



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
APLICADA**

Programa de Maestría en Tecnología Polímeros

Tesis de Maestría

Título:

**ESTUDIO CINÉTICO Y MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA
POLIMERIZACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO UTILIZANDO EL SISTEMA
CATALÍTICO BASADO EN $CpTiCl_3/MAO$**

Presenta:

ALEXANDRE CANARIN MADEIRA

Asesores:

Dr. RAMÓN DÍAZ DE LEÓN

Dr. JORGE HERRERA ORDOÑEZ

Saltillo Coahuila, Noviembre-2014

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**ESTUDIO CINÉTICO Y MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA
POLIMERIZACIÓN DEL 1,3-BUTADIENO UTILIZANDO EL SISTEMA
CATALÍTICO BASADO EN CpTiCl₃/MAO**

Presentada por:

ALEXANDRE CANARIN MADEIRA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. RAMÓN DÍAZ DE LEÓN

Dr. JORGE HERRERA ORDOÑEZ

SINODALES

Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente

Dra. Leticia Larios López
Secretario

Dr. José Ramiro Infante Martínez
Vocal

Saltillo Coahuila,

Noviembre del 2014

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la parte de Discusión de Resultados de este documento forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, y que dicha información será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo Coahuila, Noviembre de 2014

Alexandre Canarin Madeira

“La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos, se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta conquistamos lo imposible.”
Carl Sagan

DEDICATORIA

Quisiera dedicar este trabajo a las personas que siempre estuvieron conmigo en todo momento, depositando toda su confianza y apoyo, permitiendo así que todo esto fuera posible aun encontrándome a miles de kilómetros de distancia.

A mis padres José y Raquel, y a mi hermana Tatiane, a quienes agradezco por todo su amor y comprensión.

Gracias por permitirme seguir adelante en esta bonita experiencia, con la cual incrementaron mis conocimientos, tanto en la parte profesional, así como en la personal.

Con todo esto, he aprendido que la felicidad se encuentra en las cosas más simples de la tierra, y para mí, es estar cerca de mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por todo el apoyo brindado en la realización de mis estudios de posgrado en México.

A mis asesores Dr. Ramón Díaz de León y Dr. Jorge Herrera Ordoñez por compartir sus conocimientos, y principalmente por todo el tiempo dedicado, en la elaboración, discusión y conclusión de este trabajo.

Al Dr. Roberto Benavides Cantú, que fue la persona por lo cual conocí a CIQA, en el año de 2008 cuando trabajamos juntos en Brasil, y en el año 2012 me proporcionó todo el apoyo para iniciar mis estudios.

A mis sinodales Dr. José Ramiro Infante Martínez, Dra. Leticia Larios López y Dra. Odilia Pérez Camacho, por el tiempo invertido tanto en la evaluación así como en las recomendaciones para el enriquecimiento de este trabajo.

Al Dr. Gabriel Luna Bárcenas por permitir mi estancia en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) en la ciudad de Querétaro.

Al Técnico Ingeniero Ricardo Mendoza, por todo el soporte en laboratorio y en los análisis de GPC.

A todos los Doctores y Maestros del CIQA, que incrementaron mis conocimientos en la vasta área de los polímeros, con sus clases y seminarios.

A todos los amigos que hice en el tiempo que estuve viviendo en México, a ellos dejo mi agradecimiento especial, los considero a todos como mi gran familia mexicana.

RESUMEN

El presente trabajo documenta la investigación sobre el estudio cinético y modelamiento matemático de la polimerización por coordinación, utilizando un sistema catalítico tipo metalocénico, utilizando el catalizador ciclopentadienil-tricloro-titanio (CpTiCl_3), y el cocatalizador Metilaluminoxano (MAO). Fueron realizadas reacciones variando los principales parámetros de reacción, siendo la temperatura y la relación de los componentes del sistema catalítico (Al/Ti) las más sobresalientes. El estudio experimental se dividió principalmente, en reacciones sin envejecimiento del sistema catalítico y reacciones con activación previa. El estudio cinético corrobora la estimación de las constantes de velocidad de reacción generales por medio de los métodos de ajuste lineal y ajuste *fitting*, además se desarrolló una nueva metodología para la estimación de las constantes de velocidad de reacción específicas para determinado sitio activo por medio de deconvoluciones de cromatogramas de GPC. Las constantes obtenidas fueron utilizadas en la simulación de una reacción del cuadro experimental con el modelo propuesto y sus simplificaciones. Destacándose los siguientes resultados, en el caso de las reacciones sin envejecimiento, un incremento en la cantidad de MAO y CpTiCl_3 , origina un aumento en la conversión y una disminución en los pesos moleculares. En cuanto a las reacciones realizadas a mayor temperatura, se traducen en polimerizaciones que inician rápidamente, sin embargo poseen una conversión final menor que las reacciones a temperaturas inferiores, lo anterior considerando el mismo tiempo de reacción. En el caso de las

reacciones con envejecimiento un incremento en la cantidad de MAO origina un incremento en la conversión, sin embargo, un aumento en la concentración de CpTiCl_3 provoca una disminución en la conversión, así como una disminución de los pesos moleculares. En cuanto a las reacciones realizadas a diferentes temperaturas, es posible observar una tendencia clara, en donde un incremento en la temperatura, incrementa la velocidad de reacción.

El estudio cinético presenta los resultados para las reacciones con envejecimiento variando la temperatura, y la energía de activación estimada por medio de la ecuación de Arrhenius esta entre 44-48kJ/mol, de acuerdo con los dos métodos utilizados de estimación de la velocidad de reacción. Por otro lado, el método de deconvolución pone de manifiesto la velocidad de polimerización específica para dos reacciones que presentaron dos poblaciones de pesos moleculares en los cromatogramas por GPC. Asimismo se obtuvieron las constantes de velocidad de polimerización de dos sitios diferentes, donde un sitio presenta la k_p de aproximadamente 1200 L/mol·min y el otro de 2000 L/mol·min a la temperatura de 25°C. En lo referente a los resultados de la simulación corresponden a una de las reacciones del estudio cinético novedoso donde se presentan las constantes cinéticas de activación estimadas para el mejor ajuste obtenido, sin embargo, es solamente el primer paso donde se fijan las bases para un estudio posterior con mayor profundidad.

CAPÍTULO I

I. INTRODUCCIÓN..... - 1 -

CAPÍTULO II

II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS - 3 -

2.1. Generalidades..... - 3 -

2.2. 1,3 Butadieno..... - 3 -

2.2.1. Propiedades Físicas..... - 4 -

2.3. Polibutadieno - 4 -

2.3.1. Microestructura del Polibutadieno..... - 5 -

2.3.2. Macroestructura del Polibutadieno - 6 -

2.4. Métodos de Obtención - 7 -

2.4.1. Polimerización Radicálica - 7 -

2.4.2. Polimerización Aniónica - 8 -

2.4.3. Polimerización por Coordinación (Ziegler-Natta). - 9 -

2.4.4. Metallocenos..... - 11 -

2.4.4.1. Mecanismos de Polimerización - 14 -

2.4.4.2. Metallocenos de la Polimerización del 1,3-butadieno - 18 -

2.5. Polimerización de 1,3-Butadieno utilizando Titanocenos - 21 -

2.6. Modelamiento Matemático - 24 -

2.6.1. Método de los Momentos..... - 25 -

CAPÍTULO III

III. JUSTIFICACIÓN..... - 26 -

CAPÍTULO IV

IV. HIPÓTESIS..... - 27 -

CAPÍTULO V

V.OBJETIVOS..... - 28 -

5.1. Objetivo General..... - 28 -

5.2. Objetivos Particulares..... - 28 -

CAPÍTULO VI

VI. METODOLOGÍA	- 29 -
6.1. Primer Etapa: Experimental.....	- 29 -
6.1.1. Preparación de Equipo y Reactivos.....	- 29 -
6.1.1.1. Preparación del Reactor.....	- 29 -
6.1.1.2. Purificación y Adición del Disolvente.....	- 31 -
6.1.1.3. Manejo del 1,3-Butadieno.....	- 32 -
6.1.2. Preparación del Sistema Catalítico.....	- 33 -
6.1.3. Polimerización.....	- 34 -
6.1.3.1. Sistemas sin Envejecimiento.....	- 35 -
6.1.3.2. Sistemas con Envejecimiento.....	- 36 -
6.1.3.3. Reacciones de Estudio Adicionales.....	- 36 -
6.1.3.4. Sistemática de Colecta de Material.....	- 37 -
6.1.4. Caracterización del Polímero.....	- 37 -
6.1.4.1. Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC).....	- 37 -
6.1.4.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	- 38 -
6.2. Segunda Etapa: Estudio Cinético y Modelamiento Matemático.....	- 40 -
6.2.1. Estudio Cinético.....	- 40 -
6.2.1.1. Métodos de Estimación de la Constante de Velocidad de Polimerización Global.....	- 41 -
6.2.1.2. Métodos de Estimación de la Constante de Velocidad de Polimerización Específica.....	- 42 -
6.2.2. Modelamiento Matemático.....	- 44 -

CAPÍTULO VII

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 51 -
7.1. Resultados Experimentales.....	- 51 -
7.1.1. Reacciones sin Envejecimiento del Sistema Catalítico.....	- 51 -
7.1.1.1. Influencia de la Relación Al/Ti en la Conversión.....	- 51 -
7.1.1.2. Influencia de la Temperatura sobre la Conversión.....	- 54 -
7.1.1.3. Pesos Moleculares e índices de Dispersidad.....	- 56 -
7.1.2. Reacciones con Envejecimiento del Sistema Catalítico.....	- 61 -
7.1.2.1. Influencia de la Temperatura en la Conversión y en el Peso Molecular.....	- 61 -
7.1.2.2. Influencia de la Relación Ai/Ti en la Conversión y en el Peso Molecular.....	- 63 -
7.1.2.3. Estudios Adicionales.....	- 66 -
7.1.2.3.1. Efecto de la Dilución.....	- 67 -

7.1.2.3.2. Efecto de la Purificación del MAO.....	- 69 -
7.1.3. Análisis de la Microestructura del Polibutadieno	- 71 -
7.2. Estudio Cinético.....	- 73 -
7.2.1. Método de Linealización y Ajuste Fitting.....	- 73 -
7.2.2. Método de Deconvolución de los Cromatogramas de GPC.....	- 78 -
7.3. Resultados de la Simulación.....	- 82 -

CAPÍTULO VIII

VIII. CONCLUSIONES	- 87 -
---------------------------------	---------------

CAPÍTULO IX

IX. TRABAJO FUTURO	- 90 -
---------------------------------	---------------

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	- 91 -
--	---------------

I. INTRODUCCIÓN

La polimerización selectiva del 1,3 butadieno, permite actualmente obtener una gran variedad de productos de hule para distintas aplicaciones. Esta tecnología da acceso a polibutadienos (PB) con una elevada microestructura *cis*-1,4. Lo importante de lo anterior estriba en el hecho de que los PB's con un alto contenido *cis*-1,4, presentan una marcada mejoría en sus propiedades. Lo anterior se atribuye a la habilidad para desarrollar una deformación inducida por cristalización, estando entrecruzado y sin entrecruzar, lo cual provoca una mayor resistencia tensil y a la abrasión. Cabe mencionar que la producción del PB con elevada microestructura *cis*-1,4, ha sido objeto de diversas investigaciones a lo largo de las últimas décadas, fundamentalmente para la producción de llantas y como modificadores de impacto en sistemas poliméricos como el poliestireno de alto impacto (HIPS), poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) [1-3].

Las tecnologías para obtener PB alto *cis*-1,4, se basan en el empleo de sistemas catalíticos basados en cobalto, níquel, titanio y tierras raras donde se destaca el neodimio. Estos sistemas permiten acceder a una gran variedad de PB's alto *cis*-1,4. Como ejemplo se puede mencionar que los PB's ramificados, los cuales se forman con sistemas de cobalto y esencialmente lineales con titanio y neodimio. Los catalizadores de neodimio son los más utilizados para el desarrollo de estos hules, por presentar mayor actividad catalítica y mayor contenido de unidades *cis*-1,4 lo cual garantiza una ventaja en comparación con otros sistemas catalíticos [4]. Sin embargo, los sistemas catalíticos de neodimio tipo

Ziegler-Natta poseen desventajas en relación al control de los pesos moleculares y sus distribuciones debido al gran número de especies catalíticas activas que están presentes durante la reacción.

Los catalizadores metallocenos basados en titanio han sido estudiados en las últimas décadas, en donde las investigaciones presentan resultados principalmente en cuanto al efecto de variables de síntesis, caracterización del producto y probables mecanismos de la polimerización del 1,3-butadieno. Sin embargo, estudios teóricos enfocados al análisis cinético y al modelamiento matemático han sido dejados de lado, a pesar de que esta tecnología ofrece un buen control tanto microestructural (porcentaje de *cis*-1,4), así como macroestructural (distribución de pesos moleculares).

El presente trabajo de tesis, plantea explorar de forma sistemática la polimerización del 1,3-butadieno empleando el sistema catalítico CpTiCl₃/MAO, poniendo especial énfasis en el estudio cinético, para poder estimar los parámetros de velocidad de reacción necesarios, para posteriormente ser utilizados en la simulación del sistema de polimerización.

II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Generalidades

El 1,3-Butadieno fue sintetizado por primera vez en 1863, y la estructura conjugada fue propuesta en 1886. Sin embargo, la habilidad de este monómero butadieno para polimerizar no fue reconocida hasta 50 años después cuando, en 1909, un polímero huloso fue reportado por primera vez vía polimerización térmica [5]. En el año de 1950, el desarrollo de sistemas catalíticos estereo-específicos para la polimerización en solución de 1,3 dienos conjugados fue anunciado. Estas nuevas rutas para la obtención de "hule sintético" permitió el desarrollo de elastómeros basados en PB [6]. Actualmente la producción global del PB es obtenida en gran proporción por procesos de polimerización en solución empleando esencialmente catalizadores de coordinación (Titanio, Cobalto, Níquel y Neodimio) [7].

2.2 1,3 Butadieno

El monómero 1,3-butadieno es considerado el más simple de los dienos conjugados, y su estructura ha recibido atención teórica por su simetría y simplicidad [8]. El monómero puede adoptar dos tipos de conformación principales (ver Figura 1) el *s-trans* y el *s-cis*.

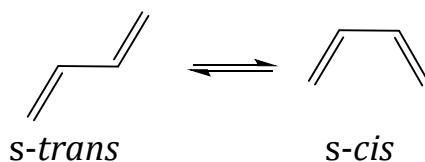


Figura 1. Equilibrio *cis-trans* del 1,3-butadieno

2.2.1 Propiedades Físicas

A temperatura ambiente el 1,3-butadieno es altamente reactivo, gas incoloro y con olor ligeramente aromático (Tabla 1) [9].

Tabla 1. Propiedades físicas del 1,3-Butadieno

Propiedad	Valor
Masa molar (g/mol)	54,09
Temperatura de fusión (°C)	
a 101,3 kPa	-4413
a 200,0 kPa	14,44
a 245,0 kPa	21
Temperatura de ebullición (°C)	-113

2.3 Polibutadieno

El polibutadieno es un hule producido a partir del monómero 1,3-butadieno, que puede ser fácilmente entrecruzado debido a sus dobles enlaces, para formar un elastómero. Este polímero fue sintetizado por primera vez en 1863 aunque su estructura se propuso hasta 1882, Sin embargo, la capacidad para polimerizar butadieno no fue reconocida hasta años después [5].

Después del hule copolímero de estireno-butadieno (SBR), el PB es el hule sintético más importante para propósitos generales. El PB tiene consumo anual de 2.8 millones de toneladas métricas. En términos de producción anual el SBR y el PB son sólo superados por el hule natural, que tiene producción anual de 6.7 millones de toneladas métricas [10].

El PB se obtuvo originalmente por procesos en emulsión, generalmente con resultados indeseados, es decir, el polímero presentaba dificultades de procesamiento debido a malas propiedades y elevados pesos moleculares. Se comercializó hasta su producción en solución, utilizando sistemas aniónicos empleando butil-litio, y con catalizadores Ziegler-Natta, con los cuales se obtuvo una elevada configuración *cis*-1,4 [11].

La microestructura influye directamente en las propiedades finales del PB, las uniones del tipo *cis*-1,4 son muy flexibles, lo que da lugar a valores de T_g bajos (-100°C). Esta elevada flexibilidad le proporciona al PB alto *cis* elevada resistencia a la abrasión, es decir, este tipo de PB al ser sometido a deformaciones rápidas no se rompe como consecuencia de la rápida movilidad de segmentos de cadena.

2.3.1 Microestructuras del Polibutadieno

El 1,3-butadieno puede polimerizar en 3 formas isoméricas, *cis*-1,4, *trans*-1,4 y 1,2-vinilo (Figura 2). Seleccionando el catalizador adecuado y mediante el control de las condiciones de proceso, el PB puede ser sintetizado con varias distribuciones de cada isómero en la misma cadena polimérica [12].

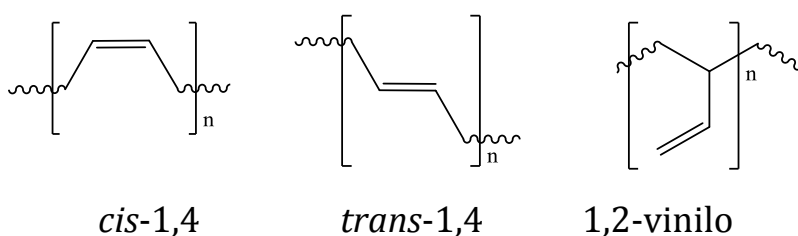


Figura 2. Microestructuras del polibutadieno.

La microestructura del polibutadieno es sumamente importante, ya que las diferencias en el esqueleto del polibutadieno tienen una fuerte influencia en las propiedades mecánicas así como en las propiedades térmicas; por ejemplo el *cis*-1,4-polibutadieno tiene deformaciones sobre el 200% mientras que el *trans*-1,4-polibutadieno no es capaz de presentar tal elongación.

2.3.2 Macroestructura del Polibutadieno

La macroestructura hace referencia al peso molecular, la distribución de pesos moleculares, y la extensión a posibles ramificaciones. La macroestructura también está íntimamente relacionada con el tipo de reacción de polimerización, por radicales libres, aniónica y por coordinación, los cuales se abordarán en el siguiente capítulo.

Dentro de las características más representativas de los polímeros se encuentran el peso molecular (PM) y la distribución de pesos moleculares (DPM). Un polímero tiene propiedades de interés cuando su peso molecular rebasa un cierto valor mínimo cuya magnitud depende de las fuerzas intermoleculares. Además, la distribución de pesos moleculares determina en buena medida las propiedades del polímero tales como las propiedades mecánicas y las de flujo, que son relevantes en las aplicaciones de los polímeros [13]. En forma práctica, la distribución de pesos moleculares se caracteriza por parámetros representativos como los pesos moleculares promedios (en número, M_n , en peso, M_w , promedio z , M_z , etc.), así como por su índice de dispersidad (ID) la relación entre promedio en peso y promedio en número [14].

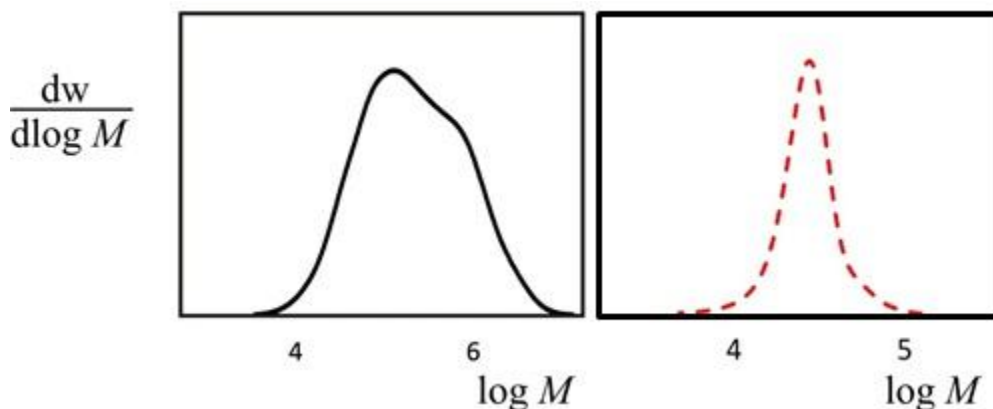


Figura 3. Ejemplos de distribución de pesos moleculares.

2.4 Métodos de Obtención

2.4.1 Polimerización Radicálica

El proceso de polimerización radicalica del 1,3 butadieno se lleva a cabo mediante la adición de un iniciador, generalmente del tipo azo o peróxido. La selección del iniciador a emplear depende del tiempo de vida media, dado que se requiere que el iniciador sea una fuente de radicales libres que aseguren la polimerización a la temperatura seleccionada. La terminación, de manera general ocurre por recombinación, sin embargo cuando se incrementa la temperatura, la terminación por desproporción se ve favorecida. Los niveles relativos de las terminaciones determinan la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Por su parte, las reacciones de transferencia de cadena también afectan la macroestructura del polímero [5,13]. Cabe hacer mención que la alta reactividad de las especies radicalicas resultan en productos con altos niveles de ramificaciones [5].

Por otro lado, al polimerizar el 1,3-butadieno por radicales libres, se obtiene una mezcla de polibutadieno con microestructuras 1,2-vinilo, *cis*-1,4 y *trans*-1,4 con un mayor porcentaje de *trans*-1,4 como se muestra en

la tabla 2, dando como resultado un producto con una temperatura de transición vítrea de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 2. Efecto de la temperatura en la microestructura de PB obtenido por emulsión [5].

Temperatura de polimerización ($^{\circ}\text{C}$)	% <i>cis</i> -1,4	% <i>trans</i> -1,4	% 1,2 vinilo
-33	5.4	78.9	15.6
5	13.0	69.9	16.5
50	19.0	62.7	18.8
70	20.8	59.4	19.8

2.4.2 Polimerización Aniónica

La polimerización aniónica es la tecnología más versátil para producción del polibutadieno en términos de macroestructura. Sin embargo, las tecnologías de catálisis por coordinación son las mejores para obtención de polibutadienos estereo específicos. En las polimerizaciones aniónicas la estabilidad relativa del centro propagante permite un excelente control y manipulación de la conformación de unidades monoméricas en la cadena polimérica.

Las polimerizaciones de este tipo, basadas en sistemas de iniciación con compuesto de alquil-litio, pueden proporcionar un amplio rango de productos de PB con un porcentaje de aproximadamente 50% *cis*-1,4, además estos iniciadores producen bajo porcentaje de 1,2-vinilo (en caso de emplear disolventes no polares) y generan una distribución de pesos moleculares muy estrecha [6].

2.4.3 Polimerización por Coordinación (Ziegler-Natta)

En 1954 empezó la polimerización con catalizadores tipo Ziegler-Natta, después de que Natta descubrió la polimerización del polipropileno. El término "Ziegler-Natta" hace referencia a una gran variedad de catalizadores para la polimerización, generalmente formados por la mezcla de sales de metales de transición de los grupos IV hasta VIII y metales alcalinos de los grupos II o III [16].

El mecanismo de polimerización de alquenos usando los catalizadores Ziegler-Natta son descritos como procesos de polimerización por coordinación o inserción. El término coordinación asume que el crecimiento de la cadena polimérica está ligada al átomo del metal de transición y que la inserción del monómero es por interacción del doble enlace.

