

# TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

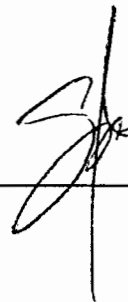
---

AUTOR: BRENDA ISABEL HERNÁNDEZ MIRELES FIRMA \_\_\_\_\_

TITULO: Síntesis de Copolímeros de Injerto Controlado y su Aplicación como Agentes Acoplantes en Nanocompositos.

ASESOR: Dr. Enrique Saldivar Guerra

FIRMA: \_\_\_\_\_



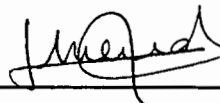
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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.

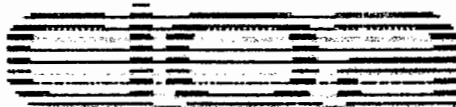
Saltillo, Coahuila, a 26 de febrero de 2008



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell  
Director General del CIQA



# **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

## **TESIS**

### **SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE INJERTO CONTROLADO Y SU APLICACIÓN COMO AGENTES ACOPLANTES EN NANOCOMPOSITOS**

Presentada por:

**Brenda Isabel Hernández Mireles**

Para Obtener el Grado de:

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

Asesor:

**Dr. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA**

  
**CENTRO DE INFORMACIÓN**

**26 MAY 2008**

**RECIBIDO**

**Saltillo, Coahuila**

**Febrero de 2008**

**CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Síntesis de Copolímeros de Injerto Controlado y su Aplicación  
como Agentes Acoplantes en Nanocompositos**

***Presentada por:***

**BRENDA ISABEL HERNÁNDEZ MIRELES**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

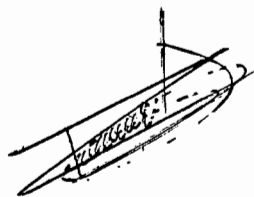
***Asesorada por:***

**Dr. Enrique Saldivar Guerra**

**SINODALES**



**Dr. Ramiro Guerrero Santos**  
**Presidente**



**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez**  
**Secretario**



**Dr. Octavio Manero Brito**  
**Vocal**

**Saltillo, Coahuila**

**Febrero, 2008**

## **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 26 de febrero de 2008



**BRENDA ISABEL HERNÁNDEZ MIRELES**

'Nombre y Firma

**Dedicatoria**

*A mi querida familia.,*

*A mis padres por su confianza y apoyo;*

*A mis hermanos, quienes han sido un ejemplo para mí, y a mis pequeños sobrinos, por  
brindarme una pizca de alegría cada vez que estoy junto a ellos.*

## **Agradecimientos**

*A CONACYT por la beca otorgada y por el apoyo que eso representa. Al doctor Enrique Saldívar Guerra por permitirme formar parte de este proyecto, además por darme la libertad para desarrollar éste trabajo y fomentar en mí el deseo de superación y convertirme en una persona proactiva.*

*A todos los amigos que aportaron algo a mi vida durante mi permanencia en la maestría; siempre estuvieron ahí para darme sonrisas, una palabra de aliento, un abrazo, un consejo Nidia, Montse, Carlos Alberto, Oscar, Julito, Kike, Irma, Mike, Edgar, Rogger, Tavo, Elías, Chuy Limón, Gustavo Pachi.*

*A mis amigos y roomies Diana, Josué, Dan, Cano, Marisol, Adriana, Edmund quienes estuvieron conmigo en el final de mi estancia en ciqa.*

*A los técnicos que me ayudaron durante la caracterización, gracias por sus enseñanzas y atenciones:*

*Del departamento de caracterización química L.C.Q. Sandra Luz Ramos Ramírez, M.C. Rosario Rangel Ramírez. Del laboratorio central de instrumentación analítica M.C. Silvia Solís Rosales, M.C. Silvia Torres Rincón, M.C. Blanca Huerta Martínez, M.C. Maria Luisa López Quintanilla. Al Dr. Román Torres Lubián por haberme enseñado lo referente a la caracterización por resonancia magnética nuclear y por haberme instruido en el uso del equipo. Un agradecimiento también para la M.C. Hortensia Maldonado Textle por su apoyo durante la caracterización de pesos moleculares. Durante el procesado del material recibí la instrucción por parte del Ing. Jesús Rodríguez Velázquez, Ing. Rodrigo Cedillo García, PhD. P.J. Yoon. También quiero agradecer el apoyo brindado por el PhD. D. R. Paul por permitirme trabajar en su laboratorio y a los ingenieros Brandon Rowe y Lelio Basilei por su apoyo durante mi estancia en el extranjero..*

*A los doctores Ramiro Guerrero, Ronald Ziolo y a la M.C. Gladys de los Santos que me brindaron su amistad y apoyo.*

*A los grandes amigos, más bien mis hermanos, que estuvieron conmigo durante todo este tiempo, ayudándome, aconsejándome, escuchándome y hasta peleándome: Andrés, Chio y Nayeli, quienes formaron parte de mi familia durante mi estancia en Saltillo.*

*Y especialmente a la persona que inició una amistad conmigo desde el comienzo de la maestría y espero que continúe a mi lado en el futuro, gracias por todo Jorge A. Valdez Bernal.*

*“A volte credi di conoscere le persone, ma man mano che passi il tempo con loro, ti rendi conto che possono essere anche meglio di ciò che avevi pensato”*

## INDICE GENERAL

	Pag.
1. Resumen	1
2. Introducción	3
3. Antecedentes	6
3.1. Mezclas de polímeros.	6
3.1.1. Miscibilidad	6
3.2. Copolímeros como Agentes compatibilizantes	6
3.2.1. Rutas de mezclado	7
3.2.2. Concentración del compatibilizante	7
3.2.3. Efecto de la incorporación del compatibilizante el grado de dispersión y morfología.	8
3.3. Efecto de la morfología las propiedades de una mezcla.	8
3.4. Nanocompositos.	10
3.4.1. Mezclado en solución	12
3.4.2. Mezclado vía Látex	12
3.4.3. Mezclado en fundido.	13
3.5. Polimerización por radicales libres.	13
3.5.1. Tipos de monómeros	15
3.5.2. Formas de propagación del radical	17
3.6. Importancia del iniciador en la modificación de polímeros.	18
3.6.1. Mecanismos de descomposición de iniciadores	19
3.7. Nitróxidos	22
3.8. Polimerización por radicales libres viviente.	23
3.9. Polimerización mediada por nitróxidos (NMP).	23
3.9.1. Mecanismo de reacción	23
3.10. Funcionalización.	28
3.11. Extrusión reactiva como funcionalización a nivel industrial.	32
3.12. Antecedentes y propiedades del hule butilo.	34
4. Hipótesis	42
5. Objetivo general	42



5.1. Objetivos específicos	43
6. Desarrollo experimental	44
6.1. Reactivos	44
6.2. Material de laboratorio	46
6.2.1. Material de laboratorio usado en reacciones de funcionalización e injerto de hule butilo	46
6.2.2. Equipo de laboratorio utilizado en funcionalización e injerto de hule butilo.	46
6.2.3. Equipo utilizado en escalamiento de reacciones de funcionalización e injerto de hule butilo	47
6.2.4. Material y equipo utilizado en la preparación de mezclas	47
6.2.5. Material y equipo utilizado en la preparación de probetas para prueba de tensión	47
6.2.6. Material y equipo utilizado en la preparación de muestras para análisis de exfoliación	47
6.2.7. Material y equipo utilizado en la preparación de muestras para prueba de permeabilidad	48
6.2.8. Material usado para caracterización química	48
6.2.9. Equipos de caracterización	49
6.3. Funcionalización	49
6.4. Copolimerización en injerto	52
6.5. Escalamiento	52
6.6. Caracterización química	53
6.6.1. Preparación de muestras para análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformadas de fourier (FTIR)	53
6.6.2. Preparación de muestras para análisis por resonancia magnética nuclear (RMN)	54
6.6.3. Preparación de muestras para GPC	54
6.7. Preparación de mezclas	55
6.8. Preparación de probetas y prueba de tensión	57
6.9. Preparación de muestras para STEM	58

6.10.	Preparación de muestras para análisis de permeabilidad	59
6.11.	Prueba de permeabilidad	60
6.12.	Análisis dinámico mecánico	61
6.12.1.	Preparación de muestras para DMA	62
7.	Presentación y discusión de resultados	63
7.1.	Resultados de caracterización química	63
7.1.1.	Espectroscopia de Infrarrojo	63
7.1.1.1.	Funcionalización	63
7.1.1.2.	Copolimerización	65
7.1.2.	Resonancia Magnética Nuclear	69
7.1.2.1.	Análisis de la molécula de hule butilo	69
7.1.2.2.	Funcionalización y copolimerización	74
7.2.	Pesos moleculares	79
7.2.1.	Resultados de cromatografía de permeación en gel (GPC)	79
7.3.	Comportamiento mecánico y orden en estado sólido	82
7.3.1.	Resistencia a la tensión y análisis por STEM	82
7.3.2.	Resultados de STEM	87
7.4.	Propiedades físicas	90
7.4.1.	Pruebas de permeabilidad	90
7.5.	Análisis dinámico mecánico	92
7.5.1.	Interacciones	92
8.	Conclusiones	95
9.	Trabajo a futuro	96
10.	Referencias bibliográficas	97
11.	Indice de tablas	102
12.	Indice de esquemas y figuras	103
13.	Anexos	106
13.1.	Procedimiento de prueba de permeabilidad a gases	106

## 1. RESUMEN

Estudios sobre el mezclado de polímeros han llevado a analizar la posibilidad de acoplamiento entre éstos por medio del uso de agentes compatibilizantes. Se ha encontrado que el uso de estos agentes de acoplamiento provoca efectos importantes en la morfología y por consiguiente en las propiedades finales. Los polímeros funcionalizados pueden ser usados como agentes compatibilizantes.

Industrialmente, el uso de la extrusión reactiva ha contribuido a la funcionalización de poliolefinas, pero esta técnica no ofrece un control de la estructura final de los polímeros. El número de grupos funcionales injertados es difícil de controlar por este tipo de polimerizaciones. Además, se sabe que el número y distribución de grupos funcionales injertados en un polímero puede afectar la morfología y sus propiedades. Por todo esto, en este documento se presenta una nueva síntesis de copolímeros de injerto controlado, haciendo uso de la polimerización por radicales libres sumada a la polimerización controlada por nitróxidos (NMP). El objetivo es producir un copolímero que sea capaz de compatibilizar un elastómero con una arcilla modificada.

Se lograron realizar injertos de hidroxil-TEMPO en un hule butilo comercial para formar un precursor de polimerización. Dicha reacción se llevó a cabo usando un compuesto tipo nitróxido y un iniciador, la reacción se llevó a cabo en solución. Las condiciones de reacción óptimas fueron identificadas como resultado de la variación de la relación de nitróxido e iniciador. El precursor obtenido fue usado para sintetizar un copolímero de hule butilo con injertos de poliestireno-anhídrido maleico. De igual manera que la reacción anterior, la copolimerización se realizó en solución en tolueno. Los materiales producto de estas reacciones fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel (GPC). La reacción de injercción de estireno maleico fue controlada por los grupos nitróxido. Luego de obtener resultados de estas pruebas, se realizó un escalamiento de ambas reacciones para obtener mayores cantidades de copolímero. Los materiales obtenidos fueron caracterizados con las mismas técnicas que los productos anteriores.

Se produjeron nanocompositos con hule butilo comercial y una arcilla modificada (C20A) para probar sus propiedades mecánicas, los copolímeros sintetizados anteriormente se utilizaron como agentes compatibilizantes en estos compositos. Para realizar el estudio de propiedades mecánicas fue necesario vulcanizar los compositos formados. Se analizó la resistencia a la tensión de dichos nanocompositos; se comparó contra la resistencia de un hule butilo vulcanizado pero sin cargas y se observó mejoría en la resistencia a la tensión. Se produjeron nanocompositos con condiciones similares a los compositos anteriores, pero sin agentes vulcanizantes. En estos compositos se analizó su dispersión por medio de un microscopio electrónico de transmisión y barrido (STEM). Se observó una mejoría en la dispersión en los compositos que contenían agente compatibilizante comparándolos con los compositos sin agente compatibilizante.

Como se considera que la permeabilidad es una de las propiedades más importantes del hule butilo, se realizó un estudio preliminar de pruebas de permeabilidad al O<sub>2</sub> para verificar que no se afectara esta propiedad. Los resultados indican que hubo una disminución en la permeabilidad a este gas al usar los agentes compatibilizantes, por lo que se considera que lejos de afectar al composito mejora sus propiedades.

## 2. INTRODUCCIÓN

Este trabajo parte de la noción de que el control de dispersión en mezclas de polímeros y de nanocompositos determina las propiedades finales de un material mezclado; también de que al usar copolímeros como agentes acoplantes es posible modificar la dispersión de mezclas de polímeros y nanocompositos. En el siguiente capítulo se hablará más al respecto de la relación que existe entre la morfología y las propiedades finales de las mezclas; se menciona también cómo el uso de copolímeros (agentes compatibilizantes) promueve la miscibilidad en mezclas de polímeros. También se hablará de la relación que existe entre la arquitectura molecular del copolímero utilizado y su relación con la dispersión de materiales en el composito.

El progresivo interés que se ha despertado por el estudio de los compositos se debe a la mejora en las propiedades físicas y de estabilidad térmica que proveen a los polímeros. Es conocido que el uso de rellenos inorgánicos como las arcillas promueve la resistencia a la tensión, deformación, retardancia a la flama, entre otras propiedades; pero el enfoque reciente se dirige a el uso de rellenos de tamaño nanométrico para llegar a obtener las mismas propiedades de resistencia usando menores cantidades de reforzante. Para lograr la exfoliación de las nanoarcillas en la matriz polimérica suelen usarse agentes compatibilizantes, estos agentes son eficaces modificadores de la interfase y promotores de miscibilidad. Se han realizado varios estudios respecto al uso de compatibilizantes en poliolefinas y polímeros de estireno, pero no existen estudios relevantes en el estudio de compatibilización de elastómeros. Para tener un panorama más amplio acerca del conocimiento de nanocompositos mencionaremos algunas generalidades en el capítulo de antecedentes.

En este trabajo de investigación utilizaremos las técnicas de polimerización por radicales libres vivientes o polimerización controlada para la síntesis de un copolímero que muestre un grado de injerto controlado. La polimerización por radicales libres ofrece los beneficios de la polimerización radicalica controlada como la tolerancia a impurezas y la versatilidad de monómeros que se pueden utilizar, además de permitir la polimerización por diversas formas tales como polimerización en masa, emulsión, extrusión reactiva, solución, etc.

En la técnica de polimerización viviente es posible controlar la estructura del polímero o copolímero, como resultado es posible obtener distribuciones de peso molecular estrechas. Aquí buscamos conjuntar la polimerización por radicales libres convencional con la polimerización viviente por radicales libres. Con esto se pretende controlar la estructura del copolímero usando el carácter viviente de la reacción, beneficiándonos con la diversidad de procesos de polimerización que se pueden utilizar al polimerizar por radicales libres.

En la literatura existen varios mecanismos de polimerización por radicales libres vivientes, uno de los mecanismos más importantes es la polimerización mediada por nitróxidos (NMP), cuyo sistema de propagación es muy sencillo, otra ventaja que ofrece esta técnica es que los agentes controladores existen comercialmente. Esta técnica puede ser usada en la funcionalización e injercción controlada de polímeros. En particular se desea funcionalizar un elastómero con radicales tipo nitróxido, estos radicales ayudarán a controlar la reacción de injercción de anhídrido maleico en la matriz de elastómero.

Una de las técnicas más utilizadas en la modificación de polímeros es la extrusión reactiva. El interés por la extrusión reactiva se basa en que podemos utilizar algunos de los reactivos (p.e. iniciadores, monómeros, etc.) para modificar polímeros usando otras técnicas de polimerización. Por ejemplo es posible usar algunos iniciadores tipo peroxi o alcoxi que son usados en la extrusión reactiva, pero aplicándolos en la funcionalización de polímeros en solución. Respecto al uso de monómeros, en la extrusión reactiva el anhídrido maleico es comúnmente usado para funcionalizar poliolefinas. El anhídrido maleico es conocido por su capacidad de reacción con organoarcillas, pero no es homopolimerizable por lo que fue necesario usar un monómero activador; el monómero tradicional que es capaz de hacer reaccionar al anhídrido maleico es el estireno.

El producto final será un copolímero de hule butilo-g-estireno-co-anhídrido maleico con el cual pretendemos disminuir la tensión interfacial en nanocompositos formados por hule butilo y organoarcillas.

Como se mencionó anteriormente, el sustrato elegido fue el hule butilo. Se decidió usar este elastómero debido a sus propiedades, entre las que figuran: baja permeabilidad a los gases debido a su bajo nivel de insaturaciones; esta propiedad lo convierte en un material útil en la producción de neumáticos, cojines inflables, bolsas de acumuladores, entre otros. Posee baja capacidad para reaccionar y/o descomponerse aún sin estar vulcanizado, esto lo vuelve útil para fabricar selladores, adhesivos y goma de mascar. Su bajo contenido de insaturaciones lo vuelven resistente al ozono y por su resistencia al intemperismo resulta muy útil en instrumentos eléctricos. Su nula compatibilidad con el agua lo sugieren como un excelente impermeabilizante. Este elastómero puede vulcanizarse con azufre. Algunas formulaciones de entrecruzadas muestran resistencia a las altas temperaturas por lo que es común encontrar productos de hule butilo en aplicaciones relacionadas con la manipulación de materiales calientes y en productos sometidos a temperaturas elevadas. Su capacidad de absorción de golpes lo vuelven útil en aplicaciones de suspensión automotriz, esto contribuye a controlar la transmisión de fuerzas vibratorias y por ende este hule puede ser usado en monturas automotrices.

Podemos observar que el hule butilo posee una amplia variedad de propiedades, por lo tanto son muchos los beneficios que traería el mezclar el hule butilo con otros materiales. El único obstáculo que se presenta es la poca afinidad que tiene con cargas o rellenos. Otro punto en contra de su uso es la imposibilidad de formar mezclas con otros polímeros debido a su naturaleza no polar. Estas características lo convierten en un tema interesante debido al reto que implica la modificación de la molécula y su compatibilidad con otros polímeros, es importante mencionar que los trabajos relacionados con el hule butilo son pocos.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. MEZCLAS DE POLÍMEROS.

El uso de mezclas de polímeros no es reciente, se considera que las primeras mezclas reconocidas comercialmente tuvieron sus inicios en los años ochenta y a partir de esta fecha tuvieron un crecimiento rápido. El mezclado no se limitó a los polímeros sino que también se comenzaron a usar cargas o rellenos para reforzar los polímeros existentes. En la actualidad la complejidad de las mezclas se ha incrementado considerablemente. El interés por las mezclas de polímeros comenzó por la necesidad de abaratar los polímeros de ingeniería diluyendo estos compuestos en polímeros de bajo costo, para intentar reciclar plásticos, para ajustar las propiedades de los polímeros a los requerimientos del consumidor, entre otros. <sup>(1)</sup>

##### 3.1.1 Miscibilidad

La miscibilidad en las mezclas de polímeros esta relacionada con la búsqueda del equilibrio termodinámico considerando como variables la temperatura, presión, peso molecular, etc., condiciones en las que la energía libre de mezclado debe ser negativa  $\Delta G_m < 0$ . Es importante tener en cuenta que el hecho de que una mezcla sea miscible no asegura que sus propiedades físicas y mecánicas sean las esperadas. <sup>(1)</sup> La tensión y la adhesión interfacial influyen sobre la mezcla modificando sus propiedades. En una mezcla inmiscible la adhesión entre las fases es muy débil, en consecuencia la transmisión de esfuerzos a la fase dispersa es pobre trayendo como consecuencia la disminución de las propiedades mecánicas. Una mezcla inmiscible puede convertirse en un material útil modificando su adhesión interfacial. <sup>(2,3)</sup>

#### 3.2 COPOLÍMEROS COMO AGENTES COMPATIBILIZANTES

Las últimas investigaciones <sup>(4)</sup> se han enfocado en preparar mezclas de polímeros usando agentes acoplantes o compatibilizadores. El término compatibilidad es usado en el sentido termodinámico como un sinónimo de miscibilidad, sin embargo, en la literatura tecnológica es usado para nombrar la fabricación de compuestos poliméricos con buenas propiedades mecánicas. Esto se aplica para mezclas que presentan una dispersión de fase fina aun cuando en el sentido termodinámico son inmiscibles.



Se sabe que la presencia de ciertas especies poliméricas, usualmente copolímeros en bloques o injerto, pueden disminuir el grado de dispersión mencionado anteriormente. Generalmente se sabe que esto es producto de la capacidad para modificar la situación que se presenta en la interfase de los polímeros. Estas especies son conocidas como compatibilizadores, los cuales funcionan como solubilizadores actuando de manera semejante a los surfactantes que pueden mezclar el agua y el aceite.

El copolímero generalmente se trata de un injerto o bloques de polímero con diferentes segmentos que son químicamente idénticos a cada fase respectiva, sin embargo, también puede tenerse un injerto o bloques funcionalizado con brazos que puedan adherirse o interactuar con las fases; de este modo se reduciría la tensión interfacial permitiendo una dispersión fina durante el mezclado. Esto promueve la estabilidad y mejora la adhesión interfacial.<sup>(4)</sup>

### **3.2.1 Rutas de mezclado**

Diversos estudios sobre el tema de los agentes acoplantes en mezclas de polímeros inmiscibles se han enfocado en dos rutas para realizar el mezclado; una consiste en agregar un copolímero en bloques o injertado que tenga afinidad con los componentes de la mezcla, la otra ruta se basa en añadir un compuesto precursor encargado de inducir una reacción “in situ” que permiten el acoplamiento de los integrantes de la mezcla, formando bloques o copolímeros de injerto en la interfase polímero-polímero.<sup>(5)</sup> Algunas investigaciones han revelado que las poliolefinas modificadas son capaces de mostrar las dos funciones a la par; es decir, la formación “in situ” de bloques o injertos de copolímeros en la interfase, debido a la reacciones con los polímeros de ingeniería como policarbonato, polietilentereftalato, entre otros; y la función de promover la afinidad química o atracción molecular con polímeros de estireno.<sup>(5)</sup>

### **3.2.2 Concentración del compatibilizante**

La concentración del compatibilizante también puede producir efectos diversos en la mezcla; se ha encontrado <sup>(6)</sup> que altas concentraciones de compatibilizante pueden incrementar el tamaño de partícula promedio debido a la formación de micelas de copolímero en la matriz. Así mismo, la baja concentración de compatibilizante no permite la reducción del tamaño de

partícula debido a una saturación interfacial del mismo en una de las fases. En conclusión, cuando se usa un compatibilizante la tensión interfacial disminuye pero tiene un límite de efectividad.

### **3.2.3 Efecto de la incorporación del compatibilizante sobre el grado de dispersión y morfología.**

Se sabe que la mezcla entre poliolefinas y polímeros de estireno muestra adhesión interfacial débil impidiendo que el esfuerzo sea transmitido a la fase dispersa. Este hecho disminuye las propiedades mecánicas de la mezcla; para que estos materiales se conviertan en un producto útil combinando sus propiedades, se requiere la modificación de la interfase añadiendo un copolímero en bloques o injerto. Cuando se utilizan copolímeros en bloques, cada segmento del mismo debe ser compatible con uno de los integrantes de la mezcla y al ser mezclados los copolímeros deben situarse en la interfase de los dos polímeros o componentes de la mezcla para promover la estabilidad y evitar la coalescencia. La coalescencia es la propiedad que presenta algunos polímeros que al estar en fundido o solución comienzan a unirse. Este tipo de copolímeros han demostrado cambios en morfología de mezclas al usar solo el 2% en peso del mismo, promoviendo la resistencia a la tensión y la resistencia al impacto. En un análisis de mezclado entre poliestireno de alto impacto (HIPS) y polipropileno (PP) en el que se utilizaron copolímeros dibloques, tribloques y pentabloques de SB como agentes compatibilizantes; se demostró que los polímeros multibloques muestran una mayor promoción de propiedades mecánicas (por ejemplo resistencia al impacto), comparándolos con respecto a copolímeros dibloques, esto nos confirma que la estructura del copolímero influye en las propiedades de las mezclas. <sup>(7)</sup> También se utilizaron este tipo de copolímeros en mezclas con polietilenos y polímeros de estireno teniendo como resultado la mejora de las propiedades mecánicas. <sup>(8)</sup>

### **3.3 EFECTO DE LA MORFOLOGÍA SOBRE LAS PROPIEDADES DE UNA MEZCLA.**

La morfología de una mezcla está relacionada con las propiedades reológicas, peso molecular, composición, etc., correspondientes al agente acoplante usado durante el mezclado. La formación de partículas está influenciada por la relación que existe entre la matriz polimérica y la fase dispersa, las viscosidades, los esfuerzos de corte y las condiciones de operación. De

este modo la arquitectura de los copolímeros tendrá influencia en el comportamiento reológico de la mezcla y por consiguiente influirá en su morfología y en sus propiedades mecánicas.<sup>(2,3)</sup> Las estructuras a nivel nanométrico dependen de la composición y arquitectura de las moléculas; en el caso de copolímeros en bloques es posible encontrar lamelas, cilindros, esferas, entre otras morfologías. Estas variantes traen como resultado la formación de nuevos polímeros con propiedades físicas definidas que no se encontrarían con una simple mezcla de polímeros. La forma en la que se ordenan las moléculas a nivel nanométrico tiene que ver con la interacción entálpica y entrópica que tiene lugar en la interfase de los segmentos de cadena. Las formaciones dependen de la temperatura; por ejemplo existen casos en los que copolímeros en bloques muestran un orden homogéneo cuando se someten a altas temperaturas pero su arreglo a temperaturas bajas puede dar diferentes morfologías dependiendo de la composición del sistema. Como ejemplo, se tiene el caso de un copolímero de S-SB-S en el cual al aumentar la cantidad de poliestireno se enfatiza la miscibilidad y al incrementar el contenido de butadieno se incrementa la separación de fases.<sup>(9)</sup>

La morfología del polímero juega un papel importante en sus propiedades finales. El control del tamaño, forma, distribución de la fase dispersa, y el grado de continuidad en la mezcla de polímeros ayuda a controlar las propiedades finales. La adición de un copolímero puede modificar las características interfaciales entre dos fases de polímero inmiscible. En una mezcla de polímeros la interfase actúa transmitiendo el esfuerzo de una fase a otra y así la eficiencia en la transferencia de esfuerzos depende de la naturaleza de la interfase. Con la modificación de las propiedades interfaciales es posible obtener una morfología estable y reproducible la cual puede darnos las propiedades deseadas. El efecto claro de los compatibilizantes en la interfase es el control del tamaño y dominio de la fase en mezclas de polímeros inmiscibles. Existen dos mecanismos para producir tal efecto, el primero es el mecanismo termodinámico en el que la tensión interfacial entre los componentes disminuye; el segundo es el mecanismo cinético en el cual el compatibilizante puede reducir la coalescencia entre las partículas dispersas. La efectividad del compatibilizante depende de diversas propiedades como: la estructura química de los bloques o injertos, los pesos moleculares de los copolímeros y de los homopolímeros utilizados, los pesos moleculares de los polímeros

individuales en los copolímeros en bloques o injertados, el número de bloques o injertos en cada molécula de copolímero, y la forma en la que se adiciona el compatibilizante. <sup>(10)</sup>

Se han encontrado reportes donde mencionan que la composición y estructura de los copolímeros multibloque influye considerablemente en las capas interfaciales en partículas de poliolefina (PP) dispersas en polímeros de estireno; a diferencia de copolímeros dibloques los cuales muestran eficiencia de compatibilización menor comparada con los multibloques. <sup>(10,11)</sup>

Se ha encontrado que el injerto de estireno maleico en una poliolefina (PP) se lleva a cabo con éxito y se logra obtener una larga cadena de polímero con grupos reactivos colgantes. <sup>(10)</sup>

En cuanto a los efectos de compatibilización, los copolímeros pueden influir en la cristalización de la mezcla, especialmente cuando se trata de compatibilizantes que tienden a formar estructuras cristalinas (p.e. copolímero de polipropileno). El utilizar este tipo de copolímeros puede cambiar la cristalinidad de la mezcla, el tamaño de los cristales existentes en los homopolímeros, la orientación de los cristales, etc. <sup>(12)</sup>

### **3.4 NANOCOMPOSITOS.**

Pero el uso de los copolímeros como compatibilizadores o acoplantes no se limita a mezclas de polímeros, también existe interés en la formación de nanocompositos.

Las primeras nociones que se tuvieron acerca de los nanocompositos datan de los años 80's y el concepto se atribuye a la compañía Toyota (*Toyota Central Reserch and Development Laboratories*). Ellos encontraron que silicatos naturales y sintéticos (tipo de arcillas) aportaban propiedades interesantes a los polímeros. Esto debido a que las arcillas poseen la capacidad de absorción de agua y otros fluidos; tienen estructura parecida a un disco, por esto su relación de aspecto es grande (aproximadamente 1 nm de espesor por 2  $\mu\text{m}$  de longitud); y debido a su naturaleza iónica pueden estar cargadas negativa o positivamente. <sup>(13)</sup>

Se ha encontrado que la adición de arcillas actúa como reforzante de materiales promoviendo sus propiedades mecánicas, térmicas (retardancia a la flama), de barrera a gases, estabilidad dimensional, etc.; en estudios recientes se ha encontrado que con el uso de rellenos de tamaño

nanométrico se pueden obtener propiedades similares a las que se obtienen en composites con cargas de tamaño no nanométrico con la ventaja de que se añade una menor cantidad de carga o relleno. Esto puede lograrse modificando la miscibilidad de los componentes de la mezcla por medio del uso de un agente compatibilizante <sup>(14)</sup>. Estas investigaciones se han llevado a cabo particularmente con poliolefinas y polímeros de estireno pero no se han hecho estudios relevantes en elastómeros <sup>(14,15,16)</sup>.

