

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA



TESIS

Síntesis de Polibutadieno *cis*-1,4 en Solución con Estireno y Su Uso Como Hule Precursor en Poliestireno de Alto Impacto Obtenido Mediante el Proceso *In Situ* en Masa

Presentado por:

Q.F.B. Gabriela Bosques Ibarra

Para obtener el grado de

MAESTRIA EN TECNOLOGIA DE POLIMEROS

Asesores:

Dr. Florentino Soriano Corral

Dr. Ramón E. Díaz de León Gómez

Saltillo, Coahuila.

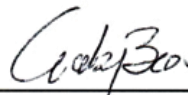
10 de octubre del 2014.

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: GABRIELA BOSQUES IBARRA

FIRMA



TITULO: Síntesis de PB *cis*-1,4 en estireno y su uso como hule precursor en poliestireno de alto impacto (HIPS) obtenido mediante el proceso "in Situ en masa".

ASESORES: Dr. Florentino Soriano Corral

FIRMA



Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 10 de octubre de 2014


Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis de PB *cis*-1,4 en estireno y su uso como hule precursor en poliestireno de alto impacto (HIPS) obtenido mediante el proceso “*in Situ* en masa.

Presentada por:

GABRIELA BOSQUES IBARRA

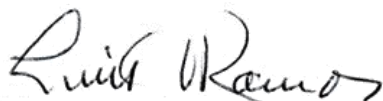
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Florentino Soriano Corral
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez

SINODALES



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle
Presidente



M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Secretario



Dr. Ernesto Hernández Hernández
Vocal

Saltillo, Coahuila

Octubre, 2014

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que 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, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 10 de octubre de 2014



GABRIELA BOSQUES IBARRA

Nombre y Firma

***“Nunca pares, nunca
te conformes,
hasta que lo bueno
sea mejor y lo
mejor excelente”***

Dedicatoria

A Dios

A mis padres, Elsa y Hugo

A mis hermanos, Hugo y Valeria

A mi tía Imelda

A mis amigos

A Roberto

Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. Florentino Soriano Corral y el Dr. Ramón E. Díaz de León Gómez por su apoyo y dedicación en el desarrollo de este trabajo, gracias por el voto de confianza depositado aún antes de empezar.

Al Dr. Oliverio Rodríguez Fernández y al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo brindado para la realización y desarrollo de este trabajo en las instalaciones del centro.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante la realización de esta maestría.

A mis evaluadores, Dr. Luis Francisco Ramos de Valle, MC. Gladys de los Santos Villareal y al Dr. Ernesto Hernández Hernández por sus aportaciones para mejorar este trabajo de investigación.

Al Dr. Francisco Javier Enríquez, por el apoyo y la asesoría brindada en la caracterización de materiales mediante Resonancia Magnética Nuclear.

Al Ing. Ricardo Mendoza Carrizales por el apoyo técnico en el laboratorio y la caracterización de los materiales obtenidos mediante Cromatografía de Exclusión por Tamaño.

A la Lic. Guadalupe Méndez Padilla, MC. María Luisa López Quintanilla, Lic. Miriam Lozano Estrada y al Lic. Jesús Cepeda Garza por el apoyo técnico brindado durante la caracterización térmica y morfológica de los materiales obtenidos en el presente trabajo.

A Juan Francisco Zendejo Rodríguez, Sergio Zertuche Rodríguez, Fabián Chávez Espinoza, José Ángel Sánchez Molina y Marcelina Sánchez Adame, por el apoyo técnico brindado durante la realización de este trabajo.

Al Lic. Juan Uriel Peña Castillo por el apoyo brindado en la búsqueda de artículos, y a Nancy Espinosa Pinales e Imelda Vargas García por el apoyo técnico brindado.

A todas y cada una de las personas que de alguna forma, directa o indirectamente, contribuyeron durante estos dos años para ver finalizado mi trabajo.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizó poliestireno de alto impacto (HIPS, por sus siglas en inglés, High Impact Polystyrene), partiendo de soluciones homogéneas y heterogéneas. Se utilizó polibutadieno (PB) *cis*-1,4 de bajo y alto peso molecular a una concentración del 7% en peso, en todos los casos. Para la síntesis partiendo de una solución heterogénea, se empleó además una concentración del 5% en peso de poliestireno homopolímero desde el inicio de la polimerización.

Los PB's utilizados para la síntesis de HIPS fueron sintetizados en solución partiendo de 1,3-butadieno en presencia de estireno, empleando un sistema catalítico Ziegler-Natta del tipo ternario, constituido por el catalizador versatato de neodimio (NdV_3) un co-catalizador de hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) y como agente de halogenación, sesquicloruro de etilaluminio (EASC). El sistema catalítico se preparó modificando parámetros como, (i) relación molar de Al/Nd (30 y 20) y Cl/Nd (0.625 y 0.445), (ii) tiempo de envejecimiento de 3 a 9 min y (iii) orden de adición de los componentes (DIBAH/ NdV_3 /EASC Y EASC/ NdV_3 /DIBAH). Las condiciones de la polimerización como temperatura, velocidad de agitación, y concentración de butadieno y estireno, fueron constantes para todas reacciones llevadas a cabo.

Las características finales de cada PB se determinaron mediante diversas técnicas de caracterización como: Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ^1H) y carbono (RMN ^{13}C), para establecer la microestructura (contenido *cis*-1,4, *trans*-1,4 y vinilo-1,2) y contenido de PS incorporado en el PB; Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), para evaluar pesos moleculares y distribución de pesos moleculares (M_n , M_w y DPM), y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para determinar las propiedades térmicas.

Una vez caracterizados se seleccionaron dos PB's con un $M_w=138,000$ y $250,000\text{g/mol}$, y con un contenido de unidades *cis*-1,4 del 96% para la síntesis de los HIPS. En este caso se utilizó el proceso "*In Situ* en masa" para sintetizar los HIPS partiendo de

una solución homogénea y/o heterogénea. Se utilizó 0.1% en peso de peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador, y al alcanzar una conversión (X) de 30 % se agregó 0.1% perbenzoato de terbutilo, PBTB (iniciador de alta temperatura). Los HIPS resultantes se caracterizaron en cuanto a propiedades físico-químicas (contenido de gel y grado de injerto), morfológicas (como diámetro de partícula y fracción volumen), dinámico-mecánicas, mecánicas y de flujo.

Los PB's en los que se empleó una relación $Al/Nd=30$ presentaron una alta conversión (88%) y una DPM ligeramente más amplia (4.8) en comparación con aquellos en los que la relación fue igual a 20 (80% y 4). Mientras que los pesos moleculares y el contenido de unidades *cis* fueron mayores al utilizar esta última relación (96% de unidades *cis*). El mismo efecto se observó para las relaciones Cl/Nd (0.625 y 0.445) en cuanto a la conversión, pesos moleculares y microestructura; mientras que la microestructura no se vio afectada (96% de unidades *cis* en ambas relaciones).

En relación a los HIPS sintetizados, se encontró en todos los casos, que tanto el grado de injerto como el contenido de gel adquieren bajos valores. Este comportamiento se puede atribuir a la pobre habilidad del PB *cis*-1,4 de generar injerto, y por lo tanto de entrecruzarse.

Con el objeto de fortalecer el presente trabajo de tesis, se realizó una estancia en el Instituto de desarrollo Tecnológico para la industria química (INTEC), en el grupo de polímeros de la Dra. Diana Estenoz, ubicado en Santa Fe, Argentina. En dicha estancia se desarrolló el esquema cinético y las ecuaciones correspondientes al modelado matemático de la polimerización del 1,3-butadieno en presencia de estireno, partiendo desde la formación de las especies activas del sistema catalítico, hasta la terminación durante la etapa de polimerización, los cuales se muestran a manera de anexo. Actualmente se trabaja en el ajuste de dichos parámetros para evaluar la conversión y la distribución de pesos moleculares (DPM).

ÍNDICE

Resumen	i
CAPITULO I. Introducción	1
CAPITULO II. Antecedentes	2
2.1 Poliestireno de alto impacto.....	2
2.1.1 Síntesis del HIPS: Proceso discontinuo de polimerización “ <i>In Situ</i> ”	5
2.1.1.1 Homopolimerización y copolimerización de injerto.....	5
2.1.1.2 Inversión de fases.....	7
2.1.1.3 Entrecruzamiento.....	8
2.1.2 Variables de síntesis.....	8
2.1.2.1 Concentración y tipo de iniciador.....	8
2.1.2.2 Concentración y tipo de hule.....	10
2.1.2.3 Velocidad de agitación.....	11
2.1.2.4 Agentes de transferencia de cadena.....	11
2.1.3 Relación de la morfología con las propiedades mecánicas del HIPS.....	12
2.1.4 Grado de injerto.....	13
2.2 PB alto <i>cis</i>	14
2.2.1 Catalizadores Ziegler-Natta (Z-N).....	16
2.2.2 Catalizadores Ziegler-Natta a base de neodimio.....	18
2.2.2.1 Clasificación de los catalizadores a base de neodimio.....	19
2.2.3 Polimerización del 1,3-butadieno mediante catalizadores a base de Nd.....	20
2.2.3.1 Formación de las especies activas y mecanismo de polimerización del 1,3-butadieno.....	20
2.2.4 Factores que influyen en la polimerización del 1,3-butadieno.....	22
2.2.4.1 Estructura del alquilaluminio.....	22
2.2.4.2 Naturaleza química del halógeno.....	24
2.2.4.3 Orden de adición de los componentes del catalizador.....	25
2.2.4.4 Concentración de neodimio.....	26

2.2.4.5 Temperatura y tiempo de envejecimiento del sistema catalítico.....	26
2.2.4.6 Naturaleza del solvente.....	26
2.2.4.7 Concentración de monómero.....	27
CAPITULO III. Justificación.....	28
CAPITULO IV. Hipótesis.....	29
CAPITULO V. Objetivos.....	30
5.1 Objetivo General.....	30
5.1.1 Objetivos particulares.....	30
CAPITULO VI. Metodología.....	31
6.1 Sistema catalítico.....	31
6.1.1 Envejecimiento del sistema catalítico.....	32
6.2 Síntesis del PB alto <i>cis</i> -1,4.....	34
6.2.1 Selección y escalamiento del PB alto <i>cis</i> -1,4.....	36
6.3 Síntesis del HIPS.....	37
6.4 Caracterización.....	39
6.4.1 Resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ¹ H y ¹³ C).....	40
6.4.2 Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC).....	40
6.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	41
6.4.4 Parámetros físico-químicos: Contenido de gel (CG) y grado de injerto (GI).....	41
6.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	42
6.4.6 Caracterización de las propiedades de desempeño mecánico.....	42
6.4.6.1 Resistencia al impacto.....	42
6.4.6.2 Resistencia a la tensión.....	42
6.4.7 Propiedades de flujo.....	43
6.4.7.1 Índice de fluidez.....	43
6.4.7.2 Análisis dinámico-mecánico (DMA).....	43
CAPITULO VII. Resultados y discusión.....	44
7.1 Síntesis del PB alto <i>cis</i> -1,4.....	44
7.1.1 Conversión.....	45
7.1.2 Microestructura y contenido de PS.....	50
7.1.3 Pesos moleculares y distribución de pesos moleculares.....	54
7.1.4 Temperatura de transición vítrea (T _g).....	57
7.2 Selección y escalamiento del PB alto <i>cis</i> -1,4.....	58
7.3 Modelado matemático de la polimerización del 1,3-butadieno.....	60
7.4 Síntesis de HIPS.....	60
7.4.1 Conversión.....	61
7.4.2 Relación entre los parámetros físico-químicos, morfológicos y moleculares.....	62
7.4.3 Relación de los parámetros físico-químicos y morfológicos con las propiedades de desempeño mecánico.....	67
CAPITULO VII Conclusiones.....	69
ANEXO I: Modelado matemático de la polimerización del 1,3-butadieno.....	70
ANEXO II: Purificación de reactivos y materiales.....	85

ANEXO III: Lista de Tablas.....	86
ANEXO IV: Lista de Figuras.....	87
ANEXO V: Lista de Abreviaturas.....	89
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	90

CAPITULO I

Introducción

El reforzamiento de termoplásticos con elastómeros, basados en hules, es la técnica más utilizada por gran parte de las industrias de polímeros para aumentar su resistencia al impacto [1,2]. Una de las razones por las que los termoplásticos modificados con hule son utilizados en diversas áreas, es que se combinan dos propiedades opuestas (tenacidad y rigidez) en el mismo material [3]. Es decir cuando se aplica una carga a este tipo de materiales, las partículas de elastómero dispersas concentran, absorben y propagan esa tensión, provocando una alteración en forma de microfallas en la matriz [4].

El poliestireno (PS) es un termoplástico, es decir, puede ser procesado repetidas veces; es relativamente resistente a la degradación térmica ($\sim 331^{\circ}\text{C}$), sin embargo, su resistencia al impacto no es buena ($\sim 19.7 \text{ J m}^{-1}$), por lo que para ciertas aplicaciones necesita ser reforzado [5-7]. En general, la resistencia a la fractura de un polímero frágil como el PS puede ser sustancialmente mejorada mediante la incorporación de una fase dispersa hulosa [8], dando lugar al ya conocido poliestireno de alto impacto (HIPS por sus siglas en inglés, High Impact Polystyrene).

El HIPS es un material heterogéneo constituido por una fase continua de PS homopolímero y una fase dispersa hulosa en forma de partículas, que puede presentar diferentes formas y tamaños [9]. Las aplicaciones de mayor consumo para los diferentes grados de HIPS incluyen, empaques, contenedores, partes de aparatos, artículos para el hogar y partes interiores para electrónicos [10,11].

Las diferencias estructurales y morfológicas entre los diferentes tipos de HIPS son resultado de los diferentes procesos de producción de la fase hulosa [12,13]. Parámetros como la agitación, el contenido de PB, la concentración del iniciador radicalico, el uso de agentes de transferencia (AT), el peso molecular del hule, y la temperatura, influyen sobre el control y desarrollo de la morfología. Sin embargo, todos ellos se centran en dos

parámetros principales, el diámetro de partícula (D_p) y la fracción volumen de la fase elastomérica (ϕ), ya que se relacionan en mayor medida con la resistencia al impacto [14,15].

El HIPS puede obtenerse disolviendo una cantidad apropiada de hule, usualmente PB o copolímeros de estireno-butadieno (SB o SBS), en estireno seguido de una polimerización "*In Situ*" del monómero. Es importante resaltar que el uso de hules precursores con alto grado de estereoregularidad como en el caso del PB *cis*-1,4, proveen al HIPS excelentes propiedades dinámico-mecánicas, especialmente, mayor resistencia a la tensión, menor acumulación de calor y mejor resistencia a la abrasión [16-18]. Esto debido a la baja T_g (-107°C) que presenta, la cual es proveída por una alta estereoregularidad en el PB *cis*-1,4, en comparación con PB's con bajo contenido *cis*; proporcionando mejores propiedades en un amplio intervalo de temperatura [39,80]. De acuerdo a Rovere y colaboradores, cuando se comparan diversos HIPS sintetizados con diferentes grados de hule pero con tamaño de partícula y fracción volumen aparentemente equivalente, se ha encontrado que los HIPS con alto contenido *cis* necesitan mucha más energía para propagar microfallas en una prueba de fractura, en comparación con los HIPS sintetizados con PB bajo *cis* [40].

CAPITULO II

Antecedentes

2.1 Poliestireno de alto impacto.

Muchos polímeros amorfos o vítreos tienden a presentar un comportamiento frágil y quebradizo limitando así su gama de aplicaciones [19], es por esto que en la industria se recurre al reforzamiento de dichos materiales con hules y como resultado se obtiene un material formado por dos fases, una fase dispersa (elastómero) y una fase continua (termoplástico), las cuales brindan al material propiedades como la tenacidad y rigidez, respectivamente. Este tipo de materiales es utilizado en la industria de empaques, electrodoméstica y automotriz, principalmente debido a su amplio rango de aplicaciones donde se requiere alta resistencia al impacto, resistencia química, transparencia o alto brillo, entre otras.

El PS es un polímero amorfo, duro, con elevada transparencia, brillo, fácilmente procesable y de bajo costo, pero con deficiente respuesta mecánica, debido a su fragilidad [20]. Sin embargo esta deficiencia mecánica ha sido remediada mediante su reforzamiento con hule, lo que dio lugar al desarrollo del HIPS el cual presenta una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo en la industria es empleado para capas internas y externas de aparatos electrónicos y de telecomunicación, gabinetes para refrigeradores, cajas para radio y televisión, también es empleado en diversos utensilios de cocina y juguetes, aunque la aplicación de mayor consumo es en la fabricación de empaques [21].

En 1927 Ostromislensky logró obtener por primera vez poliestireno de alto impacto mediante la mezcla de hule natural con PS; posteriormente en 1940 investigadores de Dow Chemical Company produjeron mezclas de polímeros de estireno y butadieno [22]. Fue hasta 1954 que Dow Chemical Company perfeccionó la técnica para la obtención de HIPS, mejor conocida como polimerización "*In Situ*".

El HIPS es un material heterogéneo constituido por una fase continua de poliestireno homopolímero y una fase dispersa de polibutadieno (PB) en forma de partículas que pueden presentar distintas morfologías (Figura 1). El tamaño de partícula de este hule se encuentra en un amplio intervalo, siendo el orden de 3 μm , el que presenta las mejores propiedades de desempeño mecánico. Las partículas hulosas también son heterogéneas en su microestructura ya que exhiben morfologías con oclusiones de PS rígido. El poliestireno de alto impacto presenta diversos tipos de morfología, en el caso donde un núcleo esférico de hule presenta una sola oclusión se le conoce como partícula núcleo-coraza, mientras que las partículas con múltiples oclusiones de PS embebidas en la fase hulosa son llamadas partículas tipo salame [23], estos dos tipos de morfología son los más comunes a nivel comercial.

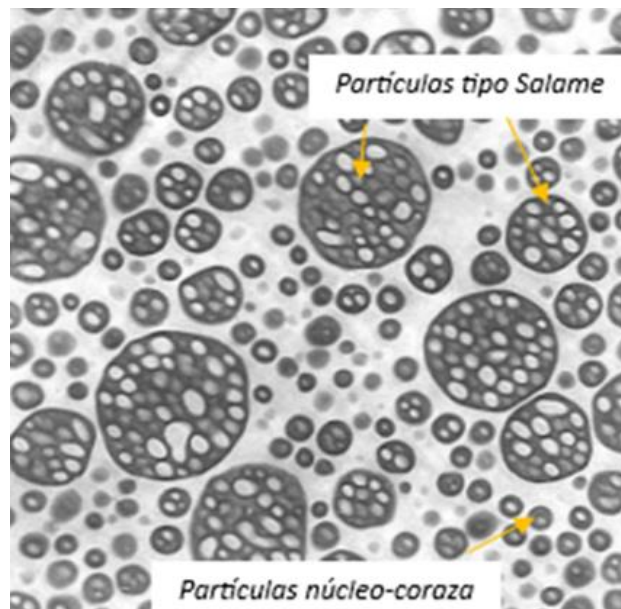


Figura 1. Morfologías tipo núcleo-coraza y salame, comunes en un HIPS.

Tanto la morfología como las propiedades finales de un HIPS pueden controlarse a partir del método de obtención, el tipo de hule empleado y diversos factores que participan durante la polimerización de los cuales se hablará a detalle en los siguientes apartados.

2.1.1 Síntesis del HIPS: Proceso discontinuo de polimerización “*In Situ*”.

Anteriormente el HIPS era producido mediante la incorporación de pequeñas cantidades de fase hulosa, usualmente PB, en una fase de PS de mayor proporción mediante mezclado mecánico en estado fundido de dichos materiales empleando extrusores o mezcladores Banbury; sin embargo, este producto presentaba ciertas deficiencias, como pobre dispersión del PB en la matriz de PS y una débil interacción entre las fases termodinámicamente incompatibles. Fue hasta 1954, que el proceso descrito en la patente desarrollada por Dow Chemical Company [24] logró mejorar, entre otras características, la morfología y la interacción interfacial. Dicho proceso es conocido como proceso discontinuo de polimerización “*In Situ*” en la cual ocurre la polimerización de St en presencia de hule.

El proceso discontinuo de polimerización “*In Situ*” se divide en dos etapas principales, la primera de ellas conocida como pre-polimerización, durante esta etapa se fija la morfología de la fase hulosa y se genera, simultáneamente, PS homopolímero y copolímero de injerto; la segunda etapa de la polimerización, ya sea en suspensión o masa estática, se lleva a cabo a elevadas temperaturas donde continua la homopolimerización, se entrecruza la fase hulosa y se establecen los pesos moleculares [25,26].

2.1.1.1 Homopolimerización y copolimerización de injerto.

La etapa de pre-polimerización, es llevada a cabo mediante el uso de iniciadores químicos del tipo peróxido (RO-OR)) para promover e incrementar la producción del copolímero de injerto [27]. La temperatura de reacción varía entre 70 y 110°C, dependiendo del tiempo de vida media del iniciador empleado.

En la Figura 2 se muestra el mecanismo general, tanto de homopolimerización como de copolimerización de injerto. En un inicio, el sistema es homogéneo y está constituido por una solución de hule (generalmente PB o un copolímero de SB) y estireno (St); los radicales formados a partir de la descomposición térmica del iniciador (R-O•) atacan al

monómero de St (generando PS homopolímero), y a las cadenas de PB (Figura 2b y 2c, respectivamente), en estas últimas, el radical peroxi puede abstraer un hidrógeno alílico que puede reaccionar con una cadena de PS en crecimiento, o bien iniciando la propagación de St, dando lugar a copolímeros de injerto (Figuras 2d y 2e). Desde que inicia la polimerización de PS aproximadamente a una X=2% ocurre una separación de fases, lo que da lugar a una fase continua y rica en PB (solución St-PB y a una fase dispersa rica en PS (solución St-PS), las cuales a pesar de ser termodinámicamente inestables coexisten debido a la actividad interfacial del copolímero de injerto generado *In Situ* [28], ya que este actúa como emulsificante y compatibilizante dando lugar a un sistema heterogéneo [29-30].

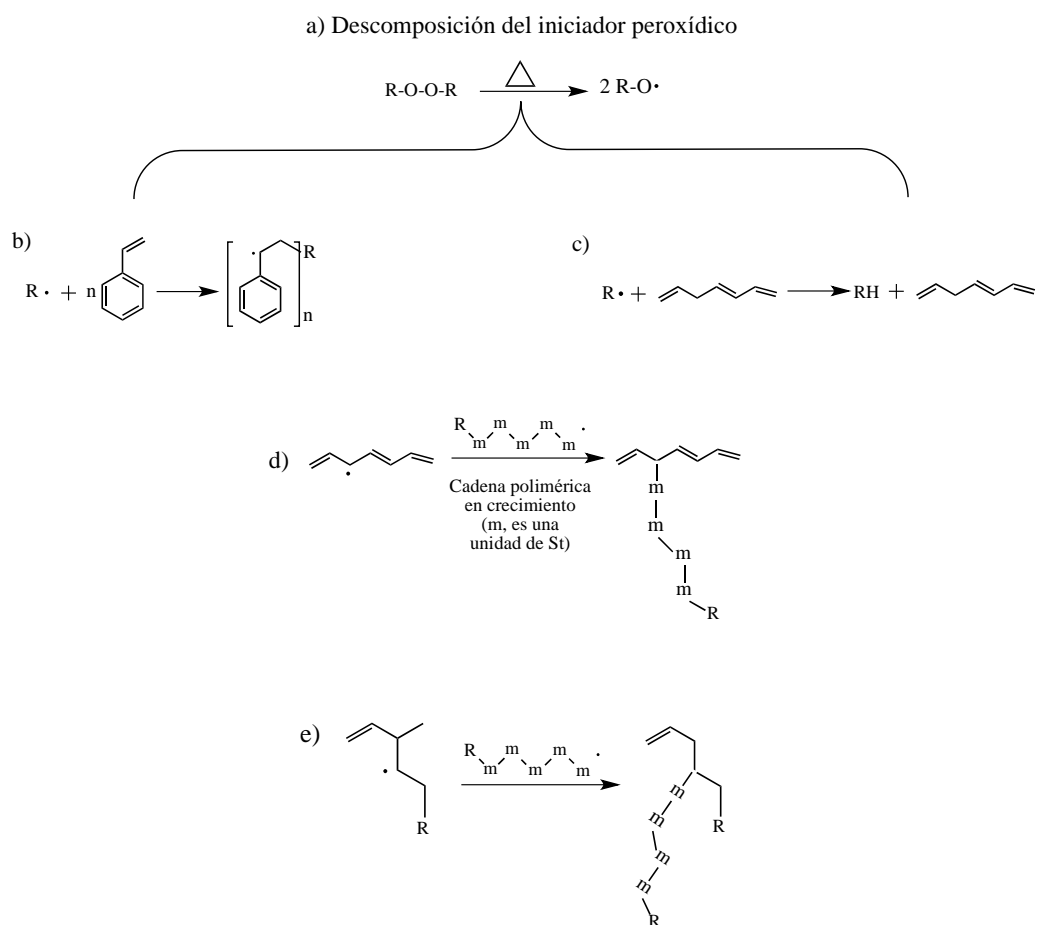


Figura 2. Mecanismo de formación de los copolímeros de injerto que tienen lugar durante la etapa de prepolimerización.

2.1.1.2 Inversión de fases.

Después de la formación y estabilización de las fases debido a los copolímeros de injerto, la fase de St/PS aumenta gradualmente conforme avanza la polimerización, y al alcanzar cierta conversión ($X=20-30\%$), durante un pequeño intervalo de conversión ocurre un fenómeno denominado co-continuidad de fases (Figura 3). En este periodo el volumen de la fase de St/PS es igual al volumen de la fase de St/PB, es decir no se logra distinguir cuál de ellas es la fase continua y cual la dispersa [31].

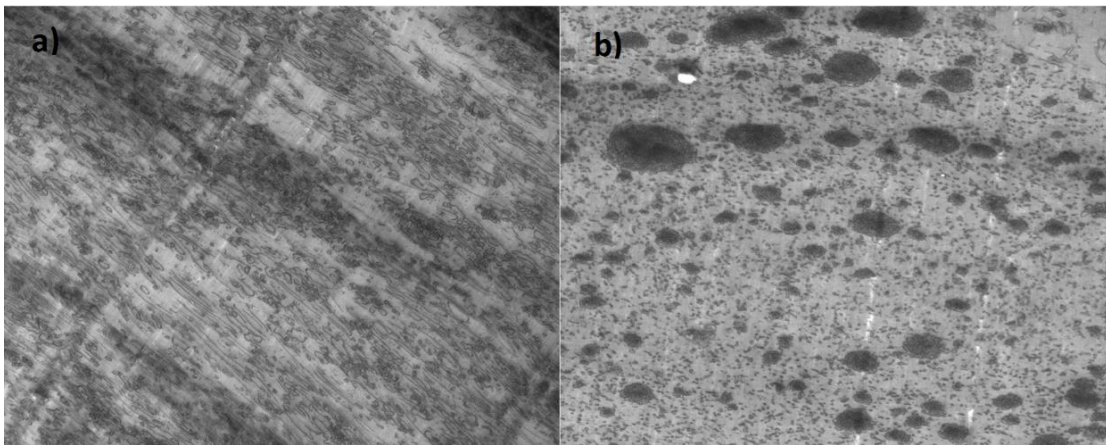


Figura 3. Esquema de: a) *Co-continuidad de fases* y b) *Inversión de fases en un HIPS*.

Una vez que el volumen de la fase St/PS es mayor al volumen de St/PB, y en presencia de agitación, ocurre un fenómeno conocido como inversión de fases donde ahora la fase dispersa está conformada por gotas de St/PB mientras que la fase continua es de St/PS (Ver Figura 3b) [32]. El fenómeno de inversión ocurre alrededor del 20-30% de conversión y es inducido a su vez por la agitación mecánica del sistema, es importante señalar que durante la inversión de fases se establece la morfología final de un HIPS, por otro lado, es importante resaltar que el tamaño de partícula en este punto es influenciado por la velocidad de agitación.

Además de la velocidad de agitación como variable de síntesis, que modifica las características morfológicas en la producción del HIPS, se encuentran también variables

como: a) concentración y tipo de iniciador, b) concentración y tipo de hule, c) concentración y tipo de agente de transferencia de cadena, d) temperatura de reacción y e) el uso de solventes. Sin embargo, las variables mencionadas además de afectar a la morfología, pueden influir sobre, i) la tensión interfacial debido a la cantidad producida de PS injertado, ii) la relación de viscosidad entre las fases St-PS y hule-St, y iii) la velocidad de corte durante la síntesis [33].

