GR), cromatografía de permeación en gel (GPC), cromatografía de gases (CG). Las condiciones de concentración de iniciador y monómero son aproximadas.



#### 1.4 Cromatografía de permeación en gel.

La diferencia más significativa entre las moléculas pequeñas y los polímeros es la masa molecular<sup>(25)</sup>. Las moléculas pequeñas presentan una masa molecular única y característica derivada de su conformación química, por lo que siempre presentan la misma masa molecular. Los polímeros o macromoléculas, en cambio, no tienen masa molecular única debido a que en realidad son una mezcla de moléculas con diferentes longitudes de cadena lo que provoca que su masa molecular sea un promedio y no un valor absoluto. Por esta razón, los polímeros presentan una distribución de masas moleculares y la forma de esta distribución dependerá del tipo de proceso<sup>(26)</sup> y del tipo de polimerización a través del cual se sintetizó.

Una forma práctica de describir la distribución de masas moleculares es mediante sus momentos de distribución; así, surgen distintos tipos de masas moleculares promedio definidas a partir de las relaciones que guardan los momentos de la distribución. Entre las más importantes se encuentran:

- a) Masa molecular numeral promedio ( $M_n$ ), la cual determina una masa molecular al promediar el número de moléculas de cada masa molecular presentes en la muestra; y
- b) Masa molecular ponderal promedio ( $M_w$ ), el cual considera el efecto de la masa de las cadenas en la medición.

El  $M_n$  y el  $M_w$  se calculan con las siguientes fórmulas:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad 1.1$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} \quad 1.2$$

Donde:

$N_i$  = número de moléculas de tamaño  $i$ .

$M_i$  = masa molecular de las moléculas de tamaño  $i$ .

La relación entre  $M_w$  y  $M_n$  se conoce como la polidispersidad, la cual da una representación del ancho de la curva de distribución de masas moleculares. Existen diversos métodos para obtener experimentalmente las masas moleculares promedio: los basados en propiedades coligativas (osmometría de membrana y de presión de vapor, crioscopia y ebulloscopia), dispersión luminosa, viscosimetría de soluciones diluidas, ultracentrifugación y cromatografía de permeación en gel (GPC) entre otros.

La cromatografía de permeación en gel es un método que permite valorar la distribución de masas moleculares de forma rápida, por lo que fue la técnica que se utilizó y por eso se describe en detalle. Esta técnica también es conocida como cromatografía de exclusión de tamaños debido a que su principio es el de separar a las moléculas de acuerdo a su tamaño molecular en disolución. Las muestras disueltas se inyectan en una columna empacada con un material poroso y fluyen a través de ella por efecto de una fase móvil (disolvente). El principio de la separación se basa en la diferencia de tamaño de las cadenas, pues las cadenas más pequeñas se alojarán en los poros del material de empaque y tardarán más tiempo en salir de la columna que las moléculas con cadenas más grandes, por lo que se puede decir que las columnas son selectivas con relación al tamaño y por consecuencia a la masa molecular. La mayoría de las columnas utilizan como empaque partículas de gel de poliestireno – divinilbenceno entrecruzado las cuales funcionan para separar polímeros con masas moleculares entre  $10^3$  y  $10^7$ . Al final del conjunto de columnas, la disolución fluye a través de un detector, el cual monitorea la concentración de polímero en el efluente; el detector se basa, por lo general, en la medición de: índice de refracción, absorción ultravioleta-visible, de fluorescencia o infrarrojo. Seguido del detector se encuentra un sistema de manejo de datos para calcular la curva de distribución de masas moleculares<sup>(26, 27, 28)</sup>. En la Figura 1.8 se muestra un esquema típico del sistema de cromatografía de permeación en gel.

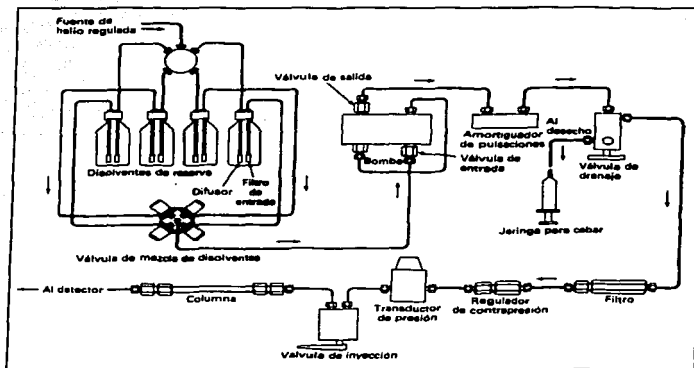


Fig. 1.8 Esquema de un equipo de Cromatografía de permeación en gel (GPC).

La distribución de masas moleculares se presenta como una gráfica de la fracción mol, o del porcentaje (número) de moles de una masa molecular dada  $N(M)$  contra la masa molecular  $M$ , o como la masa de moléculas de una masa molecular dada,  $w(M)$  contra  $M$ . La respuesta del detector, esto es, el registro de la concentración del soluto a un tiempo de elución dado se le conoce como cromatograma, aunque también se le suele llamar clugrama. En la Figura 1.9 se muestra un ejemplo de un cromatograma y su correspondiente curva de distribución de masas moleculares (DPM).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

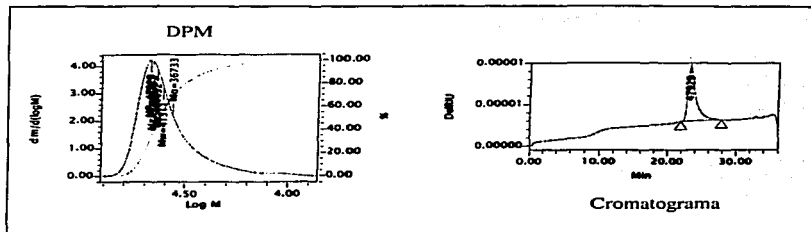


Fig. 1.9 Ejemplo de un Cromatograma y la curva de distribución de masas moleculares (DPM).

Para construir la curva diferencial normalizada de distribución de masas moleculares (DPM) en peso, es decir, una curva  $w(M)$  contra  $M$ ; se necesita además del cromatograma, conocer la relación entre la masa molar y volumen eluido, conocido como curva de calibración:

$$w(M) = \frac{dW_v}{dV} \frac{dV}{d(\text{Log } M)} \frac{1}{M} \quad 1.3$$

Donde:

$W_v$  = fracción masa eluida hasta un volumen  $V$  (con una masa molecular menor a  $M$ ).

$\frac{dW_v}{dV}$  = altura del cromatograma.

$\frac{dV}{d(\text{Log } M)}$  = gradiente de la curva de calibración en el volumen  $V$ .

$M$  = masa molecular.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Para la determinación de la curva de calibración generalmente se utilizan polímeros de masa molecular entre  $500$  a  $15 \times 10^6$  con una distribución de masa molecular estrecha. Comúnmente se usan estándares de poliestireno, poli(metacrilato de metilo) y cis-isopreno. Sin embargo no siempre es posible conseguir estándares del polímero a analizar y se emplea el método de calibración universal; este método de calibración se basa en la dependencia del tamaño molecular efectivo o volumen hidrodinámico sobre el producto de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  y el volumen molar del soluto  $M$ , el cual es proporcional a la masa molecular. La curva de calibración universal de  $\text{Log}([\eta] M)$  contra volumen de elución  $V_e$ , se construye a partir de datos de viscosidad de la disolución y mediciones de GPC para muestras de poliestireno monodispersas<sup>(27)</sup>. El cálculo de la curva de calibración para cualquier otro polímero a partir de la curva de calibración del poliestireno se hace usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Log} \left( \frac{M_{PS}}{M_U} \right) = \text{Log} \left( \frac{[\eta]_{PS}}{[\eta]_U} \right) \quad 1.4$$

Donde:

$M_{PS}$  = masa molecular del estándar de poliestireno.

$M_U$  = masa molecular del polímero a probar.

$[\eta]_{PS}$  = viscosidad intrínseca del poliestireno.

$[\eta]_U$  = viscosidad intrínseca del polímero a probar.

La viscosidad intrínseca se puede calcular utilizando la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M^a \quad 1.5$$

Donde  $K$  y  $a$  son constantes que dependen del tipo de polímero, disolvente y temperatura.

Sustituyendo 1.5 en 1.4 y reorganizando, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\text{Log } M_U - \frac{1+a_{PS}}{1+a_U} \text{Log } M_{PS} = \frac{1}{1+a_U} \text{Log } \frac{K_{PS}}{K_U} \quad 1.6$$

## 2. Desarrollo Experimental

### 2.1 Sustancias y reactivos

Las características principales de los materiales utilizados en este estudio se encuentran resumidas en la siguiente Tabla.

**Tabla 2.1** Sustancias y reactivos utilizados en la experimentación.

Sustancia o reactivo	Fórmula molecular	Masa molecular (g/gmol)	Grado o concentración	Función	Proveedor
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	84.16	Polimerización	Disolvente	INSA
1,3 butadieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54.09	Polimerización	Monómero	INSA
Isopreno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68.12	Reactivo	Monómero	Aldrich
n-butil-litio	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	64.06	1.9 M <sup>a</sup>	Iniciador	Lithium Co.
Indicador	ND	ND	ND	ND	INSA
BHT (bis-terbutil hidroxí-tolueno)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220.38	0.3 g/mL <sup>a</sup>	Agente terminación / antioxidante	Bayser
Alúmina activada	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.93	Técnico	Purificación de reactivos	Alcoa
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	28.02	UAP (5.0) / 4.8	Acarreador	Praxair
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.09	17% <sup>a</sup> (v/v) <sup>b</sup>	Agente de terminación	JT Baker
THF (tetrahidrofurano)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11	HPLC	Eluyente HPLC	JT Baker

<sup>a</sup> disueltos en ciclohexano; <sup>b</sup> porcentaje volumen-volumen; ND información no disponible.

Las reacciones de polimerización aniónica requieren reactivos de elevada pureza para evitar posibles reacciones de terminación, por ello es necesario eliminar todas las sustancias capaces de desactivar los centros activos (carbaniones), como son: agua, alcoholes, mercaptanos, ácidos, etc. Con el fin de reducir el contenido de impurezas en los monómeros como en el disolvente fueron tratados con alúmina activada, la cual básicamente elimina la humedad. El ciclohexano y butadieno se hicieron pasar por columnas empacadas con alúmina activada antes de vaciarse en el reactor, mientras el

isopreno fue transvasado a un frasco de vidrio con alúmina activada y almacenado bajo refrigeración.

El iniciador empleado fue el n-butil-litio y se usó tal y como se recibió: 1.9 M en ciclohexano, se mantuvo bajo refrigeración hasta momentos antes de ser utilizado.

Con el fin de conocer y mantener constante la concentración de sitios activos durante el curso de la polimerización, se redujo al nivel mas bajo posible la concentración de impurezas utilizando la técnica de titulación de impurezas desarrollada en los laboratorios de industrias negromex (INSA)<sup>(29)</sup>; que básicamente consiste en hacer reaccionar estas impurezas con el iniciador hasta una coloración característica (como el virre en una titulación ácido-base), como resultado de la acción del iniciador sobre el indicador utilizado.

El nitrógeno fue utilizado como atmósfera inerte y para presurizar el tanque de almacenamiento del ciclohexano y la bala de almacenamiento del butadieno.

Se prepararon disoluciones de BHT e isopropanol a concentraciones de 0.3 g/mL y 17% (v/v) ambas en ciclohexano. Debido a la alta volatilidad del ciclohexano fue necesaria la determinación de la concentración de la disolución de BHT cada vez que se utilizó, la determinación se hizo por gravimetría. El BHT fue utilizado para proteger al polímero de posibles reacciones de entrecruzamiento además como agente de terminación. La disolución de isopropanol se utilizó para desactivar el sobrante de polímero después de tomadas las muestras.

## 2.1.1 Preparación

### 2.1.1.1 Disolución de isopropanol.

Se preparó la disolución utilizando una parte de alcohol (en volumen) por cada 5 de ciclohexano, dando una concentración aproximada de 17% (v/v); con una probeta de vidrio de 250 mL se midieron 100 mL de isopropanol grado reactivo, 500 mL de ciclohexano que

previamente se hizo pasar por columnas empacadas con alúmina activada; se vertieron en un recipiente de plástico provisto de una tapa roscada. La disolución se almacenó a temperatura ambiente.

#### **2.1.1.2 Disolución de BHT.**

Se pesaron 30 gramos de BHT grado técnico y se disolvieron en 100 mL de ciclohexano que se hizo pasar por alúmina activada, obteniendo una concentración aproximada de 0.3 g/mL. La disolución se guardó en un frasco de plástico con tapa roscada, se almacenó a temperatura ambiente.

### **2.2 Dispositivo Experimental**

El sistema de reacción utilizado en este estudio consta de dos partes principales: i) suministro y purificación de reactivos, ii) reactor de polimerización. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama del sistema de reacción.

#### **i) Suministro y purificación de reactivos.**

Las operaciones de carga de ciclohexano y butadieno al reactor se hicieron utilizando nitrógeno como fuerza impulsora. El ciclohexano se encuentra almacenado en un tanque para gas LP de 20 kg (TC), mientras el butadieno en una "bala" de acero inoxidable con un volumen de 1 galón (BB); ambos contenedores tienen una línea de entrada de nitrógeno y una de salida de reactivo. Las líneas de salida se encuentran conectadas a columnas empacadas con alúmina activada (CC y CB).