La Figura 4 ilustra el mecanismo Cossee para la polimerización por coordinación. El sitio activo es presentado con la vacante de coordinación que atrae a los electrones π del doble enlace. Después, se lleva a cabo la propagación por inserción del monómero en la cadena de polímero R, y restablecimiento de la vacante de coordinación, quedando disponible para inserciones subsecuentes.

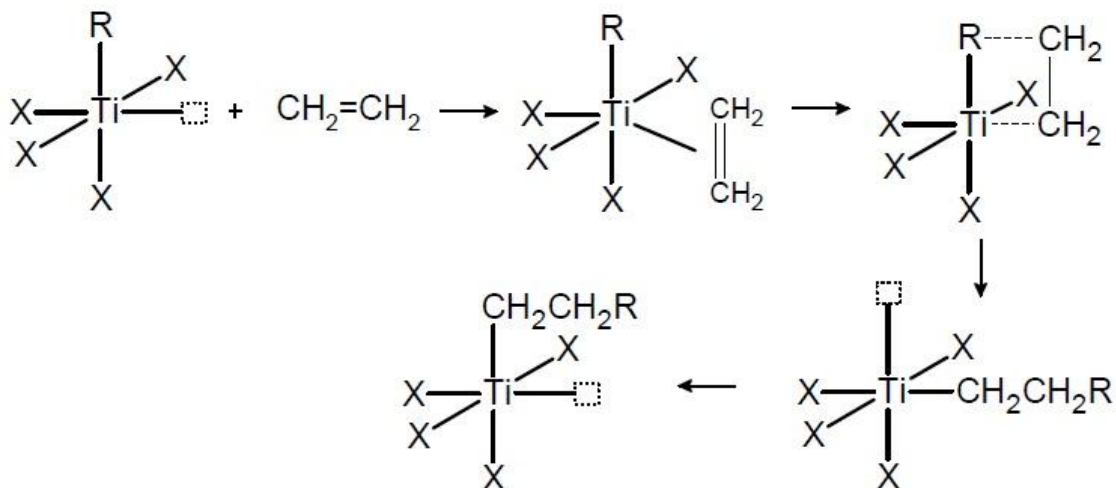


Figura 4. Mecanismo Cossee de polimerización por coordinación [13].

En la polimerización por coordinación, el monómero se inserta entre la cadena en crecimiento y el centro vacante, como consecuencia la cinética de polimerización sufre la influencia del ambiente electrónico y estérico que rodea al metal de transición. Asimismo, la velocidad de polimerización y microestructura están íntimamente relacionadas a la configuración del catalizador. En la polimerización por coordinación el tipo de sitio catalítico regula la velocidad de polimerización. Es importante mencionar que para el reporte de constantes cinéticas fue necesaria la identificación del catalizador, el cocatalizador y el monómero. La polimerización de dienos con alta estereoregularidad se tornó posible por medio del uso de catalizadores Ziegler-Natta, basados en compuestos organometálicos y en presencia de organoaluminios. En el caso de la polimerización de dienos, el control de la microestructura del polímero formado se asocia al tipo de metal de transición que contiene el complejo organometálico. Actualmente, los polidienos con microestructuras regulares pueden ser obtenidos a partir de catalizadores basados en

diferentes tipos de metales de transición, tales como Ti, Co, Ni, Cr, V, Nb, Mo, etc., conteniendo diferentes tipos de ligantes, y en presencia de diferentes tipos de activadores o cocatalizadores. No obstante, los catalizadores más destacados en los metales de transición son Ti, Co, Ni, y en las tierras raras el Nd, incluyendo los sistemas industriales con relevancia comercial [5].

La razón de que se utilice este tipo de técnicas para la obtención del polibutadieno, tiene que ver con el avance en los catalizadores de coordinación, los cuales han permitido controlar la estereoregularidad de los 1,3 dienos. Dependiendo del sistema catalítico que se utilice se pueden obtener altos porcentajes de cualquier microestructura en el polibutadieno [10].

2.4.4 Metalocenos

Los metalocenos con formula general $LL'MtX_2$, han sido ampliamente empleados en las últimas décadas en la polimerización estereoselectiva de un una gran número de monómeros. L y L' son η^5 -ciclopentadienilos que pueden ser los mismos o diferentes. Entre los ligantes más estudiados están el η^5 -ciclopentadienilos, indenil, fluorenil y tetrahidroindenil. Mt son metales de transición del grupo 4, siendo zirconio y titanio los más empleados. El grupo X es usualmente el halógeno cloro, pero también pueden ser metilos [13].

Los catalizadores metalocenos son conocidos como compuestos del tipo *sandwich* debido a su estructura, un átomo de un metal de transición está

presente entre dos anillos, o en el caso de un anillo son conocidos como compuestos del tipo *half-sandwich* o geometría piano-stool.



Figura 5. Arreglos de los catalizadores titanocenos, diciclopentadienil-dicloro-titanio (Sandwich) y ciclopentadienil-tricloro-titanio (Half-sandwich).

La estereoselectividad puede ser controlada y variada para producir diferentes productos estereoregulares mediante la apropiada selección tanto del metaloceno, así como de las condiciones de reacción. Los iniciadores metalocenos son considerados *single-site*, a diferencia del tradicional Ziegler-Natta, debido a que cada metal participante en la polimerización presenta el mismo ambiente de coordinación, resultando en polímeros con distribuciones de pesos moleculares angostas y con la microestructura controlada [17].

Los metalocenos son empleados para la producción de poliolefinas de uso común y algunos procesos se realizan en forma comercial. La preparación del catalizador puede ser en solución, sin embargo, necesitan estar soportados para los procesos *slurry* o en fase gaseosa, el soporte más empleado es SiO_2 para reacciones en fase gaseosa y MgCl_2 en el proceso *slurry*.

Los catalizadores del tipo metallocenos, así como los iniciadores Ziegler-Natta, requieren activación por un ácido de Lewis, también conocido como cocatalizador. Inicialmente fueron utilizados compuestos comunes de alquilaluminio, como AlRCl_2 y AlR_3 , pero presentaron baja actividad catalítica. El uso del metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador, resultó en el incremento de la actividad catalítica del metalloceno.

El metilaluminoxano tiene dos funciones: la primera de ella es la alquilación del metal de transición clorado, y la segunda es la reducción o abstracción del segundo cloro para producir la especie catalítica activa catiónica con el sitio de coordinación vacante, como se presenta en el Esquema 1.



Esquema 1: Ejemplo de la formación de determinada especie activa con catalizador metalloceno [13].

La reactividad de los sitios activos es elevada porque los contra iones, que son $(\text{CMAO})^-$ o $(\text{CH}_3\text{MAO})^-$ o la mezcla de los dos, son aniones débilmente coordinados y voluminosos. La reactividad decrece cuando el contraión es fuertemente coordinado.

El MAO es obtenido por la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA), el cual es un compuesto oligomérico. A pesar de su gran importancia, su estructura no se ha esclarecido totalmente. El MAO es probablemente una mezcla de estructuras lineales, cíclicas y tridimensionales que poseen la unidad repetitiva que se muestra en la Figura 6.

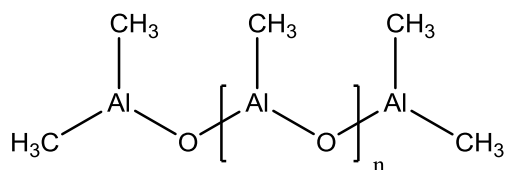


Figura 6. Metilaluminoxano: Fórmula general.

Para la activación del sistema catalítico, el MAO debe estar presente en relativo exceso en relación al catalizador metaloceno, en general las relaciones molares del MAO entre el catalizador (Al/Mt) son de 10^2 - 10^4 :1, para lograr mejor actividad y perfiles cinéticos estables. En general, se añade primero al reactor completamente o en porciones con la finalidad de destruir impurezas antes de la adición del catalizador metaloceno, las impurezas pueden desactivar al metaloceno cuando este es añadido primero [13].

2.4.4.1 Mecanismo de Polimerización

El mecanismo de polimerización de olefinas por coordinación ha sido estudiado extensivamente desde el descubrimiento de los catalizadores Ziegler-Natta y Phillips. Algunas de las etapas del mecanismo han quedado establecidas y constituyen lo que se llama modelo estándar para la cinética de polimerización.

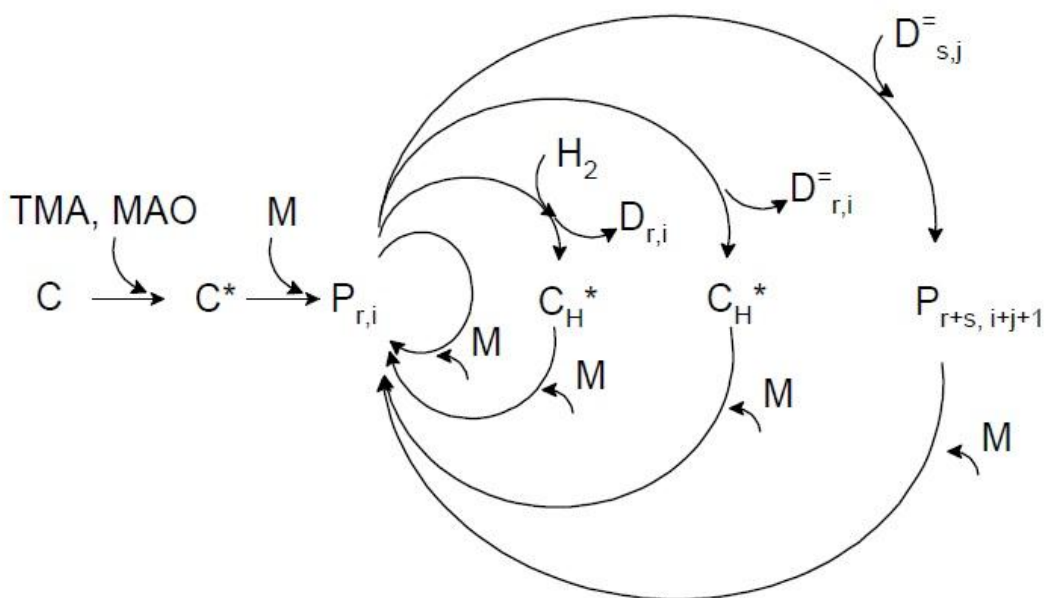
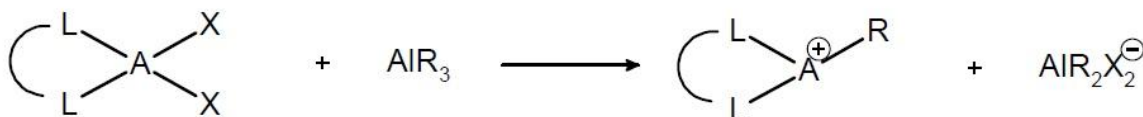


Figura 7. Modelo estándar sobre el mecanismo general de la polimerización por coordinación, en donde: C, catalizador; TMA y MAO, cocatalizadores; C*, especie activa; M, monómero; $P_{r,i}$, cadena viva de longitud r y i ramificaciones largas; C_H^* , sitio con el hidruro metalico; H_2 , hidrógeno (agente de transferencia); $D_{r,i}$, cadena muerta con la extremidad saturada; $D_{r,i}^-$, cadena muerta con doble enlace terminal (macromonómero)[18]

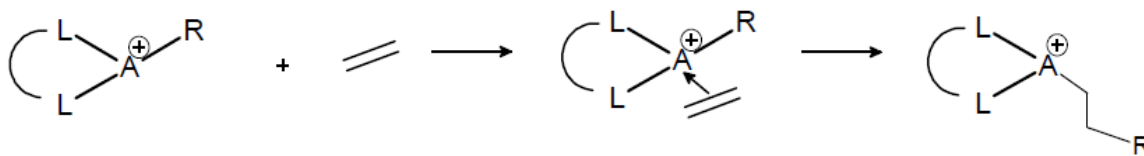
La Figura 7 muestra las principales etapas del ciclo catalítico del modelo estándar. Un sitio catalítico activo, C^* , es formado cuando el catalizador, C, reacciona con el cocatalizador, MAO, por ejemplo, esa reacción es generalmente rápida. La primera inserción del monómero produce la cadena de polímero viva de longitud 1, $P_{1,i=0}$, se asume $i=0$ cuando no hay ramificaciones de cadenas largas. En crecimiento de la cadena ocurre con inserciones consecutivas (ciclo interno), hasta que ocurran reacciones de transferencia. El segundo ciclo muestra la transferencia al hidrógeno y el tercer ciclo la transferencia al hidrogeno- β .

Cuando la molécula de hidrógeno reacciona con una cadena propagante, un átomo de hidrógeno se une al sitio activo, formando un sitio metálico hidrogenado, C_H^* , mientras que el otro átomo de hidrógeno se transfiere al extremo de la cadena, formando una cadena muerta saturada. En la transferencia al hidrogeno- β , de nueva cuenta se forma el sitio metálico hidrogenado, pero el hidrógeno es proveniente del carbón- β de la cadena viva, generando ahora una cadena muerta con una terminación vinílica (doble enlace terminal), estas cadenas con la terminación vinílica son susceptibles a reacciones de formación de ramas largas, cuando se usa un catalizador apropiado para este fin. Los sitios hidruros metálicos formados en las transferencias son activos para la polimerización e iniciarán otra cadena de polímero mediante propagación normal de los monómeros.

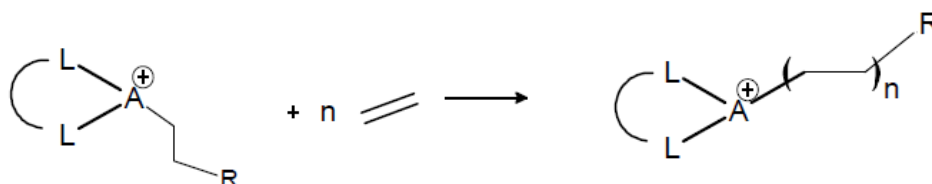
Ahora bien, en mayor detalle se presenta el mecanismo de activación de sistema catalítico y posterior polimerización de acuerdo a los esquemas 2a, 2b y 2c, donde, L representa los ligantes, grupos ciclopentadienilos para metallocenos, o átomos de cloro y magnesio para catalizadores Ziegler-Natta; El metal de transición es representado por la letra A; X son átomos halógenos, generalmente el cloro; R es el sustituyente alquílico.



Esquema 2a: Activación del catalizador con el cocatalizador

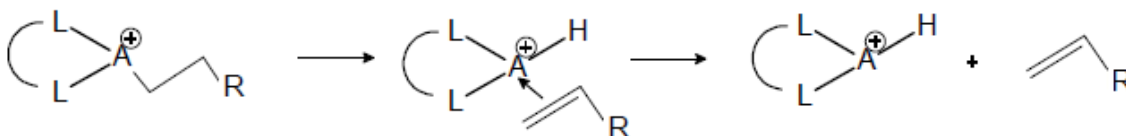


Esquema 2b: Iniciación de la cadena

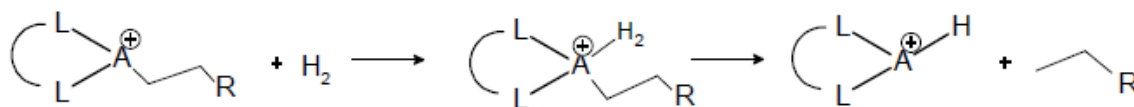


Esquema 2c: Propagación de la cadena

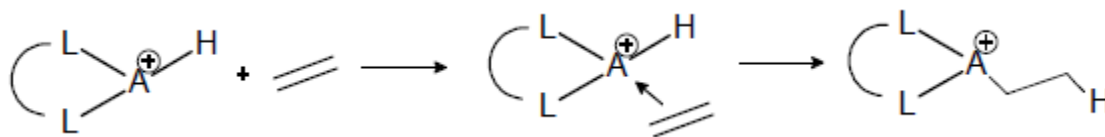
En el Esquema 2a se presenta la activación del catalizador, en este caso el cocatalizador AlR_3 actúa como agente alquilante y reductor, extrayendo dos átomos de halógeno del catalizador y sustituyendo un grupo alquilo. El resultado es un sitio activo catiónico y un anión no-coordinante ($AlR_2X_2^-$) que es necesario para la estabilización del catalizador. El sitio activo deficiente de electrones está preparado para atraer los electrones π del doble enlace olefínico; el grupo alquilo R ahora es el extremo no propagante de la cadena polimérica.



Esquema 2d: Eliminación del hidrógeno- β



Esquema 2e: Transferencia de cadena al hidrógeno



Esquema 2f: Iniciación del sitio metálico hidrogenado

Por su parte, los Esquemas 2d y 2e muestran específicamente las transferencias al hidrógeno- β y al hidrógeno molecular, respectivamente, con la particularidad que en las dos reacciones el sitio activo con hidruro metálico es igual. Finalmente en el Esquema 2f se presenta la etapa de iniciación del nuevo sitio activo formado en las reacciones de transferencias de cadena anteriores [18].

2.4.4.2 Mecanismo de la Polimerización del 1,3-Butadieno

La variedad y el ámbito de las polimerizaciones de dienos conjugados son generalmente más complicadas en comparación con las polimerizaciones de α -olefinas. Las reacciones de inserción del 1,3-butadieno, conducen a polibutadienos que pueden ser de microestructura *cis*-1,4 y *trans*-1,4 y además, 1,2-vinilos que pueden adoptar estructuras atácticas, sindiotácticas e isotácticas.

El mecanismo más aceptado es proveniente de los estudios de Cossee y Arlman [19,20], en el cual se propone que la propagación tiene lugar en dos pasos I) la coordinación en el sitio vacante del complejo metálico y II) la inserción del monómero en la cadena.

La unidad terminal alílica de la cadena polimérica puede ser coordinada en las conformaciones *anti* o *syn* en el centro metálico. Tanto el *anti* como el *syn*, consideran la conformación del átomo de hidrógeno en el carbono

2 (C2) y el grupo CH₂R en el carbono 3 (C3) del grupo alílico, como se muestra en la figura 8. En la terminación *anti* π -alílica, la cadena polimérica es derivada de la simple coordinación *s*- η^4 -*cis* del butadieno, la terminación de la cadena polimérica *syn* π -alílica puede surgir de la coordinación simple *s*- η^2 -*trans* o *s*- η^4 -*trans* del butadieno. Cabe mencionar que las unidades coordinadas en la forma *anti* o *syn* coordinada son cruciales para determinar la estructura del producto de reacción. La conformación *anti* da lugar a polímeros 1,4 de microestructura *cis*-1,4, mientras la conformación *syn* conduce a la formación *trans*-1,4. Después de la inserción del dieno en el centro metálico, el doble enlace recién formado en la cadena, ayuda en la estabilización del sistema a través de transferencia de electrones por retrodonación π . El polibutadieno 1,2-vinilo es derivado de ambas conformaciones *anti* y *syn* [21].

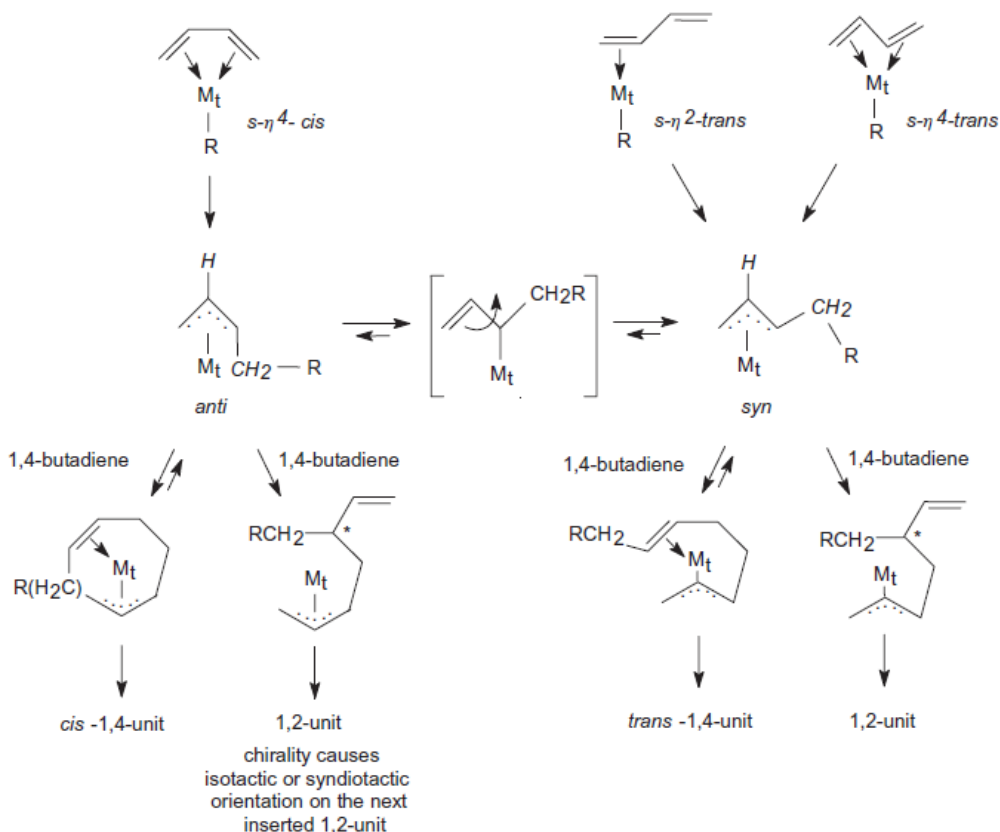
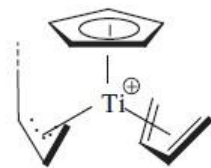


Figura 8: Mecanismo general de la polimerización del 1,3-butadieno y formación de las diferentes microestructuras [21].

Respecto a la estereoquímica de la polimerización del 1,3-butadieno, Ricci y colaboradores [17], sugieren que solamente la coordinación del tipo *prone* (ver figura 9), puede dar lugar a polímeros *cis*-1,4-isotácticos o 1,2-sindiotácticos. Si el monómero entrante reacciona en el carbono uno del grupo butenilo, una unidad-1,4 es obtenida debido a que el nuevo grupo butenilo tiene la misma quiralidad como su precursor. Por otro lado, la reacción del monómero entrante en el carbono tres del grupo butenilo produce una unidad 1,2 y el nuevo grupo butenilo tiene quiralidad opuesta con respecto a su predecesor, resultando en un polímero 1,2-sindiotáctico.



Formula 1.