La mayoría de las cargas o rellenos son arcillas de silicatos (arcillas naturales) aunque también existen silicatos tipo magadiita, mica, saponita y fluorohectorita. Las arcillas más utilizadas en la síntesis de nanocompositos es la Monmorillonita. Los nanotubos de carbono reafirman las propiedades físicas y mecánicas de los composites, además de proveerlos de propiedades electrónicas y conductividad térmica.<sup>(13)</sup>

Los nanocompositos pueden clasificarse como intercalados y exfoliados; los intercalados son partículas de arcilla dispersadas cuyo tamaño es del orden de lamelas (varios nanómetros), con cadenas de polímero insertadas en las galerías de la arcilla. En los nanocompositos exfoliados las partículas de arcilla están delaminadas y dispersadas en la matriz polimérica. La intercalación y/o exfoliación depende de la compatibilidad entre la arcilla y el polímero, es decir las interacciones entre el polímero y la arcilla y cómo afectan la entalpía y entropía del sistema, también depende de la difusión del polímero y las variables de proceso como los esfuerzos de corte locales que actúan sobre la arcilla para separarla en galerías.

El tipo de cargas o rellenos pueden ser de origen natural o artificial, la superficie de la carga o relleno puede modificarse por medio de moléculas orgánicas que ayuden a mejorar la afinidad de la carga o relleno con la parte orgánica del polímero; otros factores como temperatura, velocidad de corte y tiempo de residencia durante el mezclado pueden usarse para modificar la dispersión de las cargas durante la preparación de un nanocomposito.

Las propiedades de elastómeros reforzados, dependen de la dispersión del relleno en la matriz. El uso de los nanocompositos de base elastomérica tiene por objeto reemplazar las cargas y

rellenos tradicionales como el negro de humo, por otro tipo de arcillas que produzcan los mismos resultados añadiendo cantidades mas pequeñas <sup>(13)</sup>.

El uso de silicatos como nanocompuestos en elastómeros debería ser muy recurrido debido a que los compuestos amino (usados como agentes acoplantes de silicatos organofílicos) actúan como activadores en el vulcanizado de elastómeros ya que participan en la reacción de curado con azufre. Además los elastómeros son polímeros de alto peso molecular y al ser mezclados pueden alcanzar esfuerzos de corte altos y esto contribuye a la separación de las capas de arcilla y a su consecuente dispersión y exfoliación. Considerando que las cargas o rellenos poseen la capacidad de absorción es posible preparar los nanocompuestos elastoméricos vía látex y por otras formas de solución. <sup>(11)</sup>

Para la formación de nanocompuestos se han propuesto las siguientes rutas:

**3.4.1 Mezclado en solución.** Eligiendo el solvente adecuado para la matriz polimérica es posible incrementar más de dos veces la distancia intergalería de las organoarcillas; es un método confiable y es posible encontrar cierta reproducibilidad en el dispersado en elastómeros al remover el solvente. Se han realizado estudios sobre la incorporación de organoarcillas en sistemas de poliestireno/polibutadieno, usando tolueno como solvente obteniendo buenos resultados en cuanto a repetibilidad en morfología. También se ha realizado este tipo de mezclado en otros sistemas y se ha encontrado que existen problemas de percolación al adicionar un 2 % volumen de arcilla. <sup>(17,18)</sup>

**3.4.2 Mezclado vía Látex.** En látex la dispersión de partículas finas de un elastómero es ligeramente estable, esto se debe a la capacidad que poseen las arcillas para absorber agua. La distribución de tamaños de partícula está relacionada con el proceso de manufactura; mezclando el látex con algunas arcillas es posible obtener nanocompuestos de elastómero por coagulación (coprecipitación). <sup>(19,20)</sup> Para añadir y dispersar cargas o rellenos es posible usar dispersión directa en el látex, introducción de la carga por slurry o reestructuración del silicato contenido en un látex previo. Los látex también pueden contener elementos de vulcanizado (de origen sulfúrico de preferencia) lo cual nos brinda la posibilidad de curar el material una vez que se haya transformado en placas o que se encuentre coagulado. <sup>(21)</sup>

**3.4.2 Mezclado en fundido.** Es una técnica utilizada en formación de nanocompuestos en base a termoplásticos. De trabajos con este tipo de polímeros se deriva la noción de que la velocidad de corte y la temperatura de masticación ayudan a la dispersión del relleno en la matriz y mejoran sus propiedades mecánicas como la resistencia a tensión y dureza. La adición de un relleno inorgánico a una matriz elastomérica ha demostrado ser un método efectivo para reforzar este tipo de materiales. <sup>(22)</sup> Es conocido que la montmorillonita es muy utilizada en compositos pero la afinidad entre esta arcilla y materiales no polares (como los elastómeros) no es muy buena. Esto puede deberse a que las arcillas son hidrofílicas y los elastómeros son hidrofóbicos por lo que son inmiscibles a escala nanométrica. Por este motivo no es posible dispersar ó exfoliar completamente una arcilla en un elastómero. Para promover la miscibilidad se puede utilizar una arcilla modificada o utilizar un copolímero para promover la dispersión en este tipo de compuestos. Estudios sobre nanocompositos en etilen-propilendienmonómero (EPDM) sugieren la aplicación de un copolímero base elastomérica injertado con anhídrido maleico (MAn) para mezclar los compositos. <sup>(15, 21)</sup>

Se han realizado investigaciones en compositos con diferentes polímeros (termoplásticos y/o elastómeros) en los que se incluye un agente compatibilizante tipo copolímero con injerto de MAn. Éstos han demostrado influir de una forma importante en la dispersión de la organoarcilla, promoviendo su exfoliación y la mejora de las propiedades mecánicas. Esto se explica por la interacción entre la organoarcilla y el copolímero (copolímero con anhídrido maleico injertado), donde los grupos anhídrido del MAn y los grupos amino de la organoarcilla reaccionan y ayudan a expandir el espacio entre capas de las organoarcillas, de este modo se debilita el arreglo de la arcilla y se facilita la intercalación del polímero en las galerías de la arcilla. <sup>(27,30)</sup>

### **3.5 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.**

En la polimerización radicalica convencional (Esquema 1) y en otras reacciones por adición, las reacción se inicia por una especie reactiva (R\*) producida por unos compuestos denominados iniciadores (I). Las especies reactivas, que pueden ser radicales libres, cationes o aniones se añaden a las moléculas de monómero por apertura de un enlace  $\pi$  para formar un

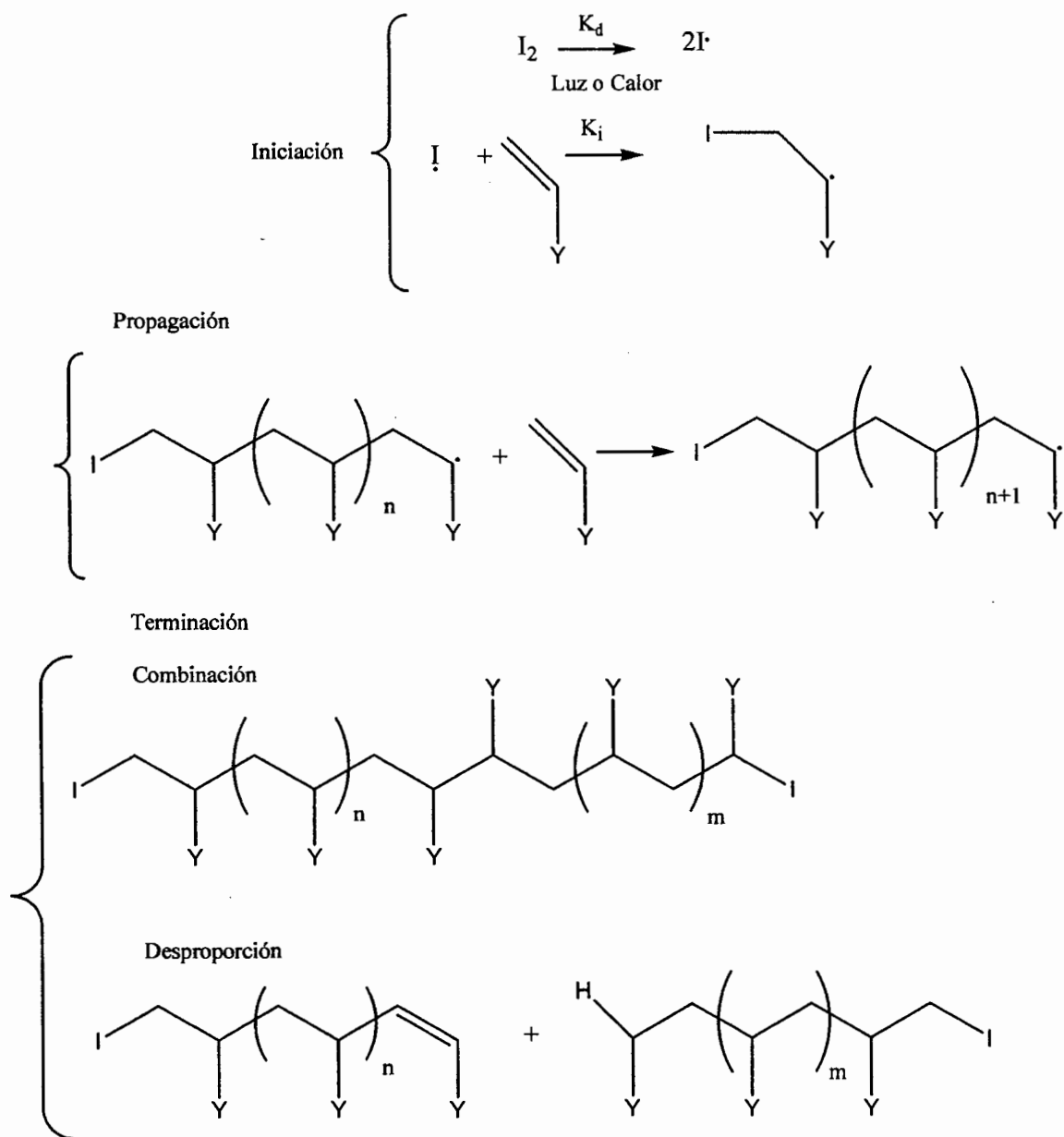
nuevo radical, catión o anión según sea el caso. Este proceso se repite en las moléculas de monómero las cuales se van añadiendo continuamente mientras el sitio reactivo es propagado. El crecimiento del polímero es terminado con la destrucción del centro reactivo usando una reacción de terminación apropiada dependiendo el tipo de iniciador utilizado y las condiciones de reacción. <sup>(23)</sup>

Una de las características que podemos encontrar en la polimerización por radicales libres convencional es la producción de altos pesos moleculares, debido al rápido crecimiento de la cadena; durante la reacción la concentración de monómero decrece mientras el número de moléculas de polímero se incrementa, así en cualquier instante de la reacción podremos encontrar monómero, polímero y cadenas en crecimiento. El peso molecular del polímero es relativamente incambiable durante la reacción, sin embargo el % de conversión de monómero a polímero se incrementa con el tiempo de reacción.

La formación de monómero a polímero depende de consideraciones termodinámicas y cinéticas, la polimerización será imposible si las condiciones termodinámicas no son factibles. La polimerización es factible solo si la diferencia de energía libre  $\Delta G$  entre el monómero y el polímero es negativa y aun así deben tomarse en consideración las condiciones particulares de reacción (tipo de iniciación, temperatura, etc.). Así mientras la polimerización de monómeros insaturados es termodinámicamente factible las condiciones de reacción pueden determinar la consolidación de la polimerización. Hablando del tipo de iniciador usado en la polimerización en cadena tenemos que existen radicales, catiónicos y aniónicos pero estos no pueden ser utilizados de forma indiscriminada; los monómeros muestran grados de selectividad dependiendo el tipo de centro reactivo.



Esquema 1. Mecanismo de Polimerización Radicálica Convencional. <sup>(23)</sup>



### 3.5.1 Tipos de monómeros

La mayoría de los monómeros polimerizará con iniciadores tipo radical por lo que podemos decir que este tipo de polimerización posee versatilidad de monómeros, sin embargo, algunos

monómeros muestran selectividad por iniciadores iónicos (Tabla 1). Los monómeros con carbono doble enlace carbono (C=C) denominados de vinilo y los monómeros con doble enlace carbono-oxígeno (C=O) de aldehídos y cetonas son los dos tipos de monómeros que se polimerizan por crecimiento en cadena. Los aldehídos y cetonas son polimerizados por medio de iniciadores catiónicos y aniónicos ya que su naturaleza polar dificulta la iniciación por radicales libres. <sup>(23)</sup>

*Tabla 1. Tipo de polimerización en cadena en varios monómeros insaturados. Se muestra cuales monómeros muestran mayor (+) o menor (-) afinidad con el tipo de iniciador mencionado. <sup>(23)</sup>*

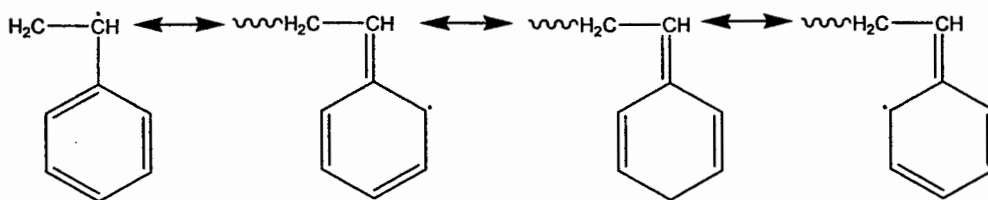
Monómeros	Tipo de iniciador		
	Radical	Catiónico	Aniónico
Etileno	+	-	+
1-alquil alqueno ( $\alpha$ olefinas)	-	-	+
1,1-dialquil alqueno	-	+	-
1,3-dieno	+	+	+
Estireno, $\alpha$ -metil-estireno	+	+	+
Alquenos halogenados	+	-	-
Ester vinílico (CH <sub>2</sub> =CHOCOR)	+	-	-
Acrilatos, metacrilatos	+	-	+
Acrilonitrilo, metacrilonitrilo	+	-	+
Acrilamida, metacrilamida	+	-	+
Eter vinílico	-	+	-
N-Vinil carbazol	+	+	-
N-Vinil pirrolidona	+	+	-
Aldehído, Cetona	-	+	+

Los monómeros de vinilo son más versátiles que los otros tipos de monómeros, ya que la polimerización de los monómeros de vinilo se lleva a cabo usando iniciadores tipo radical o iónico, lo anterior se debe a que el enlace  $\pi$  del grupo vinilo puede romperse de forma homolítica o heterolítica. La preferencia entre uno u otro iniciador depende de las características inductivas y de resonancia de los grupos presentes en el monómero. El efecto de los grupos sustituyentes se manifiesta como una alteración en la densidad de la nube electrónica en el doble enlace y su habilidad para ser estabilizada por los posibles radicales,

cationes o aniones formados. Los sustituyentes electro-donadores como los grupos alcoxi, alquil, alquenil y fenil incrementan la densidad electrónica del doble enlace carbono-carbono facilitando su interacción con especies catiónicas. De forma diferente los grupos carbonilo y ciano (aldehídos, cetonas, ésteres o ácidos) facilitan el ataque de especies aniónicas debido a que disminuyen la densidad electrónica del doble enlace carbono-carbono.

Contrario a la alta selectividad de las polimerizaciones catiónica y aniónica, los iniciadores radicálicos hacen posible la polimerización de casi cualquier doble enlace carbono-carbono y no poseen selectividad por el ataque al enlace  $\pi$  o por estabilización o propagación de las especies radicales. En este caso la propagación del radical se realiza por medio de estabilización por resonancia en casi todos los sustituyentes como es en el caso del estireno (Esquema 2).<sup>(23)</sup>

*Esquema 2. Efecto de resonancia en estireno.*<sup>(23)</sup>

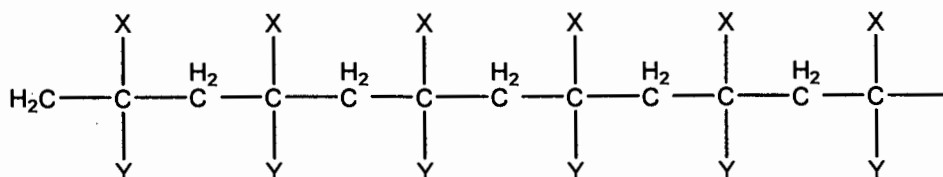
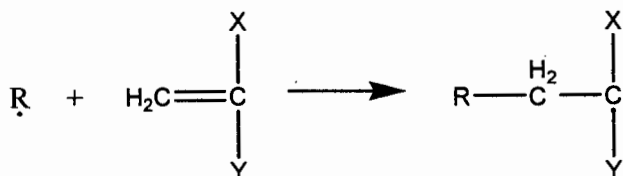
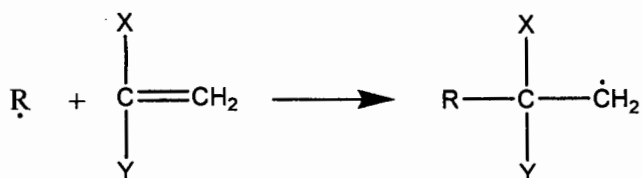


### 3.5.2 Formas de propagación del radical

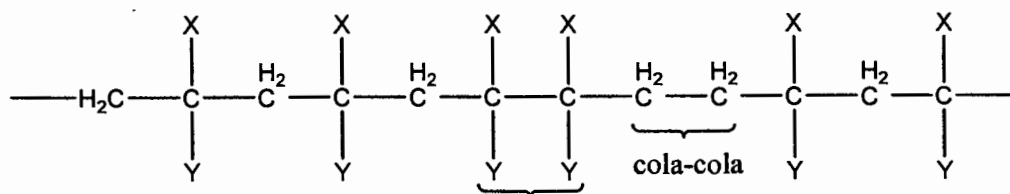
Existen 2 posibles formas de ataque en la propagación del radical en monómeros mono o disustituídos (Esquema 3); la primera forma consiste en la propagación del radical por medio de la adición sucesiva de moléculas de monómero y el producto final será un arreglo de unidades monoméricas en los cuales los sustituyentes tienen un desplazamiento 1,3 de átomos de carbono alternados, este tipo de arreglo es conocido como “cabeza-cola”. La segunda forma comienza al invertirse el modo de adición en la propagación de la cadena, alternándose y dando lugar a un desplazamiento 1,2 en los sustituyentes en la cadena final; este acomodo es conocido como “cabeza-cabeza”. Se espera que el desplazamiento cabeza-cola predomine en la propagación sucesiva respecto al desplazamiento cabeza-cabeza. El procedimiento de propagación en el que predomina cabeza-cola es conocido como proceso regio-selectivo. El

término iso-regio es usado para nombrar una estructura de polímero con desplazamientos exclusivos cabeza-cola, los términos aregio o sindio-regio son usados para nombrar estructuras de polímeros de arreglos alternados o al azar, respectivamente para cabeza-cola o cabeza-cabeza. <sup>(23)</sup>

*Esquema 3. Propagación del radical. <sup>(23)</sup>*



Alternado



cabeza-cabeza

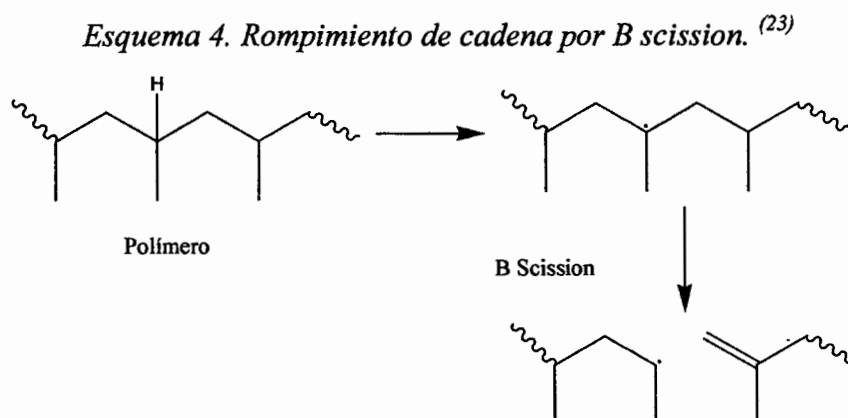
### 3.6 IMPORTANCIA DEL INICIADOR EN LA MODIFICACIÓN DE POLÍMEROS.

Los iniciadores a utilizar tienen mucha relevancia debido a que éstos controlan la velocidad de la reacción, los más comunes son los dialquil peróxidos. Está bien establecido que la descomposición de éstos se da en los enlaces homolíticos O-O para generar los radicales alcoxi, por ejemplo:

Los radicales alcoxi se comportan bajo el modelo de partición  $\beta$  de molécula ( $\beta$  scission, Esquema 4) y atacan preferentemente al enlace débil C-C. La reacción de los enlaces de carbonos comienza con el rompimiento de las cadenas con orbital  $sp^3$  para formar enlaces tipo  $sp$  (acetilénico) o  $sp^2$  (aromático, olefínico). Los enlaces con largas cadenas de alquil están inclinados a preferir los radicales metilos para reaccionar.

### 3.6.1 Mecanismos de descomposición de iniciadores.

Los mecanismos de descomposición de los compuestos peróxido están relacionados con la procedencia de los grupos radicales y su descomposición si son alcoxi o alquil; se puede observar la diferencia en los esquemas 5 y 6.

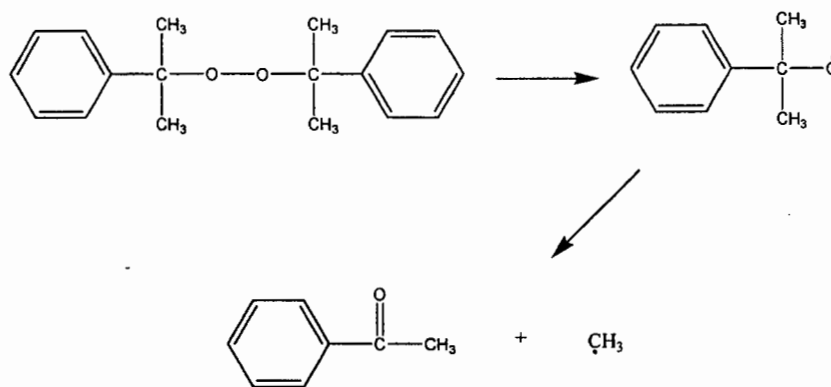


Un compuesto que se descompone en radicales alquil y alcoxi puede iniciar el proceso de injerto de la molécula independientemente de su origen. El iniciador di-terbutil peroxi (peróxido de di-terbutilo) es muy complejo en su descomposición. Durante dicha descomposición es posible encontrar productos intermedios tipo radical alquil.

Comparando con los iniciadores alcoxi, los peróxidos son preferidos para experimentos de injercción aun cuando también se pueden utilizar compuestos “azo”. Los azonitrilos como el azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), poseen tiempos de vida más cortos que los iniciadores peróxidos y muestran una ligera tendencia a la abstracción de hidrógeno; los iniciadores del

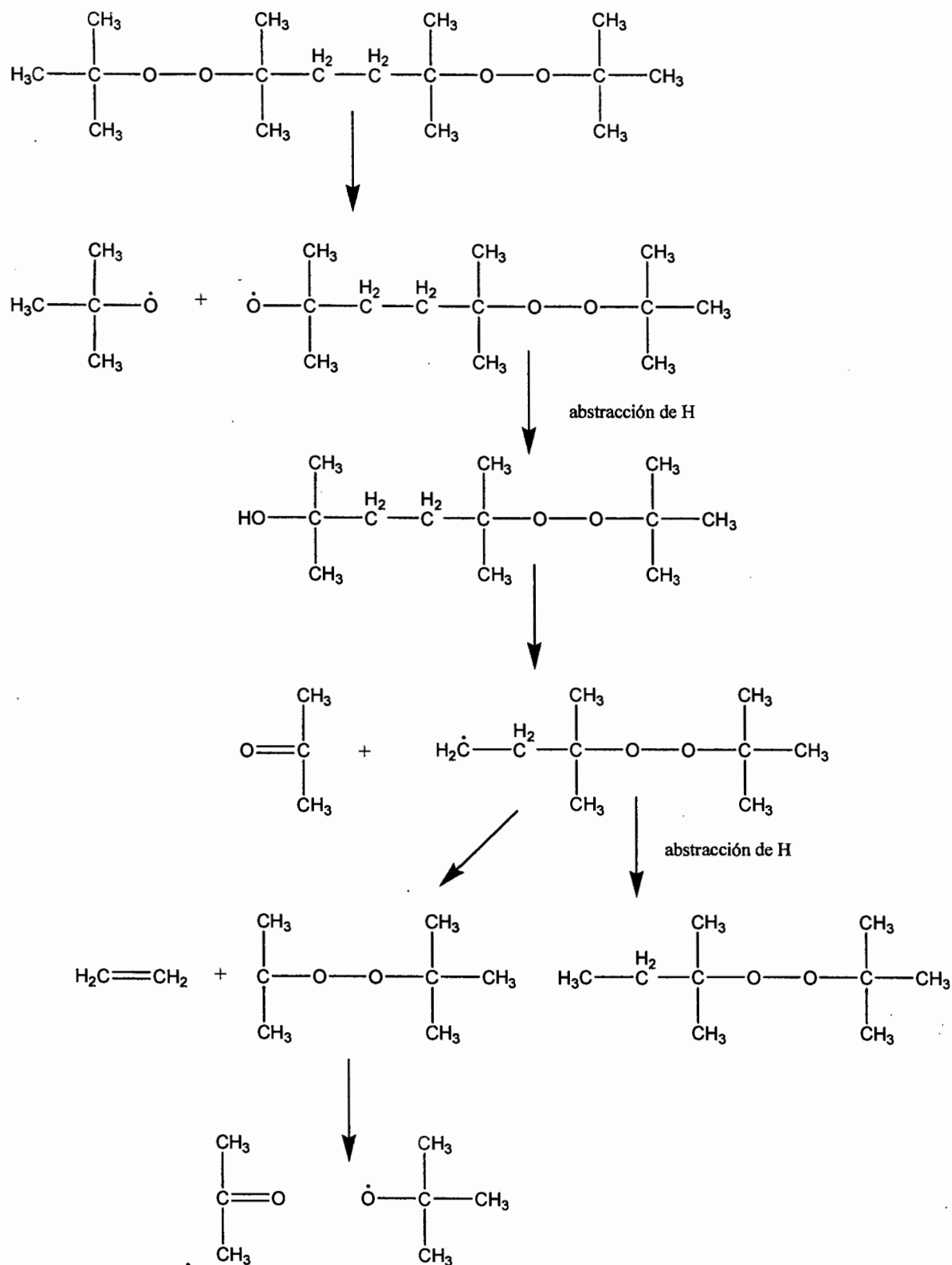
tipo azo tienen la ventaja de que no inducen descomposición de los materiales que se exponen a ellos.

Esquema 5. Descomposición del iniciador peróxido de dicumilo (DCP).<sup>(24)</sup>



El tiempo de vida media es un factor muy importante para considerar la concentración de radicales transientes generados y contemplar el tiempo de residencia en extrusión reactiva, un iniciador con un tiempo de vida media muy grande no podría usarse en la extrusión reactiva, debido a que éste debería reaccionar en la zona de reacción del extrusor. Un tiempo de vida medio muy corto iniciará una alta concentración de radicales activos (transientes) para la misma concentración de iniciador, esto puede generar un entrecruzamiento por combinación radical-radical (tipo fibras de madera). Otra posible consecuencia es la limitación de difusión del monómero en los sitios particulares de reacción. Los tiempos de vida cortos limitan la extrusión reactiva, además es necesario elegir la correcta concentración de reactivos, el método de introducción de los mismos para evitar aglomeraciones y permitir que las especies se difundan en el polímero.<sup>(24)</sup>

Esquema 6. Descomposición del iniciador 2,5-di(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (DTBH)  
 por la ruta de abstracción y por rompimiento de cadena. <sup>(24)</sup>



### 3.7 NITRÓXIDOS

Los grupos nitroxil, mejor conocidos como radicales tipo nitróxido, son compuestos que contienen un grupo N-O, el cual posee un electrón desapareado. La estructura de este fragmento puede concebirse como una superposición de dos estructuras resonantes (Esquema 7). La contribución de las dos estructuras es diferente, depende de los efectos de conjugación y polaridad del medio. El nombre nitróxido se extiende a ciclos que contengan heteroátomo y a radicales no cíclicos <sup>(25)</sup>

*Esquema 7. Estructura resonante de nitróxido*



Los radicales nitróxido tienen la capacidad de combinarse y de reaccionar por radicales libres con radicales alquil y peroxialquílicos. A elevadas temperaturas los radicales nitróxido son capaces de abstraer hidrógenos de cadenas de hidrocarburos. La actividad de radicales en este tipo de reacciones depende de las interacciones spin-spin entre los centros radicales del respectivo grupo nitróxido. <sup>(26)</sup>

En la síntesis de resinas, es sabido que las polidispersidades estrechas pueden obtenerse usando polimerización por radicales libres vivientes, la estabilidad de los radicales libres tipo nitróxido hace que éstos puedan formar enlaces débiles y propagar el crecimiento de cadena en reacciones subsecuentes; estos radicales reaccionan para formar un producto temporal. Los nitróxidos estables promueven la disociación de los iniciadores peróxidos y contribuyen a habilitar cadenas poliméricas para que éstas inicien la polimerización al mismo tiempo. Las alcoxiaminas son conocidas por ser ampliamente utilizadas en la iniciación de polimerizaciones controladas; un ejemplo de esto es una reacción de estireno con peróxido de benzoílo (BPO) en presencia de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-1-oxil (TEMPO); en este caso provoca la formación in situ de la alcoxiamina. La reacción de este tipo realizada a 123°C y con 69 h promueve la formación de polímeros con polidispersidades angostas, indicando con ello el carácter viviente de la reacción. <sup>(27, 28)</sup>



Kurosaki *et al.*, han comprobado que el uso de precursores basados en grupos nitróxido como el poli-4-metaciloamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y poli-4-metacrililoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, pueden ser utilizados para realizar homopolimerizaciones y copolimerizaciones de estireno-maleico y otros polímeros. <sup>(29)</sup>

### **3.8 POLIMERIZACIÓN VIVIENTE POR RADICALES LIBRES.**

El estudio sobre la síntesis de polímeros que permiten el crecimiento preciso de cadena y el crecimiento de grupos funcionales en posiciones específicas de cadena conciernen a la polimerización radicalica viviente. Algunas de las ventajas que ofrece la polimerización radicalica sobre otro tipo de polimerizaciones es su factibilidad de efectuarse en agua (en emulsiones), ya que el contenido de impurezas no interfiere significativamente con la reacción (oxígeno, aditivos), y que se cuenta con una amplia variedad de monómeros para polimerizarse, sin embargo, las polimerizaciones por radicales libres tradicionales no ofrecen el control sobre la estructura del polímero y su funcionalidad como es el caso de la polimerización iónica. En este sentido, la polimerización radicalica viviente tiene el objetivo de definir los pesos moleculares y la funcionalidad. Usando esta técnica la funcionalidad de los polímeros y sus distribuciones de peso molecular pueden predefinirse en base a las concentraciones de monómero e iniciador.