2.1.1.3 Entrecruzamiento.

Una vez que la morfología es establecida en la primera etapa, y la partícula es estabilizada por la alta viscosidad de la matriz y el copolímero de injerto, la reacción procede a una segunda etapa, la cual es llevada a cabo a un intervalo de temperaturas mayores, entre 140-210°C. Bajo estas nuevas condiciones de reacción tiene lugar el entrecruzamiento de la fase hulosa, generalmente a conversiones de estireno del 95%, de modo que la partícula tiene una integridad adecuada y se fija a la matriz para soportar procesos futuros [34].

2.1.2 Variables de síntesis en la producción del HIPS.

Como se mencionó en el apartado de inversión de fases existen diversas variables o parámetros que influyen sobre la morfología final del HIPS, los cuales se describen detalladamente a continuación.

2.1.2.1 Concentración y tipo de iniciador.

Cuando se emplean altas concentraciones de iniciador disminuye el peso molecular de la fase de PS como consecuencia de la iniciación de mayor número de radicales monoméricos, y además se genera un aumento en el número de injertos (los cuales compatibilizan las fases) por lo que el tamaño de partícula disminuye [35]. En este mismo sentido, se pueden mencionar tres tipos de iniciadores radicálicos: i) iniciadores azo, ii) iniciadores peróxidos e iii) iniciadores multifuncionales, que presentan diferencias en cuanto a la generación del copolímero de injerto.

- i) **Iniciadores azo:** Los compuestos azo se descomponen en radicales alquilo sustituidos y liberan nitrógeno gaseoso [36], estos presentan el inconveniente de producir poca cantidad de injerto y por lo tanto un incremento drástico en el diámetro de partícula (D_p). Un ejemplo típico de éste tipo de iniciadores es el 2,2'-azo(bisisobutironitrilo) conocido como AIBN, cuya estructura puede observarse en la Figura 4.

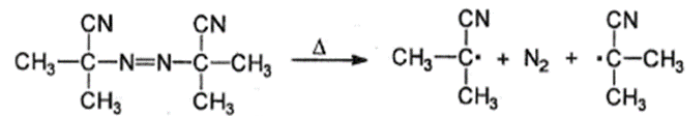


Figura 4. Formación de radicales a partir de la descomposición de AIBN.

- ii) **Iniciadores tipo peróxido:** Son ampliamente empleados porque pueden utilizarse en reacciones llevadas a cabo en solución, en masa o en suspensión [37]. Cuando se requiere producir injertos en las cadenas de hule se utilizan peróxidos que producen radicales fenilo, benzoiloxi y tert-butoxi, todos estos capaces de abstraer protones y generar sitios para el injerto de PS en la cadena de PB, entre los más utilizados se puede mencionar al peróxido de benzoilo (BPO), por la habilidad de su radical benzoiloxi (Figura 5) para generar un alto grado de injerto.

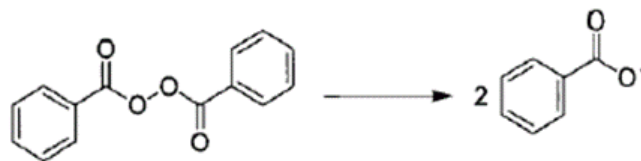


Figura 5. Formación de radicales benzoiloxi a partir de la descomposición del BPO.

- iii) **Iniciadores multifuncionales:** Al utilizar iniciadores multifuncionales del tipo peróxido (Figura 6) en la síntesis de HIPS se puede disminuir el tiempo de prepolimerización, incrementar el peso molecular e inducir la inversión de fases a menores conversiones, con lo que se reduce el tiempo total de reacción incluso en un 38%, en comparación con el uso de iniciadores monofuncionales. Además de que las características moleculares y las propiedades finales del producto no se ven afectadas [38].

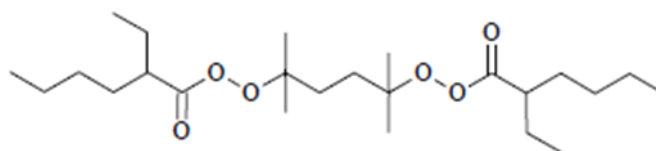


Figura 6. Estructura química del Luperox 256, iniciador multifuncional.

2.1.2.2 Concentración y tipos de hule.

Los diferentes grados de HIPS se clasifican por su contenido de PB en: semi-resistentes al impacto (3-6 % PB) y resistentes al impacto (6-10 % PB), donde la cantidad de hule que se puede adicionar a un HIPS comercial obtenido por polimerización en masa se limita al 14% en peso, debido a la alta viscosidad del medio [39]. Entre los tipos de hule utilizados para la obtención de HIPS se encuentran:

- a) Copolímeros de estireno/butadieno (SB): Las propiedades mecánicas y ópticas de un HIPS son influenciadas por el tamaño de partícula y la morfología del elastómero. Cuando este tipo de copolímeros son empleados en la síntesis del HIPS, tiende a disminuir el tamaño de partícula, debido a una disminución en la tensión interfacial provocada por el bloque de PS, dando lugar a morfologías tipo núcleo-coraza. Mientras que si se emplea PB el tamaño de partícula tiende a incrementar, resultando en estructuras tipo salame. Por lo que la composición

St/Bt del copolímero afecta el tamaño de partícula y la morfología, y por ende, la resistencia al impacto final.

- b) Polibutadieno: Cuando se emplea polibutadieno alto *cis* (96-98% contenido *cis*-1,4), en la preparación de HIPS, se requiere una gran cantidad de energía para fracturarlos, incluso a bajas temperaturas, esta mejoría se debe a que la T_g del PB alto *cis* se encuentra muy por debajo de la temperatura ambiente (-107°C). Cuando se comparan HIPS, sintetizados con diferentes grados de hule, pero con tamaño de partícula promedio y fracción volumen aparente equivalente, se ha encontrado que los HIPS con alto contenido *cis* necesitan mucho más energía para propagar las microfallas en una prueba de fractura [40].

2.1.2.3 Velocidad de agitación.

La velocidad de agitación que está directamente relacionada con el esfuerzo de corte que se aplica al sistema de reacción, juega un papel importante en la síntesis de HIPS ya que la formación y determinación de tamaño de las partículas de hule ocurre únicamente en presencia de esfuerzo de corte. Así mismo se ha encontrado que el tamaño de partícula puede controlarse durante el periodo de inversión de fases mediante la velocidad de agitación, y de forma más general, se ha visto que a mayor velocidad de agitación se obtiene un tamaño de partícula menor y viceversa [42].

2.1.2.4 Agente de transferencia de cadena.

En un sistema de reacción, prácticamente cualquier sustancia presente puede actuar como agente de transferencia (el iniciador, monómero, polímero, disolvente e incluso impurezas), sin embargo estos agentes pueden ser moléculas específicas que se añaden deliberadamente al medio de reacción (mercaptanos, como el TDM) [43]. Los agentes de transferencia de cadena (ATC) se emplean en gran medida tanto en la industria, como a nivel laboratorio, para controlar: i) el peso molecular de los polímeros, ii) la velocidad de

polimerización y el carácter exotérmico de la reacción (minimizando el efecto gel o Trommsdorf), y iii) los grupos finales del polímero.

2.1.3 Relación de la morfología con las propiedades mecánicas del HIPS.

Existen esencialmente cinco tipos de hules o modificadores que de acuerdo a su estructura química pueden ser: homopolímeros, copolímeros al azar, en bloques, de injerto y bloques injertados, los cuales darán lugar a diferentes morfologías en el producto final (Figura 7). Sin dejar de mencionar aquellos parámetros que alteran la fase dispersa como concentración y tipo de iniciador, concentración del ATC, velocidad de agitación, etc. Estos parámetros repercuten directamente en las propiedades fisicoquímicas de la fase hulosa y en los pesos moleculares de la fase continua, modificando la morfología de la partícula. Destacando que todos ellos se centran en dos parámetros principales: el diámetro de partícula (D_p) y la fracción volumen de la fase elastomérica (ϕ), ya que se relacionan directamente con la resistencia al impacto del material.

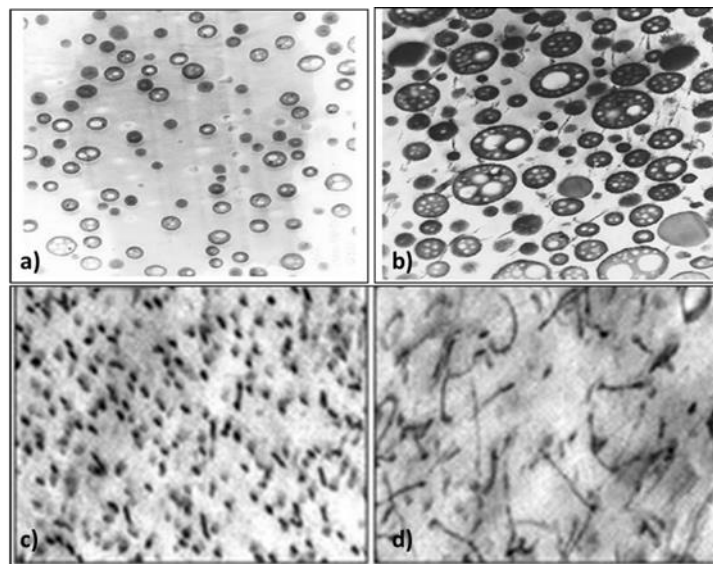


Figura 7. Morfologías tipo núcleo-coraza (a), salami (b), punto (c) y varilla (d).

La resistencia al impacto es directamente proporcional al D_p [45], es decir cuando el tamaño de partícula aumenta también lo hace la resistencia al impacto y viceversa; de modo que, una partícula de mayor tamaño, por ejemplo las tipo salame o núcleo-coraza, disipan energía en forma de microfallas. En ocasiones la formación de las microfallas se ve reflejada a nivel macroscópico a través de la aparición de una mancha blanca, una vez que este tipo de materiales es deformado. Este fenómeno recibe el nombre de “stress whitening” o blanqueamiento [46]. Además las oclusiones de PS que contienen las partículas, actúan como refuerzo incrementando el módulo elástico del PB. Contrario a esto, las morfologías más pequeñas, como las de puntos y varillas, son incapaces de concentrar esfuerzos o disipar la energía recibida por aplicación de una carga. La resistencia al impacto en función del tamaño de partícula, es mayor en la medida que aumenta el tamaño de partícula alcanzando un óptimo entre 0.5 y 2μ , posterior al cual el reforzamiento disminuye.

Algunos estudios [47] mencionan que el aumento en conjunto del peso molecular de la matriz y la fracción volumen, incrementan igualmente la resistencia al impacto Izod. Por otra parte un aumento en la fracción volumen y el D_p provoca una caída en el módulo de Young y una disminución en el esfuerzo de cedencia [48].

2.1.4 Grado de injerto (GI).

Un parámetro también importante a considerar, es el grado de injerto. Se define como la cantidad de PS unido química o físicamente (ocluido) a la fase hulosa. El grado de injerto influye sobre la estabilización entre las fases incrementando o disminuyendo la tensión entre las mismas, lo cual repercute directamente en el tamaño de partícula de la fase elastomérica. Fisher y colaboradores, reportaron que un incremento en la cantidad de $PS_{injertado}$ provoca una disminución en el tamaño de partícula, como consecuencia de una disminución en la tensión interfacial [29]. Por otra parte, el empleo de copolímeros en bloque SB con altas concentraciones de St favorece la estabilización del sistema de reacción dando como resultado una morfología del tipo núcleo-coraza. Por otra parte,

como se mencionó en la sección 2.1.2.1 Concentración y tipo de iniciador, un aumento en la concentración del iniciador da lugar a una mayor concentración de $PS_{injetado}$, permitiendo una mejor estabilidad en las oclusiones de PS, generando así partículas de mayor tamaño [44].

2.2 PB alto *cis*-1,4.

El homopolímero de butadieno, es uno de los principales miembros de los dienos conjugados, cuya característica principal es la presencia de dos dobles enlaces. El 1,3-butadieno fue preparado por primera vez en 1863, y su estructura conjugada fue propuesta en 1886. Sin embargo, la habilidad del butadieno para polimerizar no fue reconocida hasta 50 años después cuando en 1909, un polímero elástico fue reportado por primera vez como producto de la polimerización térmica del butadieno [49,50].

El butadieno al poseer dos dobles enlaces, produce diferentes estructuras poliméricas. Una de ellas, es conocida como vinilo-1,2 (Figura 8), y resulta de la adición a través de solo uno de los dobles enlaces. Actualmente tres estructuras vinílicas son posibles: isotáctica, sindiotáctica, y atáctica (Figura 8).

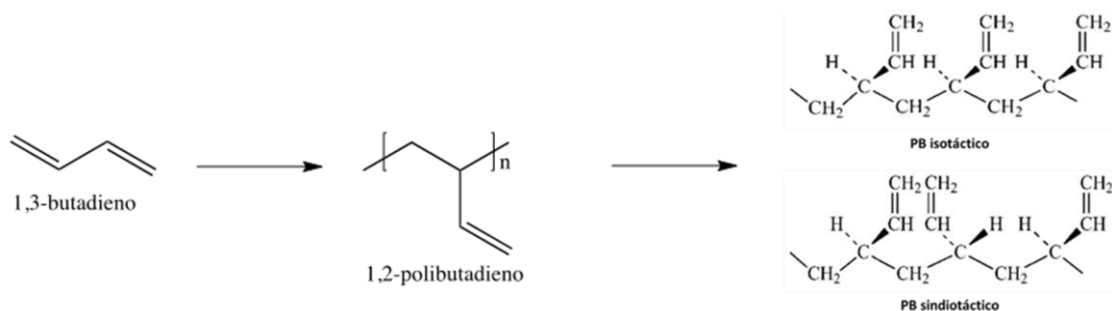


Figura 8. Microestructura y taticidad del polibutadieno vinilo-1,2.

Un segundo tipo de estructura surge de la adición 1,4 cuando ambos dobles enlaces participan. El doble enlace resultante en la cadena de polímero da lugar a los isómeros *cis*-1,4 y *trans*-1,4 (Figura 9); en ausencia de cadenas laterales no hay taticidad que pueda

surgir de la adición 1,4 sin embargo se considera isotáctico debido al tipo de inserción de monómero durante la polimerización [79].

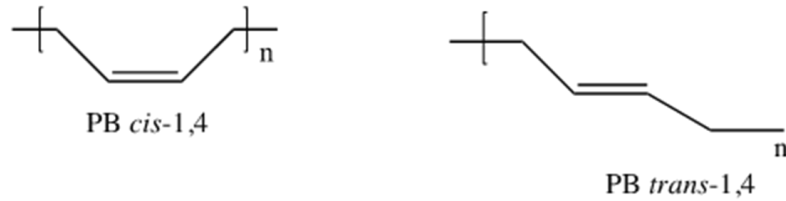


Figura 9. Isómeros *cis-1,4* y *trans-1,4* producto de la adición 1,4 del polibutadieno.

El PB alto *cis-1,4* generalmente tiene un contenido de unidades *cis* mayor al 95%, lo cual le confiere una mayor resistencia como consecuencia de una menor temperatura de transición vítrea (T_g), en comparación con el PB con alto contenido de unidades vinilo-1,2. La alta estereoregularidad del PB *cis-1,4* le confiere excelentes propiedades dinámico-mecánicas, especialmente alta resistencia a la tensión y a la abrasión. Para obtener polibutadienos con alta estereoregularidad, se emplean catalizadores tipo Ziegler-Natta, aunque mediante este tipo de polimerización se obtienen distribuciones de pesos moleculares muy amplias. Por otra parte la polimerización aniónica permite controlar la distribución de pesos moleculares (DPM), según los factores que se manipulen durante el proceso de síntesis, sin embargo no se logra obtener alta estereoregularidad. Los tipos de polimerización a través de los que se puede obtener polibutadieno son:

- a) Polimerización radicalica: La naturaleza altamente reactiva de las especies radicalicas resulta en productos con altos niveles de ramificación debido a las reacciones de terminación por recombinación y desproporción que ocurren [51]. Esta misma naturaleza altamente reactiva da lugar a polibutadienos con mezclas de microestructura (*cis-1,4*; *trans-1,4* y vinilo-1,2).

- b) Polimerización aniónica: Este tipo de polimerización es quizá la tecnología más versátil para producir polibutadieno [53], en términos de macroestructura (peso molecular y distribución de pesos moleculares). Sin embargo, el contenido de PB *cis*-1,4 no alcanza el obtenido mediante catalizadores Ziegler-Natta.
- c) Polimerización vía coordinación empleando catalizadores Ziegler-Natta: Este tipo de catalizadores de coordinación, se emplea cuando se desea obtener alta estereoespecificidad. De hecho, el éxito comercial de las polimerizaciones del tipo Ziegler-Natta se relaciona con la habilidad de su amplia gama de catalizadores, de proporcionar polibutadienos estereoregulares. Los tres tipos posibles de microestructuras del PB (*vinil*-1,2, *trans*-1,4 y *cis*-1,4), pueden obtenerse cerca de un 99% de estereoregularidad con el catalizador apropiado [52]. Donde, entre estas tres microestructuras, el más deseado de estos materiales es el PB alto *cis*-1,4.

2.2.1 Catalizadores Ziegler-Natta (Z-N).

Como se menciona en el apartado anterior, se pueden obtener polibutadienos estereoregulares (*cis*-1,4, *trans*-1,4 y *vinilo*-1,2) a través de polimerización estereoespecífica, empleando catalizadores Ziegler-Natta, basados en la combinación de un metal de transición y diferentes compuestos alquilaluminio [54-58].

La polimerización estereoespecífica de los dienos conjugados con catalizadores a base de metales de transición comenzó a mediados de 1950 gracias a las contribuciones de Karl Ziegler y Giulio Natta (de ascendencia Alemana e Italiana, respectivamente). Ziegler estudiaba las reacciones de etileno catalizadas con sales de trialquilaluminio (AlR_3), a alta presión y temperatura. Encontró que el adicionar metales de transición al compuesto de alquilaluminio, provocaba un efecto dramático en la polimerización, ya que a bajas presiones y temperaturas (50-100°C), obtenía polietileno (PE) de alto peso molecular, menos ramificado y con propiedades mejoradas comparadas con las del PE producido mediante polimerización radicalica. Natta empleo los iniciadores de Ziegler

para lograr polimerizaciones estereoselectivas del propeno y otras α -olefinas [59]. En el año de 1963 les fue otorgado el Premio Nobel en Química debido a la importancia científica y practica de su trabajo.

El trabajo de Ziegler y Natta dio lugar al desarrollo de un gran número de catalizadores, la formación de estos requiere de la reacción entre (i) un compuesto organometálico o hidruro metálico de los grupos I-III (Al, Zn, Mg, Be, Li, Ga) y (ii) un metal de transición del grupo IV-VIII (Ti, V, Cr, Co o Ni.). Las polimerizaciones generalmente son llevadas a cabo en solventes alifáticos, como el hexano.

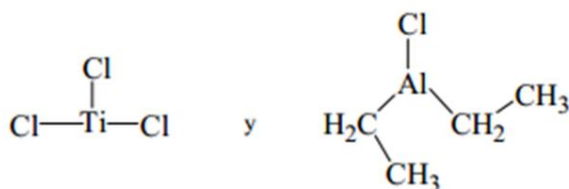


Figura 10. Sistema catalítico Ziegler-Natta típico, formado por la reacción entre un metal de transición ($TiCl_3$) y un compuesto organometálico (AlR_2Cl).

Los catalizadores Ziegler-Natta han sufrido modificaciones a través del tiempo, que han permitido aumentar la actividad de los catalizadores así como modificar la estereoespecificidad y la morfología de los polímeros obtenidos, y desde muchos años es usual referirse a su evolución en términos de “generaciones” [60]:

- a) Primera generación (1957): El sistema catalítico descrito anteriormente (Figura 10) es de “primera generación”. El inconveniente de estos sistemas era la baja actividad catalítica, resultando en un alto porcentaje de catalizador en el producto final, el cual debía ser removido; también era deseable aumentar la isotacticidad (88-91%), por lo que había que separar la fracción de polímero atáctico.

- b) Segunda generación (1973): Son catalizadores Z-N modificados por un tratamiento químico, el cual aumenta la cantidad de sitios activos, además se emplea un soporte inerte para aumentar la superficie específica y disminuir la cantidad de catalizador en el producto final. Bases de Lewis (aminas, fosfinas, éteres, ésteres, acetales o cetonas), tienen el efecto de inhibir la formación de sitios atácticos, actuando primero sobre los sitios más ácidos. Como consecuencia, aumenta la actividad (6-10 veces mayor) y la estereoespecificidad del catalizador (94-96% de isotacticidad). Aún es necesario remover el catalizador y el producto atáctico.
- c) Tercera generación (1980): Como existe similitud entre las estructuras cristalinas y los radios iónicos de $TiCl_3$ y $MgCl_2$, la “tercera generación” se basa en catalizadores de Ti soportados sobre $MgCl_2$, y la introducción de un tercer componente (donador externo de electrones), que permite aumentar la selectividad del sistema catalítico. La isotacticidad que se logra es superior al 96% y la actividad es alta, de modo que no es necesaria la remoción del catalizador ni del producto atáctico.
- d) Cuarta generación (1991): Este sistema utiliza catalizadores de Ti soportados sobre $MgCl_2$ esférico, con un trialquilaluminio como cocatalizador, y bases de Lewis como donadores de electrones. Se logra control morfológico (de forma y tamaño de partícula de polímero), aumento de la actividad (lo que permite eliminar la etapa de remoción del catalizador), y control de estereoespecificidad (la isotacticidad es superior al 98%).

2.2.2 Catalizadores Z-N a base de neodimio

Para seleccionar un buen método para producir PB alto *cis*-1,4 es necesario evaluar las tecnologías existentes, en los últimos años se han realizado diversos estudios sobre la efectividad de los catalizadores a base de lantánidos [61]. Los lantánidos son elementos

menos electronegativos que los metales de transición, su orbital f presenta una capacidad de coordinación múltiple. La característica principal de estos sistemas es que con ellos se obtienen polímeros con alta estereoespecificidad *cis*-1,4 a partir de diferentes tipos de dienos (por ejemplo 1,3-butadieno, isopreno y 1,3-pentadieno) [62].

Los sistemas basados en Nd bajo condiciones adiabáticas y empleando solventes alifáticos, producen altas conversiones con alto contenido de sólidos y bajos tiempos de residencia en los reactores, resultando en una alta productividad. La casi conversión total del monómero que se alcanza permite eliminar el paso de recuperación del monómero, disminuyendo la inversión y los costos de operación del proceso. Es por estas razones que la tecnología con Nd representa economía y alta productividad [63-68].

2.2.2.1 Clasificación de los catalizadores a base de Nd.

Actualmente dos tipos de sistemas de neodimio son usados: binario y ternario [69-75]. Los sistemas binarios están formados por un complejo de cloruro de neodimio (NdCl_3) y un compuesto alquilaluminio (AlR_3); presentan baja actividad catalítica a pesar de poseer alta estereoselectividad. Los catalizadores del sistema ternario se dividen en tres grupos:

Grupo I: Incluye a sistemas catalíticos del tipo $\text{NdX}_3\text{L}/\text{AlR}_3$, donde X representa un halógeno (F, Cl, Br, I), y L un ligante neutro.

Grupo II: Son incluidos catalizadores cuyo componente principal del Nd es un carboxilato $\text{Nd}(\text{carboxilato})_3$, donde el carboxilato generalmente proviene de un ácido nafténico, versático u octanóico. Además del co-catalizador (AlR_3), estos sistemas deben incluir un compuesto halogenado, siendo los más citados en la literatura el dicloruro de etilaluminio (AlEtCl_2 , DEAC) y el sesquicloruro de etilaluminio ($\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, EASC).

Grupo III: Este grupo está constituido por catalizadores en los que el haluro de Nd está unido a un átomo de carbono, como por ejemplo $\text{R}'\text{NdX}_2/\text{AlR}_3$, donde R' es un grupo alquilo.

2.2.3 Polimerización del 1,3-butadieno mediante catalizadores a base de Nd.

El sistema catalítico empleado en la polimerización, determina la estructura química y la estereoquímica del polímero producido y consecuentemente sus propiedades. Los catalizadores a base de Nd permiten la producción de PB con un contenido de unidades *cis* mayor al 98%, lo que da lugar a un rendimiento superior a la cristalización inducida por deformación, es decir, permite la vulcanización sin crecimiento de grieta y conduce a una mejor resistencia a la fatiga [76]. Además el contenido de gel es cercano a cero, lo cual contribuye a mejorar las propiedades mecánicas y reológicas de los materiales obtenidos. Una ventaja adicional es que se cuenta con varios co-catalizadores capaces de activar al catalizador de Nd [77,78].

2.2.3.1 Formación de las especies activas y mecanismo de polimerización del 1,3-butadieno.

Como se menciona en el apartado anterior un sistema catalítico ternario está compuesto por catalizador, co-catalizador y un compuesto halogenado; el catalizador luego de una serie de etapas de activación genera a las especies activas correspondientes, las cuales dan inicio a la polimerización (Figura 11).

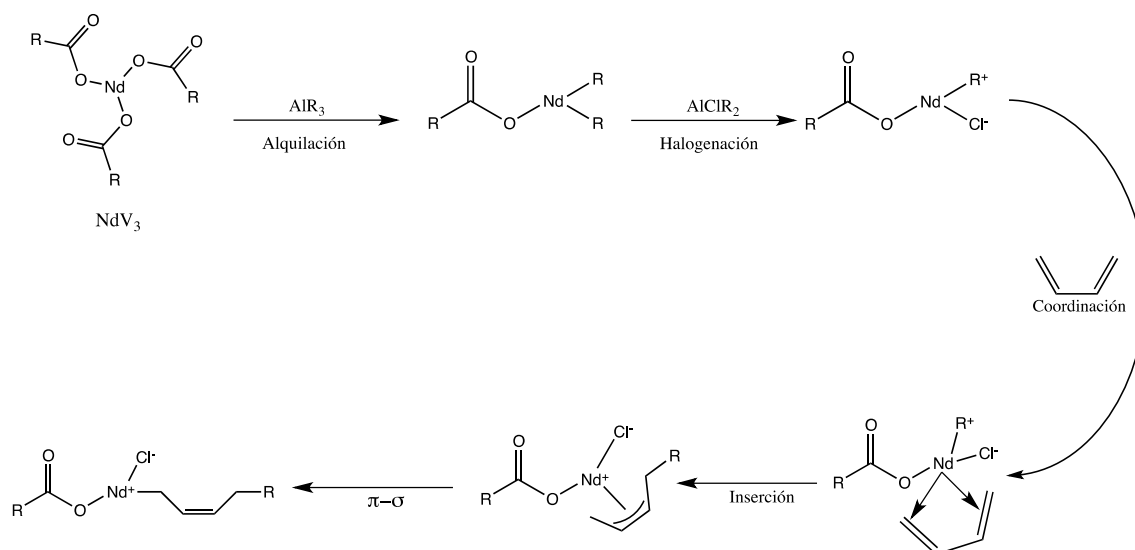


Figura 11. Mecanismo de reacción general para un sistema ternario compuesto por: catalizador, cocatalizador y agente de halogenación.

La primera etapa consiste en la alquilación del catalizador, es decir ocurre un intercambio entre los ligandos del versatato de neodimio (en este caso el grupo carboxilato, OCOR) y los grupos alquilo del co-catalizador (AlR_3), donde el catalizador puede ser mono, di y trialquilado, respectivamente. Una vez protonado o alquilado se da lugar a la etapa de la halogenación, donde se intercambia un ligando por un átomo de Cl del compuesto halogenado (AlClR_2), generándose así la especie activa, la cual puede dar inicio a la polimerización [79-80].

El proceso que permite la formación de las especies activas es bastante complejo, debido a la gran variedad de productos que pueden formarse durante las etapas de alquilación y halogenación [81,82]; para este tipo de sistemas catalíticos la estructura de las especies activas se puede representar de manera general como se muestra en la Figura 12. De acuerdo a las publicaciones de Manuiko y colaboradores, las estructuras de las especies catalíticas que tienen mayor capacidad de reaccionar y formar unidades *cis*, están representadas por las figuras 12.b y 12.c) [102].