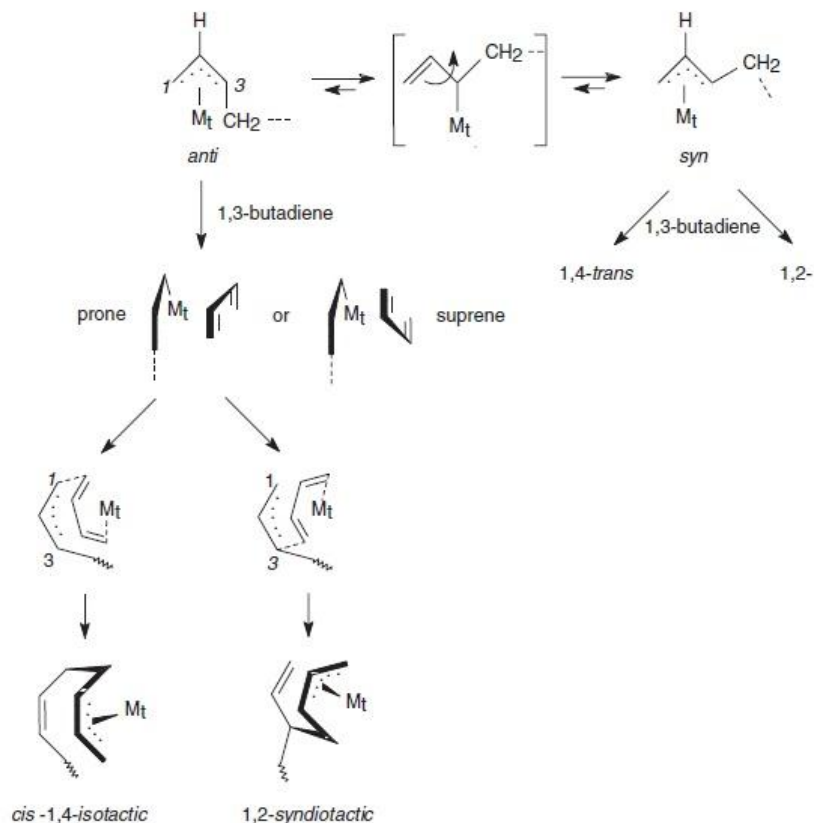


Figura 9. Estereoquímica de la polimerización del 1,3-butadieno [21]

2.5 Polimerización de 1,3-Butadieno utilizando Titanocenos

En el análisis del estado del arte de la polimerización del 1,3-butadieno utilizando monotitanocenos como catalizadores, se pueden apreciar a continuación, los principales estudios de acuerdo a la literatura. Oliva y colaboradores, reportaron las primeras investigaciones sobre la polimerización de dienos empleando complejos de sitio-único, siendo los mono ciclopentadienil titanocenos el centro de interés, y en especial el

sistema activado con el MAO. Bajo las condiciones de síntesis empleadas, reportan de forma cualitativa la obtención de PB con alta microestructura *cis*-1,4 [22].

En otros trabajos se reporta también la síntesis y caracterización del polímero, donde se evidencia cuantitativamente la microestructura del polibutadieno del orden de 70-80% del *cis*-1,4 a través de estudios de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C . Además, polimerizaciones con carácter viviente fueron obtenidas, presentando distribuciones de pesos moleculares estrechas. En tales investigaciones también se evaluó el efecto de sustituyentes en el anillo con diferentes estructuras [23–26].

En la Tabla 3 se muestra un compendio de los principales trabajos relacionados con la polimerización del 1,3 empleando monotitanocenos.

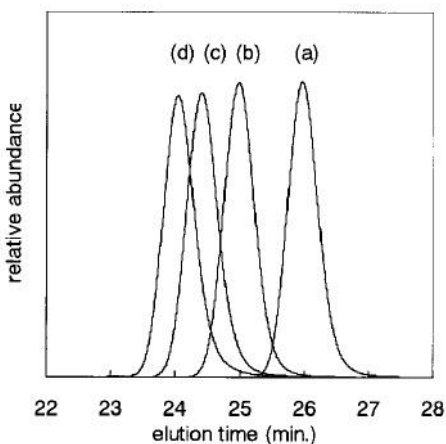
Tabla 3. Comparación de parámetros y condiciones entre estudios reportados empleando monotitanocenos para la polimerización del 1,3-butadieno.

Autor	Al/Ti	Tipo de catalizador	disolvente	Sistema co-catalizador	Envejecimiento
Ikai (1999)	1000	CpTiCl_3	Tolueno	MMAO	NO
Miyasawa (1999)	1000	CpTiCl_3	Tolueno	MAO	SI (5 min)
Miyazawa (2004)	1000	$\text{C}_5\text{H}_4\text{RTiCl}_3$ (R = H, n-Butyl, etc.)	Tolueno	MAO	SI
Costabile (2007)	60	CpTiCl_3	Tolueno	MAO/ TMA	NO

Tabla 4. Resultados reportados de la polimerización del 1,3-butadieno [24].

Table I. Preliminary Results of 1,3-Butadiene (BD) Polymerization with Some Catalyst Systems

Run	[BD] wt %	Aging	Temp. °C	Time h	Yield %	M_n (theor.)	M_n (obs.) ^d	M_w/M_n	I.E. ^e %	cis %	trans %	vinyl %
1 ^a	6.7	yes	25	0.3	91	91,000	178,000	1.36	51	77 ^f	8 ^f	15 ^f
2 ^a	6.7	no	25	0.25	81	81,000	216,000	1.26	38			
3 ^a	6.4	yes	-25	35	84	84,000	181,000	1.04	46	84 ^f	6 ^f	10 ^f
4 ^a	4.4	no	-25	24	trace	—	155,000	1.04	~0			
5 ^b	—	—	25	2	72	—	28,700	1.20	—	78	—	—
6 ^c	—	—	-70	70	36.4	—	63,000	1.74	—	99.4	—	—


Figura 10. Cambios en la DPM a lo largo de la polimerización, a) 26%, b) 48%, c) 69%, y d) 84% de conversión [24].

En cuanto a la formación de especies activas para la polimerización del 1,3-butadieno, se han propuesto varios estudios teóricos y experimentales. Donde a partir de ellos se ha establecido que, para que tenga lugar la polimerización de dienos conjugados, el catalizador debe ser reducido a un número de oxidación +3, donde se forma el catión $[\text{CpTi-R}]^+$ el cual es el responsable de propiciar la polimerización [27-30].

2.6 Modelamiento Matemático

El modelamiento cinético es fundamental en el diseño y control de reactores. La cinética de la reacción de polimerización del butadieno, ha sido exhaustivamente investigada y varias expresiones de velocidad y pesos moleculares fueron desarrolladas y utilizadas [31]. Al obtener un modelo matemático capaz de predecir la producción de polibutadieno se facilitará la optimización del proceso, controlando así la masa molecular el índice de dispersidad e incluso la cantidad de *cis*-1,4-polibutadieno que se producirá a partir de la variación de algunos parámetros fáciles de controlar.

La simulación es una herramienta que permite mejorar la productividad de un sistema prediciendo la manera en cómo se comportará al modificarse ciertas variables. Por otro lado en el campo del modelado de sistemas poliméricos se han utilizado muchas técnicas numéricas y simplificaciones para el estudio de la evolución de la distribución de masas moleculares [32].

Para el caso del diseño y control de reactores, se presupone que ya se conoce el mecanismo de reacción. Sin embargo, cuando éste no es el caso el modelamiento matemático también es útil para investigar mecanismos de reacción mediante la comparación y discusión de las diferencias y similitudes de resultados de simulación con datos experimentales.

Cabe mencionar que el mejoramiento del desempeño en el polibutadieno a través de un incremento en la microestructura *cis*-1,4, trae consigo de manera importante un problema técnico, debido a que el proceso que da acceso a este tipo de materiales es altamente complejo, multifactorial y

además, dinámico [33]. Estos factores hacen necesario el uso de modelos matemáticos para la investigación del mecanismo y eventualmente para un adecuado control y optimización del proceso de polimerización, además de que pueden constituir una herramienta muy valiosa como guía para el trabajo experimental.

En el ámbito general de la polimerización por coordinación, la ecuación cinética de velocidad de polimerización estándar para sistemas homogéneos, cuando la adsorción de los componentes o monómeros es despreciable, es expresada como:

$$R_p = k_p [C^*][M] \quad (1)$$

Donde, k_p es la constante de velocidad de reacción (L/mol.min), $[C^*]$ es la concentración molar de especies activas (mol/L), y $[M]$ la concentración molar de monómero (mol/L).

2.6.1 Método de los momentos

El método sirve para estimar parámetros de una distribución de frecuencias (media, varianza, mediana), de una población a partir de datos para una muestra y luego igualándolos a los de la población [34].

Se puede reconstruir toda la distribución a partir de un número infinito de momentos. Si la distribución no es compleja, se puede hacer una buena aproximación con un número finito de momentos. Para cinéticas sencillas se pueden derivar ecuaciones para el desarrollo de los momentos directamente de los balances de materiales.

El momento k-ésimo sobre el origen de la variable (discreta) aleatoria “P_j” que es la cadena de polímero P de longitud j, puede ser definido como:

$$\mu_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k P_j \quad (2)$$

Algunas polimerizaciones requieren solo dos parámetros para describir la distribución de masas molares o la distribución de longitudes de cadena del polímero. En tales casos, se pueden calcular el primero y el segundo momento de la distribución para generar los pesos moleculares promedios en número y peso [35].

III. JUSTIFICACIÓN

A pesar de que la obtención de PB a partir de catalizadores catiónicos basados en metallocenos presentan marcadas ventajas con respecto a los catalizadores tipo Ziegler-Natta, asociadas a las altas actividades catalíticas que resultan en altas velocidades de polimerización y fundamentalmente a un mayor control en la distribución de pesos moleculares, manteniendo por supuesto una alta microestructura *cis*-1,4, pocos trabajos reportan el modelo matemático que describa tal proceso de polimerización. Además, la información sobre las constantes cinéticas asociadas con los principales eventos de la polimerización es también escasa. En este sentido, la presente propuesta gira en torno al estudio cinético experimental y modelamiento matemático de la polimerización del 1,3-butadieno utilizando catalizadores catiónicos basadas en monotitanocenos. En específico se plantea utilizar el ciclopentadienil-tricloro-titanio activado con metilaluminoxano como caso de estudio debido a la disponibilidad comercial de este catalizador. En particular se plantea efectuar estudios experimentales para evaluación de las diferentes condiciones de reacción, en especial, la relación Al/Ti, la temperatura con y sin envejecimiento del sistema catalítico y estudios cinéticos de velocidad de reacción a partir de desconvoluciones de la distribución de pesos moleculares para reacciones con multi sitios para estimación de las constantes específicas de cada sitio de polimerización.

IV. HIPÓTESIS

Teniendo en cuenta la información disponible en la literatura, las hipótesis sobre las que se basa la presente investigación son las siguientes:

- ❖ Se propone la posibilidad de desarrollar un estudio cinético específico de la polimerización del 1,3-butadieno vía monotitanocenos activados con metilaluminiooxano, con estimación de parámetros cinéticos y adaptación a un modelo matemático.

- ❖ Se propone la obtención de polímeros con control simultáneo en la microestructura y en la macroestructura.

V. OBJETIVOS

La revisión bibliográfica pone en evidencia la necesidad de profundizar y explorar en nuevos sistemas de polimerización en solución que conduzcan a la obtención del 1,3-butadieno, en presencia de nuevos sistemas catalíticos, para posteriormente predecir el comportamiento de dicho sistema a través de un modelamiento matemático.

5.1 Objetivo General

“Estudiar teórica y experimentalmente la polimerización en solución del 1,3-butadieno utilizando el catalizador metaloceno (CpTiCl_3) activado con MAO”.

5.2 Objetivos Particulares

- ❖ Estudiar sistemáticamente la polimerización del 1,3-butadieno en solución empleando tolueno, y definiendo como variables: I) temperatura, II) relación organoaluminio/catalizador III) relación solvente/monómero y IV) con y sin envejecimiento del catalizador.
- ❖ Tratar los datos experimentales para el cálculo y la estimación de la constante de velocidad de polimerización experimental tanto general como específica.
- ❖ Adaptar el modelo matemático desarrollado por el método de los momentos para describir la distribución de los pesos moleculares de la polimerización de 1,3-butadieno utilizando como catalizador metaloceno el monotitanoceno.

VI. METODOLOGÍA

La metodología se divide en dos etapas, la etapa experimental y la etapa de tratamiento de datos y simulación, en la primera etapa se realizaron polimerizaciones utilizando el sistema catalítico basado en titanio, posteriormente se analizaron los resultados para obtener las constantes cinéticas, la cuales fueron empleadas en el modelo matemático.

6.1 Primera Etapa: Experimentación

La etapa consiste en la polimerización del polibutadieno por medio del sistema catalítico metalocénico de titanio (CpTiCl_3) con y sin envejecimiento del catalizador. En esta sección se describen los procedimientos previos necesarios para realizar la polimerización. Cabe señalar que a pesar de que el sistema catalítico recibió diferentes tratamientos previos, algunas de las técnicas fueron las mismas para ambos sistemas, por ejemplo, la preparación del reactor, la adición y purificación de solventes entre otros.

6.1.1 Preparación de Equipo y Reactivos

6.1.1.1 Preparación del Reactor

Se utilizó un reactor Parr de acero inoxidable con capacidad de 1L como el que se muestra en la Figura 11, el cual cuenta con un controlador Parr 2828 de temperatura, por medio de una chaqueta eléctrica, mientras que el enfriamiento se realiza a través de un serpentín interno de $\frac{1}{4}$ de

pulgada, por el cual fluye agua cuyo paso fue regulado por una válvula solenoide, operada por el dispositivo de control antes mencionado. La agitación también fue controlada por el dispositivo Parr 2828 y se utilizó un agitador de doble propela.

Para garantizar que no exista desactivación del catalizador, el reactor fue inertizado, y para ello fue lavado perfectamente entre cada reacción utilizando disolventes orgánicos como tolueno o ciclohexano. El exceso de estos disolventes fue retirado con acetona ya que posee un punto de ebullición menor y se puede retirar más fácilmente. Después, el reactor fue calentado hasta 150°C y una vez alcanzada la temperatura se realizó vacío dentro del reactor, el vacío se alternó con ciclos con un flujo de nitrógeno de ultra alta pureza para asegurar que los restos del disolvente de limpieza y trazas de oxígeno o humedad hayan sido eliminados del reactor.



Figura 11. Reactor Parr de 1L

6.1.1.2 Purificación y Adición del Disolvente

Como disolvente se utilizó tolueno grado analítico 99.8% de pureza proveniente de Sigma-Aldrich. No obstante, se purificó empleando un sistema de destilación de vidrio con matraz de fondo redondo de capacidad de 5L, en el cual se adicionaron hojuelas de sodio metálico y benzofenona, se mantuvo en agitación magnética constante mientras fue calentado por una manta de calentamiento regulada por un reóstato. El sistema de destilación fue previamente sellado y se aplicó la técnica *schlenk* para extraer las trazas de aire y humedad. El destilado fue transvasado a recipientes herméticos de acero inoxidable con capacidad de 3L (tanques del sistema de adición de disolventes o suministrador móvil), previamente curados con calentamiento en mechero bunsen y ciclos de vacío y nitrógeno de ultra alta pureza. Una vez almacenado en los tanques del sistema de adición de disolventes, el tolueno fue forzado a fluir por diferencia de presión hacia los tubos de medición en los cuales se midió de manera precisa la cantidad necesaria de disolvente para cada reacción. El disolvente medido fue adicionado al reactor por medio de una línea de tubo de acero inoxidable de 1/4 de pulgada previamente purgada con vacío y nitrógeno de ultra alta pureza asegurando que el disolvente no entrase en contacto con el medio ambiente.

Las cantidades de disolvente adicionado a las reacciones fueron establecidas considerando relaciones de la masa de disolvente entre la masa de monómero. En las reacciones más concentradas, la relación fue 12 veces más disolvente, y en las reacciones con mayor dilución se utilizó una relación de 15.



Figura 12. Suministrador móvil de disolventes.

6.1.1.3 Manejo del 1,3-Butadieno

El 1,3-butadieno que se utilizó en fase líquida bajo presión de nitrógeno de ultra alta pureza fue proporcionado por la empresa *Dynasol Elastómeros*. El 1,3-butadieno fue transvasado a un recipiente de acero inoxidable de doble salida como el que se muestra en la Figura 13. El recipiente se llenó a través de una línea de acero inoxidable acoplada a un par de purificadores, constituidos por una columna empacada de una mezcla de alúmina y malla molecular.

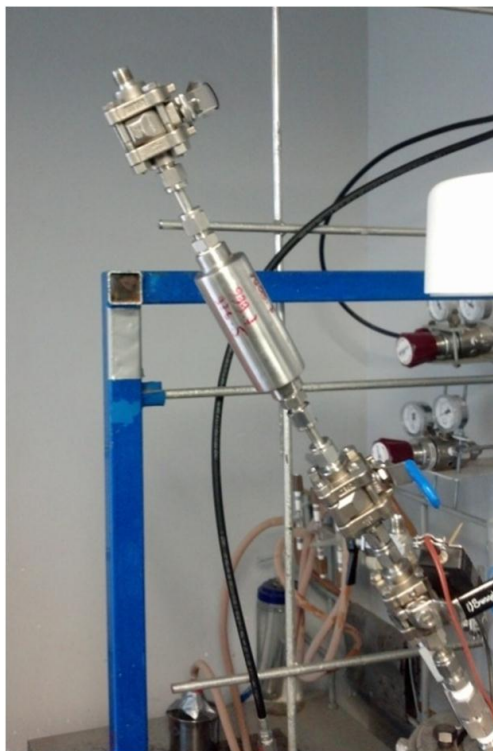


Figura 13. Recipiente de acero inoxidable para adición del butadieno.

6.1.2 Preparación del Sistema Catalítico

El sistema catalítico se basó en el catalizador metalocénico ciclopentadieniltriclorotitanio (CpTiCl_3) y el cocatalizador metilaluminoxano (MAO). Debido a que el CpTiCl_3 es un polvo, fue pesado primero dentro de un matraz curado con la técnica *schlenk* y se diluyó en tolueno destilado. Para el procedimiento sin envejecimiento esa solución con el catalizador fue adicionada directamente al reactor y posteriormente fue adicionado la solución de MAO 10% en peso al reactor, con ayuda de jeringas previamente curadas con ciclos de vacío y nitrógeno de ultra alta pureza. En el sistema con envejecimiento, una determinada cantidad de la solución de MAO fue adicionada directamente en el matraz con la solución de catalizador, dejándose reaccionar por 15 min a 25°C . Todo el sistema catalítico en los dos casos fue manejado

dentro de una caja de guantes M-Braun con atmosfera inerte de nitrógeno de ultra alta pureza (ver Figura 14).



Figura 14. Caja de guantes utilizada para preparar el catalizador.

Las cantidades de catalizador y cocatalizador fueron manejadas tomando en cuenta la relación MAO/Catalizador, es decir la relación Al/Ti. Donde el cambio en la relación Al/Ti fue realizado la siguiente manera:

- ❖ Manteniendo la cantidad de catalizador fija y cambiando la cantidad del organoaluminio.
- ❖ Manteniendo la cantidad del organoaluminio fija y cambiando las cantidades del catalizador.

6.1.3 Polimerización

Se establecieron dos cuadros experimentales diferentes para los sistemas sin y con envejecimiento, esto basado en los tipos de datos obtenidos en cada sistema de reacción.

6.1.3.1 Sistemas sin Envejecimiento

Se llevó a cabo la síntesis del PB en un reactor de acero inoxidable descrito previamente de 1L, con calentamiento por resistencias y enfriamiento por serpentín interno. Donde se adicionaron inicialmente 156 g de tolueno y 13 g de butadieno (proporción tolueno/butadieno igual a 12), el procedimiento sin envejecimiento se hizo agregando por separado, primeramente el MAO y después la solución de $CpTiCl_3$ en tolueno al reactor.

Tabla 4. Cuadro de reacciones correspondientes al sistema sin envejecimiento

T (°C) \ Al/Ti	250	500	750	1000
10	X			
25	X	X	X	X
40	X			
60	X			

La reacción fue finalizada con la adición de 50 mL de metanol y con 1 mL de aditivo antioxidante irganox 1076 a 1 % en peso en tolueno. El producto final fue coagulado en metanol acidificado con solución 5 % en volumen de ácido clorhídrico. El polímero fue secado a temperatura ambiente por 24 horas en campana con extracción de vapores y almacenado en charolas de aluminio y empacados en bolsas plásticas.

6.1.3.2 Sistemas con Envejecimiento

Se llevaron a cabo las reacciones con envejecimiento en un reactor Parr de 1L de acero inoxidable enchaquetado y sistema de calentamiento y enfriamiento a través de un sistema dinámico de control de temperatura marca Julabo modelo presto A40.

Las reacciones con envejecimiento fueron realizadas con tiempo de contacto previo de 15 minutos entre la solución del catalizador y el MAO. Posteriormente, el sistema catalítico se agregó al reactor que contenía tolueno y finalmente se realizó la adición del 1,3-butadieno al reactor.

Tabla 5. Cuadro de reacciones correspondientes al sistema con envejecimiento

T (°C) \ Al/Ti	150	250	500
-5		X	
10		X	
25	X	X	X

El procedimiento de terminación fue realizado de la misma manera que para el estudio sin envejecimiento.

6.1.3.3 Reacciones de Estudios Adicionales

Se realizaron dos estudios adicionales, el primero evaluando el efecto de la dilución del monómero, y el segundo el efecto de la purificación de la solución de MAO en la velocidad de reacción y pesos moleculares.

Las dos reacciones fueron realizadas a la temperatura de 25 °C, la relación Al/Ti igual a 250, y la concentración del catalizador en 0.89 mmol/L. En la reacción con dilución la relación masa Tolueno/Butadieno cambió a 15. Y en la reacción con purificación del MAO, la concentración de MAO es la misma utilizada en la reacción sin purificación. No obstante, la solución del MAO pasa por el proceso de purificación donde dentro de la caja de guantes en un matraz el disolvente es retirado por arrastre bajo vacío a 30 °C y atrapado en recipientes con nitrógeno líquido. La solución del MAO fue secada hasta la aparición de sólidos blancos, dejando 30 min más según el procedimiento de Reddy y colaboradores [36].

6.1.3.4 Sistemática de Colecta de Material

En cada polimerización fueron colectadas diferentes muestras en determinados tiempos, para el análisis de conversión y peso molecular. Los tiempos fueron fijados en 15, 25, 35, 45, 60, 90 y 120 min para la mayoría de las reacciones. Sin embargo, respetando un criterio de diferencia de velocidad de reacción en determinadas condiciones estudiadas los tiempos fueron modificados. Para el análisis de conversión, el procedimiento fue del tipo gravimétrico. La colecta para análisis de pesos moleculares fue realizada en recipientes de vidrio conteniendo metanol con solución antioxidante *irganox* 1% en peso en tolueno.

6.1.4 Caracterización del Polímero

6.1.4.1 Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC)

El análisis de pesos moleculares y distribución de pesos moleculares se realizó empleando un cromatógrafo de la marca Agilent, modelo PL-GPC 50 con calibración universal basada en estándares de poliestireno y tetrahidrofurano (THF) como disolvente. Se emplearon disoluciones preparadas a una concentración de 1 mg de polímero por cada 1 mL de disolvente filtradas con filtros de tamaño de poro de 0.25 μm .

6.1.4.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los análisis de RMN ^1H y RMN ^{13}C se llevaron a cabo en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear marca JEOL Eclipse de 300 MHz. La adquisición y el manejo de los datos se realizaron mediante el software DELTA. Las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl_3) a la concentración de 20 mg/mL y colocadas en tubos de cuarzo de 5 mm de diámetro, para posteriormente ser analizadas a temperatura ambiente.



Figura 15: Equipo de RMN utilizado en el análisis de PB alto *cis*-1,4.

Las ecuaciones utilizadas para estimar la relación de (*cis*+*trans*) versus vinilos por resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) son:

$$\%(cis + trans) = \frac{(cis + trans)}{((cis + trans) + vinilo)} 100$$

(3)

$$\%vinilo = \frac{vinilo}{((cis + trans) + vinilo)} 100 \quad (4)$$

$$(cis + trans) = a - \frac{b}{2} \quad (5)$$

$$vinilo = b \quad (6)$$

Donde (*cis* + *trans*) y vinilo fueron obtenidos del espectro de RMN ^1H . La relación *cis/trans* viene directamente de la medición de los parámetros a y b del espectro de resonancia magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) [37].