### **3.9 POLIMERIZACIÓN MEDIADA POR NITRÓXIDOS (NMP).**

La polimerización mediada por nitróxidos (NMP) procede de trabajos realizados por Rizzardo y Solomon que datan de los años 1970 y 1980 <sup>(30)</sup>, éstos se enfocaron al estudio de la formación de radicales derivados de un iniciador (nitróxido), cuyo resultado forma alcoxiaminas que pueden usarse para un posterior crecimiento de polímero. Como ejemplo se tiene el crecimiento de polímero a partir del calentamiento de una alcoxiamina en presencia de monómero en los poliacrilatos.

#### **3.9.1 Mecanismo de reacción.**

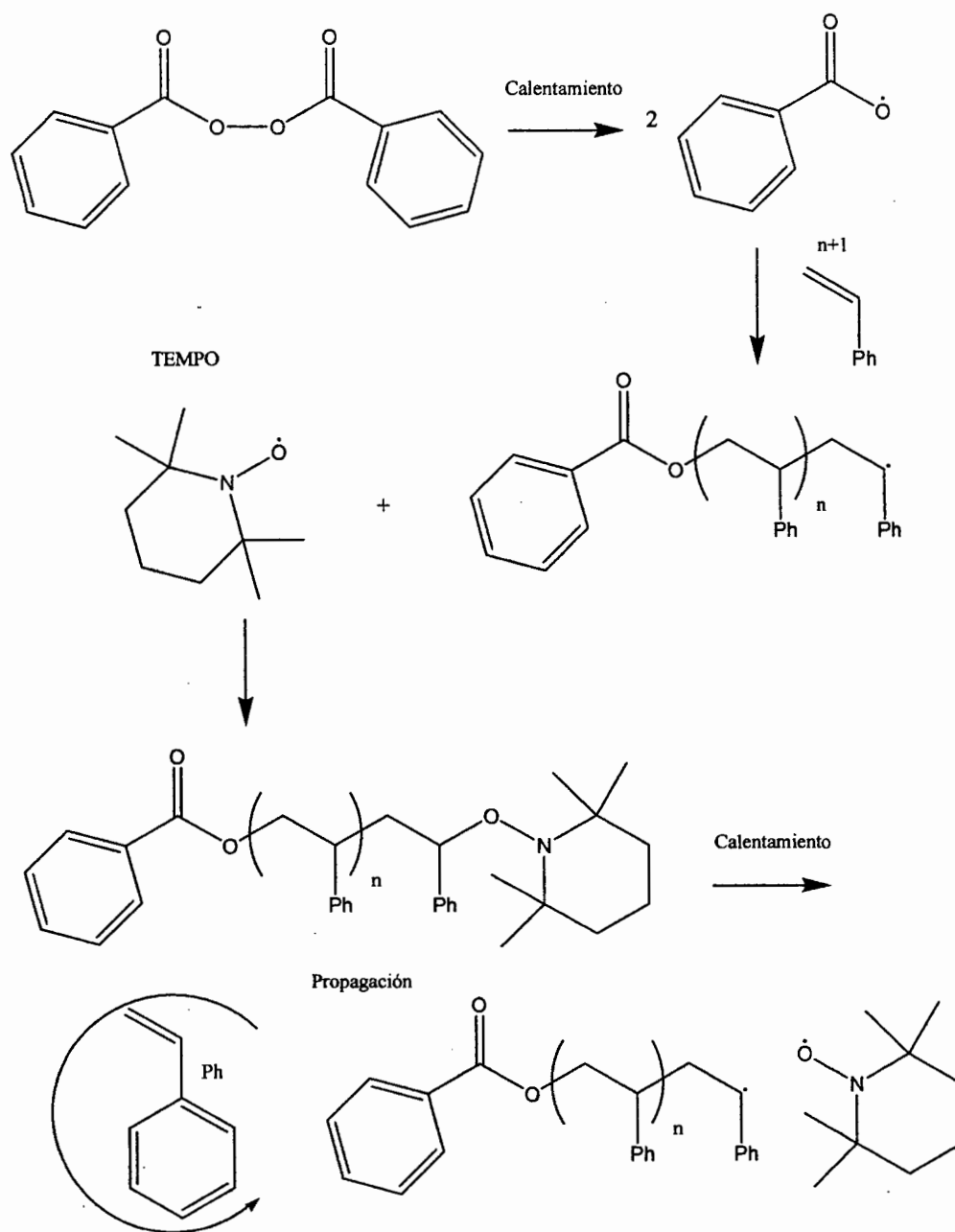
El mecanismo de reacción se muestra en el Esquema 8. En este tipo de reacciones el enlace C-O es suficientemente débil tal que permite que se produzca un rompimiento homolítico

reversible. Esto ocurre de preferencia a temperaturas mayores a los 100°C, de este modo se establece un equilibrio entre las especies durmientes y las cadenas activas.<sup>(30)</sup>

En un estudio de Georges,<sup>(27)</sup> enfocado en polimerización de estireno en presencia de peróxido de benzoílo (BPO) y de nitróxido, se obtuvieron polidispersidades angostas a los pocos minutos de reacción, esto se tomó como un indicio de que la polimerización de la cadena es iniciada al mismo tiempo. La polidispersidad permaneció constante en el transcurso de la reacción sugiriendo que ésta es producto de un mecanismo viviente, conjuntamente con el incremento en el peso molecular con el tiempo de reacción, es decir, a conversiones altas se conservó la polidispersidad. En este tipo de reacciones la relación entre nitróxido e iniciador juega un papel muy importante, ya que por medio de estos componentes se controla la velocidad de la reacción. Cuando se utilizan altas relaciones de nitróxido/iniciador (BPO) en polimerizaciones en solución o suspensión se afecta la reacción volviéndola lenta pero se logra la obtención de polidispersidades angostas, al usar este mismo tipo de relaciones los pesos moleculares disminuyen considerablemente. Cuando se emplean nitróxidos en la reacción de polimerización para la obtención de polidispersidades angostas, se denomina a esta técnica como polimerización mediada por nitróxidos (NMP) por sus siglas en inglés.<sup>(27)</sup>

Otros métodos de polimerización radicalica viviente son: polimerización por transferencia de átomo (*ATRP*) y *polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación (RAFT)*<sup>(30)</sup>

Esquema 8. Polimerización radicalica viviente mediada por nitróxidos NMP.<sup>(30)</sup>



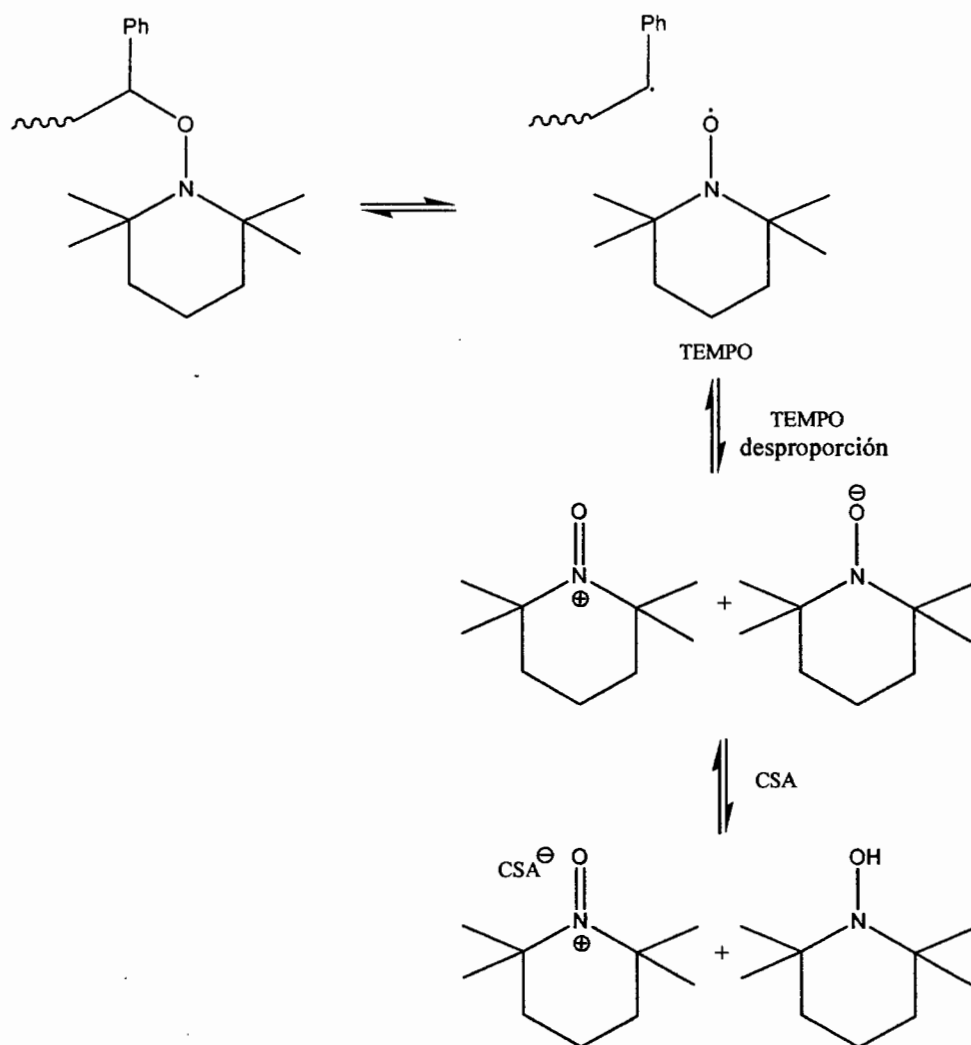
En trabajos de Connolly y Scaiano<sup>(31)</sup> el TEMPO, muestra la capacidad de abstraer hidrogeno al activarse a elevadas temperaturas del orden de 130°C. La pobreza electrónica de los nitróxidos como el bis(trifluorometil-nitróxido) permite la abstracción de átomos de hidrogeno

desactivados en condiciones ambientales. Coseri, Mendenhall,<sup>(32)</sup> estudiaron la propensión de los nitroxidos en abstraer un hidrógeno alílico secundario en una olefina secundaria y su posterior adición a la misma. Demostraron que los nitroxidos con los que trabajaron son mas afines a la abstracción y luego a la adición, que al proceso opuesto, es decir, que se lleve a cabo primero ocurre la adición y posteriormente la abstracción. La abstracción del hidrógeno alílico del nitroxido proporciona un radical alílico intermedio, este radical es atrapado por el nitroxido para dar origen a un ciclohexeno regioisomérico y una importante ruta de abstracción. Alternativamente la adición del nitroxido a una olefina genera un radical intermedio.<sup>(33)</sup>

Los ácidos orgánicos, sales orgánicas y anhídridos usados como aditivos en la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP) incrementan la velocidad de polimerización. Georges<sup>(34)</sup>, demostró que la adición del ácido canforsulfónico (CSA) aunado al iniciador (BPO) en polimerización radicalica de estireno mediada por nitroxidos (TEMPO). El logró incrementar el peso molecular y la conversión, con disminuciones en polidispersidad. En algunas polimerizaciones donde no se utilizó nitroxido, los resultados no mostraron un cambio importante en la adición del ácido CSA, por ello se deduce que la interacción de ácido con el nitroxido produce la mejora de la reacción en lo que se refiere a pesos moleculares y polidispersidad.

En lo relativo al avance de la polimerización, la terminación de cadena causa un aumento en la concentración de nitroxido, por consiguiente el equilibrio de fuerzas se mueve hacia las especies durmientes, y el crecimiento de cadena se inhibe. Al remover el nitroxido en exceso el equilibrio de reacción cambia al sentido contrario, es decir, se forman especies radicales activas y de este modo se acelera la velocidad de polimerización. Ver Esquema 9.<sup>(33)</sup>

Esquema 9. Polimerización mediada por nitróxidos. <sup>(33)</sup>



El TEMPO es conocido como un radical orgánico estable que puede ser reversible bajo condiciones de oxidación –reducción. Los polímeros TEMPO-acarreadores, son sintetizados por polimerización vía radicales del TEMPO-metacrilato y oxidación sucesiva.<sup>(35)</sup> Y por intercambio de esteramida de polímeros esterificados con los grupos amino TEMPO. También se han sintetizado polímeros TEMPO acarreadores por medio de polimerización de apertura de enlace por metátesis, en monómeros de norborneno.<sup>(35)</sup>

### 3.10 FUNCIONALIZACIÓN.

M. Appelt *et al.*,<sup>(36)</sup> realizaron un trabajo en el que se obtuvieron injertos controlados polimerizables usando un 4-acriloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-Oxil (AOTEMPO), a través de polimerización en masa. Lograron formar y unir una alcoxiamina a la cadena polimérica; la alcoxiamina consiguió funcionalizar al polímero. Los enlaces formados funcionan como radicales libres estables capaces de realizar polimerizaciones de injerto controlado. En el campo de los polímeros injertados existen tres diferentes vías establecidas. Primero esta la funcionalización de monómeros y su copolimerización. Los grupos funcionales inician el crecimiento de cadena y el subsiguiente injerto. La polimerización en este tipo de reacciones puede realizarse por: radicales libres, metallocenos, aniónica o polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP). El segundo es la funcionalización de una cadena ya polimerizada, comúnmente, la funcionalización se realiza por irradiación. El tercer método involucra la polimerización de macromonómeros por medio de síntesis avanzada por procesos controlados.

En este artículo de Appelt<sup>(36)</sup> se mostró que es posible realizar injertos controlados por nitroxidos. El mecanismo consiste en la injercción de nitroxido en la cadena principal. En este trabajo primero se formó una alcoxiamina macromolecular con AOTEMPO, de este modo se preparó la cadena polimerizable, el siguiente paso consistió en la injercción; dicha injercción fue controlada por los nitroxidos permitiendo la obtención de pesos moleculares reproducibles. Esta forma particular de injerto controlado se caracteriza porque se obtienen injertos cortos; además no se detectó homopolímero libre y tampoco se presentó entrecruzamiento.<sup>(34)</sup>

Las reacciones de radicales libres en presencia de TEMPO se llevan a altas temperaturas, alrededor de 150°C o más<sup>(37,38)</sup>, la especificidad de la reacción de este tipo de radicales decrece al incrementar la temperatura. Cuando se llevan a cabo grandes abstracciones de hidrógeno las transformaciones de radicales primarios en radicales secundarios aumenta. Basados en la energía de disociación de los enlaces se ha encontrado que los radicales metil y alcoxi poseen la misma posibilidad de abstracción de hidrógeno ya que las reacciones son similares exotérmicamente (ver Tabla 2)<sup>(24)</sup>, sin embargo los enlaces C-CH<sub>3</sub> son más fuertes que los C-OR, por lo tanto, mientras los radicales alcoxi se inclinan por la abstracción de hidrógeno, los radicales metil son propensos a la adición a las dobles ligaduras. Generalizando

podemos decir que los radicales alcoxi muestran preferencia por la abstracción de hidrogeno al elevar temperaturas, en contraste, los radicales metil muestran menor propensión a abstraer hidrógenos y favorecen la homopolimerización.

Tabla 2. Energía de disociación de enlaces. <sup>(24)</sup>

Enlace	D(C-H) kJmol <sup>-1</sup>	Enlace	D(C-C) kJmol <sup>-1</sup>	$\Delta^a$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-H	435	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-H	339	96
CH <sub>3</sub> -H	435	CH <sub>3</sub> -H	356	79
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H	410	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H	343	67
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -H	395	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -H	335	60
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -H	384	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -H	326	58
Ph-H	463	Ph-H	406	57

$$\Delta^a = D(\text{C-H}) - D(\text{C-C})$$

Al hablar de la velocidad de descomposición del radical es ampliamente sabido que cuando ésta es lenta la eficiencia del iniciador disminuye. Cuando el proceso se realiza en un medio de altas presiones existe la fuerte tendencia al rompimiento de enlaces. Cuando se manejan altas viscosidades (procesos en fundido), la difusión controla la reacción radical-radical. La difusión en fundido es menor que en solución. Como consecuencia la velocidad de descomposición del iniciador es más lenta en fundido y su eficiencia es menor. <sup>(24)</sup>

Las reacciones de los radicales alcoxi están relacionadas con la partición  $\beta$  de cadena, esta reacción se favorece al realizar la reacción en altas temperaturas dejando a un lado la abstracción o la adición; de estas dos últimas se sabe que la abstracción es favorecida sobre la adición.

La relevancia del iniciador nos hace tomar en cuenta algunos parámetros importantes para su correcta selección como son la solubilidad, la volatilidad del mismo (esto concierne al método de introducción y condiciones de seguridad), la forma física del iniciador, la susceptibilidad

del iniciador para inducir la descomposición y otras reacciones, el tiempo que tarda la reacción y la formación de otros productos, etc. <sup>(39)</sup>

En la extrusión reactiva es común el uso de coagentes para promover las reacciones de injerto de algunos monómeros o para inducir sitios de reacción; un monómero utilizado para estos fines es el estireno, el cual ayuda a minimizar los sitios de reacción e incrementa el grado de injerto. En este caso se busca que el monómero y el coagente (el otro monómero) reaccionen por radicales libres en la cadena de poliolefina o del material en cuestión y que se propaguen en la misma, para esto se buscan co-monómeros ricos en electrones. El estireno es un efectivo coagente que ayuda a la reacción de monómeros con deficiencia de electrones como el anhídrido maleico (MAN), su uso se ha reportado en la literatura desde 1973.<sup>(40)</sup> El anhídrido maleico es uno de los monómeros reactivos más utilizados en la funcionalización de polímeros, éste se injerta en poliolefinas por técnicas de radicales libres, por reacciones iónicas o usando radiación, este proceso es conocido comúnmente como maleatado. El injertado no es un proceso exclusivo de la extrusión reactiva, este tipo de reacciones se pueden realizar en solución y en suspensión; los grupos pendientes de MAN proveen la funcionalidad del polímero al cual se adhieren y facilitan su entrecruzamiento y la compatibilidad con otros materiales (polímeros, cargas o rellenos). La reacción entre una poliolefina y el MAN puede iniciarse por medio de peróxidos o usando compuestos azo (como el AIBN) <sup>(24)</sup>; la formación de radicales libres de la poliolefina genera sitios lábiles para la polimerización del MAN pero también disminuye la eficiencia de la reacción, debido a la alta concentración de iniciador se promoverá la terminación rápida de radicales libres primarios. La degradación de cadenas de polímero resulta de la formación de macroradicales formados por transferencia de cadena del MAN en el sitio radical vecino. En los mecanismos de rompimiento de cadena y entrecruzamiento durante el maleatado de cadenas poliméricas domina el rompimiento  $\beta$  de cadena, aunque puede haber otro tipo de mecanismos de reacción como los Diels-Alder y Alder-Ene, éstos han sido usados para intentar reducir la degradación del polímero por radicales libres. <sup>(15)</sup>

Además de las consideraciones relacionadas con los reactivos, el proceso de la reacción, etc, es importante tomar en cuenta la atmósfera en la que se llevará a cabo la reacción, ya que el



oxígeno del aire puede afectar la eficiencia de la reacción, tomando parte en la reacción de iniciación. <sup>(22,41)</sup>

Cuando se injertan grupos funcionales en una cadena polimérica, pueden influir en algunas propiedades del polímero como la compatibilidad, permeabilidad, adhesividad, etc. Uno de los objetivos más buscados en la funcionalización es lograr la obtención de un polímero funcional definido, con distribuciones de peso molecular estrechas y un arreglo homogéneo de los grupos funcionales en la cadena de polímero. Estudios relacionados con la hidrobioración de polidienos muestran que la funcionalización de poliolefinas con un grupo borano puede ser factible, este mecanismo consiste en atacar a los grupos cercanos a las dobles ligaduras, especialmente a grupos vinilo, por medio de un grupo borano. La hidrobioración es una reacción que puede funcionalizar una gran variedad de polímeros pero tiene un inconveniente, posee varios sitios de reacción que promueven la partición de cadena y/o el entrecruzamiento en los polímeros. Luego de algunos estudios relacionados con las reacciones de hidrobioración con varios polidienos se dedujo que la reactividad mantiene un orden decreciente en estos casos: 1,2 polibutadieno > 1,4 polibutadieno > 1,4 poliisopreno. Este estudio se realizó en moléculas mucho más pequeñas que el sustrato de nuestra investigación, y se sugiere que el factor estérico es fundamental en la funcionalización de poliolefinas, lo cual puede tomarse como referencia para otros polímeros <sup>(42)</sup>.

Las reacciones en las que se usan los grupos borano se realiza en condiciones de oxidación con ello se convierten en un sitios reactivos para radicales libres; seleccionando el grupo borano correcto y las condiciones de reacción, es posible polimerizar e injertar este polimetacrilato de metilo por radicales libres a otro sustrato para formar un copolímero con estructura controlada. En este tipo de reacciones es posible utilizar iniciadores tipo peróxido o azo, pero ambos requieren de una elevada temperatura para poder descomponerse y generar los radicales lo cual puede traer consecuencias como la reducción de pesos moleculares de la cadena polimérica principal y la pérdida importante de propiedades físicas. <sup>(43)</sup>

El método de injercción por radicales libres también ha sido utilizado en elastómeros. En un estudio sobre la hidrobioración de un elastómero usando un bicicloborano se produce una

mezcla de polímeros funcionalizados, esto se realiza con una primera reacción que tiene lugar en los dobles enlaces, la doble ligadura se rompe y una molécula se injerta en este sitio convirtiéndolo en un compuesto funcionalizado, que al ser expuesto a una atmósfera de oxígeno en presencia de radicales libres tiene la habilidad de copolimerizar. <sup>(44)</sup>

### **3.11 EXTRUSIÓN REACTIVA COMO FUNCIONALIZACIÓN A NIVEL INDUSTRIAL.**

El tipo de reacciones realizadas en procesos en fundido, como las que ocurren en la formación de compositos, tiene que ver con la técnica de extrusión reactiva. Dicha técnica ha venido estudiándose y utilizándose desde hace varios años por la compañía Exxon Chemical Company. Dentro de los usos más comunes se encuentran el control de la degradación de polipropileno por medio de radicales libres para conseguir bajas distribuciones de peso molecular, la injercción de algunos monómeros como el anhídrido maleico o el ácido acrílico a poliolefinas para modificar su compatibilidad y también la halogenación de poliolefinas. <sup>(45)</sup>

La extrusión reactiva se utiliza por ejemplo, para introducir grupos funcionales en moléculas de polímero por medio de la injercción. Algunas de las reacciones de injercción más comunes son: halogenación, sulfonación <sup>(46)</sup>, introducción de hidroperóxidos, introducción de grupos carboxílicos o grupos trialcóxisilil a través de injercción con sulfonil azidas, protección de grupos ácido carboxílico para promover su estabilidad térmica, ciclización de grupos ácido carboxílico o grupos éster colgantes, neutralización de ácidos carboxílicos y transesterificación. <sup>(45)</sup>

La extrusión reactiva debe tomar muy en cuenta el enfoque químico, es decir, es de vital importancia considerar la cinética de la reacción que se desea obtener. Algunas ventajas de la extrusión reactiva son la rapidez con la que es posible producir polímero a partir de monómero, la capacidad que se tiene para modificar polímeros, la compatibilización de mezclas, etc. Para tener una producción exitosa de un material polimérico, es necesario diseñar una reacción química que se produzca de manera eficiente en el tiempo de residencia disponible en la extrusión. En la literatura existen algunas reacciones que se han usado tradicionalmente para la modificación de polímeros y en su mayoría se refieren a trabajos de

reacciones de injerto de poliolefinas con monómeros insaturados, particularmente usando (MAn) <sup>(47,48,49,50)</sup> o vinilsilanos <sup>(45)</sup>. El diseño de nuevos procesos de extrusión reactiva debe tomar en cuenta la energía de activación de la reacción, la cual debe ser baja. Su facilidad de uso en termoplásticos, debido a que estos materiales poseen puntos de fusión definidos y este punto puede tomarse en cuenta para el proceso de reacción. Sin embargo, en reacciones químicas lentas o en polímeros que no tienen un punto de fusión definido la temperatura de extrusión debe elegirse un poco menor al punto donde los reactivos y/o aditivos comiencen a degradarse (excepto cuando se degrada el polímero). En el caso de que los polímeros necesiten una alta temperatura de fundido y que requieran de iniciadores, el uso de plastificantes o lubricantes es de gran ayuda para controlar la velocidad de la reacción, en estos casos es necesario que el mezclado sea suficientemente bueno como para hacer que los grupos reactivos se mantengan en contacto. En general los extrusores monohusillo brindan el mezclado suficiente para lograr que las reacciones sean homogéneas. La dificultad de obtener un producto comercial a base de extrusión reactiva que contenga las características deseadas por el consumidor implica otros procedimientos hasta llegar al producto final, como moldeado, pintado, etc., y esto hace imperante que la reacción producto de la extrusión reactiva sea estable y que soporte subsecuentes procedimientos. <sup>(45)</sup>

La extrusión reactiva también puede utilizarse para llevar a cabo la funcionalización de polímeros preformados, es decir la modificación química de polímeros existentes añadiendo grupos funcionales. Particularmente la modificación de elastómeros se ha realizado por medio de las reacciones químicas con cloro, injertando esta molécula en polímeros como polibutadieno, hule butilo, etc., La adición de moléculas hidrofílicas en elastómeros parece ser uno de los mas significativos experimentos debido al cambio que ofrece en las propiedades de los elastómeros ordinarios. En estas reacciones se forman copolímeros de cadena hidrofóbica con ramas hidrofílicas, este tipo de polímeros tiene aplicaciones en recubrimientos y polímeros biomédicos. <sup>(51)</sup>

La eficiencia de mezclado de reactivos ayuda a optimizar la magnitud del injerto, minimizando los sitios de reacción y controlando la naturaleza del injerto. El mezclado está en función del diseño de husillo, temperatura de fundido, la presión, propiedades reológicas del

polímero y la solubilidad del monómero y del iniciador que serán añadidos en el polímero a modificar. Con respecto a la presión se conoce que las altas presiones, que son resultado de la propia reacción, facilitan la solubilidad del monómero y el iniciador en las poliolefinas; la ventaja de tener una buena solubilidad es que se genera una menor degradación del polímero por partición de cadena.

En el procesado reactivo pueden existir varias reacciones como: rompimientos de enlace en la descomposición de iniciadores, rompimiento de cadena de polímero y su consecuente degradación, formación de nuevos enlaces durante la propagación por combinación radical-radical como consecuencia de la abundancia de sitios de activación en la molécula.

Como ya se había mencionado anteriormente, la extrusión reactiva es muy utilizada en la modificación de poliolefinas, al procesar una poliolefina en fase fundida las reacciones más comunes pueden ser: <sup>(24)</sup>

- entrecruzamiento de radical en el sustrato poliolefinico
- rompimiento de cadena de radical inducido en el sustrato poliolefinico
- degradación por esfuerzo inducido en el sustrato poliolefinico
- homopolimerización del co-monómero

Este tipo de reacciones también pueden producirse durante la formación de compositos.

### **3.12 ANTECEDENTES Y PROPIEDADES DEL HULE BUTILO.**

En 1937 se produjo el primer elastómero vulcanizable base isobutileno incorporando pequeñas cantidades de una diolefina (isopreno) en la molécula del polímero. Esto presentó el primer concepto de funcionalización de poliolefinas por vulcanización en un copolímero saturado. El correspondiente producto vulcanizado de este nuevo copolímero mostró propiedades únicas y especiales; por ejemplo, baja permeabilidad a los gases, alta histéresis, resistencia al calor en intemperie, resistencia al ozono, al ataque químico y al rasgado.

En ese mismo año aparece una patente en la que se describe la polimerización de isobutileno con un dieno conjugado a baja temperatura usando un catalizador Friedel-Crafts <sup>(52,53,54)</sup>.

El hule butilo hizo su aparición en 1942, <sup>(55)</sup> se obtuvo por copolimerización catiónica de isobutileno con isopreno. Los derivados halogenados cloro y bromo butilo surgieron en 1960 y fueron comercializados desde entonces, éstos proveen una mejor flexibilidad de vulcanización y mejoran la compatibilidad con otros hules al ser curados, algunas veces se hacen mezclas de butilo con elastómeros de propósito general.

Los polímeros base hule butilo se encuentran entre los hules más comúnmente usados en el mundo, especialmente se aplican en la industria de neumáticos, sin embargo tiene otras aplicaciones que emplean sus propiedades únicas. Sus propiedades de resistencia únicas lo hacen útil para usarse sin necesidad de curado como en hojas de hule, caucho y selladores, adhesivos y goma de mascar.