La cuantificación del butadieno se llevó a cabo en un medidor de vidrio (MB) con capacidad de 120 mL y con graduaciones cada 10 mL, ahí fue presurizado con nitrógeno y enviado al reactor. El disolvente después de pasar por el tren de columnas de purificación es llevado directamente al reactor hasta una marca con el fin de determinar posteriormente



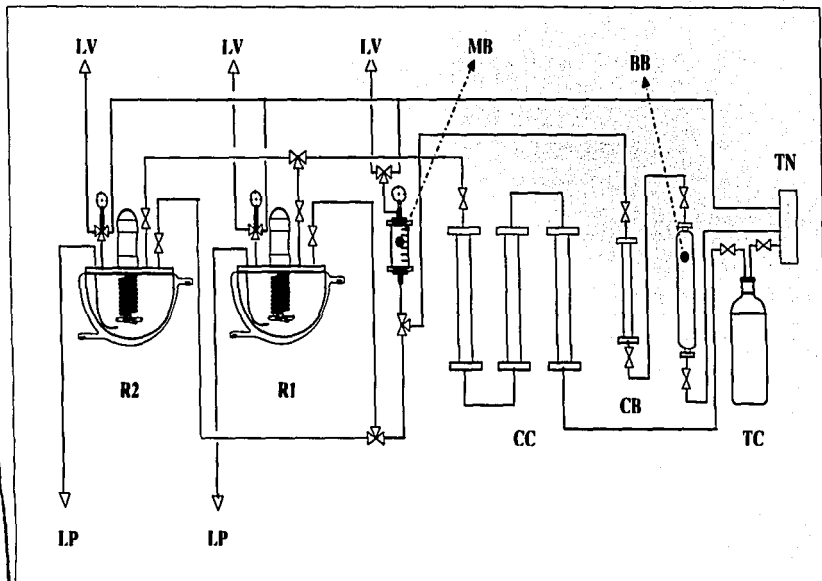


Fig. 2.1 Esquema del sistema de polimerización utilizado.

**R1 y R2.** Reactores de Polimerización; **MB.** Medidor de butadieno; **BB.** Bala de almacenamiento de butadieno; **TC.** Tanque de almacenamiento de ciclohexano; **TN.** Tanque de almacenamiento de nitrógeno; **CB.** Columna de purificación de butadieno; **CC.** Columnas de purificación de ciclohexano; **LP.** Líneas de descarga de producto; **LV.** Líneas de venteo

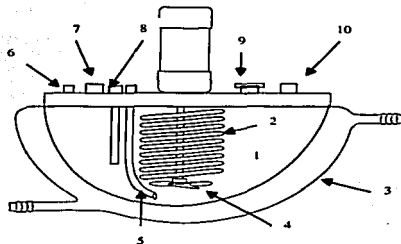
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

el volumen vertido. El Isopreno, iniciador e indicador se introducen al reactor vfa el "septum" por medio de jeringas graduadas.

Las interconexiones para el manejo de reactivos (disolvente y butadieno) son tubos flexibles de acero inoxidable libres de grasas y óxidos de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de diámetro nominal. Las conexiones que transportan nitrógeno son de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de diámetro nominal también de acero inoxidable, las líneas de venteo son del mismo calibre pero están hechas de cobre.

## ii) Reactor de polimerización.

El sistema cuenta con dos reactores de vidrio marca Koppglass de borosilicato endurecido con capacidades máxima de  $\frac{1}{2}$  galón (1.9 L) y  $\frac{1}{4}$  de galón (0.9 L), provistos con una tapa de acero inoxidable; cada reactor cuenta con un sistema de agitación y calentamiento /enfriamiento propios. Las partes básicas del reactor se muestran en la Figura 2.2.



**Fig. 2.2** Esquema del reactor. 1. Tazón de vidrio; 2.Serpentín; 3.Chaqueta de calentamiento; 4.Agitador mecánico; 5.Tubo buzo; 6.Conexión a manómetro, válvula de seguridad y línea de venteo; 7.Entrada de disolvente; 8.Termopozo; 9.Septum; 10. Entrada de monómero

Para el control de la temperatura cada reactor cuenta con un serpentín interior y una chaqueta de vidrio que son alimentados por un baño de temperatura constante, marcas Haake F6-B5 y Polystat Cole-Parmer ambos de 1000 W. El seguimiento de la temperatura se hizo con termopares tipo "J" y "K" que enviaban las señales a los indicadores digitales de temperatura marca Cole-Parmer y West 8010 respectivamente.

El reactor R2 cuenta con un manómetro de carátula que permite hacer mediciones de 0-100 psig, en el reactor R1 las lecturas se hacen con un transductor de presión marca Cole-Parmer de 0-300 psig conectado a indicador universal marca West 8010.

El sistema de agitación para el reactor R1 consta de una propela tipo turbina impulsada por un motor eléctrico marca Leeson de corriente continua que proporciona una potencia de  $\frac{3}{4}$  de HP y un máximo de 1750 RPM con un regulador de velocidad integrado. La propela del reactor R2 tiene aspas rectangulares unidas perpendicularmente; es impulsado por un motor que opera con aire comprimido marca Gast que da una potencia de 0.93 HP y hasta 3000 RPM, la regulación del nivel de agitación se logra con la válvula de alimentación de aire.

Cada reactor cuenta con líneas de alimentación de ciclohexano, butadieno y nitrógeno; los demás reactivos se introducen a los reactores con jeringas graduadas vía el septum. Además cuentan con líneas de descarga de producto (mediante el tubo buzo), de venteo y válvulas de seguridad con descarga de gases a la atmósfera.

### 2.3 Procedimiento Experimental

Para la obtención de los datos experimentales se operó el reactor en forma intermitente y lo más cercano posible a condiciones isotérmicas.

Las cantidades a utilizar de disolvente, monómero e iniciador fueron determinadas principalmente para:

- Obtener relaciones iniciales de concentración monómero-iniciador ( $\frac{\text{mL}}{\text{mL}}$ ) mayores a 300.
- Controlar la rapidez de generación de calor debido a la reacción. Se utilizaron relaciones disolvente-monómero (volumen disolvente / volumen de monómero) mayores a 9.
- Tener un volumen de reacción suficiente para realizar de 8 a 10 muestras durante el curso de la reacción, permitir un mezclado uniforme y obtener lecturas de la temperatura de reacción (el termopozo del reactor debe estar en contacto con la disolución).

Las cantidades de reactivos utilizados para las reacciones de polimerización de butadieno e isopreno se encuentran resumidas en la Tablas 2.2 y 2.3 respectivamente.

**Tabla 2.2** Cantidades de los reactivos utilizados en las reacciones de butadieno.

Clave	Temperatura inicial de Reacción (°C)	Volumen de Ciclohexano (mL)	Volumen de Butadieno (mL)	Volumen de n-Butil-litio (mL)
Adb401	40	1340	90	0.6
Adb501	50	840	90	0.8
Adb602	60	840	90	0.6
Adb701	70	1040	90	0.6

**Tabla 2.3** Cantidades de los reactivos utilizados en las reacciones de isopreno.

Clave	Temperatura inicial de Reacción (°C)	Volumen de Ciclohexano (mL)	Volumen de Isopreno (mL)	Volumen de n-Butil-litio (mL)
Adi40	40	610	30	0.5
Adi50	50	610	30	0.5
Adi60	60	610	30	0.5
Adi70	70	610	30	0.5

A continuación se presenta el procedimiento general seguido en la síntesis de los polímeros:

- i) Se vertió en el reactor el volumen deseado de ciclohexano y posteriormente se llevó el reactor a la temperatura de reacción fijada.
- ii) Se procedió a la neutralización de las impurezas hasta que el vire del indicador duró aproximadamente 10 minutos. Cuando el nivel de impurezas era elevado se agregó un exceso de n-butil-litio, se aumentó la agitación y se vació el contenido con el fin de lavar el reactor; cuando esto ocurrió se repitió el paso anterior hasta que el nivel de impurezas fuera aceptable. Se consideró como aceptable el nivel de impurezas cuando el volumen de iniciador utilizado en la titulación no fue mayor al 50% de la cantidad a utilizar para iniciar la reacción.
- iii) Una vez neutralizadas las impurezas se agregó la cantidad de monómero deseado. Se cercioró que al agregar el monómero se mantuviera el vire de titulación (esta coloración debe mantenerse durante el transcurso de toda la reacción).
- iv) Después se agregó la cantidad de n-butil-litio predeterminada, en ese momento se dio por comenzada la reacción de polimerización.

- v) Durante el curso de la polimerización se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo, además se fue monitoreando la temperatura y presión del sistema. El muestreo se realizó mediante el tubo "buzo" del reactor. 40 segundos antes del tiempo en que se debía tomar la muestra se purgó una cantidad entre 20 a 25 mL, el volumen aproximado de cada muestra fue de 20 mL. Las muestras se recibieron en viales de 30 mL de capacidad; se les agregó la cantidad calculada de BHT (en una relación molar 10:1 con respecto a las moles iniciales de n-butil-litio), y por último se procedió a agitar vigorosamente la disolución.
- vi) Cuando se tomó la última muestra se procedió a descargar la mezcla de reacción en un recipiente de plástico al que previamente se le agregó la cantidad necesaria de isopropanol (en una relación molar 2:1 con respecto a las moles de n-butil-litio iniciales), para desactivar el polímero. Después de agitar vigorosamente la disolución polimérica se procedió a agregar el antioxidante (1 g de BHT por cada 100 g de polímero).
- vii) Por último se procede a enjuagar el reactor con ciclohexano para eliminar los posibles residuos de polímero, después se llenó el reactor con disolvente para proteger el reactor de posible contaminación.

## 2.4 Caracterización

Las muestras tomadas a diferentes intervalos de tiempo fueron caracterizadas mediante gravimetría para determinar la conversión de monómero a polímero. Adicionalmente se procuró analizar las muestras por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) para:

- i) Contar con un método adicional para obtener los parámetros cinéticos de la reacción.

- ii) Obtener datos experimentales (como Mn, Mw y Polidispersidad) para ser utilizados en un proyecto sobre modelamiento de polimerización aniónica que se desarrolla en el mismo sitio donde se realizó esta tesis.

Sin embargo solo se tuvo la posibilidad de realizar los análisis de las muestras correspondientes a las reacciones de polimerización de butadieno.

### 2.4.1 Gravimetría

Se determinó el volumen correspondiente de muestra contenido en cada vial colocando un vial limpio y seco al mismo nivel del vial que contenía la muestra, llenándolo de agua con una pipeta graduada de 10 mL hasta que los dos meniscos coincidieron.

Se tomaron alícuotas de 10 mL, antes de tomar cada alícuota se agitó vigorosamente el vial con el fin de homogeneizar la disolución. Para tomar las alícuotas se utilizó una jeringa de 20 mL graduada cada 1 mL.

Las alícuotas se recibieron en charolas de aluminio previamente pesadas, estas se secaron en la campana de extracción hasta observar una película delgada, continuando el proceso de secado en un desecador a vacío por aproximadamente 48 horas. Por diferencia de pesadas se obtuvo la masa de sólidos y al restarle la cantidad correspondiente de BHT agregado se calculó la masa de polímero contenida en la alícuota.

A continuación se presenta un ejemplo para el cálculo de conversión, donde se explican las consideraciones tomadas en cuenta.

Cálculo de conversión para la muestra III (a 7 minutos de reacción), de la reacción Adb70:

Datos:

Volumen de Ciclohexano en el reactor	1040 mL
Volumen de butadieno en la mezcla inicial de reacción	90 mL
Densidad del butadieno	0.62 g/mL
Masa de polímero en la alícuota (10 mL)	0.343 g

El 100% de conversión se logra cuando todo el monómero se ha convertido en polímero,

$$90 \text{ mL Butadieno} \times (0.62 \text{ g Butadieno/mL Butadieno}) = 55.8 \text{ g butadieno}$$

Entonces al agotarse el monómero debe haber 55.8 g de polímero en todo el reactor.

Al considerar que el volumen de reacción es constante durante la polimerización e igual al volumen de ciclohexano cargado al reactor, además que todo el monómero se disuelve en el ciclohexano. El volumen de butadieno agregado no se considera en el cálculo del volumen de reacción, ya que a la temperatura y presión del reactor el butadieno se encuentra en fase gaseosa.

$$V_{\text{total}} = V_{\text{ciclohexano}}$$

Para el caso de las reacciones en que se utilizó isopreno como monómero, el volumen de reacción es igual al volumen de ciclohexano cargado al reactor más el volumen de isopreno. Para estos casos, se tiene:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{ciclohexano}} + V_{\text{isopreno}}$$



Continuando con el ejemplo:

Al 100 % de conversión cada alícuota de 10 mL debe contener:

$$10 \text{ mL} \times (55.8 \text{ g polímero}/1040 \text{ mL}) = 0.537 \text{ g de polímero.}$$

O sea la conversión para la reacción a 70 °C,

$$X_{70^\circ\text{C}} = \frac{\text{masa de polímero en la alícuota}}{0.537 \text{ g}}$$

para nuestro ejemplo:

$$X = \frac{0.343 \text{ g}}{0.537 \text{ g}} = 0.639 \text{ ó } 63.9 \%$$

#### 2.4.2 Cromatografía de permeación en gel.

Un inconveniente en la realización de los análisis de cromatografía de permeación en gel fue el tener que llevar a cabo las determinaciones en dos equipos. A continuación se describen las generalidades de los equipos, así, como las condiciones de operación utilizadas en las determinaciones.

Las muestras para las reacciones de polimerización de butadieno con temperaturas de reacción de 50 y 60 °C se prepararon disolviendo 0.022 g de polímero en 5 mL de tetrahidrofurano (THF), posteriormente se filtró la disolución y se inyectó 4  $\mu\text{L}$  en un cromatógrafo Waters Millenium 1050 equipado con un detector de índice de refracción.