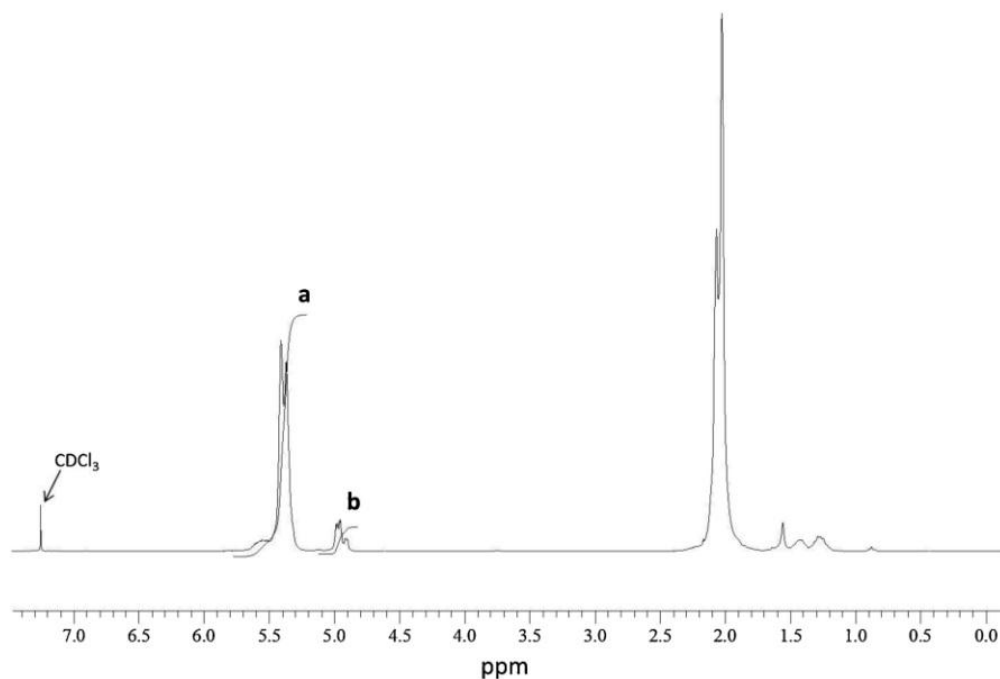


Figura 16: Espectro de RMN ^1H del polibutadieno [37].

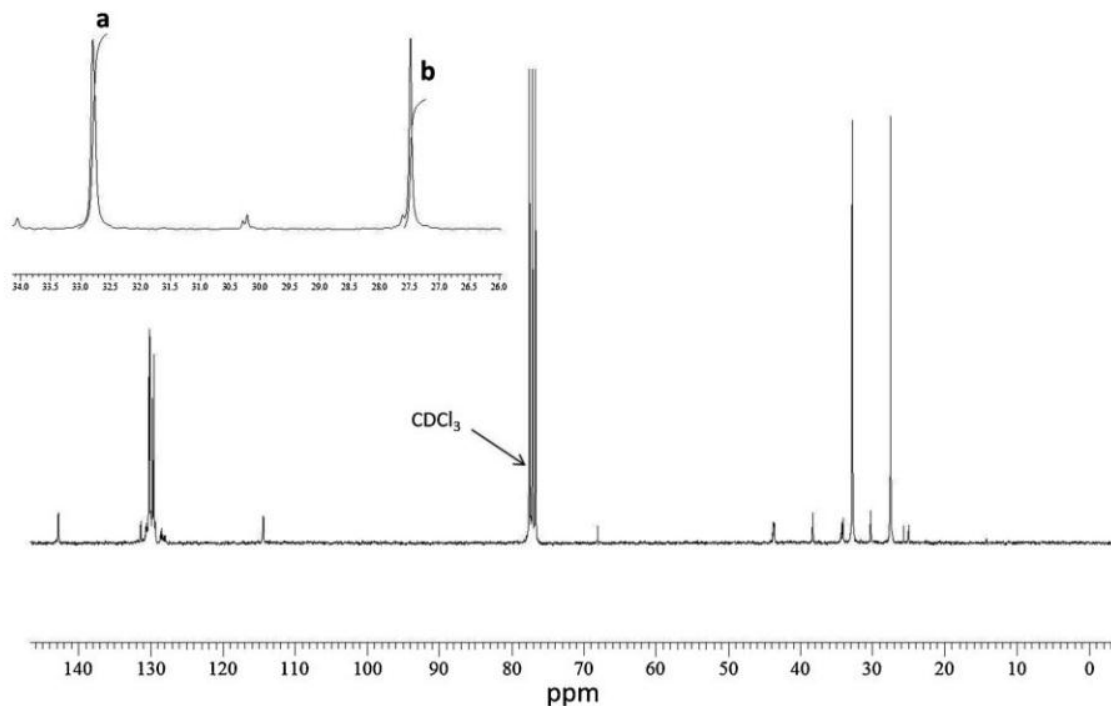


Figura 17: Espectro de RMN ^{13}C del polibutadieno [37].

6.2 Segunda Parte: Estudio Cinético y Modelamiento Matemático

6.2.1 Estudio Cinético

El estudio cinético, se realizó por el tratamiento de los datos experimentales de las principales reacciones. Fueron realizados dos tipos de estudios, en el primero se estiman las constantes de velocidad de polimerización global, que es la constante que considera todas las especies activas presentes. Y el segundo, el método de estimación de constante de velocidad de polimerización específica de cada especie activa.

6.2.1.1 Métodos de Estimación de la Constante de Velocidad de Polimerización Global

Las constantes de velocidad de polimerización globales, fueron estimadas por dos métodos, primero a través de la ecuación cinética linealizada.

$$\frac{dM}{dt} = -k_p[Ti^*][M] \quad (7)$$

Cuya integración de la ecuación 7 resulta en la ecuación algebraica 8.

$$-\ln \frac{[M]}{[M]_0} = k_p[Ti^*]t \quad (8)$$

Donde, $[M]$ es la concentración molar (mol/L) del 1,3-butadieno en el tiempo igual que "t", $[M]_0$ es la concentración molar (mol/L) inicial del 1,3-butadieno, k_p es la constante de velocidad de polimerización, $[Ti^*]$ es la concentración total de las especies activas, t es el tiempo.

El término $k_p[Ti^*]$ de la ecuación lineal, es la pendiente de la recta, y puede calcularse la k_p cuando se conoce la concentración exacta de especies activas de sistema.

En el segundo método, se utiliza el ajuste de correlación experimental, a través de la herramienta *curve fitting* del software MATLAB. Se implementa la ecuación de conversión integrada al programa, y ocurre la estimación de los parámetros por medio de coeficientes de correlación.

La Ecuación 7 puede ser reescrita y la concentración del monómero reemplazada por la conversión.

$$\frac{dX}{dt} = k_p[Ti^*][1 - X] \quad (9)$$

La Ecuación 9, es integrada para resultar en la ecuación algebraica 10.

$$X = 1 - e^{-k_p[Ti^*]t} \quad (10)$$

Donde, X es la conversión.

La Ecuación 10 es utilizada en el ajuste por *curve fitting*, y de la misma manera que en la técnica de linealización, se puede conocer el factor $k_p[Ti^*]$.

La complementación de los dos primeros métodos de estudio cinético, es el cálculo de la energía de activación (E_a) y del factor pre exponencial por medio de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 11).

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

Donde, $k(T)$ es la constante cinética dependiente de la temperatura, A es el factor pre exponencial o factor de frecuencia, E_a es la energía de activación expresada en J/mol, R es la constante de los gases (8.3143 J/mol.K), T es la temperatura absoluta (K) [38].

6.2.1.2 Método de Estimación de la Constante de Velocidad de Polimerización Específica de Sitios Activos por SEC.

Para el análisis de las constantes de velocidad de reacción específica de cada sitio activo fue implementado un estudio a profundidad de los cromatogramas de GPC. Cuando éste presenta varios picos o poblaciones, se considera que el origen de ellos es debido a la presencia de distintas especies catalíticas que propagan a diferentes velocidades. El cromatograma se deconvoluciona para estimar la contribución y peso molecular del polímero formado de cada especie. A continuación se explica con más detalle el método

El método inicia con la deconvolución de la distribución de pesos moleculares para cada tiempo de muestreo determinado en la reacción. A través del software *PeakFit* fueron estimadas las poblaciones para cada pico u hombro presente; así como el peso molecular que corresponde al máximo de cada una de ellas.

La Figura 18, muestra un ejemplo de las deconvoluciones en relación a la distribución de pesos moleculares originales de una muestra obtenida a un determinado tiempo de reacción.

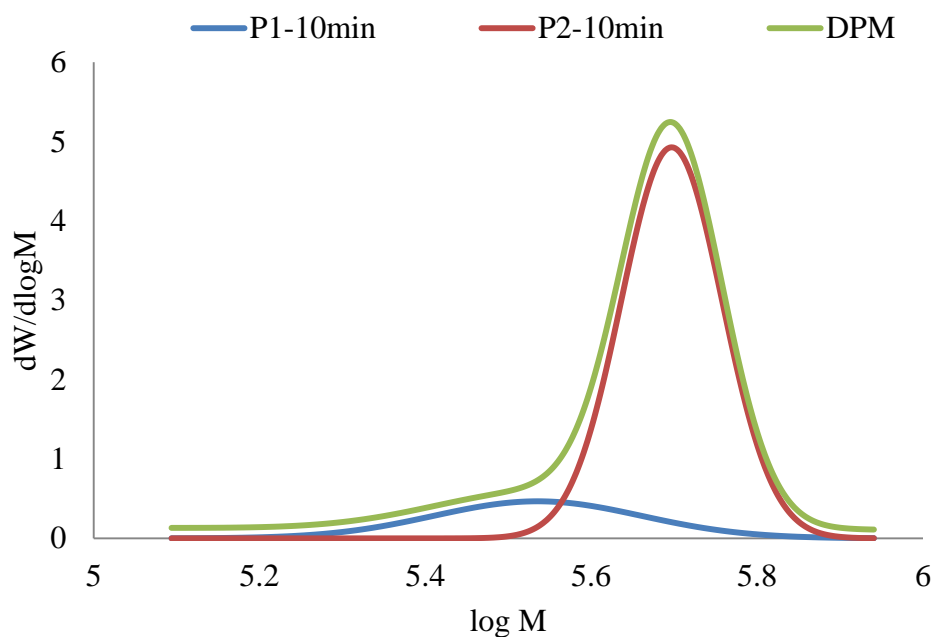


Figura 18: Ejemplo de la deconvolución de la distribución de pesos moleculares

Conociendo el peso molecular para cada población (es decir, para cada especie activa) y para cada tiempo de muestreo, se gráfica el grado de polimerización para cada especie activa contra el tiempo de reacción. De esta manera, se puede conocer la velocidad promedio de crecimiento unitaria, es decir, cuantas moléculas de monómero (ΔX_n) se añaden en

determinado tiempo (Δt) a una cadena de un determinado tipo de especie activa.

Para estimar la constante de polimerización específica de cada sitio, se divide la relación ($\Delta X_n/\Delta t$) entre la concentración de monómero $[M]$, como muestra la Ecuación 12.

$$k_p = \left(\frac{\Delta X_n}{\Delta t} \right) \frac{1}{[M]} \quad (12)$$

6.2.2 Modelamiento Matemático

Se propuso un mecanismo de reacción simplificado como parte inicial del modelado matemático de la polimerización del 1,3-butadieno. La etapa de iniciación involucra las reacciones de alquilación y las reacciones de reducción. El mecanismo sigue con la reacción de propagación, y las reacciones de desactivación del catalizador por cambio en el estado de oxidación.

Mecanismo de alquilación simplificado:

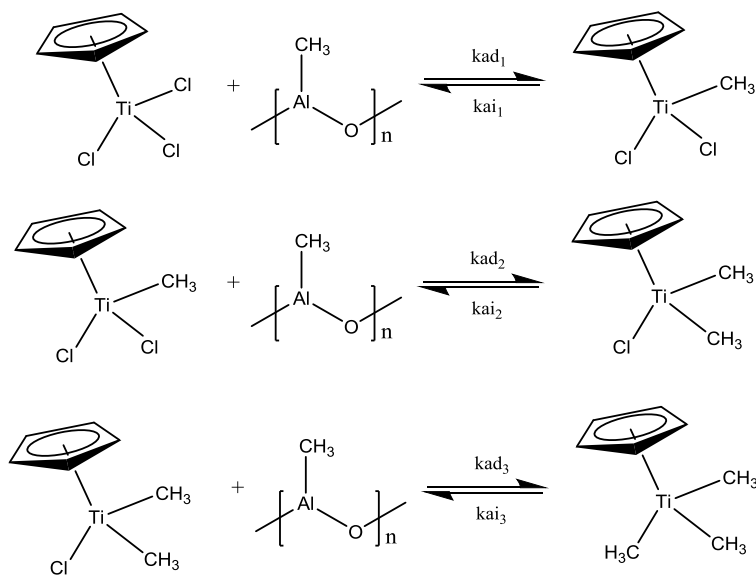


Figura 19: Mecanismo de alquilación del sistema catalítico.

Donde: *kad* y *kai* hacen referencia a las constantes de alquilación directa e inversa, respectivamente. La numeración 1, 2 y 3 en los subíndices de estas constantes se refieren a los grados de alquilación de las especies, mono, di y tri-alquiladas, respectivamente.

El mecanismo de alquilación presenta tres reacciones en serie que empiezan con la alquilación primaria del ciclopentadienil-tricloro-titanio, formando la especie mono alquilada, esa especie sigue alquilando formando especies di y tri-alquiladas.

Mecanismo de reducción simplificado:

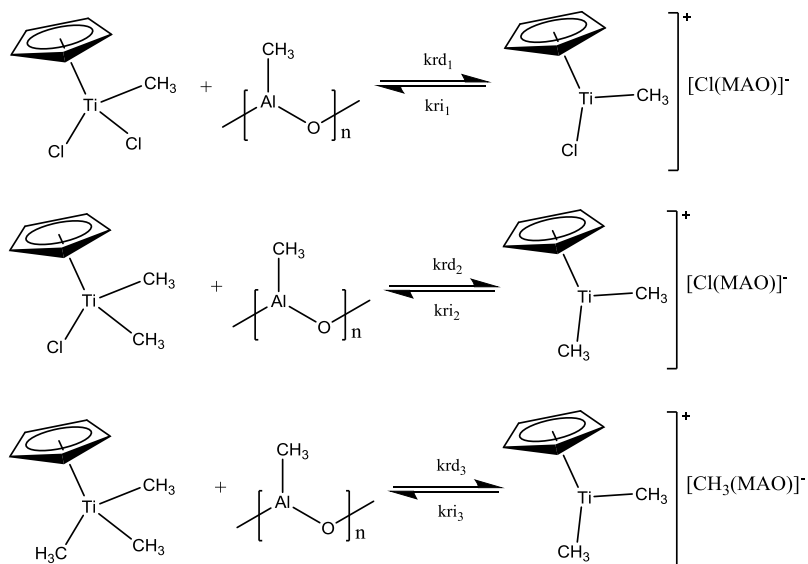


Figura 20: Mecanismo de reducción del sistema catalítico a número de oxidación +3.

Donde: *krd* y *kri* son constantes de reducción directa e inversa, respectivamente.

El mecanismo de reducción, involucra reacciones que ocurren en paralelo con las reacciones de alquilación, es decir, una misma especie que puede sufrir reducción también puede sufrir alquilación, y pueden considerarse como reacciones de competencia. Las reacciones de reducción donde el

sistema catalítico reduce su número de oxidación de +4, para +3 forman el sitio catalítico activo para la polimerización de dienos. Dependiendo de la reacción de reducción, se forma un contraión diferente.

Mecanismo de desactivación simplificado

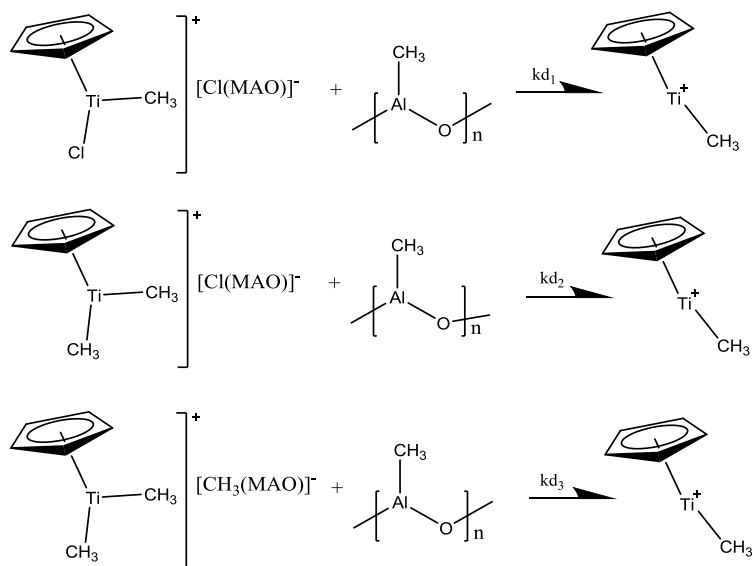


Figura 21: Mecanismo de reducción del sistema catalítico a número de oxidación +2.

Donde: kd son las constantes de desactivación.

El mecanismo de desactivación del sistema catalítico, lleva en cuenta el cambio del estado de oxidación del complejo catalítico, donde el número de oxidación disminuye de +3 para +2 desactivando la polimerización.

Mecanismo de propagación simplificado

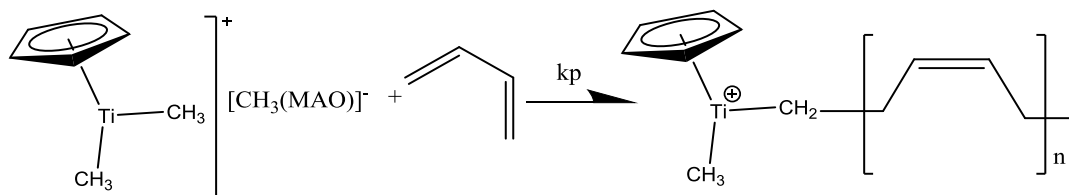


Figura 22: Mecanismo de propagación del monómero.

El mecanismo de propagación considera el crecimiento de la cadena por medio de la reacción con unidades monoméricas y las especies activas presentes con número de oxidación +3.

Mecanismo de transferencia al hidrógeno - β simplificado

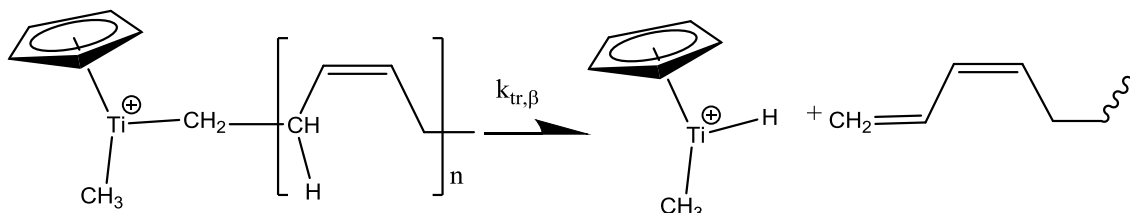


Figura 23: Mecanismo de transferencia al hidrógeno- β .

Donde $k_{tr,\beta}$ es la constante de transferencia al hidrógeno- β . El mecanismo ilustra la formación de una cadena muerta con doble enlace terminal y de la nueva especie activa formada con hidrógeno. Las reacciones de todos los mecanismos simplificados son las que serán tratadas matemáticamente para la elaboración del modelo y posterior simulación.

Ecuaciones Cinéticas del Modelo

Las ecuaciones cinéticas fueron deducidas a partir del mecanismo propuesto anteriormente, las cuales se presentan a continuación e incluyen, el balance de material para las principales especies presentes en el sistema, alquiladas y reducidas.

$$\frac{d[CpTiCl_3]}{dt} = -kad_1[CpTiCl_3][MAO] + kai_1[CpTiRCl_2]$$

$$\frac{d[CpTiRCl_2]}{dt} = kad_1[CpTiCl_3][MAO] - kai_1[CpTiRCl_2] - kad_2[CpTiRCl_2][MAO] + kai_2[CpTiR_2Cl] - krd_1[CpTiRCl_2][MAO] + kri_1[CpTi^+RCl]$$

$$\frac{d[CpTiR_2Cl]}{dt} = kad_2[CpTiRCl_2][MAO] - kai_2[CpTiR_2Cl] - kad_3[CpTiR_2Cl][MAO] + kai_3[CpTiR_3] - krd_2[CpTiR_2Cl][MAO] + kri_2[CpTi^+R_2[Cl(MAO)]^-]$$

$$\frac{d[CpTiR_3]}{dt} = kad_3[CpTiR_2Cl][MAO] - kai_3[CpTiR_3] - krd_3[CpTiR_3][MAO] + kri_3[CpTi^+R_2[CH_3(MAO)]^-]$$

$$\frac{d[CpTi^+RCl]}{dt} = krd_1[CpTiRCl_2][MAO] - kri_1[CpTi^+RCl] - kd_1[CpTi^+RCl][MAO]$$

$$\frac{d[CpTi^+R_2[Cl(MAO)]^-]}{dt} = krd_2[CpTiR_2Cl][MAO] - kri_2[CpTi^+R_2[Cl(MAO)]^-] - kd_2[CpTi^+R_2[Cl(MAO)]^-][MAO]$$

$$\frac{d[CpTi^+R_2[CH_3(MAO)]^-]}{dt} = krd_3[CpTiR_3][MAO] + kri_3[CpTi^+R_2[CH_3(MAO)]^-] - kd_3[CpTi^+R_2[CH_3(MAO)]^-][MAO]$$

Donde el subíndice de *R* se refiere al número de sustituyentes alquílicos (metilos) y el subíndice de *Cl* al número de sustituyentes de cloro. *Cp* indica la presencia del grupo ciclopentadienil en el compuesto de Titanio (*Ti*) y los signos “+” y “-”, significan que se trata de especies catiónicas y aniónicas, respectivamente. *MAO* es la abreviatura metilaluminoxano.

Propagación

En la ecuación de cambio de monómero se consideran cuatro especies que se pueden propagar (tres especies activas provenientes de la activación y una especie activa proveniente de la reacción de transferencia al hidrógeno-β La Ecuación 13 es referente al cambio de monómero con el tiempo, y la Ecuación 14 a la conversión con el tiempo.

$$\frac{dM}{dt} = -[M] \sum_{i=1}^4 kp_i [Ti_i] \quad (13)$$

$$\frac{dX}{dt} = [1 - X] \sum_{i=1}^4 kp_i [Ti_i] \quad (14)$$

Ecuaciones del Método de los Momentos

Para el modelo y simulación de los pesos moleculares, se aplicó el conocido método de los momentos. Se desarrollaron las ecuaciones diferenciales para calcular los momentos cero, uno y dos de cadenas “vivas” (λ) y “muertas” (μ) las cuales se muestran a continuación:

Momentos de cadenas vivas ($\lambda_i, i=0,1,2$)

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = kp_i [Ti_i] [M] - k_{tr,\beta} \lambda_0 - kd_i [MAO] \lambda_0 \quad (15)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = kp_i [Ti_i] [M] + kp_i [M] \lambda_0 - k_{tr,\beta} \lambda_1 - kd_i [MAO] \lambda_1 \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} &= kp_i [Ti_i] [M] + 2kp_i [M] \lambda_1 + kp_i [M] \lambda_0 - k_{tr,\beta} \lambda_2 \\ &- kd_i [MAO] \lambda_2 \end{aligned} \quad (17)$$

Momentos de cadenas muertas ($\mu_i, i=0,1,2$)

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{tr,\beta} \lambda_0 + kd_i [MAO] \lambda_0 \quad (18)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tr.\beta}\lambda_1 + kd_i[MAO]\lambda_1 \quad (19)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tr.\beta}\lambda_2 + kd_i[MAO]\lambda_2 \quad (20)$$

En el cálculo de los pesos moleculares promedios e índice de dispersidad, se utilizan las ecuaciones:

$$M_n = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (21)$$

$$M_w = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (22)$$

$$ID = \frac{M_w}{M_n} \quad (23)$$

La simulación del modelo fue realizada en el software Microsoft Excel, donde se utilizó el método de Euler con el paso de 0.05 min para resolución de las ecuaciones diferenciales ordinarias.