Las características moleculares de bajos niveles de insaturación (isopreno) respecto a grandes segmentos de poli-isobutileno producen cualidades especiales. La permeabilidad que presentan las películas de hule butilo está relacionada con la difusión de las moléculas del gas a través de la membrana y con la solubilidad del gas en el elastómero. La porción de isobutileno en la molécula del hule butilo provee baja permeabilidad y esto lo convierte en material de uso casi exclusivo en tubos internos de llanta (cámaras de llanta). También ha ganado importancia en neumáticos sin cámara, cojines inflables, bolsas de acumuladores, y para silenciar los sonidos aéreos. <sup>(58)</sup>

Con el vulcanizado de hule butilo usando algunos sistemas de entrecruzamiento pueden obtenerse materiales resistentes al calor, también pueden usarse en sistemas de presión de curado de neumáticos. Los parches resisten varios ciclos de curado usando altas temperaturas y están listos en pocos minutos. Otras aplicaciones están relacionadas con el manejo de materiales calientes y otros utensilios usados en alta temperatura.

Los bajos niveles de insaturaciones también hacen del hule butilo un polímero resistente al ozono comparado con otros hules de polidieno. <sup>(56)</sup> Debido a su máxima resistencia al ozono resulta muy útil en instrumentos eléctricos, otra característica importante es su resistencia al intemperismo por lo que puede usarse en hojas de elastómero para aplicaciones de

impermeabilización en tejados y otras aplicaciones relacionadas con el contacto con el agua, también son necesarios en la preparación de adhesivos sensibles a la presión. <sup>(56,55)</sup>

Las propiedades viscoelásticas del hule butilo son resultado de la estructura de poliisobutileno presente en la cadena. Esta cadena molecular con grupos metilo situados en cada átomo de carbono de la cadena le brinda un fuerte retardo en la respuesta en la deformación elástica. Su amortiguamiento y la absorción de los golpes lo vuelven útil en importantes aplicaciones en la suspensión automotriz. Cuenta con el más efectivo control de transmisión de fuerzas vibratorias en la frecuencia de resonancia y para evitar el efecto vibratorio en estructuras o carrocerías pueden fabricarse monturas automotrices con algunas composiciones con el hule butilo.

Sin embargo, los coeficientes de absorción de los materiales viscoelásticos decrecen con altas frecuencias. En estos casos, el cambio dinámico comienza a ser un factor importante ya que está gobernado por la transmisión de esfuerzos y además este comportamiento dinámico puede verse influenciado por las variantes en composición, el tamaño y la forma de la pieza a moldearse. El comportamiento de absorción de esfuerzos en un elastómero puede asociarse con el alto coeficiente de fricción que presenta el hule a medida que soporta ondulaciones en superficies rugosas. Ésta propiedad le da el potencial de ser usado en los neumáticos. El comportamiento de absorción de un elastómero puede asociarse con el alto coeficiente de fricción que se presenta entre el hule butilo y una superficie rugosa o con ondulaciones.

La naturaleza saturada del hule butilo le imparte resistencia a la humedad a todos sus productos. Esta capacidad se utiliza en aplicaciones eléctricas y para su uso en exteriores. Esta misma naturaleza le proporciona características de solubilidad que pueden aplicarse a una variedad de aplicaciones de protección de superficies y en artículos marítimos. Su parámetro de solubilidad (7.8) <sup>(58)</sup> es comparable con el de hidrocarburos alifáticos y cíclicos, pero es diferente de los parámetros de solubilidad de solventes polares oxigenados, plastificantes tipo éster, aceite vegetal, y fluidos sintéticos hidráulicos.

Mientras que los hules vulcanizados de butilo podrán ser altamente hinchados por solventes hidrocarbonados y aceites, estos sólo se afectan ligeramente por solventes oxigenados y otros líquidos polares. Este comportamiento se aprovecha en utensilios elastoméricos para sistemas hidráulicos que usan fluidos sintéticos. <sup>(56)</sup> Este comportamiento se observó al comparar el hinchamiento del hule butilo con otros elastómeros; el hinchamiento del hule butilo fue mucho menor que hule natural, SBR, neopreno. El bajo grado de insaturaciones en la cadena principal imparte resistencia a los minerales ácidos; p.e. después de 13 semanas de permanecer sumergido en ácido sulfúrico al 70% , los compuestos del butilo tuvieron una pequeña pérdida en la resistencia tensil y elongación mientras que el hule natural y el SBR se degradaron.

Los métodos de vulcanización del hule butilo son básicamente 3, vulcanización acelerada por azufre, entrecruzamiento con dioxina y compuestos dinitrosos, y curado de resina con polimetilol – fenol <sup>(56)</sup>.

En un estudio de síntesis de hule butilo realizado por Kunts *et al.*, <sup>(52)</sup> se produjo este elastómero por medio de una co-polimerización aniónica partiendo particularmente de 1,4 isopreno y de isobutileno.

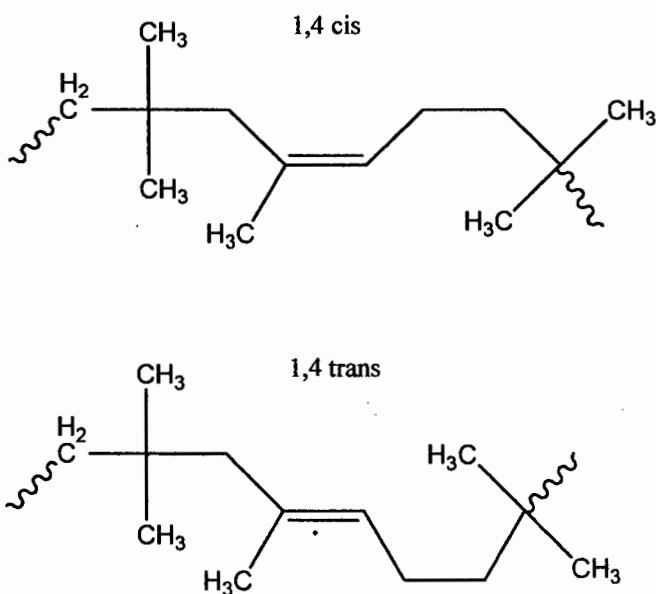
La forma en la que el isopreno se incorpora en la macromolécula ha sido objeto de estudio en múltiples investigaciones. Rehner <sup>(59)</sup> uso la degradación por medio de ozono para investigar la microestructura del isopreno y concluyó que aparentemente la posición 1,4 (ya sea cis o trans) es casi exclusiva, las cantidades de aparición de adiciones 1,2 y 3,4 son menores del 1 % según los estudios realizados <sup>(59)</sup> ver Esquema 10.

Con el paso de los años las técnicas de caracterización fueron mejorando y gracias a ello se pudo contar con la ayuda de la resonancia magnética, esta técnica se utilizó para tratar de elucidar la estructura de la macromolécula. Luego de varios estudios Chu y Vukov <sup>(55)</sup> llegaron a la conclusión de que las unidades de copolímero se integraban en configuración cabeza-cola, con unidades de isopreno en adición 1,4 con una geometría predominante trans.

Se usó la técnica de  $^{13}\text{C}$  para cuantificar las unidades de isopreno y para identificar los posibles isómeros de la macromolécula. De acuerdo con los resultados de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  en copolímeros de isopreno se tiene que la parte olefínica corresponde a la que aparece entre 100 y 150 ppm, es decir a campos bajos, mientras que la parte alifática del polímero se presenta en campos altos, especialmente entre 0 y 60 ppm.

Después de realizar varios experimentos en los que la macromolécula de hule butilo se fue enriqueciendo con isopreno se encontraron señales de resonancia entre 110 y 120 ppm lo que indica la presencia de microestructuras en posiciones 1,2 o 3,4 (ya que estas dejarían un grupo vinilo colgante  $\text{CH}_2=$ ).<sup>(53)</sup> También se observó que la macromolécula que contiene isopreno en posición 1,4 no es reactiva a Diels-Alder debido a que no contiene grupos pendientes como las que presentan posiciones 1,2 o 3,4. Sin embargo en el artículo de Kunts *et al.*, se concluye que la existencia de unidades de isopreno al final de la macromolécula por lo que podría haber una pequeña posibilidad de funcionalización.

*Esquema 10. Estructura de Hule butilo.*





En el presente trabajo se eligió trabajar con el hule butilo debido a que posee un gran interés comercial ya que dado su capacidad de producir mezclas de termoplásticos y elastómeros vulcanizables, y con esto, es posible aprovechar las propiedades del hule butilo.

Como se había mencionado anteriormente el hule butilo posee varias propiedades que le permiten ser utilizado en diversas aplicaciones; sin embargo, su compatibilidad con otros elastómeros no polares, plásticos y negro de humo es pobre y sus propiedades de adherencia no son muy buenas.<sup>(51)</sup>

En algunos estudios realizados con el fin de mejorar las propiedades de adhesión interfacial entre el hule butilo y otros materiales (elastómeros, plásticos y cargas o rellenos), el uso de copolímeros en bloques o injertados como compatibilizadores y emulsificantes se han establecido para mejorar las interacciones y variar las morfologías en mezclas. Hay reportes de copolimerización en injerto de hule butilo usando métodos de polimerización aniónica secuencial,<sup>(61)</sup> el resultado de estos trabajos es la formación de copolímeros injertados bien definidos con pesos moleculares predecibles y distribuciones de peso molecular pequeñas; sin embargo, este proceso es algo complejo, requiere altas concentraciones de iniciador, co-iniciadores, donadores de electrones y la mayor dificultad estriba en que solo pocos monómeros pueden dar resultados esperados usando condiciones estrictas y muy bajas temperaturas de reacción.<sup>(57)</sup> Ante esta situación se decidió buscar alternativas para llevar a cabo copolimerizaciones que nos lleven al fin deseado.

Anteriormente se había mencionado que para producir nuevos materiales recientemente se ha recurrido a la modificación de polímeros existentes, pero para que se lleve a cabo la modificación química es necesario unir un grupo funcional reactivo en la cadena principal (funcionalización). El siguiente paso consistirá en realizar una injercción de otro polímero en la cadena principal. Un ejemplo de dicha modificación química en elastómeros es la epoxidación del hule natural.<sup>(62)</sup> Los elastómeros como el hule butilo poseen una naturaleza hidrofóbica y mediante este proceso es posible injertar oxido de polietileno (PEO) hidrofílico a la cadena principal, para volver hasta cierto punto hidrofílico al hule butilo, este tipo de modificaciones han llamado la atención en el campo de los recubrimientos y polímeros de interés biomédico.

En específico se busca funcionalizar el hule butilo no halogenado porque comparativamente con los hules halogenados posee una menor capacidad de compatibilización con otros polímeros como se ha visto en la comparación de varias mezclas de hule butilo normal, cloro butilo y bromo butilo realizadas con una poliamida. Se ha encontrado que las mezclas con clorobutilo presentan una mayor resistencia a la tensión y elongación comparada con mezclas realizadas con los otros 2 butilos, después de un proceso dinámico de vulcanización, de este proceso se obtienen materiales con propiedades superiores a los elastómeros-termoplásticos de tipo co-polímeros en bloques. Como un ejemplo se encontró que los valores de resistencia a la tensión y elongación se encuentran en orden de bromobutilo>clorobutilo>butilo. Otro beneficio que traería el mezclar los elastómeros con otros polímeros es la posibilidad de reciclaje <sup>(63)</sup>.

La permeabilidad a los gases se ha estudiado en polímeros para empacado de materiales. Como se había mencionado anteriormente, la permeabilidad a los gases es una propiedad muy importante en el hule butilo. La forma de medir esta propiedad a baja presión (menos de 1 atmosfera de presión) está establecida. Recientemente se han usado como separadores de gases. Para hacer una permeación selectiva: La presión depende de la permeabilidad que se desea encontrar. La permeabilidad a los gases aumenta cuando se aumenta la temperatura, por eso es necesario realizar estudios a temperaturas mayores a la temperatura ambiente; se considera que las moléculas de gas pasan a través del polímero de una forma más fácil debido a que la movilidad del gas y del polímero aumenta cuando se incrementa la temperatura. En este un trabajo de Terashita <sup>(64)</sup> se evaluó la permeabilidad a los gases (O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) de un hule natural y de un hule butilo; encontrando que la permeabilidad a los gases del hule natural es 10 a 15 veces mayor que la permeabilidad del hule butilo, es decir, que el hule butilo es más impermeable a gases.

La permeabilidad de los polímeros es sensible al empacado molecular en el estado amorfo. El movimiento de las moléculas del gas es dependiente del volumen libre disponible en la matriz polimérica, también depende de la energía cinética de las moléculas por superposición de fuerzas atractivas entre las cadenas de polímero. El mezclado de polímeros puede traer como

resultado propiedades no vistas anteriormente en sistemas poliméricos simples. Esto ha atraído una atención fuerte para su uso en aplicaciones de ingeniería. Las mezclas de polímeros juegan un papel importante en muchas aplicaciones de transporte, separación de gases y líquidos, barrera para empacado, etc. El transporte de gases a través de mezclas de polímeros es mas complejo y difícil de interpretar que en sistemas homogéneos ideales. La mayoría de las perturbaciones en los procesos de difusión se encuentran en la fase dispersa, los cambios en número, y tamaño de distribución de los poros en la interacción de fases y el mecanismo complejo de transporte.<sup>(63)</sup>

#### **4. HIPÓTESIS**

Aquí se plantea la posibilidad de sintetizar copolímeros con número y grado de injerto controlados. El copolímero a formar será poli(isobutileno-co-isopreno-g-(estireno-alt-anhídrido maleico)) el cual en lo sucesivo se mencionará como (IIR-g-(S-co-AnhM)) con diferentes grados de injerto de poliestireno-co-anhídrido maleico (SMA). Estos copolímeros se piensan utilizar como compatibilizantes en la preparación de nanocompositos. En específico se desea conseguir un copolímero que sea capaz de compatibilizar una organoarcilla y un elastómero. Se plantea modificar un hule butilo comercial funcionalizándolo por medio de nitroxidos, tales nitroxidos ayudarán a controlar el grado de injerto en el producto final.

Con los diferentes tipos de copolímeros según el nivel de injerto (injerto corto, injerto largo), se busca observar el comportamiento del copolímero como agente de acoplamiento entre el hule butilo y unas organoarcillas.

Se espera que el agente compatibilizante promueva la miscibilidad entre la organoarcilla y el elastómero comercial debido a que la naturaleza no polar del elastómero lo vuelve difícil de mezclar con cargas o rellenos, se desea observar los cambios o aportaciones importantes a los nanocompositos respecto a sus propiedades mecánicas y físicas al emplear el agente acoplante.

#### **5. OBJETIVO GENERAL**

El propósito general de este proyecto consiste en la síntesis de copolímeros de injerto formados a partir de un hule comercial, utilizando hule butilo (IIR, copolímero de isobutileno-isopreno por sus siglas en inglés). Se realizará una modificación vía radicales libres vivientes, usando la técnica de polimerización mediada por nitroxidos (NMP). Se incorporarán a éste varios injertos de estireno-anhídrido maleico. El número y proporción de grupos funcionales de injerto debe ser controlado. Se buscará probar estos copolímeros como agentes compatibilizantes y exfoliantes en nanocompositos de una matriz IIR con organo- arcillas.

## 5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Funcionalizar el hule butilo comercial usando nitróxidos.
- Realizar injertos de estireno-anhídrido maleico en el hule butilo con diferente nivel de injerto para formar varios copolímeros.
- Generar organocompositos con base en hule butilo y organoarcillas, utilizando como agente compatibilizante el copolímero sintetizado.
- Comparar la morfología de los organo-compositos formados usando los anteriores agentes de acoplamiento.
- Observar el comportamiento de organo-compositos al ser sometidos a una prueba mecánica.
- Analizar si existe alguna aportación importante en la propiedad de barrera a gases al usar el agente compatibilizante en los organo-compositos.

## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 6.1 REACTIVOS

A continuación se enumeran los solventes, reactivos y otros materiales utilizados durante el desarrollo de este trabajo.

*Tabla 3. Solventes usados en la síntesis y caracterización química del copolímero IIR-g-(S-co-AnhM).*

Solventes	Proveedor	Características	CAS
Acetona	T. J. Baker	Grado reactivo, 99.5% de pureza	67-64-1
Cloroformo	T. J. Baker	Grado reactivo, 99.8% de pureza	67-66-3
Cloroformo D	Sigma-Aldrich	Deuterado, 99.8 % de átomos	865-49-6
Dimetilformamida	Sigma-Aldrich	Reagent, ACS con 99.8 % de pureza	68-12-2
Metanol	T. J. Baker	Grado reactivo, 99.8% de pureza	67-56-1
Tolueno	Sigma-Aldrich	Anhidro, 99.8 % de pureza	108-88-3
Tetrahidrofurano	Sigma-Aldrich	Grado HPLC, 99.9 % pureza y libre de inhibidores	109-99-9

*Tabla 4. Reactivos usados en la síntesis del copolímero IIR-g-(S-co-AnhM).*

Reactivos	Proveedor	Características	CAS
4-Hidroxi-TEMPO	Ciba	97% de pureza	2226-96-2
4-OxoTEMPO	Sigma-Aldrich	97% de pureza	2896-70-0
TEMPO benzoato	Sigma-Aldrich	97% de pureza	3225-26-1
Luperox 101	Sigma-Aldrich	Grado técnico, 90%	78-63-7
Hule Butilo 268	Exxon Mobil	1.7% en peso de insaturaciones	

Los solventes y reactivos aquí mencionados fueron usados tal como se recibieron. El monómero de estireno fue destilado previamente a su uso, y almacenado a 2°C en un recipiente sellado y oscuro. El hule butilo también se purificó y este proceso se describirá más adelante.

*Tabla 5. Monómeros usados en la síntesis del copolímero IIR-g-(S-co-AnhM).*

Monómeros	Proveedor	Características	CAS
Estireno	Sigma-Aldrich	Reagent Plus, con 99 % de pureza	100-42-5
Anhídrido Maleico	Fluka	99% de pureza	108-31-6

*Tabla 6. Materiales utilizados en el vulcanizado de las mezclas de hule butilo*

Material	Proveedor	Características
Ácido estéarico	Suministro de especialidades Químicas	Lubricante
Agerite D	Suministro de especialidades Químicas	Antioxidante
Azufre	Suministro de especialidades Químicas	Agente vulcanizante
Dibenzotiazoldisulfuro (MBTS)	Suministro de especialidades Químicas	Acelerador
Disulfuro de tetrametil tiuramio (TMTD)	Suministro de especialidades Químicas	Acelerador
Closita 20A (C20A)	Southern Clay Products	Montorillonita natural, modificada con una sal cuaternaria de amonio
Oxido de Zinc	Suministro de especialidades Químicas	Carga o relleno
Strucktol JV46F	Southern Clay Products	Lubricante

*Tabla 7. Gases, selladores y medios térmicos usados en la experimentación*

Otros	Proveedor	Características	CAS
Aceite siliconado	Fluka	Para baños de aceite con temperaturas de - 50°C a +200°C	63148-62-9
Argón (gas)	Infra	Inerte, mas pesado que el aire, desplaza al oxígeno	74470-37-1
Grasa siliconada	Sigma-Aldrich	Para sellado de alta presión	
Nitrógeno líquido	CrioInfra	Temperatura de fusión -210°C	77-27-37-9
Oxígeno (gas)	Infra	Oxidante, incoloro, inodoro	7782-44-7

## **6.2 MATERIAL DE LABORATORIO**

### **6.2.1. Material y equipo de laboratorio usado en reacciones de funcionalización a pequeña escala.**

- Reactor enchaquetado de capacidad de 100 mL, tapa con 3 bocas
- Refrigerante, junta (14/20)
- Embudo de adición, junta (14/20)
- Agitador magnético
- Uniones, conexiones, válvula macho con llave de vidrio o teflón
- Septas
- Pinzas de tres dedos con sus nueces, pinza tipo clip
- Vasos de precipitado de 50mL, 200mL, 600 mL
- Pipetas pasteur
- Espátulas
- Mangueras de silicón, resistentes a temperaturas elevadas
- Parrilla de agitación
- Baño de aceite
- Bomba de vacío
- Bomba de recirculación de agua
- Balanza digital
- Estufa de vacío
- Ultracentrífuga
- Equipo completo de destilación
- Termómetro
- Mangueras para alto vacío
- Válvula reguladora de vacío
- Elevador mecánico (Gato)
- Manta de calentamiento
- Reóstato



### **6.2.2. Equipo utilizado en escalamiento de reacciones de funcionalización e injerto de hule butilo.**

- Reactor Parr, de acero inoxidable, 5 galones de capacidad, agitación variable, serpentín, registro digital de temperatura.
- Vasos de precipitado de 2 L
- Parrilla de agitación
- Agitador magnético
- Charola de acero inoxidable
- Estufa de vacío

### **6.2.3 Material y equipo utilizado en la preparación de mezclas**

- Mezclador interno tipo Brabender con capacidad de 75 mL y 85 mL
- Rotores cam
- Espátula de bronce
- Charolas de aluminio

### **6.2.4 Material y equipo utilizado en la preparación de probetas para prueba de tensión**

- Molino de rodillos
- Prensa hidráulica, con sistema de calentamiento
- Molde de acero
- Guantes de asbesto
- Desmoldante

### **6.2.5 Material y equipo utilizado en la preparación de muestras para análisis de exfoliación**

- Microtomo

- Dewar con capacidad de 10 L
- Bomba impulsora de N<sub>2</sub> líquido
- Navaja con punta de diamante
- Desatornilladores
- Pinzas punto fino
- Gradillas de cobre de 300 mesh
- Papel filtro
- Jeringa con su aguja
- Solución 60/40 de dimetilsulfida (DMSO)/agua destilada

#### **6.2.6. Material y equipo utilizado en la preparación de muestras para prueba de permeabilidad**

- Prensa hidráulica, con sistema de calentamiento
- Placas de aluminio
- Cinta de aluminio
- Moldes tipo suaje, con diámetro de 2 pulg, 1 pulg, 7/8 pulg
- Martillo de caucho

#### **6.2.7 Material usado para caracterización química**

- Tubos de resonancia
- Espátula pequeña
- Pipeta pasteur
- Bulbos
- Vaso de precipitados 50 ml
- Porta objetos
- Pinzas punto fino, Pinzas de 3 dedos con nuez
- Matraz de aforación 10 ml
- Viales de 1.5 ml con tapa

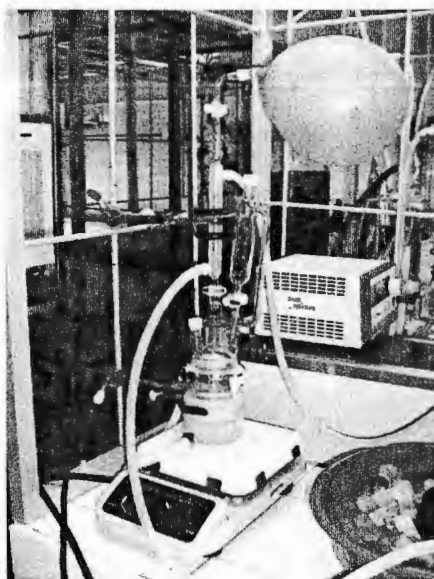
- Jeringa y émbolo de vidrio
- Filtros de 2  $\mu\text{m}$

### 6.2.8 Equipos de caracterización

- Química
  - Espectrofotómetro de Infrarrojo, marca FTIR NEXUS.
  - Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear, marca Eclipse 300MHz.
  - Equipo de cromatografía de permeación en gel
- Mecánica
  - Máquina universal de pruebas mecánicas, Instron
- Microscopía
  - Microscopio electrónico de transmisión y barrido STEM
- Física
  - Celda de permeabilidad de volumen constante y presión variable, equipada con un transductor de presión

## 6.3 FUNCIONALIZACIÓN

En primera instancia en este trabajo se realizaron pruebas preliminares de funcionalización e injerto. El sistema de reacción (Figura 1) estuvo conformado por un reactor enchaquetado de 100 mL con agitación magnética. En la parte superior se acondicionó un refrigerante, adaptado al refrigerante fue colocado un adaptador macho con un globo relleno de argón. En otra de las bocas del reactor se adaptó un embudo de adición. Para elevar la temperatura se utilizó un baño de aceite adaptado a la chaqueta del reactor por medio de mangueras resistentes a las altas temperaturas. Todo este sistema fue instalado sobre una parrilla de agitación y sujetado por pinzas de tres dedos. Se usó grasa siliconada en las uniones para impedir que hubiera fuga de vapores.



*Figura 1. Sistema usado en la funcionalización e injerto a pequeña escala.*

En estas pruebas a pequeña escala se usaron cantidades de 1 a 2 g de hule butilo. El hule butilo se purificó previamente disolviéndose en cloroformo y precipitándose en metanol con el objetivo de eliminar los aditivos o antioxidantes que pudiera contener. El hule butilo purificado se depositó en el reactor junto con 40 mL de tolueno; esto permaneció en agitación durante 12 h para disolver el elastómero. Para los cálculos se tomó en cuenta el número de insaturaciones con las que cuenta el hule butilo; de acuerdo a las especificaciones del proveedor este elastómero cuenta con 1.7% en peso de dobles enlaces pero los resultados de  $^1\text{H}$  RMN realizados al hule butilo purificado nos indicaron un 1.56 % en peso de dobles enlaces; debido a que es una cantidad pequeña se optó por usar un 200% en exceso de nitróxido para aumentar las probabilidades de reacción. Se probaron varias relaciones de nitróxido/iniciador ( $N/I= 2, 2.7$  y  $3.5$ ) y luego de analizar varios resultados se optó por usar la relación Nitróxido/Iniciador de 2.7; Las cantidades calculadas de nitróxido e iniciador (ver Tabla 8), se pesaron en una balanza digital y se colocaron en dos vasos de precipitados de 50 mL, se añadieron 10 mL de tolueno en cada recipiente y se disolvieron por medio de agitación. El nitróxido en solución se agregó directamente al reactor usando una pipeta pasteur, mientras tanto el iniciador disuelto se depositó en el embudo de adición. Para mantener una atmósfera inerte se dejó pasar hasta el reactor una cantidad suficiente de gas argón que estaba contenido en el globo, se destapó el tapón tipo septa de una de las bocas del reactor y se expulsó el aire por arrastre de vapores. Este sencillo procedimiento se llevó a cabo antes de comenzar la

reacción y se realizó varias veces para conseguir una atmósfera inerte dentro del reactor. Una vez terminado este paso se elevó gradualmente la temperatura hasta 135°C; al llegar a dicha temperatura se añadió el iniciador por goteo y se tomó el tiempo cero. La reacción duró 7 h tomando en cuenta el tiempo de vida media del iniciador. Como resultado de la reacción la solución se tornó rojo oscuro como indicio de la reacción de los nitroxidos (ver Figura 2). Al final de la reacción el producto se precipitó en metanol y se lavó 3 veces disolviéndolo en cloroformo y precipitándolo en metanol.

En esta etapa de la investigación se realizaron varias pruebas usando dos diferentes nitroxidos: el TEMPO-benzoato y oxo-TEMPO, el iniciador fue el Luperox 101 en todos los casos. Los reactivos y solventes se usaron tal como se obtuvieron.

Mediante resonancia magnética nuclear y FTIR se evidenció la modificación del sustrato y se procedió a realizar una prueba de injerencia de estireno-anhídrido maleico.

*Tabla 8. Reactivos y cantidades usadas en reacciones de funcionalización en pruebas a pequeña escala.*

Cantidad de hule (g)	Tipo de nitroxido	Cantidad (g)	Iniciador (g)	Relación N/I
1	Oxo-TEMPO	0.2048	0.13	2.7
1.0163	TEMPO-benzoato	0.3336	0.132	2.7



*Figura 2. Reacción de funcionalización con oxoTEMPO.*

## 6.4 COPOLIMERIZACIÓN EN INJERTO

La reacción de injercción se realizó por polimerización en solución. Se utilizó un sistema igual al usado en la reacción de funcionalización. Se colocaron 0.5 g de hule funcionalizado en un reactor enchaquetado; se añadieron 12 mL de tolueno (aproximadamente 10 g) y 4 gde estireno para tener un 3% en peso de sólidos. Se buscó tener un 2.5% en peso de maleico respecto al estireno; por ello 0.1g de anhídrido maleico se agregaron al reactor y se adicionaron 10 gotas de dimetilformamida (DMF) para disolver el anhídrido maleico. Se buscó tener una atmósfera inerte inyectando argón de la misma forma que en la reacción anterior desplazando el aire contenido en el reactor. La polimerización se realizó a 125°C en un lapso de 4 h. Al término de la reacción el producto se precipitó en metanol y se lavó tres veces para eliminar los residuos de monómero.

Para separar el poliestireno-maleico libre del injertado se realizó una ultracentrifugación. El producto de reacción se disolvió en tolueno; la ultracentrifugación se realizó a una temperatura de -10°C, usando una velocidad de 20,000 rpm durante un periodo de 2 h. Como resultado se obtuvo un residuo blanquecino y una solución turbia, se separaron fácilmente por medio de decantación. La solución turbia que se precipitó en metanol. Luego de un análisis de <sup>1</sup>H RMN (resonancia magnética nuclear) de ambos productos se encontró que el material que permanecía en solución era el hule butilo injertado con estireno-co-anhídrido maleico; mientras el material depositado en el fondo consistía en estireno maleico libre.

## 6.5 ESCALAMIENTO

Ambos procedimientos se escalaron a un reactor Parr con capacidad de 5 galones, pero se usaron cantidades menores a la capacidad del reactor. En el caso de la funcionalización; se introdujeron 280g de hule butilo previamente purificado y se disolvieron en 2 L de tolueno. Se mantuvo la relación nitróxido/iniciador de 2.7; se pesaron 57g de nitróxido (hidroxi-TEMPO proveído por CIBA) y se disolvieron en 1 L de tolueno; posteriormente se pesaron 35.8g de iniciador y se disolvieron en 0.5 L; se inyectó argón para mantener la atmósfera inerte, la temperatura se elevó hasta alcanzar 135°C. Los cálculos se realizaron buscando mantener un 8% en peso de hule respecto al solvente. La duración de la reacción fue de 7 h, el material resultado de esta reacción se precipitó en metanol y se lavó 3 veces para eliminar el exceso de

nitróxido; Un análisis por infrarrojo,  $^1\text{H}$  RMN y GPC nos indicó que había cambios en la molécula, tales como disminución de peso molecular, la presencia de otros grupos funcionales y otros cambios estructurales.