Para el proceso de filtración se utilizaron filtros milipore Millex-HN de nylon 0.45  $\mu\text{m}$  y 25 mm de diámetro. La temperatura de las columnas fue de 40 °C, teniendo THF como eluyente, con un flujo de 0.5 mL/min; el cálculo de las masas moleculares se realizó tomando estándares de poliestireno.

En las muestras para las reacciones con temperaturas de 40 y 70 °C se utilizó un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 1090 equipado con un detector de índice de refracción Agilent 1100 y dos columnas marca PLgel con partículas de 10  $\mu\text{m}$  y tamaños de poro de  $10^5$  y  $10^4$  Å. Para estas muestras se disolvió 1.12 mg de polímero en 5 mL de THF, y se inyectó 25  $\mu\text{L}$  de esta disolución previamente filtrada (filtros milipore Millex-HN, con características ya mencionadas en el párrafo anterior); La temperatura de las columnas también fue de 40 °C, utilizando THF como eluyente a razón de 1 mL/min. De manera análoga las masas moleculares calculadas están referidas a estándares de poliestireno.

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En la sección 3.1 se analizan y discuten los resultados derivados de los perfiles de conversión y masa molecular en función del tiempo de reacción. La sección 3.2 explica el esquema de reacciones y consideraciones que se utilizaron para modelar; la deducción de las ecuaciones del modelo y el tratamiento que se le dieron a los datos experimentales para calcular los parámetros cinéticos. Por último en las secciones 3.3 y 3.4 se analizan y discuten los resultados del modelamiento cinético para el butadieno e isopreno.

#### 3.1 Datos experimentales.

##### 3.1.1 Polimerización de butadieno.

###### 3.1.1.1 Perfiles de conversión.

En las Figuras 3.1 a 3.4 se muestran los resultados de conversión de butadieno contra tiempo a cada una de las temperaturas experimentales. Las gráficas para las reacciones efectuadas a 40, 50 y 60 °C (Fig. 3.1, 3.2 y 3.3 respectivamente), exhibieron una forma sigmoideal característica de este sistema que ha sido reportada por varios autores<sup>(3, 10)</sup> (Fig. 1.6 y 3.5). En contraste, la reacción efectuada a 70 °C no presenta esta forma característica (Fig. 3.4), sin embargo estos resultados coinciden con los obtenidos por Rivero<sup>(8)</sup>, como la que muestra la Figura 3.6.

El período de inducción para las reacciones efectuadas a 40, 50 y 60 °C abarcó los primeros 15, 5 y 2 minutos de reacción respectivamente (ver Fig. 3.1, 3.2 y 3.3). Se observa una disminución en el tiempo de inducción al aumentar la temperatura de reacción, incluso llega a ser imperceptible, como fue el caso para la reacción a 70 °C.

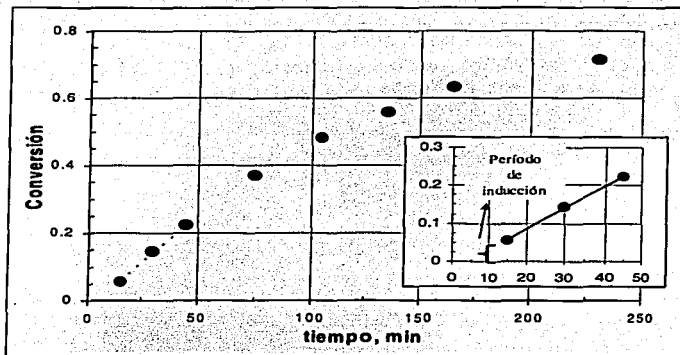


Fig. 3.1 Polimerización de butadieno (0.77 M) en ciclohexano con n-butil-litio (0.85 mM) a 40 °C.

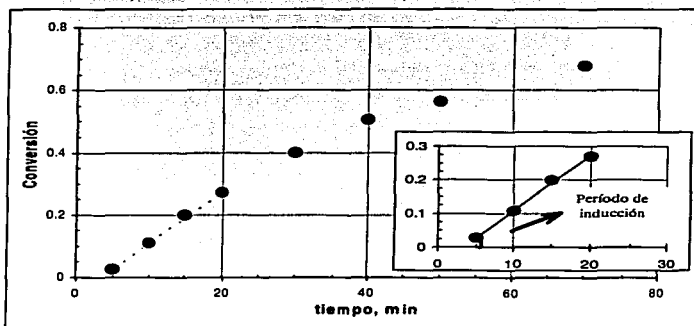


Fig. 3.2 Polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.81 mM) a 50 °C.

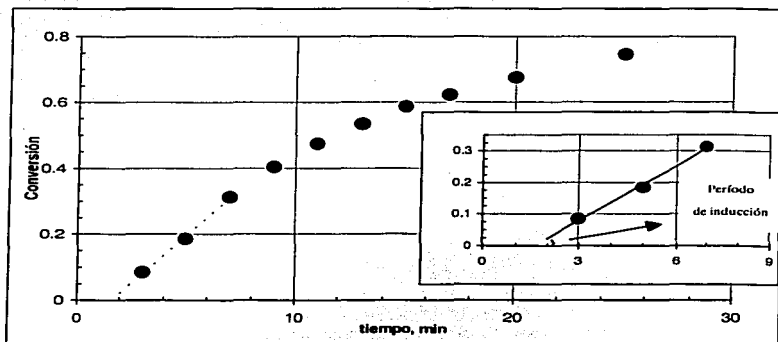


Fig. 3.3 Polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.36 mM) a 60 °C.

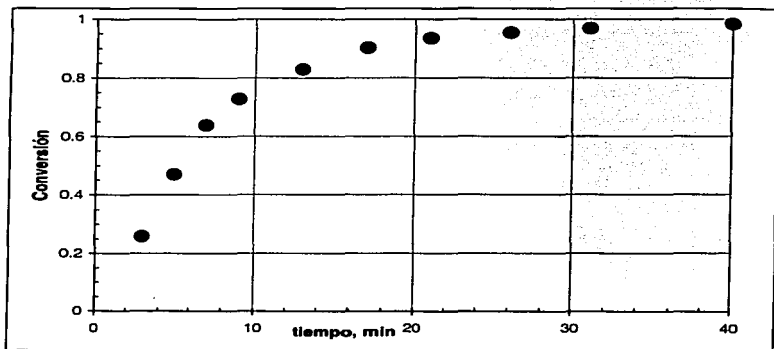


Fig. 3.4 Polimerización de butadieno (0.99 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.09 mM) a 70 °C.

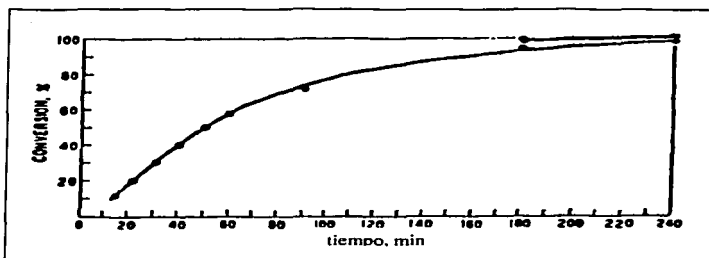


Fig. 3.5 Datos reportados por Hsieh<sup>(14)</sup> para la polimerización de butadieno (1.4 M) en ciclohexano a 50 °C con n-butil-litio (0.32 mM).

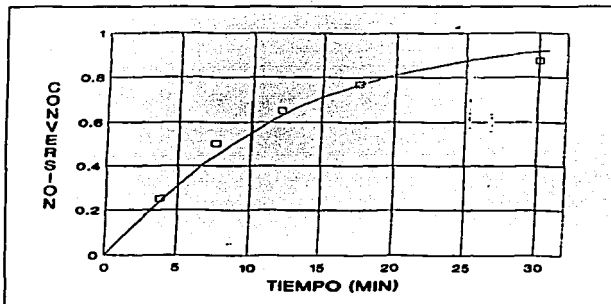


Fig. 3.6 Datos reportados por Rivero<sup>(8)</sup> para la polimerización de butadieno (1.696 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.43 mM) a 59 °C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 3.7 se presentan juntos los resultados de la conversión de butadieno en función del tiempo de reacción, a diferentes temperaturas (40, 50 60 y 70 °C). Es notable el incremento en la conversión al aumentar la temperatura de reacción; por ejemplo, a los 15 minutos de reacción, las conversiones alcanzadas a 40, 50, 60 y 70 °C fueron 6 %, 20%, 59% y 86%, respectivamente.

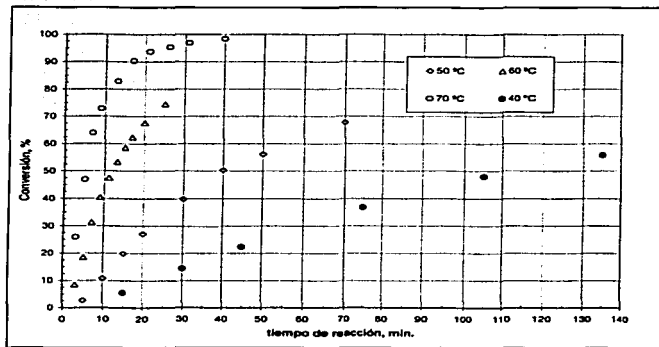


Fig. 3.7 Polimerización de butadieno en ciclohexano con n-butil-litio a diferentes temperaturas de reacción.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.1.1.2 Perfiles de masa molecular.

Los valores de masa molecular determinados con el equipo Waters Millenium (muestras de las reacciones efectuadas a 50 y 60 °C), difieren en gran manera con los reportados con el cromatógrafo Hewlett Packard (reacciones a 40 y 70 °C), siendo que las reacciones se efectuaron con valores de  $M_w/M_n$  similares; también existe una gran diferencia de los valores de polidispersidad determinados en cada equipo.

Un ejemplo de estas diferencias es el caso de la reacción efectuada a 50 °C, en la cual a un tiempo de reacción de 70 minutos corresponde una conversión de 68% (ver Fig. 3.2) y una masa molecular ( $M_n$ ) de 56 600 g/gmol (Fig. 3.10); mientras para la reacción con temperatura de 70 °C, el 68% de conversión corresponde aproximadamente a 8 minutos (ver Fig. 3.4), y este tiempo de reacción a su vez a una masa molecular ( $M_n$ ) cercana a los 110 000 g/gmol (Fig. 3.12). Para este ejemplo el valor de la masa molecular en la reacción de 70 °C es casi el doble de su análogo a 50 °C, siendo que el valor de  $M_w/M_n$  para la reacción a 70 °C es solo 1.34 veces mayor. En contraparte para la reacción a 40 °C, a 230 minutos corresponde un 71.4% de conversión (ver Fig. 3.1) y una masa molecular de 99 600 g/gmol, siendo este valor comparable al correspondiente al 68% de conversión a 70 °C.

Con respecto a la polidispersidad, el máximo valor del índice de polidispersidad (PDI) para las reacciones a 50 y 60 °C es de 1.58 (ver Anexo A, Fig. A.17), mientras el valor para las muestras analizadas en el otro equipo (reacciones a 40 y 70 °C) fue de 1.08 (ver Anexo A, Fig. A.6). En general los valores del índice de polidispersidad para las muestras analizadas en el cromatógrafo Waters Millenium son muy altos (los valores típicos para una polimerización aniónica son:  $PDI \leq 1.1$ ).



Por las razones explicadas en los párrafos anteriores los análisis de cromatografía de permeación en gel, solo se utilizaron con el fin de comparar la forma de los perfiles de masa molecular numeral ( $M_n$ ) con los perfiles de conversión; se utilizó la masa molecular numeral ( $M_n$ ) ya que esta se obtiene en base al promedio del número de moléculas de un tamaño particular sin tomar en cuenta el efecto de la masa de las moléculas como es el caso de la masa molecular promedio en masa ( $M_w$ ). En las Figuras 3.8 a 3.11 se muestran las gráficas de masa molecular numeral ( $M_n$ ) en función del tiempo de reacción, para las polimerizaciones realizadas a temperaturas de 40 a 70 °C. En el Anexo A se reportan las gráficas de distribución de masas moleculares de cada una de las muestras analizadas, donde además se pueden consultar otros tipos de masa molecular ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ).

A diferencia de los perfiles de conversión, en los perfiles de masa molecular no se identificó un período de inducción (como fue el caso de las reacciones efectuadas a 40, 50 y 60 °C); sin embargo hay que tomar en cuenta que no se tienen datos experimentales de masa molecular para el intervalo donde se identificó el período de inducción en los perfiles de conversión.

El perfil de masa molecular obtenido para la reacción a 70 °C (Fig. 3.11), al igual que su perfil homólogo de conversión no presentó período de inducción. En la parte final del esbozo de la curva se puede apreciar que los datos experimentales tienden a un valor asintótico de masa molecular.

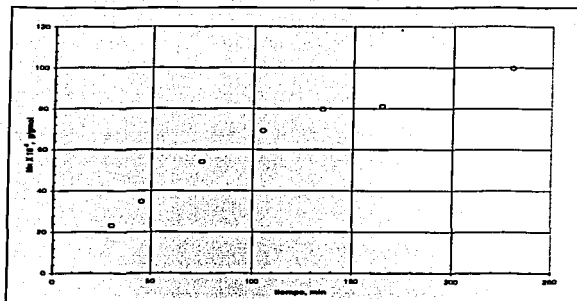


Fig. 3.8 Masa molecular numérica  $M_n$  contra tiempo de reacción para la reacción Adb401.