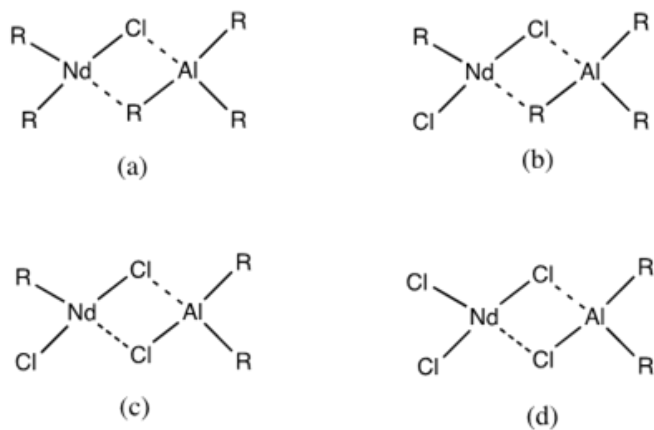


Figura 12. Representación general de las especies activas para un sistema catalítico a base de Nd.

Una vez que hay especies activas en el sistema se da paso a las respectivas etapas de la polimerización: iniciación, propagación y terminación. Durante la iniciación el sitio activo se coordina con el monómero de forma bidentada (con uno o ambos enlaces), y la inserción de este puede ocurrir de manera *anti* o *syn* (*cis* y *trans*, respectivamente), mediante un cambio de enlace π a σ [83-85]. Las reacciones de inserción del 1,3-butadieno, de acuerdo a Thiele y colaboradores, pueden dar lugar a polímero *cis*-1,4, *trans*-1,4 y vinilo-1,2; la unidad monomérica puede coordinarse de manera *anti* o *syn* en el sitio activo. La conformación *anti* da lugar al PB *cis*, mientras que la conformación *syn* al PB *trans*. La terminación por otra parte puede ocurrir de cuatro maneras: (i) reacción de transferencia al monómero; (ii) reacción de transferencia al polímero; (iii) reacción de transferencia al compuesto de alquilaluminio y (iv) terminación monomolecular [86].

2.2.4 Factores que influyen en la polimerización del 1,3-butadieno.

La variación de los componentes del sistema catalítico como, la naturaleza química del halógeno, la estructura del alquilaluminio, el orden de adición de los componentes, entre otros, pueden ejercer cierta influencia sobre la actividad catalítica, la microestructura, y el peso molecular del PB final [87].

2.2.4.1 Estructura del alquilaluminio.

En la literatura existen estudios sobre la influencia del tipo y concentración del alquilaluminio sobre la polimerización del 1,3-butadieno. De acuerdo a un estudio realizado por Oehme y colaboradores, empleando TEA (triethylaluminio, Figura 13), se encontró que un aumento en la relación molar Al/Nd provoca un aumento en la conversión, mientras que el contenido de unidades *cis*-1,4 y el peso molecular disminuyen con el aumento de dicha relación.

Por otra parte Nickaf y colaboradores, estudiaron el efecto de la relación molar Al/Nd, sobre la velocidad de polimerización y el peso molecular del polímero producido, utilizando TIBA (Triisobutilaluminio, Figura 13) como agente alquilante. Los autores

corroboraron que un aumento en la relación TIBA/Nd, provoca un aumento en la velocidad de polimerización y una disminución en el peso molecular del polímero. A su vez atribuyen que la velocidad de polimerización aumentó debido a un incremento en la concentración de centros activos. La disminución del peso molecular y el aumento de la distribución de pesos moleculares (DPM), son provocados por un incremento en la ocurrencia de las reacciones de transferencia de cadena, debido al aumento de la cantidad de alquilaluminio.

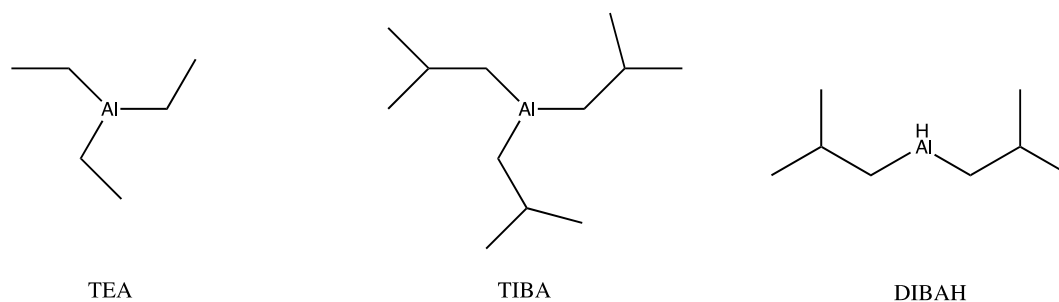


Figura 13. Estructura química de los compuestos de alquilaluminio empleados en los sistemas ternarios a base de Nd.

A su vez Quirk y colaboradores, estudiaron la influencia de la relación molar Al/Nd sobre la conversión, el peso molecular, la DPM y la microestructura de los PB's obtenidos [81], empleando como co-catalizador el Hidruro de Diisobutilaluminio (DIBAH). Comprobaron que al aumentar la concentración de DIBAH se produjo inicialmente un aumento en la conversión, pero cuando la relación DIBAH/Nd era igual o superior a 40, la conversión permanecía igual. La microestructura también se vio afectada, a relaciones molares DIBAH/Nd mayores, el contenido de unidades *cis*-1,4 disminuyó al igual que el peso molecular del PB, el cual fue acompañado por un aumento en la DPM.

Por otra parte, Mello y colaboradores, estudiaron la influencia del tipo de alquilaluminio sobre la microestructura y llegaron a la conclusión que, a medida que el sustituyente del alquilaluminio es más pequeño el número de unidades *cis*-1,4 es mayor,

es decir, TEA > DIBAH > TIBA [87]. Lo que se atribuyó según Mello, al impedimento estérico causado por el grupo alquilo, ya que cuando el sustituyente ligado al aluminio es menos voluminoso, se permite una mejor orientación del monómero de butadieno para la inserción *cis*-1,4.

2.2.4.2 Naturaleza química del halógeno.

El efecto de la de la relación molar Nd/halógeno sobre la conversión y distribución del peso molecular del PB, obtenido mediante un sistema catalítico del tipo [Nd(carboxilato)/DIBAH/Haluro de t-butilo], ha sido estudiado por Jenkins y colaboradores. Encontraron que los catalizadores basados en cloruro de t-butilo eran solubles, mientras que aquellos basados en bromuro de t-butilo, formaban un precipitado después de 20h de preparado el sistema catalítico, y los basados en yoduro de t-butilo precipitaban inmediatamente [73]. La tendencia para la formación de precipitado, es decir la heterogeneidad o inestabilidad del sistema catalítico, se encuentra en función de la electronegatividad del halógeno, por lo que la actividad catalítica es mayor con el aumento de la electronegatividad:



La conversión es prácticamente la misma para cuando se utiliza un catalizador con cloro o bromo, cuando el catalizador contiene yodo esta es más baja. Wilson y colaboradores, analizaron el efecto del compuesto halógeno sobre la microestructura, concluyendo que estos parámetros no afectan el contenido de unidades *cis*-1,4 en el PB producido [73].

Ahora bien, cuando se estudia el efecto del componente halogenado sobre la distribución pesos moleculares, se observa una distribución más estrecha para los sistemas que contienen bromo o yodo. De acuerdo a Wilson, el aumento en la labilidad

del enlace carbono-halógeno del bromo y el yodo en relación con la del cloro, aumenta la inestabilidad del catalizador resultante.

En cuanto a la relación molar Nd/halógeno, una baja relación molar genera una conversión más baja de PB, esto se debe a que a bajas concentraciones menos sitios catalíticos son formados. Al contrario de la conversión, la distribución de pesos moleculares es mayor a bajas concentraciones de Nd/halógeno, ya que al formarse un menor número de sitios activos se produce polímero de alto peso molecular.

2.2.4.3 Orden de adición de los componentes del sistema catalítico.

Este parámetro afecta directamente a la conversión, la DPM y el peso molecular del PB obtenido. De acuerdo a Quirk y colaboradores, la DPM del PB al adicionar los componentes, en el orden Al + Nd + Cl es más estrecha en comparación con la adición Cl + Nd + Al, la cual presenta una DPM más amplia mientras que la conversión disminuye. El catalizador formado con el primer orden de adición fue homogéneo y estable por semanas, por otra parte el catalizador formado con el segundo orden de adición precipita 20h después de su formación afectando tanto la heterogeneidad del sistema como la estabilidad del catalizador [87].

Los catalizadores heterogéneos son inicialmente más activos que los homogéneos, produciendo altas conversiones en un intervalo de tiempo menor. En este tipo de catalizadores existen dos tipos de sitios activos, en un inicio la polimerización sucede de manera más rápida ya que ocurre sobre la superficie de las partículas insolubles. Conforme las cadenas crecen el acceso del monómero a los sitios (recubiertos de polímero), se vuelve más difícil, de este modo las cadenas crecen de forma más lenta. El segundo tipo de crecimiento de cadena (soluble), ocurre de manera quasi-viva.

2.2.4.4 Concentración de Nd.

Al igual ocurre con el aumento de la relación molar del co-catalizador o del compuesto halogenado, un aumento en la concentración de Nd viene acompañado de una disminución del peso molecular, esto es atribuido al aumento del número de sitios activos. Así mismo, el contenido de unidades *cis*-1,4 disminuye con el aumento de dicha concentración.

2.2.4.5 Temperatura y tiempo de envejecimiento del sistema catalítico.

Estos dos factores ejercen influencia sobre el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la conversión del polímero obtenido, la microestructura es independiente de las condiciones de envejecimiento del catalizador. Se entiende por envejecimiento, el tiempo en que el sistema catalítico es preparado y después adicionado al sistema de reacción. El peso molecular aumenta con el aumento del tiempo de envejecimiento, una explicación para este efecto puede ser la relación entre los tipos de centros activos, que a largos tiempos de envejecimiento se ven alterados.

2.2.4.6 Naturaleza del solvente.

Dentro de los solventes que pueden emplearse en la polimerización de dienos con catalizadores a base de lantánidos se encuentran los alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y mezclas de estos. El rendimiento de polimerización obtenido con este tipo de solventes es:

Alifáticos > Cicloalifáticos > Aromáticos

Los compuestos alifáticos (ciclohexano, heptano, etc.), son los solventes preferidos, ya que al utilizar compuestos aromáticos se obtiene un pobre rendimiento del polímero y una velocidad de polimerización menor, esto se debe a que los compuesto aromáticos pueden coordinarse con el centro activo, disminuyendo la capacidad de coordinación de este con el 1,3-butadieno. En la Figura 14, la especie A representa al monómero coordinado con el átomo de Nd, es decir, una especie activa que puede generar una nueva

unidad monomérica en la cadena; mientras que la especie B, donde el solvente aromático se coordina con el Nd, es una especie inactiva. Esto se debe a la densidad electrónica que presenta el compuesto aromático, entre mayor sea esta la concentración de especies A disminuye.

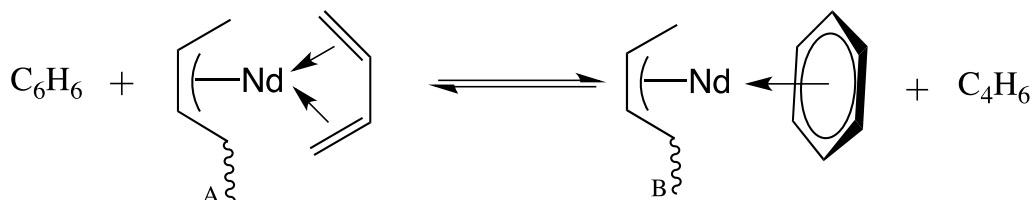


Figura 14. Representación esquemática de la competencia de coordinación por el átomo de Nd entre el monómero de butadieno con el solvente aromático.

La estereoespecificidad no se ve influenciada por el solvente a temperatura ambiente, sin embargo a altas temperaturas, el contenido de unidades *cis* para PB's obtenidos a partir de un solvente alifático, es mayor al igual que el peso molecular.

2.2.4. Concentración de monómero.

De acuerdo a Pires y colaboradores, la tendencia del contenido de unidades *cis*-1,4 a aumentar, se relaciona con la disminución en la concentración de monómero, esto puede ser atribuido a una baja viscosidad en el medio de reacción, permitiendo una mayor movilidad del monómero, y por lo tanto su inserción en la configuración adecuada [63].

CAPITULO III

Justificación

La polimerización selectiva del 1,3-butadieno en presencia de estireno con un sistema catalítico ternario Z-N a base de Nd, representa la primera etapa del proceso “*In Situ* en masa”. El efecto de las condiciones de síntesis del sistema catalítico, sobre el rendimiento del PB *cis*-1,4 (conversión, DPM y microestructura), a través de este proceso ha sido escasamente estudiado. Debido a esto, el estudio sistemático de las condiciones de síntesis del catalizador (relación Al/Nd y Cl/Nd, tiempo de envejecimiento y orden de adición de los componentes), representa una opción viable y novedosa, permitiendo contribuir de manera significativa en la predicción de las características micro y macro-estructurales del polibutadieno.

CAPITULO IV

Hipótesis

La polimerización del 1,3-butadieno empleando un catalizador Z-N ternario (sintetizado bajo diversas condiciones) permitirá obtener PB's con alto contenido cis-1,4 en solución de estireno, de tal manera que dicha solución homogéna podrá ser utilizada directamente en la preparación de diferentes HIPS a través del proceso "*In Situ* en masa".

CAPITULO V

Objetivos

5.1 Objetivo General.

Síntetizar polibutadieno *cis*-1,4 en presencia de estireno, para posteriormente emplearlo como hule precursor de poliestireno de alto impacto (HIPS), mediante el proceso “*In Situ* en masa”.

5.1.1 Objetivos Particulares.

- Sintetizar PB *cis*-1,4 de alto y bajo peso molecular, a través del sistema [Versatato de Neodimio (NdV)/ Hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH)/ Sesquicloruro de etilaluminio (EASC)].
- Caracterizar PB *cis*-1,4 mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC), Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ¹H) y de carbono (RMN ¹³C) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Sintetizar HIPS partiendo de una solución homogénea, utilizando PB *cis*-1,4 de alto y bajo Mw como hule precursor, con una concentración del 7% en peso (HIPS de referencia).
- Sintetizar HIPS partiendo de una solución heterogénea, utilizando además del PB *cis*-1,4 de alto y bajo Mw, una concentración del 5% en peso de un PS comercial de Mn= 66,000 g/mol.
- Caracterizar los HIPS sintetizados en cuanto a propiedades físico-químicas, de flujo, morfológicas y de desempeño mecánico.

CAPITULO VI

Metodología

La parte experimental está conformada por cuatro secciones correspondientes a, el sistema catalítico (empleado posteriormente para la polimerización del 1,3-butadieno), síntesis, selección y escalamiento de PB's con alto contenido de unidades *cis*-1,4; síntesis de HIPS, y caracterización correspondiente para cada uno de los productos obtenidos. Dentro de cada sección se abordarán las condiciones de preparación y de reacción empleadas tanto para la síntesis de los materiales como su caracterización, así como figuras que esquematicen los equipos utilizados.

6.1 Sistema catalítico.

Para la síntesis de PB alto *cis*-1,4 se empleó un sistema catalítico ternario Z-N a base de neodimio conformado por: versatato de neodimio 50 (catalizador NdV_3 50, donde V es el grupo carboxilato OCOR), hidruro de diisobutilaluminio (co-catalizador DIBAH) y sesquicloruro de etilaluminio (agente de halogenación EASC) cuyas estructuras químicas se esquematizan en la Figura 15 [89]. No se realizó ningún tratamiento o purificación previa, y mientras que el NdV_3 y el DIBAH fueron empleados tal y como se recibieron del proveedor (Tabla 1), en el caso del EASC, fue necesaria la preparación de una solución 0.5 M en ciclohexano (véase *Anexos: Purificación de reactivos*).

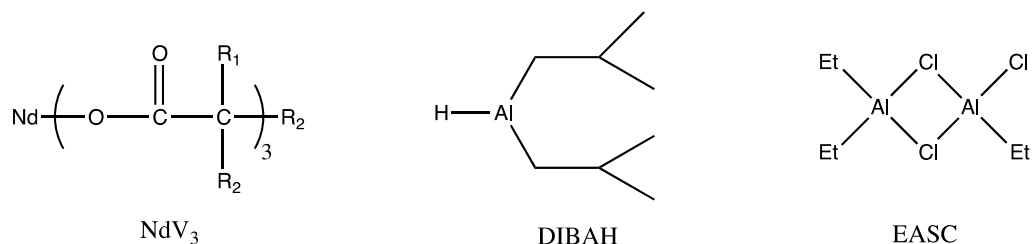


Figura 15. Estructura química correspondiente a cada uno de los componentes del sistema catalítico.

Tabla 1. *Reactivos empleados para la preparación del sistema catalítico, la polimerización del 1,3-butadieno y síntesis del HIPS.*

Reactivo	Proveedor
Versatato de neodimio (NdV ₃)	Rhodia
Hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH)	Sigma-Aldrich
Sesquicloruro de etilaluminio (EASC)	Sigma-Aldrich
Ciclohexano	Sigma-Aldrich
1,3-butadieno	Sigma-Aldrich
Estireno	Sigma-Aldrich
Irganox 1076	Sigma-Aldrich
Peróxido de benzoilo (BPO)	Sigma-Aldrich
PBTB	Sigma-Aldrich

6.1.1 Envejecimiento del sistema catalítico.

El sistema catalítico se preparó en viales de vidrio purificados previamente (*véase Anexos: Purificación de materiales*) y equipados con una septa de goma. La adición de los componentes se realizó mediante el uso de jeringas cuyas agujas fueron adaptadas con válvulas metálicas para mantener una atmosfera inerte y evitar así la contaminación de cualquiera de los reactivos. Por separado, en una cámara de guantes con atmósfera controlada se preparó una solución 0.5 M de EASC en ciclohexano (Tabla 1).

El sistema catalítico fue preparado variando las condiciones de adición de los componentes, el tiempo de envejecimiento y la relación molar de Al/Nd y Cl/Nd, las cuales se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de preparación del sistema catalítico para cada una de las polimerizaciones del 1,3-butadieno.

PB	Orden de adición	Envejecimiento (min)	Relación molar	
			Al/Nd	Cl/Nd
PB₁	DIBAH/ NdV/ EASC	9	30	0.625
PB₂	EASC/ NdV/ DIBAH	3	30	0.625
PB₃	DIBAH/ NdV/ EASC	3	30	0.625
PB₄	EASC / NdV/ DIBAH	9	30	0.625
PB₅	DIBAH / NdV/ EASC	3	20	0.625
PB₆	EASC / NdV/ DIBAH	3	20	0.625
PB₇	DIBAH/ NdV /EASC	3	30	0.445
PB₈	EASC/ NdV/ DIBAH	3	30	0.445

Todos los sistemas fueron preparados a temperatura ambiente (25°C) con agitación constante, empleando una parrilla de agitación y calentamiento esquematizada en la Figura 16, antes de ser adicionados a la mezcla de polimerización solvente/monómero en el sistema de reacción.

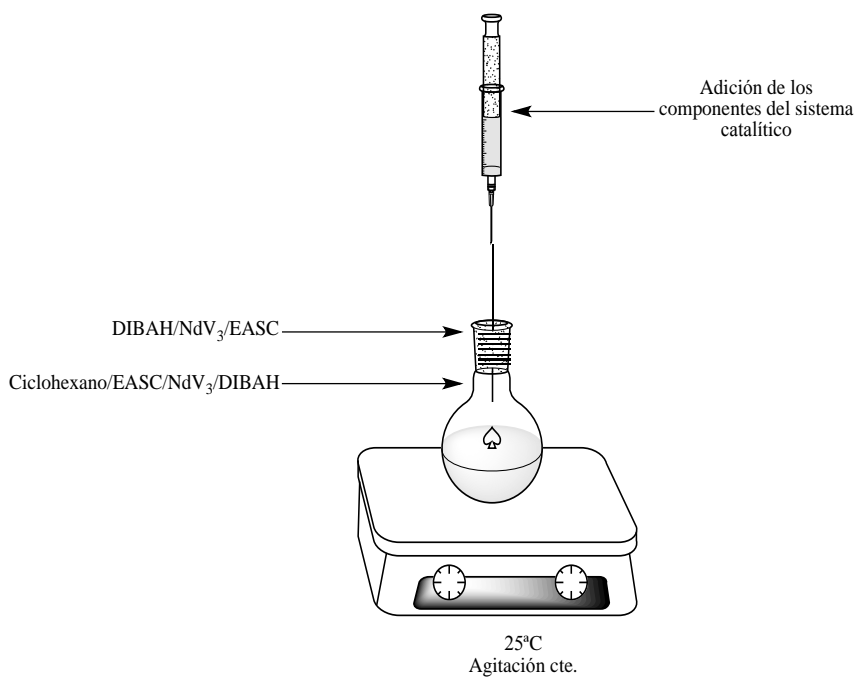


Figura 16. Descripción gráfica de la preparación del sistema catalítico.

6.2 Síntesis del PB alto *cis*-1,4.

Para la obtención del PB alto *cis*-1,4 se empleó 1,3-butadieno, estireno como solvente del medio de reacción, y cabe hacer mención, que para estabilizar al hule obtenido, al final de la reacción se adicionó Irganox 1076 como antioxidante (Tabla 1). Los reactivos como el 1,3-butadieno y el Irganox se emplearon tal y como fueron recibidos, solamente el estireno fue purificado (véase *Anexos: Purificación de reactivos*).

La síntesis del PB *cis*-1,4 se llevó a cabo en un reactor Parr de acero inoxidable con capacidad de 1L, provisto de un sistema de agitación con propela tipo doble turbina. La parte superior del reactor cuenta con dos válvulas de entrada a través de las cuales se adicionan los reactivos, un tubo buzo para tomar muestras a lo largo de la polimerización y un termopar conectado a un controlador de temperatura (Figura 17). El reactor fue previamente purificado para eliminar cualquier tipo de impurezas que pudiesen interferir con el sistema catalítico (véase *Anexos: Purificación de materiales*).

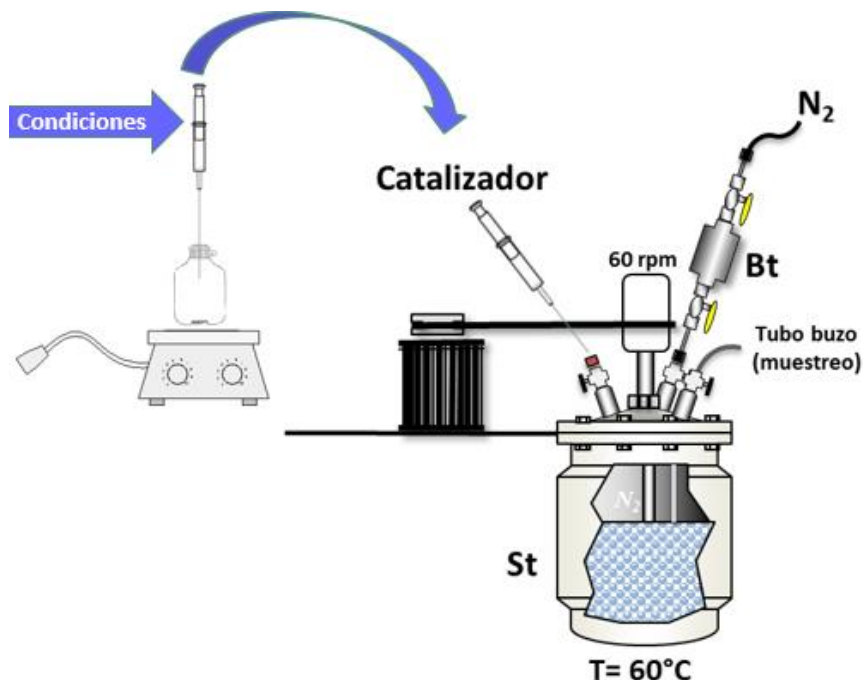


Figura 17. Esquema del procedimiento llevado a cabo para la síntesis del PB alto *cis*-1,4.

Una vez que el reactor fue purificado, se adicionaron 300 mL de estireno (St) a través de una de las válvulas con ayuda de una jeringa (acondicionada y purificada de la misma manera que las empleadas en la preparación del sistema catalítico). Una vez que fue colocado el termopar este se conectó a un controlador electrónico, a través del cual se reguló la temperatura y la velocidad de agitación a 60 rpm y 30°C. Por separado se recolectaron 28 g de butadieno en una bala de acero inoxidable (previamente purificada, véase *Anexos: Purificación de materiales*), esta fue conectada al tubo buzo del reactor y en el extremo opuesto de ella se adicionó gas nitrógeno (4 MPa, aproximadamente) para introducir el butadieno al reactor (Figura 17). Una vez adicionado el butadieno se aumentó la temperatura hasta 60°C. Cuando en el medio de reacción se alcanzaron aproximadamente 57°C, se procedió a preparar el sistema catalítico (véase *sección 6.1.1 Envejecimiento del sistema catalítico*), una vez listo, se adicionó al sistema de reacción con ayuda de una jeringa a través de una de las válvulas del reactor como se observa en la Figura 17, y se estabilizó la temperatura a 60°C.

Se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción para el tiempo de inducción durante el inicio de la polimerización, en la mayoría de las reacciones sucedió aproximadamente 40 min después de adicionar el sistema catalítico. El tiempo de polimerización para todas las reacciones se fijó a 3.5 h, durante este tiempo se tomaron muestras en lapsos de 30 min para determinar la conversión gravimétrica. Al transcurrir las 3.5 h de polimerización el sistema de reacción fue desactivado adicionando 20 mL de metanol acidificado (para inhibir las especies activas del sistema catalítico), y 1 mL de Irganox 1076 en ciclohexano, después de 10 min se detuvo la agitación. Entonces el PB obtenido fue precipitado en metanol (Figura 18), con ayuda de una espátula fue transferido a charolas de aluminio para ser secado a temperatura ambiente a través de una campana de extracción y realizar cada una de las técnicas de caracterización correspondientes (véase *sección 6.4 Métodos de caracterización*).



Figura 18. Polibutadieno obtenido después de ser precipitado en metanol.

6.2.1 Selección y escalamiento del PB alto *cis*-1,4.

De acuerdo a lo establecido en el objetivo, y a fin de obtener una solución madre para la síntesis de los diferentes HIPS, los ocho PB's fueron evaluados mediante diversas técnicas de caracterización las cuales se describen más adelante (*véase sección 6.4 Métodos de caracterización*). Después de la caracterización correspondiente se seleccionaron dos PB's *cis*-1,4; uno de alto y otro de bajo Mw (PB₃ y PB₅ de la Tabla 2).

El procedimiento empleado para dicho escalamiento fue el mismo (*véase sección 6.2 Síntesis del PB alto cis-1,4*), a excepción de la concentración de cada uno de los componentes que fue 2.4 veces mayor, el tiempo de polimerización se ajustó a 4 h y la desactivación de la mezcla de reacción se llevó a cabo de diferente manera [88].

Una vez transcurridas las 4h de polimerización, la mezcla de reacción fue desactivada de acuerdo a la patente US20040030071A1 de la siguiente manera: además de adicionar 20 mL de metanol y 1 mL de Irganox 1076 se adicionaron 3.45 g de acetil acetona, y la agitación se mantuvo constante durante 10 min. Después el medio de reacción fue sometido a un proceso de devolatilización, aplicando ciclos de vacío en un lapso de 1 h con la finalidad de eliminar el butadieno remanente. Por último la solución se

filtró empleando un filtro para extraer las sales formadas por el sistema catalítico y la acetil acetona adicionada.

6.3 Síntesis del HIPS.

Una vez escaladas y caracterizadas ambas soluciones, se procedió a realizar la síntesis de HIPS mediante la segunda etapa del método “*In Situ* en masa” [89]. De acuerdo a Yanming y colaboradores, este método consiste en la polimerización de HIPS o ABS partiendo de la polimerización selectiva de butadieno en presencia de estireno empleando un catalizador Z-N a base de neodimio. Como resultado se obtiene una solución de PB donde es adicionado el estireno o estireno/acrilonitrilo sin reaccionar, cuya polimerización es llevada a cabo en presencia de radicales libres. Comparado con los procesos industriales típicos, el PB no necesita ser aislado del sistema de polimerización para posteriormente ser disuelto en el monómero o solvente correspondiente. Por lo que esta reciente tecnología da lugar a una reducción considerable en los costos debido a la simplicidad del proceso.