El producto de la reacción de funcionalización se dividió en dos partes con el objeto de realizar dos injercciones diferentes. La composición en el escalamiento fue similar, solo se decidió aumentar el contenido de maleico hasta un 5% en peso respecto al estireno; consecuentemente se añadió mayor cantidad de DMF. La diferencia en las dos reacciones de injercción se basó en el controlar el tamaño del injerto modificando el tiempo de reacción. La temperatura utilizada fue de  $125^\circ\text{C}$  para ambas reacciones. En la primera reacción se buscó un injerto corto de poli( isobutileno-co-isopreno-g-(estireno-co-anhídrido maleico)) (IIR-g-(S-co-AnhM)) 4h y la reacción tuvo una duración de 4 h. La segunda reacción fue de 6 h y se intentó un injerto largo (IIR-g-(S-co-AnhM)).

Al término de cada reacción se dejó agitando el sistema. Como resultado en ambas reacciones se obtuvo un material depositado en el fondo del reactor. Por decantación se separó el material sedimentado del material en solución. La solución se precipitó en metanol y se lavó tres veces, luego se secó en estufa a vacío a temperatura ambiente y con una presión de 80 psi.. El análisis de  $^1\text{H}$  de ambos productos indicó que el material depositado en el fondo del reactor consistía en poliestireno-co-anhídrido maleico libre y el material en solución consistía en (IIR-g-(S-co-AnhM)).

## **6.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA**

### **6.6.1 Preparación de muestras para análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformadas de fourier (FTIR)**

Se pesaron 20 mg de material producto de la reacción de funcionalización; se colocaron dentro de un matraz de aforación de 10 mL, se añadieron 2 mL de cloroformo. Se colocó un agitador magnético y se dejó la muestra en agitación constante a temperatura ambiente durante un periodo de 12 h. Una vez que se contó con el material completamente disuelto, se procedió a formar una película por medio de la deposición de varias gotas en un portaobjetos. Se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente dentro de una campana. Cuando se observó a

simple vista que el solvente se había evaporado se llevó el porta objetos a una estufa de vacío por 2 h para eliminar cualquier residuo de cloroformo. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente. Al tener lista la muestra se procedió a realizar el análisis en un Espectrofotómetro de Infrarrojo, marca FTIR NEXUS, usado en modo de transmisión.

### **6.6.2 Preparación de muestras para análisis por resonancia magnética nuclear (RMN)**

Se realizó un estudio de resonancia magnética del hule butilo puro para conocer su estructura química; también se realizó el análisis de los productos de reacción para conocer la estructura química del polímero modificado. El análisis del hule butilo puro consistió en  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HETCOR, APT, DEPT. El material producto de las reacciones de funcionalización e injerto también se analizó por resonancia magnética de  $^1\text{H}$ , para esto se tomaron 10mg de muestra, usando una espátula pequeña se colocaron dentro de un tubo de resonancia; con la ayuda de una pipeta pasteur se tomaron aproximadamente 2 mL de cloroformo y se añadieron al tubo de resonancia. La muestra se disolvió por medio de agitación y aplicando temperatura. El análisis se realizó en un equipo Jeol Eclipse de 300 MHz a temperatura ambiente.

### **6.6.3 Preparación de muestras para GPC**

Las reacciones de funcionalización e injerto se analizaron por Cromatografía de permeación en gel (GPC). Para la preparación de muestras se tomaron 10 mg de cada producto de reacción (funcionalización o injerción) y se pesaron en una balanza digital. Dicha cantidad se colocó en un matraz de aforación con capacidad de 10 mL. El matraz se aforó con tetrahidrofurano grado HPLC. Este material se dejó disolviendo durante varias horas. La preparación de las soluciones tiene la finalidad de que se tenga una concentración de 1mg/mL.

Una vez disueltos los materiales, los pasos a seguir para la preparación de las muestras fueron los siguientes:

1. Se lavó la jeringa de vidrio y su émbolo 3 veces con THF del grado HPLC.
2. Se colocó un filtro de 2  $\mu\text{m}$  en la jeringa,
3. Se hizo pasar un poco de solvente (aproximadamente 1 mL).
4. Se colocaron aproximadamente 2mL de la solución en la jeringa



5. Se dejó pasar un poco de muestra a través del filtro, aproximadamente 0.5 mL
6. Se colocó un vial de 1.5mL limpio y seco como receptor de la solución, el vial se lavó previamente con THF y se secó a estufa a una temperatura de 120°C
7. La solución se filtró lentamente, gota a gota para evitar que cayeran residuos que afectaran la concentración
8. El vial se cerró.

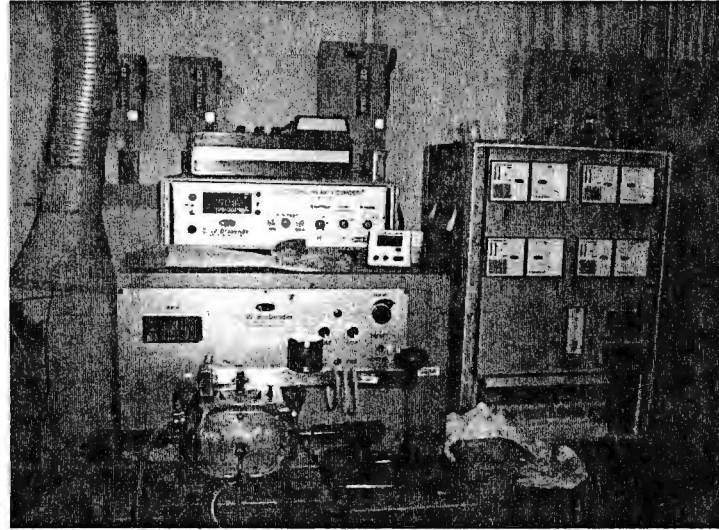
## 6.7 PREPARACIÓN DE MEZCLAS

Al término de las reacciones de funcionalización e injerto, el resultado obtenido fue un copolímero (IIR-g-(S-co-AnhM)). El siguiente paso fue usarlo como agente compatibilizante en la formación de compositos, teniendo como matriz el hule butilo y dispersando en él cloisita 20A (C20A), ver Tabla 9. Para observar los efectos del compatibilizante se realizaron análisis de exfoliación, permeabilidad y también se efectuó una prueba de resistencia a la tensión.

Las muestras en las que se estudió la exfoliación y permeabilidad fueron hechas en un mezclador interno tipo Brabender de 75 ml de capacidad (ver Figura 3). La temperatura de operación fue de 90°C y 110°C para las muestras sin agente compatibilizante y con agente compatibilizante y estas muestras fueron mezcladas a 25 y 35 min respectivamente. Se utilizaron rotores Cam y una velocidad de 60 rpm. Para calcular el llenado de la cámara se tomó en cuenta la densidad de los compatibilizantes. La densidad de los copolímeros fue calculada usando la norma mexicana NMX-E-004-CNCP-2004 para determinación de la densidad de materiales plásticos, este experimento se realizó en el laboratorio de caracterización química del CIQA. En la siguiente tabla se muestran en resumen las generalidades de las mezclas con 10% vol de arcilla respecto al hule. Se realizaron mezclas con 4% vol y 6% vol de arcilla pero éstas no pudieron ser analizadas por permeabilidad y microscopía debido a la disponibilidad del equipo.

Las muestras que fueron sometidas a la prueba de tensión se realizaron en una cámara Brabender con 85 cc de capacidad. En este caso el mezclado se realizó en dos pasos debido a una sugerencia del experto en formulación de elastómeros de *Southern Clay Products, Inc.*. Ph. D. Pijoong (PJ) Yoon. Primero se mezclaron la matriz (hule butilo), ayudas de proceso,

cargas y compatibilizante según el caso (mirar Tabla 10). Se usó una temperatura de 90°C y una velocidad de 55 rpm; el tiempo de mezclado fue de 10 minutos. En un siguiente paso se mezcló el producto anterior con el paquete de vulcanizado; aquí se usó una temperatura de 60°C, velocidad de 45 rpm en un tiempo de 3 minutos. El paquete de vulcanizado consta de ZnO, Azufre, MBTS, TMTD.



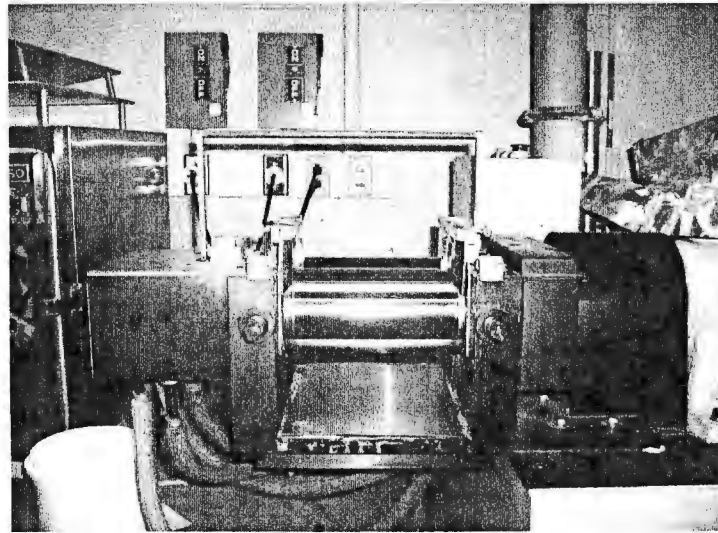
*Figura 3. Mezclador interno tipo Brabender de la Universidad de Texas en Austin.*

*Tabla 9. Cantidad de reactivos y condiciones de operación en la preparación de mezclas para exfoliación y permeabilidad, usando el 10 % en volumen de arcilla respecto al hule butilo.*

Materiales	Tipo de Mezcla			Densidad (g/cc)
	Masa (g)			
	A	B	C	
Hule butilo 268	56.4545	44.3571	44.3571	0.92
C20A	10.8613	8.5339	8.5339	1.77
(IIR-g-(S-co-AnhM)) 4h		14.2820		0.9874
(IIR-g-(S-co-AnhM)) 6h			14.6081	1.01

## 6.8 PREPARACIÓN DE PROBETAS Y PRUEBA DE TENSIÓN.

Las muestras se pasaron dos veces por un mezclador de rodillos (Figura 4), a continuación se depositaron en un molde de acero de forma cuadrada. El molde se colocó en un prensa para vulcanizado, se aplicó una presión de 10 toneladas (Figura 5). En el vulcanizado se usó una temperatura de 160°C aplicada por un tiempo de 22 minutos en cada muestra. Las probetas para tensión fueron cortadas por suaje tomando en consideración las especificaciones de la norma ASTM D-412-98<sup>a</sup> (2002). El estudio se realizó en una máquina universal Instron para pruebas mecánicas. La velocidad de la prueba fue 6 in/min, las condiciones ambientales fueron temperatura de 23°C y humedad relativa del 50%.



*Figura 4. Mezclador de rodillos de la Universidad de Texas en Austin.*

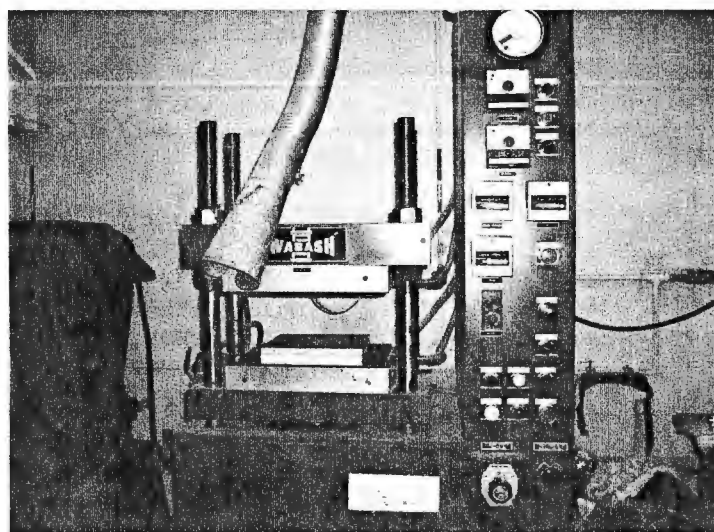


Figura 5 Prensa hidráulica con calentamiento y molde de la Universidad de Texas en Austin.

Tabla 10. Formulado de mezclas para pruebas de tensión.

Mezcla	Hule Butilo (g)	Cloisita 20A (g)	(IIR-g-(S-co-AnhM)) 4h (g)	(IIR-g-(S-co-AnhM)) 6h (g)	Ayuda de proc. (g)	Ac. Estearico (g)	Antioxidante (g)	Paquete de Vulcanizado
1	69	3			0.9	1.2	0.6	5.71
2	66	6			0.9	1.2	0.6	5.46
3	63	9			0.9	1.2	0.6	5.21
4	68	3	0.83		0.9	1.2	0.6	5.71
5	64.5	6	1.67		0.9	1.2	0.6	5.46
6	60.5	9	2.5		0.9	1.2	0.6	5.21
7	67.5	3		1.56	0.9	1.2	0.6	5.71
8	63	6		3.13	0.9	1.2	0.6	5.46
9	58.5	9		4.69	0.9	1.2	0.6	5.21
10	70				0.9	1.2	0.6	6.08

\* la cantidad de copolímero fue calculada tomando en cuenta el contenido de anhídrido maleico en el mismo.

## 6.9 MUESTRAS PARA STEM

Para conseguir las muestras para análisis por STEM se tomó una muestra de las mezclas que no fueron vulcanizadas; se cortó en forma de prisma rectangular y esta muestra fue adherida a un porta-muestras cilíndrico usando una resina epóxica comercial. Las muestras fueron sumergidas en nitrógeno líquido previo al corte de la pirámide ya que la Tg del hule butilo es

muy baja y no es posible realizar buenos cortes a temperatura ambiente. La pirámide fue cortada usando una navaja de acero inoxidable. Se colocó la muestra en el microtomo; se colocó la navaja con punta de diamante en el mismo (previamente se lavó la navaja con agua destilada y se secó con aire). Se añadió una solución humectante en la navaja para evitar que se dañara. Se colocó la bomba impulsora de nitrógeno líquido para conectar el Dewar y el microtomo. La temperatura a utilizar en la navaja fue de  $-60^{\circ}\text{C}$ , mientras que la temperatura de la muestra se estableció en  $-120^{\circ}\text{C}$ . La velocidad de corte fue de  $0.2\text{ mm/s}$  y los cortes fueron de  $0.50\text{ nm}$ . Para la realización de estos cortes se usó un microtomo RCM Products by Boeckeler (Figura 6). Al término de los cortes, las muestras fueron depositadas en una gradilla de cobre de  $300\text{ mesh}$ , usando unas pinzas de punto fino.



*Figura 6. Microtomo RCM Products by Boeckeler de la Universidad de Texas en Austin.*

### **6.10 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE PERMEABILIDAD**

Se usó una prensa hidráulica a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ , la presión aplicada fue de 10 toneladas. El objetivo fue obtener una circunferencia de 1 a 2 pulgadas de diámetro con espesores de  $100\text{ a }25\text{ }\mu\text{m}$  aproximadamente. Se tomó una muestra de 1 gramo y se depositó entre dos placas de aluminio. Se ejerció presión durante un minuto aproximadamente para permitir que la muestra se expandiera completamente y evitar una contracción inmediata del elastómero al retirar la fuerza aplicada. Este procedimiento se realizó tres veces para eliminar algunas imperfecciones en la superficie.

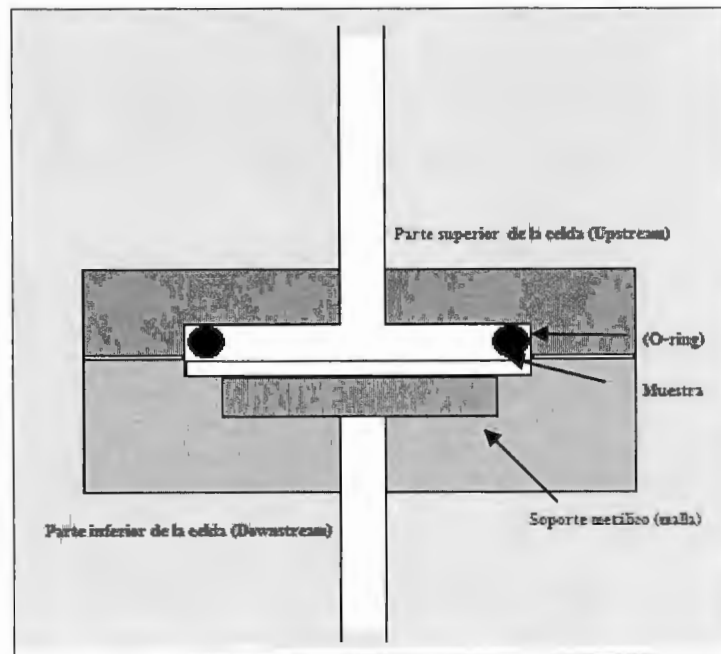
Una vez obtenidos los espesores deseados, se cortaron dos círculos concéntricos en una cinta de aluminio; el diámetro de exterior fue de 2 pulgadas mientras que el círculo interno tuvo un diámetro de 1 pulgada y 7/8 de pulgada en cada pieza de cinta. Estos fueron usados como soporte de la membrana

### **6.11 PRUEBA DE PERMEABILIDAD**

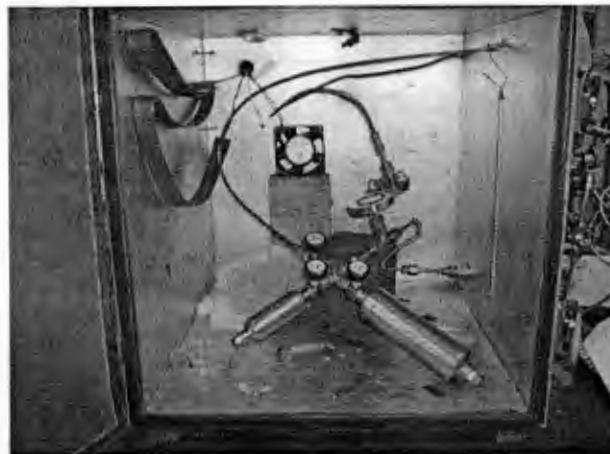
La celda de permeabilidad (Figura 7) es un aparato usado para medir la velocidad de diferentes gases al pasar a través de una membrana delgada. El sistema se divide en dos partes, superior (sobre la muestra) e inferior (bajo la muestra); esto se refiere a la localización de la membrana. La prueba consiste en inducir vacío en la parte inferior de la celda e introducir gas en la parte superior permitiendo que el gas atravesase la muestra. La temperatura de la prueba fue de 30 °C y se usó una presión de 2 atmósferas. Las celdas que se utilizaron fueron de volumen constante y presión variable. Se analizó la permeabilidad a oxígeno. El procedimiento fue el siguiente:

Se abrió el sistema interno (Figura 7). Un par de discos metálicos se colocaron como soporte de la membrana; sobre estos discos se colocó un papel filtro de una pulgada de diámetro (para evitar que el polímero fluya a través del sistema). Encima de esto, se colocó la muestra preparada anteriormente y se colocó un sellador (*o-ring*) encima de la misma. El sistema se cerró colocando la pieza superior e inferior y atornillando, tratando de permitir que se forme vacío pero evitando romper la membrana.

El estudio terminó al conseguir una línea de permeación apropiada del gas que pasa a través de la membrana. Para obtener esta línea es necesario usar un transductor de presión que transforma la presión existente en el medio a una señal eléctrica que puede observarse gráficamente. Estos experimentos tuvieron una duración aproximada de 7 h.



*Figura 7. Sistema interno de celda de permeabilidad de volumen constante y presión variable, vista de corte en sección transversal.*



*Figura 8. Celda de permeabilidad de volumen constante y presión variable de la Universidad de Texas en Austin.*

## 6.12 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO.

El análisis dinámico mecánico (DMA) se utiliza para analizar las propiedades reológicas, transiciones vítreas y otros fenómenos mecánicos en materiales poliméricos. Las propiedades

reológicas de los materiales se relacionan con los módulos y la cedencia de los materiales, de los cuales se determinan las propiedades viscoelásticas y mecánicas. Entre las aplicaciones más importantes del DMA están la determinación de las propiedades mecánicas: módulos de los materiales viscoelásticos, detección de movimientos moleculares, desarrollo de las relaciones entre las propiedades y la estructura o morfología de los materiales.

#### **6.12.1 Preparación de muestras para DMA.**

Se tomaron los compositos número 2, 5, 8 y 10 (referencia Tabla 17); estos muestran propiedades mecánicas superiores al resto de los compositos. Se cortaron probetas con dimensiones 18 mm largo, 12 mm ancho y 2 mm de espesor. El análisis se realizó en un aparato Instrument DMA Q800 V7 en un intervalo de temperaturas de -100°C a -20°C.



## 7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 7.1 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

#### 7.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.

##### 7.1.1.1. Funcionalización

En las siguientes tablas se presenta un resumen de las longitudes de onda del análisis por espectroscopía de infrarrojo realizado durante la fase de funcionalización y copolimerización. En éstos se muestran las asignaciones de los grupos funcionales presentes en la molécula. Las tablas muestran asignaciones de grupos característicos para hule butilo puro (Tabla 11), hule butilo funcionalizado con nitróxido (Tabla 12), y de los copolímeros de (IIR-g-(S-co-AnhM)) (Tabla 13). Todas las reacciones de funcionalización y copolimerización mostraron las mismas señales.

*Tabla 11. Asignación de señales de infrarrojo a hule butilo puro.*

Long. De onda de la señal (cm <sup>-1</sup> )	Grupo
3100	Estiramiento Metilos
2952	Estiramiento Metilenos
1472	Estiramiento Metilenos
1386	Estiramiento Metilos
1328	Estiramiento Metilos
1229	Estiramiento enlace C-C

*Tabla 12. Asignación de señales de infrarrojo a hule butilo funcionalizado*

Long de onda de la señal (cm <sup>-1</sup> )	Grupo
3398	OH del nitróxido
3100	Estiramiento Metilos
2952	Estiramiento Metilenos
1728	Estiramiento C=O
1472	Estiramiento Metilenos
1386	Estiramiento Metilos
1328	Estiramiento Metilos
1261	Estiramiento C-O-C
1229	Estiramiento enlace C-C
1093	Estiramiento C-N-C

El hule butilo puro (Figura 9 a) muestra señales del estiramiento de metilos y metilenos en  $3100$  y  $2952\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, éstas señales se corroboran con otras dos bandas de metilos hacia  $1472\text{ cm}^{-1}$  y dos bandas para metilenos en  $1385\text{ cm}^{-1}$  y  $1328\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a los isómeros del hule butilo.

El hule butilo funcionalizado (Figura 9 b) muestra una señal en  $3398\text{ cm}^{-1}$  que nos indica un posible estiramiento del enlace OH del hidroxil-TEMPO y las flexiones OH fuera del plano se presentan en  $761\text{ cm}^{-1}$ , otra señal en  $1261\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del enlace C-O-C de la molécula del hidroxil-TEMPO unida a la cadena de hule butilo, también es posible que el estiramiento asimétrico del enlace C-N-C de la misma molécula implique las señales en  $1093\text{ cm}^{-1}$ . En el mismo espectro encontramos una señal en  $1728\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a un grupo carbonilo CO de la molécula de hidroxil-TEMPO luego de la pérdida de un hidrógeno en el enlace OH. El Esquema 11 muestra el mecanismo de modificación de hidroxil-TEMPO. Este fenómeno se atribuye a la facilidad de abstracción de hidrógenos que posee el TEMPO. El exceso de hidroxil-TEMPO usado en las reacciones hace más viable la formación de un nitróxido con grupo carbonilo presente de acuerdo a lo reportado en la literatura.<sup>(33)</sup>

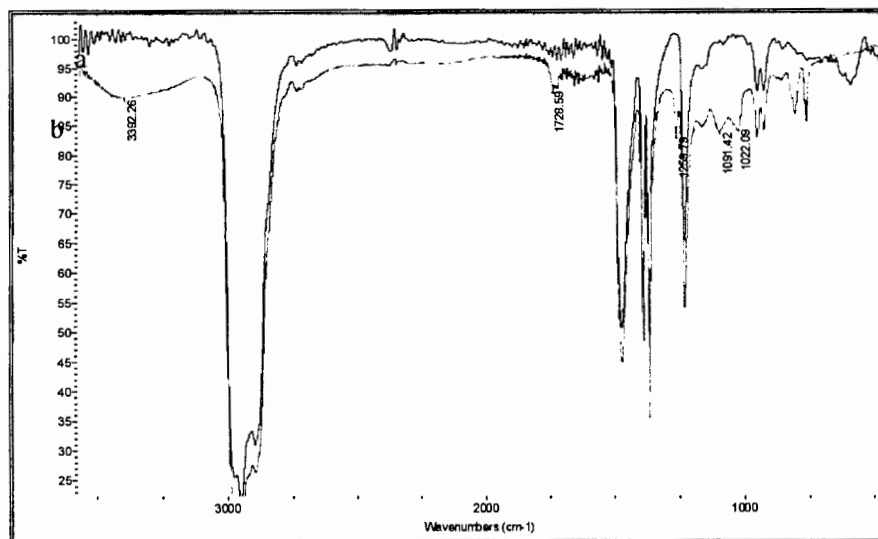
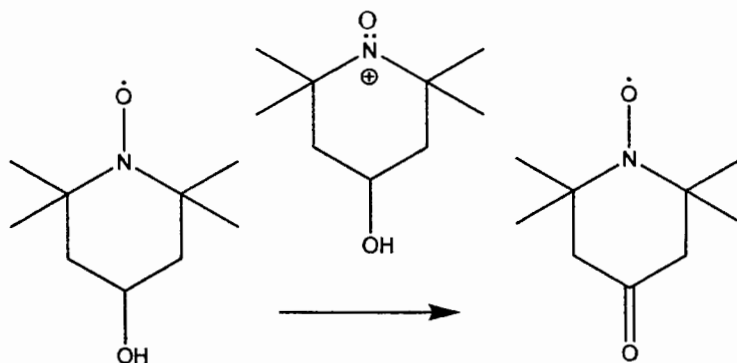


Figura. 9. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) hule butilo funcionalizado con hidroxil-TEMPO (reacción a escala mayor).

Esquema 11. Descomposición de hidroxí-TEMPO para formar oxo-TEMPO.<sup>(33)</sup>



Basados en trabajos en los que se han realizado injercciones o copolimerizaciones en las que se inserta el grupo carbonilo en varios sustratos, entre ellos el hule butilo, y comparando los espectros de infrarrojo de éstas investigaciones con los análisis realizados en este proyecto; podemos corroborar la presencia del grupo carbonilo en la cadena de hule butilo. Algunos de éstos investigadores como Chung *et al.*,<sup>(67)</sup> Zaharescu *et al.*,<sup>(69)</sup> y Haldar *et al.*,<sup>(57)</sup> realizaron modificaciones con grupos CO en sustratos de hule butilo, EPDM y otros similares. Yoshikawa *et al.*,<sup>(72)</sup> y Parvole *et al.*,<sup>(79)</sup> llevaron a cabo funcionalizaciones con TEMPO y obtuvieron resultados similares al encontrado en la funcionalización de este trabajo de tesis. Respecto a la funcionalización de hule butilo con hidroxíTEMPO tenemos que las señales características del estiramiento OH son comparables con señales encontradas en investigaciones anteriores realizadas por Chung *et al.*,<sup>(42)</sup> y Choi *et al.*<sup>(68)</sup>

#### 6.1.1.2 Copolimerización

En los espectros de infrarrojo de los copolimeros (*IIR-g-(S-co-AnhM)*) en las pruebas a escala menor, así como también los resultados de las pruebas realizadas a escala mayor en tiempos de 4h y 6h, pudimos observar dos bandas en la región de los carbonilos, correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico de los anhídridos conjugados en la región de  $1779\text{ cm}^{-1}$  y podemos decir que esto se debe a la presencia de anhídrido maleico en la molécula de hule butilo<sup>(22)</sup>, las vibraciones de anhídridos muestran dos bandas debido a vibraciones de estiramiento del enlace  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  que pueden compararse con las que aparecen en nuestra muestra cerca de  $1075$  y  $1029\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados encontrados en los espectros de infrarrojo respecto a las señales del anhídrido maleico son similares a los que aparecen en funcionalización de elastómeros tales como EPDM<sup>(41)</sup>; el maleatado de poliolefinas de Lui y

Baker <sup>(22)</sup>, injercción de anhídrido maleico en caprolactamas de Balsamo *et al.*,<sup>(70)</sup> y la modificación de SBS con anhídrido maleico de Li *et al.*<sup>(71)</sup> En algunos de estos trabajos se han realizado copolimerizaciones en injerto alternando poliestireno con anhídrido maleico<sup>(70)</sup>; en este caso, es posible observar bandas características de los sobretonos del anillo aromático entre 1800 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , así como las bandas características del estiramiento C=C hacia 1472  $\text{cm}^{-1}$ , también observamos los estiramientos =CH fuera del plano del anillo aromático hacia 757  $\text{cm}^{-1}$  y 686  $\text{cm}^{-1}$ . (ver figuras 10,11,12,13).