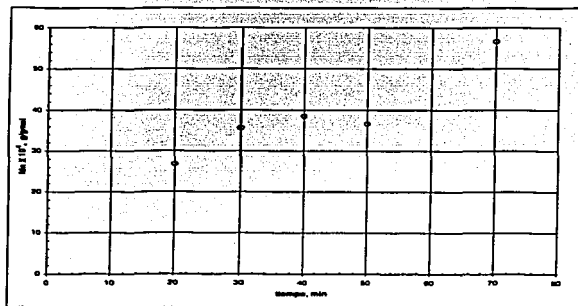


Fig. 3.9 Masa molecular numérica  $M_n$  contra tiempo de reacción para la reacción Adb501.

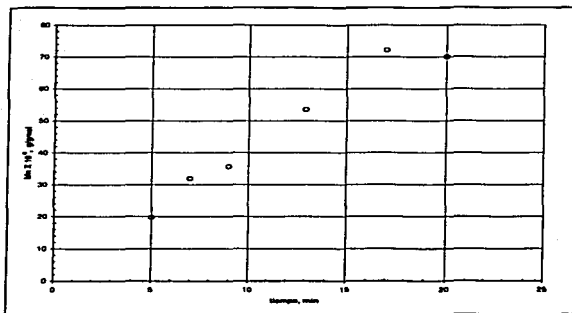


Fig. 3.10 Masa molecular numeral Mn contra tiempo de reacción para la reacción Adb602.

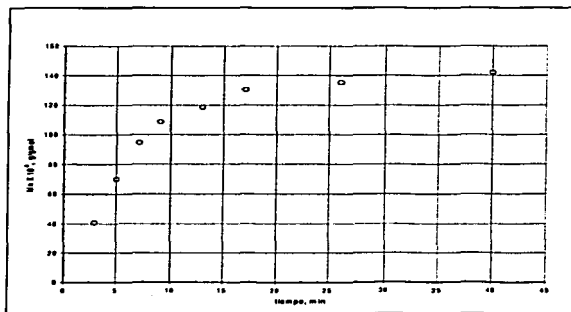


Fig. 3.11 Masa molecular numeral Mn contra tiempo de reacción para la reacción Adb701.

### 3.1.2 Polimerización de isopreno.

En las Figuras 3.12 a 3.15 se pueden observar los perfiles de conversión para la polimerización de isopreno a cada una de las temperaturas experimentales. Las graficas correspondientes a las temperaturas de 40 y 50 °C (Fig. 3.12 y 3.13) presentan una forma sigmoidal como la reportada por Hsieh<sup>(14)</sup> (Fig. 3.16); mientras en las gráficas para las reacciones a 60 y 70 °C ya no se detecta el periodo de inducción (Figs. 3.14 y 3.15).

La duración del tiempo de inducción para las reacciones a 40 y 50 °C (ver Fig. 3.12 y 3.13) fue de 10 y 5.5 minutos respectivamente, al igual que en los perfiles de conversión de butadieno el período de inducción disminuyó al aumentar la temperatura.

En la Fig. 3.17 se presentan juntos los datos experimentales de conversión en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas (40, 50, 60 y 70 °C). Como sucedió con el caso del butadieno el incremento de temperatura afecta notablemente la rapidez de polimerización de isopreno; así a los 9 minutos de reacción, las conversiones alcanzadas a 40, 50, 60 y 70 °C fueron 6%, 22%, 83% y 97% respectivamente. De acuerdo a estos datos la reacción de polimerización de isopreno es más sensible al incremento de temperatura en comparación con la reacción de polimerización de butadieno.

La rapidez de polimerización de isopreno es mayor que la de butadieno. Esta afirmación se comprueba al analizar, por ejemplo, los perfiles de conversión de los dos monómeros a 50 °C (Fig. 3.4 y 3.13): el 22% de conversión se alcanza a los 9 minutos de reacción en la polimerización de isopreno ( $[M]_0=0.47$  mol/L y  $[I]_0=1.48$  mmol/L); mientras para la polimerización de butadieno ( $[M]_0=1.23$  mol/L y  $[I]_0=1.81$  mmol/L), a pesar que las concentraciones del monómero e iniciador sean mayores, esa misma conversión se alcanza en un tiempo mayor (16 minutos).

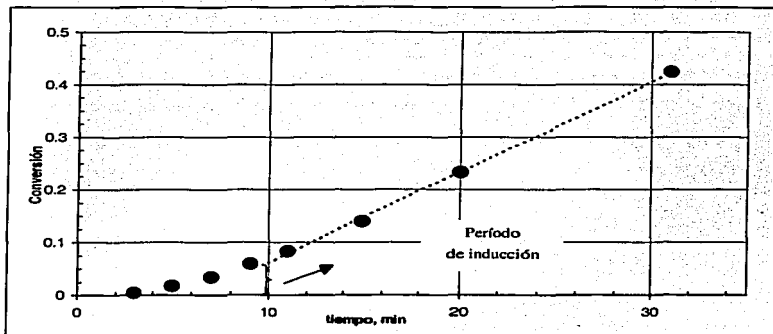


Fig. 3.12 Polimerización de isopreno (0.47 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.48 mM) a 40 °C.

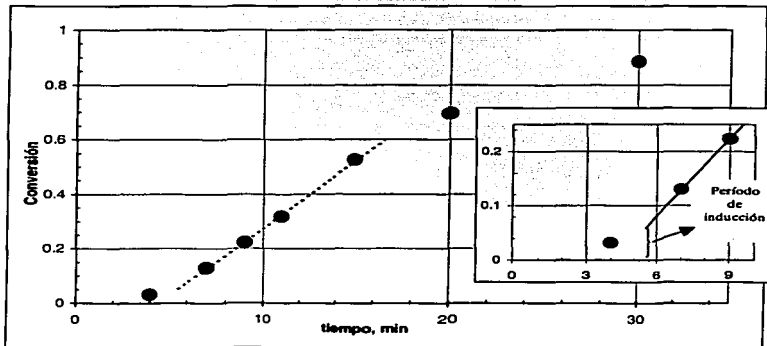


Fig. 3.13 Polimerización de isopreno (0.47 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.48 mM) a 50 °C.

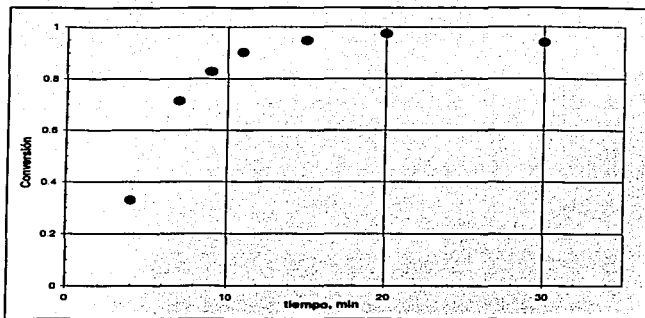


Fig. 3.14 Polimerización de isopreno (0.47 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.48 mM) a 60 °C.

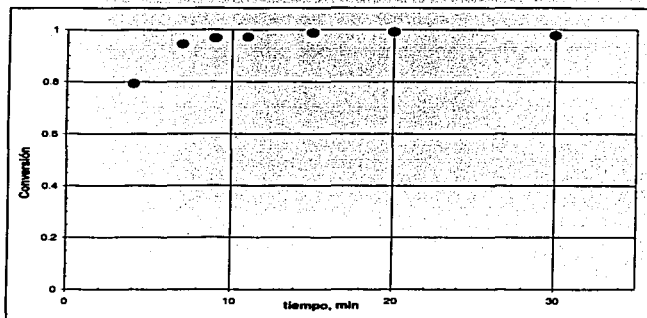


Fig. 3.15 Polimerización de isopreno (0.47 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.48 mM) a 70 °C.

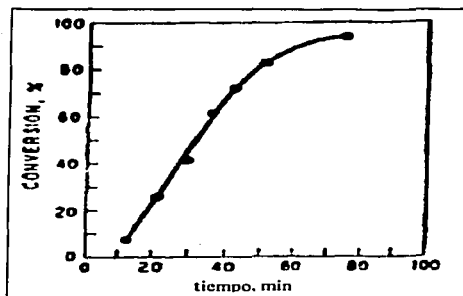


Fig. 3.16 Datos reportados por Hsieh<sup>(14)</sup> para la Polimerización de isopreno (1.1 M) en ciclohexano con n-butil-litio (0.74 mM) a 50 °C.

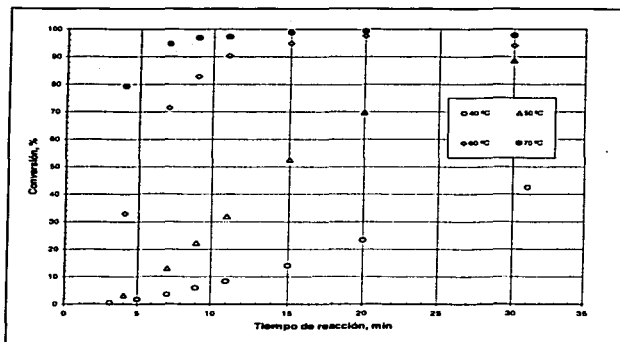
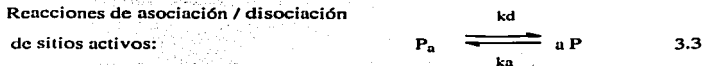


Fig. 3.17 Polimerización de isopreno en ciclohexano con n-butil-litio a diferentes temperaturas de reacción.

### 3.2 Modelo cinético.

#### 3.2.1 Esquema de reacciones.

Por tratarse de una polimerización viviente, en la cual no hay reacciones de terminación, el esquema de reacciones que se utilizará para describir la polimerización aniónica de dienos en disolución es el siguiente:



Donde:

$i$  = número de unidades monoméricas que constituyen al polímero

$I$  = iniciador

$M$  = monómero

$P$  = polímero

$P_a$  = polímero asociado

$k_i$  = constante de iniciación

$k_p$  = constante de propagación

$k_d$  = constante de disociación de agregados del polímero vivo

$k_a$  = constante de asociación del polímero vivo

$K$  = constante de equilibrio del proceso de disociación / asociación ( $K = \frac{k_d}{k_a}$ )

$u$  = grado de asociación del polímero

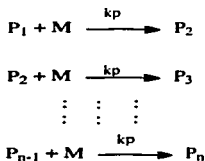


### 3.2.2 Deducción de la ecuación de rapidez de reacción.

Para obtener los modelos cinéticos que describa los resultados experimentales de la polimerización de butadieno e isopreno en ciclohexano, utilizando *n*-butil-litio como iniciador, se hacen las siguientes consideraciones:

- 1) Debido a que se trabajó a valores altos de  $\frac{[M]}{[I]}$ , puede considerarse que la rapidez de iniciación es mucho mayor que la propagación, de manera que el proceso global está dominado por la etapa de propagación<sup>(8)</sup>.
- 2) Solamente las especies disociadas son capaces de reaccionar.
- 3) Todos los sitios vivos (carbaniones) tienen la misma reactividad, independientemente de la longitud de la cadena de polímero en la cual estén ubicados.

De acuerdo con las consideraciones 1 a 3 y la ecuación 3.2, y suponiendo que cada una de las reacciones de adición de una molécula de monómero, *M*, a una cadena de polímero vivo, *P<sub>i</sub>*, son sencillas (orden coincide en estequimetría), se obtendría:



Por lo tanto, la rapidez de consumo de monómero,  $M$ , quedaría:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[M]}{dt} &= k_p P_1 M + k_p P_2 M + \dots + k_p P_{n-1} M \\
 -\frac{d[M]}{dt} &= k_p (P_1 + P_2 + \dots + P_{n-1}) M \\
 -\frac{d[M]}{dt} &= k_p [P] M \qquad \qquad \qquad 3.4
 \end{aligned}$$

Donde  $[P]$  es la concentración de polímero vivo que reacciona con  $M$ , durante el proceso de propagación.

Por otro lado, de acuerdo con la ecuación 3.3, el polímero vivo puede estar asociado o no-asociado representado por  $P_a$  y  $P$ . De acuerdo con la ley de acción de masas, la constante de disociación,  $k_d$ , de dicho proceso reversible (ecuación 3.3), la relación entre  $P_a$  y  $P$  es la siguiente:

$$k_d = \frac{[P]^a}{[P_a]} \qquad \qquad \qquad 3.5$$

Donde  $[P]$  es la concentración de especies vivas no-asociadas y  $[P_a]$  representa la concentración de especies vivas asociadas en un grupo de  $a$  especies, por lo tanto:

$$[P] = (k_d [P_a])^{1/a} \qquad \qquad \qquad 3.6$$

Suponiendo que el equilibrio propuesto en 3.3 se encuentra desplazado hacia las especies asociadas<sup>(2)</sup>, de modo que la concentración de especies no-asociadas,  $[P]$ , es mucho menor que la concentración de las especies asociadas,  $[P_a]$ ,  $[P] \ll [P_a]$ ; entonces la concentración

total de especies vivas,  $[P_t]$  correspondería prácticamente a la concentración de las especies vivas asociadas:

$$[P_t] = [P] + [P_a] \simeq [P_a] \quad 3.7$$

por lo tanto, la concentración de especies vivas no-asociadas  $[P]$  se puede poner en función de la concentración de las especies vivas asociadas:

$$[P] = (k_d [P_t])^{1/2} \quad 3.8$$

y la rapidez de consumo de monómero,  $M$ , también se puede poner en términos de  $[P_t]$ :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p (k_d [P_t])^{1/2} M \quad 3.9$$

además como se trata de una polimerización viviente, es decir que las especies activas no sufren un proceso inherente de desactivación, la concentración total de sitios activos  $[P_t]$  es igual a la concentración inicial de iniciador  $[I]_0$  adicionado al sistema para lograr la polimerización. Por lo tanto, la expresión de rapidez de consumo de monómero queda:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p' [I]_0^{1/2} M \quad 3.10$$

donde  $k_p' = k_p k_d^{1/2}$

considerando la siguiente definición de conversión ( $X$ ):

$$[M] = [M]_0 (1-X) \quad 3.11$$

donde  $[M]_0$  es la concentración inicial de monómero

por lo tanto,

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M]_0 \frac{dX}{dt} \quad 3.12$$

Sustituyendo 3.11 y 3.12 en 3.10, se tiene la ecuación de rapidez de reacción en términos de la conversión:

$$\frac{dX}{dt} = k_p [I]_0^{1/2} (1-X) \quad 3.13$$

La cual, de acuerdo con las premisas anteriormente planteadas, permite tomar en cuenta el proceso de asociación-disociación de polímero vivo y modelar la etapa de propagación.