VII. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Esta sección se divide en 2 etapas, en la primera se abordan los resultados obtenidos de la parte experimental, empleando reacciones con y sin envejecimiento del catalizador, además de un lote de reacciones complementarias. Y en la segunda etapa los resultados referentes al estudio cinético y modelamiento matemático.

7.1 Resultados Experimentales

Los resultados experimentales aparecen en orden cronológico de acuerdo a los experimentos realizados.

7.1.1 Reacciones sin Envejecimiento del Sistema Catalítico

7.1.1.1 Influencia de la Relación Al/Ti en la Conversión

En este apartado se evaluó primeramente el efecto del cambio en la relación Al/Ti de dos maneras: primero manteniendo la concentración del catalizador de titanio fija y variando el contenido del MAO, y segundo manteniendo la cantidad de MAO fija y modificando la concentración de catalizador. Los resultados de conversión versus tiempo para las reacciones sin envejecimiento a 25 °C se presentan en las Figuras 24 y 25.

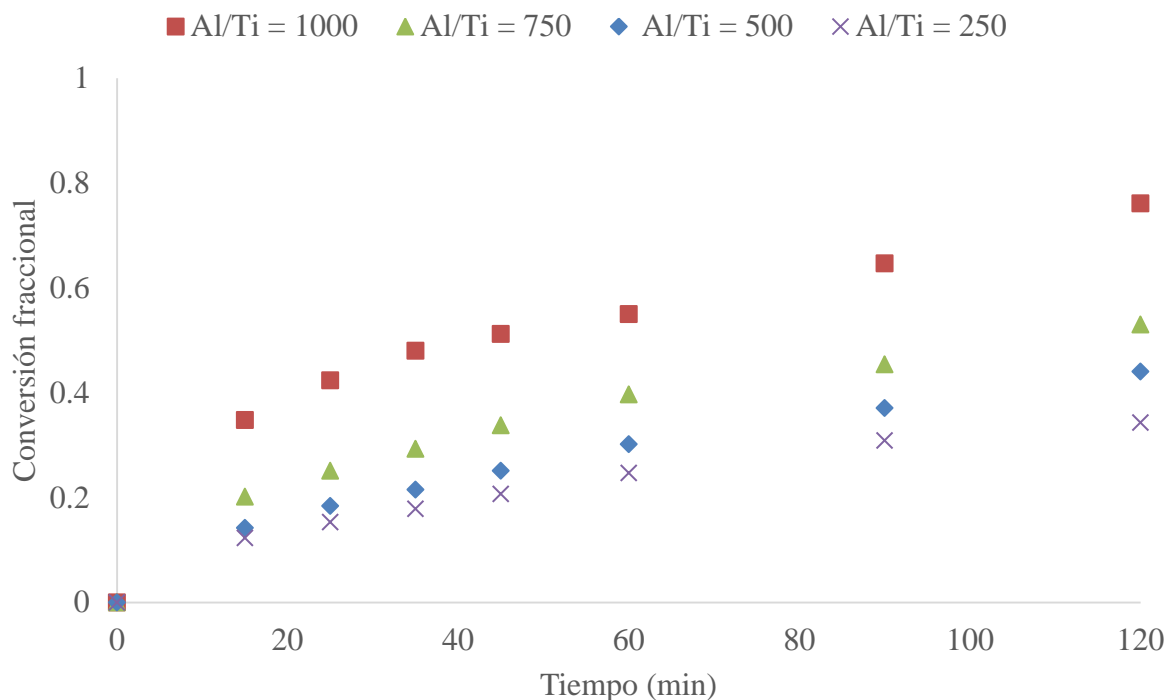


Figura 24: Reacciones sin envejecimiento manteniendo la concentración de titanio fija en 0.153 mmol/L y variando la cantidad de MAO

La Figura 24 muestra en todos los casos, un aumento de la conversión durante la polimerización del 1,3-butadieno con el aumento en la cantidad de metilaluminoxano, manteniendo la concentración del catalizador de titanio en 0.153mmol/L. En términos de relación Al/Ti, la relación mayor, es la que presenta mayor velocidad de polimerización, debido a que es la condición que contiene mayor cantidad de cocatalizador, facilitando el contacto entre las especies y consecuentemente la activación del sistema catalítico dada la alquilación y reducción del titanio. Cuando la relación Al/Ti es igual a 1000 la conversión final de la reacción es de 76% en 2 horas, y para la menor relación Al/Ti, que es de 250 (menor cantidad de MAO), la conversión final es de 34%.

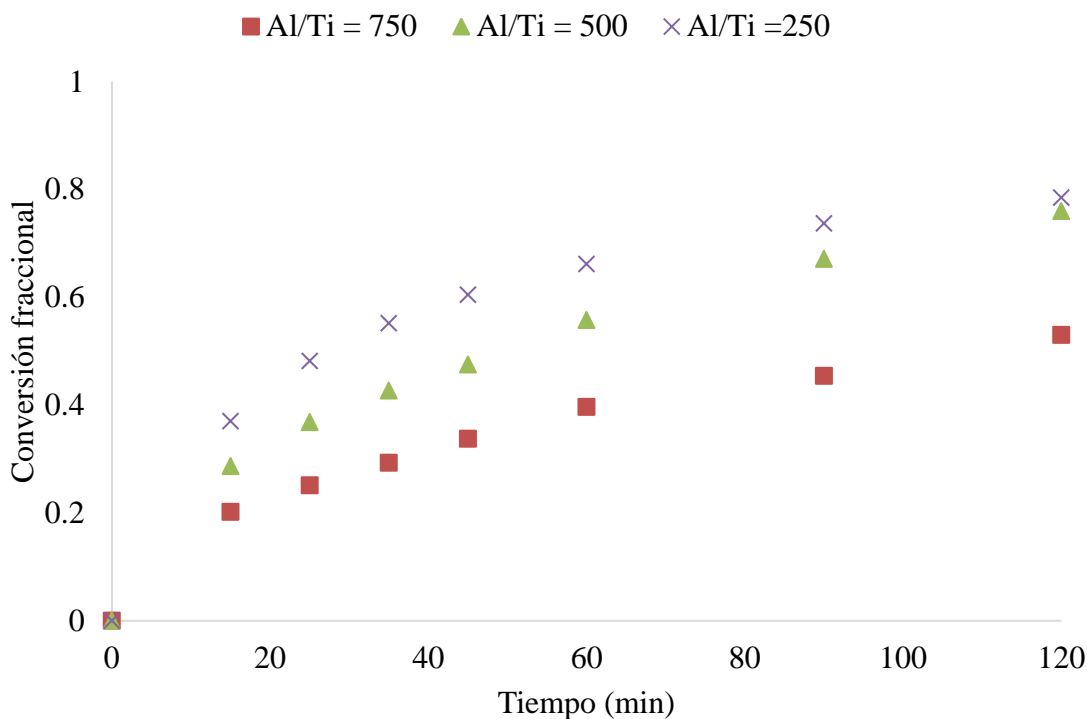


Figura 25: Reacciones sin envejecimiento manteniendo la cantidad de MAO fija en 23mmol y cambiando la concentración del titanoceno.

Posteriormente en el lote de reacciones donde el número de moles del MAO es constante, la concentración del titanoceno es cambiada para mover la relación Al/Ti. La Figura 25 muestra los resultados, en donde es posible observar que la menor relación Al/Ti de 250 (mayor concentración de titanoceno, 0.520 mmol/L), siendo ésta la que presenta la mayor conversión 80%, mientras que la mayor relación Al/Ti de 750 (menor concentración de titanoceno, 0.153 mmol/L) presenta una conversión de 53%. En las primeras reacciones se observa que existe un punto óptimo en la relación Al/Ti que hace que la conversión sea lo más alta posible. Además, se observa que al variar la concentración del catalizador titanoceno, se modifica también la relación molar monómero entre catalizador, en este caso Bt/Ti.

Haciendo un análisis junto a la ecuación cinética (Ecuación 1), se sugiere que el incremento en la velocidad de polimerización puede ser atribuido al incremento en la concentración de especies activas, teniendo en consideración que la constante de velocidad de polimerización es la misma, pues todas las reacciones fueron llevadas a cabo a la misma temperatura (25 °C), y la concentración del monómero es la misma para todas las polimerizaciones [13].

7.1.1.2 Influencia de la Temperatura sobre la Conversión

De acuerdo a las primeras reacciones observadas, la que presentó mayor velocidad de reacción fue la que contenía una relación Al/Ti de 250 con una concentración de titanoceno de 0.520 mmol/L, de la anterior se logró obtener la mayor conversión en 2 horas de reacción. Asimismo, esta condición fue seleccionada para la realización de las reacciones con variación en la temperatura, en la Figura 26 se puede observar la tendencia de la conversión versus tiempo, para las reacciones bajo las mismas condiciones de preparación y variación en la temperatura.

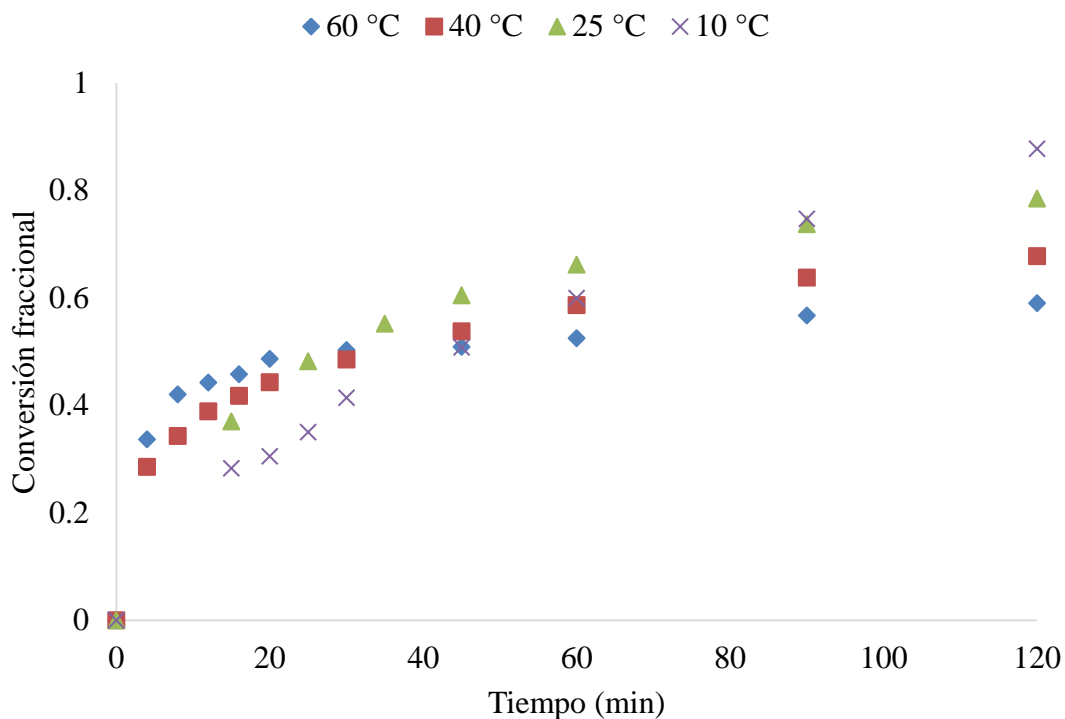


Figura 26: Reacciones sin envejecimiento con variación en la temperatura

En la Figura 26, se puede observar que al aumentar la temperatura de reacción, la etapa de iniciación es más rápida presentando mayor conversión al inicio de la reacción. Sin embargo, lo anterior sugiere que ocurre un incremento en las reacciones de desactivación del sistema catalítico, las cuales conducen a un cambio en el estado de oxidación del complejo catalítico desfavoreciendo la polimerización. Según la literatura [21], la polimerización de dienos es favorecida cuando la especie catalítica se encuentra en estado de oxidación de tres Ti(III), cuando el estado de oxidación cambia a Ti(II) la reacción de polimerización se detiene. Asimismo, se puede observar que la conversión se estabiliza en la reacción a la temperatura de 60 °C, presentando la menor conversión final en 60%, mientras que para el caso de la menor temperatura (10 °C) la polimerización es lenta al principio, sin embargo alcanza una mayor

conversión al final de la reacción de 88%. Cabe destacar que como la activación es simultánea a la reacción, una temperatura mayor aumenta la velocidad de reacción de activación del sistema catalítico, formando más especies catalíticas en un menor tiempo a mayores temperaturas.

7.1.1.3 Pesos Moleculares e Índices de Dispersidad

Los resultados de las tendencias de los pesos promedio en peso en relación a la conversión y el índice de dispersidad final de las reacciones son presentados en la Figura 27.

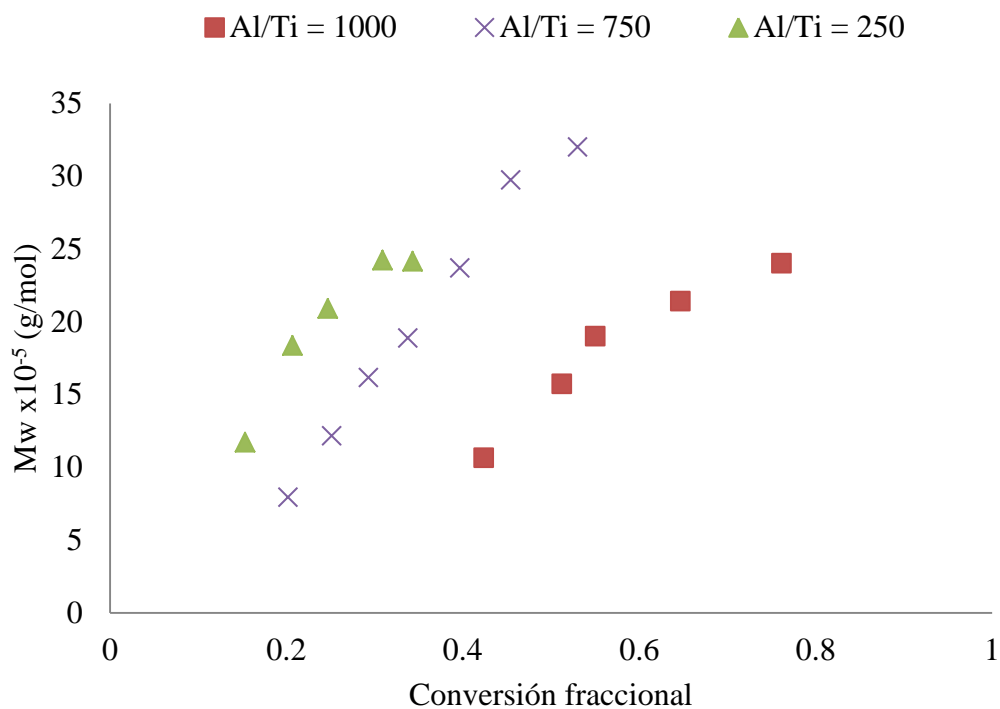


Figura 27: Pesos moleculares promedio en peso versus conversión, manteniendo la concentración de titanio fija en 0.153 mmol/L y variando la cantidad de MAO.

Tabla 6: Conversión e índice de dispersidad final para reacciones con cambio en el MAO y manteniendo la concentración de titanio fija en 0.153 mmol/L.

Al/Ti	X	ID
250	0.34	1.61
750	0.53	1.55
1000	0.76	1.73

La Figura 27, presenta la diferencia del crecimiento de los pesos moleculares tomando en consideración el cambio en la cantidad de MAO, la mayor relación Al/Ti de 1000 es la que presenta el menor peso molecular, y la menor relación Al/Ti de 250 es la que presenta mayor peso molecular. Lo anterior se explica teniendo en cuenta que el incremento en la cantidad de MAO aumenta el número de especies activas que promueven la reacción, haciendo que el peso molecular disminuya cuando la relación de Al/Ti tiene mayores valores. No obstante, las condiciones estudiadas presentaron pesos moleculares promedios del orden de millones, que se caracterizan por ser altos pesos moleculares. Haciendo una comparación de los pesos moleculares y conversiones finales, en la relación Al/Ti de 1000 a 76% de conversión, el peso molecular es de 2,400,000 g/mol, mientras que para la relación Al/Ti de 250 a 34% de conversión el peso molecular es de 2,415,000 g/mol, técnicamente el mismo valor pero con menor conversión, este comportamiento se relaciona con una menor formación de especies activas a menores relaciones Al/Ti, aunque también las reacciones de transferencia de cadena a mayores concentraciones de MAO pueden dar

lugar a menores pesos moleculares. Para la polimerización con la relación Al/Ti de 750 la conversión final es de 53% y el peso molecular promedio en peso es de 3,200,000 g/mol. En la Tabla 6, son presentados los índices de dispersidad mayores que 1.55, que predicen la formación de diferentes especies activas en la polimerización.

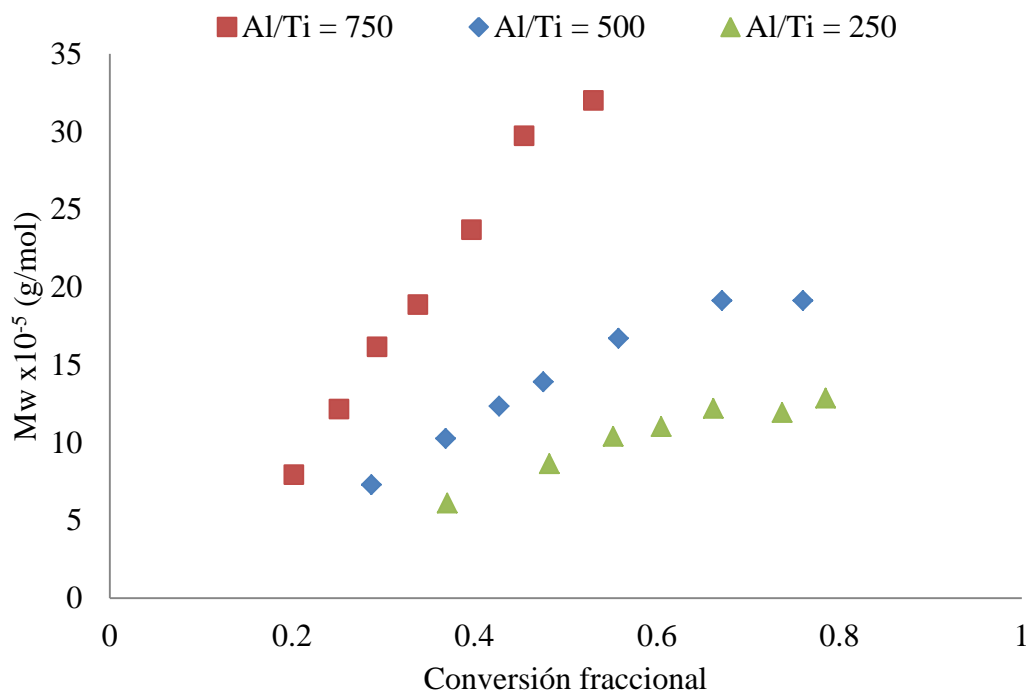


Figura 28: Pesos moleculares promedio en peso versus conversión, manteniendo la cantidad de MAO fija en 23mmol y cambiando la concentración del titanoceno.

Tabla 7: Conversión e índice de dispersidad final para reacciones con cambio en la concentración del titanoceno y manteniendo la cantidad de MAO fija en 23mmol.

Al/Ti	X	ID
250	0.79	1.62
500	0.76	1.93
750	0.53	1.55

La Figura 28 y la Tabla 7, presentan los resultados de las polimerizaciones donde se mantiene la cantidad de MAO fija con el cambio en la concentración del catalizador. De acuerdo a las tendencias de las reacciones, la menor relación de Al/Ti de 250 (mayor concentración del titanoceno) es la que presenta menor peso molecular promedio en peso, que en este caso es de 1,280,000 g/mol con una conversión de 79%. Mientras que la relación Al/Ti de 750 (menor concentración de titanoceno) conduce a un mayor peso molecular promedio que es de 3,200,000 g/mol y una conversión de 53%. De acuerdo con los resultados, bajo las condiciones estudiadas, se observa que un incremento en la cantidad del titanoceno disminuye el peso molecular promedio de manera significativa, por el incremento en las especies catalíticas activas. Por otro lado, de acuerdo al índice de dispersidad, se observa de la misma manera al primer lote de reacciones con cambio en el MAO, que el índice de dispersidad está entre 1.5 y 2.0 bajo estas condiciones, corroborando que la reacción contiene diferentes especies activas capaces de promover la polimerización del 1,3-butadieno.

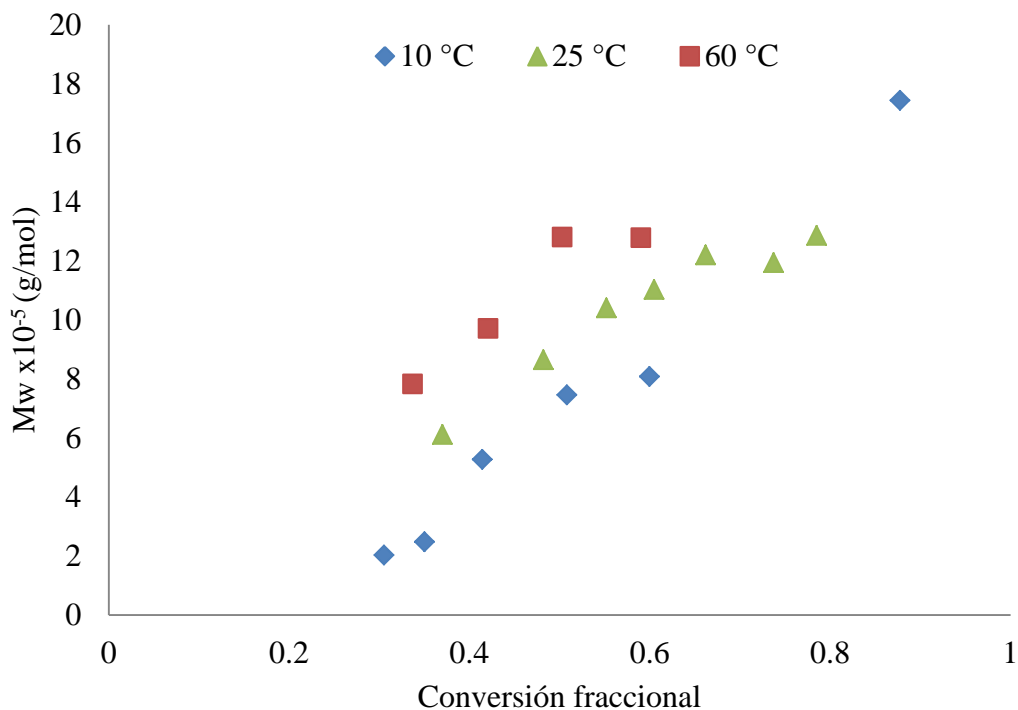


Figura 29. Pesos moleculares promedio en peso versus conversión a diferentes temperaturas.

Tabla 8. Conversión e índice de dispersidad final para reacciones con cambio en la temperatura.