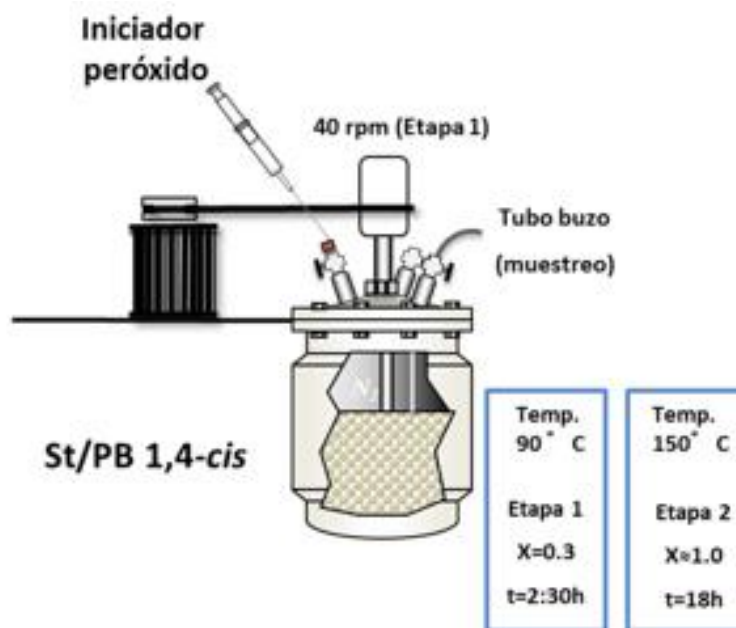


Figura 19. Esquema representativo del procedimiento realizado durante la *síntesis de HIPS*.

Para la síntesis se emplearon como iniciadores el peróxido de benzoilo (BPO) y el PBTB (Tabla 1), tal y como se recibieron del proveedor, también se utilizó PS homopolímero de Resirene S. A. de C. V. con un peso molecular aproximado de $M_n=66,000$ g/mol. La polimerización se llevó a cabo en el mismo reactor que se empleó para el escalamiento, solamente se cambió el sistema de agitación por uno del tipo ancla-turbina. Se llevaron a cabo diferentes procedimientos para realizar la síntesis del HIPS, ya que de acuerdo a los objetivos se planteó hacerlo partiendo de una solución homogénea, utilizando PB *cis*-1,4 de alto y bajo Mw en estireno, y una solución heterogénea, donde, además del PB y St se adicionó un 5 % en peso de PS, respectivamente.

Tabla 3 Concentraciones (% en peso) de la solución madre y del St utilizadas para la síntesis de HIPS.

% en peso	HIPS 1	^b HIPS 2	HIPS 3	^c HIPS 4
Sln madre	83.72	83.72	74.23	73.87
St	16.27	11.27	25.76	21.48
^a PB	7.00	7.00	7.00	7.00
PS	-	5.00	-	5.00

^a % en peso de PB en la solución final, ^b Se utilizó el PB de bajo Mw y ^c Se empleó el PB de alto Mw.

Para la síntesis de HIPS a partir de soluciones homogéneas, se adicionó el estireno necesario a la solución madre de PB alto *cis* contenida en el reactor hasta alcanzar una concentración del 7% en peso de PB (las concentraciones empleadas para la síntesis se muestran en la Tabla 3: HIPS 1 y 2). En el caso de soluciones heterogéneas parte del St de dilución se sustituyó con un 5 % en peso de PS homopolímero, en la Tabla 3 se detallan las características así como los porcentajes de solución madre y St utilizadas para la síntesis de cada HIPS (HIPS 3 y 4). Para todos los casos se adicionó 0.1% en peso de BPO como iniciador radicalico al sistema de reacción, acto seguido se colocó la tapa del reactor con el sistema de agitación ancla-turbina. A través de un controlador electrónico se fijó la temperatura a 90°C con una agitación constante de 40rpm. Durante un lapso de 2.5 h se

colectaron muestras a intervalos de 20 min para determinar la fracción de conversión (X). Una vez alcanzada una $X=0.3$ (a este valor de conversión se encuentra reportada la inversión de fases para HIPS) [103], se agregó 0.1% en peso de PBTB como iniciador de alta temperatura y se aumentó la agitación hasta 60 rpm durante 5 min. La mezcla en reacción fue transferida a tubos de ensaye colocados en un reactor Parr con capacidad de 1 galón donde continuó la polimerización en masa estática durante 18 h a 150°C hasta alcanzar una $X \approx 1$.

6.4 Caracterización.

Dentro de este apartado se abordan las técnicas empleadas para evaluar las propiedades finales de cada uno de los materiales obtenidos, en la Figura 20 se esquematizan las pruebas realizadas.

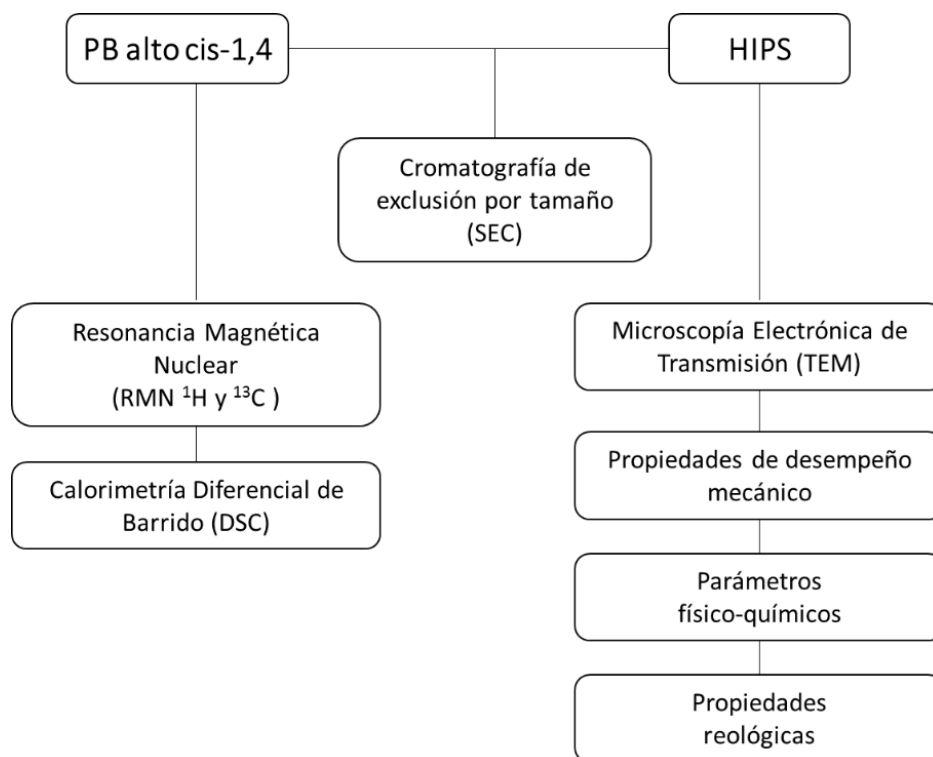


Figura 20. Esquema correspondiente a las pruebas de caracterización empleadas para la evaluación de los materiales obtenidos.

6.4.1 Resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^1H y ^{13}C).

Mediante esta técnica se determinó la composición de PS y PB en el producto final y el contenido de unidades *cis*-1,4, *trans*-1,4 y vinilo-1,2 de los PB's obtenidos en cada una de las reacciones. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo JEOL de 300MHz (Figura 21), y las muestras para RMN ^1H se prepararon disolviendo 20 mg de PB (previamente secado) en 1 mL de cloroformo deuterado (CDCl_3). Mientras que para las muestras de RMN ^{13}C , se disolvieron 50 mg de PB en 1 mL de tetracloruro de carbono (CCl_4).



Figura 21. Equipo de RMN utilizado para el análisis de PB alto *cis*-1,4.

6.4.2 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

Los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares (M_n , M_w y DPM) de los PB's *cis*-1,4 y HIPS fueron determinados mediante SEC. Para esto se empleó un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) AGILENT modelo PL-50 equipado con tres columnas a una temperatura de 40°C , a un flujo de 1 mL/min para un tiempo de residencia de 40 min. Las muestras se prepararon en una relación 1:1, se disolvieron 5mg de material (PB o HIPS) en 5mL de tetrahidrofurano (THF) grado HPLC; una vez disueltas las muestras fueron filtradas.

6.4.3 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).

Se determinaron las diferentes transiciones térmicas como temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) para cada PB obtenido, utilizando un equipo MDSC 2920 de TA Instruments (Figura 22). Se emplearon entre 10-15mg de muestra de cada PB y se evaluaron en un intervalo de temperatura de -150°C hasta 110°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figura 22. Equipo de DSC empleado para la determinación de las transiciones térmicas del PB.

6.4.4 Parámetros físico-químicos: Contenido de gel (CG) y Grado de injerto (GI).

Para determinar el contenido de gel (CG) y el grado de injerto (GI), se prepararon muestras de HIPS situando 1 g de éste en 20 mL de tolueno durante 24 h, posteriormente fueron ultracentrifugadas en un equipo Allegra 64R de Beckman Coulter a una velocidad de 20,000rpm y una temperatura de -15°C . Una vez centrifugadas, se separó la parte insoluble (gel) del sobrenadante mediante decantación, y el gel hinchado se secó hasta mantener un peso constante. El CG (en % en peso) se determinó mediante la relación gr de muestra/gr de gel seco multiplicado por 100, mientras que el GI se determinó de acuerdo a Gasperowicks [9] (Ec. 1):

$$GI = \left(\frac{gPS_{injertado}}{gPB_{inicial}} \right) * 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde: $gPS_{injertado}$ son los gramos de PS injertado (química y físicamente), el cual es calculado mediante los gramos de gel obtenidos, menos los gr de PB inicial utilizado en la polimerización (0.7 g/1 g de muestra). GI es el grado de injerto y $gPB_{inicial}$ son los gramos de PB el cual es constante durante la reacción de polimerización (7% en peso).

6.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La morfología de los HIPS se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión, en un microscopio electrónico Jeol JSM-7401 en modo de transmisión. Las muestras analizadas fueron primero cortadas utilizando un ultra micrótopo criogénico LEICA Ultracut, dispuesto con una cuchilla de diamante, a una temperatura $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una velocidad de corte de 2 mm/min, a fin de evitar la deformación de la morfología de la fase elastomérica. Los cortes se tiñeron con vapores de tetraóxido de osmio (OsO_4) durante 2 h para contrastar las fases. El diámetro de partícula (D_p) y fracción volumen (Φ), parámetros característicos de la morfología, fueron determinados a partir de las imágenes obtenidas por TEM utilizando el software analizador de imágenes Image J.

6.4.6 Caracterización de las propiedades de desempeño mecánico.

6.4.6.1 Resistencia al impacto.

La resistencia al impacto de los HIPS obtenidos se determinó mediante el método IZOD, el cual consiste en fracturar una probeta con muesca utilizando un péndulo. Las pruebas se realizaron en un equipo marca CSI modelo 137, de acuerdo a la norma ASTM D-256-10.

6.4.6.2 Resistencia a la tensión.

Las pruebas de resistencia tensil se llevaron a cabo en un equipo Universal Instron modelo 1122, de acuerdo a la norma ASTM D-638.

6.4.7 Propiedades de flujo.

6.4.7.1 Índice de fluidez (MFI).

Se determinó mediante la norma ASTM D1238, empleando 10 g de muestra a una temperatura de 200°C con una carga de 5kg.

6.4.7.2 Análisis dinámico mecánico (DMA).

Se empleó un Analizador Dinámico Mecánico Q800 de TA Instruments. Las muestras se analizaron empleando una configuración de Cantilever simple a un intervalo de temperaturas de -140°C a 150°C y una velocidad de calentamiento de 5°C/min, utilizando una frecuencia de 1Hz.

CAPITULO VII

Resultados y Discusión

Este capítulo está compuesto por dos secciones, en la primera parte se muestran los resultados correspondientes a la síntesis de PB *cis*-1,4, como se mostró en el capítulo anterior se obtuvieron ocho materiales cuyas características finales son resultado de las condiciones de preparación del sistema catalítico (véase Tabla 2 sección 6.1 *Sistema catalítico*). La segunda parte está conformada por los resultados de los HIPS sintetizados a partir del método “*In Situ* en masa” y cuyas discusiones se basan en las propiedades morfológicas, físico-químicas y de desempeño mecánico finales de cada material.

7.1 Síntesis del PB *cis*-1,4.

En esta sección se abordaran los resultados obtenidos en cada uno de los materiales producto de la síntesis del 1,3-butadieno en relación a las condiciones de preparación del sistema catalítico, las cuales fueron cambiadas estratégicamente para las ocho reacciones llevadas a cabo. De acuerdo a diversos autores [90-95] estas condiciones influyen directamente sobre la conversión, los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares, la microestructura y la temperatura de transición vítrea. Como se mencionó en la sección 6.2 las condiciones de polimerización como temperatura, velocidad de agitación, concentración de monómero y solvente fueron las mismas para todas las reacciones.

Es importante mencionar que si bien las condiciones aquí evaluadas ya han sido sujetas de análisis en polimerizaciones en solución del 1,3-butadieno, es un hecho que el uso del estireno como disolvente aun permanece practicamente inexplorado. En este sentido, tal y como se verá más adelante, las condiciones de síntesis no solo afectan a las características micro y macroestructurales del polibutadieno, sino también a la cantidad de poliestireno incorporado en la cadena de PB, con lo cual cambios en las transiciones térmicas son presentados.

7.1.1 Conversión.

La conversión a lo largo del tiempo de polimerización se ve afectada directamente por la relación molar de Al/Nd y Cl/Nd. En la Tabla 2 se mostraron las estrategias de preparación del catalizador, donde para PB₁-PB₄ la relación de Al/Nd y Cl/Nd fue la misma (30 y 0.625) respectivamente; mientras que para las reacciones PB₅ y PB₆ solamente se varió la relación Al/Nd (20), contrariamente en las reacciones PB₇ y PB₈ la relación que se varió fue la de Cl/Nd (0.445). En la Figura 23 se muestra la conversión en función del tiempo de polimerización para PB₃ y PB₅, correspondientes a relaciones Al/Nd de 30 y 20 respectivamente. Se puede observar que para una relación Al/Nd=30, en el PB₃ se presenta una conversión mayor (88.7%), respecto a la relación Al/Nd=20 (84%) del PB₅.

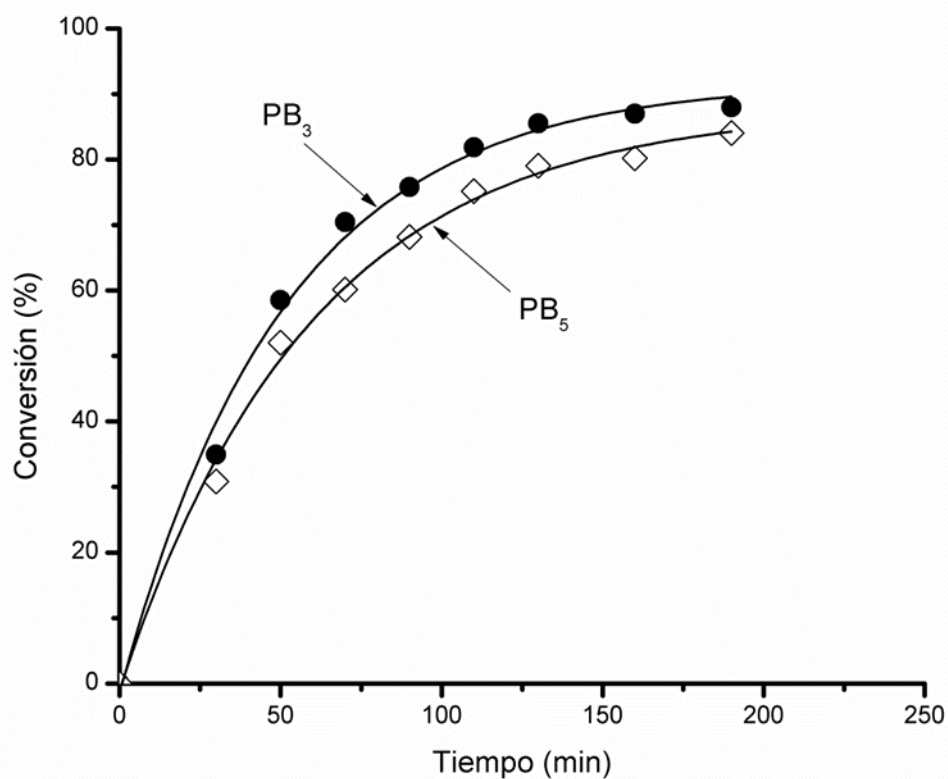


Figura 23. Efecto del sistema catalítico con dos diferentes concentraciones de Al/Nd en la conversión de la polimerización del butadieno: PB₅ (◇) Al/Nd=20 y PB₃ (●) Al/Nd=30.

Dicho incremento en la conversión puede deberse a que a una mayor relación molar, hay un incremento en la concentración de las especies alquiladas y por lo tanto en la concentración de especies activas, esto de acuerdo a Quirk y colaboradores, quienes emplearon el mismo sistema catalítico (DIBAH/NdV₃/EASC) pero en diferente solvente. Por otra parte Coutinho y colaboradores, [94] evaluaron la relación Al/Nd de diversos co-catalizadores, TEA, DIBAH y TIBA, sobre la conversión, concluyendo que una mayor proporción de organoaluminio favorecerá la alquilación del versatato de neodimio y consecuentemente un aumento en la concentración de centros activos promoviendo una mayor conversión de butadieno. Estos resultados corroboran que el co-catalizador de aluminio tiene un efecto activador, ya sea aumentando la concentración de Nd activo o aumentando el número de sitios activos por Nd [95].

Otro factor importante a considerar es el efecto del solvente sobre la conversión, debido a que la innovación de este trabajo radica en el empleo de un solvente aromático como lo es el estireno. Los solventes alifáticos son preferidos debidos a que son inertes con el medio de reacción, mientras que los aromáticos compiten por la coordinación con el sitio activo del Nd. De acuerdo a Throckmorton y colaboradores, el uso de solventes aromáticos resulta en una reducción de la actividad del catalizador y por lo tanto en una disminución de la conversión [90], lo que corrobora el comportamiento en la conversión de los PB's obtenidos en este trabajo los cuales presentaron valores de conversión por debajo del 90%.

Por otro lado, en la Figura 24 se muestra la conversión en función del tiempo para los polibutadienos PB₃ (Cl/Nd=0.625) y el PB₇ (Cl/Nd=0.445). Puede observarse que el PB₃ presenta una conversión mayor (88.76%), con respecto al PB₇ (80.3%) cuya relación Cl/Nd fue menor. Estos resultados concuerdan en que una relación molar inferior genera una conversión menor de polímero de butadieno, ya que se forman pocos sitios catalíticos [87]. Un estudio realizado empleando EASC como agente de halogenación [81], muestra que al incrementar la relación molar EASC/Nd ocurre un aumento en la conversión. Sin

embargo, los resultados reportados por Reichert y col., mencionan que cuando la relación es mayor a 1 empleando un sistema TIBA/NdV₃/EASC la actividad catalítica disminuye debido a una supercloración de los sitios activos lo que conlleva a una baja conversión de polímero [81].

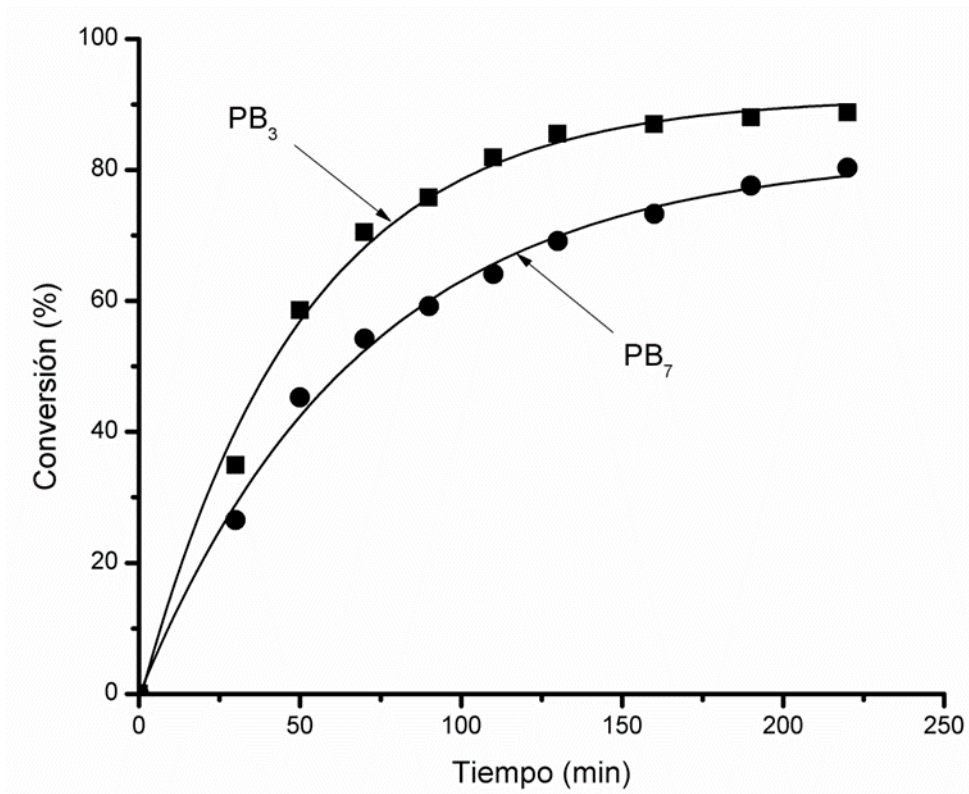


Figura 24. Conversión de la polimerización de butadieno en función de la relación Cl/Nd: PB₇ (●) Cl/Nd=0.445 y PB₃ (■) Cl/Nd= 0.625.

Por su parte, los diferentes órdenes de adición de los componentes del sistema catalítico son reportados ampliamente en la literatura, y al igual que la relación molar del co-catalizador y del agente de halogenación, muestran cierto efecto sobre la conversión. Los catalizadores cuyos componentes tienen un orden de adición EASC/NdV/DIBAH [81,87] son conocidos por su heterogeneidad (inicialmente más activos), mientras que

aquellos que siguen el orden de adición DIBAH/NdV/EASC presentan una composición homogénea proporcionando altas conversiones en un lapso de tiempo más corto.

En el sentido de evaluar el efecto del orden de adición en la Figura 25 se muestra la conversión en función del tiempo para las reacciones PB₂ y PB₃, con un orden de adición EASC/NdV₃/DIBAH y DIBAH/NdV₃/EASC respectivamente. Puede observarse una menor conversión para el PB₂ (73.3%) cuando la adición de los componentes fue EASC/NdV₃/DIBAH, esto concuerda con lo mencionado anteriormente. Este tipo de adición genera un sistema catalítico que exhibe una baja conversión debido a la heterogeneidad del sistema catalítico cuando el orden de adición es EASC/NdV₃/DIBAH.

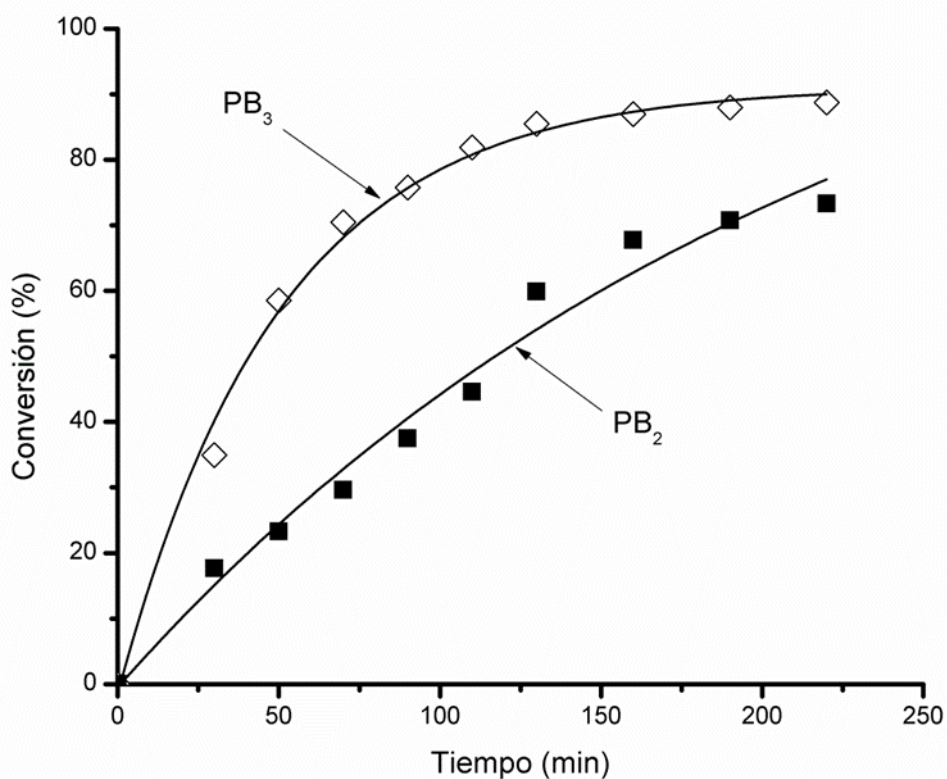


Figura 25. Comparación de la conversión empleando diferente orden de adición: PB₂ (▪) EASC/NdV₃/DIBAH y PB₃ (◇) DIBAH/NdV/EASC.

Mientras que el efecto del tiempo de envejecimiento del sistema catalítico sobre la conversión del PB puede explicarse con la Figura 26. Donde se muestra que a un tiempo de envejecimiento menor (3 min), la conversión para el PB₃ fue del 88.76%, mientras que a mayor envejecimiento (9 min), como es el caso del PB₁, la conversión fue del 94.16%. En la literatura existen diversos estudios en los cuales se analizan los tiempos de envejecimiento mayores en el intervalo de uno o dos días, mientras que la temperatura varía de 25° hasta 60°C [87,93,96]. Aunque evidentemente, en este caso, los tiempos de envejecimiento empleados durante la síntesis de PB son muy pequeños como para llegar a una suposición correcta, se puede decir que el número de especies activas aumenta en el caso del PB₁ ya que el tiempo de envejecimiento es mayor y esto se refleja en la conversión.

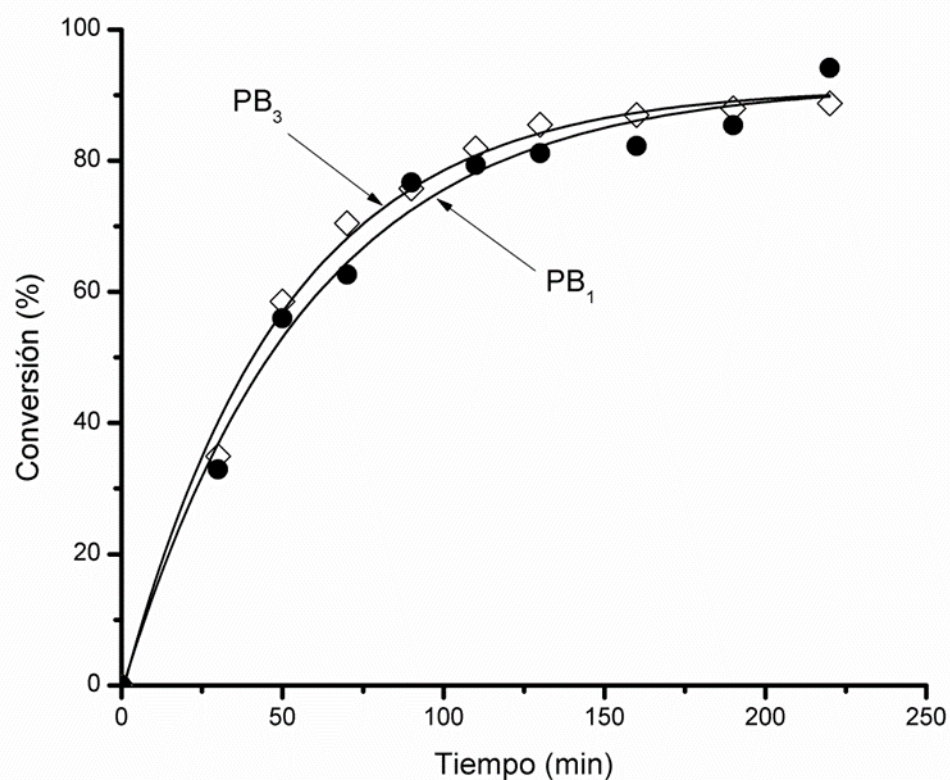


Figura 26. Comparación de la conversión a diferentes tiempos de envejecimiento: PB₁ (●) 9min y PB₃ (◇) 3 min.