### 3.2.3 Parámetros cinéticos.

De acuerdo con el esquema de reacción descrito en la sección anterior, el modelo cinético que describe la conversión de monómero,  $X$ , (ecuación 3.13) corresponde a un proceso irreversible de orden  $1/2$  con respecto al iniciador y de primer orden con respecto al monómero que no ha reaccionado:  $(1-X)$ .

Aplicando el método integral a una expresión de rapidez de reacción del tipo ley de potencias, con un orden  $n$  respecto a la concentración de monómero, se calcularon los valores de  $k$  y  $n$ , utilizando cuatro conjuntos de datos experimentales grado de reacción ( $X$ ) en función del tiempo correspondientes a las temperaturas investigadas 40, 50, 60 y 70 °C.

Para determinar los valores de  $n$  y  $k$  que mejor se ajustaron a los datos experimentales se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Se realizaron las gráficas de  $X$  vs  $t$ ,  $-\ln(1-X)$  vs  $t$  y  $\frac{X}{1-X}$  vs  $t$  para cada reacción, correspondientes al ajuste para orden cero, primero y segundo respectivamente.
- 2) Utilizando el método de mínimos cuadrados se hizo el ajuste de los datos experimentales; y se utilizó como criterio de evaluación del grado de aproximación el cociente de desviación estándar  $R^2$ ; la gráfica con mejor ajuste a la línea recta que pasa por el origen es la que presenta el valor de  $R^2$  mas cercano a la unidad.
- 3) Se calculó el valor de la constante de propagación ( $kp'$ ) a partir del valor de la pendiente  $m$  de la recta (ver ecuaciones 3.14 a 3.16); el orden resultó del conjunto de datos que mejor se ajustaron a la recta.

$$\text{Orden cero} \quad m = \frac{kp'}{[M]_0} [I]_0^{1/2} \quad 3.14$$

$$\text{Primer orden} \quad m = kp' [I]_0^{1/2} \quad 3.15$$

$$\text{Segundo orden} \quad m = kp' [M]_0 [I]_0^{1/2} \quad 3.16$$

### 3.2.4 Cálculo de las constantes de Arrhenius.

Una vez obtenidas las constantes aparentes de rapidez de reacción para las diferentes temperaturas de reacción se calculó la energía de activación  $E_a$  y el factor preexponencial  $A$ , empleando la ecuación de Arrhenius:

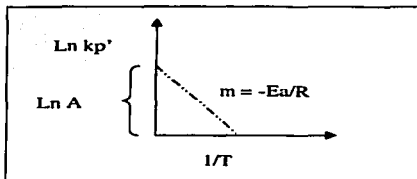
$$k_p' = A e^{-E_a / (R T)} \quad 3.17$$

Graficando  $\ln(k_p')$  vs  $\frac{1}{T}$ , se obtiene una línea recta a partir de cuya pendiente ( $m$ ) se puede calcular la energía de activación ( $E_a$ ) y con la ordenada al origen ( $b$ ), el valor del factor preexponencial ( $A$ ), como lo indican las ecuaciones 3.18, 3.19 y la Figura 3.18.

$$m = -\frac{E_a}{R} \quad 3.18$$

$$b = \ln A \quad 3.19$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Fig. 3.18** Determinación de las constantes de Arrhenius en una gráfica  $\ln k_p'$  contra  $1/T$ .

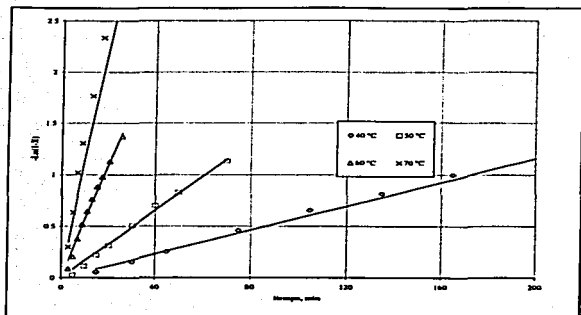
### 3.3 Modelamiento cinético de butadieno.

Los datos experimentales para las corridas efectuadas a 40, 50 , 60 y 70 °C pudieron ajustarse a una cinética de primer orden con respecto al monómero, tal y como lo reportan la mayoría de los investigadores<sup>(8, 10)</sup>. En la Tabla 3.1 se muestra los resultados obtenidos en la determinación del orden de reacción y en el Anexo B se muestran las gráficas correspondientes. Con excepción de la reacción efectuada a 40 °C, se observa una mayor dispersión de los datos experimentales (valores más bajos de  $R^2$ ), al aumentar la temperatura de reacción.

En la Figura 3.19 se puede ver la gráfica para primer orden de reacción para las cuatro temperaturas. La reacción que tuvo el mejor ajuste (mas alto valor de  $R^2$ ) fue la efectuada a 50 °C seguidas de las reacciones a 40 °C y 60 °C con valores para el coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.9917, 0.9892 y 0.9883 respectivamente; por otro lado la reacción a 70 °C es la que presenta mayor dispersión en los datos con un valor de  $R^2$  de 0.9492.

**Tabla 3.1** Pendiente y ajuste de las gráficas del método integral.

Temperatura de Reacción (°C)	Orden de Reacción	Coefficiente de correlación ( $R^2$ )	Pendiente (m)
40	0	0.8909	0.0037
40	1	0.9892	0.0058
40	2	0.9711	0.0101
50	0	0.9412	0.0110
50	1	0.9917	0.0164
50	2	0.9536	0.0267
60	0	0.8838	0.0355
60	1	0.9883	0.0563
60	2	0.9308	0.1003
70	0	-0.6680	0.0358
70	1	0.9492	0.1148
70	2	0.7930	1.0236



**Fig. 3.19** Ajuste de los datos experimentales a una cinética de primer orden utilizando el método integral.

Para el cálculo de las constantes aparentes de propagación se consideró el grado de asociación del polibutadienil-litio de cuatro por lo que se utilizó  $\alpha = 4$  <sup>(3)</sup>, éstas se calcularon utilizando la ecuación 3.15; el valor de las constantes así calculadas se reporta en la Tabla 3.2.

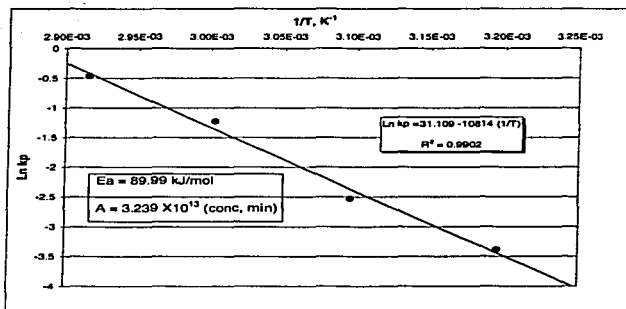
**Tabla 3.2** Constantes de propagación de pseudo primer orden de reacción con respecto al monómero.

Reacción	Temperatura de Reacción (°C)	kp'
Adb401	40	0.0340
Adb501	50	0.0795
Adb602	60	0.2932
Adb701	70	0.6318

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Para obtener el valor de la energía de activación y del factor preexponencial se aplicó la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.17) y los resultados se muestran en la Figura 3.20



**Fig. 3.20** Gráfica para la determinación de las constantes de la Ecuación de Arrhenius

Con esta información se obtuvo la ecuación de rapidez de polimerización de butadieno en términos de la conversión de monómero, como se indica en la ecuación 3.20

$$\frac{dX}{dt} = A e^{-E_a / (RT)} [I]_0^{1/4} (1-X) \quad 3.20$$

Esta ecuación nos permite predecir la conversión de butadieno a polímero a determinado tiempo de reacción en el rango de 40 °C a 70 °C, conociendo la concentración inicial de iniciador.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

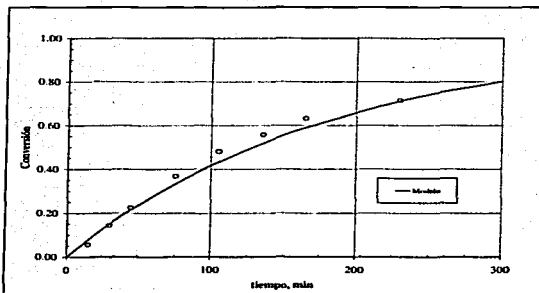
En las Figuras 3.21 a 3.24 se muestran las gráficas de los datos experimentales y los que predice el modelo (ecuación 3.20). En la Tabla 3.3 se resume los valores de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) y la desviación estándar del modelamiento (Se) de cada corrida.

Tabla 3.3 Coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y desviación estándar del modelamiento de la polimerización de butadieno.

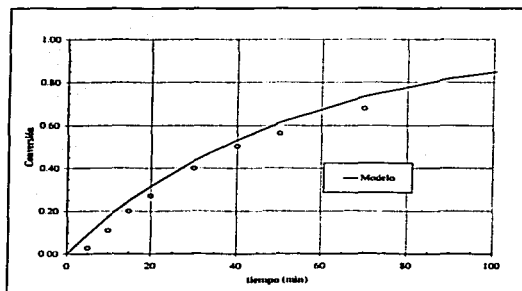
Reacción	Temperatura de Reacción (°C)	$R^2$	Se
Adb401	40	0.9821	0.030
Adb501	50	0.9247	0.058
Adb602	60	0.9221	0.052
Adb701	70	0.9689	0.041

Los datos experimentales de la reacción efectuada a 40 °C a conversión menor del 25% mostraron mayor concordancia con los obtenidos con el modelo, en tanto que los datos que mayor discrepancia mostraron fueron los obtenidos en el rango de 35 a 65 % de conversión (ver Figura 3.21). Para la reacción a 50 °C, la curva que produce el modelo (Figura 3.22) se encuentra encima de los valores de los datos experimentales. En la gráfica para la reacción a 60 °C (Figura 3.23) se observa que a conversiones mayores a 35% el modelo predice valores mas altos que los experimentales, donde las mayores desviaciones se presentan en el intervalo de 45 a 65% de conversión. Los datos experimentales obtenidos a 70 °C (Figura 3.24) son los que mejor reprodujo el modelo, sin embargo, de manera análoga a las reacciones a 40 y 60 °C, existe un rango (en este caso de 65 a 85% de conversión) en el que existen diferencias claras entre los datos experimentales y los pronosticados.

Tomando en cuenta el intervalo de temperatura que abarcó este estudio, se puede decir, que el modelo (Ecuación 3.20) predice adecuadamente los datos experimentales, con una desviación estándar (Se) menor al 6% de conversión y valores  $R^2$  de 0.92 a 0.99.



**Fig. 3.21** Datos experimentales y modelados para polimerización de butadieno (0.77 M) en ciclohexano con n-butil-litio (0.85 mM) a 40 °C.



**Fig. 3.22** Datos experimentales y modelados para polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.81 mM) a 50 °C.

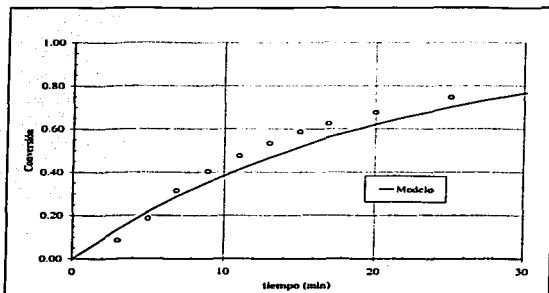


Fig. 3.23 Datos experimentales y modelados para polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.36 mM) a 60 °C.

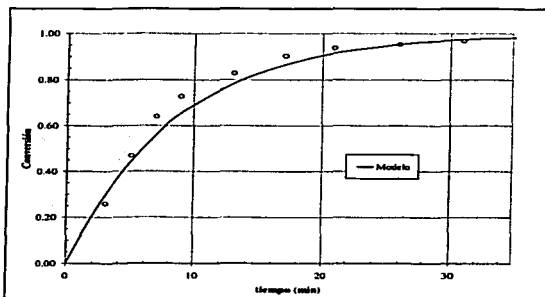
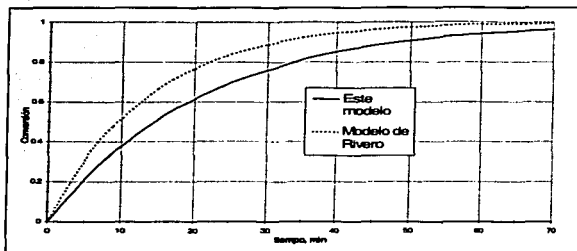


Fig. 3.24 Datos experimentales y modelados para polimerización de butadieno (0.99 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.09 mM) a 70 °C.