*Tabla 13. Asignación de señales de infrarrojo a (IIR-g-(S-co-AnhM)).*

Long de onda de la señal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo
3100	Estiramiento Metilos
2952	Estiramiento Metilenos
1940	Sobretonos del estireno
1851	Estiramiento maleico
1777	Estiramiento maleico
1472	Estiramiento metilenos
1386	Estiramiento Metilos
1328	Estiramiento Metilos
1263	Estiramiento C-O-C
1091	Estiramiento C-O maleico
1022	Estiramiento C-O maleico
757	Estiramiento poliestireno
686	Estiramiento poliestireno

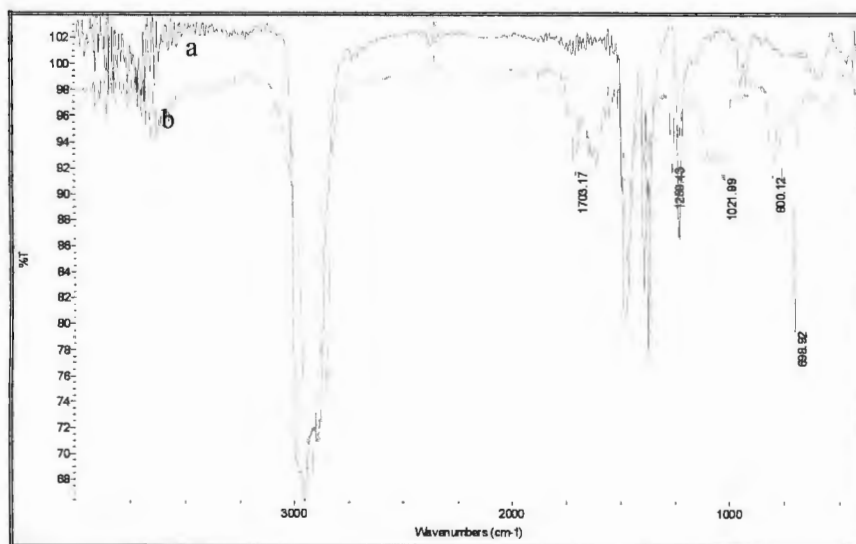


Figura 10. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) (IIR-g-(S-co-AnhM)); producto de reacción de hule funcionalizado con oxo-TEMPO en pruebas a escala menor.

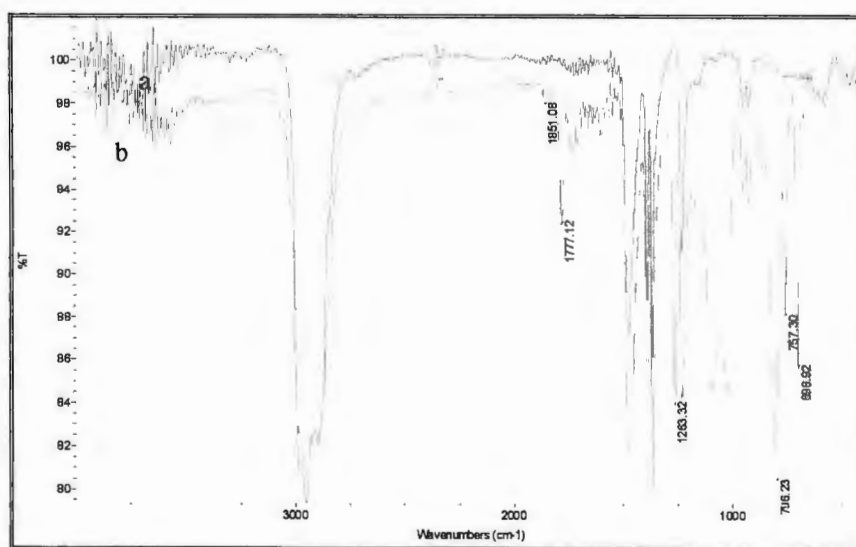


Figura 11. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) (IIR-g-(S-co-AnhM)); producto de reacción de hule funcionalizado con TEMPO-benzoato en pruebas a escala menor.

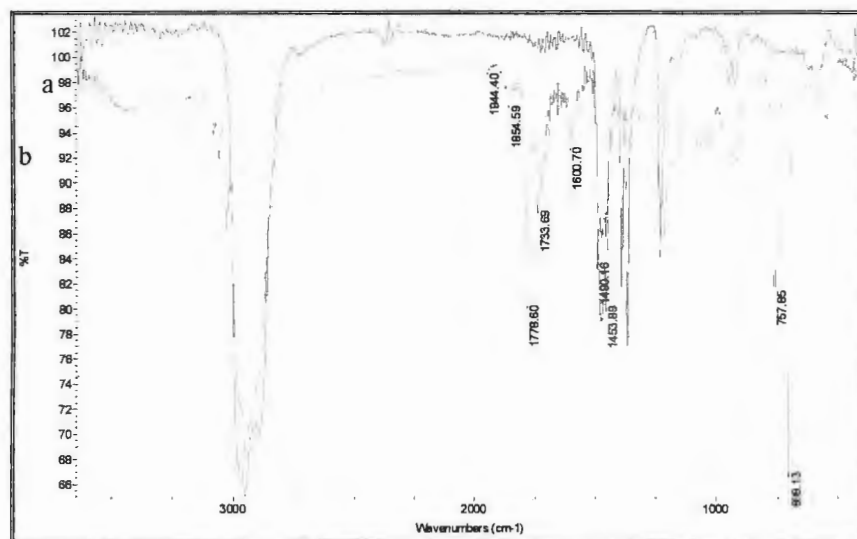


Figura 12. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) (IIR-g-(S-co-AnhM)) 4h (escala mayor); producto de reacción de hule funcionalizado con hidroxí-TEMPO.

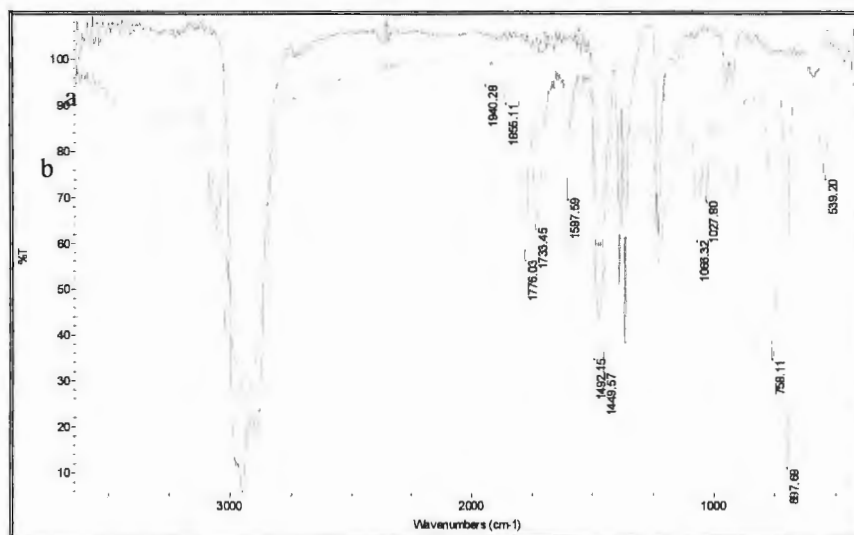


Figura 13. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) (IIR-g-(S-co-AnhM)) 6 h (escala mayor); producto de reacción de hule funcionalizado con hidroxí-TEMPO.

## 7.1.2 Resonancia magnética nuclear

### 7.1.2.1 Análisis de la molécula de hule butilo

Debido a que en este proyecto se trabajó con un hule butilo (IIR) comercial, fue necesario realizar un estudio para conocer la estructura del mismo. Como se mencionó anteriormente el IIR es un copolímero de isobutileno-isopreno. La parte isoprénica puede presentar varias microestructuras, las más destacadas son la 1,4 cis y trans, aunque también pueden aparecer las microestructuras 1,2 y 3,4 (ver Esquema 14). De acuerdo al análisis realizado en este proyecto, utilizando resonancia magnética nuclear (RMN) de protón (Figura 14), podemos identificar las distintas señales, las cuales se muestran en la Tabla 14. Algunas de estas señales coinciden con las mostradas por Vukov *et al* <sup>(55)</sup>, en un estudio realizado a un hule butilo comercial. Para tener la certeza de los isómeros presentes en nuestro elastómero, se utilizaron otras técnicas de RMN como <sup>13</sup>C, APT (por sus siglas en inglés *attached proton test*). Los resultados de <sup>13</sup>C de RMN nos revelaron la existencia de los dos isómeros mencionados anteriormente (1,4 cis y trans). Las asignaciones por <sup>13</sup>C se muestran en la Tabla 15.

Tabla 14. Desplazamientos químicos y asignaciones en el espectro de <sup>1</sup>H RMN del hule butilo puro.

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
0.9849	CH <sub>3</sub> , isobutileno
1.1039	CH <sub>3</sub> de isobutileno
1.3346	CH <sub>2</sub> , isobutileno
1.4088	CH <sub>2</sub> , isobutileno
1.5526	CH <sub>3</sub> , isobutileno
1.6459	CH <sub>3</sub> , isopreno
1.9362	CH <sub>2</sub> , isopreno
5.0659	CH, isopreno

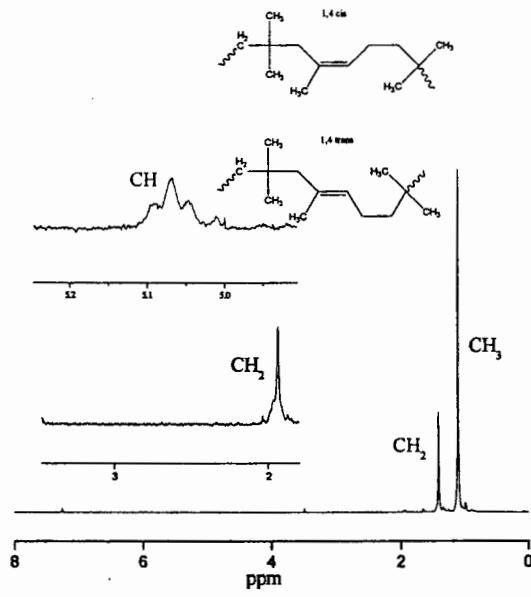


Figura 14. Espectro de RMN de protón realizado a un hule butilo comercial.

Esquema 12. Estructura química de los isómeros más comunes del IIR.

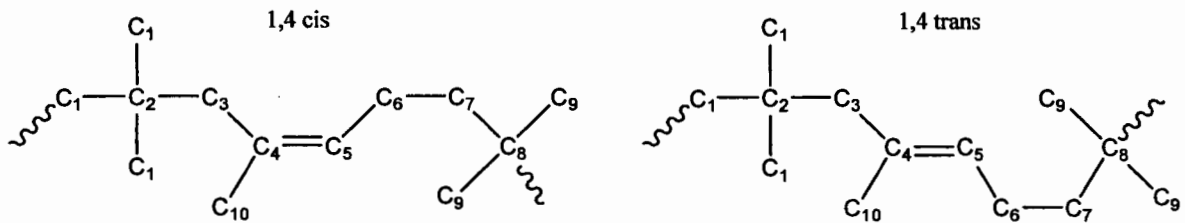


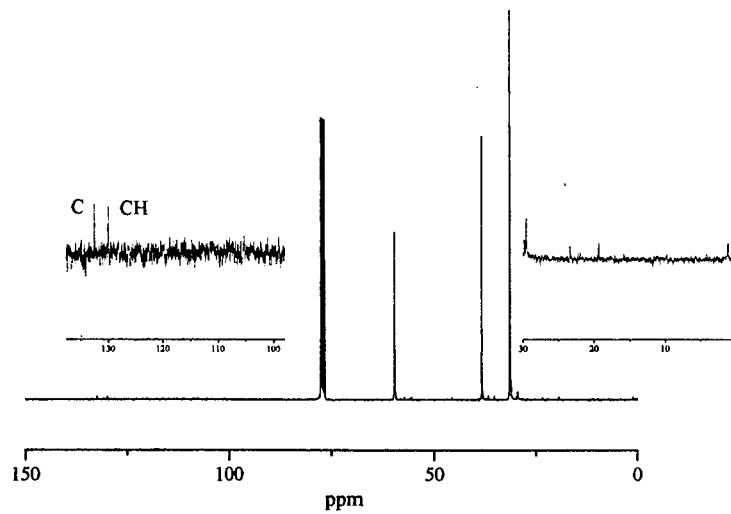


Tabla 15. Asignación de señales en un espectro  $^{13}\text{C}$  RMN de una muestra hule butilo. Aparece un carbono numerado que corresponde con el número asignado en la Figura 15 de este documento.

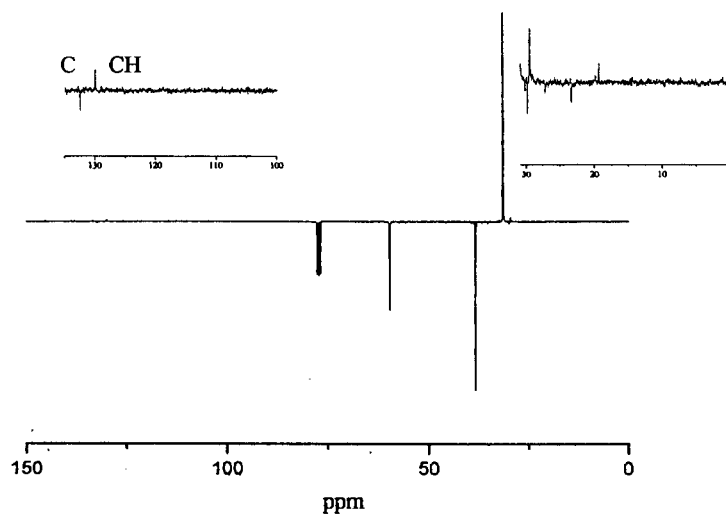
Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
19.33	CH3, C10, isómero trans
23.36	CH2, C6, isómero trans,
26.8	CH2, C6 isomero cis
29.47	CH3, C10, isómero cis
29.83	CH3, C9, isomero cis y trans
31.33	CH3, C1 isomero cis y trans
36.64	C cuaternario, C8, cis
37.95	C cuaternario, C8, trans
38.24	C cuaternario, C2, trans
39.16	C cuaternario, C2, cis
45.62	CH2, C3, cis
55.82	CH2, C3, trans
57.24	CH2, C7, trans
59.85	CH2, C7, cis
129.94	CH, C5
132.39	C cuaternario, C4

En un artículo de Kunts and Rose <sup>(52)</sup> se investigan las señales de un copolímero de isobutileno-isopreno y se pone énfasis en identificar las señales que caracterizan a los isómeros del isopreno. Por medio de un estudio de DEPT y  $^{13}\text{C}$  de RMN elucidaron que la presencia de señales con un desplazamiento químico de 110 a 115 ppm corresponden a las estructuras 1,2 o 3,4 de la parte olefínica.

Si comparamos estos resultados con el análisis de  $^{13}\text{C}$  y APT realizado al hule butilo comercial con el que se trabajó, encontraremos que no hay señales en esa región por lo que se deduce que los isómeros con los que se cuenta son principalmente los 1,4 cis y trans (Figura 15 y 16) ya que los otros isómeros no son detectables.



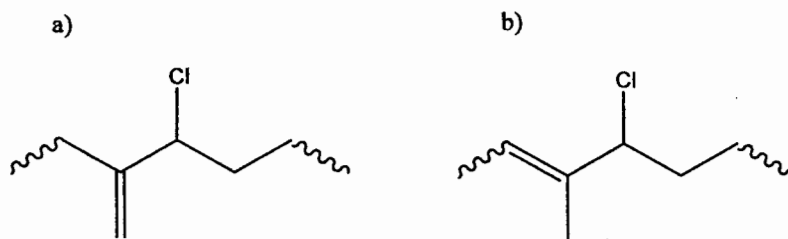
*Figura 15. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  realizado a un hule butilo comercial. La señal que aparece alrededor de 63 ppm corresponde al cloroformo deuterado.*



*Figura 16. Espectro de APT RMN realizado a un hule butilo comercial. La señal que aparece en 63 ppm corresponde al cloroformo deuterado.*

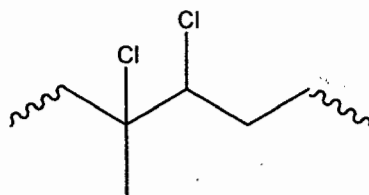
Para conocer un poco acerca de los sitios de reacción del hule butilo revisamos un estudio de halogenación de moléculas modelo,<sup>(73)</sup> estas moléculas reaccionaron con cloro y bromo en presencia de radicales libres produciendo adición al doble enlace por sustitución de un hidrógeno. Basados en el análisis por RMN a la molécula modelo (2,2,4,8,8-pentametil-4-noneno) podemos decir que los isómeros del isopreno presentes en la molécula son posición 1,4 “cis” y “trans”. También podemos deducir que a raíz de la cloración de esta molécula pueden obtenerse las microestructuras que se muestran a continuación; éstas son resultado de la abstracción del hidrógeno y la sustitución de éste por el cloro, luego de esto se reacomoda el doble enlace. La estructura a) se forma en un 76% de los casos, mientras que la estructura b) se forma en un 24% de los casos.

*Esquema 13. Rompimiento de cadena por abstracción de hidrógeno.*



Aún cuando no es muy común que se rompan los enlaces, este comportamiento también puede ocurrir, aunque en una menor proporción que en las formaciones anteriores.

*Esquema 14. Rompimiento de dobles enlaces.*



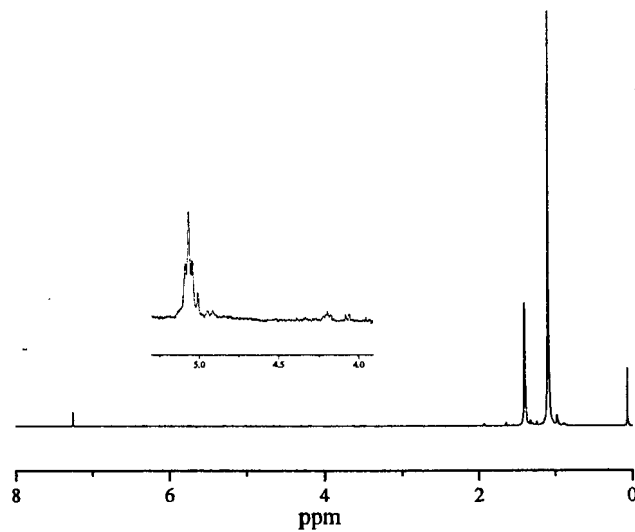
La doble sustitución de la doble ligadura por el cloro trae como resultado señales debajo de 4ppm (en 3.7 ppm aproximadamente) en el espectro de  $^1\text{H}$ . La bromación de la misma molécula modelo arrojó señales pequeñas entre 4 y 6 ppm, y la sustitución se dio de forma similar a lo que se obtuvo con el cloro.

Se estableció que la presencia de los grupos metil, en posición  $\beta$  al sitio de reacción en moléculas modelo, influye profundamente en la halogenación. Debido al impedimento estérico que impone el grupo metil, los productos de la halogenación se desvían hacia la formación de otros alquenos trisustituidos. <sup>(73)</sup>

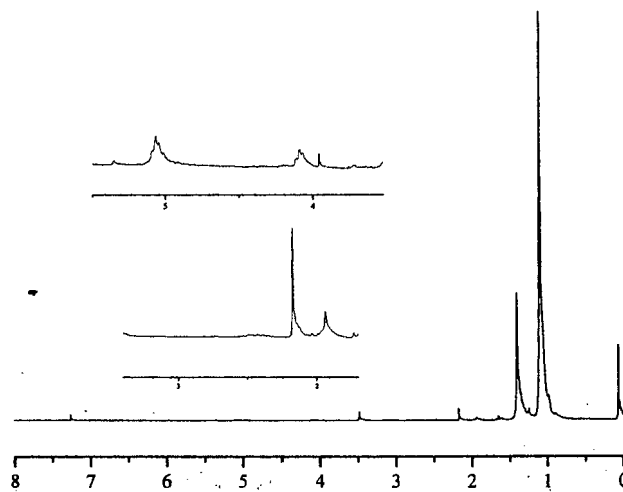
#### **7.1.2.2 Funcionalización y copolimerización.**

En las pruebas preliminares de funcionalización se encontraron señales pequeñas en 4.06 ppm que podrían corresponder al oxo-TEMPO unido a la doble ligadura (Figura 17), estas señales con similares a las obtenidas por Pradel y colaboradores<sup>(76)</sup> en la formación de un macroniciador de 1,3 polibutadieno-TEMPO; otras señales cercanas a 1 ppm que pertenecen a los grupos metilo del nitróxido no se observaron en el presente trabajo de tesis debido a que se traslapan con las señales del hule butilo.

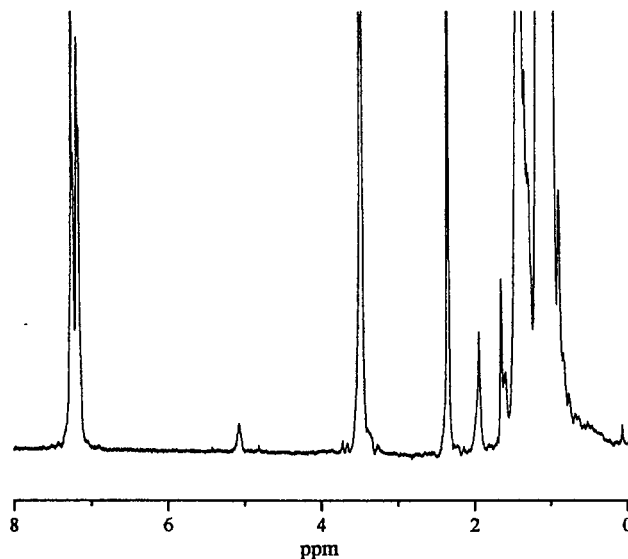
Usando el TEMPO-benzoato para funcionalizar el hule butilo, se obtuvieron señales cerca de 4 ppm y en 2.23-2.50 ppm en el espectro de protón  $^1\text{H}$ , lo que nos indica que hubo abstracción de hidrógeno unido a la doble ligadura por la acción del iniciador. Aunque no aparecen las señales correspondientes al grupo benzoato debido a su cercanía o traslape con la señal del cloroformo cerca de 7 ppm (Figura 18). Producto de la funcionalización de IIR con hidroxitempo, en el espectro de  $^1\text{H}$  aparecen nuevas señales en 2.3 ppm y cercanas a 7 ppm que corresponden a un enlace del hidroxitempo con la molécula del hule butilo (Figura 19).



*Figura 17. Espectro de 1H RMN realizado a un hule butilo funcionalizado con oxoTEMPO en pruebas escala menor.*



*Figura 18. Espectro de 1H RMN realizado a un hule butilo funcionalizado con TEMPObenzoato en pruebas escala menor. La señal que aparece en 3.5 ppm corresponde al metanol usado en la purificación.*



*Figura 19. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN realizado a un hule butilo funcionalizado con hidroxitempo (escala mayor). La señal que aparece en 3.5 ppm corresponde al metanol usado en la purificación.*

Las señales características del injerto de anhídrido maleico aparecen en 3 ppm y 3.5 ppm y corresponden a los metinos, estos resultados son similares a los encontrados en copolimerizaciones de poliestireno-co-anhídrido maleico en trabajos de Park <sup>(74)</sup>, Bonilla <sup>(75)</sup>, Lui y Baker. <sup>(22)</sup> Las señales que aparecen en 7 ppm son características del anillo bencénico del poliestireno <sup>(77)</sup> (Figura 21, 23 y 24).

La cuantificación del anhídrido maleico fue realizada en el laboratorio central de instrumentación analítica del CIQA, el método utilizado fue el de titulación <sup>(78)</sup>

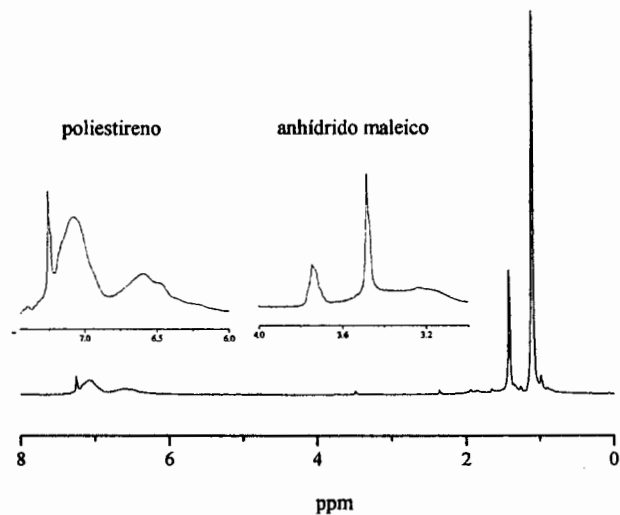


Figura 20. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN realizado a un (IIR-g-(S-co-AnhM)) 4h (escalamiento).

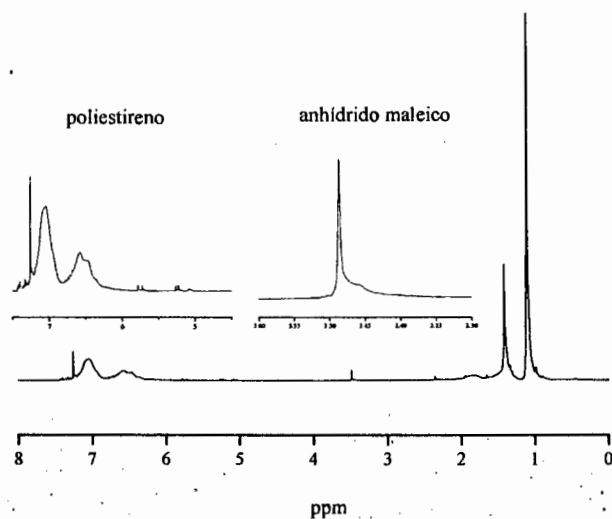
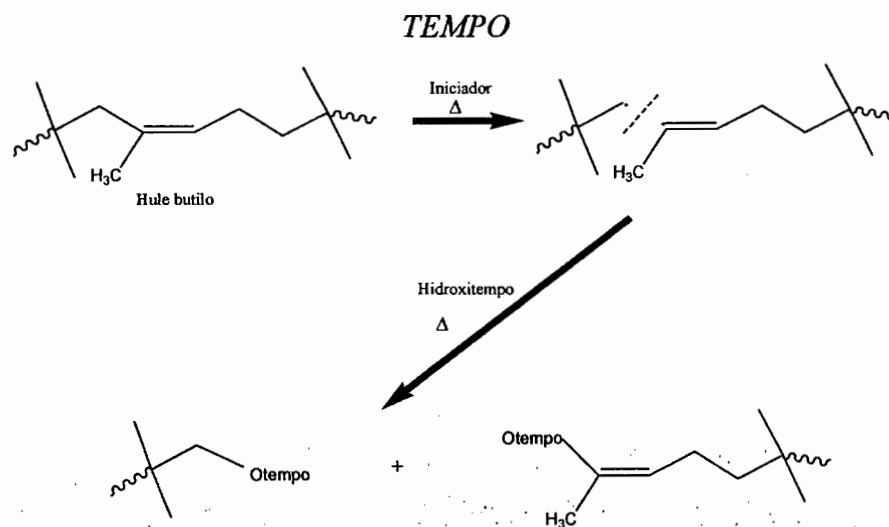


Figura 21. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN realizado a un (IIR-g-(S-co-AnhM)) 6h (escalamiento).

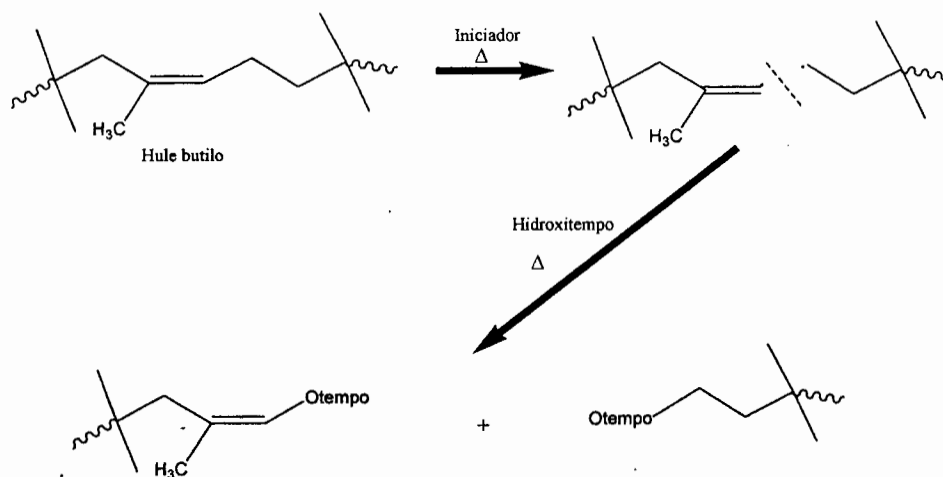
Por resonancia magnética no fue posible encontrar una señal de los grupos metilo del nitróxido correspondientes a la funcionalización del hule butilo. Los trabajos encontrados con

funcionalización con TEMPO se realizaron en moléculas y polímeros de bajo peso molecular; con Mn de alrededor de 1000 a 2000, mientras que en este proyecto se trabajó con Mn inicial de 192000. Probablemente el alto peso molecular del hule butilo impide la aparición de señales características de las moléculas injertadas, ya que estas poseen muy bajo peso molecular respecto al elastómero. Además de esto las señales de metilos del TEMPO en 0.8 ppm y 9.0 ppm se traslapan con las señales de metilos del hule butilo, por lo tanto no es posible observar una diferencia importante en los espectros de  $^1\text{H}$  RMN. Por el contrario, se observaron señales en 2.3 ppm y 7.2 ppm, esto puede ser resultado de un posible cambio en la estructura de la molécula. El polímero pudo sufrir un rompimiento de cadena debido a las altas temperaturas y al iniciador usado durante la reacción. El mecanismo propuesto puede observarse en el esquema 15. Aquí suponemos que hay un rompimiento homolítico de cadena en el carbono contiguo al doble enlace; en este lugar se forman radicales lábiles para la unión con el TEMPO.

*Esquema 15. Mecanismo propuesto para el rompimiento de cadena e injercción de hidroxi-*







El rompimiento de cadena sugerido por este mecanismo concuerda con la pérdida de peso molecular resultado del análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) de la reacción de funcionalización, podrán encontrar esta información en la sección de pesos moleculares.

Se considera que es posible la funcionalización de elastómeros con TEMPO bajo las condiciones aquí descritas; del mismo modo se considera que la reacción de copolimerización en injerto de poliestireno-co-anhídrido maleico se lleva a cabo y se controla por medio de NMP.