T (°C)	X	ID
10	0.88	2.53
25	0.79	1.62
60	0.59	5.21

El análisis de la Figura 29 y Tabla 8 hacen referencia a los pesos moleculares de las reacciones con cambio en la temperatura, y muestran que al disminuir la temperatura el peso molecular disminuye, el punto de comparación puede ser tomado claramente para las tres reacciones donde la conversión es de aproximadamente 60%, a 10 °C y el Mw es de 810,000 g/mol, a 25 °C el Mw es de 1,100,000 g/mol y a 60 °C el Mw corresponde a 1,280,000 g/mol. Las reacciones a 10 °C y a 60 °C

presentaran un índice de dispersidad mayor que la reacción a 25 °C, la diferencia en los índices puede ser justificada considerando los factores relacionados a la velocidad de formación de las especies activas, por ejemplo a 60 °C las especies activas se forman más rápidamente, y de la misma manera se desactivan rápidamente impidiendo la secuencia de la polimerización. En el caso de 10 °C diferentes especies activas son formadas lentamente, haciendo que las especies inicien la polimerización a diferentes tiempos aumentando así en índice de dispersidad.

7.1.2 Reacciones con Envejecimiento del Sistema Catalítico

De acuerdo a los resultados de conversión y pesos moleculares obtenidos hasta este punto, y teniendo en consideración los altos pesos moleculares y principalmente las dispersidades amplias con comportamientos multimodales. Se formuló una nueva estrategia de experimentos, la cual planteó la hipótesis de que reacciones con envejecimiento del catalizador promueven la disminución del índice de dispersidad, sugiriendo que al adicionar las especies activas al reactor, éstas iniciarían la polimerización a una misma velocidad. Así entonces, los resultados presentados a continuación, hacen referencia a las polimerizaciones con activación previa del catalizador (con envejecimiento).

7.1.2.1 Influencia de la Temperatura en la Conversión y en el Peso Molecular

Los resultados de la influencia de la temperatura sobre la conversión y el peso molecular son presentados a continuación.

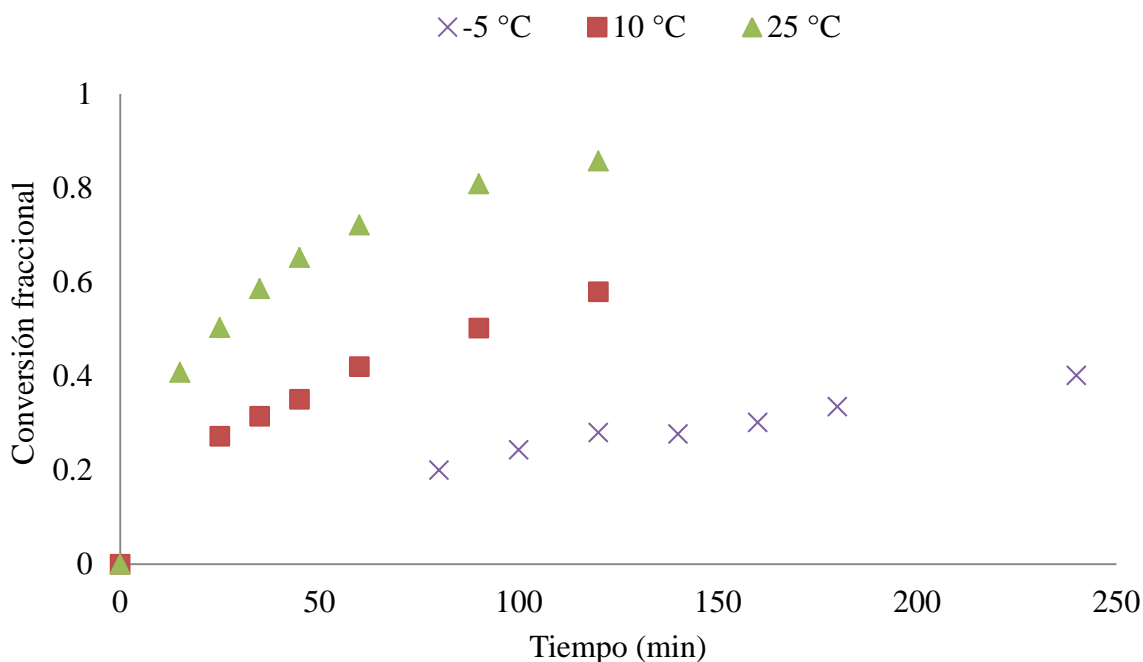


Figura 30: Reacciones con envejecimiento con variación en la temperatura

Las reacciones de polimerización con envejecimiento y con variación en la temperatura, fueron realizadas bajo las mismas condiciones de preparación del sistema sin envejecimiento, pero con el contacto previo de 15 min del catalizador y cocatalizador. Los resultados muestran en este lote de experimentos, que la velocidad de polimerización aumenta con el aumento en la temperatura.

De acuerdo a lo anterior, por ejemplo la polimerización a -5 °C presentó una cinética más lenta siendo la única reacción que se extendió hasta 4 horas, teniendo una conversión final de 40%, mientras que para 10 °C y 25 °C la conversión final a las 2 horas es de 58% y 86%, respectivamente

Tabla 9. Pesos moleculares e índice de dispersidad reacciones con envejecimiento con cambio en la temperatura

T (°C)	Mn x10 ⁻⁴ (g/mol)	Mw x10 ⁻⁴ (g/mol)	ID
-5	28	78	2.79
10	71	110	1.55
25	96	167	1.74

Los resultados muestran que el peso molecular incrementa con la temperatura y con la conversión, por lo anterior cuan mayor es la temperatura y la conversión mayor es el peso molecular. En el intervalo de temperaturas estudiado, el índice de dispersidad es mayor a la temperatura de -5 °C, sin embargo no hay una tendencia de incremento o decremento en relación a ese parámetro.

7.1.2.2 Influencia de la Relación Al/Ti en la Conversión y en el Peso Molecular

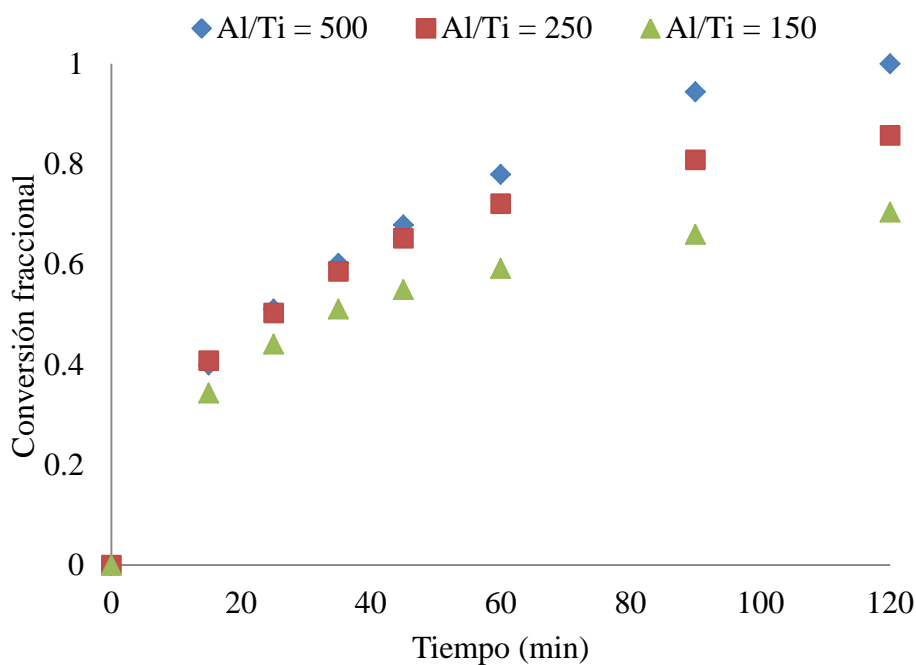


Figura 31. Reacciones con envejecimiento manteniendo la cantidad de MAO fija en 23 mmol y cambiando la concentración del titanoceno.

Tabla 10. Pesos moleculares e índice de dispersidad de reacciones con envejecimiento manteniendo el número de moles del MAO fija en 23 mmol y cambiando la concentración del titanoceno.

Al/Ti	Mn x10 ⁻⁴ (g/mol)	Mw x10 ⁻⁴ (g/mol)	ID
150	64	130	2.03
250	96	167	1.74
500	120	219	1.83

Para el tratamiento con envejecimiento manteniendo el número de moles de MAO en 23 mmol y cambiando la concentración del titanoceno, la evolución de la conversión se presenta en la Figura 31. A partir de ella, se observó que presenta una mayor conversión la relación Al/Ti de 500 (menor concentración del titanoceno) alcanzando una conversión de 100% a las 2 h, mientras que la relación Al/Ti de 150 (mayor concentración del titanoceno) presentó una conversión de 70% a las 2 horas de reacción. Contrariamente las reacciones sin envejecimiento, las cuales mostraron un incremento en la concentración del titanoceno promueven una mayor conversión. El comportamiento encontrado en el caso con envejecimiento, se puede atribuir directamente a la formación de las diferentes especies activas, es decir, en la situación que la concentración del titanoceno es mayor no existe en el medio de reacción cocatalizador suficiente para la activación de todo el titanoceno presente. Por ello, se sugiere que la activación se queda en etapas iniciales con especies monoalquiladas, mientras que el caso donde hay menor concentración del titanoceno existe metilaluminoxano suficiente para llevar a mayores alquilaciones que son consideradas especies más activas y promueven mayor rapidez en la polimerización.

El análisis de los pesos moleculares e índice de dispersidad presentados en la Tabla 10 muestran que al incrementar la concentración del titanoceno (disminuir la relación Al/Ti) el peso molecular disminuye, sin embargo el índice de dispersidad se incrementa debido a formación de diferentes especies activas.

La evidencia de que el incremento en el cocatalizador promueve una mayor velocidad de polimerización, es presentada en la Figura 32, donde fue mantenida la concentración del titanoceno máxima en 0.89 mmol/L y se incrementó la relación Al/Ti aumentando la cantidad del cocatalizador. El incremento de la relación Al/Ti para 250 ya es suficiente para que la reacción llegue a 100% de conversión en 35 min. Se sugiere que el incremento del cocatalizador facilita que el catalizador llegue a mayores alquilaciones, es decir, especies di y trialquiladas que llevan a cabo la polimerización con mayor velocidad de propagación.

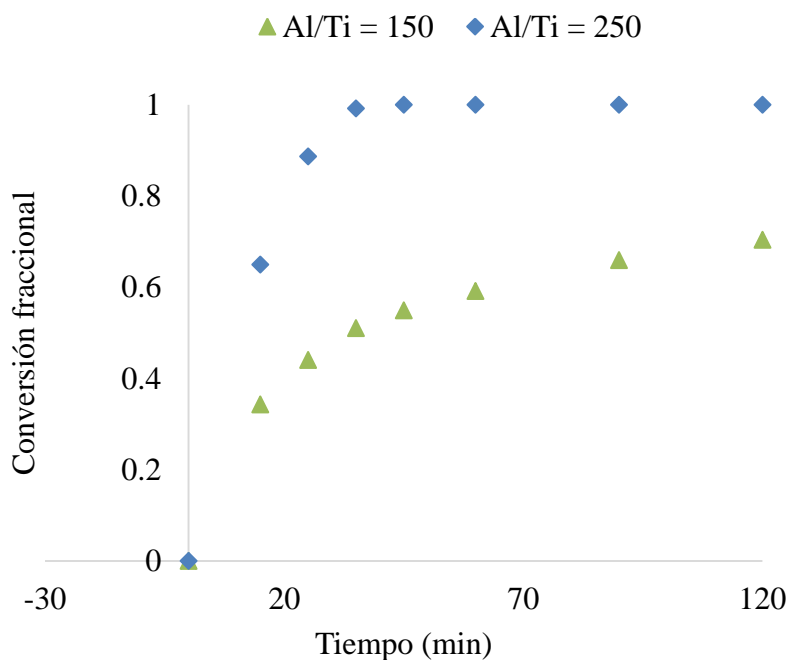


Figura 32. Reacciones con envejecimiento manteniendo la concentración de titanio fija en 0.89 mmol/L y cambiando la cantidad de MAO.

Tabla 11. Pesos moleculares e índice de dispersidad de reacciones con envejecimiento manteniendo la concentración de titanio fija en 0.89 mmol/L y cambiando la cantidad de MAO

Al/Ti	Mn 10 ⁻⁴ (g/mol)	Mw 10 ⁻⁴ (g/mol)	ID
150	64	130	2.03
250	76	120	1.58

En la Tabla 11 son presentados los pesos moleculares finales de la reacción, el peso molecular es mayor en el caso de la menor relación Al/Ti (menor cantidad del MAO) debido a la menor formación de especies capaces de conducir la polimerización, cuando es comparado a la mayor relación de Al/Ti (mayor cantidad del MAO) donde el peso molecular es menor y la conversión es mayor. El análisis del índice de dispersidad muestra que la proporción de formación de especies activas diferentes aumenta cuando la relación de Al/Ti es menor, es decir, la relación Al/Ti de 150 tiene ID de 2.03 contra 1.58 de la relación Al/Ti de 250, lo anterior sugiere que el incremento en la relación de Al/Ti cuando se mantiene la concentración del titanoceno fija facilita la formación de especies activas del mismo carácter o tipo, disminuyendo la dispersidad del polímero.

7.1.2.3 Estudios Adicionales

En ese apartado son presentados los resultados de los estudios adicionales del efecto de la dilución del butadieno en tolueno, y el efecto de la purificación previa del metilaluminoxano.

7.1.2.3.1 Efecto de la Dilución

Se evaluó el efecto de la dilución del butadieno en tolueno, debido a que los altos pesos moleculares encontrados en las reacciones anteriores condujeron a elevadas viscosidades en algunas polimerizaciones, dificultando la agitación del medio de reacción. La concentración del butadieno es de 8.33% en peso cuando la relación es igual que 12, y la dilución igual que 15 tiene la misma concentración de los trabajos de Miyazawa y colaboradores la cual es 6.7% en peso [24,25].

Los resultados son presentados en las Figuras 33 y 34 y en la Tabla 12.

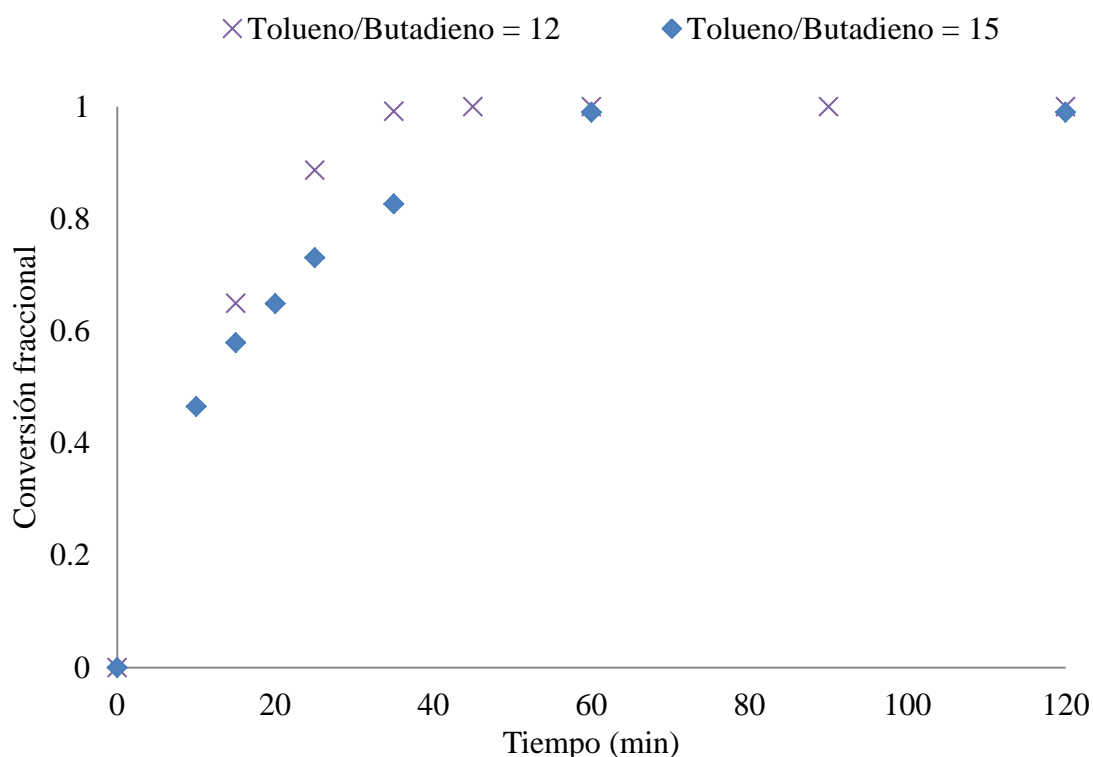


Figura 33. Reacciones con envejecimiento: estudio del efecto de la dilución del monómero en la conversión versus tiempo.

En la Figura 33 se observa que la polimerización con una mayor dilución provoca que la velocidad de polimerización sea más lenta, cuando es

comparada con una polimerización con mayor concentración de monómero. Sin embargo, los resultados presentados en la Tabla 12 y Figura 34 relacionados con los pesos moleculares finales y evolución de los pesos moleculares en toda la reacción, sugieren que la diferencia en la velocidad de polimerización viene exclusivamente de la diferencia en la concentración de reactivos, es decir, la constante de velocidad de polimerización en las reacciones es la misma, debido a que la evolución de pesos moleculares tienen la misma tendencia cuando son graficadas contra la conversión. Los pesos moleculares finales referentes al 100% de conversión son aproximadamente iguales.

Tabla 12. Pesos moleculares e índice de dispersidad: efecto de la dilución del monómero

Tol/Bt	Mn x10 ⁻⁴ (g/mol)	Mw x10 ⁻⁴ (g/mol)	ID
12	76	121	1.60
15	72	127	1.78

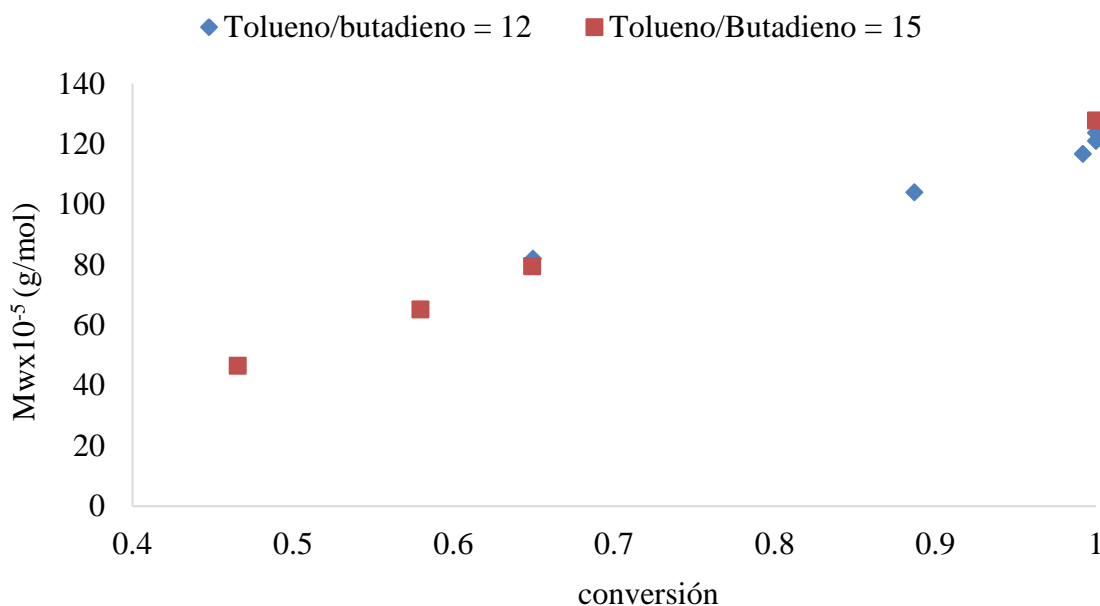


Figura 34. Pesos moleculares promedio en peso versus conversión: efecto de la dilución del 1,3-butadieno en el tolueno (fracción peso).

7.1.2.3.2 Efecto de la Purificación del MAO

El estudio de la polimerización con la purificación previa del metilaluminoxano se realizó, debido a que en la solución del MAO está presente el trimetilaluminio (TMA) que es precursor de la formación del MAO. La presencia del TMA puede afectar la reacción de manera que este puede activar el catalizador haciendo competencia con el MAO, aumentando el número de sitios reactivos y consecuentemente la dispersidad. Además, el TMA tiene la capacidad de llevar a cabo reacciones de transferencia de cadena.

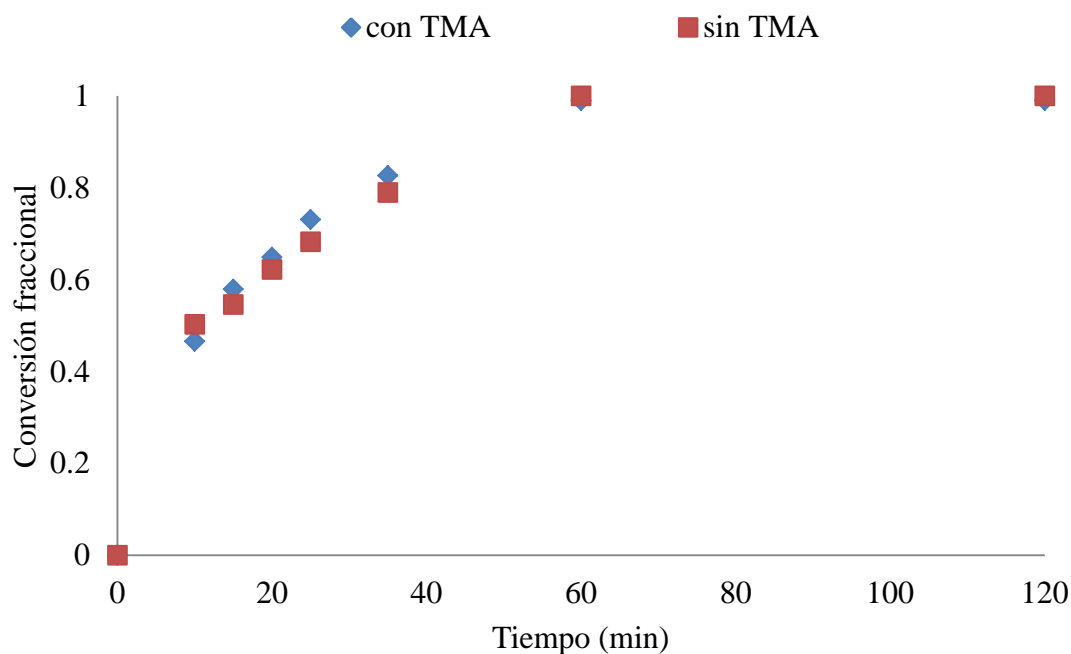


Figura 35. Reacciones con envejecimiento: estudio del efecto de la purificación del MAO en la conversión versus tiempo.

Los resultados referentes a la conversión versus tiempo presentados en la Figura 35, muestran que no existe diferencia en la velocidad de polimerización cuando se hace la purificación del cocatalizador bajo los métodos convencionales reportados en la literatura y que fueron adoptados. No obstante, la purificación de la solución del MAO con residuos de TMA no es eficiente, la eliminación ocurre apenas para el TMA que está libre y permanece el TMA agregado en las moléculas de MAO, por lo que podrían seguir afectando la reacción de igual manera.