Al respecto Mello y Coutinho [93,96] realizaron estudios en los que evaluaron el envejecimiento del sistema catalítico, y concordaron que los catalizadores envejecidos a 25°C, mostraron una tendencia a alcanzar mayores actividades y conversiones que aquellos envejecidos a 40 o 60°C. Entre esos resultados concluyeron que la conversión prácticamente no se ve afectada por el incremento en el tiempo de envejecimiento de 24 a 48 h, lo que es indicativo que el tiempo de envejecimiento es importante durante los primeros minutos u horas de la preparación del sistema catalítico, como se observó en este caso. Por su parte, Pires y colaboradores [63], verificaron que la etapa de alquilación del Nd no se ve favorecida por la temperatura de envejecimiento, la baja conversión a altas temperaturas puede ser consecuencia de la degradación térmica de las especies catalíticas [97-99].

7.1.2 Microestructura y contenido de PS.

La relación entre el 1,4-polibutadieno y el vinilo-1,2 así como la composición de PB y PS en el polibutadieno final se obtuvieron a través de RMN ¹H. Mientras que el contenido de unidades *cis*-1,4, *trans*-1,4 en los PB's se determinó a partir de RMN ¹³C. Los porcentajes finales para cada PB se determinaron mediante los cálculos correspondientes derivados de cada una de las señales integradas en los espectros de RMN.

En la Figura 27 el espectro correspondiente a RMN-¹H del PB₃ muestra las señales características del 1,4-polibutadieno, el vinilo-1,2 y del PS. La señal que aparece en 5.3 ppm marcada como a), pertenece a los protones del CH₂ del 1,4-polibutadieno. Ahora bien las señales marcadas como b) y c) que aparecen entre 5.5 y 5 ppm respectivamente, pertenecen al vinilo-1,2, estas señales integran para los protones CH y CH₂ del doble enlace del vinilo. Las señales que se observan en la región de 3-1 ppm pertenecen a la parte hidrocarbonada (alifática), del PS y del PB.

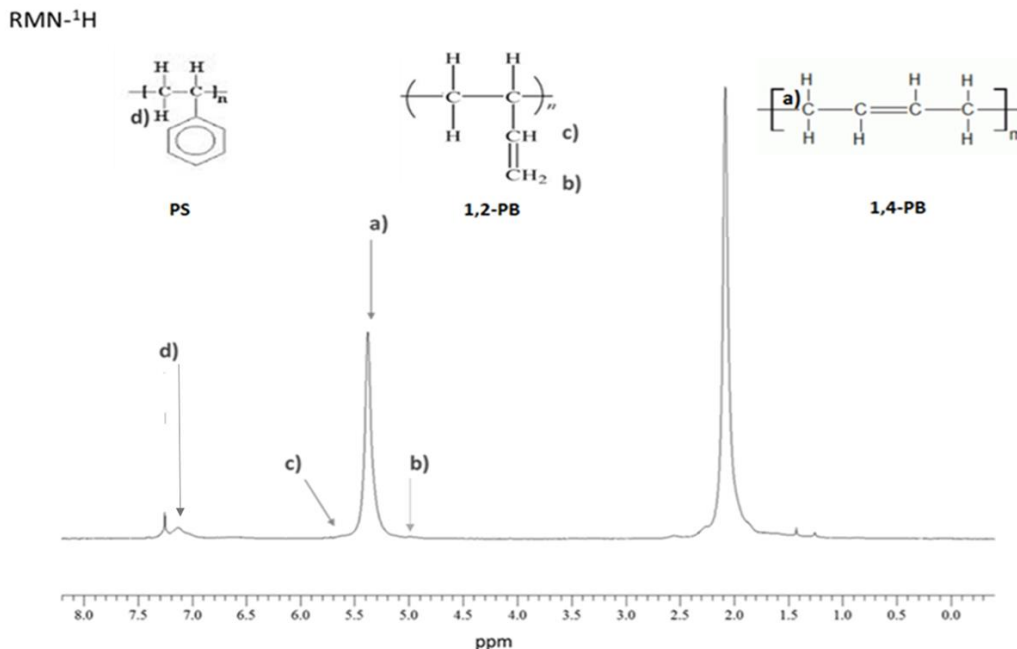


Figura 27. Espectro de RMN-¹H correspondiente al PB₃.

En la polimerización por coordinación se presenta un 99% de 1,4-polibutadieno (el cual es la suma de las unidades *cis* y *trans*), el 1% restante pertenece al vinilo-1,2. A partir de las siguientes relaciones se determinó el contenido de PB, PS y vinilo-1,2 respectivamente:

$$1,4 - PB = a - \frac{b}{2} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\text{vinilo} - 1,2 = b \quad \text{Ec. 3}$$

$$PS = c \quad \text{Ec. 4}$$

Como se mencionó anteriormente un 99% del polímero es 1,4-polibutadieno el cual es la suma de las unidades *cis* y *trans*, generalmente un 95% corresponde a *cis*-1,4 el resto

(4%) representa a las unidades *trans*-1,4. Estos porcentajes son determinados a través del espectro de RMN ^{13}C (Figura 28), integrando las señales características para las unidades *cis* y *trans* las cuales generalmente aparecen en 27 y 32 ppm, respectivamente.

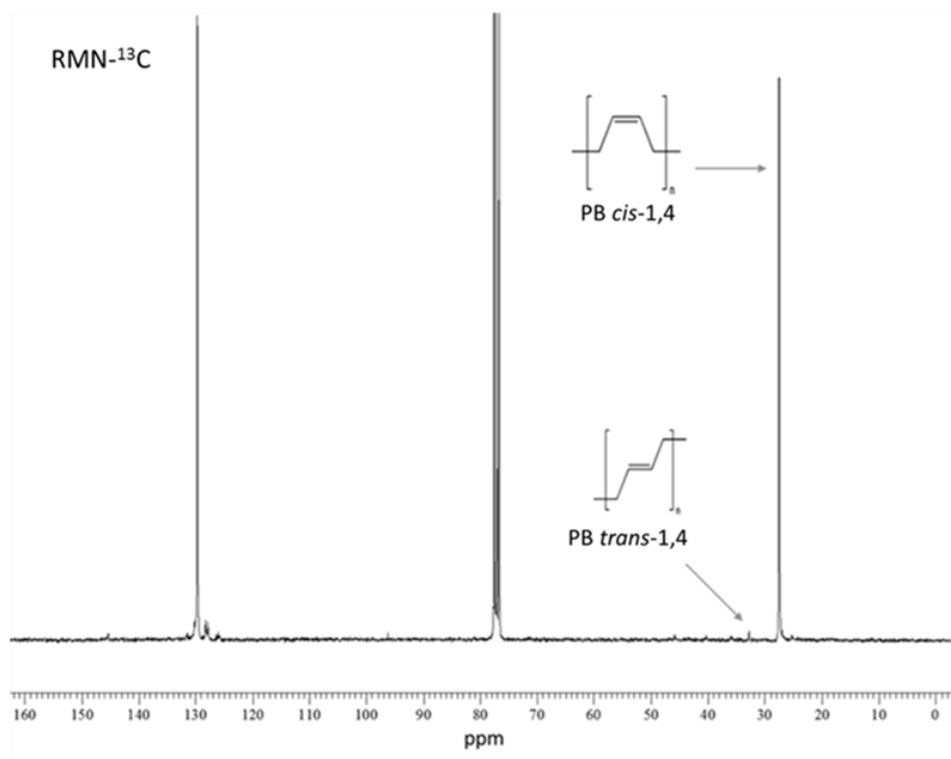


Figura 28. Espectro de RMN- ^{13}C correspondiente al PB₃.

A diferencia de la conversión, la microestructura, es decir el contenido de unidades *cis*-1,4, *trans*-1,4 y vinilo-1,2 se ve afectada solamente por la relación molar Al/Nd. En la Tabla 4 se muestran los porcentajes correspondientes a cada uno de los materiales obtenidos. Puede observarse que PB₅ y PB₆, cuya relación Al/Nd fue de 20, presentan un mayor contenido de unidades *cis* (~96%), mientras que para los materiales PB₁-PB₄ se obtuvo menor porcentaje de unidades *cis* (~94%) ya que la concentración Al/Nd fue de 30. Diversos autores [81,87] concuerdan en que la estereoespecificidad (microestructura) es influenciada por la concentración de DIBAH, encontrando que a relaciones molares cercanas a 60, el contenido de isómero *cis* disminuye, mientras que a bajas

concentraciones aumenta. El comportamiento anteriormente expuesto, puede explicarse tomando en cuenta a lo reportado por Ferreira y colaboradores, en el sentido que ante una mayor relación Al/Nd se produce un exceso de alquilación dando lugar a una reducción en la concentración de centros activos, responsables de la forma de inserción del monómero, disminuyendo así la estereoselectividad del catalizador para formar unidades *cis*-1,4.

Como puede observarse el contenido vinilo-1,2 para todas las reacciones se mantuvo constante en un rango entre 1.1-1.3%. Esto concuerda con un estudio realizado por Monakov y colaboradores, sobre la dependencia de la microestructura de los polidienos con el tipo de alquilaluminio empleado, el tipo de estructura del alquilaluminio resulta en variaciones del contenido de unidades *cis* y *trans*, sin embargo el porcentaje de vinilo-1,2 fue el mismo para el DIBAH que para el TEA y TIBA.

Tabla 4. Microestructura obtenida por RMN ^1H y ^{13}C , para cada una de las muestras de PB *cis*-1,4.

PB	Microestructura			PB (%)	PS (%)
	<i>cis</i> -1,4 (%)	<i>trans</i> -1,4 (%)	Vinilo-1,2 (%)		
PB ₁	94.7	3.9	1.3	82.0	17.9
PB ₂	94.8	3.8	1.2	88.3	11.6
PB ₃	94.4	4.2	1.3	90.4	9.5
PB ₄	96.0	2.9	1.0	89.8	10.2
PB ₅	96.4	2.4	1.0	90.7	9.2
PB ₆	96.5	2.2	1.1	85.6	14.3
PB ₇	96.0	2.8	1.1	90.7	9.2
PB ₈	96.3	2.8	0.7	89.8	10.1

Por otra parte, el contenido de PS en el polímero final se debe a la competencia del solvente, en este caso el estireno, por la coordinación con el átomo de Nd (Figura 14). Aunque no existe suficiente información sobre que parámetros del sistema catalítico

influyen en la incorporación del PS en el PB, pueden realizarse algunas conjeturas al respecto en base a los resultados que se muestran en la Tabla 4. Si se comparan PB₃, PB₅ y PB₇, con un mismo orden de adición DIBAH/NdV₃/EASC, pero diferentes relaciones molares Al/Nd y Cl/Nd, el PS incorporado se encuentra en un intervalo de 9.2-9.5%. Mientras que los PB's con un orden de adición EASC/NdV₃/DIBAH y diferentes relaciones molares Al/Nd y Cl/Nd, PB₂, PB₄ y PB₈, presentaron valores entre el 10-11% de PS incorporado. Es decir, la adición de St en la cadena polibutadiénica obedece, fundamentalmente al orden de adición en la preparación del sistema catalítico.

7.1.3 Pesos moleculares y distribución de pesos moleculares.

Los pesos moleculares (Mw y Mn) y la distribución de pesos moleculares (DPM) varían en función de la relación molar Al/Nd-Cl/Nd y el envejecimiento de los componentes del sistema catalítico. En la Tabla 5 se muestran los resultados de los PB's obtenidos. Al emplear una relación Al/Nd=30 se observaron bajos pesos moleculares (Mn y Mw) y una DPM más amplia para el PB₃. Mientras que el PB₅ presentó altos pesos moleculares y una DPM más estrecha, cuando la relación molar Al/Nd fue igual a 20.

Tabla 5. *Pesos moleculares (Mn y Mw) y distribución de pesos moleculares (DPM) determinados mediante SEC para los diferentes PB's cis-1,4 sintetizados.*

PB	Pesos moleculares		
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	DPM
PB ₁	38,000	166,000	4.3
PB ₂	27,000	230,000	8.4
PB ₃	40,500	194,000	4.7
PB ₄	37,000	150,000	4.2
PB ₅	88,000	360,000	4.0
PB ₆	86,000	480,000	5.6
PB ₇	53,000	240,000	4.5
PB ₈	63,000	240,000	3.9

Estos resultados son similares a los reportados en otros estudios [81,87,90,94]; en los cuales se observó una disminución del peso molecular acompañado de un incremento en la DPM. Este efecto es atribuido a un aumento en las reacciones de transferencia de cadena por el compuesto de alquilaluminio a medida que aumenta la proporción de este en el medio de polimerización. En un estudio realizado por Friebe y colaboradores, concluyen que los compuestos de alquilaluminio como el TIBA [Al(*i*-Bu)₃] y el DIBAH [Al(*i*-Bu)₂-H] además de actuar como co-catalizadores del Nd actúan como agentes de control del peso molecular (Figura 29). Sin embargo el DIBAH es ocho veces más efectivo que el TIBA, ya que el protón del DIBAH, utilizado en este estudio, exhibe 22 veces más reactividad que un grupo isobutilo [95,79]. De aquí los cambios drásticos encontrados, donde, tanto el Mn como el Mw del PB₅ se haya duplicado y que la DPM se haya hecho más estrecha.

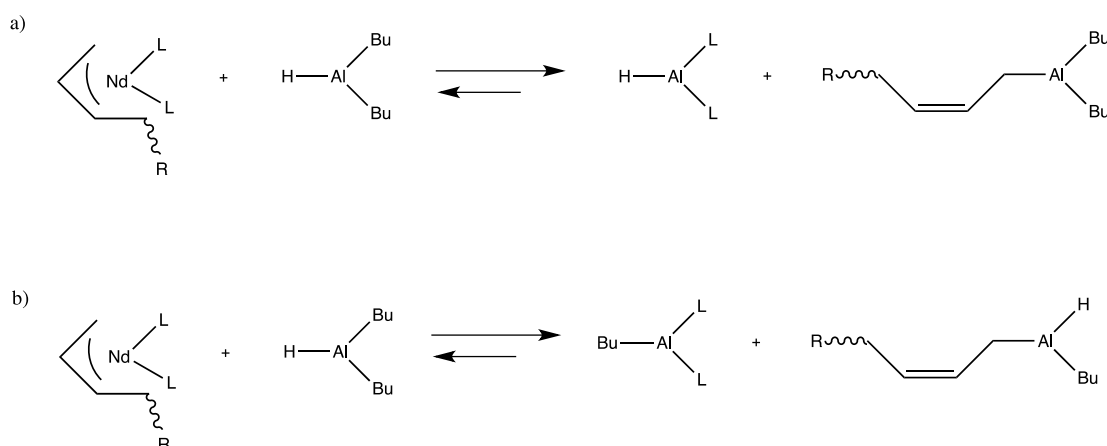


Figura 29. Esquema del DIBAH (27.a) y el TIBA (27b) como agentes de control del peso molecular.

Como se mencionó al inicio de este apartado la relación Cl/Nd también juega un papel importante en las características del PB, debido a que la variación en la concentración afecta el número y naturaleza de los sitios activos formados durante la polimerización. Se ha propuesto que dos sitios activos diferentes, son generados en la

polimerización catalizada por Nd [81,90,92]. El primer tipo (con un tiempo de vida muy corto), se lleva a cabo de manera rápida ya que ocurre sobre la superficie de ciertas partículas insolubles. Conforme las cadenas crecen, el acceso del monómero a los sitios activos se vuelve más difícil, por lo que el crecimiento de la cadena se vuelve lento, es decir, disminuye la velocidad de polimerización. El segundo tipo de sitio activo, da lugar a un crecimiento de cadena de una manera quasi-viva, con una velocidad de polimerización mayor [81].

En la Figura 30 se muestra la DPM de PB₁ y PB₇, cuya relación Cl/Nd es de 0.625 y 0.445, respectivamente. Por ejemplo el PB₇ (80% de conversión), exhibe un pico de alta masa molar ($M_w \sim 178,000$ g/mol), a un tiempo de retención de 17.2 minutos aproximadamente. Y más adelante a un tiempo de retención de 19.5 minutos, aproximadamente, aparece un pico de bajo peso molecular ($M_w \sim 56,000$ g/mol).

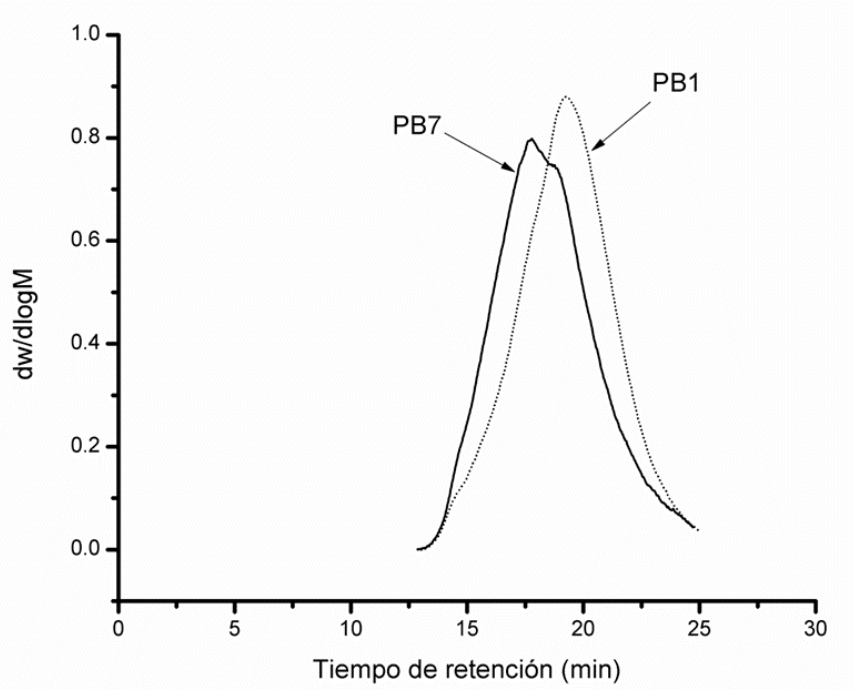


Figura 30. Distribución de pesos moleculares para el PB₁ y PB₇.

De acuerdo a Friebe y colaboradores, empleando el mismo tipo de sistema catalítico, al incrementar la conversión de monómero la posición del pico correspondiente a alto peso molecular permanece constante, mientras que la posición del pico de bajos pesos moleculares cambia hacia tiempos de retención más bajos (es decir se desplaza a mayores pesos moleculares). Cuando se alcanza una alta conversión de monómero ambos picos se solapan observándose una DPM quasi-unimodal [90], este comportamiento se ve reflejado para la DPM del PB₁ (94% de conversión). Sin embargo, en el caso del PB₇ dicha distribución quasi-unimodal no se presenta debido a una menor conversión, en comparación con el PB₁ (Figura 30).

Además de los parámetros mencionados, los pesos moleculares y la DPM también se ven afectados por el tiempo y temperatura de envejecimiento del sistema catalítico. Al igual que para la conversión, los resultados obtenidos no pueden ser comprobados con los encontrados en la literatura [81,87,93,96,96], los cuales corresponden a temperaturas entre 40-60°C, y tiempos de envejecimiento de 24 a 48 horas. De acuerdo a Coutinho y colaboradores, el peso molecular aumenta a tiempos de envejecimiento más altos, esto se debe probablemente a la reducción del número de sitios activos o a la presencia de especies catalíticas térmicamente estables que son menos reactivas. Por otra parte en el mismo estudio mencionan que el peso molecular, se mantiene igual a tiempos de envejecimiento de 24 y 48 horas [93].

7.1.4 Temperatura de transición vítrea (T_g).

La temperatura de transición vítrea del 1,3-polibutadieno depende de su microestructura es decir de los isómeros *cis* y *trans*-1,4 así como el vinilo-1,2. En la Tabla 6 se muestran las T_g obtenidas para los PB's *cis*-1,4. En las polimerizaciones Z-N, todos los PB's presentan temperaturas de transición vítrea en el orden de los -105°C, ésta se desplaza aún más hacia menores temperaturas conforme aumenta el contenido de unidades *cis* [100]. Comparando el PB₆ de la Tabla 6 con un contenido de unidades *cis* (96.59%) mayor que el del PB₃ (94.46%), puede observarse que la T_g del PB₆ es solamente

1°C menor que la del PB₃ (-105.4° y -104.5°C, respectivamente), a pesar de que contiene mayor isómero *cis*. Esto podría atribuirse a la incorporación de PS en el PB final, ya que el homopoliestireno típicamente presenta una T_g de 100°C, lo cual provoca un desplazamiento de la T_g del PB a mayores temperaturas. Esto podría ser probable dado que el PB₆ contiene mayor porcentaje de PS que el PB₃ (14.38 y 9.58%, respectivamente), lo que contrarresta el efecto del contenido de *cis*-1,4 en el PB₆.

Tabla 6. *Temperaturas de transición vítrea (T_g) y contenido de unidades cis-1,4 correspondientes a cada uno de los PB's sintetizados.*

PB	T _g (°C)	<i>cis</i> -1,4 (%)	PS (%)
PB ₁	-103	94.7	17.9
PB ₂	-103	94.8	11.6
PB ₃	-104	94.4	9.5
PB ₄	-102	96.0	10.2
PB ₅	-104	96.4	9.2
PB ₆	-105	96.5	14.3
PB ₇	-103	96.0	9.2
PB ₈	-101	96.3	10.1

7.2 Selección y escalamiento del PB alto *cis*-1,4.

Una vez realizadas las pruebas de caracterización para cada uno de los PB's alto *cis* sintetizados, los resultados obtenidos fueron analizados con la finalidad de seleccionar dos PB's que representaran el valor de peso molecular (Mw) más alto y bajo. De acuerdo a la Tabla 5 del apartado anterior (véase sección 7.1.3 *Pesos moleculares y Distribución de pesos moleculares*), el PB₃ y el PB₅ fueron seleccionados por presentar un Mw de 194,000 y 360,000 g/mol respectivamente. Posteriormente se preparó una solución madre de los PB's seleccionados, durante el escalamiento del PB₃ y el PB₅ se siguió la conversión e incorporación de PS en el polímero de butadieno a través de RMN H¹, a lo largo de la polimerización.

Como puede observarse en la Tabla 7, la incorporación de PS al PB fue paulatina a lo largo del tiempo de polimerización, después de 5 horas de reacción se obtuvo una composición final de PS de 11.1%, la cual fue mayor a la obtenida inicialmente (9.58%). Esta mayor incorporación de PS, puede ser atribuida al hecho de que en la reacción de escalamiento el tiempo de polimerización fue mayor (1.5 horas).

Tabla 7. *Valores de conversión global (conversión de butadieno y estireno), y composiciones de PS y PB a lo largo del tiempo de reacción para el PB₃.*

Tiempo (h)	Conversión Butadieno (%)	Conversión Estireno (%)	Conversión global (%)	Composición Butadieno (%)	Composición Estireno (%)
1	30.5	2.3	32.9	92.7	7.2
2	34	3.1	37.1	91.6	8.3
3	60.9	5.6	66.6	93.5	8.4
4	62.6	6.1	68.8	91.5	8.9
5	64.8	8.1	73.0	88.8	11.1

Por otra parte, se evaluaron los pesos moleculares y la DPM para los PB's escalados (Tabla 8), donde puede observarse una disminución del peso molecular y la DPM en ambos materiales en comparación con los obtenidos en el apartado anterior. Aunque los pesos moleculares obtenidos son menores, se cumplió con lo establecido en los objetivos al obtener dos soluciones madre de PB de diferente Mw.

Tabla 8. *Pesos moleculares, DPM y contenido cis-1,4 para PB₃ y PB₅.*

PB	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	DPM	% PS	% cis-1,4
PB ₃ E	39,900	138,000	3.4	11	96.17
PB ₅ E	72,300	250,000	3.4	11	96.85

7.3 Modelado matemático de la polimerización del 1,3-butadieno

Como parte complementaria al trabajo de tesis, también se estudió de manera teórica la polimerización de butadieno considerando un sistema catalítico ternario tipo Ziegler-Natta basado en Nd, el cual fue descrito anteriormente en la sección **6.1 Sistema catalítico**. Para el análisis teórico, se planteó un mecanismo cinético completo, considerando los procesos tanto de envejecimiento como del proceso de polimerización. Asimismo, se obtuvieron las correspondientes ecuaciones derivadas del mismo, de manera de poder simular el comportamiento de la conversión y la distribución de pesos moleculares. No obstante, el papel químico de los componentes del sistema catalítico y la naturaleza de las especies activas que se forman y dan lugar a la polimerización, siguen sin conocerse del todo bien, por lo tanto el ajuste de parámetros y posterior validación se plantea para un trabajo futuro, quedando las bases ya establecidas para dicho trabajo.

Como requisito fundamental para la síntesis del PB cis-1,4, el sistema catalítico se debe someter a un proceso de envejecimiento, en donde cada uno de los componentes se adiciona a un recipiente a temperatura ambiente (25°C). La mezcla de los componentes se mantiene en contacto gracias a una agitación constante. El tiempo de envejecimiento establecido fue de 3 y 9 min, posterior a cada uno de estos tiempos o periodos de activación, el sistema catalítico se utiliza para llevar a cabo el proceso de polimerización.

7.3 Síntesis de HIPS.

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos para los diferentes HIPS obtenidos mediante el proceso de polimerización "*In Situ* en masa", y las discusiones correspondientes a la relación entre los parámetros físico-químicos, morfológicos, y las propiedades de desempeño mecánico entre los HIPS de referencia y los reforzados con PS homopolímero, empleando como hule precursor PB alto *cis* de bajo y alto peso molecular (Mw).

7.3.1 Conversión.

Durante la etapa de pre-polimerización de cada uno de los HIPS sintetizados (véase Tabla 3, sección 6.3 *Síntesis del HIPS*), se tomaron muestras para evaluar la conversión (X) con respecto al tiempo de polimerización. Cuando se alcanzó una conversión aproximada de $X=0.3$ (según lo reportado por diversos autores, a este valor de conversión toma lugar la inversión de fases) [9], se procedió a continuar la polimerización en masa estática hasta alcanzar una conversión completa ($X=1$). En la Figura 31 se muestra la conversión (X) con respecto al tiempo para los HIPS 1 y 3 (a), y los HIPS 2 y 4 (b).

En la Figura 31a puede observarse que la conversión permanece sin una variación significativa en el caso de los HIPS de referencia ($X=0.33$), a un mismo tiempo de polimerización (130 minutos), lo cual es esperado dado que ambos HIPS parten de una solución homogénea, con la única diferencia en que para el HIPS 1 se empleó un PB de bajo peso molecular ($M_w=138,000$ g/mol), y uno de alto peso molecular para el HIPS 3 ($M_w=250,000$ g/mol).

En el caso de los HIPS reforzados (Figura 31.b), la conversión aumento de manera más lenta con respecto al tiempo en comparación con los HIPS de referencia, donde al mismo tiempo de polimerización (130 minutos) la conversión alcanzada fue de $X=0.26$. Es importante mencionar que en ambos sistemas de polimerización tanto homogéneos (St/PB-*cis*) como heterogéneos (St/PB-*cis*) se mantiene la misma relación molar de iniciador/monómero, con lo cual se esperaría una misma tasa de polimerización. Sin embargo, el PS utilizado para la síntesis de HIPS en la solución heterogénea proviene de un proceso industrial en donde se lleva a cabo una estabilización mediante la incorporación de antioxidantes, los cuales pueden afectar de manera negativa el curso de la polimerización ya que se ha demostrado que pueden actuar como atrapadores de radicales libres.