En un estudio cinético muy similar a éste, realizado por Rivero<sup>(8)</sup> acerca de la polimerización de butadieno en ciclohexano utilizando n-butil-litio como iniciador, se reportó un valor de  $7.724 \times 10^4$  J/mol para la energía de activación, para el rango de 50 a 68 °C de temperatura inicial de reacción; en dicho trabajo se siguió el avance de la reacción por medio de cromatografía de permeación en gel, y se utilizaron relaciones  $\frac{[M]_t}{[M]_0}$  con valores entre 900 y 1600. Por otro lado, algunos autores han estudiado esencialmente la etapa de propagación, utilizando sec-butilitio como iniciador (por ser mas enérgico que el n-butil-litio), entre ellos Shatalov<sup>(16)</sup> reportó valores de energía de activación entre  $6.53 \times 10^4$  a  $8.29 \times 10^4$  J/mol en el intervalo de 20 a 60 °C de temperatura de reacción. El valor de energía de activación obtenido en este estudio fue de  $8.999 \times 10^4$  J/mol que es semejante a los obtenidos por Rivero y Shatalov.

En la Figura 3.25 se muestran las curvas de conversión contra tiempo de reacción que predice el modelo de Rivero<sup>(8)</sup> y el obtenido en este trabajo. Se puede observar que el modelo de Rivero predice una mayor rapidez de polimerización, y esta se debe básicamente a que el valor del producto  $kp [I]_0^a$  fue 0.0726 en el modelo de Rivero y 0.0476 en este estudio.

Uno de los aspectos que ha dificultado los estudios cinéticos de este tipo de sistemas, es la presencia de pequeñas cantidades de contaminantes que reaccionan con los compuestos organolitados (presentes en concentraciones milimolares). El obtener parámetros cinéticos semejantes a los reportados en otros estudios, así, como la bondad de ajuste del modelo, indican que la purificación de los reactivos, la técnica de titulación de contaminantes y el equipo de polimerización utilizado fueron adecuados.



**Fig. 3.25** Comparación entre los modelos de Rivero<sup>(8)</sup> y el obtenido en este estudio. Polimerización de butadieno (1.23 M) en ciclohexano con n-butil-litio (1.36 mM) a 60 °C.

### 3.4 Modelamiento cinético de isopreno.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como ya se expuso en la sección 3.1.1.2 los perfiles de conversión de las reacciones efectuadas a 40 y 50 °C presentaron un periodo de inducción, evidencia de que se llevaron a cabo simultáneamente las etapas de propagación e iniciación; de modo que no es posible modelar los datos de estas reacciones con la ecuación 3.13, ya que ésta no toma en cuenta la etapa de iniciación.

Por otro lado la polimerización efectuada a 60 °C exhibió un comportamiento muy diferente, estos datos se pudieron ajustar con una cinética de primer orden (ver Fig. 3.26) con respecto a la concentración de isopreno y de orden  $\frac{1}{2}$  respecto del iniciador, como ha sido reportado<sup>(9)</sup>.

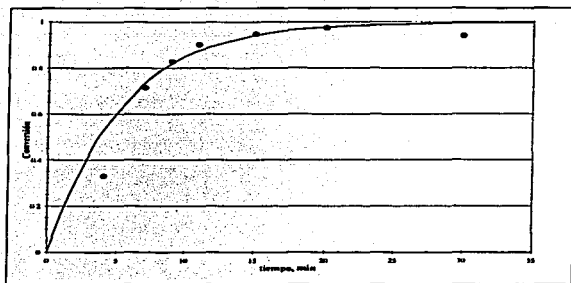


Fig. 3.26 Curva predicha por una cinética de primer orden (Ecuación 3.21) y datos experimentales para la polimerización de isopreno a 60 °C.

No se hizo un intento de ajustar los datos de la polimerización a 70 °C porque la reacción fue muy rápida como se puede ver en la Figura 3.27, y no corresponde al mismo modelo cinético que la de la reacción a 60 °C.

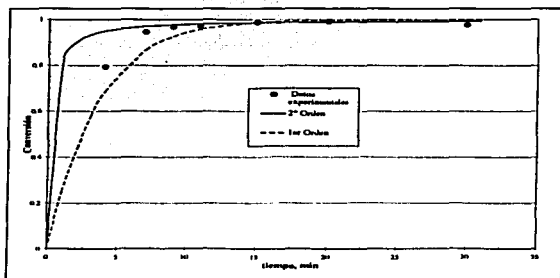


Fig. 3.27 Curvas predichas por una cinética de primer y segundo orden para la polimerización de isopreno a 70 °C.

Así la expresión encontrada para la rapidez de polimerización para la reacción a 60 °C fue:

$$R_p = 0.9692 [I]_0^{1/4} [M] \quad ; \text{ en mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad 3.21$$

En la Figura 3.26 se puede observar conjuntamente los datos que predice esta Ecuación y los datos experimentales.

La desviación estándar (Se) del modelo es de 9.2% de conversión y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) es de 0.7631. Aunque estos valores no sean tan buenos como los valores del modelo para las reacciones de butadieno, sólo el primer (5 minutos de reacción) y último dato experimental (30 minutos de reacción) son los que claramente discrepan con los valores predichos por el modelo. De manera general, el modelo reproduce de manera satisfactoria los datos experimentales.

Entre los pocos estudios cinéticos reportados para el isopreno en ciclohexano se encuentra el realizado por Hsieh<sup>(14)</sup>; quien utilizó sec-butil-litio para estudiar esencialmente la etapa de propagación; la expresión para la rapidez de propagación que reporta es a 30 °C:

$$R_p = 0.096 [I]_0^{1/3} [M] \quad ; \text{ para } [I]_0 < 10^{-2} \text{ , en mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad 3.22$$

La diferencia con los resultados obtenidos en este trabajo se debe a que tanto los iniciadores como la temperatura de polimerización son diferentes; si bien el sec-butil-litio es más activo que el n-butil-litio, es claro que predomina el efecto térmico.

Chang<sup>(24)</sup> realizó un estudio cinético para el isopreno usando n-butil-litio utilizando un disolvente similar : n-hexano. Obteniendo las siguientes expresiones para la rapidez de polimerización:

$$R_p = k_p [I]_0^{1/4} [M] \quad 3.23$$



$$k_p = 6.253 \times 10^{10} e^{-16886/RT}$$

3.24

Donde:

$$R_p = \text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$$

$$k_p = \text{min}^{-1}$$

$$R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

T = en Kelvin para el rango de 40 -60 °C

De tal manera que a 60 °C se tendría:

$$R_p = 0.516 [I]_0^{1/4} [M]$$

3.25

Al comparar nuestros resultados obtenidos para la reacción efectuada a 60 °C, ambos modelos coinciden en el orden de reacción con respecto al iniciador, por otro lado, como era de esperarse nuestro modelo predice una mayor rapidez de polimerización, pero con ordenes de magnitud comparables. En la Figura 3.29 se pueden observar las curvas de conversión contra tiempo que predicen ambos modelos. Evidentemente la diferencia entre ambos modelos se debe en buena parte al disolvente utilizado, porque este interacciona con el iniciador y ello determina la reactividad del sistema.

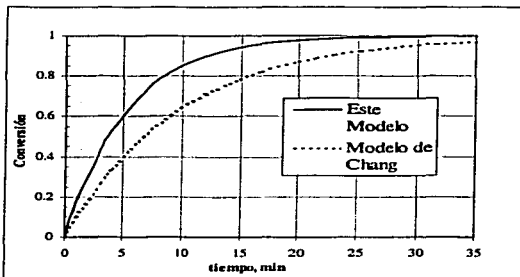


Fig. 3.29 Comparación del modelo (en ciclohexano) y el modelo de Chang<sup>(24)</sup> (en n-hexano) en la polimerización de isopreno.  $[M]_0 = 0.47 \text{ M}$ ;  $[n\text{-BuLi}] = 1.48 \text{ mmol/L}$ ;  $T = 60 \text{ °C}$ .

#### 4. CONCLUSIONES

La polimerización de butadieno iniciado con n-butil-litio en ciclohexano, en el intervalo de 40 a 70 °C y utilizando relaciones iniciales monómero a iniciador ( $\frac{[M]_0}{[I]_0}$ ) mayores a 680, se puede modelar considerando solamente la etapa de propagación. La expresión para la rapidez de polimerización en términos de la conversión (X) fue:

$$\frac{dX}{dt} = 3.239 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{10823.91}{T}\right) [I]_0^{1/4} (1-X); \text{ en } \text{min}^{-1}$$

El modelo cinético reprodujo de manera satisfactoria los datos experimentales: la desviación estándar fue menor al 6% de conversión y los valores del coeficiente de correlación ( $R^2$ ) estuvieron entre 0.92 a 0.98.

La polimerización de isopreno en ciclohexano utilizando n-butil-litio como iniciador, solo a temperaturas de reacción mayores a 60 °C y utilizando valores mayores a 300 para la relación  $\frac{[M]_0}{[I]_0}$ , se puede modelar considerando que la etapa de iniciación es muy rápida. Por otra parte debido a la elevada rapidez de polimerización a 70 °C, no se pudieron obtener datos experimentales a bajos valores de conversión, lo que impidió determinar de manera confiable los parámetros cinéticos de la reacción. La expresión para la rapidez de polimerización en términos de consumo de monómero (M) a 60 °C fue:

$$-\frac{d[M]}{dt} = 0.9692 [I]_0^{1/4} [M]; \text{ en } \text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$$

En general el modelo cinético reprodujo de manera adecuada los datos experimentales, las mayores desviaciones se presentan a bajos valores de conversión. La desviación estándar fue de 9.3% de conversión, mientras el valor del coeficiente de correlación ( $R^2$ ) 0.7631.

Este estudio cinético abarcó un intervalo amplio de temperaturas, en comparación con los reportados en la literatura para los sistemas estudiados; además de realizarse a condiciones (temperatura y relación monómero a iniciador) de interés comercial.

Una vez determinadas el valor de las constantes de Arrhenius para la rapidez de propagación de butadieno, un siguiente paso sería investigar el valor de las constantes de propagación para cada microestructura. Otro proyecto sería desarrollar una expresión para predecir los perfiles de masa molecular a partir de los parámetros cinéticos de reacción determinados.

Para el caso del isopreno se recomienda realizar un estudio similar al de este trabajo, donde se utilice sec-butillitio como iniciador en vez de n-butillitio.

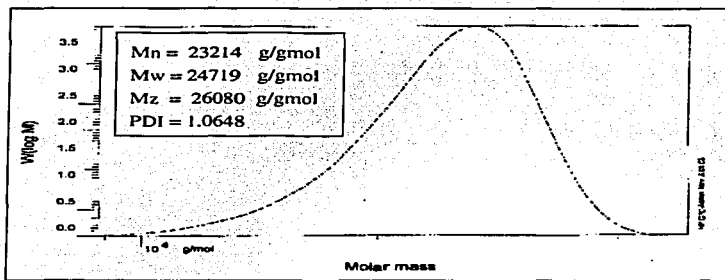
---

**BIBLIOGRAFÍA.**

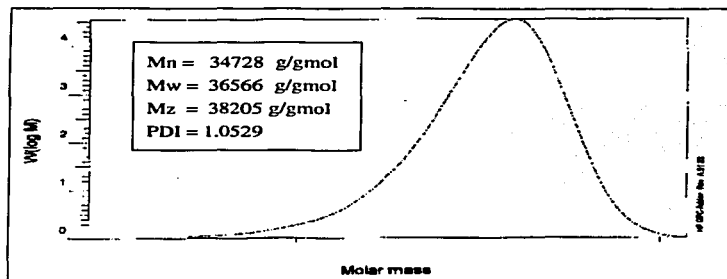
1. Odian G., "Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, 3ª ed., New York, USA (1991).
2. Seymour R.B., "Introducción a la Química de los polímeros", Ed. Reverte, 3ª ed., Barcelona, España (1995).
3. Quirk R.P., "Anionic Polymerization Principles and Practical Applications", Marcel Dekker Inc., New York, USA (1996).
4. Tess R.W. & Poehle G.W., "Applied Polymer Science", American Chemical Society, 2ª ed., Washington D.C., USA (1985).
5. Swarc M. & Van Beylen M., "Ionic Polymerization and Living Polymers", Chapman & Hall, New York, USA (1993).
6. Bywater S., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2ª ed., Vol. 2., Wiley-Interscience, New York, USA (1985).
7. Bikales M., Overberger, et. al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, 2ª ed., Tomo 8, New York, USA (1987).
8. Rivero Martínez E., "Estudio Cinético de la Polimerización Aniónica de estireno y butadieno", Tesis de Maestría, ESIQIE, IPN, México (1994).
9. Brown T. L., J. Organometal. Chem., 5, 191 (1966)
10. Hsieh H.L., Rubber Chem. And Tech., 43, [1], 22 (1970).
11. Worsfold D.J. & Bywater S., Can. J. Chem., 38, 1891 (1960).
12. Morton M., Bostick E.E., et al, J. Polym. Sci., Part. A, 1, 1735 (1963).
13. Sinn H. & Hofmann W., Makromol. Chem., 56, 234 (1962).
14. Hsieh H.L., Journal Polymer Sci., Part. A, 3, 153 (1965).
15. Johnson A.F. & Worsfold D.J., Journal Polym. Sci., Part. A, 3, 449 (1965).
16. Shatalov V. P., Kirshenskaya I.Y., et al., J. Polym. Sci., 15, 2309 (1973).
17. Cubbon R.C. y Margerison D, Proc. Royal Soc., Ser. A, 268, 260 (1962).