## 7.2 PESOS MOLECULARES

### 7.2.1 Resultados de cromatografía de permeación en gel (GPC).

No obstante, aun cuando se realizó la funcionalización e injerto; hubo una gran pérdida de peso molecular lo cual pudo afectar de forma considerable las propiedades del hule butilo. Un trabajo de Feng et al.,<sup>(80)</sup> nos explica la forma en la que es posible la pérdida de pesos moleculares del hule butilo. Los resultados de GPC de Feng muestran que existe una pérdida de peso molecular y puede observarse gráficamente un corrimiento de la curva hacia bajos pesos moleculares, esto se debe a la degradación del polímero. En el trabajo de Feng, también se encontró una disminución en peso molecular en número y una ampliación de la polidispersidad debido a que estos rompimientos de cadena no son controlados.

Los pesos moleculares de este trabajo de investigación fueron determinados por GPC y son mostrados en la Tabla 16. Podemos observar que aun cuando se disminuye el peso molecular del hule butilo puro al llevar a cabo las reacciones de funcionalización, la polidispersidad también disminuye por lo que esto se atribuye control parcial de la reacción (ver Figura 22), resultados similares han sido reportados por Park <sup>(74)</sup> y Parvole <sup>(79)</sup>. Al llevar a cabo las reacciones de injerto del copolímero (IIR-g-(S-co-AnhM)) en 4h y 6h encontramos que la polidispersidad disminuye conforme aumentamos el tiempo de reacción. Esto se atribuye al control de la reacción por los nitroxidos, aunque también se observa que existen rompimientos de cadena (por la disminución en peso molecular promedio en peso). En nuestro trabajo se comenzó con distribuciones de pesos moleculares de 2.46, esta distribución corresponde al hule butilo puro. En las posteriores reacciones las distribuciones de peso molecular fueron 2.25 para el hule butilo funcionalizado con TEMPO, 2.75 para el copolímero (IIR-g-(S-co-AnhM)) 4h y de 2.27 para el copolímero (IIR-g-(S-co-AnhM)) 6h.(Tabla 16). La copolimerización de estireno-maleico tiene lugar en los primeros momentos de reacción, al terminarse el MA la polimerización es prácticamente homopolímero de estireno, esto ocurre en un tiempo de reacción medio. En nuestro trabajo podemos suponer que en los primeros momentos de reacción se lleva a cabo la adición del MA en el copolímero y que en las ultimas reacciones solo se está añadiendo estireno, por esta razón la cantidad de maleico que se cuantifica en el copolímero (IIR-g-(S-co-AnhM)) 4h (3.88 % mol) fue mayor que la cantidad de maleico del copolímero (IIR-g-(S-co-AnhM)) 6 h (3.23 % mol).

*Tabla 16. Pesos moleculares*

Sustrato	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
Butilo Puro	192025	462106	2.46
Butilo Funcionalizado	43632	98578	2.25
(IIR-g-(S-co-AnhM)) 4h	56670	156271	2.75
(IIR-g-(S-co-AnhM)) 6h	64279	146119	2.27

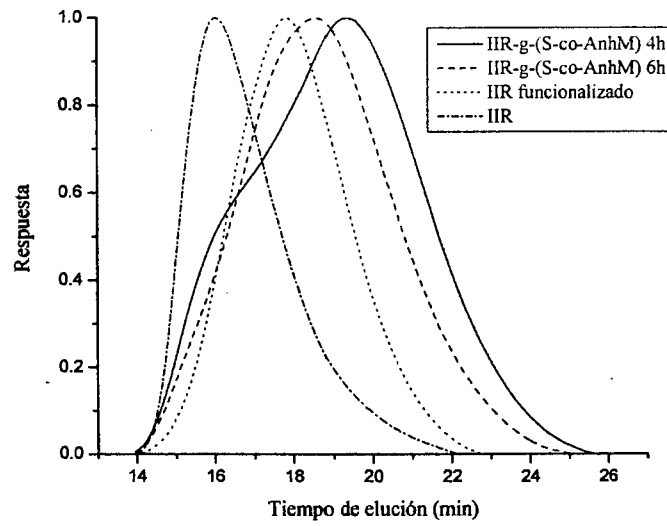


Figura 22. Comparación de GPC de las reacciones.

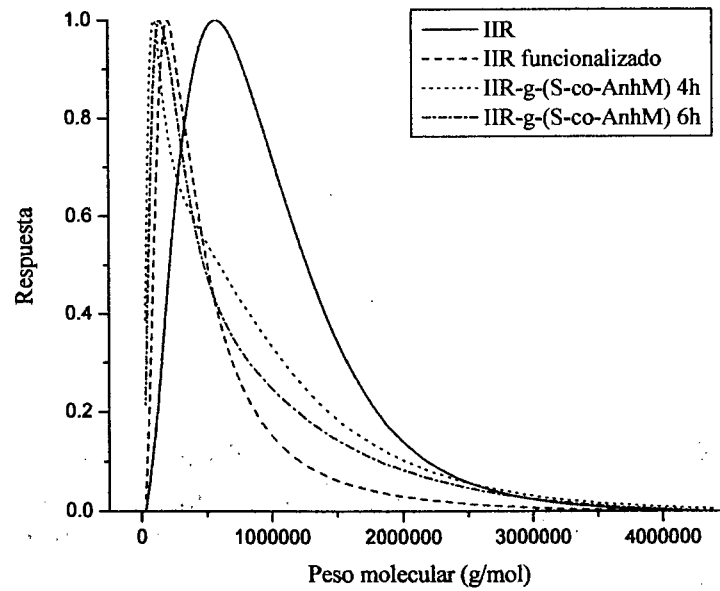


Figura 23. Pesos moleculares de las reacciones de funcionalización y copolimerización en injerto.

### 7.3 COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y ORDEN EN ESTADO SÓLIDO.

#### 7.3.1 Prueba de Tensión y análisis por STEM.

Las mezclas en las que se utilizó un 3% de arcilla C20A mostraron un aumento en la resistencia a la tensión, respecto al blanco de hule butilo (Figura 24). El copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 6h mostró la mayor resistencia a la tensión; puede decirse que a bajos contenidos de arcilla este copolímero demostró ser el ideal para mezclar la organoarcilla. No se registraron grandes diferencias entre la mezcla sin compatibilizante y la mezcla en la que se utilizó el IIR-g-(S-co-AnhM) 4h, se considera que no hubo mejoría en las interacciones de la arcilla y la matriz al usar este copolímero como agente compatibilizante.

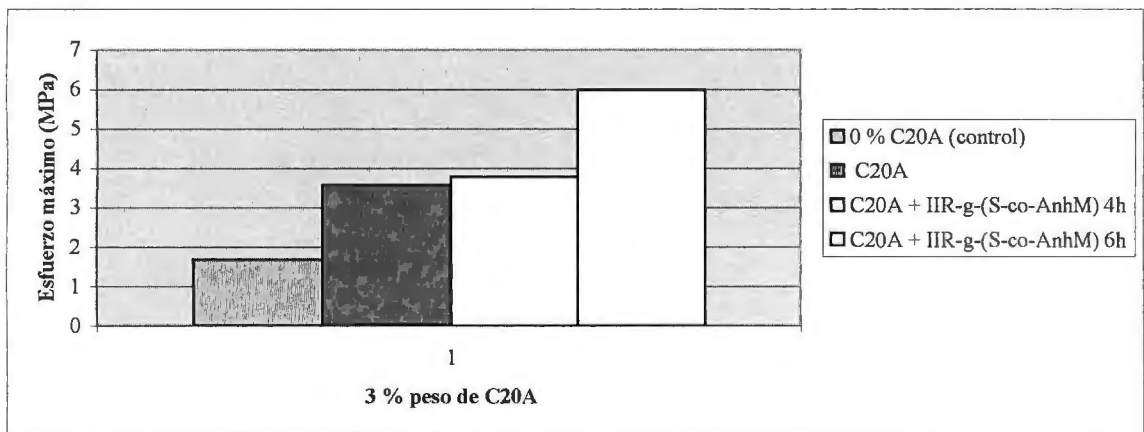


Figura 24. Gráfica esfuerzo máximo de muestras de hule butilo con 3 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente acoplante.

La gráfica esfuerzo deformación que se muestra en la Figura 25, es una curva característica de un material huloso. La zona elástica es muy pequeña, la zona de deformación y acuellamiento es muy grande. El punto de falla de las muestras en las que se usó el copolímeros como agente acoplante alcanzó 5.5 MPa, fue mucho mayor que las muestras control con y sin C20A. En los resultados de elongación máxima y módulo que se muestran en la Tabla 17 observamos que hubo un aumento en la resistencia a la tensión en todas las muestras, comparándolas con el hule butilo sin cargas. Esto se atribuye la cantidad de arcilla en los compositos. También se puede observar un aumento en la elongación en todos los casos, especialmente en el composito con el copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 6h; éste mismo composito presentó una disminución en el módulo. Atribuimos este comportamiento al tamaño de cadena del

copolímero, ya que el copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 6h presenta cadenas más grandes de poliestireno lo cual permite que se extiendan y que fluyan hasta alcanzar su máxima extensión de cadena provocando una elongación mayor <sup>(66, 82)</sup>.

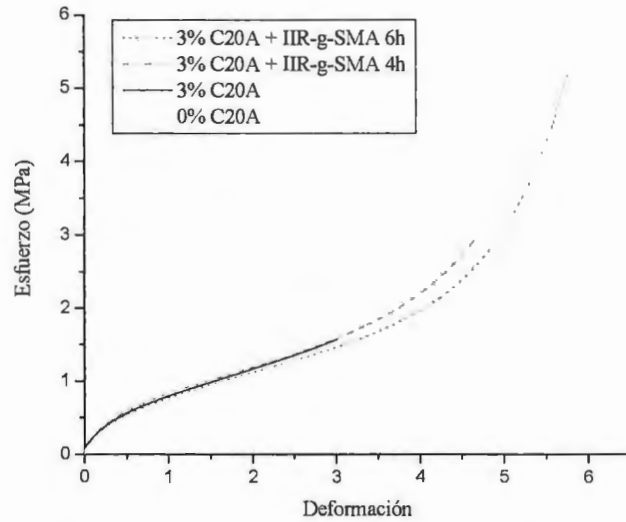


Figura 25. Gráfica esfuerzo deformación de muestras de hule butilo con 3 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente acoplante.

Tabla 17. Resultados de prueba de tensión

Mezcla	% Vol C20A	Tipo de Copolímero	Esfuerzo Max (MPa)	Módulo 50%	Módulo 100%	Módulo 200%	Elongación Max (%)
1	3	-	3.57029995	80.55	115.09	169.44	452.55
2	6	-	11.3417924	92.18	121.84	162.85	681.34
3	9	-	13.9902308	109.46	137.23	174.14	741.56
4	3	IIR-g-SMA 4h	3.77206144	89.28	123.03	175.1	476.2
5	6	IIR-g-SMA 4h	12.4790537	96.32	125.51	164.74	703.52
6	9	IIR-g-SMA 4h	12.3557711	118.95	146.24	180.48	767.78
7	3	IIR-g-SMA 6h	5.98198479	78.23	111.33	162	591.66
8	6	IIR-g-SMA 6h	9.34789625	89.91	122.82	169.7	718.63
9	9	IIR-g-SMA 6h	9.81275715	116.052	151.28	197.18	802.71
10	0	-	1.68082173	62.39	90.58	141.98	324.64

Las mezclas en las que se usó el 6% de C20A se encontró una importante mejora en la resistencia a la tensión en todas las muestras respecto a la muestra control (Figura 26), esto se debe al aumento en contenido de cargas <sup>(66)</sup>. Se obtuvo una resistencia máxima de hasta 12.47 MPa en el caso de la mezcla con el copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 4h, como ya se había mencionado antes, el copolímero de 4h tiene un mayor contenido de anhídrido maleico y por consiguiente promueve las interacciones con la arcilla y por lo tanto, aporta resistencia a la tensión <sup>(83)</sup>. El copolímero de IIR-g-(S-co-AnhM) 6h tuvo una resistencia aún menor que el composito con 6% de C20A sin agente acoplante. Estos resultados también pueden observarse en la gráfica esfuerzo deformación en la Figura 27. La tendencia en la última región (resistencia última) muestra un aumento en la resistencia a la tensión y poca deformación.

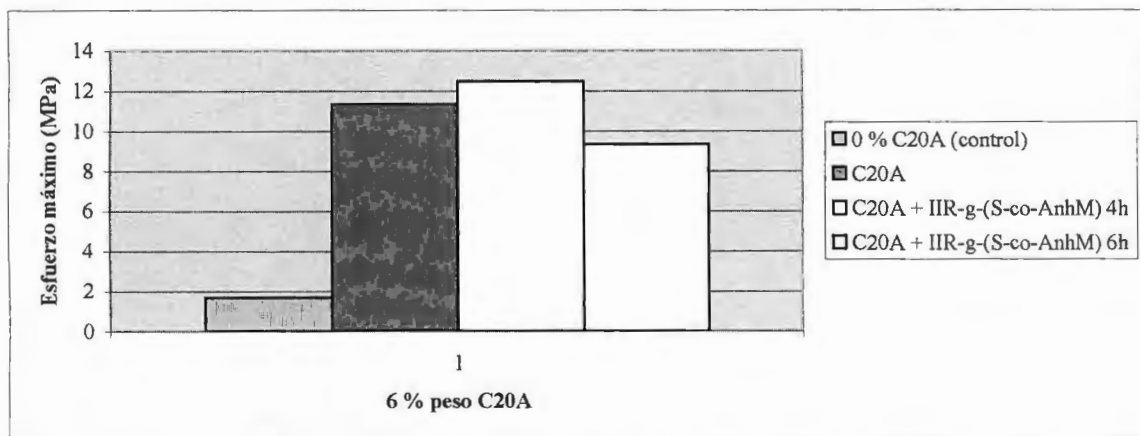
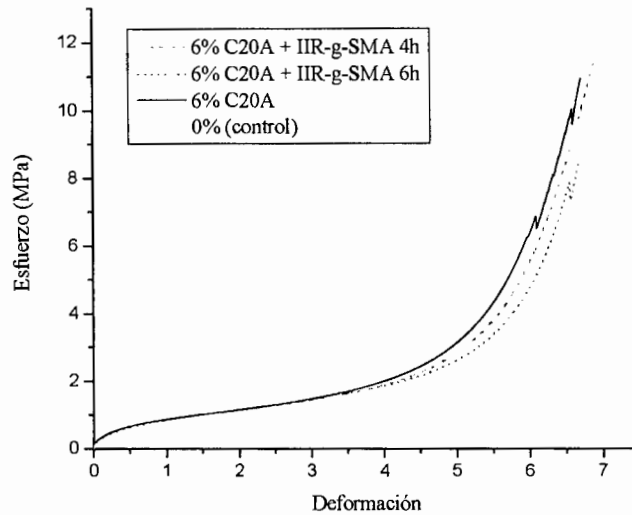


Figura 26. Gráfica esfuerzo máximo de muestras de hule butilo con 6 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente acoplante.



*Figura 27. Gráfica esfuerzo deformación de muestras de hule butilo con 6 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente compatibilizante.*

La tendencia de este grupo de mezclas nos muestra un aumento en el módulo en todos los compositos, esto respecto al hule butilo vulcanizado; también se presentó una mayor elongación en todos los compositos (Tabla 17).

Al aumentar el contenido de arcilla hasta 9% (Figura 28) peso, el esfuerzo máximo mantuvo resultados similares en la mezcla en la que se usó el copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 4h; en el caso del copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 6 h el esfuerzo a la tensión se obtuvieron resultados muy cercanos, es decir, el comportamiento se repite en ambos casos. Por lo que puede decirse que al aumentar el contenido de arcilla hasta 9% no se logra una mejora importante en la propiedad de resistencia a la tensión, resultados similares se han encontrado en trabajos de Lui <sup>(81)</sup> en los cuales incluso llega a haber pérdida de propiedades al aumentar considerablemente el contenido de arcilla. La mezcla en la que no se utilizaron agentes compatibilizantes mostró una tendencia a mejora de propiedades al aumentar la cantidad de arcilla en todos los casos.

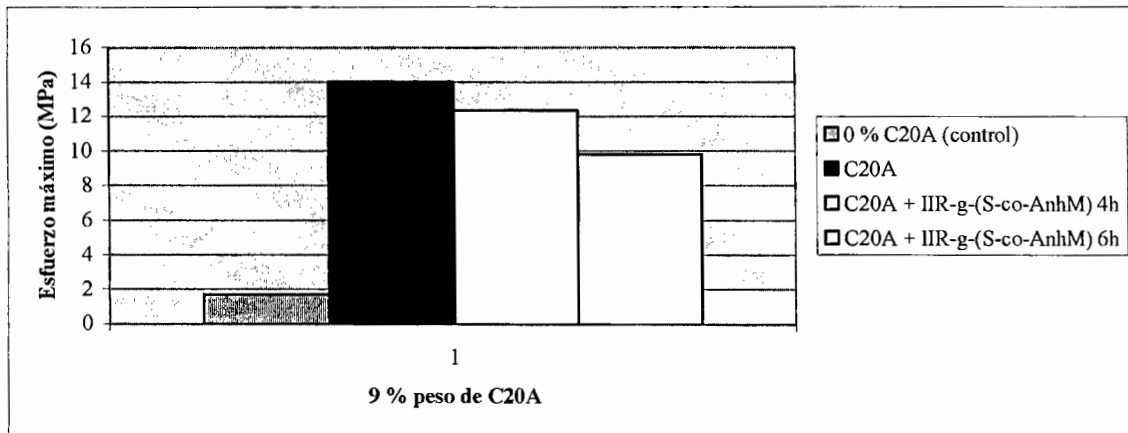
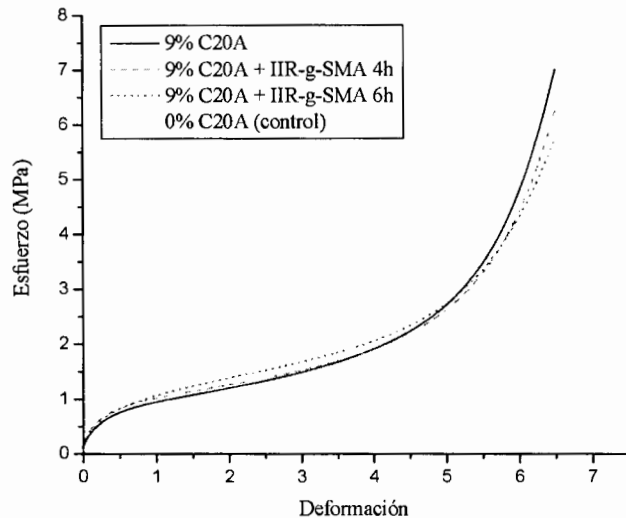


Figura 28. Gráfica esfuerzo máximo de muestras de hule butilo con 9 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente acoplante.

En la Figura 29 se observa una zona lineal elástica un ligeramente mayor para los compositos con 9% de C20A comparados con el hule butilo vulcanizado. Esto se debe al contenido de cargas, lo cual le quita fluidez a la matriz de hule butilo. En los compositos sin compatibilizante y usando el copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 4h se obtuvo un aumento en el módulo y un aumento en elongación. La mezcla con copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 6h mostró una disminución en el módulo y un aumento en elongación por los motivos expuestos anteriormente. La tendencia de la curva en la región de resistencia última muestra un aumento en la resistencia a la tensión y poca deformación





*Figura 29. Gráfica esfuerzo deformación de muestras de hule butilo con 9 % de arcilla, usando diferente copolimero como agente compatibilizante*

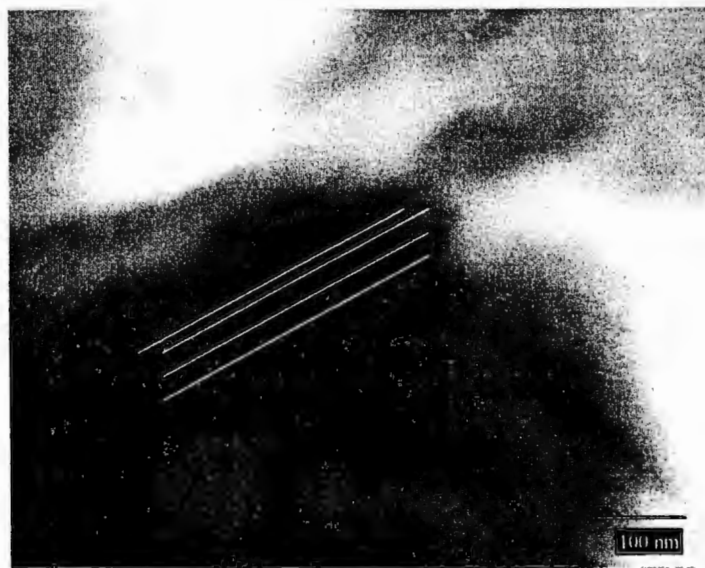
Podemos ver en la Tabla 17, que todos muestran un esfuerzo máximo mayor al encontrado en el IIR sin cargas. También podemos observar que el uso del IIR-g-SMA 4h mantuvo resultados similares a los del IIR sin agente acoplante; en el caso de las mezclas en las que se utilizó el IIR-g-SMA 6h como compatibilizante, podemos ver un aumento considerable en el esfuerzo a la tensión por lo que podemos afirmar que este tipo de copolímeros ayuda a mejorar la interacción entre las cargas (incluida la C20A) y el IIR. También podemos observar que la elongación máxima se incrementó en todos los casos en los que se usó el copolimero como agente acoplante. <sup>(79)</sup>

### **7.3.2 Resultados de STEM.**

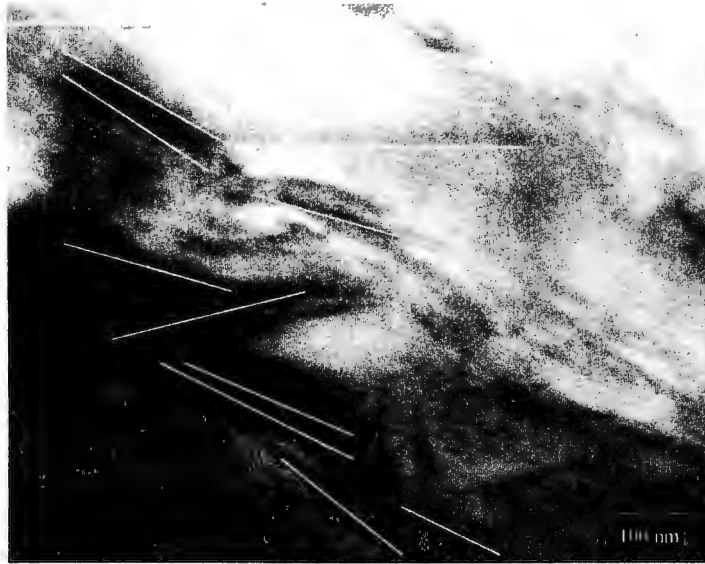
En la micrografía a 150000x de magnificación tomada al compuesto hule butilo con 10% vol de C20A (Figura 30, referencia a Tabla 9), se observan grandes aglomerados en los que no se distingue ninguna galería; el compuesto sin compatibilizante muestra una mala dispersión de la arcilla en la matriz de hule butilo y no muestra exfoliación de la misma, esto se atribuye a la baja polaridad del sustrato. <sup>(86,87)</sup> La muestra en la que se usó el copolimero IIR-g-(S-co-AnhM) 4h como agente compatibilizante (Figura 31), muestra una dispersión de las arcillas en la

matriz de hule butilo como puede observarse en la micrografía tomada a 150000x de magnificación; al aumentar las magnificaciones hasta 300000x en este compuesto (Figura 32), pueden observarse la formación de galerías en la arcilla; este compuesto mostró una mejor dispersión de la C20A en la matriz. La micrografía del compuesto en el que se utilizó el copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 6h como compatibilizante (Figura 33), puede observarse una mayor intercalación de las arcillas. Estas imágenes nos indican que los nanocompositos con copolímero de IIR-g-(S-co-AnM) 4h y 6h mostraron intercalación y exfoliación de las arcillas comparándolas con el nanocomposito sin agentes acoplantes; resultados similares han sido encontrados en trabajos de Kim et al.,<sup>(85)</sup> Al comparar los dos copolímeros utilizados 4h y 6h, no se encontró diferencia importante en la intercalación y/o exfoliación de las nanoarcillas, aún cuando se esperaba que el copolímero IIR-g-(S-co-AnM) 4h mostrara una mejor exfoliación, ya que éste contiene mayor porcentaje de anhídrido maleico.<sup>(88)</sup>

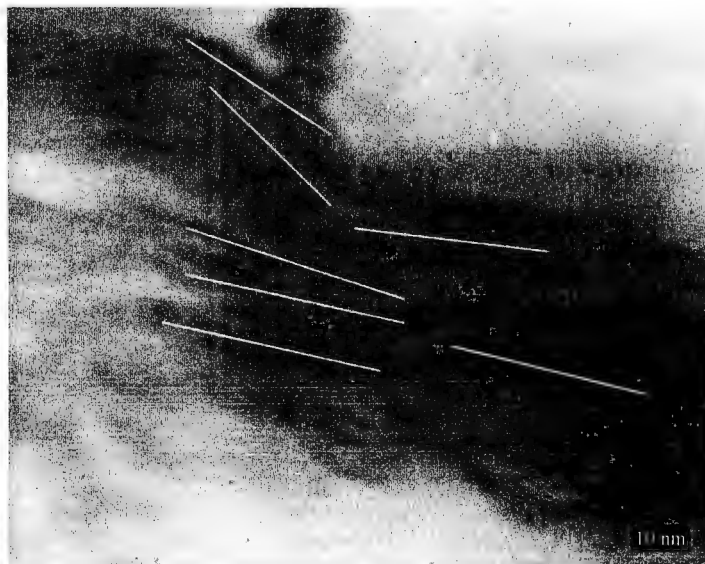
En poliolefinas es necesario solo un 1% de maleico para exfoliar las arcillas, a diferencia de la exfoliación en polimeros de estireno donde es necesario hasta un 25% de maleico para obtener los resultados de mejora de propiedades. Aparentemente la introducción del MA en el copolímero es insuficiente para eliminar las repulsiones entre el polimero de estireno y las arcillas.<sup>(88)</sup>



*Figura 30. Micrografía de mezcla de hule butilo-10 % volumen de C20. Usando 15Kv y 150,000x*



*Figura 31. Micrografía de mezcla de hule butilo-10 % volumen de C20A, usando como agente acoplante el copolímero hule butilo-g-SMA (4h). Usando 20Kv y 150,000x*



*Figura 32. Micrografía de mezcla de hule butilo-10 % volumen de C20A, usando como agente acoplante el copolímero hule butilo-g-SMA (4h). Usando 20Kv y 300,000x*



*Figura 33. Micrografía de mezcla de hule butilo-10 % volumen de C20A, usando como agente acoplante el copolímero hule butilo-g-SMA (6h). Usando 20Kv y 150,000x*

Es importante comentar que en nuestro grupo de trabajo se produjo un copolímero de hule butilo-g-anhídrido maleico (IIR-g-AnhM). Dicho copolímero mostró mejores resultados en cuanto a propiedades mecánicas (prueba de impacto); ésto nos induce a pensar que el poliestireno presente en los copolímeros realizados en esta tesis influye en la disminución de las propiedades mecánicas. El copolímero IIR-g-MA fue resultado de pruebas realizadas en el proyecto de tesis doctoral del M.C. Bonilla. <sup>(84)</sup>

## **7.4. PROPIEDADES FÍSICAS**

### **7.4.1 Pruebas de Permeabilidad**

En la Tabla 18 se muestran resultados de estudios preliminares de permeabilidad al oxígeno realizados en mezclas con 10% vol. de C20A respecto a la matriz de hule butilo. Durante la realización de los experimentos se intentó obtener resultados de una muestra control a base de nanocomposito de hule butilo sin agente compatibilizante pero no fue posible, los experimentos no pudieron llegar al estado estable debido a que la membrana se rompió. Esto se atribuye al hecho de que no existe interacción entre las moléculas de hule butilo y la organoarcilla. Contrario a esto, los experimentos en los que se usó el agente compatibilizante si lograron estabilizarse. En la tabla 18 se muestran resultados de permeabilidad de nuestra

muestra control de hule butilo puro el cual llegó a una permeabilidad de 0.3898. La muestra en la que se usó el agente compatibilizante IIR-g-(S-co-AnM) 6h mostró menor permeabilidad a los gases. Esto se atribuye a una buena interacción entre la matriz de hule butilo y las organoarcillas o arcillas modificadas <sup>(89)</sup>. Aun así la permeabilidad en las dos muestras aquí presentadas disminuyó debido al contenido de cargas en la matriz de hule butilo, resultados similares se han encontrado en trabajos de Paul <sup>(90)</sup> y Yeh <sup>(91)</sup> en los cuales se reporta una disminución en la permeabilidad a gases debida la absorción del gas por la arcilla y aun aumento en la tortuosidad (cualidad de tortuoso) del gas. La cantidad de estireno en este agente compatibilizante es mayor e impide el paso del oxígeno a través de este material <sup>(92)</sup>. No fue posible comparar con diferentes cantidades de organoarcilla debido a la disponibilidad del equipo.