En relación a los pesos moleculares presentados en la Figura 36, se observa que la purificación del MAO incrementa la pendiente de la tendencia de crecimiento de la cadena, llevando a sugerir que el TMA libre puede afectar a las reacciones de transferencia de cadena que hacen que disminuya el peso molecular en el caso donde no hay purificación.

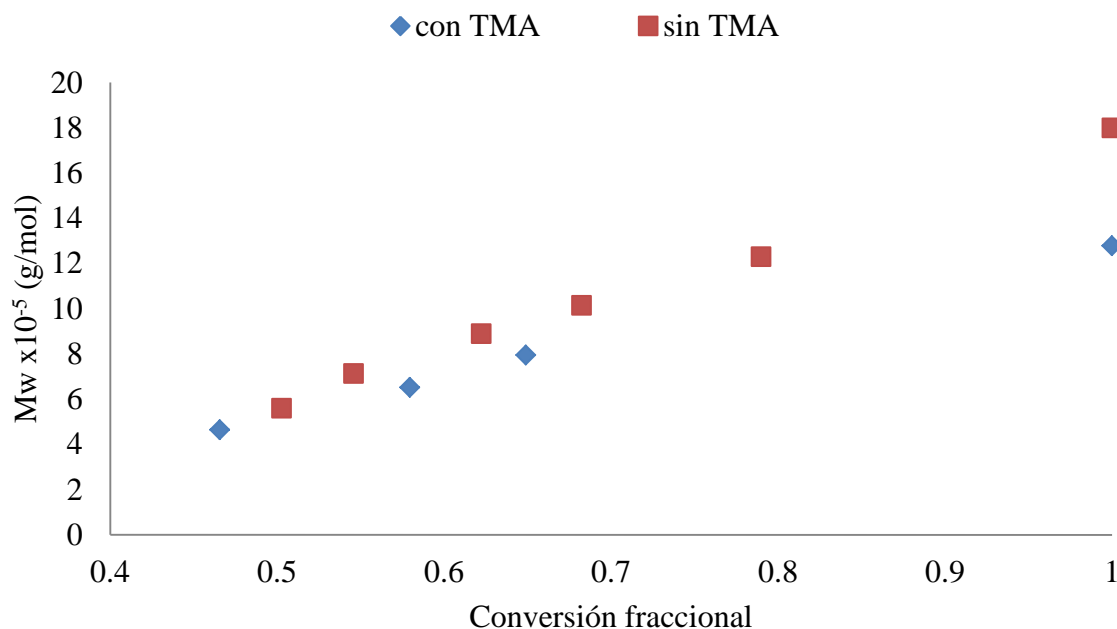


Figura 36. Pesos moleculares promedio en peso versus conversión: efecto de la purificación del MAO.

7.1.3 Análisis de la Microestructura del Polibutadieno

El análisis de composición microestructural de diferentes polibutadienos sintetizados se presenta en las Tablas 13-16. Las evaluaciones se realizaron considerando cuatro escenarios diferentes: I) incremento en la relación Al/Ti, II) de acuerdo al tratamiento del catalizador con sistemas envejecidos y no envejecidos, III) comparación entre reacciones a diferentes temperaturas y IV) reacciones adicionales con y sin purificación del MAO.

Tabla 13: Microestructura del polibutadieno en el incremento en la relación Al/Ti.

Al/Ti	% 1,2 Vinilo en el PB	% <i>cis</i> en el PB 1,4	% <i>trans</i> en el PB 1,4
1000	15.5	75.2	9.3
250	15.5	78.9	5.6

Tabla 14: Microestructura del polibutadieno en reacciones con misma relación Al/Ti, con y sin envejecimiento del sistema catalítico.

Al/Ti	% 1,2-vinilo	% <i>cis</i> -1,4	% <i>trans</i> -1,4
250 (con envejecimiento)	18.4	75.0	6.6
250 (sin envejecimiento)	16.7	74.4	8.9

Tabla 15: Microestructura del polibutadieno en reacciones con cambio en la temperatura.

T (°C)	% 1,2-vinilo	% <i>cis</i> -1,4	% <i>trans</i> -1,4
-5	14.9	80.6	4.5
10	16.9	77.9	5.2
25	18.4	75.0	6.6

Tabla 16: Microestructura del polibutadieno en reacciones con y sin la purificación del MAO.

Estudios Adicionales	% 1,2-vinilo	% <i>cis</i> -1,4	% <i>trans</i> -1,4
Con TMA	15.5	77.0	7.5
Sin TMA	15.9	76.0	8.1

En todos los casos, se observa que independiente de las condiciones de estudio, la microestructura no se ve afectada significativamente. En el escenario con cambio de temperaturas de la Tabla 15, las composiciones presentan una tendencia marcada, en donde la disminución de la temperatura promueve incrementos en la composición 1,4-*cis* y provoca a su vez una disminución en las composiciones de 1,4-*trans* y 1,2-vinilos.

De acuerdo a todos los análisis de microestructura, se calculó el promedio y la desviación según presentado en la Tabla 17. En lo que se refiere al campo de los polibutadienos, lo que se busca es el alto contenido de unidades 1,4-*cis* y los resultados presentan el promedio de $76.88 \pm 2.14\%$.

Tabla 17. Análisis estadística de las microestructuras del polibutadieno

Microestructura	promedio y desviación(%)
1,4 - <i>cis</i>	76.88 ± 2.14
1,4 - <i>trans</i>	6.95 ± 1.76
1,2 - vinilos	16.16 ± 1.12

En la Tabla 4 en la sección de antecedentes, se presentan los resultados de la microestructura para reacciones con el mismo sistema catalítico, siendo la composición de *cis*-1,4, *trans*-1,4 y 1,2-vinilos de 77%, 8% y 15%, respectivamente, cuando la temperatura es de 25 °C. Considerando lo anterior descrito, aquí se presenta una microestructura que se encuentra dentro de la desviación calculada en la Tabla 17. Sin embargo,

para el mismo sistema reaccionado a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ la composición *cis*-1,4, *trans*-1,4 y 1,2-vinilos es de 84%, 6% y 10%, respectivamente, donde se puede analizar que sigue el comportamiento presentado en la Tabla 15 en el que es evidente que a menores temperaturas se incrementa la composición de la microestructura *cis*-1,4 [24].

7.2 Estudio Cinético

El estudio cinético hace referencia a los cálculos de velocidad de polimerización, y en la presente sección se muestran los métodos para el cálculo de las distintas constantes. Se usó primeramente el método por linealización logarítmica de la ecuación diferencial estándar (Ecuación 8) de la polimerización por coordinación homogénea y método de ajuste *fitting* vía software MatLab. Además, se presenta un método novedoso, donde las constantes de velocidad de polimerización se estiman separadamente para cada especie activa de reacción en específico a partir de la evolución de cromatogramas de GPC.

El principal interés en el estudio cinético de los resultados experimentales previo a la simulación, es la disminución de grados de libertad debido al desconocimiento de las distintas constantes cinéticas presentes en el modelo.

7.2.1 Método de Linealización y Ajuste Fitting

Para el estudio cinético realizado por el método de linealización y ajuste *fitting*, fueron seleccionadas las reacciones con envejecimiento con cambio en la temperatura y las reacciones de estudio adicionales. El factor determinante, fue el elevado grado de dificultad de comprensión de

las reacciones sin envejecimiento, en donde además de la polimerización, la activación del sistema catalítico es llevada a cabo al mismo tiempo. Mientras que para las reacciones con envejecimiento, se adiciona la especie catalítica directamente al reactor y la polimerización empieza instantáneamente.

En la Figura 37, se presenta el ajuste lineal de las reacciones con cambio en la temperatura. Donde las pendientes del ajuste de primer orden, representan el factor $k_p[Ti^*]$ de la ecuación cinética. Los factores encontrados, son presentados en la Tabla 18 y comparados con los valores calculados por la plataforma *curve fitting* del software MatLab de acuerdo a la Ecuación 11.

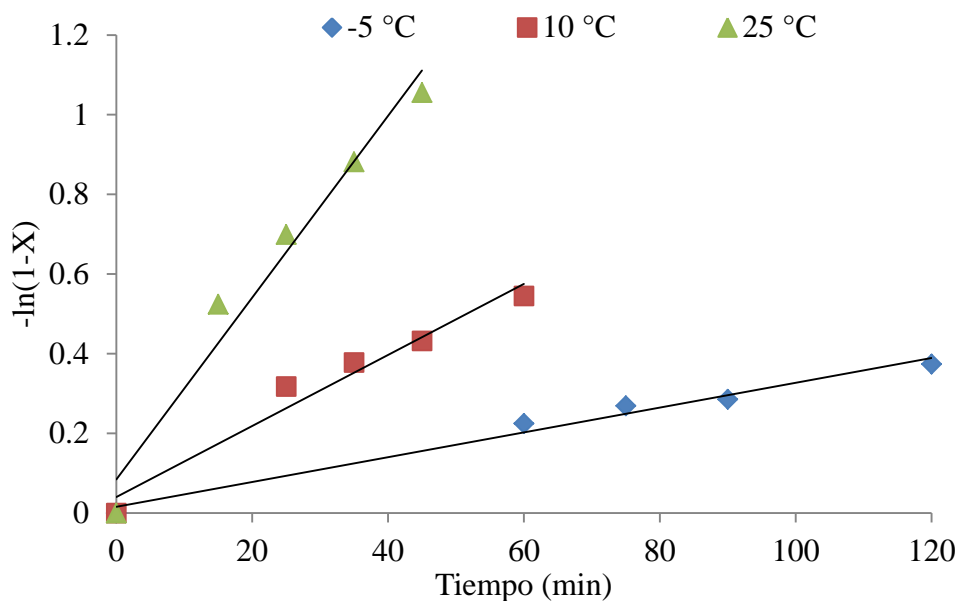


Figura 37. Método de linealización ($-\ln(1-X)$ vs t) ajuste de primer orden para las reacciones con envejecimiento con cambio en la temperatura de reacción.

Tabla 18. Valores del factor $k_p[Ti^*]$ para los dos primeros métodos del estudio cinético de las polimerizaciones con cambio en la temperatura.

T (°C)	Ajuste lineal (1/min)	Curve fitting (1/min)
-5	0.0031	0.0033
10	0.009	0.0086
25	0.023	0.029

De los factores presentados en la Tabla 18, se puede estimar la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) de la polimerización bajo las condiciones estudiadas, utilizando la ecuación de Arrhenius. Por otra parte, la utilización del factor $k_p[Ti^*]$ se hace necesario cuando no se conoce exactamente la concentración de especies activas, para consecuentemente disminuir los errores de posibles suposiciones y no afectar la veracidad del cálculo de la energía de activación.

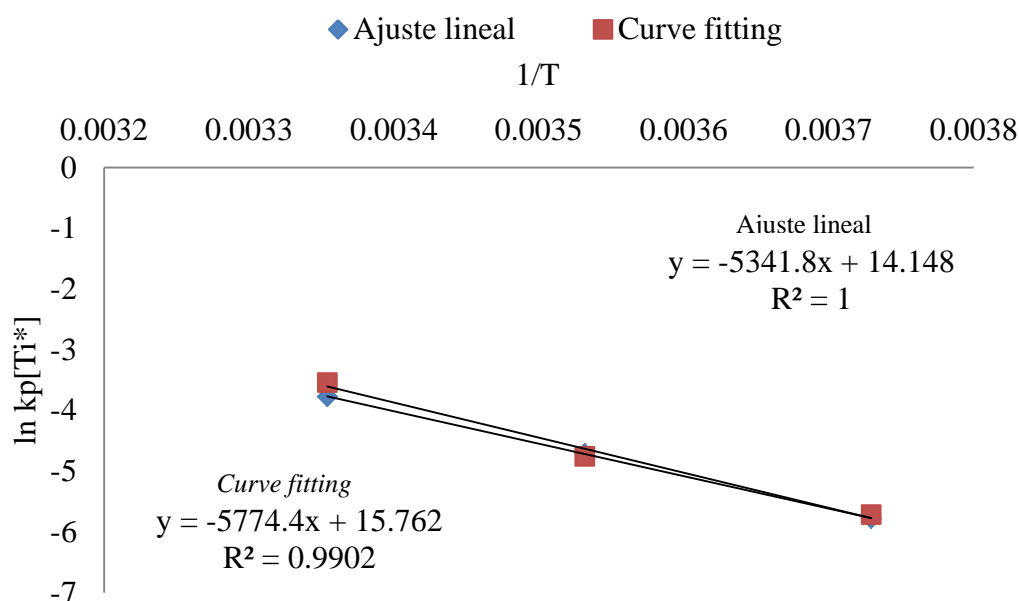


Figura 38. Ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius para los dos métodos de estudio cinético.

Tabla 19: Valores de energía de activación y factores pre exponencial de la ecuación de Arrhenius.

	Ea (kJ/mol)	A (10 ⁻⁶)
Ajuste lineal	44.41	1.394
Curve fitting	48.01	7.004

Los valores de energía de activación se encuentran dentro del intervalo reportado por la literatura de 40-60 kJ/mol para polimerizaciones vía metallocenos [16].

A través de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 12), se puede estimar el factor $k_p[\text{Ti}^*]$ para reacciones a -25 °C, siendo el factor calculado por los parámetros del ajuste lineal igual que $6.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, puede ser comparado con el valor del factor cinético reportado para la misma polimerización a esa temperatura de $9.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ [25].

El estudio siguiente lleva en consideración las reacciones del cuadro de reacciones adicionales, en donde se evaluaron reacciones diluidas y con purificación de la solución del MAO. Para efectos de comparación serán nombradas reacciones Con TMA y Sin TMA. En la Figura 39 se presenta el método de linealización para las dos reacciones, y de la misma manera a lo realizado anteriormente, en la Tabla 20 se muestra la comparación de los factores $k_p[\text{Ti}^*]$ entre los dos métodos.

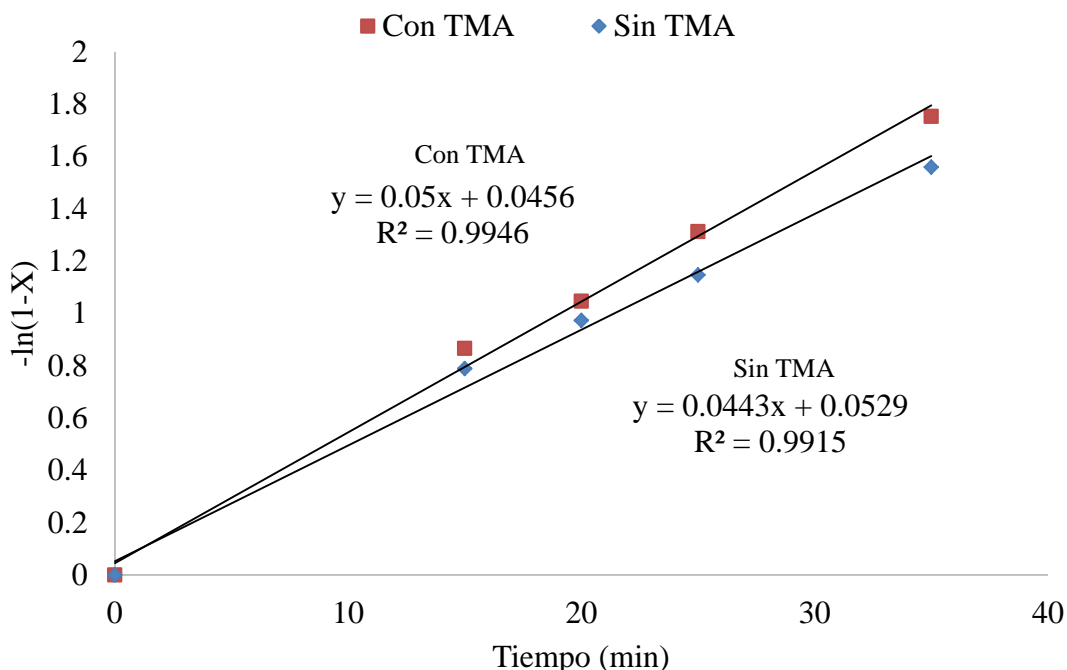


Figura 39. Método de linealización ($-\ln(1-X)$ vs t) ajuste de primer orden para las reacciones con envejecimiento de los estudios adicionales de dilución y con purificación del MAO.

Tabla 20. Valores del factor $k_p[Ti^*]$ para los dos primeros métodos del estudio cinético de los estudios adicionales de dilución y con purificación del MAO.

	Ajuste lineal (1/min)	Curve fitting (1/min)
Con TMA	0.05	0.054
Sin TMA	0.044	0.049

Se puede apreciar en la Tabla 20 la comprobación cuantitativa, en donde las dos reacciones presentan velocidad de polimerización muy cercana.

En estas reacciones, la concentración del catalizador es de 0.89 mmol/L y la temperatura es de 25 °C. Cabe mencionar que en el cuadro de

reacciones anteriores variando la temperatura, la concentración del catalizador fue de 0.52 mmol/L para todas las reacciones.

Considerando que a la misma temperatura, la constante de velocidad de polimerización es igual, se sugiere que el incremento de 117% del factor $k_p[\text{Ti}^*]$ (tomando en consideración los valores del ajuste lineal de las Tablas 18 y 20, para 25°C), pasando de 0.023 min⁻¹ para 0.05 min⁻¹, pudiese tener influencia sobre el incremento en la cantidad de especies activas, debido al aumento en la concentración del titanoceno.

7.2.2 Método de Desconvolución de los Cromatogramas de GPC

En esta sección se presentan los resultados referentes al método propuesto para la estimación de la constante de velocidad de polimerización específica de cada sitio. Este estudio fue planteado en virtud de que se desconocían varias de las constantes que deben ser utilizadas obligatoriamente en el modelo matemático. La utilización de constantes experimentales en la simulación reduce la dificultad del ajuste de parámetros debido a la disminución en los grados de libertad del modelo.

Las deconvoluciones para las reacciones sin y con purificación del MAO son presentadas en las figuras 40 y 41, respectivamente.

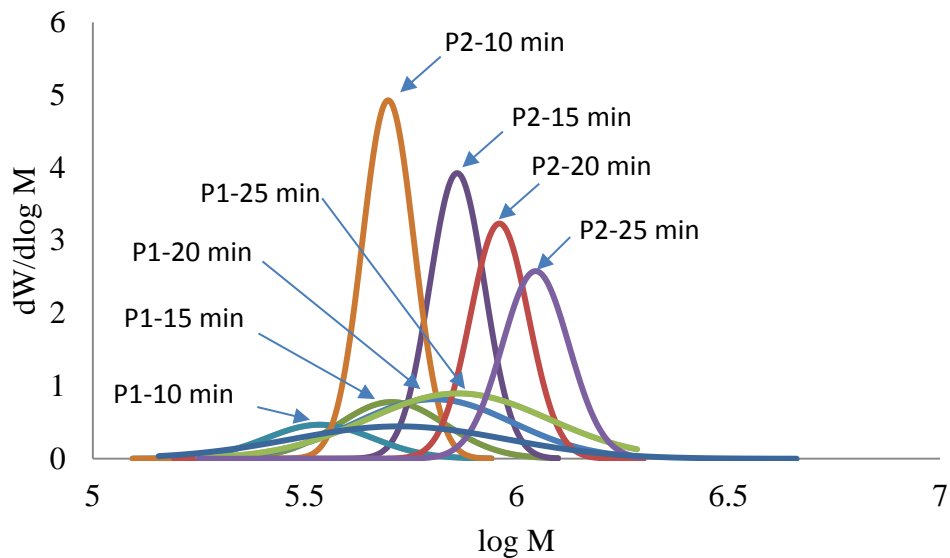


Figura 40. Desconvoluciones de la reacción sin purificación del MAO. Relación Al/Ti de 250 y concentración del titanoceno 0.89 mmol/L.

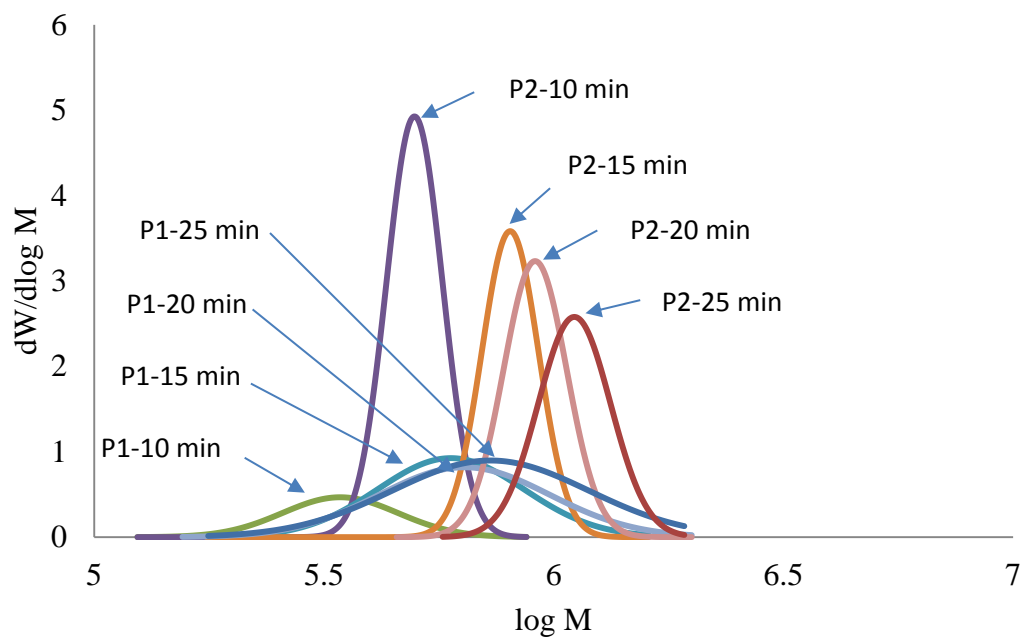


Figura 41. Desconvoluciones de la reacción con purificación del MAO. Relación Al/Ti de 250 y concentración del titanoceno 0.89 mmol/L.

De las deconvoluciones se extrajeron los pesos moleculares referentes a los picos P1 y P2 de la distribución para cada tiempo, Ti1 y Ti2 hacen referencia a la nomenclatura cualitativa de las dos especies activas estudiadas. Se sugiere que las dos especies activas sean, una especie reducida del sistema catalítico CpTi+R₂ (distribuciones angostas) y la otra proveniente de la transferencia de cadena al hidrógeno-β, distribuciones amplias), debido a las formas de las distribuciones de pesos moleculares desconvolucionadas, se supone que la formación a todo instante de especies activas por transferencia-β aumentan la dispersidad de los pesos moleculares.

Los pesos moleculares de los picos de cada distribución, son convertidos a grado de polimerización "X_n" y graficados contra el tiempo como se muestran en las Figuras 42 y 43.

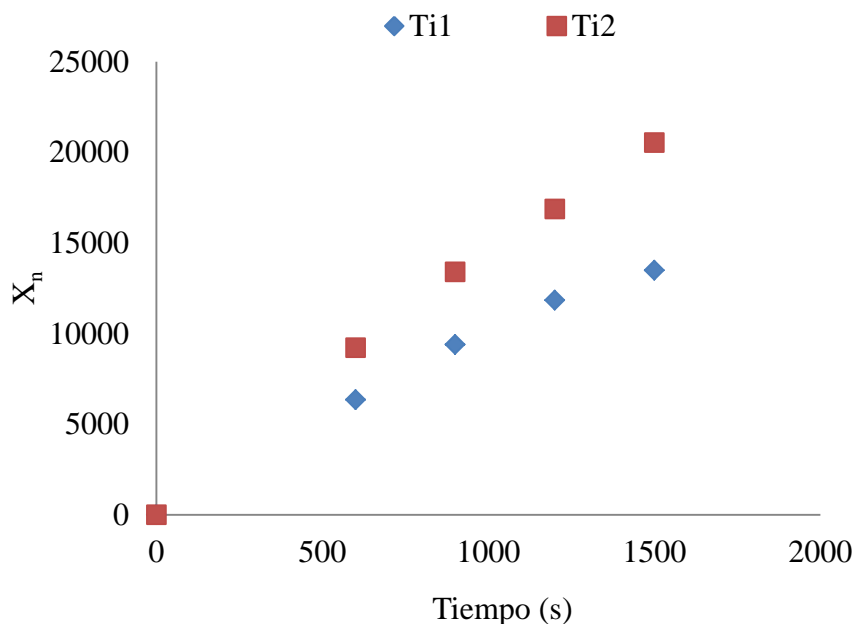


Figura 42. Grado de polimerización versus tiempo reacción sin purificación del MAO.

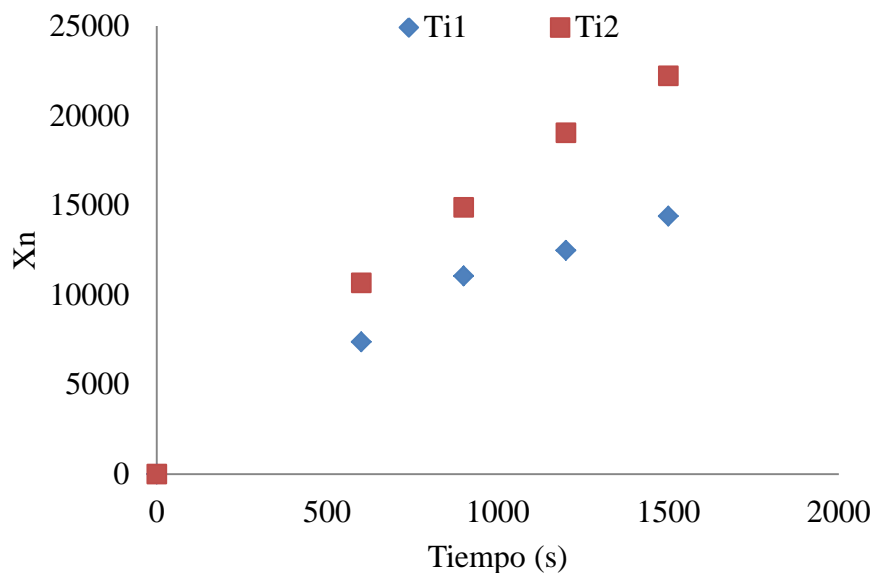


Figura 43. Grado de polimerización versus tiempo reacción con purificación del MAO

De las Figuras 42 y 43 se observa que a los tiempos iniciales de reacción el crecimiento es lineal para las dos especies activas presentes. La constante de velocidad de polimerización fue estimada por la Ecuación 12.

Tabla 21. Cálculo de la constante de velocidad de polimerización para la reacción sin purificación del MAO.

t (s)	Xn ₁	$\Delta Xn_1/\Delta t$	Xn ₂	$\Delta Xn_2/\Delta t$	X	[M] (mol/L)	kp1 (L/mol·s)	kp2 (L/mol·s)
0	0		0		0	1.07		
600	6350	10.58	9217	15.36	0.47	0.57	18.5	26.9
900	9397	10.16	13406	13.96	0.58	0.45	22.6	31.0
1200	11836	8.13	16870	11.54	0.65	0.38	21.6	30.7
1500	13490	5.51	20536	12.22	0.73	0.29	19.1	42.4

Tabla 22. Cálculo de la constante de velocidad de polimerización para la reacción con purificación del MAO.

t (s)	Xn ₁	ΔXn ₁ /Δt	Xn ₂	ΔXn ₂ /Δt	X	[M] (mol/L)	kp ₁ (L/mol·s)	kp ₂ (L/mol·s)
0	0		0		0	1.07		
600	7372	12.29	10671	17.79	0.50	0.54	23.0	33.2
900	11056	12.28	14887	14.05	0.55	0.48	25.5	29.2
1200	12486	4.76	19046	13.86	0.62	0.41	11.7	34.1
1500	14395	6.36	22223	10.59	0.68	0.34	18.6	30.9

De los valores de las constantes de velocidad de polimerización para cada sitio activo calculadas en las Tablas 21 y 22, fue calculado el promedio, siendo considerado la constante de velocidad de polimerización específica de cada sitio.

Tabla 23. Constantes de velocidad de polimerización específicas

	kp ₁ (L/mol·s)	kp ₂ (L/mol·s)
sin purificación	20.47	32.77
con purificación	19.69	31.86

En la Tabla 23 son presentados los valores de las constantes de velocidad de polimerización para las dos especies activas en las dos reacciones de estudio. El método presenta valores muy aproximados de las k_p's en las dos reacciones (con y sin purificación del MAO) y para los dos sitios activos.

7.3 Resultados de la Simulación

En ese apartado se presentan los resultados de la simulación del modelo matemático propuesto para el sistema de estudio. La simulación fue

presentada para la reacción sin purificación del MAO, utilizando las constantes cinéticas específicas encontradas en el estudio anterior. Cabe mencionar que a pesar del conocimiento de las constantes de propagación experimentales, todas las otras constantes provenientes de la activación del sistema, referidas como constantes de alquilación y reducción, las constantes de desactivación y de transferencia al hidrogeno- β fueron estimadas por ajuste de la simulación. Debido al gran número de combinaciones numéricas posibles para el ajuste, las constantes fueron estimadas para la mejor aproximación entre conversión vs tiempo y pesos moleculares vs tiempo simultáneamente, con el objetivo de obtener la mejor aproximación a los órdenes de magnitud de las constantes utilizadas. Resulta evidente que a futuro es necesario realizar un estudio de la cinética de envejecimiento en ausencia de polimerización para tener datos experimentales independientes que reduzcan los grados de libertad del modelo.

Las suposiciones principales son, la presencia de dos especies activas, siendo una especie proveniente de la reducción y otra especie de la transferencia de cadena al hidrógeno- β . Las constantes utilizadas son presentadas en la Tabla 24

Tabla 24. Constantes cinéticas de alquilación, reducción y desactivación del sistema catalítico

Constantes cinéticas	L/mol·min
k_{ad_1}	0.03
k_{ad_2}	0.001
k_{ad_3}	0.015
k_{ai_1}	0.0001

k_{ai_2}	0.0001
k_{ai_3}	0.0001
k_{rd_1}	0.001
k_{rd_2}	0.001
k_{rd_3}	0.02
k_{ri_1}	0.0001
k_{ri_2}	0.0001
k_{ri_3}	0.0001
k_{d_1}	0.0001
k_{d_2}	0.0001
k_{d_3}	0.0001

Tabla 25. Constantes cinéticas estimadas experimentalmente de la propagación de la cadena.

Constantes de propagación	(L/mol·min)
k_{p_1}	0
k_{p_2}	0
k_{p_3}	2000
k_{p_4}	1200

Las constantes de velocidad de polimerización específicas encontradas en el estudio cinético, fueron convertidas a minutos, debido a que el paso de tiempo utilizado en la simulación es de 0.05 min.

Tabla 26. Constante de transferencia de cadena al hidrogeno- β .

Constante de transferencia	(1/min)
$K_{tr,\beta}$	0.0001

Las Figuras 44 y 45 muestran el resultado de la simulación en Excel.

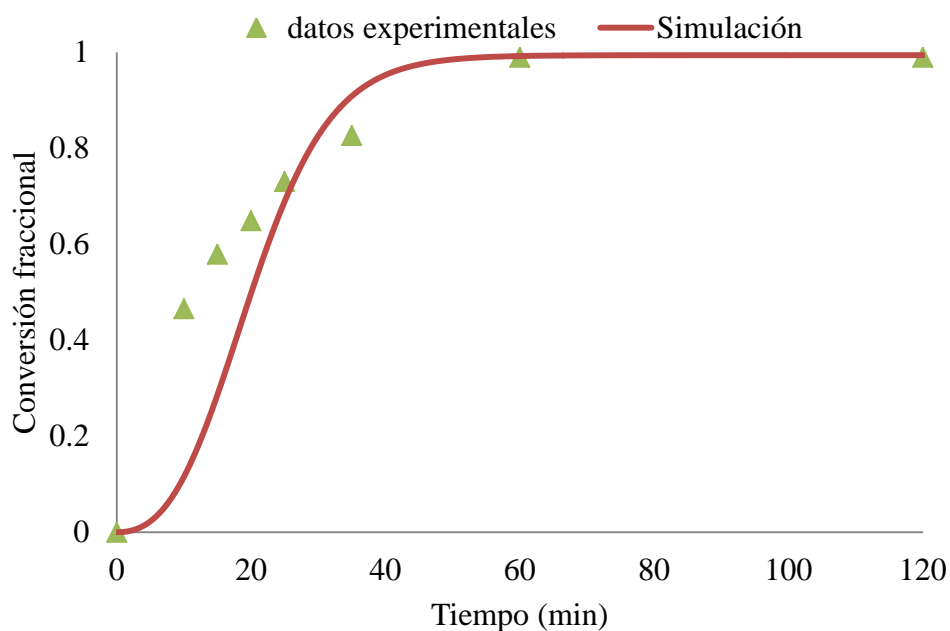


Figura 44. Simulación de conversión vs tiempo.

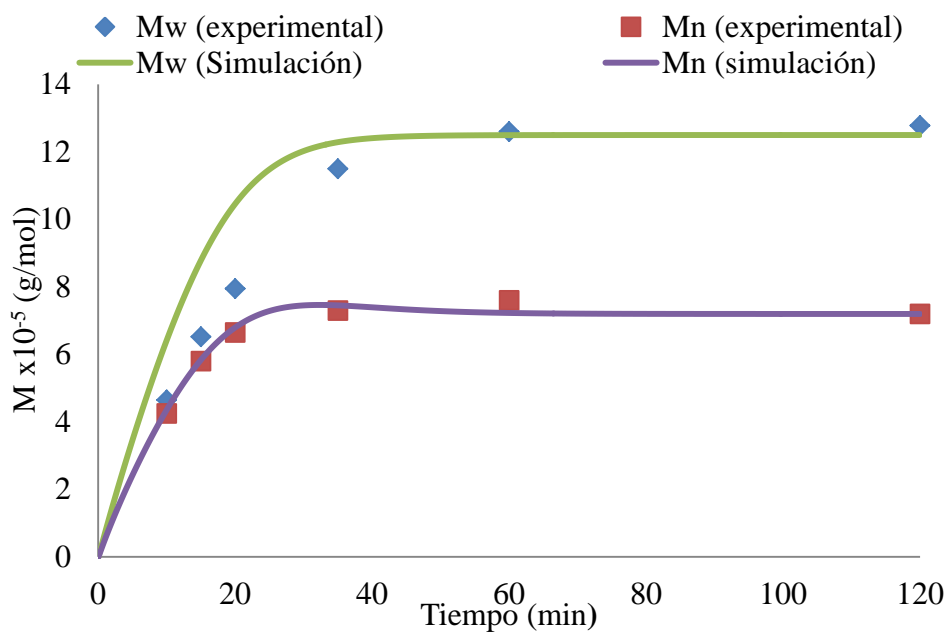


Figura 45. Simulación de pesos moleculares vs tiempo utilizando el método de los momentos.

La comparación de los resultados experimentales (puntos) y simulación del modelo (línea continua), se puede decir que el modelo se ajusta a la tendencia experimental. Las constantes presentadas en ese trabajo presentan buen ajuste para el peso molecular promedio en número (M_n) y ajuste razonable para el peso molecular promedio en peso (M_w) que sigue la tendencia experimental según el método de los momentos. Cabe mencionar que el cálculo de la conversión a partir de la Ecuación 14 y del momento 1 da lugar al mismo resultado, lo que verifica que el modelo y el programa que lo resuelve son correctos desde el punto de vista matemática y numéricamente, respectivamente.

VIII. CONCLUSIONES

De acuerdo a lo anteriormente discutido es posible concluir lo siguiente en términos de la conversión, peso molecular y distribución de pesos moleculares.

Cuando la polimerización se lleva a cabo con sistemas no envejecido, se debe tomar en consideración que toda la activación de las especies catalíticas ocurre dentro del reactor, lo que presenta desventajas en relación a la diferencia de tiempo de iniciación de las cadenas, y por consecuencia presenta distribuciones amplias cuando son comparadas con los sistemas envejecidos. En las reacciones con variación en la temperatura, a mayores temperaturas la reacción se inicia rápidamente presentando mayor conversión al inicio y menor conversión al final, mientras que a menores temperaturas la reacción empieza lentamente y presenta mayores conversiones al final. Por otro lado, el peso molecular se incrementa a mayores temperaturas. Asimismo el peso molecular disminuye con el incremento de la relación Al/Ti cuando se mantiene la cantidad de catalizador, y aumenta con el incremento de la relación Al/Ti y se mantiene el co-catalizador. A bajas conversiones las DPM's son estrechas, mientras que a altas conversiones presentan multimodalidad. La conversión incrementa cuando aumenta la concentración de catalizador y también con el aumento de co-catalizador.

Cuando la polimerización del butadieno se lleva a cabo mediante un sistema catalítico envejecido, al incrementar la temperatura existe un

incremento en la conversión, en el caso de los pesos moleculares al considerar 2 horas de reacción, se obtienen mayores pesos moleculares a medida que aumenta la temperatura. En cuanto a la DPM, indistintamente de la temperatura empleada, se obtienen distribuciones relativamente estrechas a baja conversión, sin embargo la formación de distribuciones multimodales fueron presentadas a elevadas conversiones. Por su parte, al variar la relación Al/Ti mantenido la concentración del titanoceno fija, un aumento en la relación provoca aumentos en la conversión, disminuye el peso molecular, obteniéndose también distribuciones multimodales. Variando la relación Al/Ti pero ahora manteniendo fijo el Aluminio, un aumento en la relación disminuye la conversión, aumenta el peso molecular y se obtiene también multimodalidad.

De los estudios adicionales se pueden concluir, que el sistema más diluido tiene menor velocidad de reacción pero con la misma constante de velocidad, el incremento en la dilución ayuda en la disminución de problemas relacionados a procesos difusivos que afectan la polimerización, lo anterior debido al medio viscoso que se forma por los altos pesos moleculares. La purificación del MAO no afectó la cinética de reacción, sin embargo los pesos moleculares se incrementan un poco cuando se purifica el MAO.

La estimación de las constantes experimentales pueden ser llevada a cabo por el estudio cinético por medio de sus ecuaciones específicas, utilizando los métodos de ajuste lineal y ajuste *fitting* para conocimiento de la constante de velocidad general, y el método de estimación vía deconvoluciones de los pesos moleculares para conocimiento de la

constante de velocidad de reacción para cada sitio de reacción en específico.

Finalmente, el desconocimiento de varios parámetros cinéticos dificulta la simulación. Sin embargo, el conocimiento de las constantes de activación del sistema catalítico disminuyó los grados de libertad del sistema, haciendo simplificaciones e hipótesis coherentes con los mecanismos químicos puedan dar lugar a mejoras en esta dirección. Este trabajo ha contribuido a sentar las bases para a futuro implementar dichas mejoras como se menciona a continuación.

IX. TRABAJO A FUTURO

Este trabajo establece algunas bases donde se pueden desarrollar los siguientes temas a futuro.

- ❖ Extensión del modelamiento matemático y simulación con los parámetros cinéticos obtenidos en este trabajo.
- ❖ Obtención de parámetros cinéticos y energía de activación específicas a través de reacciones con cambio en la temperatura utilizando el mismo sistema catalítico en las mejores condiciones estudiadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. D. de León, G. Morales, P. Acuña, and F. Soriano, “Phenomenon of phase inversion in high impact polystyrene: Physico-chemical, rheological and morphological study in the presence of chain transfer agent and using different tapered block copolymers as the precursor rubber,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 50, no. 2, pp. 373–383, 2010.
- [2] R. D. de León and G. Morales, “Evaluation of the interfacial state in high impact polystyrene through dynamic mechanical analysis as a function of the synthesis conditions,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, no. 11, pp. 1827–1838, Nov. 2007.
- [3] G. Morales, R. de León, P. Acuña, R. Flores Flores, and A. Montalvo Robles, “Improved toughness in HIPS obtained from different styrene/butadiene-graded block copolymers through modification of the polydispersity index of the PS block,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 46, no. 10, pp. 1333–1341, 2006.
- [4] Luis Carlos Ferreira Junior, “ESTUDO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES FINAIS DO POLIBUTADIENO ALTO-CIS PRODUZIDO POR SISTEMAS CATALÍTICOS À BASE DE NEODÍMIO,” COPPE/UFRJ, 2009.
- [5] Herman F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3rd editio., vol. 5. 2004.
- [6] G. G. Winspear, *The Vanderbilt Rubber Handbook*. New York, N.Y.: Vanderbilt, 1968.
- [7] W. Hofmann, *Rubber technology handbook*. Munich [u.a.]: Hanser, 1996.
- [8] E. C. Leonard, *Vinyl and Diene Monomers*. Wiley, 1971.
- [9] S. Budavari, *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. Rahway, N.J., U.S.A.: Merck, 1989.
- [10] L. Friebe, O. Nuyken, and W. Obrecht, “Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization,” in *Neodymium Based Ziegler Catalysts—Fundamental Chemistry*, Springer, 2006, pp. 1–154.
- [11] F. Ullmann, W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J. F. Rounsaville, *Ullmann’s Encyclopedia of industrial chemistry*, no. v. 2, no. 4. VCH, 1986.

-
- [12] P. A. Ciullo and N. Hewitt, *The Rubber Formulary*. Noyes Publications, 1999.
- [13] G. Odian, *Principles of Polymerization*. Wiley, 2004.
- [14] D. W. Van Krevelen, "Properties of polymers—their estimation and correlation with chemical structure.," *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, vol. 28, no. 1, pp. 32–33, Jan. 1990.
- [15] R. H. and V. B. Braun D, Cherdron H, Rehahn M, *Polymer synthesis: theory and practice—fundamentals, methods, experiments.*, 4th editio., vol. 55, no. 1. Berlin, Heidelberg: John Wiley & Sons, Ltd., 2005, p. 386.
- [16] J. E. Mark and B. Erman, *Science and Technology of Rubber*. Elsevier Science, 2011.
- [17] G. Ricci, S. Italia, A. Giarrusso, and L. Porri, "Polymerization of 1,3-dienes with the soluble catalyst system methylaluminumoxanes-[CpTiCl₃]. Influence of monomer structure on polymerization stereospecificity," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 451, no. 1–2, pp. 67–72, 1993.
- [18] J. B. P. Soares and T. F. L. McKenna, *Polyolefin Reaction Engineering*. Wiley, 2012.
- [19] P. Cossee, "Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 3, no. 1, pp. 80–88, 1964.
- [20] E. J. Arlman, "Ziegler-Natta catalysis II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides," *Journal of Catalysis*, vol. 3, no. 1, pp. 89–98, Feb. 1964.
- [21] S. K.-H. Thiele and D. R. Wilson, "Alternate Transition Metal Complex Based Diene Polymerization," *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 43, no. 4, pp. 581–628, Dec. 2003.
- [22] L. Oliva, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, and C. Pellecchia, "Polymerization of 1,3-alkadienes in the presence of Ni- and Ti-based catalytic systems containing methylalumoxane," *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, vol. 11, no. 11, pp. 519–524, Nov. 1990.
- [23] S. Ikai, J. Yamashita, Y. Kai, M. Murakami, T. Yano, Y. Qian, and J. Huang, "Butadiene polymerization with various half-titanocenes," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 140, no. 2, pp. 115–119, Apr. 1999.
- [24] A. Miyazawa, T. Kase, and K. Soga, "Living polymerization of 1,3-butadiene with the catalyst system composed of cyclopentadienyltitanium trichloride and methylaluminoxane," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 37, no. 6, pp. 695–697, Mar. 1999.

- [25] A. Miyazawa, T. Kase, and K. Soga, "Cis-Specific Living Polymerization of 1,3-Butadiene Catalyzed by Alkyl and Alkylsilyl Substituted Cyclopentadienyltitanium Trichlorides with MAO," vol. 3, pp. 2796–2800, 2000.
- [26] A. Miyazawa, T. Kase, K. Hashimoto, and J. Choi, "Polymerization of 1,3-Butadiene Catalyzed by Half-Sandwich Titanocenes Bearing a Coordinative Ether and Ester Side Chain on the Cp Ring and MAO.," vol. 4, pp. 8840–8845, 2004.
- [27] F. Zhu, D. Huang, and S. Lin, "Synthesis and characterization of polybutadiene with monotitanocene/methylaluminoxane catalyst," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, no. 5, pp. 2494–2500, Sep. 2004.
- [28] A. Peluso, R. Improta, and A. Zambelli, "Mechanism of Isoprene and Butadiene Polymerization in the Presence of CpTiCl₃-MAO Initiator: A Theoretical Study," vol. 30, no. 8, 1997.
- [29] A. Peluso, R. Improta, A. Zambelli, and D. Chimica, "Polymerization Mechanism of Conjugated Dienes in the Presence of Ziegler-Natta Type Catalysts: Theoretical Study of Butadiene and Isoprene Polymerization with CpTiCl₃-MAO Initiator," *Organometallics*, pp. 411–419, 2000.
- [30] C. Costabile, S. Pragliola, L. Pelosi, and P. Longo, "Regio- and stereochemistry of the first insertion step in the 1,3-butadiene polymerization catalyzed by CpTiCl₃-MAO," *Polymer*, vol. 48, no. 11, pp. 3059–3065, 2007.
- [31] T.-Y. Lee, S. Nitirahardjo, and S. Lee, "An analytic approach in kinetic modeling of Ziegler-Natta polymerization of butadiene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 53, no. 12, pp. 1605–1613, Sep. 1994.
- [32] W. H. Ray, "On the mathematical modeling of polymerization reactors," *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 1–56, 1972.
- [33] G. A. Aminova, G. V. Manuiko, T. V. Ignashina, V. V. Bronskaya, N. E. Kharitonova, G. S. D'yakonov, and V. P. Arkhireev, "Optimal parameters of butadiene polymerization in the synthesis of rubber on a neodymium-containing catalytic system," *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 40, no. 1, pp. 59–67, 2006.
- [34] N. Bajcinca, S. Hofmann, and K. Sundmacher, "Method of moments over orthogonal polynomial bases," *Chemical Engineering Science*, vol. 119, no. 0, pp. 295–309, Nov. 2014.
- [35] K. Huang and R. Xie, "Modeling of molecular weight distribution of propylene slurry phase polymerization on supported metallocene catalysts," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 1, pp. 338–344, Jan. 2014.

- [36] S. S. Reddy, K. Radhakrishnan, and S. Sivaram, "Methylaluminoxane: synthesis, characterization and catalysis of ethylene polymerization," *Polymer Bulletin*, vol. 36, no. 2, pp. 165–171, 1996.
- [37] R. D. de León, M. T. A. Córdova, F. J. E. Medrano, J. D. Elizondo, O. P. Camacho, A. R. Quiroz, R. I. N. Céspedes, and A. C. Facio, "Polymerization of 1,3-Butadiene with Several Catalytic Systems Based on Neodymium or Lithium in Presence of Ionic Liquids," *Macromolecular Symposia*, vol. 325–326, no. 1, pp. 194–202, Mar. 2013.
- [38] H. S. Fogler, *Elementos de engenharia das reações químicas.*, Quarta edição. LTC, 2009.