18. Spirin Y.L., Polyakov D.K. et al., *J. Polym. Sci.*, 53, 233 (1961).
19. Welch F.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1345 (1959).
20. Chang C.C., Halasa A.F., et al., "Modeling Studies of the Controlled Anionic copolymerization of Butadiene and Styrene", Meeting of the Rubber Division, Am. Chem. Soc., May 29-Jun 1, paper 44 (1990).
21. Chang C.C., Miller J.W., et al., *J. App. Polym. Sci.*, 39, 2395 (1990).
22. Bywater S. & Worsfold D.J., *J. Organomet. Chem.*, 10, 1 (1967).
23. Roover J.E., Bywater S., *Macromolecules*, 8, 251 (1975).
24. Chang C.C., Halasa A.F., et al., *J. Applied Polymer Sci.*, 47, 1589 (1993).
25. Dotson N., "Polymerization Process Modeling", VCH, (1993).
26. Skoog D.A. & Leary J.J., "Análisis Instrumental", Mc Graw-Hill, 4 ed., Madrid España (1994).
27. Billingham N.C., "Molar Mass Measurement in Polymer Science", Kogan Page, Londres, Inglaterra (1977).
28. Norma ASTM D 5296-97, "Standard Test Method for Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polystyrene by High Performance Size-Exclusion Chromatography".
29. Patente en trámite, "Industrias Negromex S.A.".
30. Welch F.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1345 (1959).

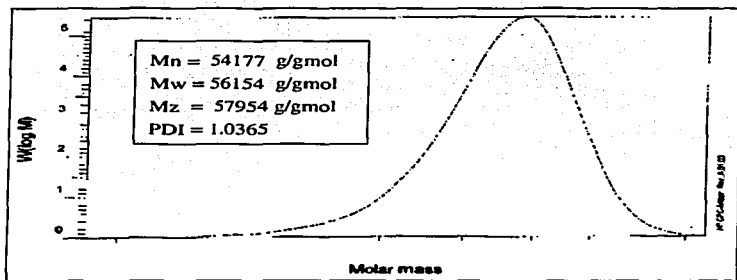
**ANEXO A**  
**CROMATOGRAMAS DE GPC**



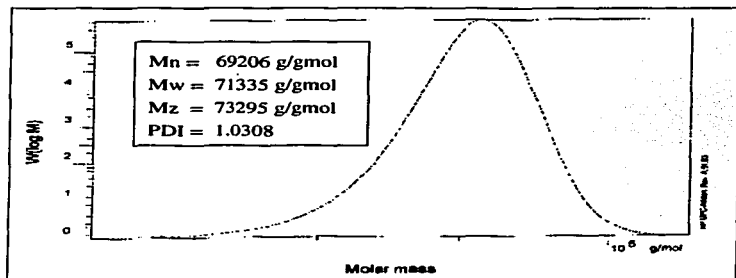
**Anexo A.1** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb401.  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
30 min de reacción.



**Anexo A.2** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb401.  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
45 min de reacción.

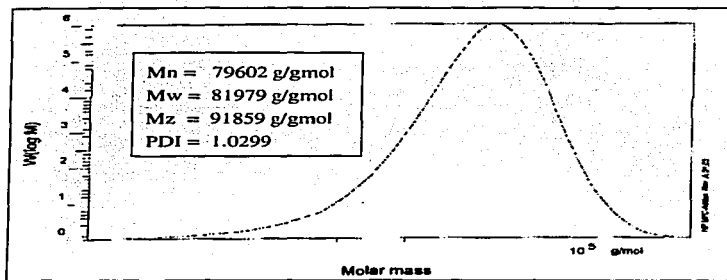


**Anexo A.3** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb401.  $T = 40^\circ\text{C}$ , 75 min de reacción.

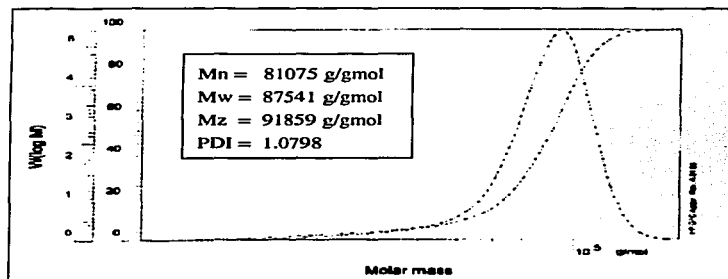


**Anexo A.4** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb401.  $T = 40^\circ\text{C}$ , 105 min de reacción.



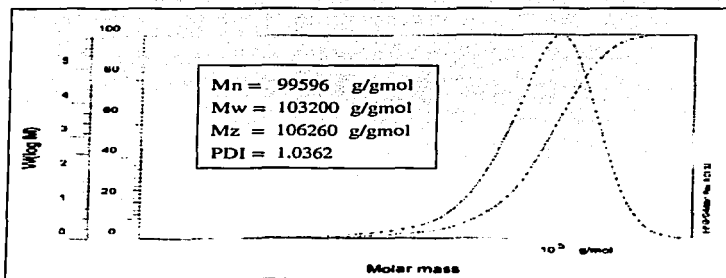


**Anexo A.5** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb401.  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 135 min de reacción.

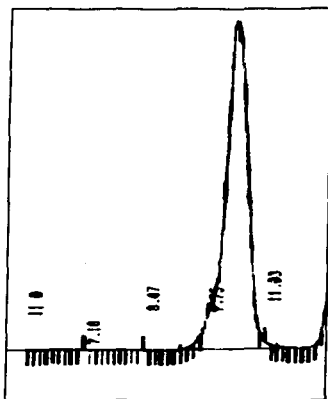


**Anexo A.6** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb401.  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 165 min de reacción.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

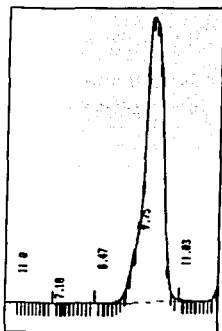


**Anexo A.7** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb401.  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 230 min de reacción.



$M_n = 26725 \text{ g/gmol}$   
 $M_w = 31255 \text{ g/gmol}$   
 $M_z = 38054 \text{ g/gmol}$   
 $PDI = 1.1695$

**Anexo A.8** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb501.  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 min de reacción.

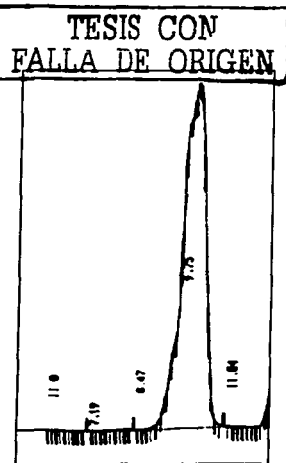


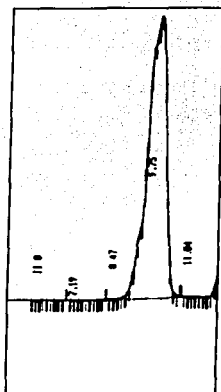
$M_n = 35599 \text{ g/gmol}$   
 $M_w = 43203 \text{ g/gmol}$   
 $M_z = 55078 \text{ g/gmol}$   
 $PDI = 1.2136$

**Anexo A.9** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb501. T= 50 °C, 30 min de reacción.

$M_n = 38494 \text{ g/gmol}$   
 $M_w = 50826 \text{ g/gmol}$   
 $M_z = 71052 \text{ g/gmol}$   
 $PDI = 1.3203$

**Anexo A.10** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb501. T= 50 °C, 40 min de reacción.





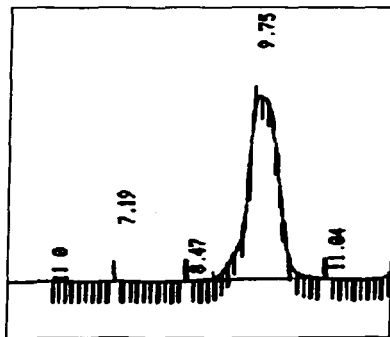
$M_n = 36590$  g/gmol  
 $M_w = 51168$  g/gmol  
 $M_z = 77072$  g/gmol  
 $PDI = 1.3984$

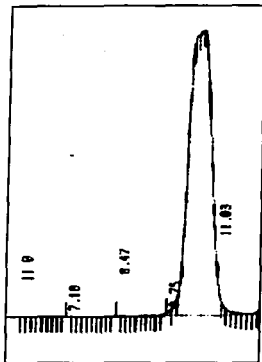
**Anexo A.11** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb501.  $T = 50$  °C, 50 min de reacción.

$M_n = 56599$  g/gmol  
 $M_w = 69467$  g/gmol  
 $M_z = 87843$  g/gmol  
 $PDI = 1.2274$

**Anexo A.12** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb501.  $T = 50$  °C, 70 min de reacción.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



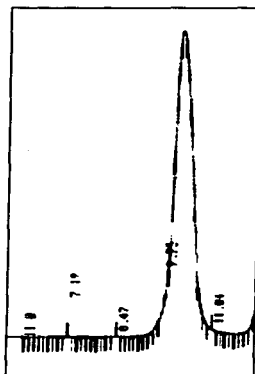


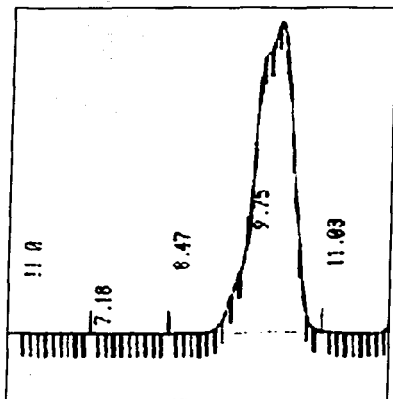
$M_n = 19651 \text{ g/gmol}$   
 $M_w = 22174 \text{ g/gmol}$   
 $M_z = 25171 \text{ g/gmol}$   
 $PDI = 1.1284$

**Anexo A.13** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb602.  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min de reacción.

$M_n = 31944 \text{ g/gmol}$   
 $M_w = 36399 \text{ g/gmol}$   
 $M_z = 41736 \text{ g/gmol}$   
 $PDI = 1.1394$

**Anexo A.14** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb602.  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 7 min de reacción.



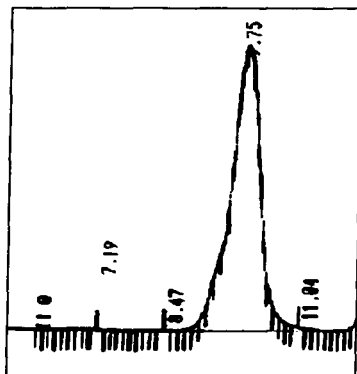


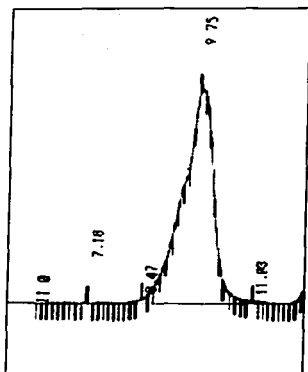
$M_n = 35665 \text{ g/gmol}$   
 $M_w = 44709 \text{ g/gmol}$   
 $M_z = 58377 \text{ g/gmol}$   
 $PDI = 1.12536$

**Anexo A.15** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb602.  $T = 60^\circ\text{C}$ , 9 min de reacción.

$M_n = 53505 \text{ g/gmol}$   
 $M_w = 67285 \text{ g/gmol}$   
 $M_z = 86199 \text{ g/gmol}$   
 $PDI = 1.2575$

**Anexo A.16** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb602.  $T = 60^\circ\text{C}$ , 13 min de reacción.



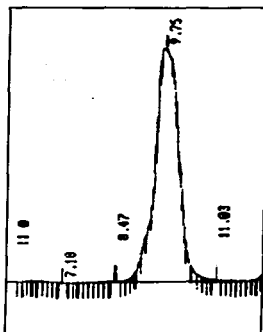


Mn =	72099	g/gmol
Mw =	114163	g/gmol
Mz =	190717	g/gmol
PDI =	1.5834	

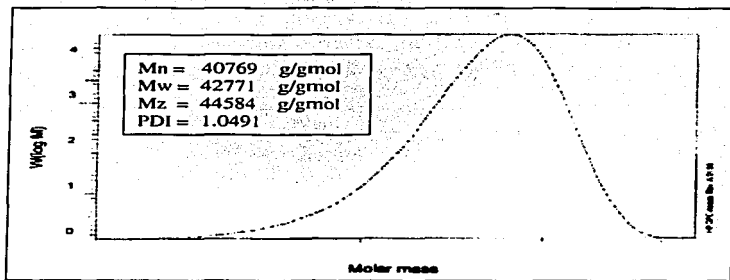
**Anexo A.17** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb602. T= 60 °C, 17 min de reacción.

Mn =	70076	g/gmol
Mw =	87690	g/gmol
Mz =	112101	g/gmol
PDI =	1.2514	

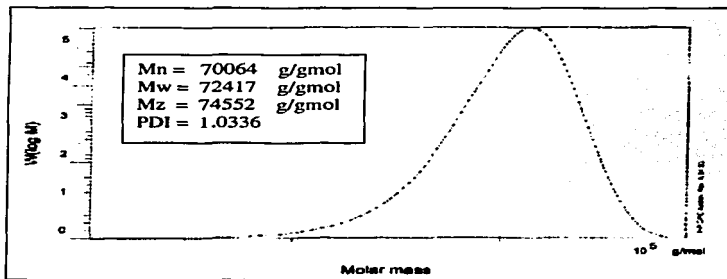
**Anexo A.18** Elugrama polimerización de butadieno, reacción Adb602. T= 60 °C, 20 min de reacción.