En un artículo de Yeh *et al.*,<sup>(91)</sup> en el se realizaron compositos con matriz polimérica de PMMA se analizaron la propiedades de barrera a gases para estos compósitos; para realizar estos experimentos se produjeron películas de 70 µm de espesor. En comparación con un PMMA puro las membranas preparadas con los compositos exhibieron baja permeabilidad a O<sub>2</sub> y vapor de agua. Como resultado de esto se encontró que el composito en PMMA tenía una buena dispersión de arcilla. Esta matriz mostró una mejora en la tortuosidad para la difusión de oxígeno y agua. Así, al incrementar el contenido de arcilla se produce un ligero aumento en las propiedades de barrera de los materiales nanocompositos. <sup>(91)</sup>

*Tabla 18. Resultados de permeabilidad.*

Compatibilizante	C20A (g)	Contenido (% vol)	Espesor (µm)	Permeabilidad
0	0	0	236	0.3898
IIR-g-(S-co-AnM) 4 h	8.533	10	152	0.2035
IIR-g-(S-co-AnM) 6h	8.533	10	111	0.1532

## 7.5. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO.

### 7.5.1. Interacciones

El análisis dinámico mecánico (DMA) nos permite realizar un estudio de las interacciones de los compositos formados en esta tesis. Para tener una idea general de las interacciones de nuestros compositos, se tomaron en cuenta las muestras con 6% de C20A cuyos resultados de pruebas mecánicas fueron más relevantes.

En la Figura 34 podemos observar a la muestra 10 que corresponde a una muestra de hule butilo vulcanizado (referencia Tabla 17); el módulo de pérdida ( $E''$ ) es muy bajo y nos muestra una transición importante en  $-51^{\circ}\text{C}$ , el proceso de relajación tiene lugar en un intervalo de  $-68^{\circ}\text{C}$  a  $-42^{\circ}\text{C}$ . La muestra 2, que corresponde al composito sin agente compatibilizante nos muestra un pico en  $-42^{\circ}\text{C}$  y el intervalo de relajación se presenta en  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $-30^{\circ}\text{C}$ ; el cambio en el intervalo de la curva se debe a la interacción del hule butilo con las arcillas. La muestra 5 corresponde al composito en el que se usó el copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 4h como agente compatibilizante; en ésta podemos observar un aumento del orden de magnitud de 280 MPa en el módulo de pérdida comparado con el composito sin agente compatibilizante; con esto podemos decir que la cantidad de moléculas que sufre un reacomodo en la cadena de este composito es mucho mayor comparado con la numero 2. La muestra 8 corresponde al composito en la que se utilizó el copolímero IIR-g(S-co-AnhM) 6h y en ésta podemos observar que hubo un ligero aumento en el módulo de pérdida del orden de 180 MPa comparado con el composito con sin agente compatibilizante (muestra 2).

Si comparamos las muestras en las que se utilizó el copolímero como agente compatibilizante podemos observar que la transición vítrea es muy semejante, mientras que el módulo de pérdida del composito 5 es mayor que el módulo de la muestra 8 en el orden de 100 MPa, esto se atribuye a que la cantidad de anhídrido maleico en la muestra 5 es mayor que la contenida en la muestra 8. Como referencia a estas observaciones se presenta la Tabla 20.

Esto puede confirmarse con el módulo de almacenamiento (Figura 35) en el cual se observa que hay un incremento sustancial en el módulo de la muestra 5 comparada con las muestras sin compatibilizante e incluso con la muestra 8. Al agregar el copolímero se eleva el módulo de almacenamiento debido al aumento en las interacciones entre la arcilla y el hule butilo. Resultados similares han sido reportados en trabajos de Kim *et al*,<sup>(85)</sup> Wand y Xie.<sup>(5)</sup>

Otro punto interesante que debe tomarse en cuenta corresponde a una transición secundaria que se presenta en las muestras en las que se utilizó el copolímero como agente compatibilizante; ésta transición se presenta más claramente en la muestra 5 en  $-68^{\circ}\text{C}$  y se atribuye a la presencia del copolímero injertado.

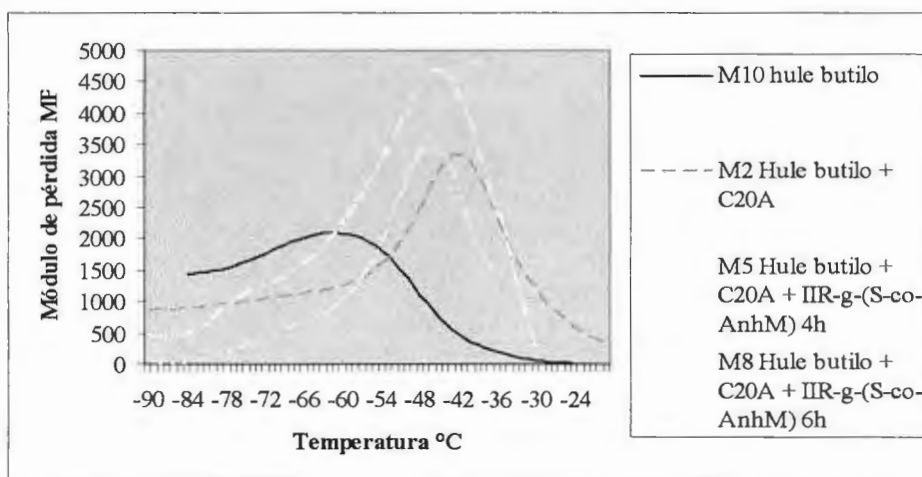


Figura 34. Módulos de pérdida en análisis dinámico mecánico (DMA) de los compositos con 6% de arcilla.

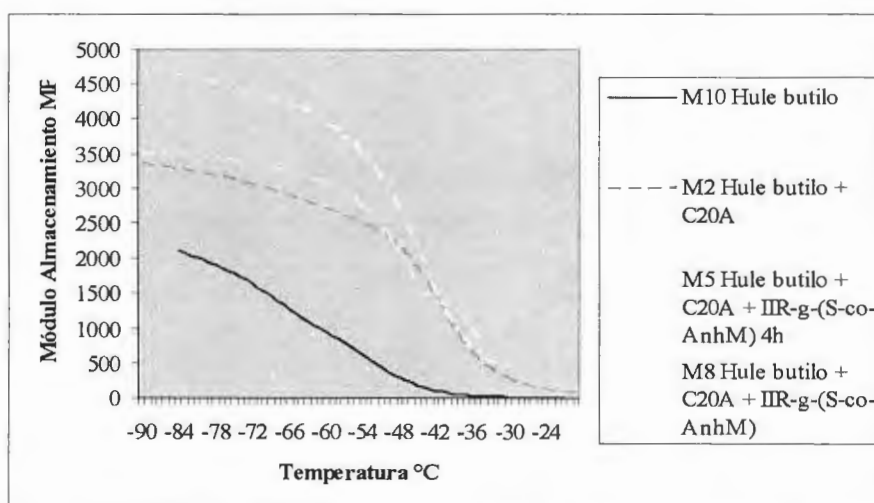


Figura 35. Módulos de almacenamiento en análisis dinámico mecánico (DMA) de los compositos con 6% de arcilla.

*Tabla 19. Propiedades dinámico-mecánicas de los materiales evaluados.*

Material	Módulo (Mpa) de Pérdida (E'')	Temperatura °C	Módulo (Mpa) de Almacenamiento (E')
IIR	580	-51.01	2300
IIR + C20A	700	-41.85	3200
IIR + C20A + IIR-g-(S-co-AnhM) 4h	980	-44.73	3500
IIR + C204 + IIR-g-(S-co-AnhM) 6h	880	-44.98	4600



## 8. CONCLUSIONES

Se sintetizó un copolímero de poli((isobutileno-co-isopreno)-g-(estireno-co-anhídrido maleico)) a partir de un hule butilo comercial y se logró controlar el tamaño de injerto por NMP obteniéndose polidispersidades bajas comparadas con la polidispersidad del hule butilo comercial. El número de injertos no pudo ser cuantificado ya que la molécula sufrió modificaciones por rompimiento de cadena y es necesario realizar un análisis más detallado para identificar la estructura final del copolímero. Se obtuvieron dos diferentes tipos de copolímeros con distinto tamaño de injerto.

Se realizaron nanocompositos usando una arcilla modificada (Cloisita 20A) y el hule butilo comercial. Se observó una mayor dispersión de las partículas en las muestras que contenían el copolímero como agente compatibilizante, respecto a las muestras en las que no se usó el copolímero. Esto es un indicio de que se promovió la miscibilidad en dichos nanocompositos.

Los resultados de pruebas mecánicas nos indicaron que las muestras en las que se utilizó la organoarcilla mostraron una mayor resistencia a la tensión que las muestra de hule butilo sin cargas. Los nanocompositos en los que no se usó el copolímero como agente compatibilizante, mostraron un aumento en la resistencia a la tensión y menor elongación al aumentar la cantidad de arcilla. Contrario a esto, las muestras en las que se usó el copolímero mostraron que usando una cantidad intermedia de arcilla, se logra la mayor resistencia a la tensión y una elongación mayor. El uso del copolímero disminuye un poco la resistencia a la tensión de los nanocompositos con compatibilizante comparados con los nanocompositos sin copolímero.

En resumen, el uso del agente compatibilizante mejoró la dispersión de las arcillas en los organocompósitos pero no tuvo una influencia importante en las propiedades de resistencia a la tensión. Sin embargo, como resultado de pruebas preliminares de permeabilidad a gases, se encontró que esta propiedad disminuyó en los nanocompositos en los que se utilizaron los copolímeros. Es necesario realizar una mayor cantidad de experimentos para asegurarse de que los resultados de permeabilidad son correctos.

Creemos que una posible causa de que las propiedades no hayan mejorado considerablemente se debe al uso de poliestireno en el copolímero. Esto de acuerdo con resultados de pruebas mecánicas obtenidos con copolímeros de hule butilo-anhídrido maleico (IIR-MA) realizados por el M.C. José Bonilla en su tesis doctoral. Aun cuando los copolímeros de IIR-MA cuentan con una cantidad menor de anhídrido maleico, sus propiedades mecánicas fueron mejoradas.

Como resultado del análisis dinámico mecánico se concluye que al agregar el copolímero se eleva el módulo de almacenamiento; particularmente las muestras con el copolímero IIR-g-(S-co-AnhM) 4h elevaron el módulo en un orden mucho mayor que el copolímero de 6h. También se encontraron interacciones secundarias que corroboran las interacciones del copolímero como agente compatibilizante. Se concluye que el IIR-g-(S-co-AnhM) 4h fue el mejor agente compatibilizante.

## **9. TRABAJO A FUTURO.**

- Sintetizar un compatibilizante de hule butilo solo con anhídrido maleico y realizar el análisis detallado para confirmar la mejora en las propiedades de compatibilización.
- Intentar usar una menor cantidad de nitróxido para evitar la descomposición del mismo.
- Realizar un análisis de dispersión de la arcilla en los nanocompositos por rayos X.
- Realizar pruebas para detectar la adhesión interfacial.
- Realizar pruebas de permeabilidad a gases para tener certidumbre de la disminución de dicha propiedad.

## 10. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Utraki, Leszek A.: Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology / Leszek A. Utraki. – Munich ; Vienna ; New York : Hanser, (1989)
2. G. Radonjic, Musil, Smit, J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 69, 2625-2639 (1998)
3. B. Mamjumdar, H. Keskkula, D. R. Paul, J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 54, 339-354, (1994)
4. D. R. Paul, Seymour Newman.: Polymer Blends, Vol. 2
5. D. Wand, X.-M. Xie, Polymer, Vol. 47, 7859-7863, (2006)
6. B. D. Favis, Polymer, Vol. 35, 1552 (1994)
7. Z. Horák, V. Fort., Polymer, Vol. 37, 65 (1996)
8. M. Thunga, U. Staudinger, *et al.*, J. of Polym. Sci., Part B: Polymer physics, Vol. 44, 2776-2788, (2006)
9. G. Radonjic, *et al.*, J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 72, 291-307, (1999)
10. D. Hlavatá, Z. Horák, Eur. Polym. J. Vol. 30, 597-600 (1994)
11. J. Karger-Kocsis, Polym. Eng. and Science, Vol. 44, no. 6, 1083-1093, (2004),
12. S. J. Ahmadi, *et al.*, Journal of Composite Materials, Vol 39, 745 (2005)
13. Kenny, *et al.*, China-EU Forum on Nanosized Technology, Beijin, P.R. China, dec 2002
14. H. A. Stretz, D. R. Paul, Polymer, Vol. 47, 8527-8535, (2006)
15. M. Ganter, Rubb. Chem. Technol., Vol. 74, 221 (2001)
16. H. S. Jeon, J. Polym. Sci. Part B: Phys., Vol. 42, 1000 (2004))
17. L. Zhang, Y. Wang, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 78, 1873-1878 (2000)
18. Y. Wang, L. Zhang, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 78, 1879-1883 (2000)
19. S. Varghese, Karger-Kocsis, Polymer, Vol. 44, 4921-4927, (2003)
20. S. Varghese, J. Karger-Kocsis, Polymer, Vol. 44, 3977-3983, (2003)
21. H. Zheng, Y. Zhang., J. of Appl. Polym. Sci., Vol.92, 638-646 (2004)
22. N. C. Lui, W. E. Baker, K. E. Russell, 2285, 2300 (1990)
23. George Odian, Principles of Polymerization, Fourth Edition, (198 pp, 200pp, 202 pp, 203 pp)
24. G. Moad, Prog. Polym. Sci. Vol. 24, 81-142 (1999); (10 pp 11 pp 16 pp 18pp, 20pp, 81-142 pp)
25. Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals, (Synthesis), E. G. Rozantsev, Institute of Chemical Physics, academy of Sciences of the USSR, Moscow, (190-202)
26. Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals, (Reactions), E. G. Rozantsev, Institute of Chemical Physics, academy of Sciences of the USSR, Moscow, (401-414).
27. M. K. Georges, R. P. Veregin, Macromolecules, Vol. 26, 2987-2988, (1993)

28. The reaction of acyl peroxides with 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl  
*Tetrahedron Letters*, Volume 22, Issue 12, (1981), Pages 1165-1168  
Graeme Moad, Ezio Rizzardo and David H. Solomon
29. T. Kurosaki, *et al.*, *J. Of Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Vol. 10, 3295-3310 (1972)
30. D. A. Shipp, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, Vol. 45, 171-194  
(2005)
31. T. J. Connolly, J.C. Scaiano, *Tetrahedron lett.* Vol. 38, 1133-1136 (1997)
32. S. Coseri, G. D. Mendenhall, *J. Org. Chem.* Vol. 70, 4629-4636 (2005).
33. A. Nilsen, R. Braslau, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* Vol. 44, 697-717 (2006)
34. R. P. Veregin, M. K. Georges, *Macromolecules*, Vol. 29, 4161-4163, (1996)
35. T. Katsumata, *Macromol. Rapid. Commun.*, Vol. 27, 1206-1211, (2006)
36. M. Appelt, G. Schidt-Naake, *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 289, 245-253, (2004).
37. K. E. Russell, *J. Appl. Polym. Sci: Part A: Polym Chem.* Vol. 26, 2273-2280 (1988)
38. Anita-Sipos, K. E. Russel, *J. Polym Sci: Part A: Polym Chem.* Vol. 27, 3353-3362 (1989)
39. T. Bremner, *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 49, 783-798 (1993)
40. N. G. Gaylord, S. Maiti, *J. Polym. Sci. Polym Lett. Ed.*, Vol. 11, 253 (1973)
41. M. R. Thompson, C. Tzoganakis, *Polym. Eng. and Sci.*, Vol 38 no.10, 1694-1707 (1998)
42. T.C. Chung, *Macromolecules*, Vol. 21, 1903-1907, (1988)
43. T.C. Chung and G.J. Jiang, *Macromolecules*, Vol. 25, 4816-4818, (1992)
44. C. Chung, W. Janvikul, *Macromolecules*, Vol. 27, num 1, 26-31, (1994)
45. Marino Xantos, *Reactive Extrusion, Principles and Practice*, Polymer Processing Institute,  
Series Editor: J. A. Biesengerger (7 pp, 186 pp, 102 pp)
46. B. Siadat, *Polym Eng. Sci.*, Vol. 20, 530 (1980)
47. A. S. Bratawidjaja, *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 37, 1141-1145 (1989)
48. N. G. Gaylord, M. Mehta, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* Vol. 26, 1189, (1988)
49. N. G. Gaylord, M. Mehta, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 33, 2549 (1987)
50. N. G. Gaylord, M.K. Mishra, *J. Polym. Sci. Polym. Letterts. Ed*, Vol. 21,23 (1983))
51. S. Yamashita, K. Kodama, *Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry*, Vol. 31,  
2437-2444 (1993)
52. I. Kuntz, K. Rose, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 27, 107-124,  
(1989)
53. R. M. Thomas, W. J. Sparks, U.S. Pat 2,356,128, filed Oct. 20, 1939, issued Aug. 22, (1944)
54. R. M. Thomas, I. E. Lightbown, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 32, 1283 (1940)

55. C.Y. Chu, R. Vukov, *Macromolecules*, Vol. 18, 1423-1430,(1985)
56. Maurice Morton, *Rubber Technology*, Third Edition, (289 pp 291pp, 294 pp)
57. S. K: Haldar, N.K. Singha, *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 101 1340-1346,(2006).
58. Bayer, Wiley, and Spencer, *J. Polym. Sci. Vol. 1*, 249 (1946)
59. J. Rehner, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 36, 46-51 (1944)
60. R. M. Thomas, W. J. Sparks, U.S. Pat 2,356,128, filed Oct. 20, 1939, issued Aug. 22, (1944)
61. T. Tsunogae, J. P. Kennedy, *Polymer Bulletin*, Vol. 27, 631-636 (1992)
62. A. D. Roberts, Ed. *Natural Rubber Science and Technology*, Oxford, New York, 1990
63. J. D. Van Dyke, M. Gnatowski, *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 1423-1435, (2004).
64. F. Terashita, S. Takagi, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 95, 173-177 (2005)
65. R. Stephen, S. Thomas, *Journal of Applies Polymer Science*, Vol. 98, 1125-1134 (2005)
66. M. Pramanik, S. K. Srivastava, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, 2216-2220 (2003)
67. T. C. Chung., *Polymer*, vol. 36 No. 18, 1995. 3565-3574 (1995).
68. S. Choi, *Macromolecules*, Vol. 37, 7649-7662, (2004)
69. T. Zaharescu, C. Postolache, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, 969-974 (1996)
70. V. Balsamo, L. Gouveia, *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*; Vol. 24 (1), 17-30, (2004)
71. C. Li, S. Zhang, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, 4425-4429 (2006)
72. S. Yoshikawa, *Journal os Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 36, 3165-3172 (1998)
73. *Rubber Chemistry and Technology*, R. Vukov, Vol. 57 Polysar Limited, Sarnia, Ontario, Canada. 275-283 pp
74. E. Park, *et al.*, *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 2239 (2000)
75. J. Bonilla, *et al.*, *Macromol. Symp.* Vol. 248, 132, (2007)
76. J. L. Pradel, *Jornal of Polym Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 38, 3293-3302 (2000)
77. E. S. Park, H. J. Jin, *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 83, 1103-1111 (2002)
78. M. Sclavons, P. Franquinet, *Polymer*, Vol. 41, 1989-1999 (2000)
79. J. Parvole, Jean-Pierre Montfort, *et al.* *Macromolecules chemistry physics*, Vol. 205, 1369-1378, (2004)
80. W. Feng. A. I. İsayev, *Journal of polymer science, Part B: Polymer physics*, Vol. 43, 334- 344 (2005)

81. B. Lui, Q. Ding, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, 2578-2585 (2006)
82. D. J. Martin, G.F. Meijs, *Journal of Applied Polym. Sci.*, Vol 62, 1377-1386(1996)
83. M. L. Lopez- Quintanilla, *Polymer Bulletin*.
84. Tesis doctoral del M.C. José Bonilla Cruz
85. J. Kim, T. Oh., *Polymer internacional*, 52: 1058-1063 (2003)
86. S. Sadhu, *J. Polym Sci Part B: Polym Phys*, Vol. 42, 1573,(2004)
87. A. Ganguly, M. De Sarkar, *J. Of Applied Polym Sci*, Vol. 100, 2040-2052 (2006)
88. H.A. Stretz, D. R. Paul, *Polymer*, Vol. 47, 8123-8136, (2006)
89. S. Nazarenko, P. Meneghetti, *Journal of Polym Sci: Part B:Polym Physics*, Vol. 45 1733-1753 (2007)
90. S. Takahashi, D. R. Paul, *Polymer* , Vol. 47, 3083-3093, (2006)
91. J. M. Yeh, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94. 1936-1946 (2004)
92. K. Hodge, T. Prodpran, *Journal of polymer science: Part B: Polymer physics*, Vol. 39, 2519-2538 (2001)

## 11. INDICE DE TABLAS

	Pag
<i>Tabla 1. Tipo de polimerización en cadena en varios monómeros insaturados</i>	16
<i>Tabla 2. Energía de disociación de enlaces</i>	29
<i>Tabla 3. Solventes usados en la síntesis y caracterización química del copolímero hule butilo-g-SMA.</i>	44
<i>Tabla 4. Reactivos usados en la síntesis del copolímero hule butilo-g-SMA.</i>	44
<i>Tabla 5. Monómeros usados en la síntesis del copolímero hule butilo-g-SMA</i>	45
<i>Tabla 6. Materiales utilizados en el vulcanizado de las mezclas de hule butilo</i>	45
<i>Tabla 7. Gases, selladores y medios térmicos usados en la experimentación</i>	45
<i>Tabla 8. Reactivos y cantidades usadas en reacciones de funcionalización en pruebas de etapa preliminar</i>	51
<i>Tabla 9. Cantidad de reactivos y condiciones de operación en la preparación de mezclas usando e 10 % en volumen de arcilla respecto al hule butilo</i>	56
<i>Tabla 10. Formulado de mezclas para pruebas de tensión</i>	58
<i>Tabla 11. Asignación de señales de infrarrojo a hule butilo puro</i>	63
<i>Tabla 12. Asignación de señales de infrarrojo a hule butilo funcionalizado</i>	63
<i>Tabla 13. Asignación de señales de infrarrojo a hule butilo-g-SMA</i>	66
<i>Tabla 14. Desplazamientos químicos y asignaciones en el espectro de 1H RMN del hule butilo puro.</i>	69
<i>Tabla 15. Asignación de señales en un espectro 13C RMN de una muestra hule butilo</i>	71
<i>Tabla 16. Pesos moleculares</i>	80
<i>Tabla 17. Resultados de prueba de tensión</i>	83
<i>Tabla 18. Resultados de permeabilidad</i>	91
<i>Tabla 19. Propiedades dinámico-mecánicas de los materiales evaluados.</i>	94

## 12. INDICE DE ESQUEMAS Y FIGURAS.

	Pag.
<i>Esquema 1. Polimerización Radicálica Convencional</i>	15
<i>Esquema 2. Efecto de resonancia en estireno</i>	17
<i>Esquema 3. Propagación del radical</i>	18
<i>Esquema 4. Rompimiento de cadena por B scission</i>	19
<i>Esquema 5. Descomposición del iniciador peróxido de dicumilo(DCP)</i>	20
<i>Esquema 6. Descomposición del iniciador 2,5-di(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (DTBH) por la ruta de abstracción y por rompimiento de cadena</i>	21
<i>Esquema 7. Estructura resonante de nitróxido</i>	22
<i>Esquema 8. Polimerización radicálica viviente mediada por nitróxidos (NMP)</i>	25
<i>Esquema 9. Polimerización mediada por nitróxidos</i>	27
<i>Esquema 10. Estructura de Hule butilo</i>	38
<i>Esquema 11. Descomposición de hidroxí-TEMPO para formar oxoTEMPO.</i>	65
<i>Esquema 12. Estructura química de los isómeros más comunes de IIR</i>	70
<i>Esquema 13. Rompimiento de cadena por abstracción de hidrógeno</i>	73
<i>Esquema 14. Rompimiento de dobles ligaduras</i>	73
<i>Esquema 15. Mecanismo propuesto para el rompimiento de cadena e injercción de hidroxí-TEMPO</i>	78
<i>Figura 1. Sistema usado en la funcionalización e injerto a pequeña escala</i>	50
<i>Figura 2. Reacción de funcionalización con oxoTEMPO</i>	51
<i>Figura 3. Mezclador interno tipo brabender.</i>	56
<i>Figura 4. Mezclador de rodillos</i>	57
<i>Figura 5 Prensa hidráulica con calentamiento y molde.</i>	58
<i>Figura 6. Microtomo RCM Produc by Beoekeler</i>	59
<i>Figura 7. Sistema interno de la celda de permeabilidad de volumen constante –presión variable vista como un corte de sección transversal</i>	61
<i>Figura 8. Celda de permeabilidad de volumen constante y presión variable</i>	61



<i>Figura. 9. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) hule butilo funcionalizado con hidroxi-TEMPO (reacción de escalamiento)</i>	64
<i>Figura 10. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) hule butilo-g-SMA; producto de reacción de hule funcionalizado con oxoTEMPO en pruebas preliminares</i>	67
<i>Figura 11. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) hule butilo-g-SMA; producto de reacción de hule funcionalizado con TEMPObenzoato en pruebas preliminares</i>	67
<i>Figura 12. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) hule butilo-g-SMA reacción de 4 h (reacción de escalamiento)</i>	68
<i>Figura 13. Espectros de infrarrojo de a) hule butilo puro y b) hule butilo-g-SMA reacción de 6 h (reacción de escalamiento)</i>	68
<i>Figura 14 Espectro de RMN de protón realizado a un hule butilo comercial</i>	70
<i>Figura 15 Espectro de RMN de <sup>13</sup>C realizado a un hule butilo comercial</i>	72
<i>Figura 16 Espectro de APT RMN realizado a un hule butilo comercial</i>	72
<i>Figura 17 Espectro de <sup>1</sup>H RMN realizado a un hule butilo funcionalizado con oxoTEMPO en pruebas preliminares</i>	75
<i>Figura 18 Espectro de <sup>1</sup>H RMN realizado a un hule butilo funcionalizado con TEMPObenzoato en pruebas preliminares</i>	75
<i>Figura 19 Espectro de <sup>1</sup>H RMN realizado a un hule butilo funcionalizado con hidroxi-TEMPO (escalamiento)</i>	76
<i>Figura 20 Espectro de <sup>1</sup>H RMN realizado a un hule butilo-g-SMA 4h (escalamiento)</i>	77
<i>Figura 21 Espectro de <sup>1</sup>H RMN realizado a un hule butilo-g-SMA 6h (escalamiento)</i>	77
<i>Figura 22. Comparación de GPC de las reacciones .</i>	81
<i>Figura 23. Pesos moleculares de las reacciones de funcionalización e injerto.</i>	81
<i>Figura 24. Gráfica esfuerzo máximo de muestras de hule butilo con 3 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente acoplante.</i>	82
<i>Figura 25 Gráfica esfuerzo deformación de muestras de hule butilo con 3 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente compatibilizante</i>	83
<i>Figura 26. Gráfica esfuerzo máximo de muestras de hule butilo con 6 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente acoplante.</i>	84
<i>Figura 27. Gráfica esfuerzo deformación de muestras de hule butilo con 6 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente compatibilizante</i>	85

<i>Figura 28. Gráfica esfuerzo máximo de muestras de hule butilo con 9 % de arcilla, usando diferente copolímero como agente acoplante.</i>	86
<i>Figura 29. Gráfica esfuerzo deformación de muestras de hule butilo con 9 % de arcilla, usando diferente copolimero como agente compatibilizante</i>	87
<i>Figura 30. Micrografía de mezcla de hule butilo-10 % volumen de C20. Usando 15Kv y 150,000x</i>	88
<i>Figura 31. Micrografía de mezcla de hule butilo-10 % volumen de C20A, usando como agente acoplante el copolímero hule butilo-g-SMA (4h). Usando 20Kv y 150,000x</i>	89
<i>Figura 32. Micrografía de mezcla de hule butilo-10 % volumen de C20A, usando como agente acoplante el copolímero hule butilo-g-SMA (4h). Usando 20Kv y 300,000x</i>	89
<i>Figura 33. Micrografía de mezcla de hule butilo-10 % volumen de C20A, usando como agente acoplante el copolímero hule butilo-g-SMA (6h). Usando 20Kv y 150,000x</i>	90
<i>Figura 34. Módulos de pérdida en análisis dinámico mecánico (DMA) de los compositos con 6% de arcilla.</i>	93
<i>Figura 35. Módulos de almacenamiento en análisis dinámico mecánico (DMA) de los compositos con 6% de arcilla.</i>	93

## 13. ANEXOS

### 12.1 PROCEDIMIENTO DE PRUEBA DE PERMEABILIDAD A GASES.

Para entender el procedimiento de la celda de permeabilidad debemos observar el Esquema siguiente. Primero cerramos la válvula de entrada del gas (1) y abrimos las válvulas de vacío (4) e inferior (3). Con lo anterior se origina vacío en la parte inferior de la muestra. A continuación se procedió a originar vacío en la parte superior de la muestra; para esto se cerró la válvula inferior (3) (asegurándose que la válvula de purga estuviera cerrada) y abrimos las válvulas superior (2) y media al mismo tiempo. La trampa de vacío debe contener nitrógeno líquido. Se abre la válvula inferior (3) lentamente y por medio de un transductor de presión, se observa que la presión en la parte superior aumentó lentamente. Se dejó la muestra equilibrarse a la temperatura y presión de la celda de permeabilidad por 12 h. El siguiente paso fue conectar la línea de gas, se abrió la válvula de llenado y se observó elevarse la presión en la parte superior de la muestra, se purgó para eliminar residuos de otro gas. Mientras se realizaba este proceso, las válvulas 2 y 3 permanecieron cerradas para proteger la membrana, se abrió la válvula que comunica el cilindro con la parte superior, La presión en el cilindro y parte superior se reguló a 15 psi aproximadamente 2 atm. Se cerró la válvula de llenado del cilindro para mantener aislado el volumen de gas entubado en la celda, se eligió la velocidad de obtención de datos y el nivel de presión adecuado. Simultáneamente se abrió la válvula 1 y se procedió a poner en marcha el mecanismo, permitiendo a las 15 psi de gas introducirse al sistema y atravesar la membrana hasta llegar al rellenar los volúmenes 1 y 2.

Durante el desarrollo de la prueba la válvula de llenado de cilindro fue cerrada inmediatamente y el cilindro se desconectó de la línea de gas. La presión en la parte inferior debe aumentar gradualmente.

*Sistema completo de permeabilidad a gases.*