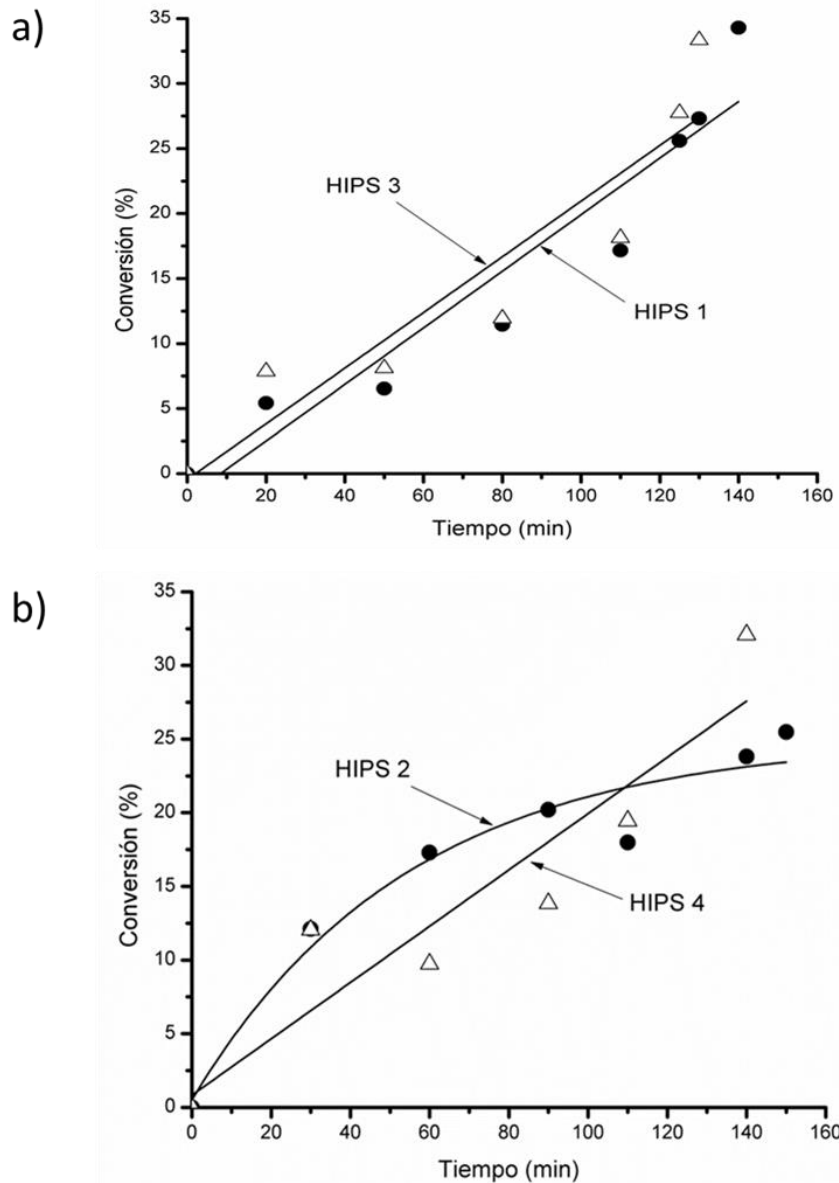


Figura 31. Evolución de la conversión como función del tiempo de polimerización para los diferentes HIPS sintetizados; a) HIPS de referencia 1 y 3 y b) HIPS reforzados 2 y 4.

7.3.2 Relación entre los parámetros físico-químicos, morfológicos y moleculares.

En la Tabla 9 se muestran los resultados correspondientes a los HIPS obtenidos, se reportan parámetros físico-químicos, como grado de injerto, contenido de gel y el peso molecular promedio en número.

Tabla 9. Parámetros moleculares y morfológicos de los HIPS obtenidos.

	^a GI	^b CG (%)	^c Mn (g/mol)
HIPS 1	69.05	10.54	710,000
HIPS 2	64.85	11.4	690,000
HIPS 3	72.85	11.86	630,000
HIPS 4	81.85	12.36	540,000

^agrado de injerto, ^bcontenido de gel y ^cel diámetro de partícula.

Se observa que en todos los casos tanto el grado de injerto como el contenido de gel adquieren valores ligeramente pequeños, con respecto a otros HIPS sintetizados con PB medio *cis*, el cual generalmente presenta valores de CG y GI de 30 y 300 %, respectivamente [9]. Este comportamiento se puede atribuir a 2 factores diferentes: la pobre habilidad del PB *cis*-1,4 de generar injerto, y por lo tanto de entrecruzarse. De acuerdo a la literatura el contenido de vinilo-1,2 en un PB es responsable de proveer mayor o menor injerto, es decir, un incremento en el contenido vinilo-1,2 permitirá mayor injerto, mientras que si este parámetro disminuye también disminuye el GI, como es el caso de los materiales aquí sintetizados que presentan un 1.4 % de contenido de vinilo-1,2. En el mismo sentido de elucidar el pobre valor de GI alcanzado, este también se puede atribuir al PS incorporado a la cadena polibutadiénica durante la síntesis de estos materiales ya que se considera inerte para la reacción de injerto [22].

Por su parte la ligera disminución del Mn en los HIPS sintetizados con 5% de PS inicial (HIPS 2 y HIPS 4), se atribuye fundamentalmente a que el PS utilizado fue de un Mn= 66,000 g/mol, mucho menor al que se generó en la matriz de PS en los HIPS.

Por su parte en la Figura 32 se muestran las morfologías para los HIPS de referencia, donde se observa en el caso del HIPS 1, sintetizado con PB *cis*-1,4 de bajo peso molecular, una morfología de tipo núcleo-coraza, mientras que para el caso del HIPS 2, sintetizado

con el PB *cis*-1,4 de alto peso molecular, se observa además de partículas del tipo núcleo-coraza, estructuras tipo lamelar. El tipo de morfología núcleo-coraza obtenido en estos HIPS se asocia a dos factores principalmente, por un lado, a la microestructura y por otro según Baer colaboradores, a la relación de viscosidades durante la etapa de inversión de fases.

Generalmente, el PB y copolímeros de estireno-butadieno (SB) con una relación de composición 10/90 y un GI de 280, aproximadamente, dan lugar a morfologías de tipo salame con múltiples oclusiones [104]. En este caso al presentar una composición S:B de 10:90, un contenido de *cis*-1,4 de 96% causante de un GI bajo, se esperaba obtener morfologías de tipo multiocluidas, sin embargo, considerando los valores de Mn altos (600-700 kg/mol), la morfología obtenida se asocia, fundamentalmente con la relación de viscosidades en la etapa de inversión de fases. Esto se explica si se toma en cuenta que el Mn del PS en la fase continua fue tres veces mayor que el Mn del PB utilizado y que consecuentemente da lugar a la fase dispersa. Si bien no se puede determinar la viscosidad directamente de estos valores, si se puede asociar a una relación de viscosidades $\eta_{St/PS}/\eta_{St/PB}$ muy alta, lo que provoca un menor Dp [14,15]. Por otro lado, aunado a la alta relación de viscosidades el pobre grado de injerto en el sistema en reacción, en el intervalo de inversión de fases, y en presencia de agitación y debido a fuerzas atractivas de tipo Van der Waals, parte del PS ocluido o que forma parte de la fase St/PB-*cis* pasa a reubicarse parte de la fase continua posterior a la inversión de fases, lo que pudo contribuir a la obtención de partículas monoocuidas y/o lamelares [44].

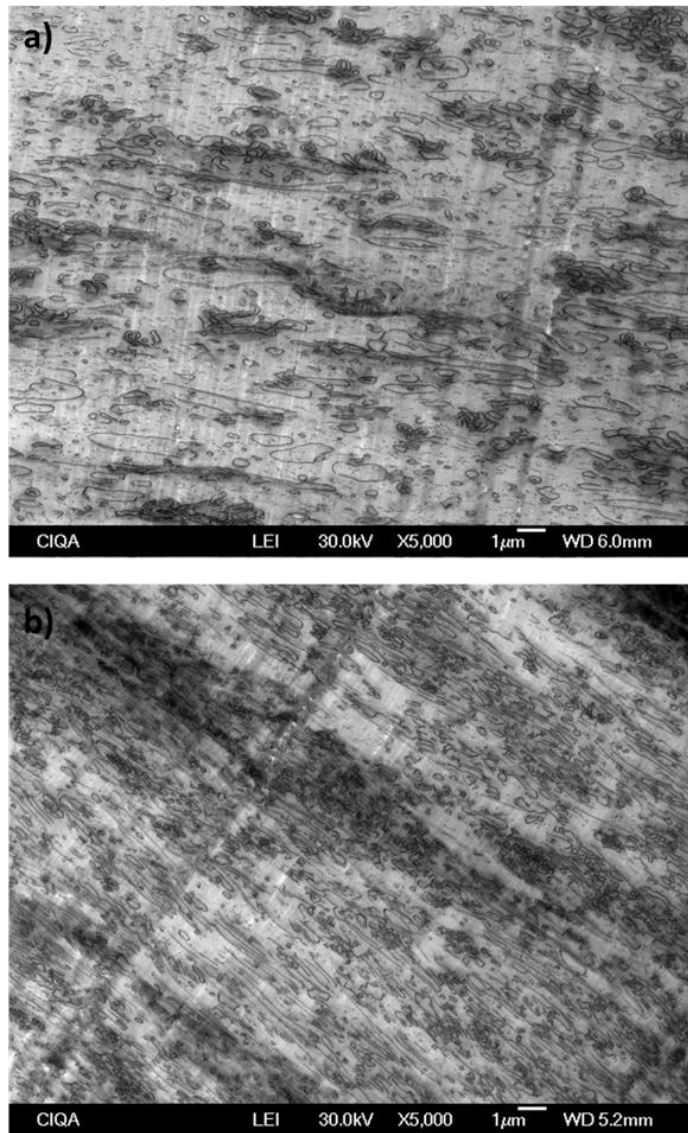


Figura 32. Imágenes por TEM correspondientes a los HIPS de referencia, a) HIPS 1 (PB cis-1,4 de bajo Mn y b) HIPS 3 (PB cis-1,4 de alto Mn).

Por su parte, los HIPS 2 y 4 sintetizados con una porción inicial de 5% de PS homopolímero presentaron un comportamiento diferente. En la Figura 33 a y b, se muestran las imágenes por TEM de los HIPS 2 y 4, respectivamente. Se observan además de partículas tipo núcleo-coraza, partículas de tipo laberinto para el HIPS 2 y tipo quasi-Salame para el HIPS 4. Este cambio morfológico se asoció con la inclusión del PS desde el inicio de la polimerización de St, es decir, el PS (Mn=66 kg/mol) presentó un efecto

diluyente sobre el PS generado durante la polimerización, esto a su vez causó que la relación de viscosidades disminuyera, dando lugar a diámetros de partícula mayores y un cambio morfológico notable. Sin embargo, el efecto de los factores de influencia sobre la morfología mencionados para los HIPS 1 y 3, siguen estando presentes provocando la existencia de gran cantidad de partículas del tipo núcleo-coraza.

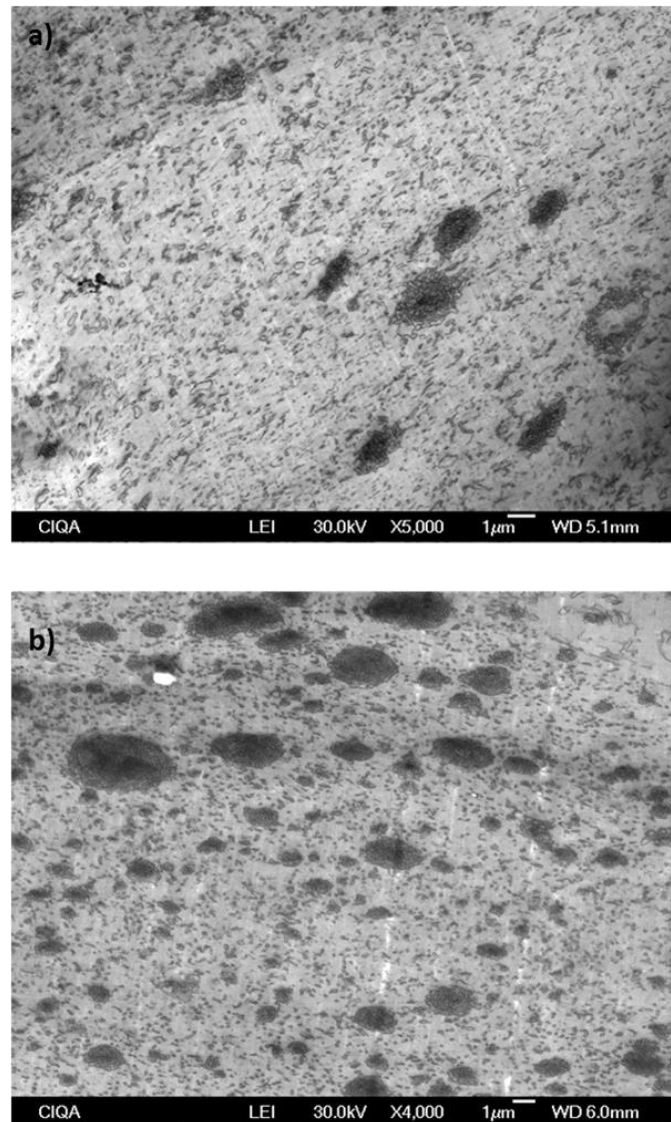


Figura 33. Imágenes por TEM correspondientes a los HIPS con 5% de PS inicial: a) HIPS 2 (PB cis-1,4 de bajo Mn y b) HIPS 4 (PB cis-1,4 de alto Mn).

7.3.3 Relación de los parámetros físico-químicos y morfológicos con las propiedades de desempeño mecánico.

Las características morfológicas y los parámetros fisicoquímicos se relacionan directamente con las propiedades finales del material, siempre y cuando el desarrollo morfológico así lo permita, es decir se encuentra ampliamente reportado que en la medida que se incrementa el tamaño de partícula, así como la cantidad de fase elastomérica la resistencia al impacto aumenta y el módulo de Young disminuye. En nuestro caso no fue posible establecer un tamaño de partícula así como una fracción volumen representativa, debido al desarrollo morfológico en cada material, ya que como se mostro con anterioridad, cada uno presentó desde lamelas, partículas aglomeradas, nucleo-coraza y laberintos.

Ahora bien, para efectos de análisis podemos ver que el módulo de Young (Tabla 10), es mayor en los casos donde se adicionó el PS desde un principio, debido a una mayor dispersión de partículas pequeñas, no obstante en dichos HIPS con PS incorporado se presentan los mayores tamaños de partícula. En cuanto al MFI, de nueva cuenta en cada ocasión en la cual se adicionó el 5% de PS dicho parámetro aumento, debido a la presencia de cadenas de menor peso molecular. En relación con la resistencia al impacto, si bien no existió una relación satisfactoria con el contenido de gel evaluado, el material que presentó la mayor resistencia al impacto fue el HIPS 4, con morfologías bimodales en tamaño y forma siendo estas, tipo núcleo-coraza y laberinto.

Tabla 10. *Propiedades de desempeño mecánico, dinámico-mecánicas y reológicas de los materiales obtenidos.*

	GI	RI (J/mol)	E (MPa)	MFI (g/10min)
HIPS 1	69.05	17	654.3	10.687
HIPS 2	64.85	11	764.5	20.337
HIPS 3	72.85	20	588.35	6.740
HIPS 4	81.85	38	625.2	21.176

En relación con el análisis dinámico mecánico, en la Figura 34 se presenta el comportamiento de $\tan \delta$ en función de la temperatura, se observa que en todos los casos la magnitud del pico de pérdida es muy similar, la cual representa la cantidad de fase elastomérica y concuerda con los valores del contenido de gel los cuales son muy similares. Un aspecto a destacar es el hecho de que el HIPS 2 tiende a desplazarse hacia menores temperaturas, lo cual podría asociarse a estado de tensión triaxial respecto de las partículas con la matriz.

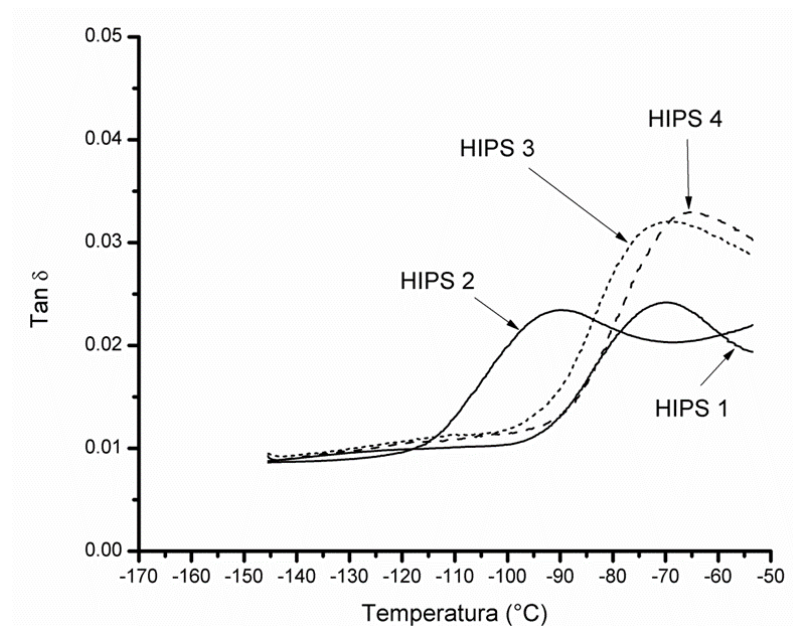


Figura 34. Representación de $\tan \delta$ en función de la temperatura para cada uno de los HIPS sintetizados.

CAPITULO VIII

Conclusiones

- Se logró sintetizar PB alto *cis*-1,4 (>96%) a partir de 1,3-butadieno en presencia de estireno como solvente empleando el sistema catalítico ternario Z-N DIBAH/NdV₃/EASC, obteniendo PB's con diferentes características (microestructura, pesos moleculares, DPM, T_g, etc.), al variar las condiciones de preparación del sistema catalítico.
- Las relaciones molares Al/Nd y Cl/Nd tienen un fuerte efecto sobre la conversión, el contenido de unidades *cis*, los pesos moleculares y la DPM. Se observaron altas conversiones y amplias DPM para aquellos PB's con relaciones Al/Nd=30 y Cl/Nd=0.625, a su vez estas altas concentraciones provocan una disminución en el peso molecular y el porcentaje de unidades *cis*-1,4.
- El orden de adición no afecta la microestructura, sin embargo se encontró que al emplear el orden EASC/NdV₃/DIBAH se obtienen pesos moleculares elevados, baja conversión y estrecha DPM; debido a la heterogeneidad del sistema catalítico.
- Aunque los sistemas catalíticos fueron envejecidos durante lapsos de tiempo muy cortos (3 y 9 minutos), y a temperatura ambiente (25°C). El tiempo de envejecimiento influye de manera importante sobre el Mw, debido que a mayor tiempo se favorece la formación de especies activas, provocando una disminución del peso molecular.
- La cantidad de PS incorporado al polibutadieno durante la reacción se encontró alrededor del 9-11% en la mayoría de los casos. Dicha incorporación se explica tomando en cuenta que los compuestos aromáticos, tienden a competir con el

butadieno en los sitios de coordinación del Nd, esto hace que inevitablemente existan incorporaciones de St a lo largo de la reacción en la cadena principal de PB. Sin embargo, es claro notar que la polimerización es altamente selectiva hacia el butadieno.

- Se logró obtener HIPS a través del método de polimerización “*In Situ* en masa”, partiendo de soluciones homogéneas (HIPS de referencia) y heterogéneas (HIPS reforzados), empleando PB alto *cis* de bajo y alto peso molecular con una concentración en peso del 7%, e incorporando 5% en peso de PS homopolímero (en el caso de las soluciones heterogéneas).
- La morfología fue resultado de la estrategia de síntesis, los HIPS de referencia 1 y 3 presentaron estructuras lamelares y núcleo-coraza. Mientras que los HIPS 2 y 4 o reforzados presentaron, además una morfología tipo madeja o laberinto debido a la incorporación de PS homopolímero desde el inicio de la reacción.
- Se muestra poca diferencia o relación entre los parámetros físico-químicos, morfológicos y las propiedades de desempeño mecánico de los materiales obtenidos. Esto tal vez se deba a que condiciones de reacción como la concentración de iniciador, la velocidad de agitación o el agente de transferencia de cadena, que influyen directamente en los parámetros antes mencionados, y no fueron modificados durante la síntesis de los HIPS.

ANEXO I. Modelado Matemático de la polimerización del 1,3-butadieno.

El papel químico de los componentes del sistema catalítico y la naturaleza de las especies activas sigue sin conocerse del todo bien. Las características del PB se ven afectadas por las condiciones de la polimerización uno de estos factores es el envejecimiento. Se han reportado dos tipos de especies activas [93], una de ellas probablemente es desactivada a tiempos de envejecimiento grandes y es responsable de producir PB de bajo peso molecular, la otra menos sensible al envejecimiento produce PB de alto peso molecular.

Esquema Cinético.

La formación de las diferentes especies activas tiene lugar después de las etapas de alquilación y halogenación del catalizador por parte del compuesto de alquilaluminio y el agente de halogenante respectivamente. En la Figura 11 del Capítulo II de este trabajo se muestra el mecanismo de reacción correspondiente a la formación de las especies activas correspondientes y a la polimerización de una manera general.

De acuerdo al mecanismo de reacción que implica la activación del catalizador se planteó el esquema de la Tabla 11 que describe las distintas especies activas. En dicho esquema cinético se ha empleado la siguiente nomenclatura:

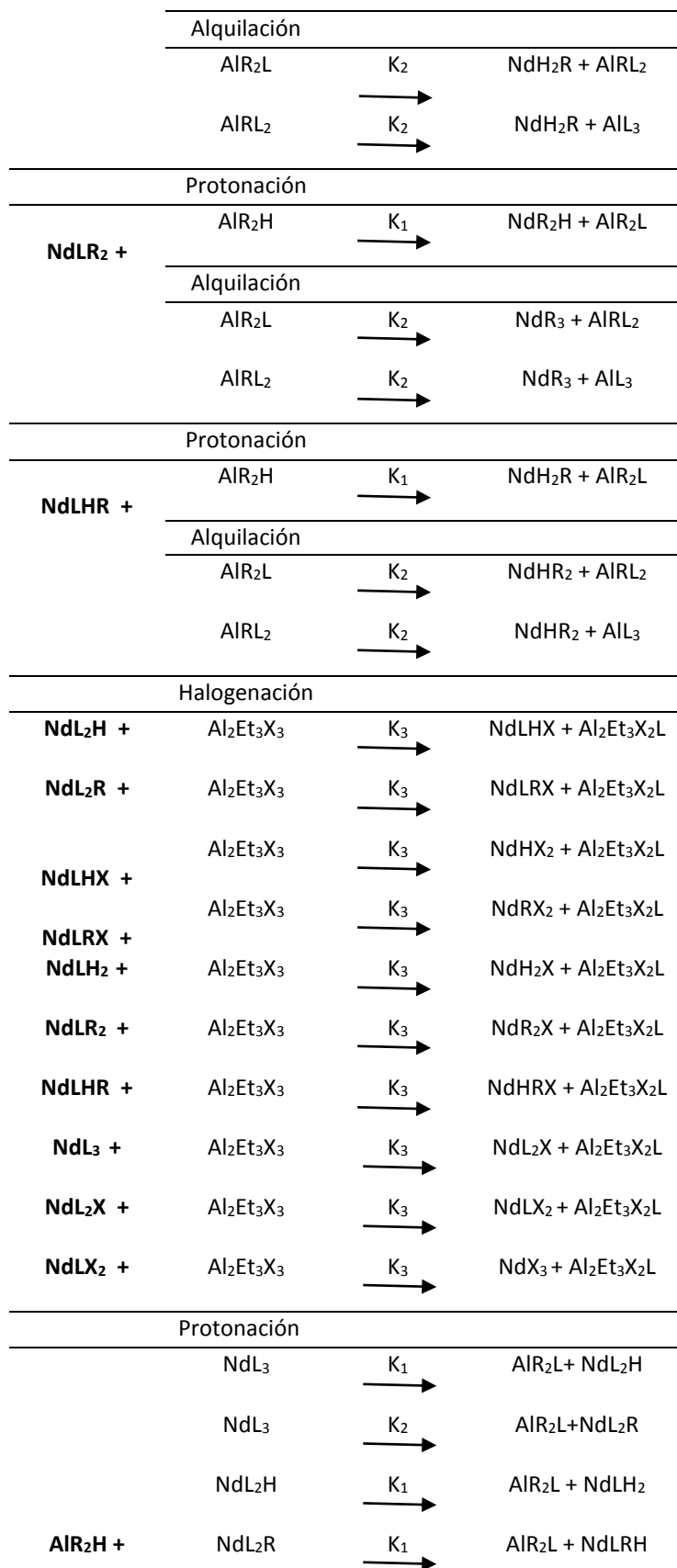
- **NdL_iH_jR_k** representa una especie derivada del catalizador Versatato de Neodimio, conteniendo *i* grupos carboxilato (OCOR), *j* átomos de hidrogeno (H) y *k* grupos alquilo (iBu); (con $i+j+k=3$, e $i+k= 0, 1, 2, 3$ y $j=0, 1, 2$; nótese que cuando $i=3$ y $j=k=0$ NdL₃ representa la molécula de catalizador).
- **AlR_iH_jL_k** representa una especie derivada del Hidruro de Diisobutilaluminio (DIBAH, cocatalizador), conteniendo *i* grupos alquilo (iBu), *j* átomos de hidrogeno (H) y *k*

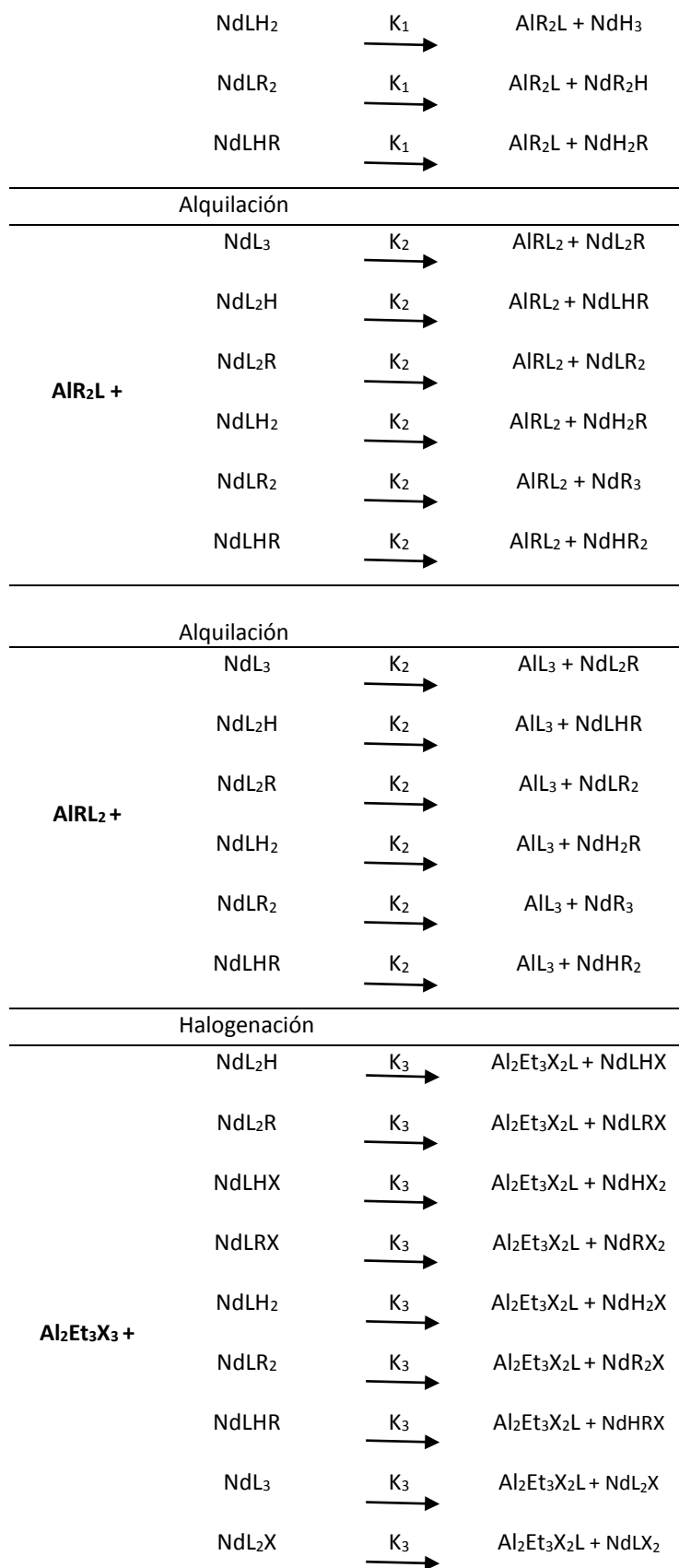
grupos carboxilato (OCOR); (con $i+j+k=3$ e $i+k=0, 1, 2, 3$ y $j=0, 1, 2$; cuando $i=2, j=1$ y $k=0$ AlR_2H representa la molécula de DIBAH).

- $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_i\text{L}_j$ una especie proveniente del Sesquicloruro de etilaluminio (EASC, agente halogenante) conteniendo i átomos de cloro (Cl) y j grupos carboxilato (OCOR); (con $i+j=3$; en particular cuando $i=3$ y $j=0$ $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3$ representa a la molécula de EASC).
- $\text{NdL}_h\text{H}_i\text{R}_j\text{X}_k$ es una especie proveniente del catalizador que ha sido alquilada y posteriormente halogenada, conteniendo h grupos carboxilato (OCOR), i átomos de hidrogeno (H), j grupos alquilo (iBu) y k átomos de cloro (Cl); (con $h+i+j+k=3$, e $h+i+j+k=0, 1, 2, 3$; y $k=0, 1, 2, 3$).

Tabla 11. Esquema cinético.

Protonación			
NdL₃ +	AlR_2H	$\xrightarrow{K_1}$	$\text{NdL}_2\text{H} + \text{AlR}_2\text{L}$
	AlR_2H	$\xrightarrow{K_2}$	$\text{NdL}_2\text{R} + \text{AlRHL}$
	Alquilación		
	AlR_2L	$\xrightarrow{K_2}$	$\text{NdL}_2\text{R} + \text{AlRL}_2$
	AlRL_2	$\xrightarrow{K_2}$	$\text{NdL}_2\text{R} + \text{AlL}_3$
Protonación			
NdL₂H +	AlR_2H	$\xrightarrow{K_1}$	$\text{NdLH}_2 + \text{AlR}_2\text{L}$
	Alquilación		
	AlR_2L	$\xrightarrow{K_2}$	$\text{NdLHR} + \text{AlRL}_2$
	AlRL_2	$\xrightarrow{K_2}$	$\text{NdLHR} + \text{AlL}_3$
Protonación			
NdL₂R +	AlR_2H	$\xrightarrow{K_1}$	$\text{NdLRH} + \text{AlR}_2\text{L}$
	Alquilación		
	AlR_2L	$\xrightarrow{K_2}$	$\text{NdLR}_2 + \text{AlRL}_2$
	AlRL_2	$\xrightarrow{K_2}$	$\text{NdLR}_2 + \text{AlL}_3$
Protonación			
NdLH₂ +	AlR_2H	$\xrightarrow{K_1}$	$\text{NdH}_3 + \text{AlR}_2\text{L}$







En el esquema anterior se ha determinado diferente reactividad para las especies de protonación-alkilación y halogenación (constantes cinéticas k_1 , k_2 y k_3 , respectivamente). Lars Friebe y colaboradores, estudiaron la influencia del co-catalizador observando que el DIBAH (AlR_2H) es veintidós veces más eficiente que el TIBA (AlR_3), esto debido al protón que porta el DIBAH en comparación con los grupo alquilo que porta el TIBA el cual es más voluminoso [95]. Por otra parte Coutinho y colaboradores, compararon tres diferentes co-catalizadores el TEA, DIBAH y TIBA encontrando mayor eficiencia cuando los sustituyentes del co-catalizador son menos voluminosos [87].

8.1.1 Modelado Matemático.

A partir del esquema cinético de la Tabla 11 se planteó el balance de materia para cada una de las especies considerando, sistema homogéneo y volumen constante:

$$\frac{d[\text{NdL}_3]}{dt} = -k_1[\text{NdL}_3][\text{AlR}_2\text{H}] - k_2[\text{NdL}_3][\text{AlR}_2\text{H} + \text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] - k_3[\text{NdL}_3][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{NdL}_2\text{H}]}{dt} = k_1[\text{NdL}_3][\text{AlR}_2\text{H}] - k_1[\text{NdL}_2\text{H}][\text{AlR}_2\text{H}] - k_2[\text{NdL}_2\text{H}][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] - k_3[\text{NdL}_2\text{H}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{NdL}_2\text{R}]}{dt} = k_1[\text{NdL}_3][\text{AlR}_2\text{H} + \text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] - k_1[\text{NdL}_2\text{R}][\text{AlR}_2\text{H}] - k_2[\text{NdL}_2\text{R}][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] - k_3[\text{NdL}_2\text{H}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{NdLH}_2]}{dt} = k_1[\text{NdL}_2\text{H}][\text{AlR}_2\text{H}] - k_1[\text{NdLH}_2][\text{AlR}_2\text{H}] - k_2[\text{NdLH}_2][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] - k_3[\text{NdLH}_2][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{NdLHR}]}{dt} = k_2[\text{NdL}_2\text{H}][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] + k_1[\text{NdL}_2\text{R}][\text{AlR}_2\text{H}] - k_1[\text{NdLHR}][\text{AlR}_2\text{H}] - k_2[\text{NdLHR}][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] - k_3[\text{NdLHR}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{NdLR}_2]}{dt} = k_2[\text{NdL}_2\text{R}][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] - k_1[\text{NdL}_2\text{R}][\text{AlR}_2\text{H}] - k_2[\text{NdLR}_2][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] - k_3[\text{NdL}_2\text{H}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_1[\text{NdLH}_2][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{NdH}_2\text{R}]}{dt} = k_2[\text{NdLH}_2][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] + k_1[\text{NdLHR}][\text{AlR}_2\text{H}] \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{NdR}_2\text{H}]}{dt} = k_1[\text{NdLR}_2][\text{AlR}_2\text{H}] + k_2[\text{NdLHR}][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{NdR}_3]}{dt} = k_2[\text{NdLR}_2][\text{AlR}_2\text{L} + \text{AlRL}_2] \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{NdLHX}]}{dt} = k_3[\text{NdL}_2\text{H}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] - k_3[\text{NdLHX}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{NdLRX}]}{dt} = k_3[\text{NdL}_2\text{R}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] - k_3[\text{NdLRX}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{NdHX}_2]}{dt} = k_3[\text{NdLHX}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (13)$$

$$\frac{d[\text{NdRX}_2]}{dt} = k_3[\text{NdLRX}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (14)$$

$$\frac{d[\text{NdH}_2\text{X}]}{dt} = k_3[\text{NdLH}_2][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{NdR}_2\text{X}]}{dt} = k_3[\text{NdLR}_2][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (16)$$

$$\frac{d[\text{NdHRX}]}{dt} = k_3[\text{NdLH}_2][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (17)$$

$$\frac{d[\text{NdL}_2\text{X}]}{dt} = k_3[\text{NdL}_2][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] - k_3[\text{NdL}_2\text{X}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (18)$$

$$\frac{d[\text{NdLX}_2]}{dt} = k_3[\text{NdL}_2\text{X}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] - k_3[\text{NdLX}_2\text{X}][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (19)$$

$$\frac{d[\text{NdX}_3]}{dt} = k_3[\text{NdLX}_2][\text{Al}_2\text{Et}_3\text{X}_3] \quad (20)$$

$$\frac{d[\text{AlR}_2\text{H}]}{dt} = -k_1[\text{AlR}_2\text{H}][\text{NdL}_3 + \text{NdL}_2\text{H} + \text{NdL}_2\text{R} + \text{NdLH}_2 + \text{NdLR}_2 + \text{NdLHR}] - k_2[\text{AlR}_2\text{H}][\text{NdL}_3] \quad (21)$$

$$\frac{d[\text{AlR}_2\text{L}]}{dt} = k_1[\text{AlR}_2\text{H}][\text{NdL}_3 + \text{NdL}_2\text{H} + \text{NdL}_2\text{R} + \text{NdLH}_2 + \text{NdLR}_2 + \text{NdLHR}] - k_2[\text{AlR}_2\text{L}][\text{NdL}_3 + \text{NdL}_2\text{H} + \text{NdL}_2\text{R} + \text{NdLH}_2 + \text{NdLR}_2 + \text{NdLHR}] \quad (22)$$

$$\frac{d[\text{AlRL}_2]}{dt} = k_2[\text{AlR}_2\text{L}][\text{NdL}_3 + \text{NdL}_2\text{H} + \text{NdL}_2\text{R} + \text{NdLH}_2 + \text{NdLR}_2 + \text{NdLHR}] - k_2[\text{AlRL}_2][\text{NdL}_3 + \text{NdL}_2\text{H} + \text{NdL}_2\text{R} + \text{NdLH}_2 + \text{NdLR}_2 + \text{NdLHR}] \quad (23)$$

$$\frac{d[Al_2Et_3X_3]}{dt} = -k_3[Al_2Et_3X_3] [NdL_3 + NdL_2X + NdLX_2 + NdL_2H + NdL_2R + NdLH_2 + NdLR_2 + NdLHR] \quad (24)$$

8.2 Etapa de Polimerización.

Una vez que se forman las especies activas, las moléculas de butadieno y/o estireno se coordinan en el sitio vacante; el monómero se inserta en el enlace Nd-C. La cadena en crecimiento migra dejando vacante el sitio inicial, por lo que esta reacción puede continuar, hasta que la cadena en crecimiento sufre una reacción de terminación [99].

8.2.1 Balance Básico.

En la Tabla 12 se muestra el esquema cinético correspondiente donde, RM (especies monoalquiladas: RM= NdHX₂ + NdRX₂), RD (especies dialquiladas: RD= NdH₂X + NdR₂X + NdHRX), RT (especies trialquiladas: RT: NdH₃), A₀ (AIR₂H); A₁ (AIR₂L) y A₂ (AIRL₂), P (Polímero) y X (Especie muerta).

Tabla 12. Esquema cinético básico para la polimerización del 1,3-Butadieno-co-Estireno.

INICIACION		
RM + B	$\xrightarrow{k_{IB1}}$	BM
RD + B	$\xrightarrow{k_{IB2}}$	BD
RT + B	$\xrightarrow{k_{IB3}}$	BT
RM + S	$\xrightarrow{k_{IS1}}$	SM
RD + S	$\xrightarrow{k_{IS2}}$	SD
RT + S	$\xrightarrow{k_{IS3}}$	ST
PROPAGACION		
BM + B	$\xrightarrow{k_{pBB}}$	BM
BD + B	$\xrightarrow{k_{pBB}}$	BD
BT + B	$\xrightarrow{k_{pBB}}$	BT
BM + S	$\xrightarrow{k_{pBS}}$	SM
BD + S	$\xrightarrow{k_{pBS}}$	SD
BT + S	$\xrightarrow{k_{pBS}}$	ST
SM + B	$\xrightarrow{k_{pSB}}$	BM
SD + B	$\xrightarrow{k_{pSB}}$	BD
ST + B	$\xrightarrow{k_{pSB}}$	BT
SM + S	$\xrightarrow{k_{pSS}}$	SM
SD + S	$\xrightarrow{k_{pSS}}$	SD
ST + S	$\xrightarrow{k_{pSB}}$	ST

TRANSFERENCIA AL MONOMERO

BM + B	$\xrightarrow{k_{tBB}}$	P + BM
BD + B	$\xrightarrow{K_{tBB}}$	P + BD
BT + B	$\xrightarrow{K_{tBB}}$	P + BT
BM + S	$\xrightarrow{K_{tBS}}$	P + SM
BD + S	$\xrightarrow{K_{tBS}}$	P + SD
BT + S	$\xrightarrow{K_{tBS}}$	P + ST
SM + B	$\xrightarrow{k_{tSB}}$	P + BM
SD + B	$\xrightarrow{K_{tSB}}$	P + BD
ST + B	$\xrightarrow{k_{tSB}}$	P + BT
SM + S	$\xrightarrow{K_{tSS}}$	P + SM
SD + S	$\xrightarrow{K_{tSS}}$	P + SD
ST + S	$\xrightarrow{K_{tSS}}$	P + ST

TRANSFERENCIA AL ALQUILALUMINIO

BM + A ₀	$\xrightarrow{k_{tBA0}}$	P + BM
BD + A ₀	$\xrightarrow{K_{tBA0}}$	P + BD
BT + A ₀	$\xrightarrow{K_{tBA0}}$	P + BT
BM + A ₁	$\xrightarrow{k_{tBA1}}$	P + BM
BD + A ₁	$\xrightarrow{K_{tBA1}}$	P + BD
BT + A ₁	$\xrightarrow{K_{tBA1}}$	P + BT
BM + A ₂	$\xrightarrow{k_{tBA2}}$	P + BM
BD + A ₂	$\xrightarrow{K_{tBA2}}$	P + BD
BT + A ₂	$\xrightarrow{K_{tBA2}}$	P + BT
SM + A ₀	$\xrightarrow{k_{tSA0}}$	P + SM
SD + A ₀	$\xrightarrow{K_{tSA0}}$	P + SD
ST + A ₀	$\xrightarrow{K_{tSA0}}$	P + ST
SM + A ₁	$\xrightarrow{k_{tSA1}}$	P + SM
SD + A ₁	$\xrightarrow{K_{tSA1}}$	P + SD
ST + A ₁	$\xrightarrow{K_{tSA1}}$	P + ST
SM + A ₂	$\xrightarrow{k_{tSA2}}$	P + SM
SD + A ₂	$\xrightarrow{K_{tSA2}}$	P + SD
ST + A ₂	$\xrightarrow{K_{tSA2}}$	P + ST

TRANSFERENCIA AL POLIMERO

BM + P	$\xrightarrow{k_{tBP}}$	BM
BD + P	$\xrightarrow{K_{tBP}}$	BD
BT + P	$\xrightarrow{K_{tBP}}$	BT
SM + P	$\xrightarrow{K_{tSP}}$	BM
SD + P	$\xrightarrow{K_{tSP}}$	BD
ST + P	$\xrightarrow{K_{tSP}}$	BT

TERMINACION MONOMOLECULAR

BM	$\xrightarrow{k_{tBH}}$	P + X
BD	$\xrightarrow{K_{tBH}}$	P + X
BT	$\xrightarrow{K_{tBH}}$	P + X
SM	$\xrightarrow{K_{tSH}}$	P + X
SD	$\xrightarrow{K_{tSH}}$	P + X
ST	$\xrightarrow{K_{tSH}}$	P + X

Del esquema cinético para el balance básico representado en la Tabla 12 se deriva el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{d[\text{RM}]}{dt} = -k_{iB1}[\text{RM}][\text{B}] - k_{iS1}[\text{RM}][\text{S}] \quad (25)$$

$$\frac{d[\text{RD}]}{dt} = -k_{iB2}[\text{RD}][\text{B}] - k_{iS3}[\text{RD}][\text{S}] \quad (26)$$

$$\frac{d[\text{RT}]}{dt} = -k_{iB3}[\text{RT}][\text{B}] - k_{iS3}[\text{RT}][\text{S}] \quad (27)$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = -k_{iB1}[\text{RM}][\text{B}] - k_{iB2}[\text{RD}][\text{B}] - k_{iB3}[\text{RT}][\text{B}] - k_{pBB}[\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}][\text{B}] - k_{pSB}[\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}][\text{B}] - k_{tBB}[\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}][\text{B}] - k_{tSB}[\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}][\text{B}] \quad (28)$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = -k_{iS1}[\text{RM}][\text{S}] - k_{iS2}[\text{RD}][\text{S}] - k_{iS3}[\text{RT}][\text{S}] - [\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}][\text{S}] - k_{pSS}[\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}][\text{S}] - k_{tBS}[\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}][\text{S}] - k_{tSB}[\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}][\text{S}] \quad (29)$$

$$\frac{d[\text{BM}]}{dt} = k_{iB1}[\text{RM}][\text{B}] - k_{pBS}[\text{BM}][\text{S}] - k_{pSB}[\text{SM}][\text{B}] - k_{tBS}[\text{BM}][\text{S}] - k_{tSB}[\text{SM}][\text{S}] - k_{tBH}[\text{BM}] \quad (30)$$

$$\frac{d[\text{BD}]}{dt} = k_{iB2}[\text{RD}][\text{B}] - k_{pBS}[\text{BD}][\text{S}] - k_{pSB}[\text{SD}][\text{S}] - k_{tBS}[\text{BD}][\text{S}] - k_{tSB}[\text{SD}][\text{B}] - k_{tBH}[\text{BD}] \quad (31)$$

$$\frac{d[\text{BT}]}{dt} = k_{iB3}[\text{RT}][\text{B}] - k_{pBS}[\text{BT}][\text{S}] - k_{pSB}[\text{ST}][\text{B}] - k_{tBS}[\text{BT}][\text{S}] - k_{tSB}[\text{ST}][\text{B}] - k_{tBH}[\text{BT}] \quad (32)$$

$$\frac{d[\text{SM}]}{dt} = k_{iS1}[\text{RM}][\text{S}] - k_{pSB}[\text{SM}][\text{B}] - k_{pBS}[\text{BM}][\text{S}] - k_{tSB}[\text{SM}][\text{B}] - k_{tBS}[\text{SM}][\text{S}] - k_{tSH}[\text{SM}] \quad (33)$$

$$\frac{d[\text{SD}]}{dt} = k_{iS2}[\text{RD}][\text{S}] - k_{pSB}[\text{SD}][\text{B}] - k_{pBS}[\text{BD}][\text{S}] - k_{tSB}[\text{SD}][\text{B}] - k_{tBS}[\text{SD}][\text{S}] - k_{tSH}[\text{SD}] \quad (34)$$

$$\frac{d[\text{ST}]}{dt} = k_{iS3}[\text{RT}][\text{S}] - k_{pSB}[\text{ST}][\text{B}] - k_{pBS}[\text{BT}][\text{S}] - k_{tSB}[\text{ST}][\text{B}] - k_{tBS}[\text{ST}][\text{S}] - k_{tSH}[\text{ST}] \quad (35)$$

$$\frac{d[\text{A0}]}{dt} = k_{tBA0}[\text{A0}][\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}] - k_{tSA0}[\text{A0}][\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}] \quad (36)$$

$$\frac{d[\text{A1}]}{dt} = k_{tBA1}[\text{A1}][\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}] - k_{tSA1}[\text{A1}][\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}] \quad (37)$$

$$\frac{d[\text{A2}]}{dt} = k_{tBA2}[\text{A2}][\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}] - k_{tSA2}[\text{A2}][\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}] \quad (38)$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_{tBB}[\text{B}][\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}] + k_{tBS}[\text{S}][\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}] + k_{tSB}[\text{B}][\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}] + k_{tSS}[\text{S}][\text{SM} + \text{SD} + \text{ST}] + k_{tA0}[\text{A0}][\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}] + k_{tA1}[\text{A1}][\text{BM} + \text{BD} + \text{BT}] +$$

$$kt_{A2}[A2][BM + BD + BT] + kt_{A0}[A0][SM + SD + ST] + kt_{A1}[A1][SM + SD + ST] +$$

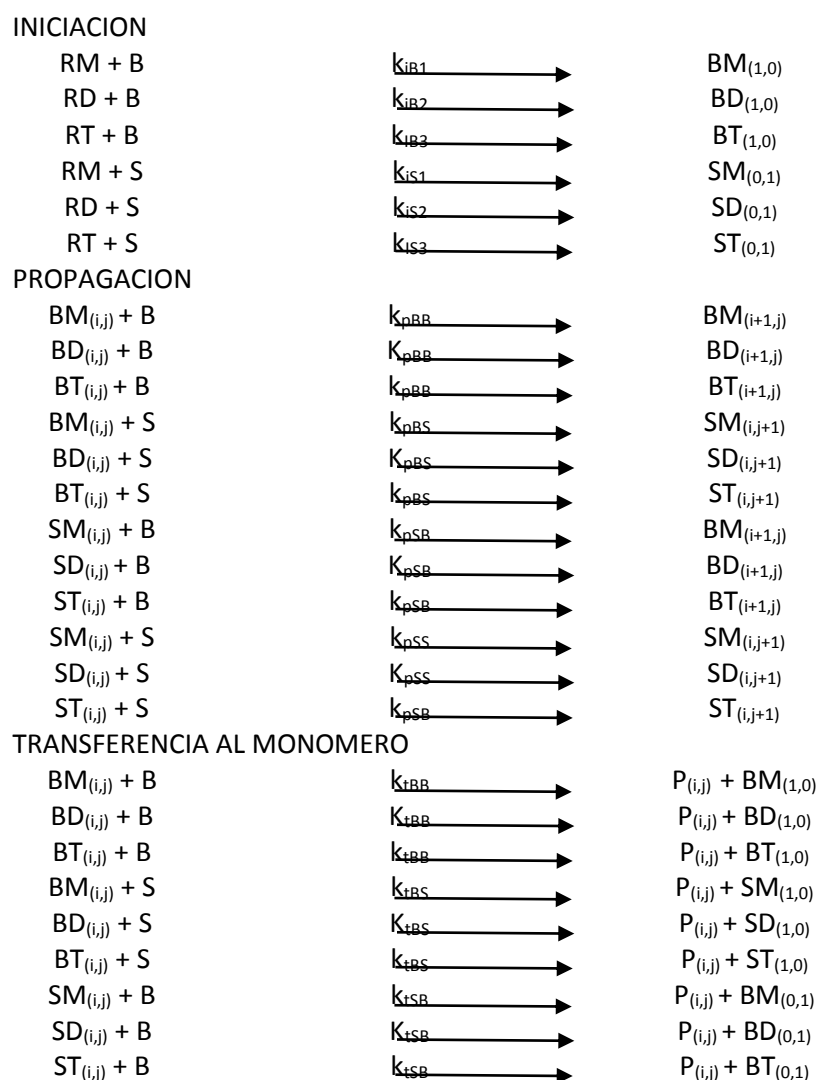
$$kt_{A2}[A2][SM + SD + ST] + kt_{BH}[BM + BD + BT] + kt_{SH}[SM + SD + ST]$$

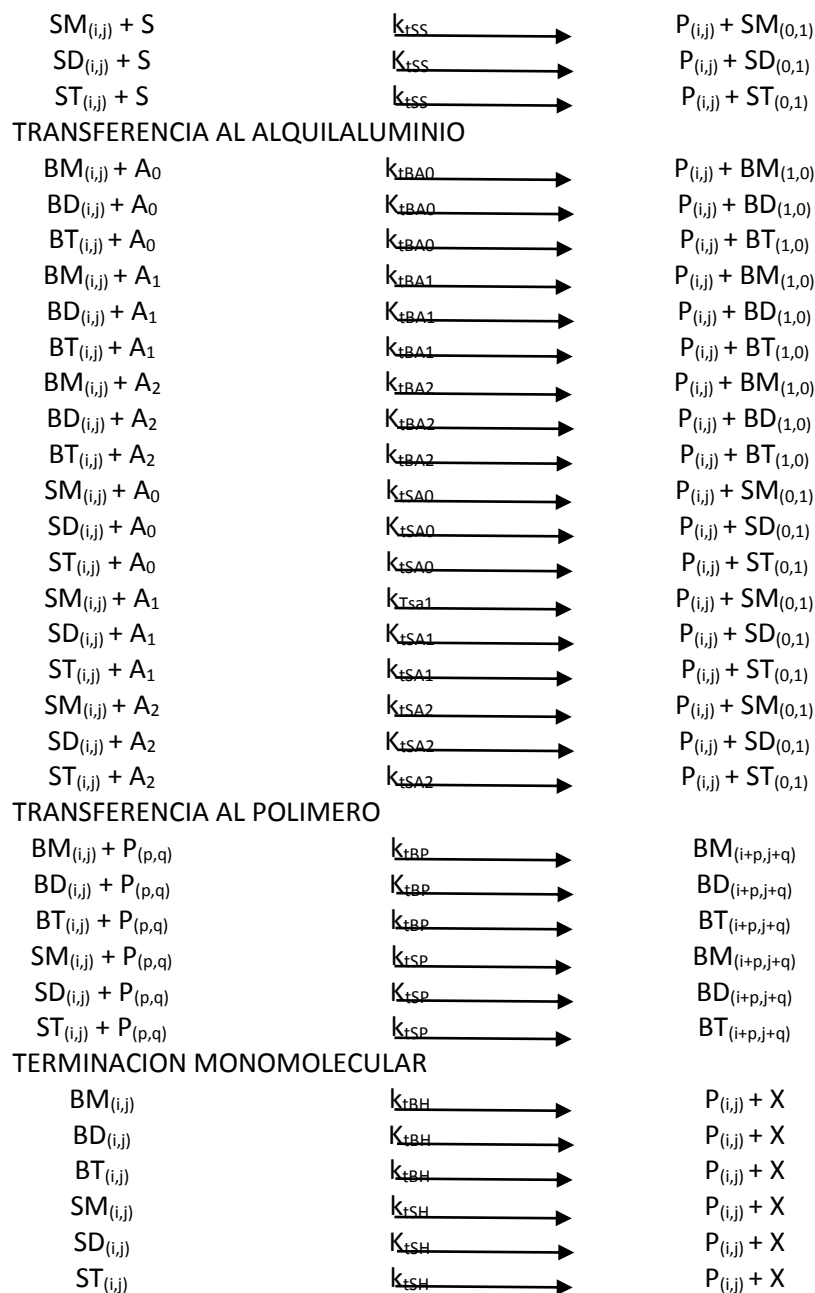
(39)

8.2.2 Balance Detallado.

En la Tabla 13 se muestra el esquema cinético correspondiente al balance detallado donde, RM (especies monoalquiladas: $RM = NdHX_2 + NdRX_2$), RD (especies dialquiladas: $RD = NdH_2X + NdR_2X + NdHRX$), RT (especies trialquiladas: $RT: NdH_3$), A_0 (AIR_2H); A_1 (AIR_2L) y A_2 ($AIRL_2$), $P_{(b,s)}$ (Polímero) y X (Especie muerta).

Tabla 13. Esquema cinético detallado para la polimerización del 1,3-butadieno-co-estireno.





Del esquema cinético para el balance detallado representado en la Tabla 13 se deriva el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{d[RM]}{dt} = -k_{iB1}[RM][B] - k_{iS1}[RM][S] \quad (39)$$

$$\frac{d[RD]}{dt} = -k_{iB2}[RD][B] - k_{iS2}[RD][S] \quad (40)$$

$$\frac{d[RT]}{dt} = -ki_{B3}[RT][B] - ki_{S3}[RT][S] \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} = & -ki_{B1}[RM][B] - ki_{B2}[RD][B] - ki_{B3}[RT][B] - kp_{BB}[B] \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [BM_{(b,s)} + BD_{(b,s)} + \\ & BT_{(b,s)}] - kp_{SB}[B] \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [SM_{(b,s)} + SD_{(b,s)} + ST_{(b,s)}] - kt_{BB}[B] \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [BM_{(b,s)} + \\ & BD_{(b,s)} + BT_{(b,s)}] - kt_{SB}[B] \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [SM_{(b,s)} + SD_{(b,s)} + ST_{(b,s)}] \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[S]}{dt} = & -ki_{S1}[RM][S] - ki_{S2}[RD][S] - ki_{S3}[RT][S] - kp_{BS}[S] \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [BM_{(b,s)} + BD_{(b,s)} + \\ & BT_{(b,s)}] - kp_{SS}[S] \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [SM_{(b,s)} + SD_{(b,s)} + ST_{(b,s)}] - kt_{BS}[S] \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [BM_{(b,s)} + \\ & BD_{(b,s)} + BT_{(b,s)}] - kt_{SS}[S] \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [SM_{(b,s)} + SD_{(b,s)} + ST_{(b,s)}] \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[BM_{(b,s)}]}{dt} = & kp_{BB}[B][BM_{(b-1,s)}] - kp_{BB}[B][BM_{(b,s)}] - kp_{BS}[S][BM_{(b,s)}] + kp_{SB}[B][SM_{(b-1,s)}] - \\ & kt_{BB}[B][BM_{(b,s)}] - kt_{BS}[S][BM_{(b,s)}] - kt_{BA0}[A0][BM_{(b,s)}] - kt_{BA1}[A1][BM_{(b,s)}] - \\ & kt_{BA2}[A2][BM_{(b,s)}] - kt_{BP}[BM_{(b,s)}] \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} [P_{(p,q)}] + kt_{BP} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [BM_{(b,s)}] [P_{(p-b,q-s)}] - \\ & kt_{BH}[BM_{(b,s)}] \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[BD_{(b,s)}]}{dt} = & kp_{BB}[B][BD_{(b-1,s)}] - kp_{BB}[B][BD_{(b,s)}] - kp_{BS}[S][BD_{(b,s)}] + kp_{SB}[B][SD_{(b-1,s)}] - \\ & kt_{BB}[B][BD_{(b,s)}] - kt_{BS}[S][BD_{(b,s)}] - kt_{BA0}[A0][BD_{(b,s)}] - kt_{BA1}[A1][BD_{(b,s)}] - \\ & kt_{BA2}[A2][BD_{(b,s)}] - kt_{BP}[BD_{(b,s)}] \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} [P_{(p,q)}] + kt_{BP} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [BD_{(b,s)}] [P_{(p-b,q-s)}] - \\ & kt_{BH}[BD_{(b,s)}] \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[BT_{(b,s)}]}{dt} = & kp_{BB}[B][BT_{(b-1,s)}] - kp_{BB}[B][BT_{(b,s)}] - kp_{BS}[S][BT_{(b,s)}] + kp_{SB}[B][ST_{(b-1,s)}] - \\ & kt_{BB}[B][BT_{(b,s)}] - kt_{BS}[S][BT_{(b,s)}] - kt_{BA0}[A0][BT_{(b,s)}] - kt_{BA1}[A1][BT_{(b,s)}] - \\ & kt_{BA2}[A2][BT_{(b,s)}] - kt_{BP}[BT_{(b,s)}] \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} [P_{(p,q)}] + kt_{BP} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [BT_{(b,s)}] [P_{(p-b,q-s)}] - \\ & kt_{BH}[BT_{(b,s)}] \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[SM_{(b,s)}]}{dt} = & kp_{BS}[S][BM_{(b,s-1)}] - kp_{SB}[B][SM_{(b,s)}] - kp_{SS}[S][SM_{(b,s)}] + kp_{SS}[S][SM_{(b,s-1)}] - \\ & kt_{SB}[B][SM_{(b,s)}] - kt_{SS}[S][SM_{(b,s)}] - kt_{SA0}[A0][SM_{(b,s)}] - kt_{SA1}[A1][SM_{(b,s)}] - \\ & kt_{SA2}[A2][SM_{(b,s)}] - kt_{SP}[SM_{(b,s)}] \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} [P_{(p,q)}] + kt_{SP} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [SM_{(b,s)}] [P_{(p-b,q-s)}] - \\ & kt_{SH}[SM_{(b,s)}] \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[SD_{(b,s)}]}{dt} = & kp_{BS}[S][BD_{(b,s-1)}] - kp_{SB}[B][SD_{(b,s)}] - kp_{SS}[S][SD_{(b,s)}] + kp_{SS}[S][SD_{(b,s-1)}] - \\ & kt_{SB}[B][SD_{(b,s)}] - kt_{SS}[S][SD_{(b,s)}] - kt_{SA0}[A0][SD_{(b,s)}] - kt_{SA1}[A1][SD_{(b,s)}] - \\ & kt_{SA2}[A2][SD_{(b,s)}] - kt_{SP}[SD_{(b,s)}] \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} [P_{(p,q)}] + kt_{SP} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [SD_{(b,s)}] [P_{(p-b,q-s)}] - \\ & kt_{SH}[SD_{(b,s)}] \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[ST_{(b,s)}]}{dt} = & kp_{BS}[S][BT_{(b,s-1)}] - kp_{SB}[B][ST_{(b,s)}] - kp_{SS}[S][ST_{(b,s)}] + kp_{SS}[S][ST_{(b,s-1)}] - \\ & kt_{SB}[B][ST_{(b,s)}] - kt_{SS}[S][ST_{(b,s)}] - kt_{SA0}[A0][ST_{(b,s)}] - kt_{SA1}[A1][ST_{(b,s)}] - \\ & kt_{SA2}[A2][ST_{(b,s)}] - kt_{SP}[ST_{(b,s)}] \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} [P_{(p,q)}] + kt_{SP} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} [ST_{(b,s)}] [P_{(p-b,q-s)}] - \\ & kt_{SH}[ST_{(b,s)}] \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[P]}{dt} = & kt_{BB}[B] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [BM + BD + BT] + kt_{BS}[S] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [BM + BD + BT] + \\
& kt_{SB}[B] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [SM + SD + ST] + kt_{SS}[S] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [SM + SD + ST] + kt_{A0}[A0][B] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [BM + BD + \\
& BT] + kt_{A1}[A1][B] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [BM + BD + BT] + kt_{A2}[A2][B] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [BM + BD + BT] + \\
& kt_{A0}[A0] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [SM + SD + ST] + kt_{A1}[A1] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [SM + SD + ST] + kt_{A2}[A2] \sum_b^\infty \sum_s^\infty [SM + \\
& SD + ST] + kt_{BH} \sum_b^\infty \sum_s^\infty [BM + BD + BT] + kt_{SH} \quad \mathbf{(60)}
\end{aligned}$$

ANEXO II: Purificación de reactivos y materiales

Purificación de reactivos.

Algunos solventes fueron purificados previamente antes de emplearse en la preparación del sistema catalítico (ciclohexano) o la síntesis del PB alto *cis*-1,4 y del HIPS (estireno). Los solventes fueron destilados (Figura 36), empleando sodio metálico y benzoquinona (para eliminar impurezas y los restos de inhibidores como la hidroquinona), en atmosfera inerte de nitrógeno o argón. El solvente destilado fue recolectado en matraces Schlenk previamente curados.



Figura 34. Destilación de estireno en atmósfera de nitrógeno, empleando sodio metálico para eliminar impurezas.

Purificación o curado de materiales.

El material de vidrio y acero, así como las jeringas y agujas empleadas fueron curados previamente. El método de curado consiste en realizar ciclos de nitrógeno y vacío con ayuda de una bomba y un mechero. Previamente al curado todo el material empleado fue limpiado perfectamente con diferentes solventes como tolueno, ciclohexano y acetona, el material de vidrio y aluminio fue secado en una estufa a 60°C.

ANEXO III: Lista de Tablas

Tabla 1	Reactivos empleados para la preparación del sistema catalítico, la polimerización del 1,3-butadieno y síntesis del HIPS.
Tabla 2	Condiciones de preparación del sistema catalítico para cada una de las polimerizaciones del 1,3-butadieno.
Tabla 3	Concentraciones (% en peso) de la solución madre y del St utilizadas para la síntesis de HIPS.
Tabla 4	Microestructura obtenida por RMN ^1H y ^{13}C , para cada una de las muestras de PB <i>cis</i> -1,4.
Tabla 5	Pesos moleculares (M_n y M_w) y distribución de pesos moleculares (DPM) determinados mediante SEC para los diferentes PB's <i>cis</i> -1,4 sintetizados.
Tabla 6	Temperaturas de transición vítrea (T_g) y contenido de unidades <i>cis</i> -1,4 correspondientes a cada uno de los PB's sintetizados.
Tabla 7	Valores de conversión global (conversión de butadieno y estireno), y composiciones de PS y PB a lo largo del tiempo de reacción para el PB ₃ .
Tabla 8	Pesos moleculares, DPM y contenido <i>cis</i> -1,4 para PB ₃ y PB ₅ .
Tabla 9	Parámetros moleculares y morfológicos de los HIPS en función del peso molecular del PB alto <i>cis</i> -1,4 empleado y del PS homopolímero incorporado.
Tabla 10	Propiedades de desempeño mecánico, dinámico-mecánicas y reológicas de los materiales obtenidos.
Tabla 11	Esquema cinético.
Tabla 12	Esquema cinético básico para la polimerización del 1,3-butadieno-co-Estireno.
Tabla 13	Esquema cinético detallado para la polimerización del 1,3-butadieno-co-estireno.

ANEXO IV: Lista de Figuras

FIG. 1	Morfología de un HIPS, donde puede observarse partículas conformadas por una sola oclusión y por múltiples oclusiones (núcleo-coraza y salami, respectivamente) de PS homopolímero embebidas en una fase hulosa.
FIG. 2	Mecanismo de formación de los copolímeros de injerto que tienen lugar durante la etapa de prepolimerización.
FIG. 3	a) Co-continuidad de fases y b) Inversión de fases en un HIPS obtenido a partir de un copolímero de SB (Micrografía obtenida por TEM).
FIG. 4	Formación de radicales a partir de la descomposición de AIBN.
FIG. 5	Formación de radicales benzoiloxi a partir de la descomposición del BPO.
FIG. 6	Estructura química del Luperox 256, iniciador multifuncional.
FIG. 7	Morfologías que puede presentar un HIPS empleando como hule precursor PB o un copolímero en bloque SB con diferentes composiciones en el bloque de poliestireno PS.
FIG. 8	Microestructura y tacticidad del polibutadieno vinilo-1,2.
FIG. 9	Isómeros <i>cis</i> -1,4 y <i>trans</i> -1,4 producto de la adición 1,4 del polibutadieno.
FIG. 10	Sistema catalítico Ziegler-Natta típico, formado por la reacción entre un metal de transición ($TiCl_3$) y un compuesto organometálico (AlR_2Cl).
FIG. 11	Mecanismo de reacción general para un sistema ternario compuesto por catalizador, cocatalizador y agente de halogenación.
FIG. 12	Representación general de las especies activas para un sistema catalítico a base de Nd.
FIG. 13	Estructura química de los compuestos de alquilaluminio empleados en los sistemas ternarios a base de Nd.
FIG. 14	Representación esquemática de la competencia de coordinación por el átomo de Nd entre el monómero de butadieno con el solvente aromático.
FIG. 15	Estructura química correspondiente a cada uno de los componentes del sistema catalítico.
FIG. 16	Descripción grafica de la preparación del sistema catalítico.
FIG. 17	Esquema del procedimiento llevado a cabo para la síntesis del PB alto <i>cis</i> -1,4.
FIG. 18	Polibutadieno obtenido después de ser precipitado en metanol.
FIG. 19	Esquema representativo del procedimiento realizado durante la síntesis de HIPS.
FIG. 20	Esquema correspondiente a las pruebas de caracterización empleadas para la evaluación de los materiales obtenidos.
FIG. 21	Equipo de RMN utilizado para el análisis de PB alto <i>cis</i> -1,4.
FIG. 22	Equipo de DSC empleado para la determinación de las transiciones térmicas del PB.
FIG. 23	Efecto del sistema catalítico con dos diferentes concentraciones de Al/Nd en

	la conversión de la polimerización del butadieno: PB ₅ (◊) Al/Nd=20 y PB ₃ (●) Al/Nd=30.
FIG. 24	Conversión de la polimerización de butadieno en función de la relación Cl/Nd: PB ₇ (●) Cl/Nd=0.445 y PB ₃ (◻) Cl/Nd= 0.625.
FIG. 25	Comparación de la conversión empleando diferente orden de adición: PB ₂ (◻) EASC/NdV3/DIBAH y PB ₃ (◊) DIBAH/NdV/EASC.
FIG. 26	Comparación de la conversión a diferentes tiempos de envejecimiento: PB ₁ (●) 9min y PB ₃ (◊) 3 min.
FIG. 27	Espectro de RMN- ¹ H correspondiente al PB ₃ .
FIG. 28	Espectro de RMN- ¹³ C correspondiente al PB ₃ .
FIG. 29	Esquema del DIBAH (29.a) y el TIBA (29b) como agentes de control del peso molecular.
FIG. 30	Distribución de pesos moleculares de carácter bimodal, presentado por los PB's PB ₁ y PB ₇ .
FIG. 31	Evolución de la conversión como función del tiempo de polimerización para los diferentes HIPS sintetizados; a) representa a los HIPS de referencia 1 y 3; b) representa a los HIPS reforzados 2 y 4.
FIG. 32	Micrografías correspondientes a los HIPS 1 y 3 (HIPS de referencia) preparados a partir de soluciones homogéneas, con una concentración del 7% en peso de PB alto <i>cis</i> de bajo y alto Mw (Figura 32.a y 32.b, respectivamente).
FIG. 33	Micrografías correspondientes a los HIPS 2 y 4 (HIPS reforzados), obtenidos a partir de soluciones heterogéneas, empleando PB alto <i>cis</i> de bajo y alto Mw (Figura 33.c y 33.d) y una concentración 5% en peso de PS homopolímero.
FIG. 34	Representación de tan δ en función de la temperatura para cada uno de los HIPS sintetizados.
FIG. 35	Destilación de estireno en atmósfera de nitrógeno, empleando sodio metálico para eliminar impurezas.

ANEXO V: Lista de Abreviaturas

ATC	Agente de Transferencia de cadena
BPO	Peróxido de Benzoilo
HIPS	High Impact Polystyrene - Poliestireno de Alto Impacto
PB	Polibutadieno
PS	Poliestireno
St	Estireno
X	Conversión
GI	Grado de injerto
CG	Contenido de gel
Dp	Diámetro de partícula
E	Módulo de Young
Mw	Peso molecular promedio en peso
Mn	Peso molecular promedio en numero
DPM	Distribución de pesos moleculares
RI	Resistencia al impacto
ϕ	Fracción volumen
BPO	Peróxido de benzoilo
T_g	Temperatura de transición vítrea
ASTM	Métodos de Pruebas Estándar Americanas
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño
DMA	Análisis dinámico-mecánico
RMN-¹H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN-¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
Z-N	Ziegler-Natta
SB	Copolímero estireno-butadieno

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Dear J. P.; J. Mat. Sci., 38, p.891, (2003).
- [2] Keskkula H.; *Optimum Rubber Particle Size in High-Impact Polystyrene in Rubber Toughened Plastics*; C. Keith, Ed., AICHE, Washington, DC, Ch. 12, p.289, (1989).
- [3] Haaf F.; Breuer H.; Echte A.; Schmitt B. J.; and Stabenow; Journal of Scientific and Industrial Research, p.659-679, (1981).
- [4] Lung H.; Jiang W.; Zhang J.; Jiang B.; J. Appl. Polym. Sci., 59, p.505, (1996).
- [5] Balta´ F. J.; Cagio M. E.; Adhikari R.; Michler G. H.; Polymer, 45, p.247, (2004).
- [6] Lotti C.; Correa C. A.; Canevarolo S. V.; Mater Res 3, p.37, (2000).
- [7] Jiang W.; An L.; Jiang B.; Polymer, 42, p.4777, (2001).
- [8] Bucknall C. B.; *Toughened plastics*; Applied Science Publishers, (1977).
- [9] Soriano C. F.; Morales G.; Acuña P.; Díaz B. E.; Arellano B.; Vargas C.; De la Paz O.; *Synthesis and Characterization of High Impact Polystyrene from a Heterogeneous Styrene-Rubber-Polystyrene Solution: Influence of PS Concentration on the Phase Inversion, Morphology and Impact Strength*; Macromol. Symp., p.325–326, p.177–183, (2013).
- [10] Lee S. J.; Jeoung H. G.; Ahn K. H.; J Appl. Polym. Sci., 89, p.3672, (2003).
- [11] Zhang J.; Wang X.; Lu L.; Li D.; Yang X.; J. Appl. Polym. Sci., 87, p.381, (2003).
- [12] Katime, I.; Quintana, J. R. & Price, C. Mat. Lett., 22, p.297, (1995).
- [13] Forte, M. M. C. & Dal Pizzol, M. F.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, 3, p.158, (2001).
- [14] Baer M.; Journal of Applied polymer Science 16, p.1109–1123, (1972).
- [15] Baer M.; Longmeadow C.; Lu H.; U. S. Patent, 3, p.488, (1970).
- [16] Gargani L.; Giuliani G. P.; Mistrali F.; Bruzzzone M.; Angew. Makromol. Chem., 50, p.101, (1976).
- [17] Witte J.; Angew. Makromol. Chem., 94, p.119, (1981).
- [18] Hattori I.; Yasuda K.; Sakakibara M.; Polym. Adv. Technol., 4, p.450, (1993).
- [19] Lovell P. A.; *Rubber-Toughened Plastics: Strategies for their Preparation an Evaluation*; UNESCO Polymer; (2001).
- [20] Campbell J. D.; Teymour F.; Morbidelli M.; Macromolecules 36, p.5491, (2003).
- [21] Grassi V. G.; Forte M. M. C.; Dal Pizzol M. F.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, 3, p.158, (2001).
- [22] Scheirs J.; Priddy D.; *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*; Wiley Series in Polymer Science, p.312, (2003).
- [23] Riess G.; Schlinenger M.; Salvatore M.; J. Macromol. Sci. Phys., 17, p.355, (1980).
- [24] Amos J. L.; McCurdy, J. L.; McIntire D. R.; *Method of making linear interpolymers of monovinyl aromatic compounds and a natural or synthetic rubber*; US Patent 2,694,692, (1954).
- [25] Gnanou Y.; Fontanille M.; *Organic and Physical Chemistry of Polymers*; John Wiley & Sons Inc., (2008).

- [26] Michler G. H.; Baltá-Calleja F. J.; *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*, CRC Press, (2005).
- [27] Acuña P.; SPM Congress, Mérida México, (2003).
- [28] Ballova G. D.; Bulatova V. M.; Vylegzhanina K. A.; Yegorova Y.I.; Sulzhenko L.L.; Fratkina G.P.; *Vysokomol. Soyed. A*, 11, p.1827, (1969).
- [29] Fischer M.; Hellmann G. P.; *Macromolecules*, 29, p.2498, (1996).
- [30] Casís N.; Luciani C. V.; Estenoz D. A.; Martinelli M.; Strumia M.; Meira G. R.; *e-Polymers*, p.85, (2007).
- [31] Molau G. E.; Keskkula H.; *J. Polym. Sci.*, 4, p.1595, (1966).
- [32] Amos J. L.; *Polym. Eng. Sci.*, 14, p.1, (1974).
- [33] Peng F. M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, p.1289, (1990).
- [34] Stein D. J.; Fahrback G.; Adler H.; *Adv. Chem. Ser.*, 142, p.148, (1975).
- [35] Braun D.; Cherdrón H.; Rehahn M.; Ritter H.; Voit B., *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments*, Springer, (2005).
- [36] Moad G.; Solomon D. H.; *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, (2006).
- [37] Mishira M. K.; Yagci Y.; *Handbook of Radical vinyl Polymerization*, Marcel Dekker Inc., (1998).
- [38] Estenoz D. A.; Leal G. P.; López Y. R.; Oliva H. M.; Meira C. R.; *J Appl Polym Sci*, 62, p.917, (1996).
- [39] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, (2007).
- [40] Rovere J.; Correa C. A.; Grassi V.; Dal Pizzol J.; *Mater Sci*, 43, p.952, (2008).
- [41] Dick J. S.; Annicelli R. A., *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, Hanser Verlag, (2001).
- [42] Chen C. C.; *Polym. Eng. Sci.*, 40, p.441, (2000).
- [43] Matyjaszewski K.; Davis T. P.; *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., (2002).
- [44] Leal G. M.; Asua J. M.; *Polymer*, 50 (1), p.68-76, (2009).
- [45] Cheung M. E.; Boateng V. B.; Fellers J. F.; White J. L.; *Journal of Applied Polymer Science*, 27, p.1395, (1982).
- [46] Sperling L. H.; *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons Inc. Publication, (2006).
- [47] Cigna G.; Matarrese S.; Biglione G. F.; *Journal of Applied Polymer Science*, 20, p.2285, (1976).
- [48] Choi J. H.; Ahn K. H.; Kim S. Y.; *Polymer*, 41, p.5229-5235, (2000).
- [49] Saltman W. M.; Tate P. D.; Bethea T. W.; "Butadiene Polymers", The Goodyear Tire & Rubber Company; and Firestone Tire & Rubber Company; 2nd ed., 2, p.537-590.
- [50] Porri L.; Giarrusso A.; *Conjugated diene polymerization*; 53, p.108, (1989).
- [51] Moad G.; Solomon D. H.; *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science Ltd., Oxford, p.159-161, (1995).
- [52] Threadingham D.; *Synthetic*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., New York: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, (2001).

- [53] Cooper W.; *The Stereo Rubbers*, Wiley-Interscience, New York, (1977).
- [54] Thiele S. K. H.; Wilson D. R.; *Alternate transition metal complex based diene polymerization*, J. Macromol. Sci. Polym., p.581-628, (2003).
- [55] Osakada K.; Takeuchi D.; *Coordination polymerization of dienes, allenes, and methylenecycloalkanes*, Adv. Polym. Sci., p.137-194, (2004).
- [56] Ricci G.; Masi F.; Boglia A.; Sommazzi A.; Ricci M.; *Advances in organometallic chemistry research*, Nova Science, USA, p.36, (2007).
- [57] Ricci G.; Sommazzi A.; Masi F.; Ricci M.; Boglia A.; Leone G.; *Well-defined transition metal complexes with phosphorus and nitrogen ligands for 1,3-dienes polymerization*, Coord. Chem. Rev., p.661-676, (2010).
- [58] Friebe L.; Nuyken O.; Obrecht W.; *Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization*, Adv. Polym. Sci., p.154, (2006).
- [59] Odian G.; *Principles of polymerization: "Historical Development of Ziegler-Natta Initiators"*, John Wiley & sons, 4th edition, p.664, (2003).
- [60] Velilla G. T.; *Estudio de la polimerización de etileno y propileno en sistemas homogéneos y heterogéneos: correlación estado del catalizador-propiedades de los polímeros formados*, (2007).
- [61] Cabassi F.; Italia S.; Giarrusso A.; Porri L.; *Makromol. Chem.*, 187:913, (1986).
- [62] Sylvester G.; Stollfus B.; 133rd Meeting of the Rubber Division, ACS, Dallas, TX, (1988).
- [63] Pires N. M. T.; Coutinho F. M. B.; Costa M. A. S.; María L. C. S.; Mello I. L.; Nunes D. S. S.; *Rev. Quím. Ind.*, p.719, (2002).
- [64] Jang Y. C.; Kwag G. H.; Kim A. J.; Lee S. H.; *Eur. Pat. EP 1 031 583 A1*, (1999).
- [65] Nicolini L. F.; Campos C. R. A.; Lira, C. H.; Coutinho P. L. A.; *Eur. Pat. EP 1 055 659 A1*, (2000).
- [66] Porri L.; Ricci G.; Shubin N.; *Macromol. Symp.*, 128, p.53, (1998).
- [67] Ansell P. J.; Williams H. D.; *U.S. Pat. 5,686,371*, (1997).
- [68] Steinhauser N.; Obrecht W.; *U.S. Pat. Appl. 20020035226*, (2002).
- [69] Monakov Y. B.; Marina N. G.; Sabirov Z. M.; *Polymer Science*, 36, p.1404, (1994).
- [70] Zhiquan S.; Jun O.; Fusong W.; Zhenya H.; Baogong J.; *Polym. Sci. A*, 18, p.3345, (1980).
- [71] Pross A.; Marquardt P.; Reichert K. H.; Nentwig W.; Knauf T.; *Angew Makromol Chem.*, 211, p.89, (1993).
- [72] Shen Z.; *Inorg. Chem. Acta* 140, p.7, (1987).
- [73] Wilson D. J.; Jenkins D.; *Polym Bull* 34, p.257, (1995).
- [74] Kobayashi E.; Hayashi N.; Aoshima S.; Furukawa J.; *J. Polym. Sci. Part A* 36, p.241, (1998).
- [75] Iovu H.; Hubea G.; Racoti D.; Hurst J. S.; *Eur. Polym. J.*, 35, p.335, (1999).
- [76] Wang C.; *Mater. Chem. Phys.*, 89, p.116, (2005).
- [77] Pires N. M. T.; Ferreira A. A.; Lira C. H.; Coutinho P. L. A.; Nicolini L. F.; Soares B. G.; Coutinho F. M. B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, p.88, (2006).
- [78] Nakajima N.; Yamaguchi Y.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, p.1525, (1996).

- [79] Zhang Z.; Cui D.; Wang B.; Liu Bo.; Yang Y.; Molecular catalysis of rare-earth elements: Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rare-earth metal precursors; *Struct Bond* 137, p.49-108, (2010).
- [80] Kwag G.; *A highly reactive and monomeric neodymium catalyst*; *Macromolecules* 35, p.4875-4879, (2002).
- [81] Quirk, R. P.; Kells R. P.; Yunlu K.; Cuif J. P.; *Butadiene Polymerization Using Neodymium Versatate Based Catalysts: Catalyst Optimization and Effects of Water and Excess Versatic Acid*, *Polymer*, 41, p.5903, (2000).
- [82] Monakov Y. B.; Tolstikov G. A.; *Catalytic Polymerization of 1,3-Dienes*, Moscow: Nauka, (1990).
- [83] Natta G.; Porri L.; Carbonaro A.; *Makromol. Chem.*, 77, p.126, (1964).
- [84] Dolgoplosk B. A.; Beilin S. I.; Korshak Y. V.; Makovetsky K. L.; Tinyakov E. I.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11, p.2569, (1973).
- [85] Furukawa J.; *J. Pure Appl. Chem.*, 42, p.495, (1975).
- [86] Akhmetov I.G.; Kozlov V. G.; Salakhov I. I.; *Kinetics of Polymerization and the Molecular Characteristics of Neodymium Containing Polybutadiene: Influence of the Concentration of a Halogenating Agent*, *Kauch. Rezina*, 3, p.72, (2009).
- [87] Mello L. I.; Coutinho M. B. F.; Soares G. B.; *Polimerização 1,4 cis de butadieno com sistemas catalíticos Ziegler-Natta a base de neodímio*; *Quim. Nova*, 27, p.277-286, (2004).
- [88] Windisch H.; Schnieder T.; Michels G.; *US Patent 0030071A1*, (2004).
- [89] Yanming H.; Zhongming J.; Yang L.; Li C.; Yurong W.; *Synthesis and impact properties of in situ bulk made ABS resins toughened by high cis-1,4 polybutadiene*; *Mat. Sci. and Eng.*; A 528, p.6667-6672, (2011).
- [90] Friebe L.; Nuyken O.; Windisch H.; Obrecht W.; *Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/diisobutylaluminium hydride/ethylaluminium sesquichloride: Kinetics and conclusions about the reaction mechanism*; *Macromol. Chem. Phys.*, 203, p.1055-1064, (2002).
- [91] Lee S. G.; Lee H. L.; Choi K. Y.; Rhee J. M.; *Glass transition behavior of polypropylene/polystyrene/styrene-ethylene-propylene block copolymer blends*; *Polym. Bull.*, 40, p.765-771, (1998).
- [92] Friebe L.; Muller J. M.; Nuyken O.; Obrecht W.; *Comparison of the solvents n-hexane, tert-butyl benzene and toluene in the polymerization of 1,3-butadiene with Ziegler catalyst system neodymium versatate/ diisobutylaluminium hydride/ethylaluminium sesquichloride*; *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, p.841-854, (2006).
- [93] Mello I.; Coutinho F. M. B.; *Effect of aging conditions of neodymium-based catalysts on cis-1,4 polymerization of butadiene*; *Journal of Applied Polymer Science*, 112, p.1496-1502, (2009).
- [94] Fraga L. A.; Coutinho F. M. B.; Costa M. A. S.; Santa-María C; *Estudo da polimerização de 1,3-butadieno com sistemas catalíticos a base de neodímio*; *Ciência e Tecnologia*, 13, p.229-234, (2003).

- [95] Friebe L.; Muller J. M.; Nuyken O.; Obrecht W.; *Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/triisobutylaluminium/ethylaluminium sesquichloride: Impact of the alkylaluminium cocatalyst component*; Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 41, p.245-256, (2004).
- [96] Mello I.; Coutinho F. M. B.; *Neodymium Ziegler-Natta catalysts: Evaluation of catalyst ageing effect on 1,3-butadiene polymerization*; European Polymer Journal, 44, p.2893-2898, (2008).
- [97] Sigaeva N. N.; Usmanov T. S.; Budtov V. P.; Monakov Y. B.; *Effect of organoaluminium compound on kinetic nonuniformity and structure of active centers of neodymium catalytic systems in butadiene polymerization*; Russian Journal of Applied Chemistry, 74, p.1141-1146, (2001).
- [98] Monakov Y. B.; Sabirov Z. M.; Urazbaev V. N.; Efimov V. P.; *Relationship between the stereospecificity of lanthanide catalysts and the structures of active sites and dienes, the nature of a cocatalyst, and preparation conditions*; Kinetics and Catalysis, 42, p.310–316, (2001).
- [99] Aminova G. A.; Manuiko G. V.; Ignashina T. V.; Bronskaya V. V.; Kharitonova N. E.; D'yakonov G. S.; Arkhireev V. P.; *Optimal parameters of butadiene polymerization in the synthesis of Rubber on a neodymium-containing catalytic system*; Theoretical Foundations of Chemical engineering, 40, p.59-67, (2006).
- [100] Díaz de León R.; Alonso C. M. T.; Enríquez M. F. J.; Díaz E. J.; Pérez C. O.; Romo Q. A.; Narro C. R. I.; Castañeda F. A.; *Polymerization of 1,3-butadiene with several catalytic system based on neodymium or lithium in presence of ionic liquids*; Macromol. Symp., p.325-326, p.194-202, (2003).
- [101] Díaz de León R.; Morales G.; Acuña P.; Ramos de Valle L. F.; *Mechanical behavior of high impact polystyrene on SBR copolymers: part I*; Polymer Engineering and Science, (2005).
- [102] Manuiko G. V.; Salakhov I. I.; Aminova G. A.; Akhmetov I. G.; G. S. Dyakonov, Bronskaya V. V.; Demidova E. V.; *Mathematical Modeling of 1,3-Butadiene Polymerization over a Neodymium-Based Catalyst in a Batch Reactor with Account Taken of the Multisite Nature of the Catalyst and Chain Transfer to the Polymer*; Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 44, p.139–149, (2010).
- [103] Soriano C. F.; Díaz de León G. R. E.; Acuña P.; Cano I.; *Evaluating phase inversión during high-impact polystyrene synthesis by means rheology*; Society of Plastics Engineers, (2012).
- [104] Díaz de León G. R.; Morales G.; *Evaluation of the Interfacial State in High Impact Polystyrene Through Dynamic Mechanical Analysis as a Function of the Synthesis*, Polymer Engineering and Science, (2007).