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



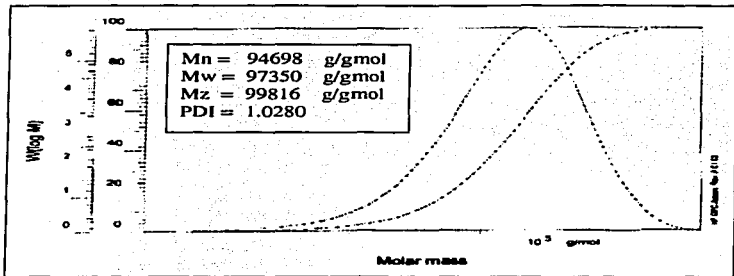
**Anexo A.19** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb701. T= 70 °C, 3 min de reacción.



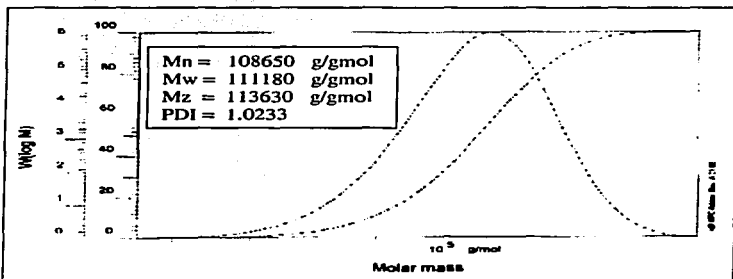
**Anexo A.20** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb701. T= 70 °C, 5 min de reacción.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



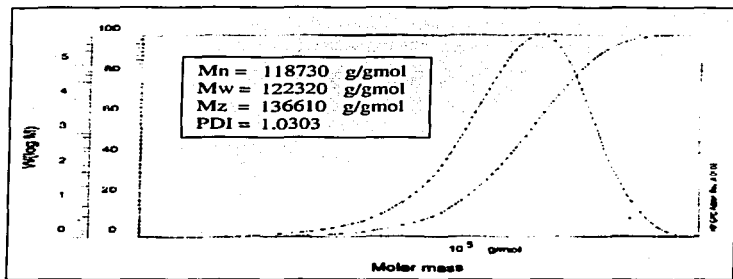


**Anexo A.21** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb701. T= 70 °C, 7 min de reacción.

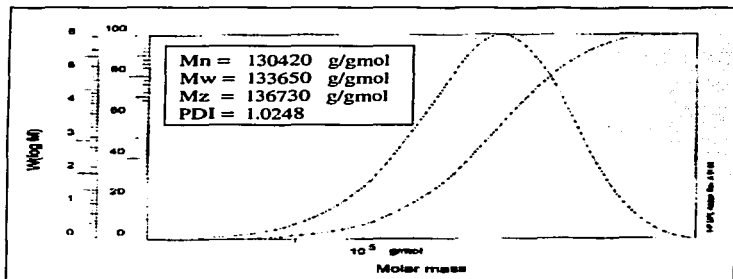


**Anexo A.22** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb701. T= 70 °C, 9 min de reacción

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

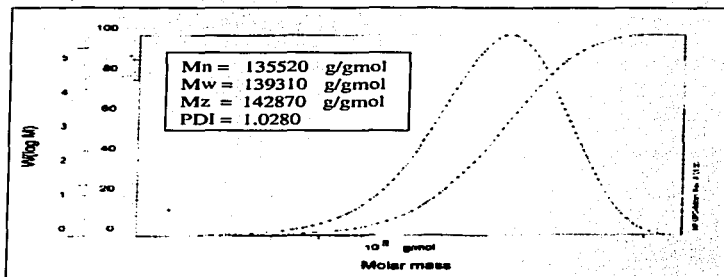


**Anexo A.23** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb701.  $T = 70^\circ \text{C}$ , 13 min de reacción.

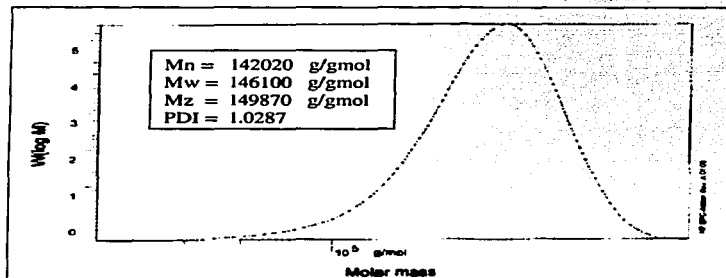


**Anexo A.24** Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb701.  $T = 70^\circ \text{C}$ , 17 min de reacción.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



Anexo A.25 Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb701. T= 70 °C, 26 min de reacción.

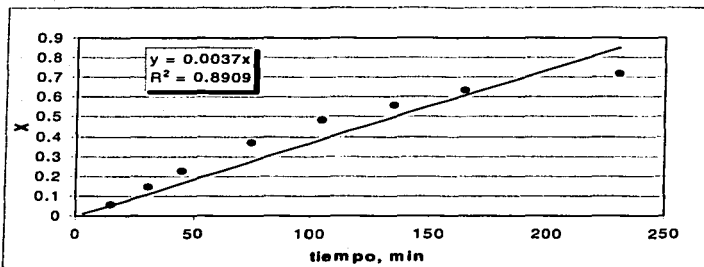


Anexo A.26 Cromatograma polimerización de butadieno, reacción Adb701. T= 70 °C, 40 min de reacción.

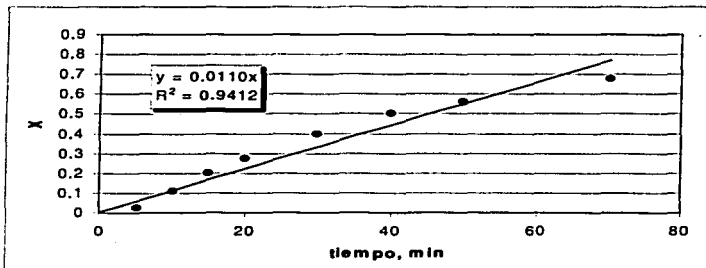
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**ANEXO B**

**GRÁFICAS MÉTODO INTEGRAL**

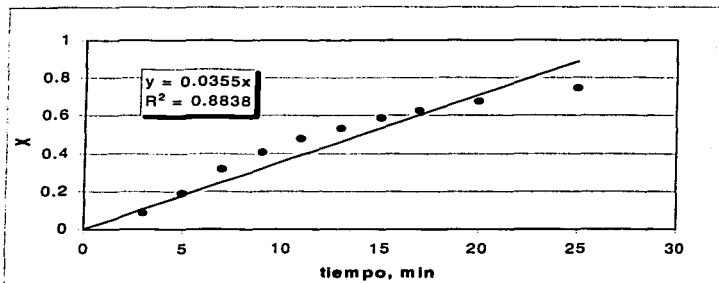


**Anexo B.1** Ajuste del método integral para orden cero de la reacción adb401.

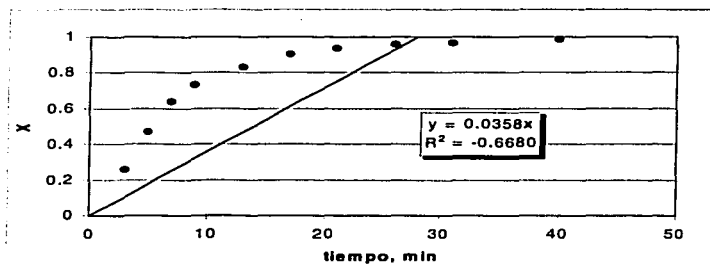


**Anexo B.2** Ajuste del método integral para orden cero de la reacción adb501.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

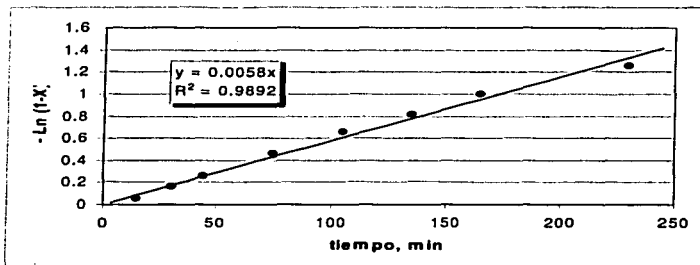


**Anexo B.3** Ajuste del método integral para orden cero de la reacción adb602.

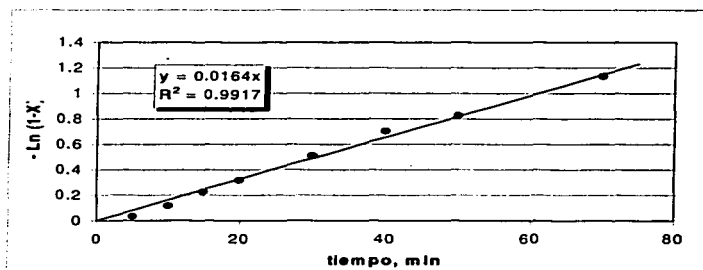


**Anexo B.4** Ajuste del método integral para orden cero de la reacción adb701.

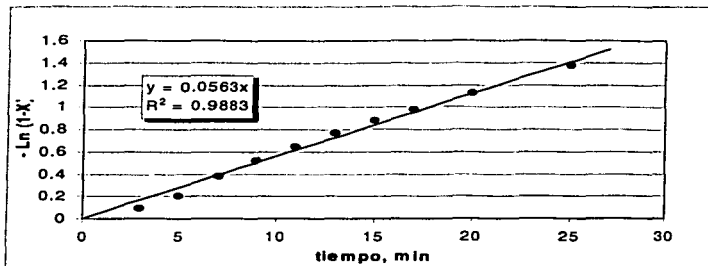
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



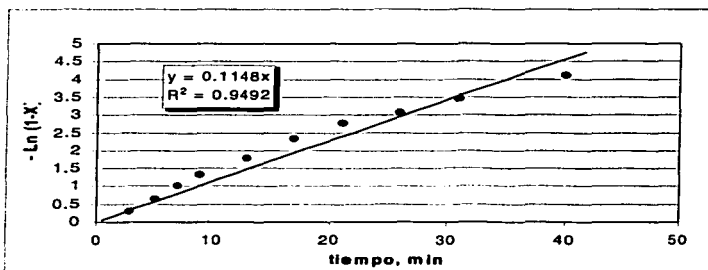
**Anexo B.5** Ajuste del método integral para primer orden de la reacción adb401.



**Anexo B.6** Ajuste del método integral para primer orden de la reacción adb501.



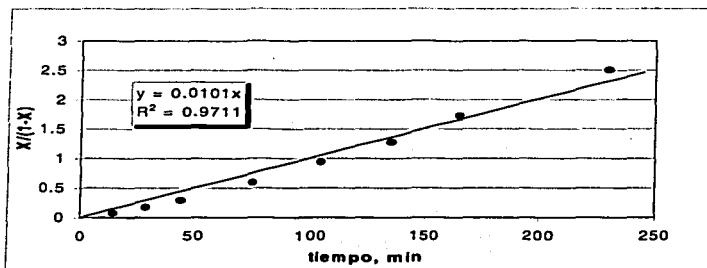
**Anexo B.7** Ajuste del método integral para primer orden de la reacción adb602.



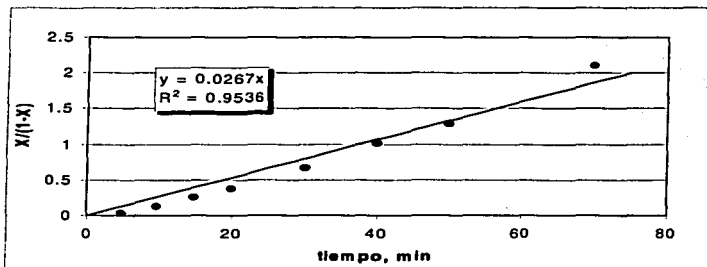
**Anexo B.8** Ajuste del método integral para primer orden de la reacción adb701.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



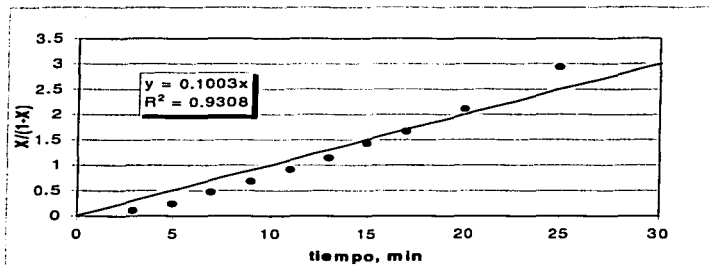


**Anexo B.9** Ajuste del método integral para segundo orden de la reacción adb401.

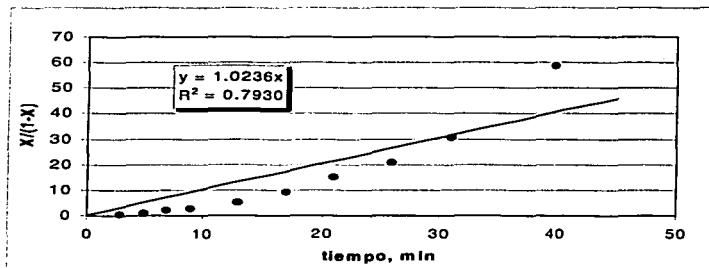


**Anexo B.10** Ajuste del método integral para segundo orden de la reacción adb501.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Anexo B.11** Ajuste del método integral para segundo orden de la reacción adb602.



**Anexo B.12** Ajuste del método integral para segundo orden de la reacción adb701.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN