



**GOBIERNO DE  
MÉXICO**



**CONAHCYT**  
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES  
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



**CIQA**  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 5 de abril de 2024

**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

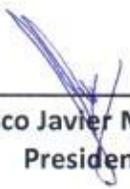
**Coordinación de Posgrado**

**Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **JAVIER ALEJANDRO CABELLO CARRANZA** titulado Manufactura de Elastómeros a Partir de Terpenos Diénicos Vía Polimerización Radicálica Regulada por el Mecanismo de Transferencia Degenerativa y su Proceso de Vulcanización el cual fue presentado el día 1 de abril de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Francisco Javier Medellín Rodríguez**  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Zureima García Hernández**  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Gregorio Cadenas Pliego**  
Vocal

**ASESORES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano**

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: JAVIER ALEJANDRO CABELLO CARRANZA FIRMA 

TITULO: Manufactura de Elastómeros a Partir de Terpenos Diénicos  
Vía Polimerización Radicálica Regulada por el Mecanismo de  
Transferencia Degenerativa y su Proceso de Vulcanización

ASESORES: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA 

Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano FIRMA 

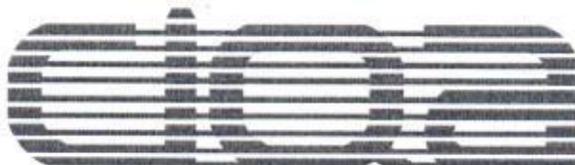
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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 1 de Abril de 2024



  
\_\_\_\_\_  
Dra. Julieta Torres González  
Directora General del CIQA



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

*TESIS*

**Manufactura de Elastómeros a Partir de Terpenos Diénicos Vía  
Polimerización Radicálica Regulada por el Mecanismo de Transferencia  
Degenerativa y su Proceso de Vulcanización**

*Presentada por:*

**JAVIER ALEJANDRO CABELLO CARRANZA**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez**  
**Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano**

**Saltillo, Coahuila, México.**

**Abril, 2024**

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

***TESIS***

**Manufactura de Elastómeros a Partir de Terpenos Diénicos Vía  
Polimerización Radicálica Regulada por el Mecanismo de Transferencia  
Degenerativa y su Proceso de Vulcanización**

**Presentada por:**

**JAVIER ALEJANDRO CABELLO CARRANZA**

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

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorado por:***

**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez  
Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Francisco Javier Medellín Rodríguez**  
**Presidente**

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Zureima García Hernández**  
**Secretario**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Gregorio Cadenas Pliego**  
**Vocal**

## 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 1 de abril de 2024



JAVIER ALEJANDRO CABELLO CARRANZA

Nombre y Firma



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA**

TESIS

MANUFACTURA DE ELASTÓMEROS A PARTIR DE TERPENOS DIÉNICOS  
VÍA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA REGULADA POR EL MECANISMO DE  
TRANSFERENCIA DEGENERATIVA Y SU PROCESO DE VULCANIZACIÓN

POR

ING. JAVIER ALEJANDRO CABELLO CARRANZA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

ASESORES:

DR. RAMÓN ENRIQUE DÍAZ DE LEÓN GÓMEZ

DR. FRANCISCO JAVIER ENRÍQUEZ MEDRANO

# AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado para la realización del presente proyecto de investigación.

Al Centro de Investigación y Química Aplicada y a sus docentes, por brindarme los conocimientos necesarios para continuar con mi formación profesional.

Al Dr. Ramón Díaz de León y al Dr. Javier Enríquez Medrano, por su confianza, apoyo y disposición durante la orientación y dirección de la presente investigación.

Al personal de planta piloto 2, en especial al Dr. José Alejandro Díaz Elizondo y al Ing. Ricardo Mendoza Carrizales, por su apoyo durante el manejo de equipos.

A la Dra. María Teresa Córdova Alonso, a la Dra. Cristal Cabrera y al M.C. Nelson Alberto Jiménez Reyes, por su apoyo y conocimientos brindados.

A la M.C. María Tereza Rodriguez, por el apoyo en la caracterización de GPC. A la Lic. Maricela García Zamora y a la Lic. Judith Cabello Romero, por su apoyo en la caracterización de  $^1\text{H}$ -RMN. A la M.C. Myrna Salinas Hernández, Lic. Guadalupe Méndez e Israel Sifuentes, por la realización de la caracterización de DSC y TGA.

A Nancy Espinosa y Elvia González del departamento de posgrado por el apoyo administrativo brindado.

# DEDICATORIA

A Dios, por brindarme vida y esperanza para continuar alcanzando metas que me he propuesto.

A mi madre y a mi padre, por su amor, sus consejos y apoyo incondicional para poder lograr mis sueños, y por sus palabras de aliento en momentos de angustia.

A mi novia, por escucharme en momentos difíciles, por celebrar conmigo mis victorias y ser un pilar importante en mi vida.

A mis amigos, por brindarme momentos de alegría y volver esta etapa de mi vida inolvidable.

# Índice general

Índice de Tablas	IX
Índice de Figuras	XIII
<b>1.</b>	<b>XIV</b>
1.1. Introducción . . . . .	1
1.2. Antecedentes . . . . .	2
1.2.1. Polimerización por radicales libres . . . . .	2
1.2.2. Polimerización por radicales libres con desactivación reversible	4
1.2.3. Polimerización por adición, fragmentación y transferencia re- versible (RAFT) . . . . .	7
1.2.4. Polimerización radicalica por transferencia de yodo inverso (RITP)	9
1.2.5. Polimerización de terpenos . . . . .	14
1.2.6. Polimerización RDRP aplicada a terpenos . . . . .	15
1.2.7. Polimerización en emulsión . . . . .	16
1.2.8. Polimerización heterogénea en continuo . . . . .	19
1.2.9. Desempeño de politerpenos vulcanizados . . . . .	21
1.3. Objetivos . . . . .	26
1.3.1. Objetivo general . . . . .	26
1.3.2. Objetivos específicos . . . . .	26
1.4. Hipótesis . . . . .	27

<b>2. Metodología</b>	<b>28</b>
2.1. Purificación de reactivos y monómero . . . . .	28
2.1.1. Reactivos . . . . .	28
2.1.2. Monómero . . . . .	28
2.2. Polimerización en emulsión por lotes . . . . .	29
2.2.1. Polimerización radicalica convencional . . . . .	29
2.2.2. Polimerización RAFT . . . . .	30
2.2.3. Polimerización RITP . . . . .	30
2.3. Polimerización en emulsión en semicontinuo . . . . .	31
2.3.1. Polimerización radicalica convencional . . . . .	31
2.3.2. Polimerización RAFT . . . . .	32
2.4. Polimerización en emulsión en continuo . . . . .	33
2.5. Formulación y entrecruzamiento de hules . . . . .	35
2.6. Caracterización de los materiales . . . . .	36
2.6.1. Polímero crudo . . . . .	37
2.6.2. Polímero vulcanizado . . . . .	39
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>40</b>
3.1. Polimerización en emulsión por lotes . . . . .	40
3.1.1. Polimerización radicalica convencional . . . . .	40
3.1.2. Polimerización RAFT . . . . .	43
3.1.3. Polimerización RITP . . . . .	45
3.1.4. Polimerizaciones PRC, RAFT y RITP en emulsión por lotes .	47
3.2. Polimerización en emulsión con adición del monómero en semicontinuo	61
3.2.1. Polimerización radicalica convencional . . . . .	61
3.2.2. Polimerización RAFT con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo . . . . .	62

3.2.3.	Polimerizaciones PRC y RAFT en emulsión mediante un sistema en semicontinuo . . . . .	64
3.3.	Polimerización en emulsión mediante un proceso en continuo . . . . .	74
3.3.1.	Primera prueba . . . . .	74
3.3.2.	Segunda prueba . . . . .	75
3.3.3.	Tercera prueba . . . . .	76
3.3.4.	Cuarta prueba . . . . .	78
3.3.5.	Microestructura de los polímeros . . . . .	80
3.3.6.	Peso Molecular . . . . .	80
3.3.7.	Análisis Térmico . . . . .	86
3.4.	Vulcanización de hules . . . . .	88
3.4.1.	Reacciones de vulcanización . . . . .	88
3.4.2.	Propiedades mecánicas de los hules vulcanizados . . . . .	91
3.4.3.	Análisis Mecánico Dinámico . . . . .	92
3.4.4.	Efecto Payne . . . . .	94
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>96</b>
	Referencias . . . . .	97

# Índice de tablas

2.1. Propiedades físicas de reactivos usado en las polimerizaciones . . . . .	28
2.2. Propiedades físicas del monómero . . . . .	29
2.3. Formulación de los componentes usados en las polimerizaciones en emulsión por lotes . . . . .	29
2.4. Formulación de los componentes usados para las polimerizaciones RAFT y RITP en emulsión por lotes . . . . .	31
2.5. Formulación de los componentes usados para las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero en semicontinuo . . . . .	31
2.6. Diseño de las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero en semicontinuo . . . . .	32
2.7. Formulación de los componentes usados para las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero y agente RAFT en semicontinuo . . . . .	33
2.8. Diseño de las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero en semicontinuo . . . . .	33
2.9. Formulación de los componentes usados en las polimerizaciones en emulsión en continuo . . . . .	35
2.10. Composición de lo materiales de las formulaciones de vulcanizado preparadas. . . . .	36
3.1. Polimerizaciones RAFT en emulsión. . . . .	44
3.2. Características de los polimircenos obtenidos mediante polimerización radicalica convencional, RAFT y RITP en emulsión por lotes. . . . .	49
3.3. Resultados del estudio de la microestructura de los polimircenos obtenidos mediante las diferentes reacciones mediante un sistema por lotes . . . . .	52
3.4. Resultado del estudio de GPC para las polimerizaciones RAFT en emulsión realizadas. . . . .	55

3.5. Resultado del estudio de GPC de los polimircenos obtenidos mediante polimerización radicalica convencional, RAFT y RITP en emulsión por lotes. . . . .	56
3.6. Resultado de las polimerizaciones PRC en emulsión realizadas con la adición del monómero en semicontinuo. . . . .	61
3.7. Resultado de las polimerizaciones RAFT en emulsión realizadas con la adición del monómero en semicontinuo. . . . .	63
3.8. Características de los PMy's obtenidos mediante polimerización PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo y RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo.	65
3.9. Resultados del estudio de la microestructura de los polimircenos obtenidos durante las diferentes reacciones mediante un sistema semicontinuo.	67
3.10. Resultados del estudio de GPC y contenido de gel para las polimerizaciones PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo. . . . .	68
3.11. Resultados del estudio de GPC y contenido de gel para las polimerizaciones RAFT en emulsión con adición semicontinua del monómero y agente RAFT. . . . .	70
3.12. Formulación de los componentes usados para las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero en semicontinuo . . . . .	74
3.13. Resultados del estudio de la microestructura de los PMy's obtenidos durante las pruebas de polimerización en emulsión mediante un sistema en continuo. . . . .	80
3.14. Resultado del estudio de GPC, contenido de gel e hinchamiento para las polimerizaciones PRC en emulsión mediante un proceso en continuo en el reactor 1 (prueba 3). . . . .	82
3.15. Resultado del estudio de GPC, contenido de gel e hinchamiento para las polimerizaciones PRC en emulsión mediante un proceso en continuo en el reactor 2 (prueba 3). . . . .	84
3.16. Resultado del estudio de GPC, contenido de gel e hinchamiento para las polimerizaciones PRC en emulsión mediante un proceso en continuo (prueba 4). . . . .	85
3.17. Parámetros de vulcanización obtenidos a partir de las curvas de entrecruzamiento. . . . .	90
3.18. Resultados de las pruebas mecánicas de los compuestos vulcanizados con hules de polimirceno sintetizados mediante polimerización en emulsión mediante proceso en semicontinuo y continuo. . . . .	91

# Índice de figuras

1.1. Etapas de la polimerización por radicales libres. . . . .	3
1.2. Esquema general de la activación reversible en RDRP. . . . .	4
1.3. Mecanismo general para una polimerización NMP. . . . .	5
1.4. Mecanismo general para una polimerización ATRP. . . . .	6
1.5. Mecanismo general para una polimerización RAFT. . . . .	7
1.6. Propiedades de un agente RAFT efectivo. . . . .	8
1.7. Formación del macro agente RAFT anfifílico a partir del DOPAT empleado en [21]. . . . .	9
1.8. Mecanismo simplificado de RITP en emulsión. . . . .	10
1.9. Evolución típica de la conversión del monómero e iniciador y la concentración de las especies A-M <sub>n</sub> -I en la polimerización por RITP del acrilato de metilo a 70 °C en benceno deuterado ([acrilato de metilo] = 5.47 M, [C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ] = 5.70 M, [azobisisobutironitril] = 3.78 x 10 <sup>-2</sup> M, y [I <sub>2</sub> ] = 2.22 x 10 <sup>-2</sup> M). . . . .	11
1.10. Desproporción hidrolítica de yodo y formación de triyoduro I <sub>3</sub> <sup>-</sup> en la fase acuosa. . . . .	12
1.11. Persulfato de potasio utilizado como agente oxidante para producir I <sub>2</sub> in situ y como iniciador de radicales. . . . .	12
1.12. Representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión. . . . .	17
1.13. Diferentes comportamientos de la velocidad de polimerización observados durante la polimerización en emulsión. . . . .	18
1.14. Representación de un reactor continuo de tanque agitado. . . . .	21
1.15. Gráfico de propiedades del elastómero en función de la reticulación (a) y gráfico del reómetro que muestra las características de curado (b). . . . .	22

2.1.	Sistema de reacción utilizado para las polimerizaciones por lotes . . .	30
2.2.	Sistema de reacción utilizado para las polimerizaciones en semicontinuo	32
2.3.	Diagrama representativo del proceso de polimerización en emulsión continuo del mirceno. . . . .	34
2.4.	Ilustración del proceso de polimerización en emulsión continuo del mirceno. . . . .	34
2.5.	Placas obtenidas del polímero vulcanizado . . . . .	36
2.6.	Probetas utilizadas para determinar las propiedades tensiles. . . . .	39
3.1.	Descomposición del persulfato y formación de radicales de iones sulfato.	40
3.2.	Esquema de la polimerización en emulsión del mirceno utilizando el iniciador térmico KPS. . . . .	41
3.3.	Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones PRC en emulsión por lotes. . . . .	41
3.4.	Evolución del $D_p$ en función de la conversión para las polimerizaciones PRC en emulsión por lotes. . . . .	42
3.5.	Evolución del $N_p$ en función de la conversión para las polimerizaciones PRC en emulsión por lotes. . . . .	42
3.6.	Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión por lotes. . . . .	43
3.7.	Evolución del $D_p$ en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión por lotes. . . . .	44
3.8.	Evolución del $N_p$ en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión por lotes. . . . .	45
3.9.	Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones RITP en emulsión por lotes. . . . .	46
3.10.	Evolución del $D_p$ en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RITP en emulsión por lotes. . . . .	46
3.11.	Evolución del $N_p$ en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RITP en emulsión por lotes. . . . .	47

3.12. a) Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones PRC, RAFT y RITP. b) Gráfico de la cinética para las tres polimerizaciones, $x$ = conversión, $k_{app}$ = constante de velocidad aparente. . . . .	47
3.13. Esquema del entrecruzamiento del polimirceno. . . . .	50
3.14. Espectro de $^1\text{H}$ RMN de unos de los PMy's obtenidos a 400 MHz. . .	51
3.15. Orbitales moleculares y sus energías de la molécula de $\beta$ -mirceno en estado fundamental. . . . .	53
3.16. Distribución de pesos moleculares de diferentes PMy's obtenidos vía PRC en emulsión. . . . .	54
3.17. Distribución de pesos moleculares para las reacciones a) RPMy $R_2$ y b) RPMy $R_3$ en diferentes tiempos de reacción obtenidas via polimerización RAFT en emulsión. . . . .	54
3.18. Distribución de pesos moleculares de diferentes PMy's obtenidos vía RITP en emulsión. . . . .	57
3.19. Termogramas de DSC de los polimircenos sintetizados mediante polimerización PRC, RAFT y RITP en emulsión por lotes. . . . .	58
3.20. Termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización (a) PRC, (b) RAFT y (c) RITP en emulsión por lotes. .	59
3.21. Comparación de los termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización PRC, RAFT y RITP en emulsión por lotes. . . . .	60
3.22. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo. . . . .	61
3.23. Evolución del $D_p$ (a) y del $N_p$ (b) en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo. . . . .	62
3.24. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión con adición del monómero en semicontinuo. . . . .	63
3.25. Evolución del $D_p$ (a) y del $N_p$ (b) en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión con adición del monómero en semicontinuo. . . . .	64

3.26. Distribución de pesos moleculares en diferentes tiempos de reacción para la reacción a) RPMY-SC <sub>1</sub> y b) la comparación de los PMY's finales con las reacciones RPMY-SC <sub>2</sub> y RPMY-SC <sub>3</sub> . . . . .	68
3.27. Distribución de pesos moleculares de los diferentes PMY's obtenidos vía polimerización RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo. . . . .	69
3.28. Termogramas de DSC de los PMY's sintetizados mediante polimerización (a) PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo y (b) RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo. . . . .	71
3.29. Termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo.	71
3.30. Termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo. . . . .	72
3.31. Conversión en función del tiempo para el (a) primer y (b) segundo reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (primer prueba). . . . .	75
3.32. Conversión en función del tiempo para el (a) primer y (b) segundo reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (segunda prueba). . . . .	76
3.33. Conversión y evolución del diámetro de partícula en función del tiempo del (a) primer y (b) segundo reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (tercer prueba). . . . .	77
3.34. Conversión y evolución del número de partículas en función del tiempo del (a) primer y (b) segundo reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (tercer prueba). . . . .	78
3.35. Conversión y evolución del diámetro de partícula (a) y conversión y evolución del número de partículas (b) en función del tiempo del primer reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (cuarta prueba). . . . .	79
3.36. a) Distribución de pesos moleculares en diferentes tiempos de reacción y la evolución del M <sub>n</sub> b) y D c) en función del tiempo para el reactor 1 del sistema de polimerización PRC en emulsión continua del mirceno (prueba 3). . . . .	81

3.37. a) Distribución de pesos moleculares en diferentes tiempos de reacción y la evolución del $M_n$ b) y D c) en función del tiempo para el reactor 2 del sistema de polimerización PRC en emulsión continua del mirceno (prueba 3) . . . . .	83
3.38. a) Distribución de pesos moleculares y (b) evaluación del cambio en los valores de $M_n$ , conversión y D en diferentes tiempos de reacción para la polimerización PRC en emulsión mediante un proceso en continuo (prueba 4). . . . .	85
3.39. Termogramas de DSC de los PMy's sintetizados mediante polimerización PRC en emulsión mediante un proceso continuo. . . . .	86
3.40. Termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización PRC en emulsión mediante proceso continuo. . . . .	87
3.41. Reacciones presentes en la vulcanización acelerada por azufre. . . . .	88
3.42. Esquema de la vulcanización acelerada por azufre del polimirceno a una temperatura de 160 °C y al tiempo óptimo de curado ( $t_{c90}$ ). . . . .	89
3.43. Curvas de entrecruzamiento realizadas a 145 °C de los polimircenos vulcanizados. . . . .	89
3.44. Posibles estructuras formadas durante las reacciones de vulcanización. . . . .	90
3.45. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) de los compuestos vulcanizados con PMy's sintetizados a partir de polimerización radicalica en emulsión en semicontinuo y en continuo prueba 2 y prueba 4. . . . .	93
3.46. Factor de pérdida ( $\tan\delta$ ) de los compuestos vulcanizados con PMy's sintetizados a partir de polimerización radicalica en emulsión en semicontinuo y en continuo prueba 2 y prueba 4. . . . .	94
3.47. Módulo de almacenamiento ( $G$ ) en función de la deformación de los compuestos vulcanizados con PMy's sintetizados a partir de polimerización radicalica en emulsión en semicontinuo y en continuo prueba 2 y prueba 4. . . . .	95

# Capítulo 1

## Estado del Arte

En este estudio, se llevó a cabo la síntesis de elastómeros de origen biológico a partir de terpenos, en particular del  $\beta$ -mirceno. Se exploró la homopolimerización del  $\beta$ -mirceno mediante el método convencional de polimerización radicalica en emulsión (PRC). Además, se emplearon enfoques adicionales como la polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT), así como la polimerización radicalica por transferencia de yodo inverso (RITP) como alternativas al proceso convencional para regular el peso molecular de los elastómeros sintetizados. Se llevaron a cabo las polimerizaciones mediante procesos por lotes, semicontinuo y continuo. En el caso del proceso por lotes, se observó que la utilización de la polimerización RAFT condujo a una reducción de una dispersidad del 3.4 al 1.9 en comparación con la polimerización PRC. Se confirmó que la síntesis de elastómeros mediante RITP en emulsión por lotes resultó inviable para conversiones superiores al 20 %. El efecto del control del peso molecular también se manifestó en las polimerizaciones RAFT con la adición del monómero en modo semicontinuo en comparación con la PRC, logrando una reducción de la dispersidad de 4.17 a 2.54. Es importante destacar que la microestructura de todos los elastómeros sintetizados (mediante PRC, RAFT y RITP en lotes y en semicontinuo) consistió principalmente en una mezcla de la configuración 1,4 (*cis* + *trans*) en una proporción superior al 95 %, acompañada de las configuraciones 1,2 vinilo y 3,4 en proporciones menores. Además, las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polimircenos oscilaron entre -59 y -63 °C, mostrando un comportamiento esperado para un material elastomérico.

Se desarrolló exitosamente un proceso en continuo para la polimerización PRC del  $\beta$ -mirceno, alcanzando un estado estacionario que se confirmó mediante la mínima variación observada en la conversión, el diámetro de las partículas de látex, el peso molecular y la dispersidad de los hules obtenidos a lo largo del proceso. Los elastómeros resultantes se vulcanizaron para evaluar la influencia del tipo de proceso empleado en su síntesis y para estudiar el rendimiento de sus propiedades elastoméricas.

## 1.1. Introducción

Los elastómeros son materiales conocidos por sus propiedades de alta deformación a la ruptura, excelente resistencia a la abrasión y por su capacidad de soportar el esfuerzo sin tener una deformación permanente (1). La producción de elastómeros a gran volumen se da principalmente a partir de recursos fósiles, lo cual representa un alto impacto en la huella de carbono. Por consiguiente, su producción sostenible se ha vuelto un tema de interés debido a que se consumen en grandes cantidades, particularmente el caucho sintético que se utiliza en una amplia gama de aplicaciones automotrices (2). Los materiales de base biológica han ganado atención en los últimos años debido a la preocupación sobre el equilibrio ecológico y económico en el mundo (3). Los elastómeros de base biológica se denominan bioelastómeros (4); en esta clasificación, el monómero precursor o cualquier otro componente debe ser de origen biológico. Dependiendo del precursor los bioelastómeros tienen, en casi todos los casos, propiedades cercanas a las de los elastómeros convencionales, pero ofrecen ventajas adicionales, como una huella de carbono reducida u opciones de gestión de residuos como el compostaje industrial. Por ejemplo, el consumo anual mundial de elastómeros vulcanizados es de 17.2 millones de toneladas, de las cuales aproximadamente el 39 % es caucho natural y el 61 % restante consiste en otros cauchos sintéticos (5). Por lo tanto, hasta los cambios más pequeños pueden tener un impacto ambiental positivo.

La búsqueda de monómeros biobasados alternativos para la síntesis de elastómeros sintéticos es altamente deseable para reducir el consumo de recursos fósiles. Entre todos los compuestos derivados de la biomasa, los terpenos son una gran familia de hidrocarburos, presentes principalmente en plantas e insectos, con grupos insaturados en sus estructuras, tanto lineales como cíclicas (6). Algunos terpenos están disponibles en grandes cantidades y cuentan con una amplia variedad de estructuras, lo que permite su uso para sintetizar elastómeros (7). El componente básico de los terpenos se deriva del isopreno y pueden contener varias unidades estructurales de éste. Los monoterpenos acíclicos comunes que son similares a los monómeros petroquímicos clásicos son el mircenol, ocimeno, aloocimeno y el farneseno (8).

Los politerpenos se pueden sintetizar a través de distintas vías, siendo éstas i) polimerización por radicales libres (convencional y controlada), ii) aniónica, iii) catiónica y iv) coordinación (9). La presencia de dobles enlaces conjugados, de las unidades de isopreno, les permite polimerizarse y reticularse mediante sistemas de reacción ya conocidos para monómeros de tipo dieno conjugado de origen fósil; como butadieno, isopreno y cloropreno. Sin embargo, los métodos de polimerización que permiten un alto nivel de control estructural están limitados por las condiciones de reacción requeridas. Por ejemplo, la polimerización aniónica, el método que proporciona uno de los mayores niveles de control, suelen requerir condiciones de alta pureza, las cuales vienen acompañadas de la eliminación absoluta de oxígeno y agua del medio de reacción (10). Por otra parte, la polimerización de terpenos puede realizarse mediante polimerización por radicales libres en emulsión, la cual destaca por su versatilidad a

nivel laboratorio, piloto e industrial. Se prefiere el uso de esta técnica en comparación con sistemas homogéneos (en masa o solución) debido a que presenta ventajas como: obtener altas velocidades de polimerización, no utilizar solventes orgánicos, por lo que es una técnica más ecológica; obtener productos de alto peso molecular; y es un proceso industrial muy conocido e importante, ya que se utiliza en la producción de diferentes polímeros.

Por su parte, se ha realizado una ardua investigación para tratar de combinar las ventajas de la polimerización por radicales libres y la polimerización viviente, como resultado se obtuvo la polimerización radicalica controlada (CRP) o también conocida como polimerización radicalica con desactivación reversible (RDRP) por sus siglas en inglés de reversible deactivation radical polymerization (11). En CRP, la polimerización procede de manera controlada con cadenas activas que crecen a lo largo de la polimerización junto con la supresión de reacciones secundarias, por lo tanto, se obtienen cadenas de polímero con distribuciones de pesos moleculares estrechas cuyos valores son comparables incluso con aquellas producidas por una polimerización de carácter viviente. Además, debido a que la vida útil de las cadenas propagantes se extiende de segundos a horas, esto permite diseñar y controlar las propiedades microestructurales detalladas de la cadena mediante diversos medios de ingeniería. La ingeniería de reactores de CRP puede ayudar a unir la investigación a escala laboratorio con aplicaciones industriales mediante el uso de varias configuraciones de reactores que dependen de las diferentes CRP y los productos específicos. Por ejemplo, los reactores continuos presentan como ventaja para su aplicación en CRP, el uso completo de su capacidad de transferencia de calor.

Ahora bien, considerando lo anteriormente mencionado, en este proyecto se pretende demostrar la factibilidad de sintetizar polimirceno, un politerpeno de alta importancia, a partir de polimerizaciones controladas o RDRP con la finalidad de obtener polímeros con control de peso molecular. Específicamente, se trabajará con las técnicas de polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT) y polimerización por transferencia de yodo reversible (RITP) en emulsión mediante el uso de reactores continuos (CSTR) y el posterior proceso de vulcanización de los hules resultantes para identificar su ventana de desempeño.

## **1.2. Antecedentes**

### **1.2.1. Polimerización por radicales libres**

La polimerización por radicales libres es una polimerización en cadena que utiliza un radical libre, es decir un electrón desapareado en el último átomo de carbono de la cadena en crecimiento, como sitio de propagación (12). Las etapas involucradas en una polimerización por radicales libres son: iniciación, propagación, terminación y reacciones de transferencia (Figura 1.1).

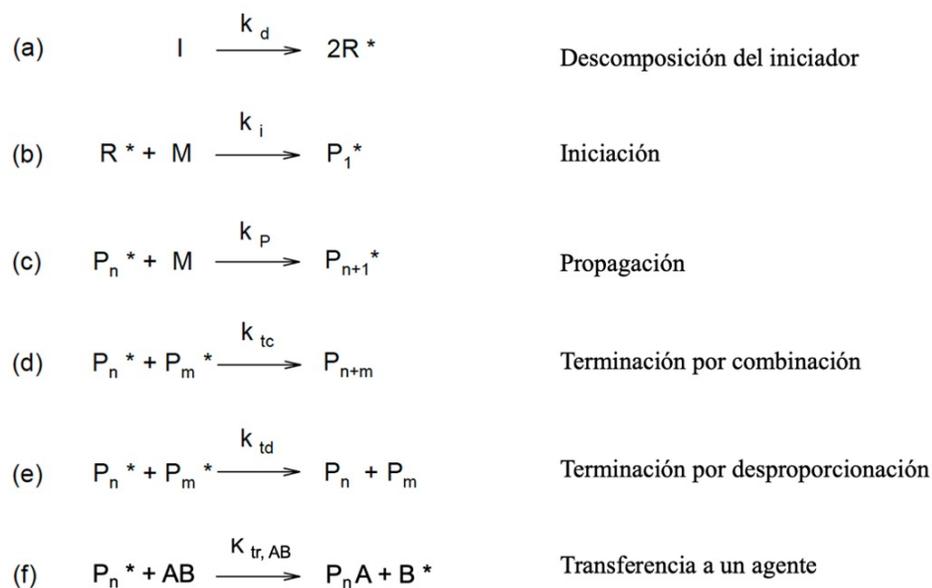


Figura 1.1: Etapas de la polimerización por radicales libres.

En una polimerización por radicales libres, un par de radicales libres son producidos a partir de un compuesto denominado iniciador (I). Posteriormente, uno de los radicales libres se agrega a una molécula de monómero insaturado al abrir el enlace  $\pi$  para formar un nuevo centro radical. El proceso se repite a medida que son agregadas más moléculas de monómero para propagar continuamente a través del centro reactivo. El crecimiento de las cadenas de polímero termina debido a la desactivación del centro reactivo mediante una reacción apropiada según sean las condiciones de reacción. El mecanismo de crecimiento en cadena de la polimerización por radicales libres se caracteriza por generar polímero de alto peso molecular desde tiempos cortos de reacción y que, en cualquier instante, la mezcla de reacción contiene solamente monómero, polímero de alto peso molecular y cadenas en crecimiento. El peso molecular del polímero permanece relativamente sin cambios durante la polimerización, aunque el porcentaje total de conversión de monómero a polímero aumenta con el tiempo de reacción.

La polimerización por radicales libres es uno de los procesos más utilizados para la producción comercial de polímeros de alto peso molecular debido a su amplia aplicabilidad a monómeros y condiciones de reacción. La polimerización por radicales libres es simple de implementar y económica en comparación con otras tecnologías disponibles, sin embargo, el proceso tiene limitaciones en cuanto al grado de control que se puede ejercer sobre el peso molecular, la distribución del peso molecular, la composición del polímero, y la arquitectura molecular.



distingue de las polimerizaciones sin terminación, como la polimerización aniónica viviente, por la existencia de terminación bimolecular, transferencia de cadena y todas las demás reacciones elementales involucradas en una polimerización radicalica convencional. Pero la existencia de reacciones de terminación bimolecular se ve substancialmente reducida en porcentajes menores al 5% cuando las condiciones de la reacción son adecuadas.

Las principales técnicas que presentan control del peso molecular, de la distribución de pesos moleculares, composición y estructura son: polimerización mediada por nitróxidos (NMP) polimerización por transferencia de átomo (ATRP), polimerización por transferencia de yodo en modo inverso (RITP), y polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT), mismas que tienen características muy especiales. Las dos primeras técnicas son descritas en esta sección, mientras que el proceso RITP y RAFT son detalladas específicamente en secciones separadas debido a que se estudiaron en el presente trabajo.

### Polimerización radicalica mediada por nitróxidos (NMP)

La polimerización mediada por nitróxidos (NMP) es otro método de polimerización por radicales libres con desactivación reversible. Una de sus características es que permite la obtención de polímeros con peso molecular controlado y distribución estrecha (14). El mecanismo que rige este tipo de polimerización se basa en una recombinación reversible de especies propagantes ( $P^\bullet$ ) y un radical libre de la familia nitróxidos ( $R_2NO^\bullet$ , R=grupo alquilo) que forman una alcoxiamina ( $R_2NOP$ ), lo que resulta en una baja concentración de radicales libres en el medio y disminuye las reacciones de terminación irreversible. El mecanismo general para la polimerización NMP se muestra en la Figura 1.3.

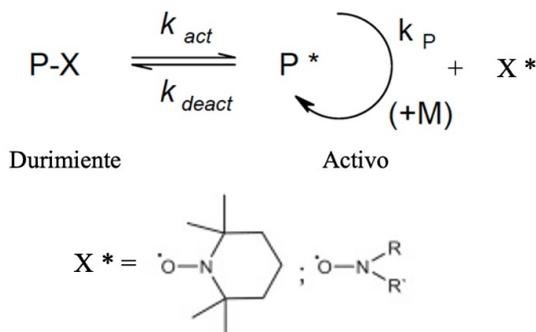


Figura 1.3: Mecanismo general para una polimerización NMP.

La NMP no requiere metales y el polímero no requiere ninguna purificación después de la síntesis. La principal limitación de la NMP es el limitado número de monómeros que pueden ser controlados eficazmente. Algunas alcoxiaminas y nitro-

xidos pueden controlar la mayoría de los monómeros vinílicos conjugados. Algunos de estos polímeros con dobles enlaces son el estireno y sus derivados, acrilatos (incluyendo algunos acrilatos funcionales), acrilamidas, acrilonitrilo y metacrilatos (con algunas limitaciones), y también algunos dienos como el isopreno.

### Polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo (ATRP)

Los primeros informes sobre la polimerización ATRP fueron presentados en 1995 por Sawamoto y colaboradores, así como por Wang y Matyjaszewski (15). Esta técnica se destaca por permitir una polimerización pseudo-viviente, lo que posibilita la formación de copolímeros en bloques y la funcionalización en el extremo del polímero en crecimiento. En el esquema de la Figura 1.4 se ilustra el proceso de la polimerización ATRP, que involucra la transferencia de un átomo X entre la cadena de polímero en crecimiento y el metal catalizador mediante un proceso reversible de transferencia de electrones. Los átomos de transferencia X suelen ser halógenos, y debido a que los radicales organometálicos son más estables que los radicales libres, el equilibrio se desplaza hacia la formación del complejo metal-polímero latente, manteniendo baja la concentración de radicales libres. Por lo tanto, la relación entre las constantes de velocidad de activación y desactivación determina la velocidad de la polimerización y la dispersidad de los polímeros resultantes.

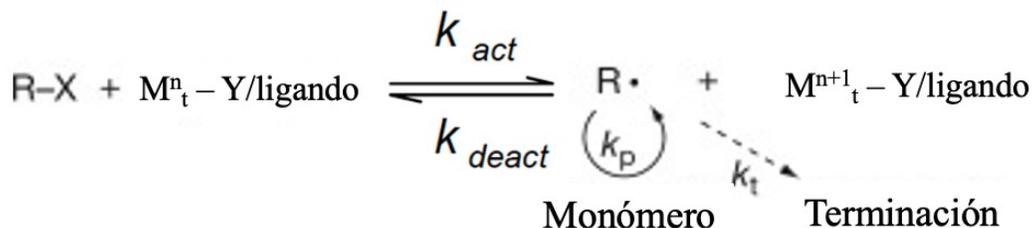


Figura 1.4: Mecanismo general para una polimerización ATRP.

El cobre es uno de los metales típicamente utilizados en la ATRP debido a su afinidad hacia el grupo de intercambio X. La forma reducida del complejo catalítico debe tener un sitio de coordinación disponible para el átomo X. La mayoría de los monómeros vinílicos pueden ser polimerizados mediante ATRP, aunque algunos de ellos pueden requerir grupos estabilizadores de radicales, como los acrilatos o el acrilonitrilo. Sin embargo, ciertos monómeros, como los ácidos acrílicos y el acetato de vinilo, pueden desactivar el sistema catalítico debido a su naturaleza ácida. Es importante destacar que la introducción del catalizador se realiza en su forma reducida, lo cual puede ser una desventaja para este método de polimerización, ya que presenta sensibilidad al aire y a la humedad.



de los agentes RAFT se presenta en la Figura 1.6. Actualmente, se han reportado el uso de una amplia variedad de compuestos del tipo tiocarbonilitio en el proceso RAFT. La eficacia de un agente RAFT de controlar la polimerización de un monómero en específico está determinada por las propiedades del grupo saliente R y el grupo activador Z (18). El grupo Z se elige para transmitir la reactividad adecuada al doble enlace tiocarbonilo del agente RAFT y las especies intermediarias formadas por la adición de radicales. Los agentes RAFT como los ditioésteres o los tritiocarbonatos son adecuados para controlar la polimerización de monómeros muy reactivos, por ejemplo, el metacrilato de metilo (MMA), estireno (St), acrilato de metilo (MA), acrilamida (AM) y acrilonitrilo (AN), pero inhiben o retardan la polimerización de monómeros menos activos, por ejemplo, el acetato de vinilo (VAc), N-vinilpirrolidona (NVP) y N-vinilcarbazol (NVC) (17).

La característica *viviente* del proceso RAFT es necesaria para la síntesis de copolímeros en bloque o con arquitecturas más complejas, la cual a su vez depende del grupo tiocarbonilitio terminal en las cadenas de polímero formadas. Para poder conservar un alto grado de funcionalidad del grupo terminal se puede minimizar la concentración del iniciador y utilizando condiciones de reacción que permitan obtener un peso molecular más bajo que el obtenido en ausencia del agente RAFT. Al igual que en la polimerización radicalica convencional, los iniciadores utilizados son compuestos azo o peróxidos.

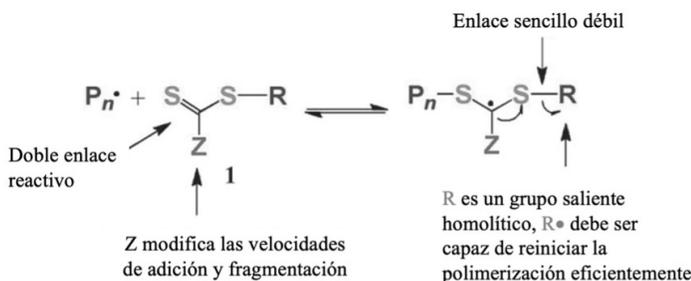


Figura 1.6: Propiedades de un agente RAFT efectivo.

Se han reportado distintos trabajos que buscan demostrar la eficiencia de un agente RAFT para polimerizar distintos monómeros diénicos bajo diferentes condiciones de reacción, como las de una polimerización en emulsión (mismas condiciones empleadas durante el presente trabajo).

En este sentido, Jitchum y Perrier utilizaron como agentes RAFT al éster etílico del ácido 2-etil sulfanil tiocarbonil-sulfanil propiónico (ETSPE) y el 2-(2-cianopropil) ditiobenzoato (CPDB) para llevar a cabo la polimerización RAFT del isopreno en solución a temperaturas de 60 y 130 °C (19). Se reportaron conversiones bajas del 5 % después de 30 horas a 60 °C utilizando el ETSPE, pero al aumentar la temperatura a 130 °C se alcanzó el 90 % de conversión. Por otro lado, se observó una pérdida de color que indicaba la descomposición del agente RAFT (CPDB) a temperaturas

mayores de 120 °C. Para lograr obtener bajas dispersiones de partícula en el látex y altas velocidades de polimerización se utilizó el ETSPE como agente RAFT, peróxido de dicumilo (DCP) como iniciador y a una temperatura de 115 °C.

Por otro lado, Bar-Nes y colaboradores sintetizaron un copolímero tribloque de ácido acrílico-estireno-dieno utilizando como agente RAFT al ácido 2-[(dodecil-sulfanil) carbonotioil] sulfanilpropanoico (DOPAT) (20). La estrategia para sintetizar el copolímero fue crear un macroagente RAFT anfifílico inicial en solución con oligómeros de ácido acrílico ( $\sim 10$  unidades) [ver Figura 1.7]. Posteriormente, se intentaron polimerizar el estireno y el butadieno en emulsión RAFT ab initio libre de tensoactivos. La polimerización en emulsión se realizó utilizando como iniciador al 4,4'-azobis (ácido 4-cianopentanoico) (ACPA), y en ausencia de surfactante a 60 °C. Se observó que la polimerización del estireno fue controlada, pero en el caso del butadieno se tuvo un control muy pobre. Como resultado se obtuvieron bajas velocidades de polimerización y la presencia de reacciones secundarias indeseables, lo que se le atribuyó a las bajas constantes de propagación de cada monómero. Dichos resultados también se atribuyeron a una baja eficiencia de iniciación causada por la casi nula solubilidad del butadieno en fase acuosa.

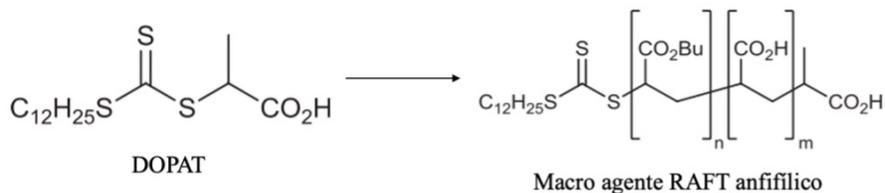


Figura 1.7: Formación del macro agente RAFT anfifílico a partir del DOPAT empleado en [21].

Wei y colaboradores también investigaron la polimerización en emulsión RAFT ab initio sin uso de tensoactivos del butadieno con una serie de macroagentes RAFT anfifílicos derivados del DOPAT (21). Las polimerizaciones con el iniciador persulfato de potasio (KPS) a un pH = 2.66 y pH = 6.97 arrojaron conversiones del 6 % después de 16 horas y 80 % de conversión después de 16 horas, respectivamente. Dichos resultados se atribuyeron a la baja eficiencia de nucleación y la falta de descomposición hidrolítica del KPS en condiciones más ácidas.

#### 1.2.4. Polimerización radicalica por transferencia de yodo inverso (RITP)

La técnica de polimerización radicalica mediada por transferencia de yodo en modo inverso (RITP) se basa en el uso de yodo elemental  $\text{I}_2$  como agente de control: los radicales  $\text{A}\bullet$  (ver Figura 1.8) formados por la disociación del iniciador reaccionan con

el yodo o se propagan con una o dos unidades de monómero antes de reaccionar con yodo para dar lugar a la formación de las especies yodadas que fungirán como agente de transferencia yodado (aducto de AI y oligómeros A-M<sub>n</sub>-I en los que M representa la unidad de monómero y n es el grado de polimerización promedio en número). Por lo tanto, la principal diferencia con la polimerización por transferencia de yodo (ITP) es que en RITP los agentes de transferencia son sintetizados "in situ" durante el proceso, por lo que no se requiere de la síntesis y almacenamiento previo de los agentes de transferencia (22). Después de que se consume el yodo, tiene lugar el equilibrio central de la transferencia de cadena de un átomo de yodo entre cadenas en *crecimiento* y las *durmientes*. Esta técnica se ha utilizado con éxito para polimerizar una amplia gama de monómeros como acrilatos, α-fluoroacrilatos, estireno, metacrilato de metilo y copolímeros de cloruro de vinilideno y acrilato de metilo (22). En la Figura 1.9 se muestra el cambio en la conversión del monómero en función del tiempo para un experimento de RITP en emulsión. Para una proporción alta de monómero/yodo [M]/[I<sub>2</sub>], la conversión de monómero durante este período es insignificante, por lo que este periodo puede denominarse como "período de inhibición" o "período de inducción". El periodo de inhibición se debe a que la velocidad de reacción de acoplamiento entre los radicales (oligoradicales A• o A-M<sub>n</sub>•) y el yodo I<sub>2</sub> es mucho mayor que la velocidad de propagación debido a la alta reactividad del yodo. Después del período de inducción ocurre la polimerización, la cual está dominada por el mecanismo de transferencia de cadena degenerativa.

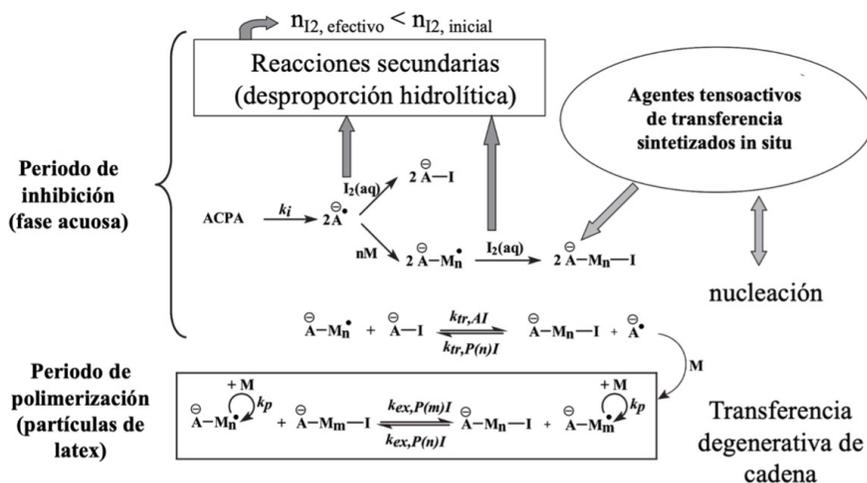


Figura 1.8: Mecanismo simplificado de RITP en emulsión.

Históricamente, la técnica RITP fue desarrollada por Tonnar, Lacroix-Desmazes y Boutevin. En uno de sus primeros trabajos (23), se reportó la polimerización exitosa en emulsión ab initio del acrilato de butilo (BuA) empleando el dodecil sulfato de sodio (SDS) como surfactante, mediante la técnica RITP, en donde se estudió el efecto de la concentración del surfactante y del yodo presente en la mezcla de reacción. Se observó que al aumentar la concentración del surfactante (SDS) con relación a su

concentración micelar crítica (CMC) el peso molecular del polímero aumenta, además de que la distribución de pesos moleculares se amplía significativamente y aparece una ligera bimodalidad cuando aumenta la concentración de tensoactivo. Al utilizar una relación  $[\text{SDS}]/\text{CMC}$  de 0.1 se obtuvo un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de  $28,200 \text{ g mol}^{-1}$  y un índice de dispersidad ( $\mathcal{D}$ ) de 2.21, mientras que al usar  $[\text{SDS}]/\text{CMC} = 0.25$  se obtuvo un  $M_n$  de  $45,500 \text{ g mol}^{-1}$  y  $\mathcal{D}$  de 4.32. Por otro lado, el efecto de la concentración de yodo en el control del peso molecular también se estudió, y en este caso al disminuir la concentración de yodo en relación con el monómero, el peso molecular del polímero obtenido aumentó. Usando una relación  $[\text{I}_2]/[\text{BuA}] = 12.9 \times 10^{-3}$  se obtuvo un  $M_n$  de  $12,000 \text{ g mol}^{-1}$ , mientras que al disminuir a la mitad el valor anterior el  $M_n$  aumentó a  $21,200 \text{ g mol}^{-1}$ , sin diferencias importantes en la dispersidad entre ambos.

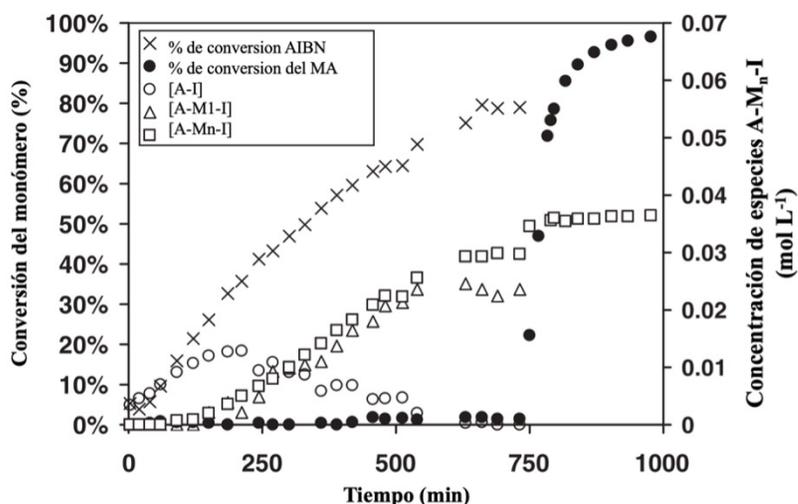


Figura 1.9: Evolución típica de la conversión del monómero e iniciador y la concentración de las especies A-M<sub>n</sub>-I en la polimerización por RITP del acrilato de metilo a 70 °C en benceno deuterado ( $[\text{acrilato de metilo}] = 5.47 \text{ M}$ ,  $[\text{C}_6\text{D}_6] = 5.70 \text{ M}$ ,  $[\text{azobisisobutironitril}] = 3.78 \times 10^{-2} \text{ M}$ , y  $[\text{I}_2] = 2.22 \times 10^{-2} \text{ M}$ ).

El carácter viviente de la polimerización se demostró sintetizando un copolímero dibloque de poli(acrilato de butilo)-*b*-poli[(acrilato de butilo)-*co*-estireno] en polimerización en emulsión. Posteriormente, se realizó otro estudio sobre la desproporción hidrolítica del yodo al disociarse en el medio acuoso de la reacción, en donde se determinó el cambio en la concentración de yoduro  $\text{I}^-$  durante todo el experimento mediante un electrodo selectivo de yoduro (24). En este trabajo se observó que la concentración de yoduro aumentó y se mantuvo constante después del final del periodo de inducción, por lo que una parte del yoduro libre fue consumido por el iniciador disociado para formar el agente de transferencia yodado, mientras que la otra parte se consumió en la hidrólisis del yodo molecular. De acuerdo con los resultados, la cantidad de yodo desproporcionado representó el 67% de la cantidad introducida inicialmente (0.753 mmol), por lo que solamente un 37% de dicha cantidad pudo

controlar la polimerización del acrilato de butilo. Se concluyó que las desviaciones entre el peso molecular teórico ( $10,400 \text{ g mol}^{-1}$ ) y experimental ( $31,000 \text{ g mol}^{-1}$ ) se debieron a la hidrólisis del yodo, obteniendo reacciones secundarias (ver Figura 1.10) que disminuyeron la cantidad efectiva de yodo disponible para controlar la polimerización. Para resolver la situación de la desproporción hidrolítica del yodo, este grupo de investigación reportó el uso de persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) como iniciador y agente oxidante para regenerar el agente de control  $\text{I}_2$  desproporcionado en la polimerización RITP en emulsión ab initio del acrilato de butilo (24). El yoduro acuoso  $\text{I}_{aq}^-$  formado en las reacciones secundarias, por ejemplo, la desproporción hidrolítica del yodo en la fase acuosa o la hidrólisis del aducto A-I, es oxidado por el  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  para obtener nuevamente  $\text{I}_2$  (ver ecuación en Figura 1.11).

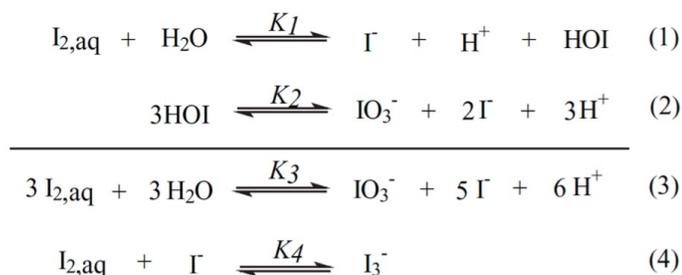


Figura 1.10: Desproporción hidrolítica de yodo y formación de triyoduro  $\text{I}_3^-$  en la fase acuosa.

Los resultados de la polimerización demostraron que el  $M_n$  experimental fue muy cercano al  $M_n$  teórico ( $9,800 \text{ g mol}^{-1}$  y  $10,100 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente), por lo que se determinó un control exitoso del peso molecular mediante el uso de persulfato de potasio para regenerar el yodo hidrolizado.

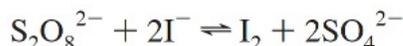


Figura 1.11: Persulfato de potasio utilizado como agente oxidante para producir  $\text{I}_2$  in situ y como iniciador de radicales.

Los procedimientos RITP reportados por este grupo de investigación se basaban en el uso de yodo molecular, sin embargo, se tenían las desventajas de presentar baja solubilidad en el agua y el peligro de la formación de vapores de yodo durante su almacenamiento y manipulación. Esto dificultaba el escalamiento de la técnica RITP a un nivel industrial, por lo que se optó por sustituir al yodo molecular por sales de yodo o yoduros, que presentaban mayor solubilidad, menos reactividad y toxicidad. Se reportó un trabajo sobre la polimerización del acrilato de butilo mediante la técnica RITP, utilizando yoduro de sodio ( $\text{NaI}$ ) como precursor del agente de control (25). Se determinó que la concentración final de yoduro en el látex de poli(acrilato de butilo)

fue de  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, la cual correspondía al 0.5 % del yoduro de sodio utilizado. Además, se compararon el Mn y la Đ obtenidos utilizando yoduro de sodio con el yodo molecular, los cuales fueron de 7,470 g mol<sup>-1</sup> y 1.84 para el yoduro y 7,770 y 1.80 para el yodo molecular, respectivamente. Debido a que los resultados fueron muy similares, se determinó que el yodo molecular puede ser reemplazado por yoduro de sodio soluble en agua para controlar la polimerización, obteniendo como ventaja el uso de un reactivo soluble en agua y sin efectos perjudiciales para la naturaleza.

En una de las investigaciones más recientes de este grupo (26), se reportó la polimerización RITP en emulsión ab initio del acrilato de butilo para preparar látex libre de surfactante con ácido acrílico como comonomero funcional, el cual estabiliza el látex de polímero por efectos electrostéricos y permite reducir la cantidad de tensoactivo que puede causar efectos perjudiciales sobre las propiedades del producto final. El mecanismo de polimerización fue descrito de la siguiente manera: los radicales procedentes del iniciador añaden varias unidades monoméricas antes de reaccionar con el yodo para formar los agentes de transferencia yodados. Cuando el yodo se consume por completo comienza la polimerización, en donde el ácido acrílico (parte polar de la cadena) se consume preferentemente debido a su mayor reactividad en comparación con el acrilato de butilo ( $r_{AA}=1.15$  y  $r_{BuA}=0.78$ ), y posteriormente la concentración de acrilato de butilo (parte no polar de la cadena) aumenta a lo largo de la cadena formando copolímeros en gradiente poli(ácido acrílico-*grad*-acrilato de butilo) anfífilos. Al aumentar el contenido de acrilato de butilo, los copolímeros se autoensamblan para formar micelas, y posteriormente, el acrilato de butilo se difunde desde las gotas de monómero a través de la fase acuosa para hinchar las micelas. Finalmente, la polimerización RITP ocurre dentro de las micelas hinchadas formando las partículas de polímero funcionalizadas. Se reportaron látex estables con contenidos de ácido acrílico al 2.5 % en mol con conversiones de monómero próximas al 100 % al polimerizar el acrilato de butilo por RITP (sistema  $[K_2S_2O_8]/[NaI]$ ). Sin embargo, al realizar el experimento con la misma cantidad de iniciador pero sin yodo (polimerización radicalica convencional) el látex presentó una gran cantidad de flóculos e inestabilidad. Además, el látex producido por polimerización radicalica convencional presentó una gran cantidad de microgel insoluble debido a las ramificaciones de la cadena causadas por reacciones intermoleculares. Una pequeña fracción soluble exhibió un peso molecular y un índice de dispersidad mucho más altos que el látex producido por RITP (173,300 g mol<sup>-1</sup> con Đ de 2.45 y 14,000 g mol<sup>-1</sup> con Đ de 1.62, respectivamente). Esto se atribuyó a que en la polimerización por radicales libres convencional, todo el ácido acrílico se polimeriza al comienzo de la polimerización formando un homopolímero de poli(ácido acrílico) en la fase acuosa que no estabiliza el látex polimérico debido a la falta de unión química. En la polimerización por RITP, el ácido acrílico se introduce en todas las cadenas de polímeros formando copolímeros de gradiente anfífilos que estabilizan el látex de polímero final, por lo que se demostró que la técnica de RITP permite preparar látex de polímero funcionales en reacciones libres de surfactante.

### 1.2.5. Polimerización de terpenos

Los politerpenos son polímeros derivados de moléculas de la familia de los terpenos, que al polimerizarse, como en el caso del mirceno o farneseno, forman materiales hulosos con una cadena hidrocarbonada insaturada (9). Los terpenos son una clase de compuestos orgánicos naturalmente abundantes, ya que son uno de los componentes principales de las resinas de plantas y árboles (por ejemplo, coníferas), que se caracterizan químicamente por la presencia de unidades de isopreno o hemiterpeno. Los terpenos se clasifican según el número de unidades de isopreno en su estructura, pero también existe una clasificación según sean lineales o cíclicos (27). Los terpenos lineales son monómeros con mucho potencial debido a su gran similitud con el isopreno, lo que permite que sean polimerizables en condiciones adecuadas para obtener materiales hulosos sostenibles con múltiples aplicaciones. Actualmente, los terpenos más estudiados son el  $\alpha/\beta$ -pineno y el limoneno, además de otras alternativas emergentes como lo son el  $\beta$ -mirceno, *trans*- $\beta$ -farneseno y *trans*- $\beta$ -ocimeno. Se han realizado diversos esfuerzos para crear polímeros estructurados a base de terpenos mediante radicales libres, sin embargo, diversas investigaciones demostraron que los terpenos no se homopolimerizan fácilmente, e incluso en presencia de un comonomero el nivel de incorporación y conversión son bajos y los polímeros producidos hasta el momento tienen pesos moleculares muy bajos en reacciones en masa, teniendo como excepción al mirceno. Para el presente estudio es de vital importancia el mirceno, o también conocido como  $\beta$ -mirceno (7-metil-3-metilenacta-1,6-dieno) (My) el cual es un monoterpeno acíclico con estructura de dieno conjugado, que se origina naturalmente en diferentes organismos (9). El My es un componente esencial del lúpulo, las hojas de laurel, la hierba de limón, el apiol, la raíz de jengibre, el romero, la nuez moscada y la salvia. Este terpeno es muy activo y, por lo tanto, puede polimerizarse incluso a temperatura ambiente, y es producido industrialmente mediante la pirólisis de  $\beta$ -pineno; el cual es producido por síntesis química catalizada por ácido a partir del  $\alpha$ -pineno, aceite de trementina y limoneno.

El  $\beta$ -mirceno ha sido polimerizado exitosamente mediante polimerización por radicales libres, con la tendencia creciente hacia un proceso libre de solventes. Sarkar y colaboradores llevaron a cabo la polimerización en emulsión del  $\beta$ -mirceno utilizando distintos tensoactivos, y un sistema de iniciación redox comprendido por persulfato de amonio obteniendo polímeros con un peso molecular en el orden de  $1 \times 10^5 - 9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , presentando una microestructura del 50% 1,4-cis (28). Más adelante, en este mismo grupo de investigación se sintetizó una serie de copolímeros aleatorios basados en mirceno y metacrilatos con diferentes longitudes de cadena lateral (estearilo [SM], laurilo [LM] y butilo [BM]) mediante polimerización en emulsión (29). Se observó que la longitud de la cadena lateral del metacrilato tuvo un efecto profundo en la polimerización, ya que con el aumento de la longitud de la cadena lateral, la velocidad de la cinética de la copolimerización se reducía en un grado significativo ( $k_{app} \text{ [BM]} = 2.85 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} > k_{app} \text{ [LM]} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} > k_{app} \text{ [SM]} = 2.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). En otro trabajo, Saleh y colaboradores también llevaron a cabo con éxito la polimerización en emulsión del  $\beta$ -mirceno para preparar copolímeros con

metacrilatos de diferente cadena (etilo [EM] y bencilo [BM]) (30). De igual forma encontraron que el monómero de metacrilato con cadenas laterales cortas era el más reactivo (EM). Además, se observó que la cadena lateral del metacrilato tuvo un efecto en la microestructura, ya que el EM fue el que promovió la mayor cantidad de microestructura 1,4-*cis*. Unos de los trabajos más recientes sobre la polimerización por radicales libres en emulsión de terpenos, es de Sahu y colaboradores, en donde se realizó la homopolimerización del mirceno, farneseno y ocimeno utilizando como iniciador el hidropéroxido de *terc*-butilo (TBHP) (3). En este trabajo se obtuvo un polimirceno con una conversión de 20-65 % con un  $M_n$  de  $2.87 \times 10^4 - 1.68 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , una  $\bar{D}$  de 1.45 - 3.41 y una microestructura de la adición 1,4 del 44 - 90 %. El polifarneseno presentó una baja conversión del 20 - 24 % con un  $M_n$  de  $3.2 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ , una dispersidad de 2.4 y una microestructura mayoritaria en 1,4. Por último, al poliocimeno no fue posible determinar su microestructura, pero presentó un  $M_n$  cercano a  $1.5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  con una conversión del 15-20 %.

### 1.2.6. Polimerización RDRP aplicada a terpenos

La polimerización por radicales libres de los terpenos también ha sido reportada utilizando técnicas de polimerización radicalicas con desactivación reversible (RDRP) con la finalidad de obtener un mejor control del  $M_n$ ,  $\bar{D}$  y funcionalidades de los polímeros resultantes; así como un comportamiento *cuasiviviente* en las reacciones de polimerización (9). Existen diversos trabajos sobre la polimerización de terpenos como el mirceno, el ocimeno y el farneseno mediante RDRP, no obstante, se han reportado algunos trabajos en sistemas homogéneos (en masa o en solución) evaluando el control y la funcionalización de los polímeros con pesos moleculares bajos y bajas conversiones de monómero. Por ejemplo, el equipo de Kali reportó la síntesis del polimirceno (PM<sub>y</sub>) de bajo peso molecular a través de polimerizaciones RAFT en condiciones de reacción de masa (31; 32). En estos trabajos se utilizaron el éster etílico del ácido 2-etilsulfaniltiocarbonilsufanil-propónico y al tritioarbonato de S-1-dodecil-S'-( $\alpha, \alpha'$ -dimetil- $\alpha''$ -ácido acético) como agentes de transferencia de cadena RAFT, utilizando iniciadores térmicos convencionales en las reacciones de polimerización. Como resultado, se reportaron conversiones moderadas (24 a 50 %) y se obtuvieron pesos moleculares entre 2,400 y 9,000  $\text{g mol}^{-1}$ ; los cuales dependieron de la relación iniciador: agente RAFT: monómero, conduciendo a valores de  $\bar{D}$  de 1.25 (esperados para una polimerización RAFT). Además, se encontraron valores de  $T_g$  cercanos a  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ , que es típico para este tipo de bioelastómeros, y la microestructura indicó que al menos el 96 % eran unidades 1,4 (*cis* + *trans*). Por otro lado, para demostrar el comportamiento *cuasiviviente* de los sistemas se realizó una polimerización de extensión de cadena exitosa con estireno como monómero y un PM<sub>y</sub>-RAFT funcionalizado como macro agente de transferencia. Por su lado, Marić's y colaboradores reportaron la (co)polimerización del mirceno (My/estireno (33), My/metacrilato de glicidilo (34), My/metacrilato de isobornilo (35)) a través de la técnica mediada por nitróxidos (NMP) en condiciones de polimerización en masa y en solución (33). Se

sintetizaron copolímeros con parámetros  $M_n$  y  $\mathcal{D}$  controlados y contenidos del 85 % de microestructura 1,4 (*cis* + *trans*).

En algunos trabajos también se han estudiado los politerpenos para su uso en elastómeros termoplásticos que puedan reemplazar a materiales como el poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) y copolímeros sintéticos de estireno-isopreno-estireno (SIS). Kalita y colaboradores propusieron un método para desarrollar un copolímero tribloque ABA a través de la polimerización RAFT utilizando estireno y  $\beta$ -mirceno (36). En la primera etapa, el poliestireno (PS) se sintetizó mediante polimerización RAFT utilizando S,S-dibenciltritiocarbonato (DBTC) como agente de transferencia, después se inició la polimerización del mirceno con el macro agente RAFT bifuncional sintetizado previamente, empleando polimerización en emulsión. Los copolímeros con bajo contenido de PS ( $\sim 10$  % en peso) mostraron malas propiedades de tracción, mientras que al aumentar el contenido alrededor del 50 % en peso se obtuvieron propiedades más frágiles y vítreas. Además se exhibieron propiedades mecánicas equilibradas al tener un contenido medio de PS (20-30 % en peso). Es necesario resaltar que en los trabajos descritos anteriormente no se realizó la vulcanización posterior a la síntesis, lo cual sí se realizó en el presente trabajo.

### 1.2.7. Polimerización en emulsión

La polimerización heterogénea o en heterofase acuosa se define como la polimerización que tiene como resultado la formación de partículas de polímero en una fase acuosa continua (37). El término de "polimerización en emulsión" se usa cuando el producto de la polimerización es una dispersión de partículas de polímero de tamaño micrométrico (látex de polímero). Para un proceso de polimerización en emulsión por lotes, la mezcla de reacción típica consta de uno o más tipos de monómero, tensoactivo o surfactante, agua e iniciador que se agitan juntos y se calientan a la temperatura de reacción. Este proceso ofrece algunas ventajas únicas comparadas con otras técnicas de polimerización por radicales libres, como lo es: altos valores de velocidad de polimerización y peso molecular y la viscosidad del producto (látex) es baja e independiente del peso molecular. Asimismo, el agua provee un entorno ideal de transferencia de calor durante la reacción; es un medio de reacción que provoca un daño ambiental mínimo y el látex se puede secar de manera segura sin tener el riesgo de fuego o contaminación ambiental al aire. La polimerización en emulsión es el proceso predominante utilizado para la síntesis de copolímeros de poli(acetato de vinilo), poli(cloropreno), poli(éster acrílico) y cauchos sintéticos a base de polidienos.

La polimerización en emulsión consta de tres tipos de partícula: gotas de monómero, micelas inactivas en las que no se produce la polimerización y micelas activas en las que se produce la polimerización o también denominadas partículas de polímero (12). En la Figura 1.12 se muestra una representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión el iniciador es soluble en la fase acuosa, en donde se producen los radicales iniciadores (tasa de producción

del orden de  $10^{13}$  radicales  $L^{-1} s^{-1}$ ). Esta es una de las diferencias que hay entre la polimerización en emulsión y la polimerización en suspensión, siendo la segunda en donde el iniciador es soluble en el monómero. Las micelas actúan como el lugar de encuentro para el monómero orgánico (soluble en aceite) y el iniciador soluble en agua. A medida que la polimerización avanza, las micelas crecen mediante la adición de monómero de la solución acuosa; cuya concentración se repone debido a la disolución del monómero de las gotas. A los mecanismos de formación de partículas de polímero se les conoce como nucleación de partículas y se han descrito principalmente dos mecanismos. La nucleación de partículas micelares se refiere a que los radicales de la fase acuosa ingresan a las micelas, los cuales pueden ser radicales primarios u oligoméricos con grados de polimerización del orden de 2-5. La nucleación de partículas homogéneas implica radicales oligoméricos polimerizados en solución que se vuelven insolubles y precipitan sobre sí mismos, posteriormente estas especies se estabilizan absorbiendo al tensoactivo presente en la solución, gotas de monómero y las micelas, y en la posterior absorción del monómero se vuelven el equivalente a las partículas de polímero formadas por nucleación micelar. La proporción en la que ocurre la nucleación micelar y la nucleación homogénea varía principalmente de acuerdo con la concentración del tensoactivo y en menor parte debido a la solubilidad del monómero en agua. La nucleación micelar es el proceso predominante cuando la concentración de surfactante está por encima de la concentración micelar crítica (CMC), ya que por debajo de la CMC las micelas están ausentes y solamente ocurre la nucleación homogénea.

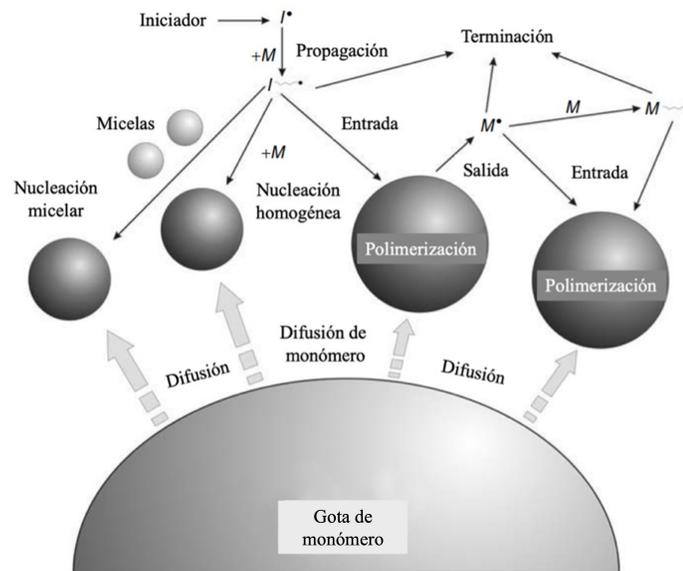


Figura 1.12: Representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión.

Independientemente del comportamiento de la polimerización, se pueden distinguir tres intervalos (I, II, III) en todas las polimerizaciones en emulsión basados en el número de partículas  $N$  (concentración de partículas de polímero) y la existencia de

gotas de monómero. El número de partículas aumenta con el tiempo en el intervalo I y después se mantiene constante durante los intervalos II y III. Por otro lado, la presencia de gotas de monómero se da en el intervalo I y II pero no en el III. La nucleación de las partículas ocurre en el intervalo I, al mismo tiempo que la velocidad de polimerización aumenta; al igual que el número de partículas. Las partículas de polímero contienen polímero y monómero y a medida que aumentan de tamaño, absorben más surfactante de la solución para mantener la estabilidad. A finales del intervalo I o principios del II casi todo o todo el tensoactivo del sistema es absorbido por las partículas de polímero, además en este punto la concentración del tensoactivo disminuye por debajo de su CMC y las micelas inactivas desaparecen debido a que se vuelven inestables. Como consecuencia, las gotas de monómero se vuelven inestables y coagularán si se detiene la agitación del sistema.

El máximo en la Figura 1.13 surge de un alto número transitorio de partículas y/o una alta proporción de partículas que contienen radicales que se propagan, lo cual puede ser observado en monómeros con tasas de iniciación suficientemente altas. La velocidad de polimerización puede ser constante (comportamiento D, Figura 1.13) o aumentar ligeramente con el tiempo (E, Figura 1.13) durante el intervalo II. El comportamiento E puede comenzar inmediatamente o después de un periodo de velocidad constante como consecuencia del efecto de gelificación. El intervalo II termina cuando se acaban las gotas de monómero debido al aumento de partículas de polímero. El número de partículas permanece constante en el intervalo II y III, pero la concentración de monómero disminuye con el tiempo y la polimerización continúa a velocidad decreciente.

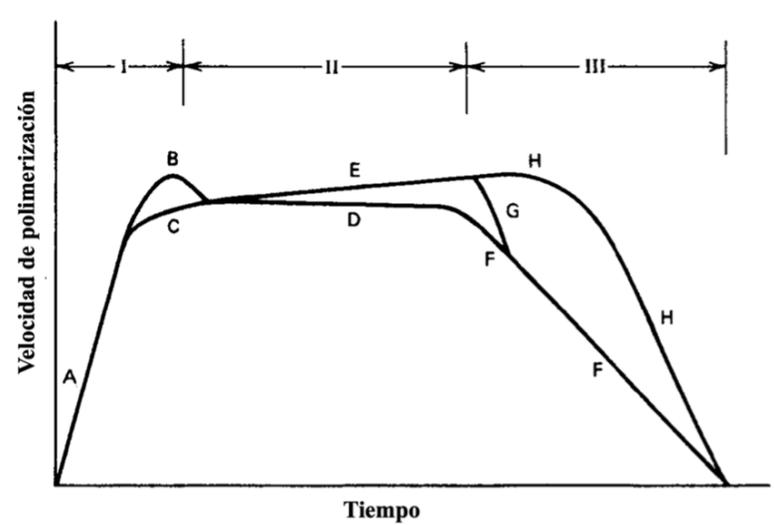


Figura 1.13: Diferentes comportamientos de la velocidad de polimerización observados durante la polimerización en emulsión.

La interacción de una concentración decreciente de monómero con el efecto gel determina el comportamiento exacto observado durante el intervalo III (GF o H).

Generalmente se logran conversiones finales del 100%, en donde el producto final son partículas de polímero esféricas con diámetros de 50 a 300 nm (tamaño intermedio entre las micelas iniciales y las gotas de monómero).

### 1.2.8. Polimerización heterogénea en continuo

El tipo de proceso utilizado (continuo, semicontinuo y por lotes) tiene un impacto importante en el comportamiento en una reacción de polimerización y en las propiedades del polímero resultante, como la distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de la composición del copolímero (CCD) (11). Esto es debido a que los diferentes reactores tienen diferentes distribuciones de tiempo de residencia y perfiles de concentración. Por lo tanto, es necesario considerar cuidadosamente el tipo de reactor o el uso de múltiples reactores en varias configuraciones para sintetizar de manera eficiente y precisa los polímeros de interés. La producción industrial de dispersiones de polímeros a base de agua (emulsiones y suspensiones) se da principalmente mediante procesos semicontinuos o por lotes debido a que presentan la ventaja de un fácil control de la temperatura del reactor, sin embargo, debido a que los procesos continuos tienen una mayor capacidad de remoción de calor debido a su alta relación área/volumen de transferencia de calor, éstos son una opción para producir polímeros en emulsión de manera más eficiente (38).

Actualmente existe una gran brecha entre las aplicaciones industriales limitadas y los extensos trabajos de investigación en el laboratorio sobre polímeros sintetizados por técnicas RDRP. La mayoría de los trabajos de investigación sobre RDRP se llevan a cabo en reactores por lotes de pequeña escala, generalmente matraces de vidrio de bajo volumen; por lo que la ingeniería de reactores puede ayudar a superar esta brecha y unir la investigación a escala de laboratorio con aplicaciones industriales. El uso de diferentes configuraciones en los reactores debe evaluarse para las diferentes polimerizaciones que involucran técnicas RDRP y sus productos específicos, para garantizar que se tomen las decisiones adecuadas. Los reactores continuos ideales en la industria productora de resinas por reacciones de polimerización son el reactor tubular (también conocido como reactor tubular de flujo pistón, PFTR, por sus siglas en inglés Plug Flow Tubular Reactor) y el reactor de tanque agitado continuo (CSTR, por sus siglas en inglés Continuous Stirred-Tank Reactor). En estos reactores la distribución del tiempo de residencia (RTD) es un parámetro importante porque influye en gran medida en la distribución de pesos moleculares (DPM) resultante. El efecto que tiene la RTD depende del tiempo de residencia de la cadena polimérica en relación con el tiempo necesario para formar una cadena completa, lo que depende del mecanismo de polimerización. En una polimerización radicalica, una cadena individual se completa en segundos, lo que significa que la RTD de la cadena de polímero es mucho más largo que el tiempo necesario para que esa cadena crezca por completo y su DPM no se ve afectada por la RTD. Sin embargo, para las técnicas RDRP, la RTD de la cadena polimérica es menor que el tiempo de formación de la cadena, ya que las cadenas poliméricas continúan creciendo mientras están en el reactor, lo que significa que la

RTD tiene un gran impacto en el DPM resultante. Por otro lado, la CCD depende principalmente de la relación molar de los monómeros y sus reactividades, y por lo tanto, varía con los tipos de reactores según su perfil de concentración. Por ejemplo, en un reactor CSTR, la CCD es uniforme a lo largo de la cadena polimérica debido a la constante molar, pero en un reactor por lotes o en un reactor tubular, para una alimentación dada de los monómeros se puede observar una reducción en la CCD debido a la diferencia entre las reactividades de los monómeros.

## Polimerizaciones por técnicas RDRP en reactores de tanque agitado continuo

Los reactores de tanque agitado continuos son un tipo de reactor que presentan las ventajas de generar propiedades uniformes del producto y son ventajosos para sistemas de polimerización de gran volumen (11). Al igual que en un reactor tubular, hay un flujo continuo de entrada y salida, y los procesos de polimerización se pueden llevar a cabo en un solo reactor CSTR o en múltiples CSTR configurados en serie (ver Figura 1.14). Esta última estrategia se realiza con el objetivo principal de aumentar la conversión de monómero a polímero. La RTD de un CSTR es una función de decaimiento exponencial y es más amplia que en los reactores por lotes y tubulares, por lo que los polímeros sintetizados en CSTR tienen tiempos de reacción diferentes entre sí. Esto significa que se espera que las cadenas poliméricas presenten una DPM más amplia.

El grupo de investigación de Schork es uno de los principales pioneros que han trabajado con el tema de polimerización RAFT heterogénea utilizando CSTR. En uno de sus primeros trabajos se reportó la síntesis de copolímeros en bloque estireno-acrilato de butilo mediante polimerización en miniemulsión RAFT en un CSTR con configuración de tren de cuatro reactores (39).

Los resultados que obtuvieron demostraron que su método permite controlar la composición del copolímero y la longitud de la cadena del bloque mediante el control de la tasa de alimentación del monómero, el punto de inyección del comonómero y la temperatura del reactor. Se realizaron dos experimentos en donde se varió la velocidad de flujo del acrilato de butilo (exp1:  $35 \text{ mL min}^{-1}$  y exp2:  $0.30 \text{ mL min}^{-1}$ ) y la temperatura de los reactores R1 y R2 de  $72 \text{ }^\circ\text{C}$  (exp1) a  $77 \text{ }^\circ\text{C}$  (exp2). En los resultados se observó que la configuración del exp2 permitió una mayor conversión al final de la polimerización en el reactor 4 (R4) que en el exp1 ( $\sim 90\%$  y  $\sim 80\%$ , respectivamente). Por otro lado, se observó que el  $M_n$  aumentó con la conversión y los valores obtenidos fueron muy cercanos a los valores teóricos, lo que es consistente con una polimerización con carácter *viviente*. Para ambas configuraciones se lograron valores de  $M_n > 50,000 \text{ g mol}^{-1}$  al final de la polimerización en el reactor R4. Más adelante en otra de las investigaciones de este grupo, se describió la polimerización en miniemulsión del estireno por RAFT en un tren de tres reactores CSTR (40). Se determinó un tiempo de residencia promedio en cada reactor de 106 minutos. Se

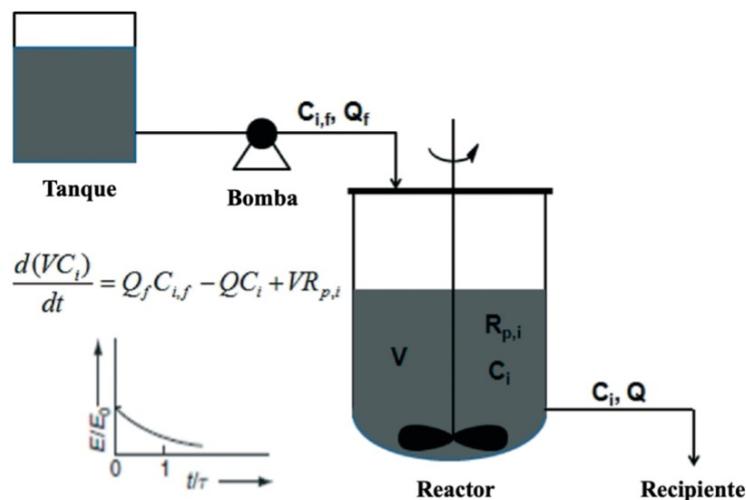


Figura 1.14: Representación de un reactor continuo de tanque agitado.

observó que los perfiles de conversión y  $M_n$  aumentaron con el tiempo al utilizar 3 concentraciones de persulfato de potasio como iniciador (1 mM, 2 mM y 4 mM), por otro lado, la dispersidad mostró diferentes tendencias. La  $\bar{D}$  aumentó con el tiempo en el R1 aunque disminuyó en R2 y R3, aunque en el experimento con mayor concentración de iniciador la  $\bar{D}$  en R2 y R3 volvió a aumentar hasta el final. En los resultados obtenidos en los experimentos, la  $\bar{D}$  en R3 (1.7) es menor que en R2 ( $\sim 1.9$ ) y la  $\bar{D}$  en R2 es menor que en R1 ( $\sim 2$ ), lo que demuestra que es posible tener MWD más estrechas al aumentar el número de CSTRs. Sin embargo, se determinó que los CSTRs no alcanzaron el estado estacionario debido a que la conversión seguía aumentando con el tiempo, lo que se le atribuyó a la continua formación de agentes RAFT oligoméricos que promovían la polimerización. En un estudio posterior, se investigó más a fondo la razón de no alcanzar un estadió estacionario durante la polimerización del estireno por miniemulsión RAFT continua en los CSTRs (41). Se consideraron dos factores diferentes que podrían causar la situación: el mecanismo de reacción en sí y el diseño del equipo. Se identificó que el vertedero de desbordamiento de cada reactor era pequeño, por lo que cuando se utilizaba la gravedad como fuerza impulsora el látex en los reactores no fluía y se obstruía debido a la alta tensión superficial del látex en los reactores. Al modificar el diseño del equipo y realizar la polimerización RAFT en condiciones similares a las del trabajo anterior, se logró un comportamiento de estado estacionario.

### 1.2.9. Desempeño de politerpenos vulcanizados

La vulcanización se logra mediante la formación de una red molecular reticulada que aumenta la fuerza de retracción y reduce la cantidad de deformación permanente que queda después de eliminar la fuerza deformante a la que se somete el material

(42). La vulcanización acelerada con azufre de cauchos insaturados (por ejemplo, caucho natural [NR], caucho de estireno-butadieno [SBR] o caucho de butadieno [BR]) en presencia de un acelerador orgánico comprende más del 90 % de todas las vulcanizaciones, ya que proporciona eficiencias y velocidades de reticulación mejoradas. Durante el proceso, las cadenas largas de caucho se unen mediante entrecruzamientos con una distancia promedio que corresponde a un peso molecular de alrededor de 4,000 a 10,000 g mol<sup>-1</sup>. Como resultado, el material se vuelve insoluble y no puede fluir. Una de las innovaciones más importantes en cuanto a los aceleradores orgánicos empleados en la vulcanización fue la introducción de la N-(ciclohexiltio)ftalimida en 1968, la cual proporcionó por primera vez un control del tiempo de retraso casi independiente del curado. La ruta de reacción general de la vulcanización acelerada con azufre más aceptada describe que el acelerador reacciona con el azufre para dar polisulfuros monoméricos con estructuras Ac-S<sub>x</sub>-Ac, donde Ac es un radical orgánico derivado del acelerador. Los polisulfuros monoméricos interactúan con el caucho para formar polisulfuros poliméricos, es decir caucho sulfurado (caucho-S<sub>x</sub>-Ac). Si se utiliza un acelerador derivado de benzotiazol con un elastómero de caucho insaturado, la reacción genera 2-mercaptobenzotiazol (MBT), el cual se une a la cadena molecular del elastómero como el tioéter caucho-S-Ac. Finalmente, los polisulfuros del caucho reaccionan para dar enlaces entrecruzados (caucho-S<sub>x</sub>-caucho). Las características relacionadas con el proceso de vulcanización son el tiempo que transcurre antes de que comience la reticulación, la velocidad de formación de la reticulación y la extensión final que tiene. Las características de velocidad de vulcanización y la extensión final de la vulcanización se miden utilizando reómetros de disco oscilante o de matriz móvil. En los gráficos de la Figura 1.15 se ilustran los efectos principales de la vulcanización en las propiedades relacionadas con el uso de los elastómeros y la cinética general de la formación de los enlaces entrecruzados y la reversión que ocurre debido al envejecimiento térmico no oxidativo.

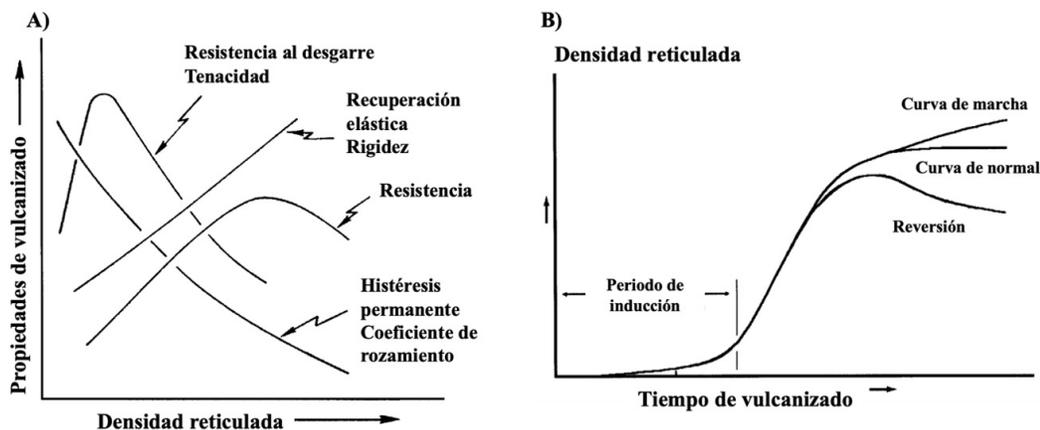


Figura 1.15: Gráfico de propiedades del elastómero en función de la reticulación (a) y gráfico del reómetro que muestra las características de curado (b).

Existen diversos trabajos publicados sobre la vulcanización acelerada de elastóme-

ros terpénicos y la evaluación de su desempeño como materiales propuestos para sustituir los cauchos derivados del petróleo. Sarkar y colaboradores demostraron una ruta de polimerización en emulsión para el desarrollo de copolímeros basados en  $\beta$ -mirceno (My) y estireno (St) [poli(St-*co*-My)] con la finalidad de obtener materiales semejantes al SBR convencional derivado del petróleo para aplicaciones de baja resistencia a la rodadura y mejor agarre en mojado (43). Los materiales elastoméricos fueron vulcanizados empleando un sistema de curado con azufre convencional a una temperatura de 150 °C y presión de 5 MPa. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) dicta en gran medida las propiedades de un polímero, ya que para aplicaciones de caucho, es deseable una  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente y una naturaleza elástica. Los autores reportaron que dependiendo del porcentaje en peso de  $\beta$ -mirceno, los valores de  $T_g$  de los copolímeros variaban en un rango de temperatura de -60.9 a 37.2 °C. Con el aumento del contenido de  $\beta$ -mirceno, la  $T_g$  se desplazó hacia temperaturas por debajo de la temperatura ambiente debido a un aumento en la flexibilidad de la cadena macromolecular por la inmersión de unidades de  $\beta$ -mirceno. Tomando como referencia el copolímero poli(My<sub>70</sub>ST<sub>30</sub>), este mostró una resistencia a la tracción de 6.4 MPa y un alargamiento del 395 %. Una disminución en el alargamiento se atribuyó a la presencia de puntos de entrecruzamiento adicionales, es decir mayor densidad de entrecruzamiento, y también al grupo lateral  $-\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$  dentro de la red elastomérica del polimirceno que dificulta el alargamiento. Para complementar el estudio, los autores examinaron las propiedades mecánicas dinámicas de los vulcanizados para compararlas con un compuesto de neumático estándar. Se determinó el valor de  $\tan \delta$  a 0 °C, que corresponde a la medida indirecta de la resistencia al deslizamiento en húmedo; y a 60 °C, el cual representa la indirecta de la resistencia a la rodadura. Estas propiedades son esenciales en un neumático de automóvil, ya que debe de ofrecer buena resistencia al deslizamiento en mojado o agarre en carretera; así como una buena resistencia a la rodadura. El poli(My<sub>70</sub>ST<sub>30</sub>) mostró una buena resistencia en húmedo (mayor  $\tan \delta$  a 0 °C,  $0.3 > \sim 0.15$ ) así como una baja pérdida por rodadura (menor  $\tan \delta$  a 0 °C,  $0.03 < 0.1$ ) en comparación con la muestra de neumático estándar lo que lo convierte aparentemente en una mejor opción de material elastomérico para aplicaciones automotrices.

En otra investigación dirigida por Lamparelli y colaboradores, se prepararon copolímeros de farneseno (F), mirceno (My) y ocimeno (O) con butadieno en presencia de un catalizador de titanio tipo [OSSO] activado por metilaluminiooxano modificado (m-MAO) (6). Se obtuvieron los siguientes copolímeros terpeno-butadieno, el poli(ocimeno-*co*-butadieno) (POB), poli(mirceno-*co*-butadieno) (PMB) y poli-(farneseno-*co*-butadi-eno) (PFB). Se ha demostrado que el caucho con un alto contenido de *cis*-butadieno (*cis*-BR) mezclado con SBR (caucho de estireno-butadieno) y caucho natural es uno de los principales componentes de los neumáticos, con ventajas que incluyen una alta resistencia a la abrasión y una baja resistencia a la rodadura, entre otras. En este estudio, se tomó una muestra del copolímero POB para remplazar al *cis*-BR en los compuestos de modelo de la banda de rodadura para observar mejoras en las propiedades mecánicas en comparación con los de caucho de butadieno simple. Las muestras se reticularon con un sistema basado en azufre. El módulo de alma-

cenamiento  $G'$ , que describe las propiedades elásticas del material, fue ligeramente menor en las muestras con POB en comparación con el material de referencia (1.37 MPa y 1.57 MPa, respectivamente). Por otro lado, las mediciones de tracción a altas deformaciones determinaron que las muestras con POB fueron más rígidas obteniendo un valor de esfuerzo a la ruptura de 17.81 MPa y una elongación a la ruptura de 644 %, en comparación con el material de referencia que tuvo un valor de esfuerzo a la ruptura de 21.76 MPa y una elongación a la ruptura de 712 %. Estos valores reducidos en comparación con el material de referencia se interpretaron como un efecto de las cadenas poliméricas menos móviles de *trans*-BR y su tendencia a autoorganizarse y, por lo tanto, a mostrar una menor compatibilidad con el SBR.

Por otro lado, Zhang y colaboradores sintetizaron copolímeros aleatorios y en bloque con un bajo contenido de estireno utilizando tetrametiletilendiamina (TMEDA) mediante polimerización aniónica *viviente* utilizando  $\beta$ -My y St (2). Se realizó una reticulación de los copolímeros obtenidos mediante sulfuro a una temperatura de 150 °C y presión de 15 MPa. En este trabajo se investigó las características del caucho vulcanizado puro y el caucho reforzado con negro de humo y nanorellenos de sílice, en particular el rendimiento de curado, la propiedad viscoelástica dinámica y el comportamiento mecánico para determinar la viabilidad de las aplicaciones de los nuevos materiales sintetizados. Adicionalmente, se describió el efecto Payne, que corresponde al comportamiento viscoelástico no lineal del módulo de almacenamiento ( $G'$ ). Este efecto no se observó en ninguna de las muestras vulcanizadas sin rellenos, lo que se atribuyó a la dependencia del efecto Payne del tipo de relleno utilizado y las interacciones relleno-relleno en el compuesto elastómero. Por otro lado, el módulo de almacenamiento fue más alto ( $\sim 50$  kPa) para el compuesto preparado con el copolímero de estireno-mirceno en bloques (B-SMR) sin relleno que de los compuestos del homopolímero de mirceno (MR) y el copolímero de estireno-mirceno aleatorio (R-SMR) sin relleno ( $\sim 10$  kPa y  $\sim 30$  kPa, respectivamente) debido a la estructura del segmento duro del bloque de St. Al utilizar el negro de humo o sílice los compuestos presentaron una mayor  $G'$  que disminuyó rápidamente con el aumento de la deformación hasta alcanzar un punto en el 400 % de deformación, donde el valor del  $G'$  fue el mismo para todos los compuestos, lo que indica que en ese punto la red de relleno se rompió casi por completo. Además, la  $G'$  del elastómero con negro de humo fue menor ( $\sim 65$  kPa) que la del elastómero con sílice ( $\sim 90$  kPa), lo que se atribuyó a la estructura más fuerte que forman los grupos de silicio en la superficie de las partículas de sílice. En cuanto a las pruebas de tracción, el compuesto B-SMR alcanzó un alargamiento a la ruptura del 245 %, siendo el que tuvo un mayor valor de todos los compuestos sin relleno. Los compuestos con relleno tuvieron una mejora notable en el alargamiento a la ruptura y la resistencia a la tracción, alcanzando valores de entre el 220 % y 378 %. Estas propiedades mecánicas mejoradas se le atribuyeron a la microestructura de red dual construida por el relleno y las cadenas de caucho que condujo a un mayor módulo de almacenamiento y rigidez. Además, la introducción de negro de humo y sílice condujo a un menor enredo de moléculas de caucho, lo que permitió que las cadenas de SMR se deslizaran fácilmente a lo largo de las partículas de relleno cuando son sometidas a una deformación.

En un trabajo reportado por nuestro grupo de investigación, Villanueva y colaboradores utilizaron un sistema catalítico basado en neodimio (tipo Ziegler-Natta) para sintetizar polimirceno (PMy) y polifarneseno (PF), los cuales se reticularon mediante un tres tipos de proceso de vulcanización para obtener bioelastómeros (44). Los sistemas reticulados de azufre utilizados fueron la vulcanización convencional (CV), vulcanización eficiente (EV) y la vulcanización semieiciente (semi EV), los cuales se diferencian por la relación de acelerador y azufre (A/S), siendo 0.1-0.6 para CV, 2.5-12 para EV y un rango intermedio para semi-EV. Las propiedades de estos materiales se compararon con polibutadieno (PB) y poliisopreno (PI) convencionales que también se obtuvieron por polimerización por coordinación. Se observó que las propiedades mecánicas de los compuestos vulcanizados dependen en gran mayoría de la densidad de reticulación debido a que los cauchos de alto peso molecular tenían valores más altos de resistencia a la tracción y alargamiento a la ruptura. Dicha situación se le atribuyó a que los altos pesos moleculares tienen la capacidad de producir una matriz de entrecruzamiento más efectiva porque las cadenas se enredan entre sí, generando una matriz más rígida y requiriendo una mayor fuerza para romper los enredos y los enlaces de la red. El PB presentó los mejores resultados para el alargamiento a la ruptura en un rango de 662-825 %, pero fue superado por el PI en un rango de 987-1262 %. Por otro lado, las formulaciones de PF y PMy tuvieron menores elongaciones a la ruptura en comparación con el PI y PB, lo que indicó que dichos cauchos no presentaron ningún tipo de cristalización debido al grupo colgante que presentan la estructura química del PF y PMy. Además, en esta investigación se reforzaron los compuestos con negro de humo, lo que resultó en que los cauchos tuvieron un aumento en la resistencia a la tracción, pero una reducción en el alargamiento a la ruptura del PB y PI. Esto se debe a una reducción del porcentaje de caucho al incorporar negro de humo, aglomerados que se formaron, y al aumento de la densidad de reticulación que hicieron que el material fuera más rígido. En el caso de los compuestos de PMy, hubo una menor reducción en el alargamiento a la ruptura que los cauchos de PB y PI, sugiriendo que el PMy permite una mejor incorporación del relleno debido a que su red es más abierta debido al grupo colgante de su estructura química. La determinación de las propiedades viscoelásticas de los cauchos se realizó mediante análisis mecánico dinámico (DMA) para determinar el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y el módulo de pérdida ( $E''$ ) a una temperatura de  $-40$  °C. Las muestras no reforzadas y vulcanizadas con el sistema EV tuvieron valores de  $E'$  mucho más altos en comparación con el sistema CV, lo que se atribuyó al tipo de enlaces monosulfuro producidos durante la reticulación.

En los trabajos descritos anteriormente, se sintetizaron politerpenos mediante diferentes técnicas de polimerización por lotes (polimerización radicalica convencional, coordinación y aniónica) para su posterior vulcanización y la evaluación de sus propiedades térmicas ( $T_g$ ), viscoelásticas y mecánicas (deformación a la ruptura). Sin embargo, a diferencia de estos, en el presente proyecto se pretende sintetizar polimircenos por técnicas RDRP en un proceso de emulsión continuo para posteriormente vulcanizar los hules resultantes.

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. Objetivo general

Sintetizar polimirceno a partir de las técnicas de polimerización radicalica convencional, RAFT y RITP en emulsión mediante un proceso en continuo, y posteriormente realizar el proceso de vulcanización de los hules resultantes.

### 1.3.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar polimirceno a partir de la técnica polimerización radicalica convencional en emulsión mediante un proceso por lotes y semicontinuo.
2. Sintetizar polimirceno a partir de la técnica RAFT en emulsión mediante un proceso por lotes y semicontinuo.
3. Realizar la caracterización macromolecular ( $M_n$ ,  $D$ , etc.), térmica ( $T_g$ , termogravimetría), y estructural.
4. Realizar estudios comparativos entre los diversos hules obtenidos a partir de las 2 técnicas de polimerización a seguir, siendo RITP una técnica más económica y siendo RAFT una técnica que ofrece mayor control macromolecular.
5. Llevar a cabo la síntesis de polimirceno utilizando un sistema de dos reactores del tipo CSTR conectados en serie. Dicho polimirceno será destinado para realización de pruebas de desempeño.
6. Realizar un estudio de la vulcanización de los hules resultantes, a partir de formulaciones típicas con azufre y la caracterización mecánica de los materiales finales.

## 1.4. Hipótesis

Es factible la polimerización en emulsión del mirceno mediante procesos por lotes, semicontinuo y continuo para producir hules de polimirceno que puedan ser vulcanizados con azufre para la obtención de materiales elastoméricos. El ácido 4-ciano-4 (dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil pentanoico (CDSPA) actuará como agente de transferencia de cadena durante la polimerización, teniendo un papel crucial en el control del peso molecular y la dispersidad de los polimircenos resultantes.

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Purificación de reactivos y monómero

#### 2.1.1. Reactivos

Los siguientes reactivos se adquirieron del proveedor Aldrich, se utilizaron tal y como se recibieron y se utilizaron en las diversas polimerizaciones mencionadas mas adelante.

Tabla 2.1: Propiedades físicas de reactivos usado en las polimerizaciones

Reactivo	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Punto de fusión (°C)	Densidad (g mL <sup>-1</sup> )	% de pureza
Dodecil sulfato de sodio	348.48	206	1.01	≥99
Persulfato de potasio	270.32	100	1.98	≥99
Bicarbonato de sodio	84.01	50	2.20	≥99
CDSA	364.63	63	-	95
Yodo	253.81	113	4.94	98
Agua Desionizada	18.01	100	0.99	-

#### 2.1.2. Monómero

El monómero utilizado fue previamente destilado a presión reducida bajo la acción de un agente secante con el propósito de eliminar el inhibidor y la humedad presentes. Se adquirido del proveedor Ventós.

Tabla 2.2: Propiedades físicas del monómero

Reactivo	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Punto de fusión (°C)	Densidad (g mL <sup>-1</sup> )	% de pureza
Mirceno	136.23	-	0.810	≥85

## 2.2. Polimerización en emulsión por lotes

### 2.2.1. Polimerización radicalica convencional

Las polimerizaciones en emulsión del mirceno se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 1 litro de capacidad, equipado con un condensador adaptado, agitación mecánica y calentamiento regulado por resistencias, tal como se muestra en la Figura 2.1. La reacción se inició con persulfato de potasio (KPS), siguiendo la formulación detallada en la Tabla 2.3. Para preparar la solución micelar, se agregaron dodecil sulfato de sodio (SDS), agua desionizada (DI) y bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) en un vaso de precipitado de 500 mL, y se agitó durante 20 minutos hasta disolver los sólidos. Luego, el mirceno se incorporó lentamente a la solución micelar durante, y se agitó vigorosamente durante 10 minutos para obtener una emulsión estable. La emulsión resultante se agregó al reactor y se agitó a 400 rpm, mientras se desoxigenaba el sistema de reacción con un flujo de nitrógeno durante 1 hora para evitar problemas de retardación o inhibición de la polimerización debido a trazas de O<sub>2</sub>.

Tabla 2.3: Formulación de los componentes usados en las polimerizaciones en emulsión por lotes

Reactivo	Cantidad (g, en phr <sup>1</sup> )
Monómero	100
Agua DI	463
NaHCO <sub>3</sub>	1.9
SDS	5
KPS	0.6

Durante la reacción, se enfrió el condensador con agua fría (4 °C) desde un baño de circulación, y se calentó el reactor a 60 °C. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se agregó una solución acuosa del iniciador (KPS) en 20 g de agua a la mezcla de reacción con una jeringa con aguja de acero inoxidable para iniciar la polimerización. La reacción continuó durante 9 horas, dando como resultado un látex con un contenido de sólido del 20% en peso. Para obtener el polimirceno (PMY), se coaguló el látex usando una mezcla 1:1 de metanol y una solución salina al 1

<sup>1</sup>Partes por cien de hule

M, y se lavó exhaustivamente con agua desionizada (DI) para eliminar los restos de emulsificante. Finalmente, se secó mediante liofilización durante 72 horas.



Figura 2.1: Sistema de reacción utilizado para las polimerizaciones por lotes

### 2.2.2. Polimerización RAFT

El procedimiento utilizado para la polimerización en emulsión de mirreno mediante la técnica RAFT fue similar al utilizado en la polimerización radicalica convencional, con la única diferencia de que se disolvió el agente RAFT (ácido 4-ciano-4-(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil pentanoico o CDSPA) en el monómero antes de agregarlo por goteo a la solución micelar durante un periodo de 20 minutos. En la Tabla 2.4 se presenta la formulación utilizada para llevar a cabo las polimerizaciones en emulsión vía RAFT. Los tiempos de reacción se establecieron en 9 y 24 horas.

### 2.2.3. Polimerización RITP

Asimismo, en la polimerización RITP en emulsión se disolvió el agente de control (yodo molecular) en el monómero previo a su adición por goteo a la solución micelar. Los tiempos de reacción se fijaron en 9 y 24 horas, y en la Tabla 2.4 se presenta la formulación empleada para las polimerizaciones RITP en emulsión.

Tabla 2.4: Formulación de los componentes usados para las polimerizaciones RAFT y RITP en emulsión por lotes

RAFT		RITP	
Reactivo	Cantidad (g, en phr <sup>1</sup> )	Reactivo	Cantidad (g, en phr <sup>1</sup> )
Monómero	100	Monómero	100
Agua DI	558	Agua DI	558
NaHCO <sub>3</sub>	1.9	NaHCO <sub>3</sub>	1.9
SDS	5	SDS	5
KPS	0.3	KPS	0.3
CDSA	0.3	Yodo	0.07

## 2.3. Polimerización en emulsión en semicontinuo

### 2.3.1. Polimerización radicalica convencional

Para llevar a cabo las polimerizaciones en emulsión del mirceno con adición semicontinua de monómero, se utilizó el mismo reactor que se empleó en las polimerizaciones en emulsión por lotes; al cual se le instaló una bomba dosificadora de membrana magnética de la marca Prominent en el tubo buzo del reactor para alimentar el monómero, tal como se muestra en la Figura 2.2. Para realizar la carga inicial del reactor, se agregaron en un vaso de precipitado el NaHCO<sub>3</sub>, el 75 % del total de SDS y el 85 % del total de agua DI, y posteriormente la mezcla se agitó hasta disolver los sólidos. Después, se adicionó lentamente y con agitación el 5 % del total de mirceno. Dicha mezcla se transfirió al reactor y se agitó a 300 rpm, al mismo tiempo que se hizo pasar un flujo de nitrógeno para desoxigenar durante 1 hora. La formulación establecida para llevar a cabo estas polimerizaciones se presenta en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Formulación de los componentes usados para las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero en semicontinuo

Reactivo	Cantidad inicial (g, en phr <sup>1</sup> )	Pre-emulsión( g, en phr <sup>1</sup> )
Monómero	5	95
Agua DI	478	80
NaHCO <sub>3</sub>	2	
SDS	3.5	1.5
KPS	variable	

En cuanto a la preparación de la pre-emulsión, se pesó el 15 % y el 25 % del total restante del agua DI y SDS, respectivamente, en un vaso de precipitado. Luego, se agitó intensamente la mezcla hasta obtener un alto contenido de espuma. A esta

mezcla se le adicionó muy lentamente el 95 % restante del monómero, mientras se mantuvo la agitación. Una vez formada la pre-emulsión y con su peso registrado, se colocó encima de una balanza para controlar el flujo masico de la bomba de dosificación. Al terminar la hora de burbujeo de nitrógeno, el reactor se calentó hasta 60 °C, y posteriormente se adicionó una solución de iniciador y se dejó reaccionar durante 30 minutos. Después del tiempo de reacción, se tomó una muestra para caracterización y se procedió a la dosificación de la pre-emulsión en modo semicontinuo.

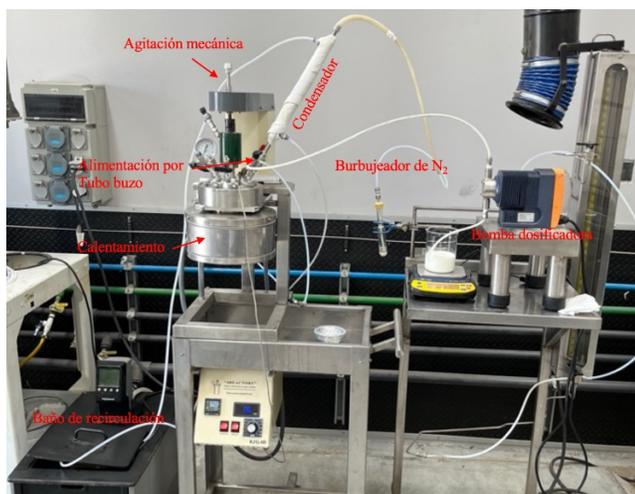


Figura 2.2: Sistema de reacción utilizado para las polimerizaciones en semicontinuo

Por otro lado, se realizó un diseño de las polimerizaciones para observar el efecto de variar la cantidad de iniciador utilizado y el tiempo total que se tardó en adicionar la pre-emulsión. En la Tabla 2.6 se presenta el diseño de las polimerizaciones realizadas.

Tabla 2.6: Diseño de las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero en semicontinuo

Reacción	Tiempo total de adición (h)	$[I]/[M]$
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>1</sub>	5	$4.0 \times 10^{-3}$
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>2</sub>	4	$6.0 \times 10^{-3}$
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>3</sub>	6	$8.0 \times 10^{-3}$

### 2.3.2. Polimerización RAFT

El procedimiento utilizado para la polimerización en emulsión de mirceno mediante la técnica RAFT fue similar al utilizado en la polimerización radicalica convencional, con la única diferencia de que se disolvió el agente RAFT (CDSA) en el monómero antes de ser adicionado lentamente a la pre-emulsión. En la Tabla 2.7 se presenta la

formulación utilizada para llevar a cabo las polimerizaciones en emulsión vía RAFT con adición del monómero en semicontinuo.

Tabla 2.7: Formulación de los componentes usados para las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero y agente RAFT en semicontinuo

Reactivo	Cantidad inicial (g, en phr <sup>1</sup> )	Pre-emulsión( g, en phr <sup>1</sup> )
Monómero	5	95
Agua DI	478	80
NaHCO <sub>3</sub>	2	
SDS	3.5	1.5
KPS	1.2	
CDSPA	variable	

Para esta serie de polimerizaciones, se varió la cantidad de agente RAFT utilizado, junto con el tiempo total necesario para la adición de la pre-emulsión. En la Tabla 2.8 se presenta el diseño de las polimerizaciones llevadas a cabo.

Tabla 2.8: Diseño de las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero en semicontinuo

Reacción	Tiempo total de adición (h)	[R]/[I]
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>1</sub>	6	0.16
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>2</sub>	5	0.33
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>3</sub>	4	0.49

## 2.4. Polimerización en emulsión en continuo

Para llevar a cabo la polimerización en emulsión en continuo, se emplearon dos reactores de acero inoxidable enchaquetados de 2 L conectados en serie y equipados con agitación mecánica para mantener la homogeneidad de la mezcla de reacción. Se diseñó una configuración especial en ambos reactores que permitió la extracción de muestras en diferentes momentos de la reacción y la purga constante del sistema con nitrógeno a través de un tubo buzo para evitar la inhibición de la reacción debido a trazas de O<sub>2</sub>.

La temperatura de reacción se mantuvo constante a 60 °C mediante la circulación de agua destilada a través de la camisa del reactor desde un baño recirculador, mientras que los condensadores se mantuvieron a una temperatura de 4 °C mediante la circulación de agua fría desde un segundo baño recirculador. Los reactivos se agregaron en continuo mediante dos bombas de dosificación de membrana magnética de la

marca Prominent y una bomba peristáltica, lo que permitió un control preciso de la velocidad de alimentación y salida.

El sistema completo de polimerización en emulsión en continuo se basó en el diagrama de la Figura 2.3, donde se mezclaron todos los componentes de la reacción en un tanque disolvedor equipado con agitación mecánica para disminuir la cantidad de equipos utilizado. A la mezcla formada en el tanque se le denominó pre-emulsión. Por otro lado, el CSTR<sub>3</sub> del diagrama funcionó como un tanque para recibir el producto con las especificaciones deseadas de la reacción. La Figura 2.4 se muestra una ilustración del sistema completo de polimerización en emulsión continua.

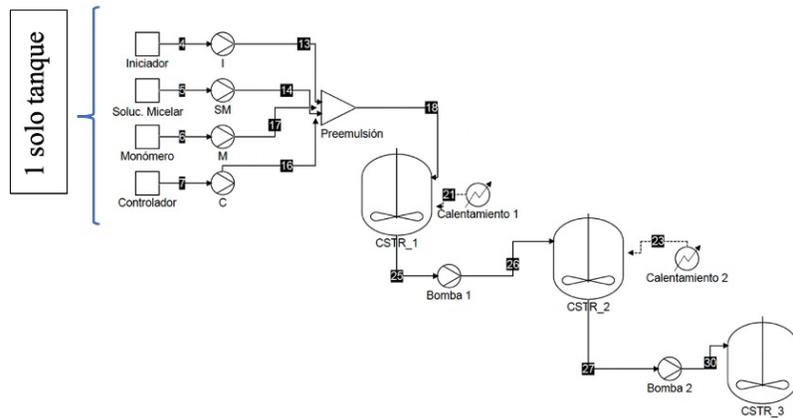


Figura 2.3: Diagrama representativo del proceso de polimerización en emulsión continuo del mirceno.

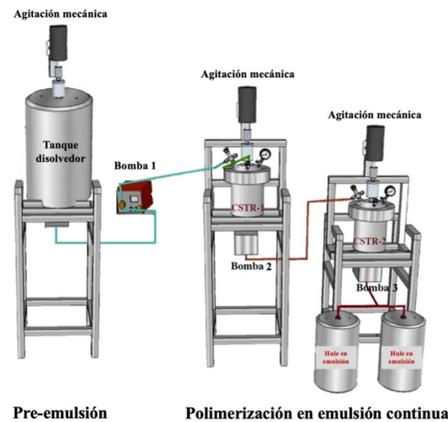


Figura 2.4: Ilustración del proceso de polimerización en emulsión continuo del mirceno.

Las reacciones de polimerización en emulsión en continuo se realizaron siguiendo

la formulación detallada en la Tabla 2.9. En primer lugar, se preparó la mezcla de reacción en el tanque disolvedor, en el cual se agregaron el agua DI,  $\text{NaHCO}_3$  y SDS. La mezcla se agitó hasta que los sólidos se disolvieron completamente. Después, se añadió el monómero de forma gradual mediante un embudo de adición y, finalmente, se agregó el iniciador.

Tabla 2.9: Formulación de los componentes usados en las polimerizaciones en emulsión en continuo

Reactivo	Cantidad (g, en phr <sup>1</sup> )
Monómero	100
Agua DI	617
$\text{NaHCO}_3$	2.5
SDS	6.7
KPS	0.8

Una vez que se preparó la mezcla de reacción, se transfirieron 1.2 L de la misma a cada uno de los reactores, los cuales se desoxigenaron durante una hora mediante un flujo de nitrógeno mientras se agitaba a 300 rpm. Posteriormente, se llevaron ambos reactores a una temperatura de 60 °C y se agregó el iniciador persulfato de potasio para permitir que reaccionaran en modo "batch" hasta lograr una conversión del 40 % en el primer reactor y del 80 % en el segundo.

A continuación, se comenzó con la alimentación del primer reactor con una pre-emulsión mediante una bomba de dosificación de membrana magnética, mientras que el segundo reactor se alimentó con la mezcla del primer reactor mediante una segunda bomba del mismo tipo. El flujo de entrada y salida de las bombas se estableció en 5.7 g  $\text{min}^{-1}$ , lo que permitió que la pre-emulsión se bombease hacia el primer reactor y, tras un tiempo de residencia de 7 horas, saliera del segundo reactor. Se mantuvo el flujo utilizado para mantener la conversión obtenida después del periodo de la siembra y se recolectó el material dentro de especificaciones durante 2 horas mediante una tercera bomba peristáltica después de dejar pasar 3 tiempos de residencia (21 horas en total).

## 2.5. Formulación y entrecruzamiento de hules

Con el fin de evaluar el rendimiento mecánico de los materiales y el efecto del tipo de proceso utilizado durante la polimerización, se sometió el polimirceno a un proceso de formulación para vulcanizado convencional. Las formulaciones se prepararon en un mezclador interno Brabender con rotores de tipo Banbury, y la composición de los materiales se detalla en la Tabla 2.10. El proceso de formulación se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa, se mezclaron los componentes del 1 al 5 a 90 °C para facilitar la silanización, y luego se realizó el bandedo de la mezcla en un molino de dos rodillos Schwabenthan Polymix 40T a una temperatura de 45 °C. En

la segunda etapa, el material resultante se agregó al mezclador interno junto con los componentes del 6 al 8 para incorporar el paquete de vulcanización a 80 °C. Para determinar el tiempo de inducción o pre-vulcanización ( $t_{s2}$ ), el tiempo óptimo de curado ( $t_{c90}$ ), el torque mínimo ( $M_L$ ) y máximo ( $M_H$ ), se realizó una curva de curado en un reómetro rotacional de hule RPA Elite de TA Instruments. Finalmente, las muestras se vulcanizaron en una prensa hidráulica automática CARVER para formar una placa a una presión de 20 toneladas y una temperatura de 160 °C durante el  $t_{c90}$ . En la Figura 2.5 se muestra una imagen de las placas obtenidas del polímero vulcanizado.

Tabla 2.10: Composición de los materiales de las formulaciones de vulcanizado preparadas.

Número	Reactivo	Cantidad (g, en phr <sup>1</sup> )
1	Hule	100
2	Silica (Ultrasil 7000) DI	2.5
3	Silano (SI69)	25
4	Óxido de zinc	5
5	Ácido esteárico	2
6	Azufre	1.6
7	N-ciclohexil-2-benzotiazosulfenamida (CBS)	1.8
8	Difenilguanidina (DPG)	2



Figura 2.5: Placas obtenidas del polímero vulcanizado

## 2.6. Caracterización de los materiales

La caracterización de los polímeros se dividió en dos partes: antes y después de la vulcanización.

### 2.6.1. Polímero crudo

#### Determinación del diámetro promedio de partícula ( $D_p$ )

Para determinar la evolución de los tamaños de partículas de polímero durante la polimerización, se vertió una gota del látex en 13 mL de agua DI a diferentes tiempos de reacción. Posteriormente, las mediciones se realizaron en un equipo de dispersión de luz (DLS, por sus siglas en inglés) Zetasizer de Malvern Instruments modelo Nano-S90.

#### Determinación de la microestructura del polímero

Se llevaron a cabo análisis de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) utilizando un espectrómetro NMR Bruker operando a una frecuencia de 400 MHz y a una temperatura de 25 °C. La escala de frecuencia se ajustó al pico central del cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), ubicado aproximadamente a 7.26 ppm ( $^1\text{H}$ ) con respecto al tetrametilsilano (TMS). Las muestras de polímero, pesando 20 mg, se disolvieron en tubos de cuarzo de 5 mm de diámetro utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente y se analizaron a temperatura ambiente. A continuación, se obtuvo el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN correspondiente, mediante el cual se asignaron e integraron las señales características para realizar el cálculo de la composición en porcentaje molar de las microestructuras posibles, incluyendo 1,4 (*cis* + *trans*), adición 3,4 y 1,2.

#### Determinación de los pesos moleculares

Para determinar los pesos moleculares, se empleó la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) utilizando un equipo Waters Alliance 2695. El sistema se operó a temperatura ambiente y se utilizó tetrahidrofurano (THF) grado HPLC como fase móvil a una velocidad de flujo de 1 mL/min. Se empleó un detector de índice de refracción, el cual se calibró utilizando 12 estándares de poliestireno con rangos de peso molecular que iban desde 162 hasta 6,300,000 g mol<sup>-1</sup>. Las muestras de polímero, con un peso de 30 mg, se disolvieron en 10 mL de disolvente THF. Previamente a la inyección en el sistema GPC, las muestras se filtraron mediante un filtro de jeringa con porosidad de 0.2  $\mu\text{m}$ .

#### Determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

La  $T_g$  de los polímeros se determinó mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) utilizando un equipo modelo Discovery 2500 de TA Instruments. El intervalo térmico seleccionado para el análisis fue de -90 a 100 °C, y se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> en una atmósfera de

nitrógeno de ultra alta pureza. El rango de temperatura fue elegido considerando la  $T_g$  de un material elastomérico. Las muestras se sometieron a un procedimiento de tres ciclos: en el primer ciclo se calentó la muestra desde -90 a 100 °C para eliminar cualquier historial térmico previo. En el segundo ciclo, se enfrió la muestra desde 100 a -90 °C. Finalmente, en el tercer ciclo, se recalentó la muestra utilizando el mismo barrido térmico del primer ciclo.

### Determinación de la estabilidad térmica

Para determinar la estabilidad térmica de los polímeros, se utilizó el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) en un equipo TA Instruments modelo Q500 en intervalo térmico de 25 a 600 °C y una rampa de calentamiento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  en atmosfera inerte de nitrógeno y después de oxígeno.

### Determinación del contenido de gel e índice de hinchamiento

Se recolectaron muestras de los polímeros sintetizados y se registró su peso inicial ( $W_i$ ). Estas muestras se colocaron en viales previamente pesados y se les añadieron 10 mL de tetrahidrofurano (THF). Los viales fueron cubiertos con una lámina de aluminio y una tapa, y se mantuvieron a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez cumplido el tiempo establecido, se retiró el solvente junto con la fracción soluble de la muestra, y se registró el peso del vial con la muestra. La diferencia de pesos entre el vial con la muestra y el vial vacío proporcionó el peso de la muestra hinchada ( $W_h$ ).

Posteriormente, las muestras se secaron dentro del vial durante 24 horas a temperatura ambiente en una campana de extracción, y se registró su peso una vez que el solvente se había evaporado por completo. Mediante la diferencia de pesos entre la muestra hinchada y la muestra seca, se obtuvo el peso de la muestra seca ( $W_s$ ).

Para determinar el contenido de gel (% gel) e índice de hinchamiento (H), se utilizaron las ecuaciones 2.1 y 2.2, respectivamente:

$$\%gel = \left( \frac{W_s}{W_i} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

$$H = \left( \frac{W_s}{W_h} \right) \quad (2.2)$$

## 2.6.2. Polímero vulcanizado

### Propiedades tensiles

La resistencia y la elongación a la ruptura de los polímeros vulcanizados se determinaron mediante ensayos de tracción a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universales de la marca United modelo SFM-200KNE, siguiendo el método de ensayo de acuerdo con la norma ASTM D412 con una velocidad de separación de mordazas de 50 mm/min. Para realizar los ensayos de tracción se obtuvieron 4 probetas que se cortaron con ayuda de un dado del tipo C4614 con un espesor de 6.32 mm. En la Figura 2.6 se muestran las probetas utilizadas durante los ensayos.

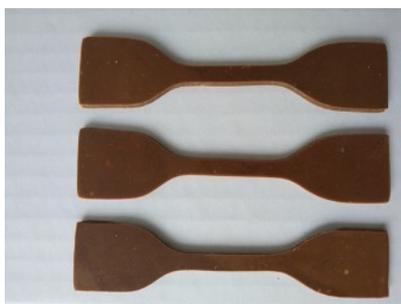


Figura 2.6: Probetas utilizadas para determinar las propiedades tensiles.

### Dureza

Los ensayos de dureza se realizaron con un durómetro Shore A análogo de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM-D-2240. Las probetas utilizadas para los ensayos de tracción también fueron utilizadas para las pruebas de dureza. Se tomaron aleatoriamente tres mediciones sobre la superficie de cada una de las probetas para obtener un valor promedio y la incertidumbre de la prueba.

### Análisis Mecánico Dinámico

Se realizó un Análisis Mecánico Dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) en modo de tensión a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min con una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 10 µm en el equipo DMA Q800 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). El rango de temperatura utilizado fue de -120 a 20 °C.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Polimerización en emulsión por lotes

#### 3.1.1. Polimerización radicalica convencional

En el estudio de las polimerizaciones PRC en emulsión por lotes, se utilizó una formulación similar a la empleada por Sarkar y colaboradores (28) para asegurar la reproducibilidad de los resultados. En este estudio, las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando persulfato de amonio a una temperatura de 70 °C durante 20 horas, con una velocidad de agitación de 250 rpm, logrando obtener PMy's con un peso molecular de 92,800 g mol<sup>-1</sup>. La principal diferencia con las polimerizaciones realizadas consistió en el uso del iniciador persulfato de potasio (KPS) y una velocidad de agitación mecánica de 400 rpm.

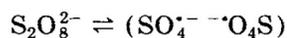


Figura 3.1: Descomposición del persulfato y formación de radicales de iones sulfato.

En cuanto al mecanismo de iniciación térmica del persulfato de potasio (ver Figura 3.1), este inicia mediante la ruptura homolítica entre el enlace O-O del anión sulfato (45). Los dos fragmentos resultantes de la molécula disociada están contenidos en una “caja” de moléculas de solvente. Las diferentes cajas tienen suficiente separación molecular para evitar la recombinación y permitir el acceso de monómeros donantes de protones. Las polimerizaciones se llevaron a cabo con un contenido de sólidos del 19% y se iniciaron a una temperatura de 60 °C, lo que permitió la descomposición térmica del KPS (ver Figura 3.2). Se utilizó SDS como tensoactivo aniónico y NaHCO<sub>3</sub>

para estabilizar el pH de la mezcla de reacción. Dominguez y colaboradores (46) analizaron la concentración micelar crítica (CMC) del SDS por diferentes métodos (conductancia y fluorescencia), reportando su valor entre  $7.4$  y  $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Según la formulación empleada, la concentración del SDS fue de  $3.10 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Esto permitió que las polimerizaciones se rigieran principalmente por el mecanismo de nucleación micelar (12). En las Figuras 3.3 y 3.4 se presentan las gráficas de conversión y evolución del tamaño de partícula ( $D_p$ ) en función del tiempo. Las polimerizaciones se llevaron a cabo mediante la misma receta y procedimiento, buscando evaluar la reproducibilidad del proceso.

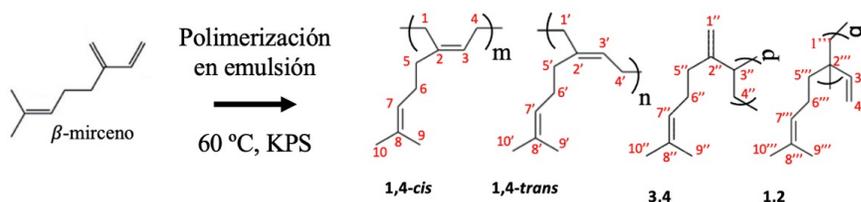


Figura 3.2: Esquema de la polimerización en emulsión del mirceno utilizando el iniciador térmico KPS.

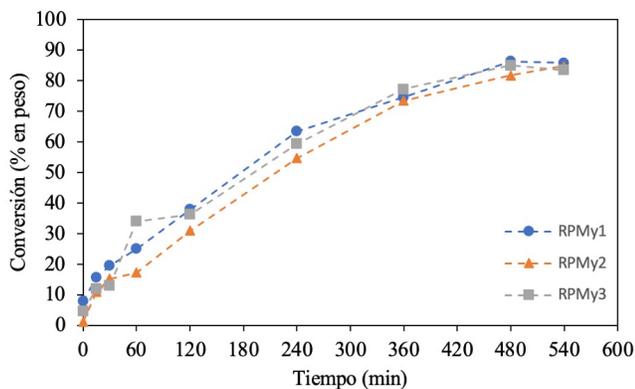


Figura 3.3: Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones PRC en emulsión por lotes.

Esta reproducibilidad quedó confirmada al observar comportamientos muy similares en términos de conversión, alcanzando aproximadamente un  $84\% (\pm 0.01)$  tras 9 horas de reacción. Esto indica una velocidad de polimerización más alta en comparación con la reportada por Sarkar y colaboradores, quienes obtuvieron una conversión del  $83\%$  en 20 horas utilizando una temperatura de polimerización de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (28). En cuanto al tamaño de partícula, se observó un aumento progresivo a medida que

avanzaba la conversión. Al inicio de la reacción, el tamaño de partícula fue de aproximadamente 27.45 nm ( $\pm 4.16$ ), alcanzando un máximo de 68.31 nm ( $\pm 3.07$ ). A partir del 60% de conversión, aproximadamente después de 4 horas de reacción, el tamaño de partícula se mantuvo constante.

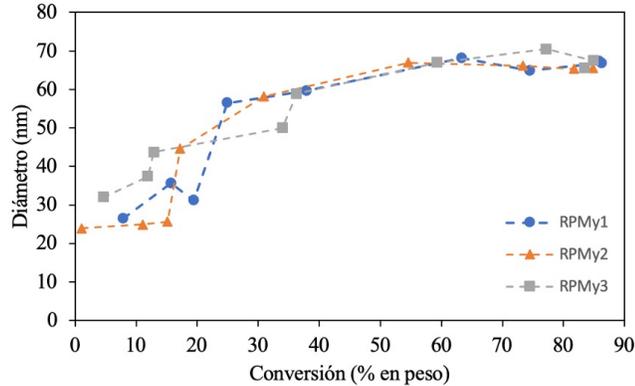


Figura 3.4: Evolución del  $D_p$  en función de la conversión para las polimerizaciones PRC en emulsión por lotes.

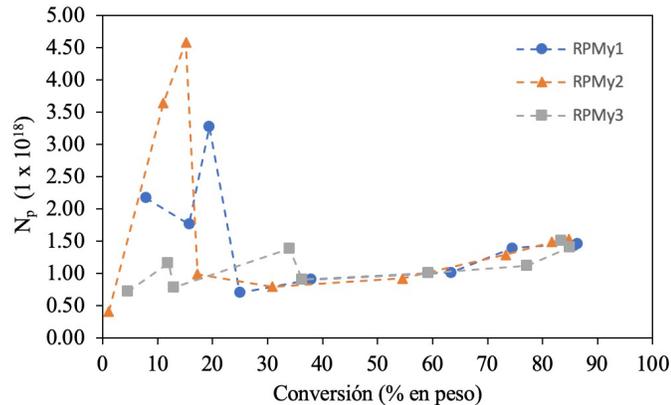


Figura 3.5: Evolución del  $N_p$  en función de la conversión para las polimerizaciones PRC en emulsión por lotes.

Al comparar la conversión y el número de partículas ( $N_p$ ) en la Figura 3.5, se puede observar claramente que el comportamiento de las polimerizaciones en emulsión es altamente similar al descrito por Harkins. Se evidencia un incremento en el número de partículas, alcanzando un valor máximo de  $4.6 \times 10^{18}$  en el caso de la reacción RPMy<sub>2</sub>, correspondiente al intervalo I de la polimerización en emulsión. En este intervalo, se produce la formación de una mayor cantidad de partículas, lo que a su vez aumenta los sitios de polimerización. Posteriormente, el número de partículas se mantiene constante a lo largo del resto de la reacción.

### 3.1.2. Polimerización RAFT

Se llevó a cabo una serie de polimerizaciones en emulsión utilizando un agente RAFT, con una mezcla de reacción de 440 g, un contenido de sólidos del 16 %, y una temperatura de 60 °C. Al igual que en las polimerizaciones PRC, se utilizó KPS como iniciador soluble en agua. La Figura 3.6 muestra la evolución de la conversión global en función del tiempo para las polimerizaciones realizadas. En el caso de la reacción RPMy RAFT<sub>1</sub>, se estableció un tiempo de reacción de 9 horas con el objetivo de realizar una comparación con las polimerizaciones PRC. El producto obtenido al concluir las reacciones fue un látex de color amarillo claro, lo cual es una característica distintiva asociada al agente RAFT presente en el sistema.

De igual forma que en el caso de las polimerizaciones PRC, las polimerizaciones RAFT se llevaron a cabo mediante la misma receta y procedimiento para evaluar la reproducibilidad del proceso.

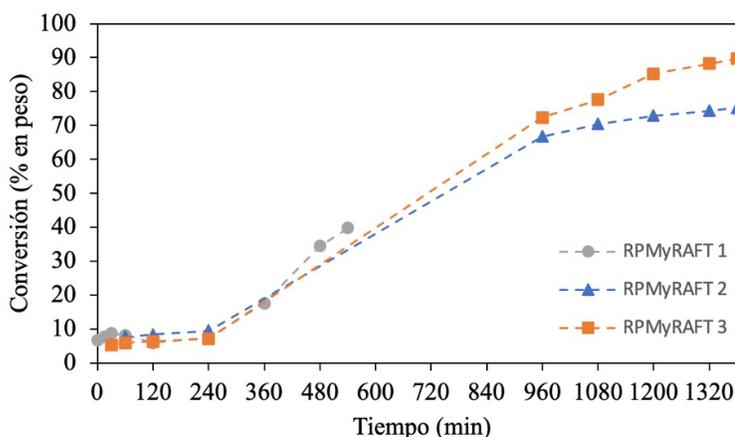


Figura 3.6: Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión por lotes.

Inicialmente, se detecta un periodo de inducción en la conversión como resultado de la interacción entre el agente RAFT y los radicales formados, lo cual se refleja en una conversión constante del 7.5 % ( $\pm 1.00$ ) durante los primeros 240 minutos de reacción. Posteriormente, la reacción continúa y se observa un incremento en la conversión, alcanzando un valor final de 39.9% después de 9 horas de reacción. Este efecto inductor del agente RAFT también se evidencia en las reacciones RPMy RAFT<sub>2</sub> y RPMy RAFT<sub>3</sub>, donde se alcanzan conversiones finales del 75.2% y 89.7%, respectivamente.

Tabla 3.1: Polimerizaciones RAFT en emulsión.

Prueba	Conv. Final (p/p) <sup>1</sup>	Coágulos (%p)	Conv. Final (p/p) <sup>2</sup>	D <sub>p</sub> (nm)
RPM <sub>y</sub> RAFT <sub>2</sub>	75.2	24.9	92.2	55.7
RPM <sub>y</sub> RAFT <sub>3</sub>	89.7	4.5	92.7	54.9

El tiempo de reacción para las polimerizaciones RPM<sub>y</sub> RAFT<sub>2</sub> y RPM<sub>y</sub> RAFT<sub>3</sub> se estableció en 24 horas con el objetivo de lograr la máxima conversión posible. La reacción RPM<sub>y</sub> RAFT<sub>2</sub> exhibió una alta formación de coágulos, los cuales se observaron alrededor de la flecha de la propela utilizada para la agitación mecánica del reactor. Para abordar este problema, se redujo la velocidad de agitación de 400 a 300 rpm. Los datos correspondientes a las reacciones RPM<sub>y</sub> RAFT<sub>2</sub> y RPM<sub>y</sub> RAFT<sub>3</sub> se detallan en la Tabla 3.1, los cuales presentaron coágulos debido a su alta conversión (no fue el caso de la prueba RPM<sub>y</sub> RAFT<sub>1</sub>). Es notable que la reducción en la velocidad de agitación tuvo un impacto en la formación de coágulos en la reacción RPM<sub>y</sub> RAFT<sub>3</sub> que tuvo una velocidad de agitación de 300 rpm, ya que su contenido se redujo del 24.98 % al 4.41 % en peso.

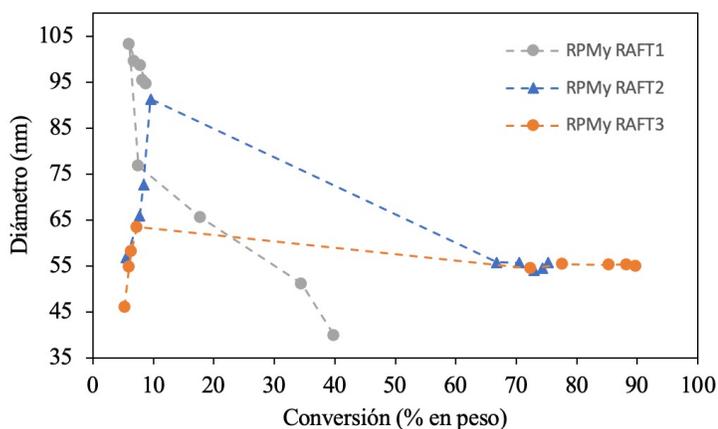


Figura 3.7: Evolución del D<sub>p</sub> en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión por lotes.

En la Figura 3.7 y Figura 3.8 se muestran las curvas que representan la variación del tamaño de partícula (D<sub>p</sub>) y el número de partículas (N<sub>p</sub>) en función del avance de la conversión en las reacciones. Durante el período de inducción, todas las reacciones exhibieron un incremento en el tamaño de partícula (D<sub>p</sub>), mientras que el número de partículas (N<sub>p</sub>) se mantuvo casi nulo. Sin embargo, después de este período, se observó una disminución en el tamaño de partícula (D<sub>p</sub>) y un aumento en el número de

<sup>1</sup>Conversión final sin considerar coágulos

<sup>2</sup>Conversión final corregida tomando en cuenta coágulos

partículas ( $N_p$ ), lo cual indica claramente el efecto del agente RAFT en el mecanismo de la polimerización. Esta transición demuestra que, una vez finalizado el período de inducción, la polimerización continúa de manera normal, con una disminución en el tamaño de partícula ( $D_p$ ) y un aumento en el número de partículas ( $N_p$ ).

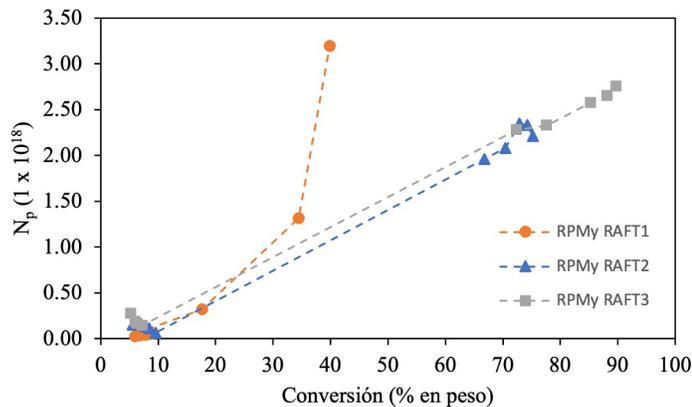


Figura 3.8: Evolución del  $N_p$  en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión por lotes.

### 3.1.3. Polimerización RITP

Se realizaron una serie de polimerizaciones en emulsión siguiendo un enfoque similar al utilizado en las polimerizaciones RAFT, utilizando una mezcla de reacción de 440 g, un contenido de sólidos del 16 %, una temperatura de 60 °C y KPS como iniciador. Sin embargo, se incorporó yodo molecular como agente de control.

Los tiempos de reacción establecidos fueron de 9 y 24 horas para las polimerizaciones RPMY RITP<sub>1</sub> y RPMY RITP<sub>2</sub>, respectivamente, utilizando la misma receta y procedimiento en ambas. La Figura 3.9 muestra la evolución de la conversión global a lo largo del tiempo. El producto obtenido fue un látex de color blanco que consistía en dos fases: un látex acuoso y monómero orgánico residual. Es interesante destacar que el yodo tuvo un efecto significativo en el retardo de la reacción, ya que la polimerización RPMY RITP<sub>1</sub> alcanzó una conversión final del 17 %, mientras que la RPMY RITP<sub>2</sub> logró una conversión final del 23 %.

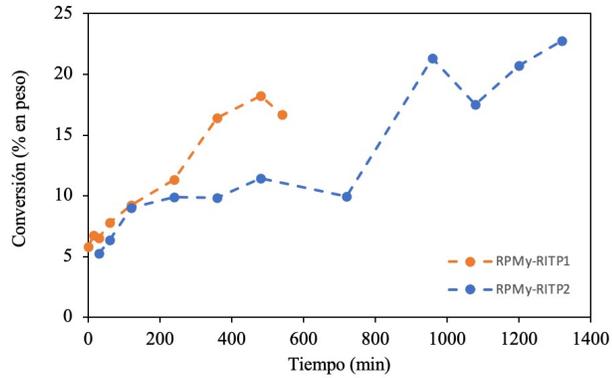


Figura 3.9: Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones RITP en emulsión por lotes.

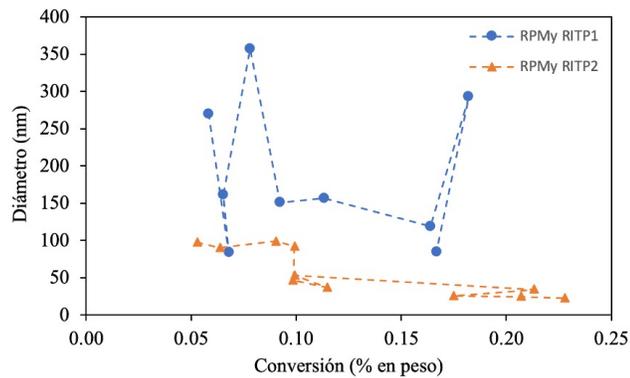


Figura 3.10: Evolución del  $D_p$  en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RITP en emulsión por lotes.

A diferencia de las polimerizaciones PRC y RAFT estudiadas anteriormente, no se observó una tendencia clara en el tamaño de partícula ( $D_p$ ) en las reacciones RITP, como se puede observar en la Figura 3.10. En el caso de la RPMy RITP<sub>1</sub>, se detectaron valores elevados de  $D_p$ , con un máximo de 357 nm, lo cual indica una baja cantidad de partículas nucleadas (ver Figura 3.11). Por otro lado, en la RPMy RITP<sub>2</sub> se obtuvieron valores de  $D_p$  más pequeños. Sin embargo, en ambas reacciones no se mantuvo un valor constante de  $D_p$  en ningún punto de la polimerización.

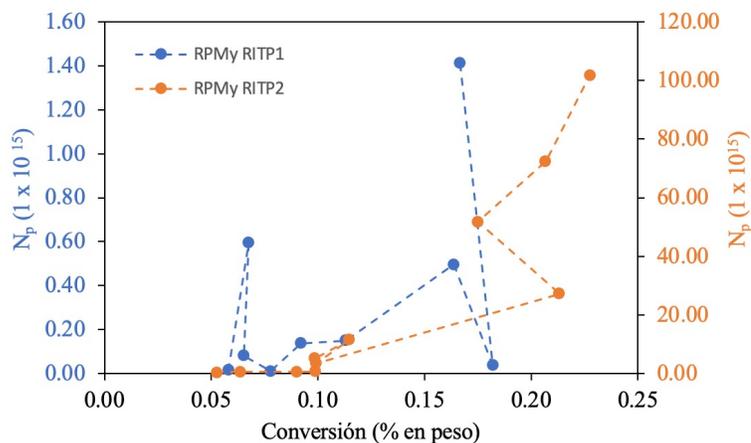


Figura 3.11: Evolución del  $N_p$  en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RITP en emulsión por lotes.

### 3.1.4. Polimerizaciones PRC, RAFT y RITP en emulsión por lotes

En la Figura 3.12a se muestra la comparación de la evolución de la conversión en función del tiempo para tres tipos de polimerización realizadas en emulsión por lotes: PRC, RAFT y RITP. Aunque las reacciones no son completamente comparables, se observa un cambio significativo en la velocidad de polimerización al utilizar el agente RAFT y el yodo molecular como agentes de control.

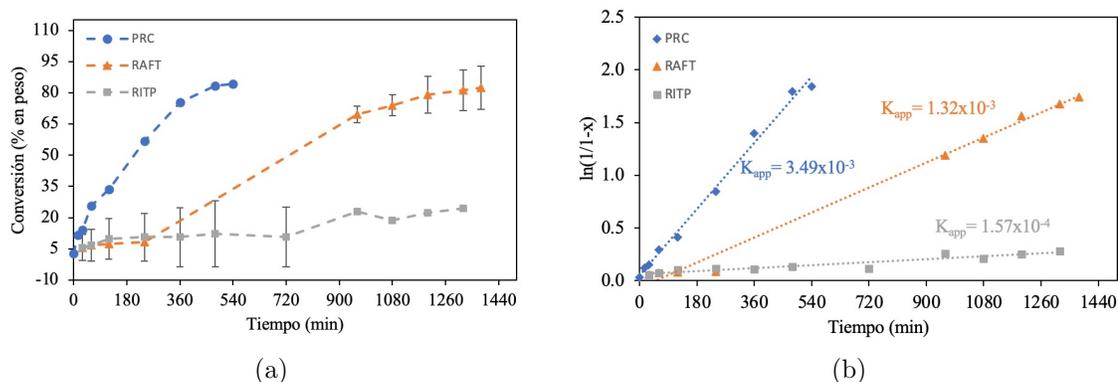


Figura 3.12: a) Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones PRC, RAFT y RITP. b) Gráfico de la cinética para las tres polimerizaciones,  $x$  = conversión,  $k_{app}$  = constante de velocidad aparente.

En las polimerizaciones PRC, la conversión final alcanza alrededor del 84 % a las 9 horas. Sin embargo, para las polimerizaciones RAFT y RITP, las conversiones finales

a las 24 horas son del 82 % y 24 %, respectivamente. Esta disminución en la velocidad de polimerización en ambos casos confirma la reacción que ocurre entre los radicales y los agentes de control. Es importante destacar que en la polimerización RITP, el yodo molecular se ha demostrado cinéticamente como un terminador altamente efectivo, lo cual explica que la conversión no presente un aumento significativo en el tiempo de reacción establecido (periodo de inducción) (23).

En los gráficos cinéticos de las polimerizaciones mostrados en la Figura 3.12b, se puede observar que las constantes de velocidad aparente para las reacciones RAFT y RITP son considerablemente menores en comparación con la reacción PRC. Este fenómeno se debe a la interacción que ocurre entre los agentes de control, como el agente RAFT y el yodo, y los radicales libres formados durante la polimerización. Como se mencionó anteriormente en la sección 1.2, en las reacciones RAFT el agente se adiciona de manera reversible al radical de propagación, el cual a través de la transferencia de cadena libera un radical iniciador que continua con la propagación (47). Finalmente, el agente RAFT se transfiere de manera reversible entre las cadenas propagantes, lo que provoca una disminución en la velocidad de polimerización. Por otro lado, la reacción del yodo con los radicales libres es muy rápida en comparación con la velocidad de polimerización de la reacción. Esto implica que la mayoría de los radicales libres formados se consumen en la reacción con el yodo en lugar de participar activamente en la polimerización, y como resultado la velocidad de polimerización se ve retrasada (48).

En la Tabla 3.2 se presenta una comparación de los datos relacionados con el tiempo de reacción, conversión, tamaño de partícula ( $D_p$ ), contenido de gel e índices de hinchamiento para las polimerizaciones PRC, RAFT y RITP realizadas. Los resultados obtenidos en las polimerizaciones PRC mostraron una alta reproducibilidad, ya que los datos de las repeticiones fueron muy similares. Por otro lado, al reducir la velocidad de agitación de 400 a 300 rpm en las polimerizaciones RPM<sub>y</sub>-R<sub>2</sub> y RPM<sub>y</sub>-R<sub>3</sub>, se logró un aumento en la conversión del 14.7 % y una reducción del 14.2 % en el contenido de gel del material final. Esto indica que la disminución en la velocidad de agitación tuvo un efecto positivo en la reacción.

En términos de conversión final, tanto las polimerizaciones PRC como las polimerizaciones RAFT alcanzaron conversiones más altas en comparación con las polimerizaciones RITP. En cuanto al tamaño de partícula, las polimerizaciones RAFT mostraron valores más bajos de  $D_p$  en comparación con las polimerizaciones PRC en los látex obtenidos. Esto sugiere que, después del período de inducción, hay cambios en el proceso de nucleación de partículas en las polimerizaciones RAFT, lo cual se refleja en un incremento del número de partículas detectadas al final de la reacción.

Tabla 3.2: Características de los polimircenos obtenidos mediante polimerización radicalica convencional, RAFT y RITP en emulsión por lotes.

Tipo de reacción	Prueba	Tiempo (h)	Conversión (% en peso)	$D_p$ (nm)	Gel (%)	$\text{Swell}_i$ ( $1 \times 10^{-2}$ )
PRC	RPM <sub>y</sub> -1	9	86.0	67.3	76.6	9.75
	RPM <sub>y</sub> -2	9	85.0	65.5	80.0	8.63
	RPM <sub>y</sub> -3	9	83.0	66.5	77.4	9.19
RAFT	RPM <sub>y</sub> -R <sub>1</sub>	9	44.0	39.9	92.8	4.21
	RPM <sub>y</sub> -R <sub>2</sub>	24	75.0	55.7	95.2	4.11
	RPM <sub>y</sub> -R <sub>3</sub>	24	89.7	54.9	81.1	7.78
RITP	RPM <sub>y</sub> -Y <sub>1</sub>	9	17.9	84.3	92.1	3.54
	RPM <sub>y</sub> -Y <sub>2</sub>	24	26.7	22.5	90.8	3.84

Es importante mencionar que todos los materiales sintetizados en las diferentes polimerizaciones presentaron altos contenidos de gel, superiores al 70 %. Esto indica que se obtuvieron polímeros altamente reticulados, lo cual es común en polimerizaciones de dienos a conversiones altas y en un rango de temperatura específico (60-90 °C), debido a la presencia de dobles enlaces no reaccionados en las cadenas poliméricas (48). Además, los índices de hinchamiento disminuyeron a medida que aumentaba el contenido de gel en todas las pruebas. Esto se debe a que el aumento en los puntos de entrecruzamiento ocasiona una disminución en el peso molecular entre los nodos, lo que limita el incremento en el hinchamiento del gel.

Sarkar y colaboradores (28) reportaron valores bajos de contenido de gel, entre 2 y 20 %, lo cual difiere de los resultados observados. Sin embargo, también señalaron un aumento en el contenido de gel al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción, lo cual sugiere un comportamiento similar. En otro de sus estudios (49), se observó un incremento del contenido de gel al aumentar la cantidad de My durante su copolimerización con metacrilato de butilo, lo que se atribuyó a que fomentaba el entrecruzamiento entre cadenas. Esto se confirmó al obtener mayores temperaturas de degradación térmica de los copolímeros con mayores contenidos de My, donde se observó la reacción de entrecruzamiento del grupo colgante intercalado de las unidades del My (ver esquema de la Figura 3.13).

En un estudio realizado por Rodríguez y colaboradores (50), se llevaron a cabo copolimerizaciones por bloques mediante polimerización ATRP, utilizando monómeros fotocromáticos derivados del metacriloxietil espirobenzopirano y macroiniciadores de poliestireno funcionalizados. Durante estas copolimerizaciones, se observó un aumento notable en la concentración de radicales, lo que condujo a la formación de cadenas de polímero entrecruzadas debido a acoplamiento radical-radical entre los macroiniciadores, provocando la formación de un aproximado de 30 % de gel. Para abordar este problema, se propusieron diversas estrategias. Por ejemplo, se intentó

reducir el tiempo de polimerización a 20 minutos, lo que eliminó la formación de gel pero disminuyó el rendimiento de la reacción, alcanzando aproximadamente un 3% de conversión. Asimismo, se redujo la cantidad de macroiniciador para evitar los acoplamientos radical-radical, pero esto dificultó el control de la formación de copolímeros de alto peso molecular.

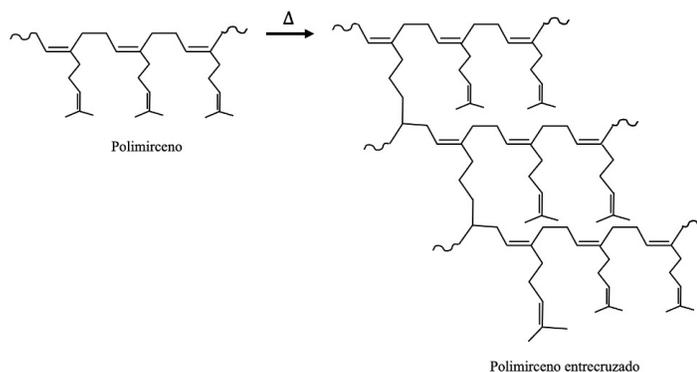


Figura 3.13: Esquema del entrecruzamiento del polimirceno.

La reactividad del doble enlace del grupo colgante en la estructura del PMy conduce al entrecruzamiento entre las cadenas de PMy sintetizadas (48). Este fenómeno puede ser influenciado por la temperatura y el tiempo de exposición del material a dicha temperatura. Para mitigar este efecto, se requiere reducir la temperatura de polimerización o el tiempo de reacción, si bien esto puede afectar el rendimiento de la reacción. Además, el uso de sistemas de iniciación redox, que permiten la polimerización a temperatura ambiente, como se demostró en el estudio de Sahu y colaboradores (3), podría minimizar la formación de gel. En su trabajo, lograron la copolimerización del isopreno y el glicidil metacrilato a 20 °C, obteniendo una formación mínima de gel.

En base a los resultados obtenidos, que mostraron bajas conversiones y un tamaño de partícula que nunca se estabilizó en un valor constante, además de los altos contenidos de gel en los materiales a pesar de las bajas conversiones, se tomó la decisión de no escalar las polimerizaciones RITP para desarrollar un proceso semicontinuo o continuo. Esto indica que existen limitaciones en las polimerizaciones RITP que dificultan el desarrollo de este tipo de procesos bajo las condiciones estudiadas en el presente trabajo.

### Microestructura de los polímeros

En la Figura 3.14 se presenta uno de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) utilizado para confirmar la microestructura de los diferentes PMy's sintetizados. En los espectros se pueden observar señales bien definidas,

y se asignan los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ , ppm) de los protones magnéticamente diferentes (28). Se pueden observar tres conjuntos de señales en el espectro de RMN, correspondientes a los grupos metilo (hidrógenos numerados 9 y 10), metileno (1,4,5,6) y olefina (3 y 7). Los valores de desplazamiento químico para los grupos metilo aparecen entre 1.60 ppm y 1.68 ppm. Los protones metileno de todas las microestructuras aparecen como un singulete a 2.08 ppm. Para el análisis de la microestructura, se tomaron en cuenta los picos característicos en  $\delta = 5.2$ , 4.8 y 5.5 ppm, los cuales se atribuyen a los protones olefínicos de las microestructuras 1,4 (*cis+trans*) (H 3 y 3'' y H 7 de todas las microestructuras), adición 3,4 (H 4'' y 1'') y 1,2 (H 3''') de la estructura del polimericeno, respectivamente.

Además, se utilizaron las ecuaciones 3.1-3.3 para determinar la microestructura de los PMy's sintetizados, las cuales proporcionan un método para calcular la composición relativa de las diferentes microestructuras en función de la intensidad de las señales observadas en el espectro de RMN.

$$x = \alpha \tag{3.1}$$

$$y = \frac{\beta - 2x}{2} \tag{3.2}$$

$$z = \frac{\gamma - y - x}{2} \tag{3.3}$$

Donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  corresponden a las áreas de integración de las resonancias en los desplazamientos químicos  $\delta = 5.2$ , 4.8 y 5.5 ppm, x, y y z representan la fracción molar de las configuraciones de adición de 1,4 (*cis+trans*), 3,4 y 1,2, respectivamente (51).

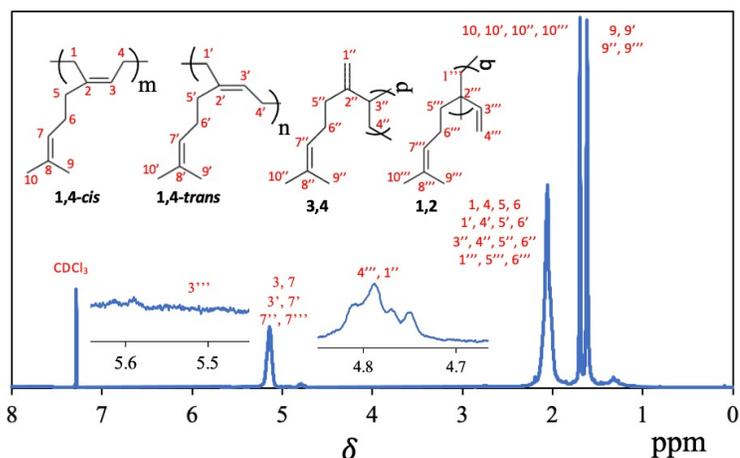


Figura 3.14: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de unos de los PMy's obtenidos a 400 MHz.

Los resultados del cálculo de la microestructura de los polimircenos obtenidos por las polimerizaciones PRC, RAFT y RITP no mostraron una diferencia significativa entre ellos, como se muestra en la Tabla 3.3. Además, en el espectro de RMN de la Figura 3.14, se observa una señal muy pequeña en 4.8 ppm, lo que indica una baja presencia de grupos CH<sub>2</sub> del doble enlace terminal asociado con las microestructuras 3,4 (H 1'') y 1,2 (H 4'''). En contraste, la señal de los grupos metino (5.2) es mucho más prominente (32). Estos hallazgos concuerdan con los cálculos realizados, los cuales indicaron que los PMy's sintetizados están compuestos principalmente por una mezcla de microestructuras 1,4 (*cis+trans*), seguidas por microestructuras 1,2 vinilo y 3,4 en menor proporción. Tales resultados son consistentes con investigaciones previas sobre la polimerización del mirceno mediante radicales libres, donde se han observado proporciones similares de las diferentes microestructuras.

Comparando los valores obtenidos en este estudio con los reportados por otros autores para polimerizaciones RAFT en emulsión a 70 °C, se observa que las proporciones de microestructuras son consistentes (48). En estudios anteriores, se han encontrado proporciones del 94.4-97% para las unidades 1,4 *cis+trans*, 1.9-4.2% de unidades 3,4 y 1.0-1.4% para las unidades 1,2 vinilo en polimerizaciones RAFT del mirceno. Además, se ha informado que la homopolimerización de mirceno en emulsión a 70 °C produce aproximadamente un 47% de unidades 1,4 *cis+trans*, 24% de unidades 3,4 y 29% de unidades 1,2 vinilo. También se ha observado que durante la copolimerización del mirceno con estireno, en presencia de altos contenidos de estireno, se obtienen exclusivamente unidades 1,4 *cis+trans* (43).

Tabla 3.3: Resultados del estudio de la microestructura de los polimircenos obtenidos mediante las diferentes reacciones mediante un sistema por lotes

Muestra	Microestructura (% mol)		
	1,4	3,4	1,2
RPM <sub>y</sub> -1	94.5	3.7	1.1
RPM <sub>y</sub> -2	90.1	8.2	1.6
RPM <sub>y</sub> -3	93.9	6.0	0.1
RPM <sub>y</sub> -R <sub>1</sub>	93.8	1.9	4.3
RPM <sub>y</sub> -R <sub>2</sub>	92.6	4.1	3.3
RPM <sub>y</sub> -R <sub>3</sub>	95.2	1.2	3.6
RPM <sub>y</sub> -Y <sub>1</sub>	95.0	4.0	1.0
RPM <sub>y</sub> -Y <sub>2</sub>	95.4	4.5	0.1

Sarkar y colaboradores (28) llevaron a cabo cálculos utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) con el objetivo de comprender la relación entre la estructura química y la reactividad del mirceno.

En la Figura 3.15 se presenta la estructura optimizada de la molécula del mirceno en estado fundamental. De acuerdo con el cálculo, la energía del HOMO y LUMO es

de -6.355 y -1.078 eV respectivamente. Esto sugiere la posibilidad de una transferencia de carga del HOMO al LUMO y una acumulación de densidad de carga negativa alrededor de las posiciones C1=C2 y C3=C4, haciéndolo muy propenso a la polimerización. Por otro lado, el impedimento estérico de la densidad de carga negativa en las posiciones C1=C2 y C3=C4 provoca que los sitios más separados, es decir, C1 y C4, sean los más propensos a la polimerización. Estos resultados respaldan la microestructura mayormente 1,4 en el polimirceno resultante, ya que la reactividad y la separación entre las cargas formadas en C1 y C4 favorecen la formación de enlaces en estas posiciones durante la polimerización.

En términos generales, los resultados obtenidos en este estudio concuerdan con la literatura, lo que confirma la obtención de una microestructura esperada para los polimircenos sintetizados mediante las diversas polimerizaciones empleadas. Cabe destacar que no fue factible calcular las proporciones de 1,4-*cis* y 1,4-*trans*, ya que las señales de los carbonos presentaron una baja intensidad, y la integración de estas señales no resultó útil en la espectroscopía de resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$  (52). Esta situación se atribuye al alto contenido de gel que presentaron las muestras. Como se mencionó anteriormente, la reticulación surgió probablemente debido a reacciones entre los grupos insaturados de las ramificaciones del My. Este fenómeno también se observó en el trabajo reportado por Save y colaboradores, donde no fue posible determinar la composición final de las proporciones de 1,4-*cis* y 1,4-*trans* en los copolímeros P(S-*co*-My) (53).

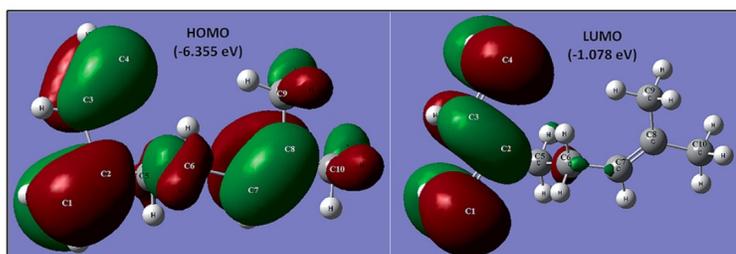


Figura 3.15: Orbitales moleculares y sus energías de la molécula de  $\beta$ -mirceno en estado fundamental.

### Pesos moleculares

En la Figura 3.16 se muestra la distribución de pesos moleculares de los polimircenos obtenidos mediante la polimerización PRC en emulsión. En general, los cromatogramas presentan distribuciones unimodales, lo que indica la presencia de una única población de cadenas poliméricas con diferentes pesos moleculares. Sin embargo, en la reacción  $\text{RPMY}_3$ , se observó una distribución bimodal, donde apareció un segundo pico de menor intensidad. Aunque este pico se consideró despreciable debido a su baja intensidad en comparación con el primero, también se observó la presencia de un hombro a mayores pesos moleculares.

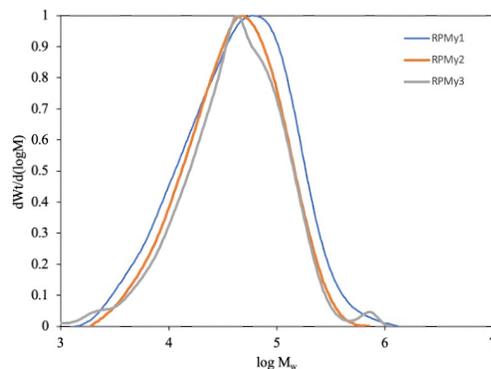


Figura 3.16: Distribución de pesos moleculares de diferentes PMy's obtenidos vía PRC en emulsión.

Esta observación sugiere que una pequeña fracción de las cadenas poliméricas experimentó una terminación por combinación en lugar de una transferencia de cadena degenerativa, que es el mecanismo predominante en la mayoría de las cadenas (54). Estos resultados respaldan la reproducibilidad del proceso de polimerización PRC en emulsión por lotes mencionada anteriormente, ya que se obtuvieron distribuciones de pesos moleculares similares en las diferentes reacciones. Esto indica que el proceso es altamente controlado y que se pueden obtener polimircenos con características moleculares consistentes. Los datos presentados en la Tabla 3.5 sobre el  $M_n$  y  $D$  también muestran similitud.

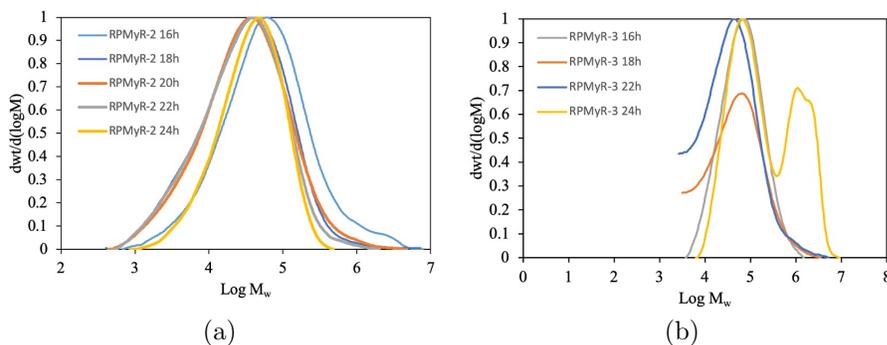


Figura 3.17: Distribución de pesos moleculares para las reacciones a) RPMy  $R_2$  y b) RPMy  $R_3$  en diferentes tiempos de reacción obtenidas via polimerización RAFT en emulsión.

En la Figura 3.17 se presenta la distribución de pesos moleculares de los polimircenos obtenidos mediante la polimerización RAFT en emulsión. Durante la reacción, se tomaron muestras en diferentes momentos para observar el crecimiento gradual del peso molecular como resultado del uso del agente RAFT. En el caso de la reacción RPMy RAFT<sub>2</sub>, se observó que los intervalos de  $M_n$  oscilaron entre 11,100 y 23,000 g

$\text{mol}^{-1}$ . Por otro lado, en la reacción RPMy RAFT<sub>3</sub>, los intervalos de  $M_n$  fueron más amplios, variando entre 16,000 y 48,000  $\text{g mol}^{-1}$ .

Tanto en los datos de la Tabla 3.4 como en las distribuciones de la Figura 3.17, se aprecia un patrón similar en ambas reacciones. Después de 16 horas de reacción, corresponde a una menor conversión en ese punto, se observó un aumento en el valor de  $M_n$ . Posteriormente, se produjo una disminución en los pesos moleculares y un desplazamiento hacia valores más bajos en las distribuciones con el aumento del tiempo de reacción y conversión. Esta disminución y desplazamiento hacia menores pesos moleculares puede atribuirse al aumento del contenido de gel que se produce después de las 16 horas. El tiempo prolongado de reacción a la temperatura de trabajo (60 °C) conduce a que solo la fracción soluble de bajo peso molecular se evalúa en las siguientes muestras con mayor conversión, lo que lleva a una aparente disminución en los pesos moleculares en las distribuciones.

Tabla 3.4: Resultado del estudio de GPC para las polimerizaciones RAFT en emulsión realizadas.

Reacción	Tiempo (h)	Conversión (% en peso)	$M_{n,GPC}$ $\text{g mol}^{-1}$	$M_{n,T}$ $\text{g mol}^{-1}$	D
RPMy RAFT <sub>2</sub>	16	67.0	23,000	69,200	7.2
	18	70.0	11,700	72,300	5.6
	20	73.0	12,000	75,400	6.3
	22	74.0	11,100	76,400	5.1
	24	75.0	20,500	77,400	2.6
RPMy RAFT <sub>3</sub>	16	72.0	38,600	105,500	2.8
	18	78.0	20,700	114,000	5.2
	22	88.0	16,000	129,000	5.7
	24	90.0	48,000	132,000	1.9

La diferencia significativa entre el  $M_n$  obtenido mediante el análisis del GPC y el  $M_n$  teórico ( $M_{n,T}$ ) calculado a partir de la conversión utilizando la ecuación 3.4 se puede atribuir al incremento del contenido de gel en los polímeros sintetizados. Como resultado, la presencia de una fracción insoluble o reticulada que forma parte del contenido de gel no es detectada ni medida por el análisis del GPC.

$$M_{n,T} = \frac{[Monómero]_0 \times M_{monómero}}{[RAFT]_0} \times conversión + M_{RAFT} \quad (3.4)$$

Sin embargo, al final de la reacción (después de 24 horas), se observa un aumento en los pesos moleculares nuevamente. Esto puede ser atribuido al continuo aumento en la conversión hasta el final de la reacción, lo que resulta en un incremento en el peso molecular de las cadenas poliméricas de la fracción soluble. Además, es intere-

sante observar que a lo largo de la reacción, la D disminuye en ambos casos hasta alcanzar un mínimo al final de las reacciones. En comparación con los resultados de las polimerizaciones PRC, estos valores mínimos son más bajos y reflejan un mayor control sobre el peso molecular de los PMy's resultantes en la polimerización RAFT en emulsión.

La Figura 3.18 muestra la distribución de pesos moleculares, y la Tabla 3.5 presenta los resultados del análisis de GPC de los polimircenos obtenidos mediante la polimerización RITP en emulsión. Se observa que los valores de  $M_n$  son los más bajos en comparación con las otras reacciones realizadas. Esto está relacionado con la baja conversión que se obtuvo en las reacciones RITP y el fuerte efecto retardante del yodo como agente de control.

Tabla 3.5: Resultado del estudio de GPC de los polimircenos obtenidos mediante polimerización radicalica convencional, RAFT y RITP en emulsión por lotes.

Tipo de reacción	Prueba	Tiempo (h)	Conversión (% en peso)	$M_n$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	D
PRC	RPMY-1	9	86.0	22,000	3.4
	RPMY-2	9	85.0	23,700	2.6
	RPMY-3	9	83.0	21,300	3.2
RAFT	RPMY-R <sub>2</sub>	24	75.0	20,500	2.6
	RPMY-R <sub>3</sub>	24	89.7	48,000	1.9
RITP	RPMY-Y <sub>1</sub>	9	17.9	12,900	17.8
	RPMY-Y <sub>2</sub>	24	26.7	9,200	11.3

Además, se observa una amplia distribución de pesos moleculares y valores altos de dispersidad (D), lo cual indica que no se logró un control adecuado del peso molecular durante las reacciones RITP. Dichos resultados refuerzan la decisión de no escalar la reacción RITP a un proceso semicontinuo o continuo.

En el estudio de Sarkar y colaboradores (28), se lograron pesos moleculares de 30,000 a 90,000  $\text{g mol}^{-1}$ . Estos resultados difieren del presente trabajo debido al alto contenido de gel las muestras, lo que impidió acceder a la fracción de alto peso molecular de los PMy's sintetizados. Se sugiere reducir el contenido de gel mediante estrategias como emplear temperaturas más bajas para evitar reacciones no deseadas en las insaturaciones de los grupos colgantes del PMy. Sarkar y su equipo utilizaron un sistema de iniciación redox a temperatura ambiente (terc-butil hidroperóxido como oxidante, sulfoxilato de formaldehído de sodio como reductor y un catalizador de hierro Fe-EDTA), obteniendo pesos moleculares superiores a 100,000  $\text{g mol}^{-1}$  en muestras con alrededor del 60 % de conversión, en comparación con un sistema de iniciación térmica donde los pesos moleculares variaron entre 30,000 y 90,000  $\text{g mol}^{-1}$  para muestras con conversiones superiores al 80 %.

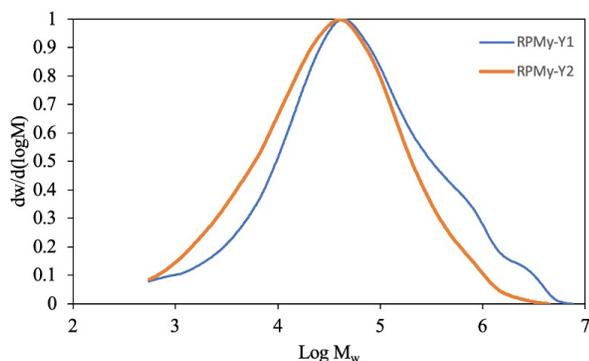


Figura 3.18: Distribución de pesos moleculares de diferentes PMy's obtenidos vía RITP en emulsión.

### Análisis Térmico

La propiedad elástica de un polímero está determinada por su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). En el caso de un elastómero, la temperatura de transición vítrea debería estar situada por debajo de la temperatura ambiente. En la Figura 3.15 se presentan los termogramas de DSC correspondientes a las muestras de los diferentes polimircenos obtenidos en el estudio. Estas muestras fueron sometidas a un análisis térmico en un rango de temperatura que abarcó desde  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Al examinar las  $T_g$ , se observó que las muestras exhibieron valores que oscilaron entre  $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-65.77\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados indican que no se observa una variación significativa en la  $T_g$  al emplear los agentes de control durante la reacción. Es importante destacar que estos valores se asemejan notablemente a los reportados en la literatura para este tipo de polímero (28), los cuales suelen situarse alrededor de  $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Según la literatura, la cristalización de los grupos colgantes puede ocurrir cuando alcanzan cierta longitud. Durante el proceso de calentamiento, es característico observar un pico endotérmico debido a la fusión de estas cadenas colgantes cristalizadas (49). En el caso de la reacción RPMY2, se observó un pico endotérmico cerca de los  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que podría atribuirse a este fenómeno en las cadenas colgantes del PMy.

En la Figura 3.19 se representan los perfiles de degradación térmica y sus derivadas para los polimircenos obtenidos mediante las tres polimerizaciones: PRC, RAFT y RITP. Además, en la Figura 3.20 se muestra una comparación de los perfiles de degradación entre ellas. Se observa que la principal pérdida de masa ocurre en dos etapas distintas. La primera etapa tiene lugar en un rango de temperaturas de  $382.0$  a  $402.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que la segunda se encuentra entre  $408.4$  a  $432.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En el caso de las polimerizaciones PRC y RAFT, la primera pérdida de masa oscila entre el  $36.6$  y  $42.7\%$ , y la segunda pérdida de masa entre el  $44.3$  y  $52.5\%$ . Por otro lado, en la polimerización RITP, se observa una primera pérdida de masa del  $59.6\%$  y una segunda pérdida del  $34\%$ . Esto puede atribuirse a la baja conversión obtenida durante

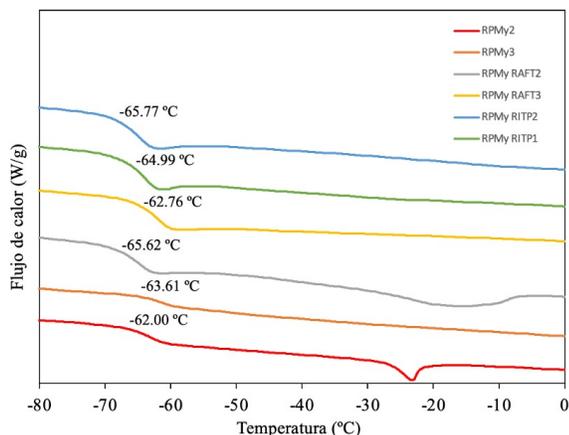


Figura 3.19: Termogramas de DSC de los polimircenos sintetizados mediante polimerización PRC, RAFT y RITP en emulsión por lotes.

la reacción RITP.

Luda y colaboradores (55) llevaron a cabo la degradación térmica de diversas muestras de polibutadieno (PB), observando una degradación en dos etapas en el caso de las muestras de 1,4-*cis*: la primera etapa en un intervalo de 370 a 385 °C y la segunda entre 460 y 475 °C. En contraste, el 1,2-PB mostró una única etapa de degradación. Al analizar los compuestos volátiles generados durante la degradación, observaron la formación de compuestos de alto peso molecular con estructura parafínica alrededor de los 380 °C, y compuestos de alto peso molecular con estructura olefínica por encima de los 450 °C. Es probable que los compuestos detectados durante la degradación térmica en el presente estudio sean similares a los mencionados debido a la similitud en los resultados obtenidos.

De acuerdo con los resultados del estudio de microestructura, todos los materiales sintetizados presentaron una microestructura predominantemente del tipo 1,4 (*cis+trans*), lo que se reflejó en las dos etapas en los perfiles de degradación térmica. Estos hallazgos son similares a lo reportado previamente en literatura. Por ejemplo, Vinueza y colaboradores estudiaron la homopolimerización del mirceno utilizando un sistema catalítico compuesto por un complejo de titanio y metilaluminiooxano (56). En dicho estudio, se observó que la descomposición térmica del PMy ocurrió en dos etapas, con la primera pérdida de peso alrededor de 350 °C. Este comportamiento se atribuyó a la combinación de microestructuras 1,4 (*cis+trans*) y una pequeña cantidad de 3,4, ya que esta mezcla conlleva a una variación en la estabilidad térmica de las cadenas poliméricas.

Por otro lado, Bauer y colaboradores (31) también observaron una degradación en dos etapas en los PMy's que prepararon mediante polimerización RAFT en masa. Se observó la primera pérdida considerable alrededor de 385 °C, terminando la degradación a 460 °C en PMy's con una microestructura predominantemente 1,4, mientras

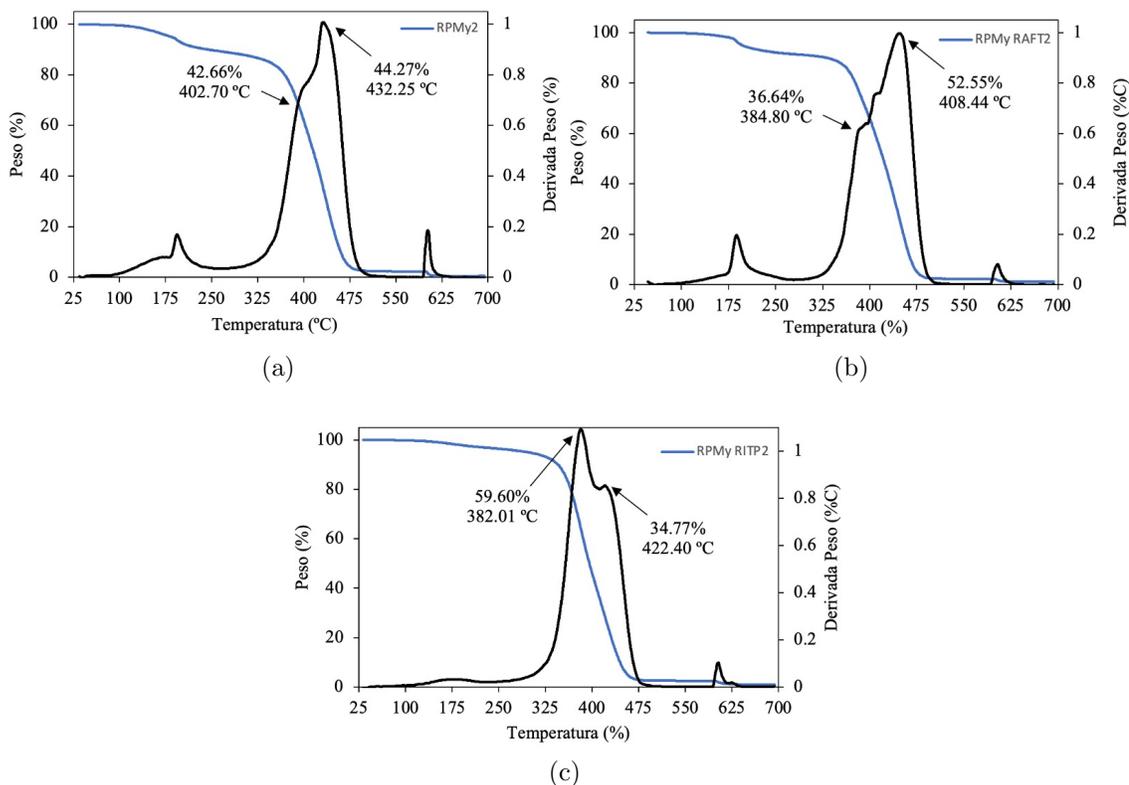


Figura 3.20: Termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización (a) PRC, (b) RAFT y (c) RITP en emulsión por lotes.

que los que presentaron un aumento en la cantidad de adición 3,4 tuvieron una menor estabilidad térmica (350-360 °C). Este mismo patrón de degradación en dos etapas se observó en otro estudio realizado por Luk y colaboradores (57), donde llevaron a cabo la homopolimerización del mirceno mediante radicales libres utilizando peróxido de dicumilo como iniciador, y también detectaron la principal pérdida de peso alrededor de 350 °C.

Por lo tanto, los resultados obtenidos concuerdan con lo encontrado en la literatura, lo que se explica por la variabilidad en la microestructura de los PMy's sintetizados debido a las diferencias en las reactividades de los dobles enlaces presentes en la estructura química del mirceno (31).

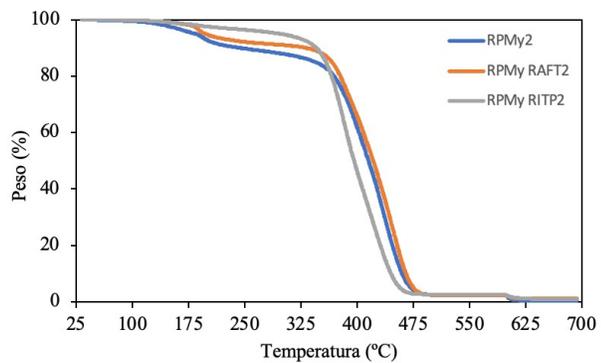


Figura 3.21: Comparación de los termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización PRC, RAFT y RITP en emulsión por lotes.

## 3.2. Polimerización en emulsión con adición del monómero en semicontinuo

### 3.2.1. Polimerización radicalica convencional

Para el estudio de las polimerizaciones PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo, se realizó una variación del tiempo de adición del monómero y la cantidad de iniciador utilizada. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 60 °C y con un contenido de sólidos del 16.5 %. Además, para la preparación de la semilla se colocó el 5 % del total del monómero y el iniciador junto con los demás componentes en un proceso por lotes, el cual se reaccionó durante 30 minutos (como se indica en la sección 2.4 del capítulo 2). En la Tabla 3.6 se presentan las variaciones realizadas entre cada experimento y los resultados finales obtenidos.

Tabla 3.6: Resultado de las polimerizaciones PRC en emulsión realizadas con la adición del monómero en semicontinuo.

Reacción	Tiempo total de adición (h)	[I]/[M]	Conversión (% en peso)	$D_p$ (nm)
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>1</sub>	5	$4.0 \times 10^{-3}$	79.4	59.4
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>2</sub>	4	$6.0 \times 10^{-3}$	81.3	55.7
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>3</sub>	6	$8.0 \times 10^{-3}$	82.7	49.5

En la Figura 3.22 y 3.23 se observan las gráficas de conversión con el tiempo y la evolución del tamaño de partícula ( $D_p$ ) y número de partículas ( $N_p$ ) a medida que avanza la reacción en las diferentes polimerizaciones, respectivamente.

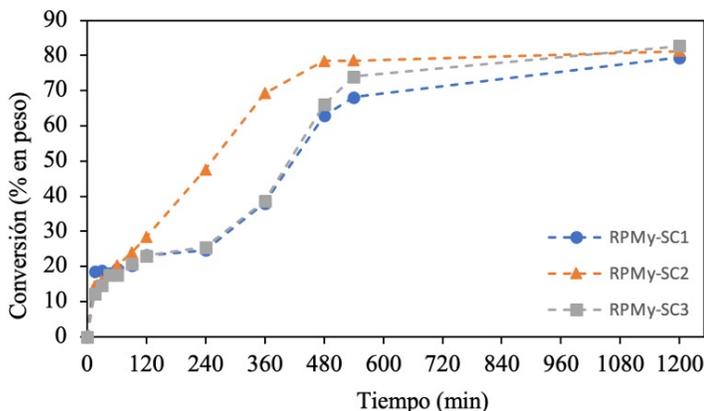


Figura 3.22: Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 3.22, se puede observar que la reacción RPMy-SC<sub>2</sub> exhibe una velocidad de polimerización mayor en comparación con las demás polimerizaciones. A los 540 minutos de reacción, la RPMy-SC<sub>2</sub> alcanzó una conversión del 78.6%, mientras que las reacciones RPMy-SC<sub>1</sub> y RPMy-SC<sub>3</sub> alcanzaron conversiones de 68.1% y 74%, respectivamente. Esta diferencia en la velocidad de polimerización se puede atribuir al menor tiempo de adición del monómero en el modo semicontinuo, lo cual implica una dosificación más rápida y una mayor cantidad de monómero presente en la reacción durante un periodo de tiempo determinado. Por lo tanto, se confirma que el tiempo de adición del monómero en el proceso semicontinuo tiene un impacto significativo en la velocidad de la polimerización.

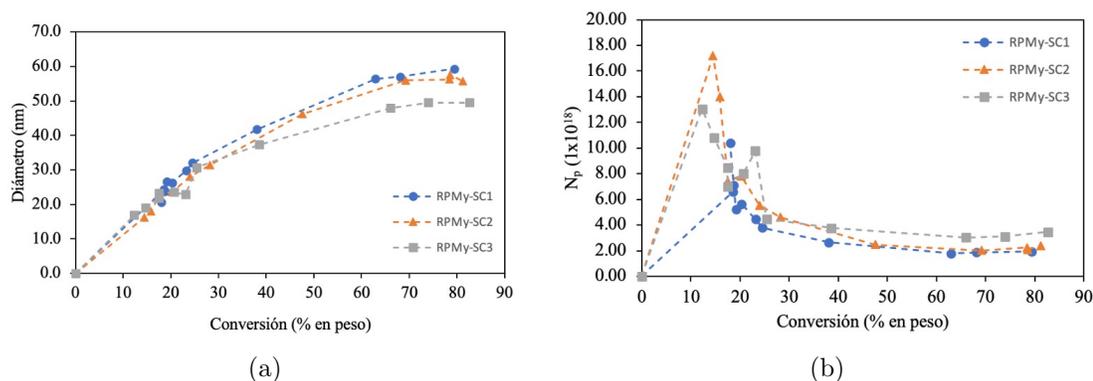


Figura 3.23: Evolución del  $D_p$  (a) y del  $N_p$  (b) en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo.

Adicionalmente, al analizar los datos de la Tabla 3.6 y la Figura 3.23, se puede observar el efecto de la cantidad del iniciador en los resultados finales de la conversión y en el tamaño de partícula ( $D_p$ ). En el caso de la reacción RPMy-SC<sub>3</sub>, que contenía una mayor cantidad de iniciador, se obtuvo la mayor conversión y el menor tamaño de partícula (mayor número de partículas). Esto indica que al tener una mayor cantidad de iniciador presente en la mezcla de reacción, se favorece la nucleación de un mayor número de partículas, que representan los sitios de polimerización. Como resultado, se alcanza una mayor conversión final del material.

### 3.2.2. Polimerización RAFT con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo

Debido a que la reacción RPMy-SC<sub>2</sub> mostró una conversión final mayor, se decidieron utilizar las mismas condiciones experimentales en términos de la cantidad de iniciador para el estudio de las polimerizaciones RAFT en emulsión con adición del monómero y el agente RAFT en modo semicontinuo. Se realizaron variaciones

en el tiempo de adición del monómero y la cantidad de agente RAFT utilizado. Al igual que en las polimerizaciones PRC, las reacciones RAFT se llevaron a cabo a una temperatura de 60 °C y con un contenido de sólidos del 16.5 %. Además, se siguió el mismo procedimiento de preparación de la siembra y se dosificaron el monómero y el agente RAFT de acuerdo con las indicaciones detalladas en la sección 2.3.2 del capítulo 2.

Tabla 3.7: Resultado de las polimerizaciones RAFT en emulsión realizadas con la adición del monómero en semicontinuo.

Reacción	Tiempo total de adición (h)	[R]/[I]	Conversión (% en peso)	$D_p$ (nm)
RPMY-RSC <sub>1</sub>	6	0.16	91.19	53.15
RPMY-RSC <sub>2</sub>	5	0.33	84.68	53.63
RPMY-RSC <sub>3</sub>	4	0.49	77.79	59.21

En la Tabla 3.7 se presentan las variaciones realizadas entre cada experimento y los datos sobre los resultados finales obtenidos. Además, en la Figura 3.24 y 3.25 se observan las gráficas de conversión con el tiempo y la evolución del tamaño de partícula ( $D_p$ ) y número de partículas ( $N_p$ ) a medida que avanza la reacción en las diferentes polimerizaciones, respectivamente.

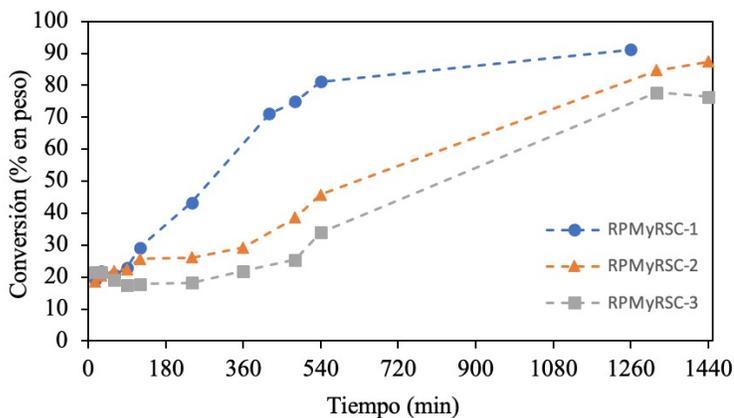


Figura 3.24: Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión con adición del monómero en semicontinuo.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 3.24, se observa que la reacción RPMY-RSC<sub>1</sub> exhibió la mayor velocidad de polimerización, alcanzando una conversión del 91.2 % en un período de 21 horas. En contraste, las reacciones RPMY-RSC<sub>2</sub> y RPMY-RSC<sub>3</sub> lograron conversiones de 84.7 % y 77.8 %, respectivamente, después de 24 horas. Estos resultados indican que el agente RAFT tiene un efecto retardante

significativo en la velocidad de polimerización. Como se mencionó en la sección 3.1, durante el periodo de inducción, los radicales se adicionan al agente de transferencia, y cuando se alcanza un equilibrio entre las especies vivientes y durmientes, la polimerización continúa normalmente. A pesar de haber adicionado el monómero de manera más rápida para aumentar la cantidad de monómero en la mezcla de reacción, no se observó una contribución significativa en el avance de la reacción.

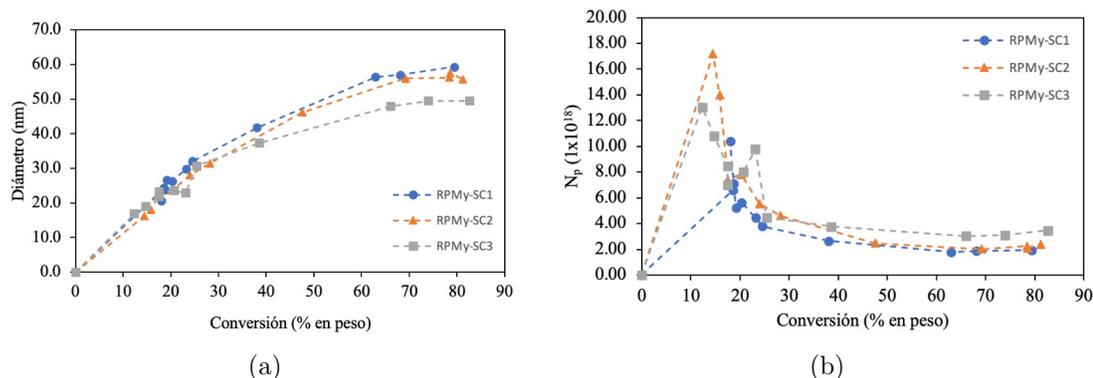


Figura 3.25: Evolución del  $D_p$  (a) y del  $N_p$  (b) en función de la conversión de la reacción para las polimerizaciones RAFT en emulsión con adición del monómero en semicontinuo.

En la Figura 3.25, se muestran las curvas de variación del tamaño de partícula ( $D_p$ ) y el número de partículas ( $N_p$ ) en función del avance de la conversión para las diferentes reacciones. En relación al  $D_p$ , no se observaron cambios significativos al inicio de las reacciones, sino hasta después de alcanzar un 60% de conversión, momento en el cual los valores de  $D_p$  comenzaron a diferir entre las diferentes reacciones. Sin embargo, al final de las reacciones, los valores de  $D_p$  fueron similares, obteniéndose tamaños finales de partícula de 53.1 nm, 53.6 nm y 59.2 nm para las polimerizaciones RPMY-RSC<sub>1</sub>, RPMY-RSC<sub>2</sub> y RPMY-RSC<sub>3</sub>, respectivamente.

Por otro lado, al analizar los datos de  $N_p$ , se observó un incremento considerable en un intervalo del 10 al 20% de conversión para la reacción RPMYRSC<sub>1</sub>, donde se alcanzó el valor más alto de  $N_p$  entre todas las reacciones. Esto indica que esta reacción tuvo una velocidad de polimerización mayor en comparación con las otras reacciones, debido a la cantidad de sitios de polimerización presentes, es decir, un mayor número de partículas presentes en la muestra.

### 3.2.3. Polimerizaciones PRC y RAFT en emulsión mediante un sistema en semicontinuo

En la Tabla 3.8 se muestran los resultados de las polimerizaciones llevadas a cabo mediante el sistema semicontinuo. Se presenta una comparación de datos relacionados

con el tiempo de reacción, el flujo de alimentación del monómero o del monómero y agente RAFT, la conversión, el tamaño de partícula ( $D_p$ ), el contenido de gel y los índices de hinchamiento.

Para la reacción RPMy-SC<sub>1</sub>, se observó un aumento progresivo en la conversión y una disminución en el  $D_p$  a lo largo de las diferentes etapas de la polimerización en emulsión, dicho comportamiento se explicó en la sección 3.1 del presente capítulo. Además, durante las primeras 9 horas de reacción, al incrementar la conversión, se redujo el contenido de gel. Este fenómeno sugiere que la reacción se prolongó excesivamente, manteniéndose durante un largo tiempo a la temperatura de trabajo (60 °C), lo que provocó un aumento en la cantidad de gel debido a la presencia de dobles enlaces no reaccionados en las cadenas poliméricas. En contraste, la conversión no aumentó significativamente entre las muestras tomadas a 9 y 20 horas de reacción. En este contexto, se observó que, a pesar de contar con un control en la dosificación del monómero, la reacción condujo a la obtención de materiales altamente reticulados, similar al resultado en un proceso por lotes. Por lo tanto, esta configuración del sistema no aporta ventajas sustanciales en términos de control del material durante su síntesis en comparación con el proceso por lotes.

Tabla 3.8: Características de los PMy's obtenidos mediante polimerización PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo y RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo.

Tipo de reacción	Prueba	Tiempo (h)	Flujo de alimentación ( $g \text{ min}^{-1}$ )	Conversión (% en peso)	$D_p$ (nm)	Gel (%)	Swell <sub>i</sub> ( $1 \times 10^{-2}$ )
PRC	RPMY-SC <sub>1</sub>	2	0.37	23.2	29.8	32.1	2.93
	RPMY-SC <sub>1</sub>	7	0.37	50.5	49.1	21.9	2.12
	RPMY-SC <sub>1</sub>	9	0.37	68.1	57.0	16.8	3.91
	RPMY-SC <sub>1</sub>	20	0.37	79.4	59.4	73.2	4.99
	RPMY-SC <sub>2</sub>	20	0.46	81.3	55.7	69.9	5.85
	RPMY-SC <sub>3</sub>	20	0.31	82.7	49.5	75.8	6.40
RAFT	RPMY-RSC <sub>1</sub>	21	0.34	91.2	53.2	81.9	3.48
	RPMY-RSC <sub>2</sub>	24	0.43	87.3	56.5	86.2	2.20
	RPMY-RSC <sub>3</sub>	24	0.54	76.3	57.4	57.8	1.18

Por otro lado, al comparar las polimerizaciones RPMy-SC<sub>1</sub>, RPMy-SC<sub>2</sub> y RPMy-SC<sub>3</sub>, se observó que tuvieron contenidos de gel similares, sin embargo, la polimerización RPMy-SC<sub>3</sub> que alcanzó la mayor conversión también presentó el valor más alto de contenido de gel. Esta observación ratifica que prolongar los tiempos de reacción favorece la conversión, aunque conlleva un incremento en el contenido de gel en los materiales. Esta observación refleja lo mencionado en el estudio de Rodríguez y colaboradores (50), donde se encontró que al reducir el tiempo de polimerización se obtenían materiales con menor entrecruzamiento, pero a costa del rendimiento de

la reacción. En particular, la reacción RPMY-SC<sub>1</sub> alcanzó una conversión cercana al 70 %, pero con un contenido de gel menor al 20 %. En cuanto al índice de hinchamiento, no se observó una disminución en su valor al aumentar el contenido de gel en ninguna de las reacciones PRC en modo semicontinuo, lo cual contrasta con lo observado en los resultados de la polimerización PRC en emulsión por lotes.

En el contexto de las polimerizaciones RAFT, se constató que la reacción RPMY-RSC<sub>1</sub> logró la máxima conversión entre todas las polimerizaciones en el sistema semicontinuo, alcanzando valores finales de  $D_p$  muy similares a los obtenidos en las reacciones PRC en el mismo modo. Al considerar las polimerizaciones RAFT en modo semicontinuo, el comportamiento del contenido de gel se alineó con las expectativas: en el caso de la reacción RPMY-RSC<sub>3</sub>, se observó un contenido de gel inferior, con una conversión menor en comparación con las otras reacciones.

Es importante destacar que la reacción RPMY-RSC<sub>3</sub>, que se caracterizó por tener una mayor cantidad de agente RAFT, desempeñó un papel significativo al reducir de manera notable la formación de gel en el material final, incluso cuando la reacción se extendió en el tiempo a 60 °C. Aunque la reacción RPMY-RSC<sub>1</sub> logró una conversión más alta, la presencia de mayor cantidad (o proporción) del agente RAFT en la RPMY-RSC<sub>3</sub> resultó en un contenido de gel más bajo. Esto sugiere que la inclusión del agente RAFT evitó una gelificación excesiva del material, permitiendo un mayor control sobre el proceso. Además, es relevante mencionar que, de manera similar a las polimerizaciones PRC en modo semicontinuo, las reacciones RAFT no presentaron una disminución en su índice de hinchamiento al aumentar el contenido de gel.

Además, en el caso de las polimerizaciones RAFT en modo semicontinuo, se observó un mayor control en cuanto al contenido de gel, lo que refleja una mayor eficacia del agente de control y su adición semicontinua a lo largo de la reacción en comparación con el proceso por lotes. Este control más eficiente sobre la formación de gel es una ventaja significativa del enfoque de adición semicontinua, ya que permite obtener materiales con propiedades más predecibles y controladas, incluso cuando la reacción se prolonga en el tiempo.

## Microestructura de los polímeros

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados del análisis de la microestructura de los PMy's obtenidos mediante las polimerizaciones PRC y RAFT con adición semicontinua. Los cálculos efectuados fueron los mismos que se describieron en la sección 3.1.4. Al examinar los datos, se aprecia que, al igual que en los procesos por lotes, no se observa una diferencia significativa en la microestructura obtenida. En consonancia con los datos, se constata una prevalencia de microestructuras 1,4 (*cis+trans*), seguidas por microestructuras 1,2 vinilo y en menor proporción 3,4. Como se mencionó anteriormente, la nube electrónica que se forma alrededor de las insaturaciones de la estructura del mirceno provoca que la polimerización ocurra entre las insaturaciones con mayor distancia, es decir la microestructura 1,4.

Tabla 3.9: Resultados del estudio de la microestructura de los polimircenos obtenidos durante las diferentes reacciones mediante un sistema semicontinuo.

Muestra	Microestructura (% mol)		
	1,4	3,4	1,2
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>1</sub>	96.7	2.1	1.2
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>2</sub>	95.9	3.5	0.6
RPM <sub>y</sub> -SC <sub>3</sub>	95.8	3.0	1.2
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>1</sub>	94.1	5.2	0.7
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>2</sub>	96.1	3.4	0.4
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>3</sub>	94.1	4.7	1.2

Es un punto interesante que a pesar de que los resultados del contenido de gel mostraron una menor gelificación en las polimerizaciones RAFT, el análisis de la microestructura de los materiales no evidenció una diferencia significativa. Esto sugiere que hay un control en la velocidad a la que se añade el monómero a las cadenas poliméricas principales, pero no hay cambios sustanciales en la preferencia de la manera en que se añaden. En otras palabras, aunque el agente RAFT parece tener un impacto en reducir la formación de reticulaciones excesivas, no parece influir de manera significativa en la distribución de las microestructuras resultantes.

### Pesos Moleculares

En la Figura 3.26, se presentan los cromatogramas de la distribución de pesos moleculares (GPC) de los PM<sub>y</sub>'s obtenidos mediante la polimerización PRC en emulsión con adición del monómero en modo semicontinuo. En el caso de los cromatogramas de la reacción RPM<sub>y</sub>-SC<sub>1</sub>, se observa que todos presentan una distribución unimodal. Sin embargo, es interesante notar que hay un desplazamiento hacia mayores pesos moleculares desde las muestras tomadas a 2 horas hasta las 9 horas; después, se observa un retroceso hacia menores pesos moleculares en la muestra final.

Además, al comparar los cromatogramas de las muestras finales de las polimerizaciones PRC en emulsión con adición del monómero en modo semicontinuo, se puede apreciar la presencia de distribuciones bimodales en las reacciones RPM<sub>y</sub>-SC<sub>2</sub> y RPM<sub>y</sub>-SC<sub>3</sub>. Es relevante mencionar que el valor de  $M_n$  detectado en estas polimerizaciones es muy bajo en relación a las conversiones finales alcanzadas en dichas reacciones. Este fenómeno puede ser indicativo de la presencia de diferentes poblaciones de cadenas poliméricas con diferentes pesos moleculares. La aparición de distribuciones bimodales podría estar asociada a la variabilidad en la cantidad de monómero presente en la reacción, lo cual incide en la velocidad de reacción de las cadenas poliméricas correspondientes a las reacciones RPM<sub>y</sub>-SC<sub>2</sub> y RPM<sub>y</sub>-SC<sub>3</sub>. Estas reacciones, en comparación con la RPM<sub>y</sub>-SC<sub>1</sub>, demandaron un período de tiempo

más prolongado para alcanzar una conversión mayor.

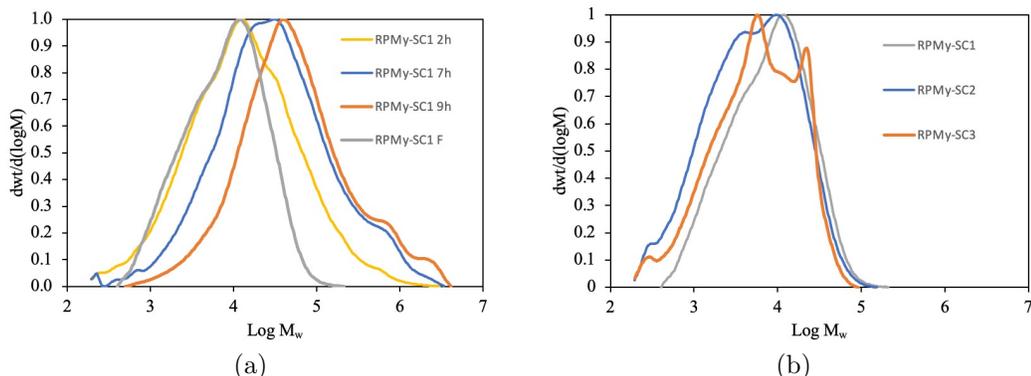


Figura 3.26: Distribución de pesos moleculares en diferentes tiempos de reacción para la reacción a) RPMY-SC<sub>1</sub> y b) la comparación de los PMY's finales con las reacciones RPMY-SC<sub>2</sub> y RPMY-SC<sub>3</sub>.

En la Tabla 3.10 se presentan los resultados del análisis de GPC de las muestras obtenidas. Al comparar el contenido de gel en las muestras y la evolución del  $M_n$ , se observa que a medida que aumenta la conversión, también se incrementa el peso molecular. Al mismo tiempo, las muestras con un bajo contenido de gel presentan mayores pesos moleculares detectados por el GPC. En la muestra final de las polimerizaciones PRC en emulsión, se observa que debido al alto contenido de gel, solo se detectaron especies de bajo peso molecular que no son representativas de una alta conversión. Además, es importante mencionar que debido al bajo peso molecular detectado en las muestras finales, el valor de D también muestra valores pequeños. Estos resultados indican que el contenido de gel influye significativamente en los resultados de peso molecular y dispersidad obtenidos por GPC debido a que no es posible detectar por GPC lo que no es posible disolver, en este caso las redes altamente reticuladas.

Tabla 3.10: Resultados del estudio de GPC y contenido de gel para las polimerizaciones PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo.

Reacción	Tiempo (h)	Conversión (% en peso)	$M_{n,GPC}$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Gel (%)	D
RPMY-SC <sub>1</sub>	2	23.2	4,400	32.1	9.62
	7	50.5	9,900	21.9	10.61
	9	68.1	18,800	16.8	9.45
	20	79.4	4,300	73.2	3.03
RPMY-SC <sub>2</sub>	20	81.3	2,200	69.9	4.17
RPMY-SC <sub>3</sub>	20	82.7	2,600	75.8	3.77

La Figura 3.27 muestra la distribución de pesos moleculares de los PMy's obtenidos mediante la polimerización RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en modo semicontinuo. Se puede observar claramente que a medida que se incrementa el contenido de agente RAFT, las reacciones presentan un aumento en los pesos moleculares, siendo la reacción RPMY-RSC<sub>3</sub>, en la cual se empleó una mayor cantidad de agente de control, la que exhibe una población con mayor peso molecular. Por otro lado, se observa claramente la diferencia de los cromatogramas entre las reacciones PRC y RAFT (distribución más estrecha y monomodal, lo que evidencia la acción del agente RAFT en las reacciones).

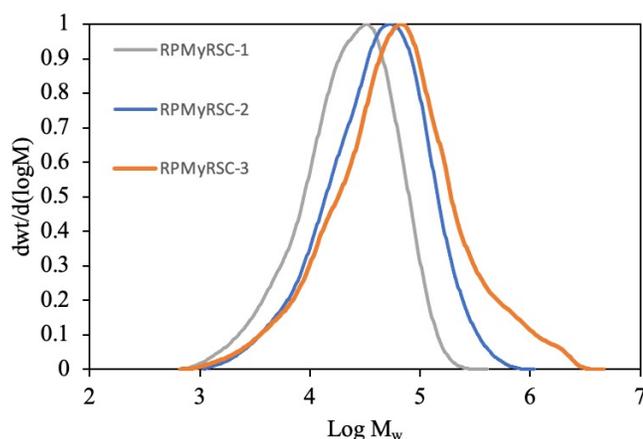


Figura 3.27: Distribución de pesos moleculares de los diferentes PMy's obtenidos vía polimerización RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo.

En la Tabla 3.11, se evidencia una tendencia en la cual una disminución del contenido de gel se correlaciona con mayores valores de  $M_n$ . Esto se debe a que el solvente utilizado tiene más facilidad para penetrar las cadenas poliméricas (siempre y cuando no estén entrecruzadas) y disolverlas cuando el contenido de gel es menor. Este comportamiento es similar a lo observado en los resultados de la polimerización PRC en emulsión mediante el proceso semicontinuo. La reacción RPMY-RSC<sub>3</sub> mostró un valor de  $M_n$  obtenido mediante el análisis del GPC que se asemeja más al  $M_n$  teórico ( $M_{n,T}$ ) calculado a partir de la conversión utilizando la ecuación 3.4, tal como se explicó anteriormente para el proceso por lotes.

Esto es coherente, ya que al aumentar el contenido de agente RAFT, el proceso fue más eficiente para controlar el peso molecular y la adición del monómero a las cadenas de polímero (y, por ende, el contenido de gel). Sin embargo, esta reacción también presentó el mayor valor de dispersidad ( $D$ ), lo que indica que aunque se logró un mejor control del peso molecular, la distribución de tamaños de las cadenas poliméricas fue más amplia.

Tabla 3.11: Resultados del estudio de GPC y contenido de gel para las polimerizaciones RAFT en emulsión con adición semicontinua del monómero y agente RAFT.

Reacción	Tiempo (h)	Conversión (% en peso)	Gel (%)	$M_{n,GPC}$ g mol <sup>-1</sup>	$M_{n,T}$ g mol <sup>-1</sup>	D
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>1</sub>	21	91.2	81.9	13,000	133,500	2.54
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>2</sub>	24	87.3	86.2	22,100	64,200	2.97
RPM <sub>y</sub> -RSC <sub>3</sub>	24	76.3	57.8	25,100	37,600	5.80

Es importante destacar que las reacciones RPM<sub>y</sub>-RSC<sub>1</sub> y RPM<sub>y</sub>-RSC<sub>2</sub> presentaron un mayor contenido de gel, lo que resultó en la detección de menores pesos moleculares y una mayor discrepancia entre el valor teórico y el calculado de  $M_n$ . Este comportamiento está relacionado con el hecho de que tuvieron un menor contenido de agente RAFT y, como consecuencia, experimentaron una conversión mucho mayor. Dicha conversión, junto con la prolongada exposición a la temperatura de reacción, propició la formación de entrecruzamientos entre las insaturaciones laterales de la cadena principal. A pesar de estas observaciones, ambas reacciones obtuvieron valores de dispersidad (D) menores que los obtenidos mediante las polimerizaciones PRC en semicontinuo, lo cual sugiere que se logró un control del peso molecular en estas reacciones. Esto indica que, a pesar de las complicaciones asociadas con un mayor contenido de gel y entrecruzamientos, el agente RAFT fue capaz de ejercer cierto control sobre la polimerización y mantener una distribución de pesos moleculares más estrecha y monomodal.

### Análisis Térmico

En la Figura 3.28, se presentan los termogramas obtenidos mediante DSC de las muestras correspondientes a los diversos polimircenos sintetizados en el contexto del estudio de las reacciones en modo semicontinuo. Al analizar las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) evidenciadas por estos termogramas, se destaca la detección de dos cambios de pendiente endotérmicos en los termogramas de las reacciones RPM<sub>y</sub>-SC<sub>1</sub>, RPM<sub>y</sub>-SC<sub>2</sub> y RPM<sub>y</sub>-RSC<sub>1</sub>. Estos cambios de pendiente son indicativos de procesos de relajación molecular que ocurren en los materiales a temperaturas específicas. Asimismo, en la evaluación de las  $T_g$  de los materiales, se advierte que en términos generales, todas las muestras presentan valores de  $T_g$  que oscilan entre -59.79 y -61.74 °C. Estos resultados coinciden estrechamente con los valores previamente documentados en la literatura para materiales elastoméricos comparables, como se expuso en la sección referente al proceso por lotes.

Cabe resaltar, no obstante, que se observaron algunas diferencias notables en los termogramas de DSC. Por ejemplo, en la reacción RPM<sub>y</sub>-SC<sub>2</sub>, no se logró detectar el cambio de pendiente endotérmico característico de la  $T_g$  en el rango previamente

mencionado, sino que se registró una transición a una temperatura de  $-31.91\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De manera similar, en las polimerizaciones del proceso PRC en emulsión mediante el enfoque semicontinuo, todas las muestras presentaron una  $T_g$  que variaba entre  $31.06$  y  $31.91\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Además, en la reacción  $\text{RPMY-RSC}_1$ , se identificó una  $T_g$  adicional a  $-31.47\text{ }^{\circ}\text{C}$ , junto con el valor convencional alrededor de  $-59.79\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

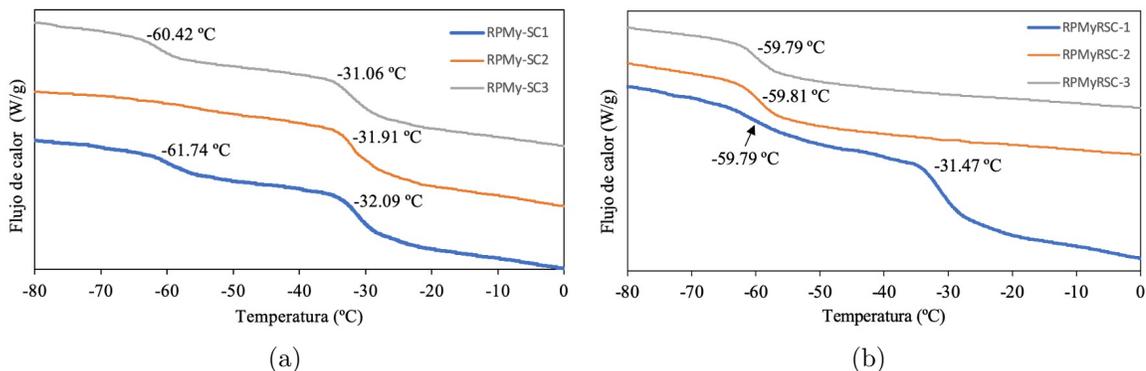


Figura 3.28: Termogramas de DSC de los PMy's sintetizados mediante polimerización (a) PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo y (b) RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo.

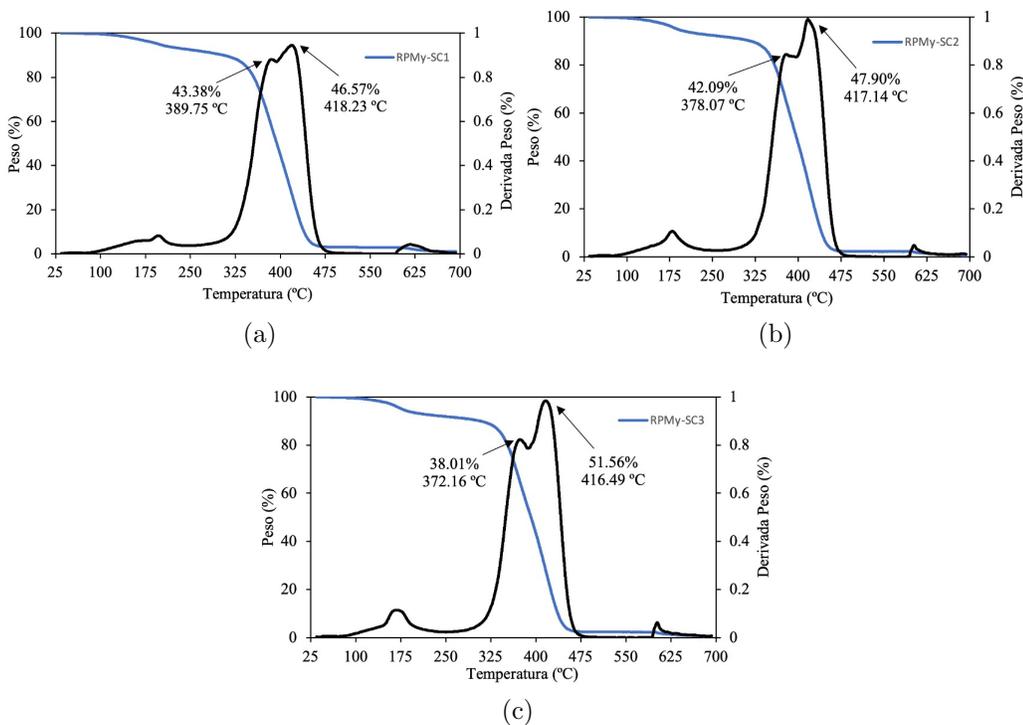


Figura 3.29: Termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización PRC en emulsión con adición del monómero en semicontinuo.

Tu y colaboradores (58) llevaron a cabo la preparación de copolímeros de injerto utilizando híbridos de nitruro de boro y poliariéter nitrilo (PEN-*g*-BN) para producir polímeros altamente entrecruzados. Observaron que el injerto de nitruro de boro restringía el movimiento de las cadenas principales del PEN, lo que resultaba en un aumento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero debido a la reticulación inducida por el BN en el PEN. El fenómeno de entrecruzamiento que se presentó en las muestras del presente proyecto podría haber generado regiones con un menor movimiento de las cadenas del PMy, lo que se reflejó en valores de  $T_g$  más altos, como se observó en los resultados presentados anteriormente.

En las Figuras 3.29 y 3.30 se muestran los perfiles de degradación térmica y sus derivadas para los diferentes PMy's obtenidos mediante las polimerizaciones PRC y RAFT en emulsión, con adición del monómero y agente RAFT en modo semicontinuo, respectivamente.

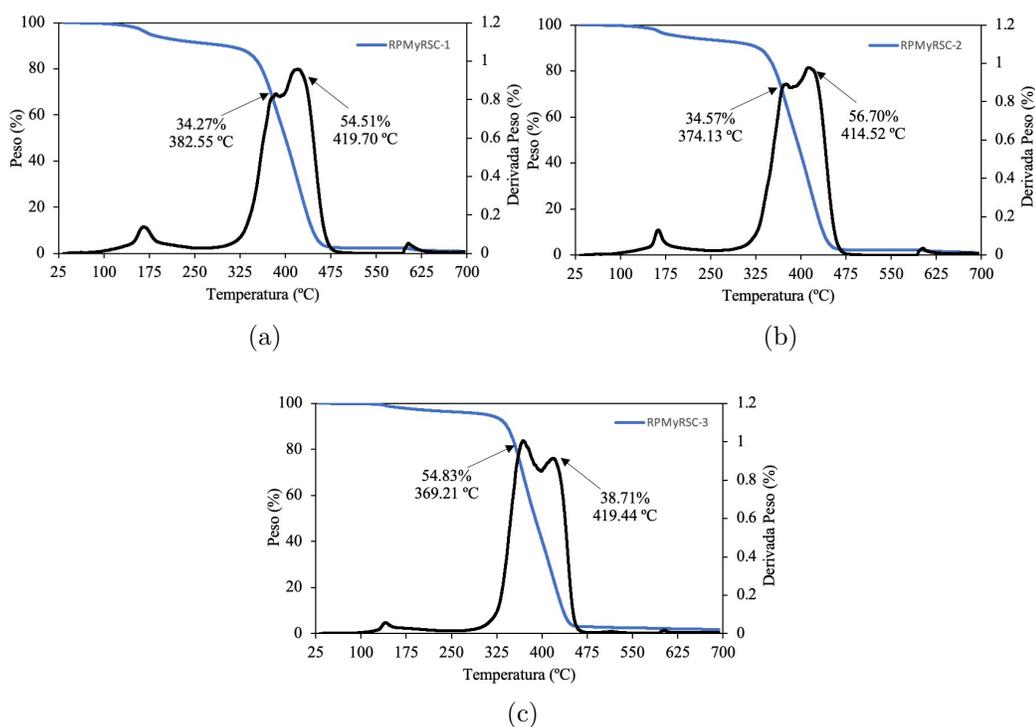


Figura 3.30: Termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización RAFT en emulsión con adición del monómero y del agente RAFT en semicontinuo.

En ambas polimerizaciones, se observa que la degradación térmica ocurre en dos etapas distintas (lo que se debe a la mezcla de microestructuras obtenida), al igual que en las muestras obtenidas durante los procesos por lotes de las polimerizaciones PRC y RAFT (ver sección 3.1.4). La primera etapa de degradación tiene lugar en un rango de temperatura entre 369.21 y 389.75 °C, mientras que la segunda etapa ocurre

entre 414.52 y 419.70 °C. Además, se observa que la primera pérdida de masa oscila entre el 34.27 y 43.38 %, y la segunda pérdida de masa entre el 46.57 y 56.70 % en las diferentes muestras. Es relevante señalar que la muestra derivada de la reacción R<sub>P</sub>My-RSC<sub>3</sub> exhibe un comportamiento ligeramente diferente, mostrando un mayor porcentaje de pérdida de masa (54.83 %) a una temperatura de 369.21 °C y un menor porcentaje (38.71 %) a 419.44 °C.

En términos generales, los resultados arrojan que tanto las polimerizaciones PRC como las RAFT en emulsión, llevadas a cabo mediante la adición semicontinua de monómero y agente RAFT, exhiben patrones de degradación térmica que son consistentes con los obtenidos en los procesos realizados por lotes. Esto implica que se ha conseguido obtener PMy's con propiedades térmicas uniformes y reproducibles. Es relevante destacar que la inclusión del agente RAFT como controlador del peso molecular no parece influir de manera significativa en el comportamiento térmico del producto final. Este hallazgo encuentra respaldo en los resultados obtenidos en el análisis de microestructura de los PMy's generados, que exhibieron similitudes notables en todas las reacciones.

### 3.3. Polimerización en emulsión mediante un proceso en continuo

Para el estudio de las polimerizaciones PRC en emulsión utilizando un proceso continuo, se adoptó una formulación similar a la empleada en la reacción RPM<sub>y</sub>-SC<sub>2</sub>, que mostró una mayor conversión y un menor  $D_p$  durante la polimerización. Dicha formulación contenía 100 partes de monómero, 558 de agua DI, 2 de NaHCO<sub>3</sub>, 3.5 de SDS y 1.2 de KPS. Las condiciones de las polimerizaciones fueron establecidas para operar a una temperatura de 60 °C y un contenido de sólidos del 15 %.

Tabla 3.12: Formulación de los componentes usados para las polimerizaciones en emulsión con adición del monómero en semicontinuo

Reactivo	Cantidad inicial (g, en phr <sup>1</sup> )	Pre-emulsión( g, en phr <sup>1</sup> )
Monómero	5	95
Agua DI	478	80
NaHCO <sub>3</sub>	2	
SDS	3.5	1.5
KPS	1.2	
CDSPA	variable	

La estrategia consistió en preparar una pre-emulsión que contenía todos los componentes en un tanque disolvedor, la cual fue alimentada a los reactores. El objetivo principal era establecer un flujo de entrada y salida que permitiera obtener una conversión final al pasar el material desde el tanque disolvedor a través de dos reactores, manteniendo una conversión constante de acuerdo con los tiempos de residencia establecidos. Se detalla de manera más precisa la descripción del sistema en la sección 2.5.

A continuación, se describen las pruebas realizadas, incluyendo los detalles de las reacciones llevadas a cabo, la experiencia adquirida durante el proceso y las medidas tomadas para asegurar el correcto funcionamiento del sistema.

#### 3.3.1. Primera prueba

En la Figura 3.31 se muestran las curvas de conversión de la polimerización en continuo del mirceno durante la primera prueba en el reactor 1 y 2. En el primer reactor, después de un período de tiempo de 150 minutos en modo “batch”, se logró una semilla del 40 % de conversión. En el segundo reactor, la semilla del 70 % de conversión se alcanzó después de 420 minutos de iniciada la reacción.

Durante el proceso en el primer reactor, la conversión de la emulsión no se vio

afectada hasta que se retiró por completo el material de la siembra después de 210 minutos. En cambio, en el segundo reactor, la conversión continuó aumentando hasta llegar a un máximo del 58 % después de dos horas de bombeo de la pre-emulsión, y luego comenzó a disminuir debido al flujo de bombeo establecido. Después de 240 minutos, ambos reactores mostraron una disminución en la conversión, por lo que se decidió reducir el flujo de bombeo a 3 g/min y aumentar la temperatura de trabajo en ambos reactores a 70 °C para tratar de reactivar la polimerización. Además, se agregó un 25 % extra de iniciador en el tanque disolvedor y en ambos reactores, lo que permitió disminuir la velocidad a la que caía la conversión, pero no aumentar la conversión. Estos cambios en el proceso permitieron que la conversión se mantuviera en aproximadamente un 20 % durante 400 minutos en el reactor 1 y en aproximadamente un 50 % durante 500 minutos en el reactor 2.

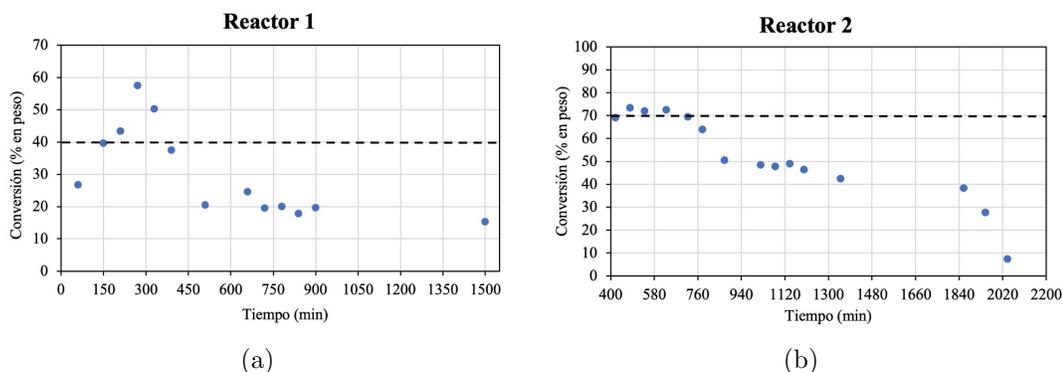


Figura 3.31: Conversión en función del tiempo para el (a) primer y (b) segundo reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (primer prueba).

Sin embargo, dado que la conversión nunca aumentó, se cambió al modo "batch" para confirmar la presencia de algún contaminante en el proceso. Después de ocho horas, se tomó una muestra del reactor, que confirmó que la conversión había disminuido al 15 % y al 7 % para el reactor 1 y el 2, respectivamente. Se atribuyó la inhibición de la reacción a la presencia de un contaminante en el tanque disolvedor que se alimentó continuamente a los reactores y que nunca pudo consumirse para permitir la polimerización. Además, al tomar muestras del tanque disolvedor, se observó que algunos de los componentes estaban fuera de fase, lo que pudo deberse a la presencia del agente contaminante. La pre-emulsión restante se almacenó para ser utilizada en la etapa de la siembra de la siguiente prueba.

### 3.3.2. Segunda prueba

En la Figura 3.32 se presentan las curvas de conversión obtenidas durante la polimerización en continuo del mirceno en la segunda prueba. Se realizaron mejoras en la preparación de las semillas y en la mezcla de reacción para evitar problemas

de separación de fases y contaminación en el tanque disolventador, con el objetivo de obtener resultados más favorables que en la primera prueba. Sin embargo, se observó que la conversión del primer reactor alcanzó solamente el 44 % después de 240 minutos, mientras que en el segundo reactor la conversión llegó al 60 % en el mismo tiempo. Se determinó que esta diferencia se debió a una mala homogenización de la pre-emulsión utilizada en las semillas.

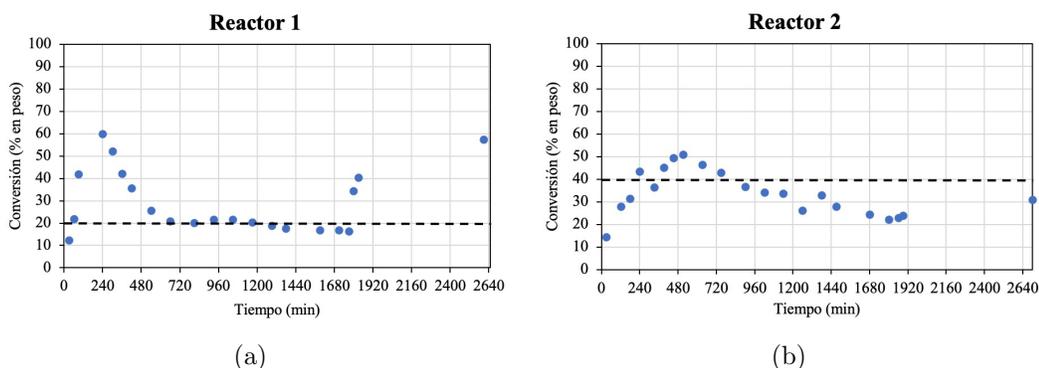


Figura 3.32: Conversión en función del tiempo para el (a) primer y (b) segundo reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (segunda prueba).

Como resultado, se decidió trabajar al 20 % de conversión en el primer reactor y al 40 % en el segundo. Durante la prueba, se observó que el flujo utilizado permitió un aumento en la conversión en el segundo reactor, mientras que en el primer reactor la conversión disminuyó debido a la entrada de nueva pre-emulsión. A pesar de que se logró mantener una conversión del 20 % durante 400 minutos en el primer reactor, la conversión en el segundo reactor disminuyó constantemente, lo que llevó a realizar cambios en el proceso. Se redujo el flujo, se añadió un 25 % de exceso de iniciador en ambos reactores y se aumentó la temperatura de trabajo a 70 °C. Sin embargo, la polimerización se inhibió después de 31 horas y la conversión en los reactores fue de solo el 17 % y el 20 %. Se concluyó que la conexión en serie de los dos reactores no funcionó debido a la presencia de oxígeno en el sistema que saturaba el reactor y promovía la terminación temprana de los radicales formados. Por lo tanto, se cambió a modo batch el primer reactor y se desoxigenó durante 30 minutos. Al volver al modo continuo, se observó un aumento en la conversión del primer reactor. Se mantuvo el reactor 1 en batch durante 13 horas para observar la evolución de la conversión, lo que indicó que el proceso continuo requería de un flujo constante de nitrógeno para desplazar por completo el oxígeno presente en el sistema.

### 3.3.3. Tercera prueba

En la tercera prueba del proceso de polimerización, se implementó una estrategia para mantener un flujo constante de nitrógeno en los reactores con el fin de resolver

el problema de inhibición por presencia de oxígeno que se presentó en las pruebas anteriores. Esta estrategia consistió en la burbujeo de nitrógeno al interior de la reacción mediante un tubo buzo durante 45 minutos, en diferentes períodos del proceso. Además, para evitar la reducción en la velocidad de polimerización en el reactor 2, se distribuyó el iniciador de manera equitativa. El 75 % fue añadido en el tanque disolvedor, mientras que el 25 % restante se incorporó de manera continua en el segundo reactor mediante una solución acuosa de iniciador y una bomba con un flujo de 0.1 g/min. Todo lo demás en el proceso se mantuvo igual que en las pruebas anteriores. Los gráficos de conversión obtenidos durante la polimerización en continuo del mirceno en la tercera prueba, en el primer y segundo reactor, respectivamente, se muestran en la Figura 3.33. Además, se presenta el análisis del diámetro de las partículas de látex mediante dispersión de luz, a lo largo de la polimerización en ambos reactores.

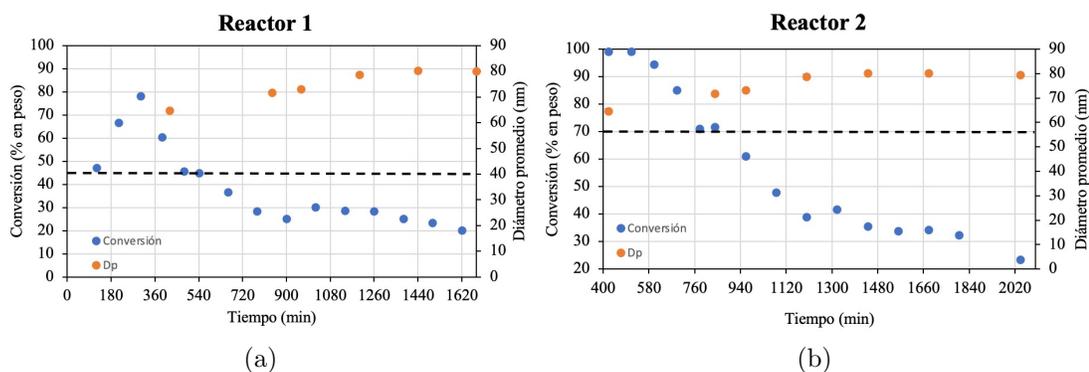


Figura 3.33: Conversión y evolución del diámetro de partícula en función del tiempo del (a) primer y (b) segundo reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (tercer prueba).

El reactor 2 logró obtener una semilla del 100 % de conversión en 400 minutos, mientras que en el reactor 1 se logró una semilla del 45 % en 120 minutos. Al comenzar el bombeo en ambos reactores, la conversión comenzó a diluirse y se estableció como objetivo el 70 % y el 45 % de conversión en el segundo y primer reactor, respectivamente, utilizando un flujo de entrada y salida de 5.7 g/min. Después de 210 minutos de que se inició el bombeo de la pre-emulsión, el reactor 1 desalojó el material de la siembra y mantuvo una conversión del 45 % durante 150 minutos. Por otro lado, el reactor 2 tardó 420 minutos en desalojar completamente el material de la siembra, pero inmediatamente después de hacerlo, se observó una disminución en la conversión, lo cual también se presentó en el reactor 1. Dicho comportamiento también ocurrió en el reactor 1 después de un par de muestreos. Al igual que en las pruebas pasadas, se redujo el flujo a 3 g/min para aumentar el tiempo de residencia del material en el reactor y lograr incrementar la conversión, además de que se agregó un 25 % extra de iniciador al tanque disolvedor y en ambos reactores para reactivar la polimerización. Dichas acciones permitieron que la conversión disminuyera con menor velocidad, pero el comportamiento decreciente no pudo detenerse hasta el punto en que la conversión

de ambos reactores se igualo en 20 %. Por otro lado, el diámetro de las partículas de látex tuvo un comportamiento muy similar en ambos reactores, en ambos reactores se tuvo un comportamiento creciente; teniendo como mínimo 60 nm al inicio de la reacción hasta alcanzar un máximo de 80 nm. Por lo que debido a la relación inversamente proporcional con el número de partículas indica que estas disminuyeron a lo largo de la reacción.

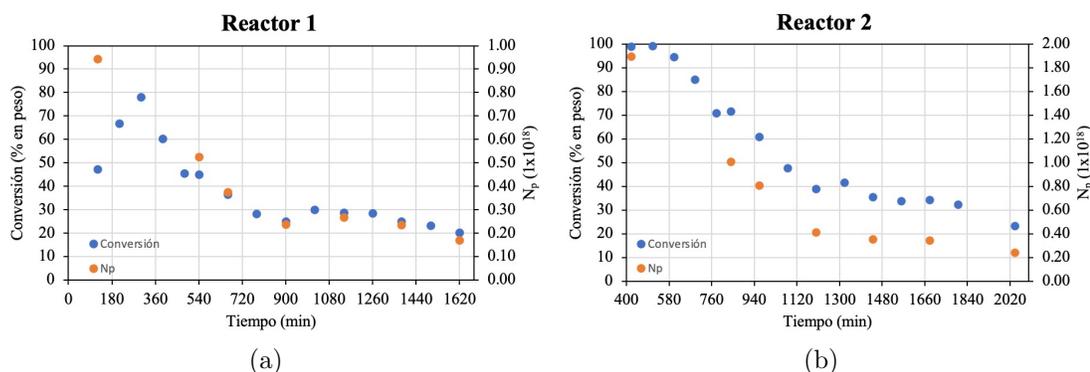


Figura 3.34: Conversión y evolución del número de partículas en función del tiempo del (a) primer y (b) segundo reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mirceno (tercer prueba).

En la Figura 3.34 se presentan los gráficos de conversión y la evolución del número de partículas de polímero en ambos reactores durante toda la reacción. Es evidente observar que el número de partículas sigue una tendencia con la conversión. El número de partículas continuo disminuyendo al mismo tiempo que la conversión, lo que confirma que la reacción de polimerización se detuvo ya que dejó de ocurrir la nucleación de más partículas. Debido que la reacción contó con un flujo constante de nitrógeno, la inhibición de la reacción se le atribuyó a la velocidad de agitación que había en el tanque disolvedor con la pre-emulsión y debido a una posible desestabilización de la pre-emulsión en las mangueras de las bombas debido al largo tiempo que la pre-emulsión se mantenía en estas a causa del flujo de entrada y salida establecidos.

### 3.3.4. Cuarta prueba

Se implementaron cambios en el proceso basados en el conocimiento y experiencia obtenidos de las primeras tres pruebas. Primero, se utilizó un recipiente diferente para la preparación de la pre-emulsión, equipado con un motor que permitía una agitación mecánica de hasta 500 rpm para generar una cantidad significativa de espuma y estabilizar la pre-emulsión, evitando la posibilidad de que los componentes se separaran. En segundo lugar, la reacción de polimerización se llevó a cabo solo en el segundo reactor, utilizando el primer reactor para homogeneizar la pre-emulsión a través de la agitación mecánica y para eliminar el oxígeno de la pre-emulsión mediante el uso de

nitrógeno continuo. Esta medida evitó que la alta concentración de oxígeno en la pre-emulsión inhibiera la polimerización, y también aseguró que la pre-emulsión llegara al reactor de polimerización sin desestabilizarse, en caso de que hubiera separación de fases en las mangueras durante el bombeo. Además, se mantuvo un flujo continuo de nitrógeno en el reactor de polimerización. Los flujos de entrada y salida de material, la temperatura de trabajo y el procedimiento para la preparación de la pre-emulsión no se modificaron.

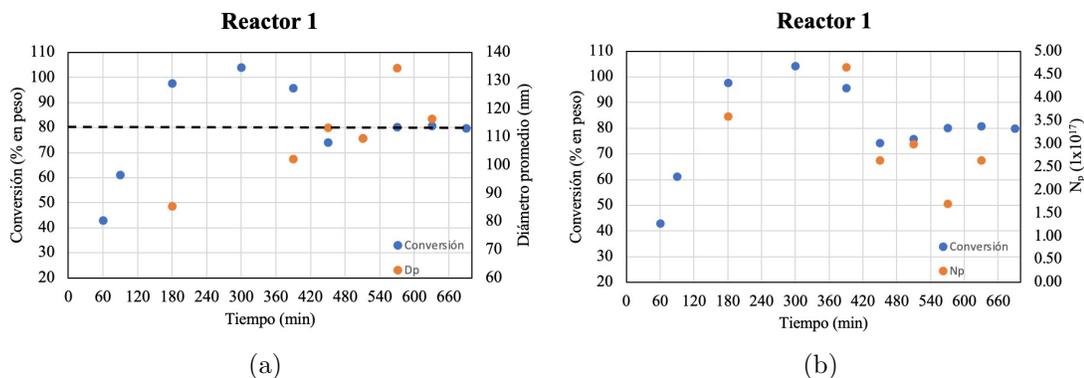


Figura 3.35: Conversión y evolución del diámetro de partícula (a) y conversión y evolución del número de partículas (b) en función del tiempo del primer reactor del sistema de polimerización en emulsión continua del mircenol (cuarta prueba).

La Figura 3.35 se muestran los gráficos de conversión obtenidos durante la polimerización en continuo del mircenol en la cuarta prueba. La pre-emulsión se bombeó después de alcanzar una conversión del 60 % después de 90 minutos durante el periodo de la siembra. Luego, el sistema tardó 300 minutos en alcanzar una conversión del 100 % y comenzó a diluirse a los 390 minutos después de desalojar el material de la siembra. Se mantuvo un flujo continuo de material y se logró mantener una conversión promedio del 80 % ( $\pm 0.03$ ) durante 240 minutos hasta que se terminó la pre-emulsión para seguir alimentando al reactor. El material obtenido se recolectó ya que cumplió con las especificaciones requeridas.

Por otro lado, la Figura 3.35a muestra la evolución del diámetro de partículas de látex durante la reacción, que fue creciendo desde un mínimo de 80 nm hasta estabilizarse en un diámetro promedio de 115 nm ( $\pm 12.06$ ), con una variación sinusoidal. De igual forma, en la Figura 3.35b se observa que el número de partículas sigue una tendencia con la conversión, en donde al estabilizarse la conversión ocurre lo mismo con el número de partículas. Esto indica que durante el proceso continuo, la nucleación de nuevas partículas permaneció al entrar nuevo material al sistema de reacción.

Se indica que a pesar de los resultados prometedores alcanzados en las reacciones de polimerización RAFT con la adición del monómero y del agente RAFT en modo semicontinuo, no se disponía de la tecnología necesaria para llevar a cabo la dosificación de manera controlada con los flujos tan reducidos que requería el proceso.

### 3.3.5. Microestructura de los polímeros

En la Tabla 3.13 se presentan los resultados del análisis de la microestructura de los PMy's obtenidos mediante las polimerizaciones de las pruebas 3 y 4. Según los resultados, al igual que en los materiales obtenidos en las polimerizaciones PRC, RAFT y RITP mediante un proceso por lotes y en semicontinuo, se observa que la microestructura predominante es la 1,4 (*cis+trans*), con una presencia menor de las microestructuras 1,2 vinilo y una proporción aún menor de la microestructura 3,4. Esto indica que la microestructura de los PMy's obtenidos en las pruebas 3 y 4 es coherente con los resultados obtenidos en otros procesos de polimerización, lo que sugiere uniformidad en la microestructura del polímero independientemente de la metodología utilizada para su síntesis.

Tabla 3.13: Resultados del estudio de la microestructura de los PMy's obtenidos durante las pruebas de polimerización en emulsión mediante un sistema en continuo.

Muestra	Microestructura (% mol)		
	1,4	3,4	1,2
RPM <sub>y</sub> -C <sub>3</sub>	95.8	3.2	1.1
RPM <sub>y</sub> -C <sub>4</sub>	94.5	4.5	1.0

### 3.3.6. Peso Molecular

La Figura 3.36a muestra los cromatogramas que representan la evolución de la distribución de pesos moleculares de los PMy's durante la polimerización PRC en emulsión continua en el reactor 1, correspondiente a la prueba 3. Es evidente que todas las muestras obtenidas durante la polimerización exhiben un comportamiento monomodal, y a medida que avanza el tiempo, la distribución de pesos moleculares se desplaza hacia valores más bajos. Este comportamiento se confirma en la Figura 3.36b, donde se observa que a medida que se incrementa el tiempo de reacción, se produce una disminución en el valor de  $M_n$ , lo cual corrobora de manera concluyente la inhibición de la polimerización mencionada en la sección 3.3.3.

Por otro lado, en la Figura 3.36c, se presenta la variación en la dispersidad de los materiales analizados, que exhibe cambios significativos a lo largo de la reacción. Este comportamiento indica la ausencia de un estado estacionario, definido como un equilibrio en el cual las características del material (como la conversión,  $D_p$ ,  $M_n$  y dispersidad) no experimentan cambios con el tiempo. Es relevante señalar que, a pesar de las modificaciones en el valor de  $M_n$ , indicativas de la obtención de polímeros con menor peso molecular, no se anticipa una disminución en la dispersidad.

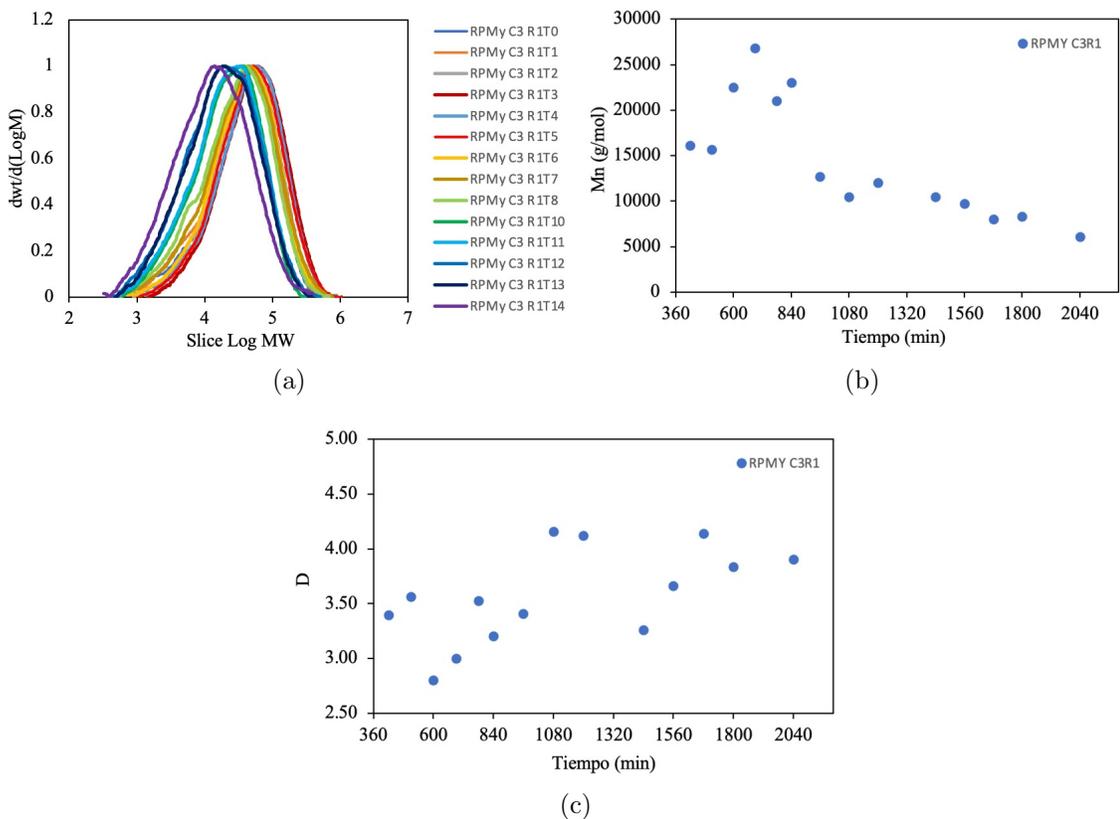


Figura 3.36: a) Distribución de pesos moleculares en diferentes tiempos de reacción y la evolución del  $M_n$  b) y  $D$  c) en función del tiempo para el reactor 1 del sistema de polimerización PRC en emulsión continua del mirceño (prueba 3).

En la Tabla 3.14 se resumen los resultados clave del análisis de GPC, contenido de gel e índices de hinchamiento de las muestras obtenidas en el estudio. Se observa un incremento durante los primeros 180 minutos de la polimerización, pero posteriormente la conversión experimenta una disminución constante, que comienza inmediatamente después de la alimentación de la pre-emulsión tras el desalojo del material de siembra. El valor de  $M_n$  siguió disminuyendo hasta alcanzar un mínimo de  $26,800 \text{ g mol}^{-1}$ , que luego se redujo a  $6,100 \text{ g mol}^{-1}$  al final de la prueba.

En cuanto a la dispersidad de los PMy's, se observa una variación en el rango de 2.8 a 4.2, lo que sugiere que no hubo variación significativa en la distribución de pesos moleculares a lo largo de la reacción. Respecto al contenido de gel, es importante destacar que, a pesar de un tiempo de residencia de 3.5 horas en el primer reactor, las muestras exhibieron un alto contenido de gel. No fue sino hasta que la conversión cayó por debajo del 60% que se observó una disminución en el contenido de gel. Posteriormente, este valor se mantuvo casi constante, debido a que la polimerización se había detenido. Los índices de hinchamiento también se mantuvieron en valores muy similares a lo largo de la reacción, sin mostrar el aumento típico que se esperaría

con la disminución del contenido de gel.

Tabla 3.14: Resultado del estudio de GPC, contenido de gel e hinchamiento para las polimerizaciones PRC en emulsión mediante un proceso en continuo en el reactor 1 (prueba 3).

Reacción	Tiempo (h)	Conversión (% en peso)	$M_{n,GPC}$ (g mol <sup>-1</sup> )	Gel (%)	Swell <sub>i</sub> (1×10 <sup>-2</sup> )	D
RPM <sub>y</sub> -R <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	120	47.3	16,100	84.6	2.4	3.4
	210	66.8	15,700	76.3	-	3.6
	300	78.2	22,500	82.1	2.7	2.8
	390	60.5	26,800	81.3	-	3.0
	480	45.6	21,000	80.6	2.5	3.5
	540	45.0	23,000	72.0	2.3	3.2
	660	36.7	12,700	78.5	2.9	3.4
	780	28.3	10,500	50.0	4.1	4.2
	900	25.0	12,000	49.4	1.4	4.1
	1140	28.7	10,500	54.4	-	3.3
	1260	28.5	9,700	65.1	-	3.7
	1380	25.1	8,000	66.7	-	4.1
	1500	23.3	8,300	52.3	2.7	3.8
	1620	20.3	6,100	55.6	-	3.9

En el caso del reactor 2, la Figura 3.37a presenta los cromatogramas que representan la evolución de la distribución de pesos moleculares de los PM<sub>y</sub>'s durante la polimerización PRC en emulsión continua, específicamente en la prueba 3. Al igual que en los resultados obtenidos en el reactor 1, en la Figura 3.37b se observa un patrón de disminución en los valores de  $M_n$  a medida que progresa la reacción, a pesar de tener una semilla de casi el 100 % de conversión. Es importante notar que se observan pequeños incrementos en diferentes puntos de la reacción. Estos incrementos se atribuyen a dos factores principales: la reducción del flujo de alimentación en todo el sistema de polimerización en continuo (con la finalidad de aumentar el tiempo de residencia del material en el reactor) y la adición de más iniciador en ambos reactores y el tanque disolvedor.

En lo que respecta a la dispersidad de las muestras presentadas en la Figura 3.37c, se observa una variación muy parecida a la que se registró en el reactor 1, con valores que también se mantuvieron en el rango de 2.8 a 4.2. Esto indica que la distribución de pesos moleculares experimentó cambios notables a lo largo de la reacción, lo que confirma que no se alcanzó un estado estacionario en el proceso.

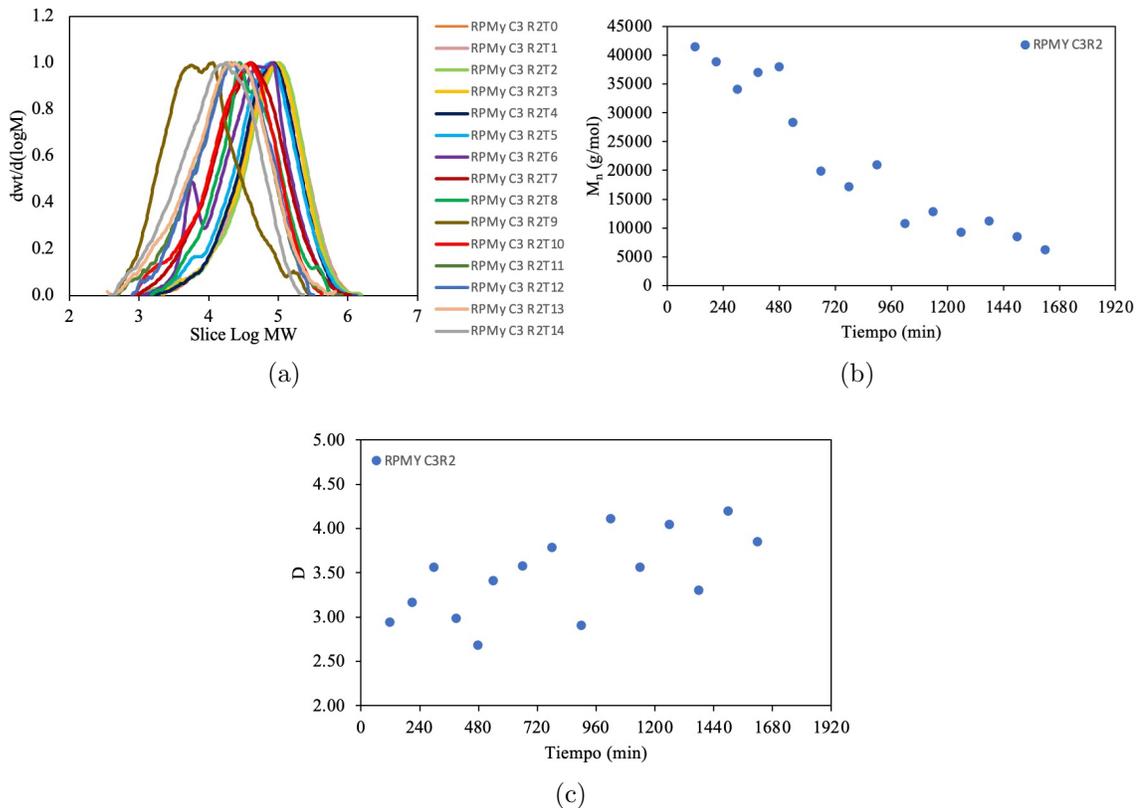


Figura 3.37: a) Distribución de pesos moleculares en diferentes tiempos de reacción y la evolución del  $M_n$  b) y D c) en función del tiempo para el reactor 2 del sistema de polimerización PRC en emulsión continua del mirceno (prueba 3)

En la Tabla 3.15, se resumen los resultados del análisis de GPC, contenido de gel e índices de hinchamiento de las muestras obtenidas en el reactor 2. Como se mencionó anteriormente, al inicio de la reacción, se obtuvo una conversión cercana al 100%, lo que se reflejó en valores de  $M_n$  relativamente altos, similares a los registrados en diferentes puntos de la reacción. Sin embargo, a partir de los 390 minutos, el comportamiento predominante fue una disminución en la conversión, lo que también se manifestó en una disminución de los valores de  $M_n$  detectados por el GPC.

Es importante notar que, en algún momento después del minuto 300, todo el material del reactor 1 se transfirió al reactor 2, y después del minuto 840, el reactor 2 estaba lleno del material del reactor 1. Esto indica que hubo un breve período en el que se mantuvo el crecimiento de las cadenas, como lo sugiere el incremento en el valor de  $M_n$  en las muestras tomadas en el minuto 300 en el reactor 1 ( $22,500 \text{ g mol}^{-1}$ ) y en el minuto 840 en el reactor 2 ( $28,300 \text{ g mol}^{-1}$ ).

En cuanto al contenido de gel en el reactor 2, este comenzó con un valor del 78.9% y se mantuvo constante durante los primeros 270 minutos de la reacción. Luego, comenzó a disminuir gradualmente durante el resto de la reacción, alcanzando

un mínimo de 50.9%. En otras palabras, también se observó una reducción en los valores del contenido de gel a medida que avanzaba la reacción en este reactor.

Es interesante destacar que el comportamiento del contenido de gel y el hinchamiento de las muestras obtenidas en el reactor 2 fue muy similar al observado en las muestras del reactor 1. Esto sugiere que desde el principio de la polimerización, las cadenas poliméricas formadas comenzaron a entrecruzarse y continuaron con dicho comportamiento a medida que aumentaba la conversión.

Tabla 3.15: Resultado del estudio de GPC, contenido de gel e hinchamiento para las polimerizaciones PRC en emulsión mediante un proceso en continuo en el reactor 2 (prueba 3).

Reacción	Tiempo (h)	Conversión (% en peso)	$M_{n,GPC}$ (g mol <sup>-1</sup> )	Gel (%)	Swell <sub>i</sub> (1×10 <sup>-2</sup> )	D
RPM <sub>y</sub> -R <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	420	99.1	41,400	78.9	-	2.9
	510	99.2	38,800	75.9	2.2	3.2
	600	94.6	34,000	75.7	-	3.6
	690	85.1	37,000	76.2	2.3	3.0
	780	71.0	37,900	73.5	2.1	2.8
	840	71.7	28,300	70.3	2.3	3.4
	960	61.1	19,800	64.7	2.6	3.6
	1080	47.8	17,100	52.2	1.8	3.8
	1200	38.9	20,900	67.9	-	2.9
	1440	35.6	12,800	77.8	3.0	3.6
	1560	34.0	9,200	56.5	-	4.0
	1680	34.4	11,200	65.4	1.6	3.3
	1800	32.5	8,500	60.3	1.5	4.2
2040	23.5	6,200	50.9	-	3.8	

En contraste, los resultados del estudio de los materiales obtenidos en la cuarta prueba del sistema de polimerización en emulsión en continuo confirmaron la obtención del estado estacionario. La Figura 3.38a muestra los cromatogramas que representan la evolución de la distribución de pesos moleculares de los PM<sub>y</sub>'s durante la polimerización PRC en emulsión continua correspondiente a la prueba 4. En estos cromatogramas, es evidente una distribución monomodal y la superposición de los diferentes cromatogramas, lo que indica que las distribuciones de los materiales obtenidos en diferentes momentos de la polimerización son muy similares. Esto, a su vez, sugiere que los momentos de la distribución también fueron similares en todo el intervalo de tiempo estudiado.

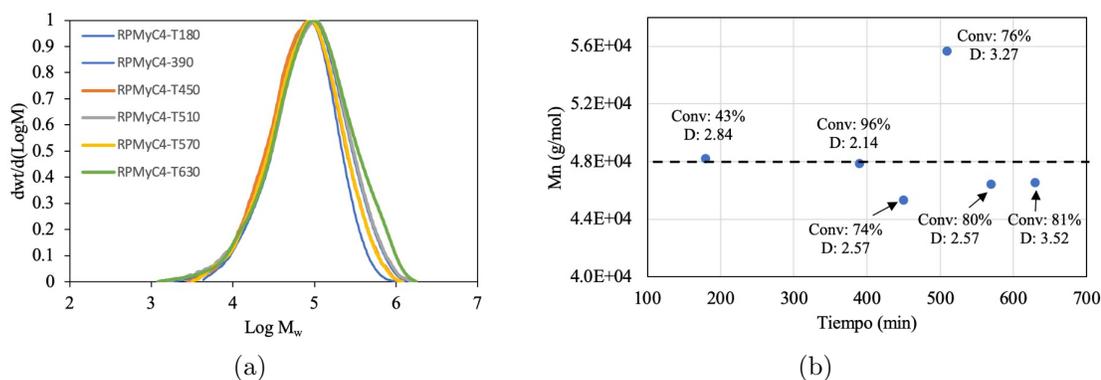


Figura 3.38: a) Distribución de pesos moleculares y (b) evaluación del cambio en los valores de  $M_n$ , conversión y  $D$  en diferentes tiempos de reacción para la polimerización PRC en emulsión mediante un proceso en continuo (prueba 4).

Además, en la Figura 3.38b, se muestra la evolución del valor de  $M_n$  a lo largo de la reacción, junto con la conversión y la dispersidad obtenida en cada punto. En esta representación gráfica, es evidente que la dispersidad se mantuvo dentro de un intervalo de 2.14 a 3.57 a lo largo de la reacción. En contraste con los resultados de la prueba 3, los valores de  $M_n$  en la prueba 4 no experimentaron una variación significativa. Estos resultados subrayan la importancia y la necesidad de mantener una fuerza de cizallamiento elevada en la agitación de la pre-emulsión y la formación de una espuma que estabilice la solución, evitando así la separación debida al bajo flujo con el que se alimentaban los reactores.

Tabla 3.16: Resultado del estudio de GPC, contenido de gel e hinchamiento para las polimerizaciones PRC en emulsión mediante un proceso en continuo (prueba 4).

Reacción	Tiempo (h)	Conversión (% en peso)	$M_{n,GPC}$ (g mol <sup>-1</sup> )	Gel (%)	Swell <sub>i</sub> (1 × 10 <sup>-2</sup> )	$D$
RPM <sub>y</sub> -C <sub>4</sub>	180	98.0	48,200	73.0	2.0	2.8
	390	95.8	47,800	73.4	1.9	2.1
	450	74.2	45,300	58.3	1.8	2.6
	510	75.8	55,600	62.0	1.9	3.3
	570	80.3	46,400	59.8	1.4	2.6
	630	80.8	46,500	66.7	2.2	3.5

En la Tabla 3.16, se presenta un resumen de los datos obtenidos durante los análisis de las muestras recopiladas en diferentes momentos de la polimerización de la prueba 4. Como se mencionó previamente, los datos de conversión y los valores de  $M_n$  indican que el proceso se mantuvo en estado estacionario durante los primeros 180 minutos de alimentación y salida del material. Los valores de  $M_n$  en este intervalo de tiempo se

mantuvieron dentro del rango de 45,300 a 55,600 g mol<sup>-1</sup>, y la dispersidad se mantuvo entre 2.6 y 3.5.

En lo que respecta al comportamiento del contenido de gel y el hinchamiento de los materiales, tampoco se observó una variación significativa durante este estado estacionario alcanzado. Es importante destacar que el contenido de gel no experimentó aumentos significativos, lo que sugiere que se logró controlar el entrecruzamiento de las cadenas al retirar constantemente material de la reacción. Esto contribuyó a evitar que la temperatura de trabajo del proceso produjera grandes cantidades de reticulación en los materiales.

### 3.3.7. Análisis Térmico

En la Figura 3.39, se presentan los termogramas obtenidos durante el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras correspondientes a los PMy's obtenidos al final de las pruebas 3 y 4 durante las polimerizaciones en emulsión en un sistema de reacción en continuo. Al examinar las  $T_g$  en estos termogramas, se destaca su detección por debajo de la temperatura ambiente, como es típico en el caso de estos materiales elastoméricos. Sin embargo, se observa una diferencia en los valores de  $T_g$  entre las muestras de la prueba 3 y 4, siendo -53.55 °C y -61.58 °C respectivamente. Esta disparidad puede atribuirse principalmente a las diferencias en el peso molecular de las muestras, ya que, como se describió en secciones anteriores, solo la prueba 4 logró mantener un estado estacionario con conversión y peso molecular constantes.

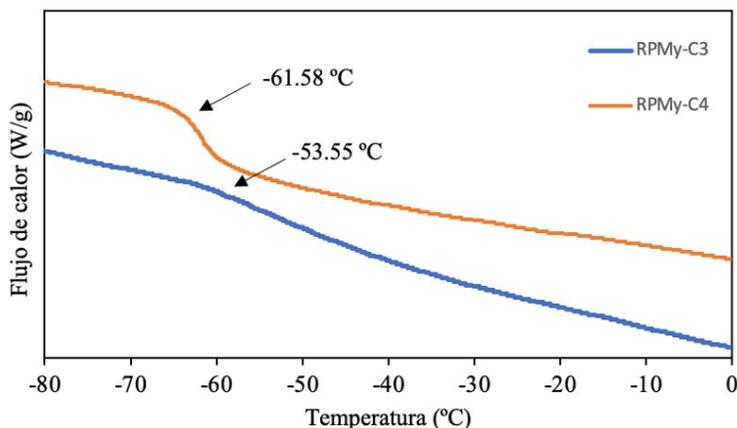


Figura 3.39: Termogramas de DSC de los PMy's sintetizados mediante polimerización PRC en emulsión mediante un proceso continuo.

En la Figura 3.40 se presentan los perfiles de degradación térmica y sus derivadas para las muestras obtenidas al final de la prueba 3 (a) y la prueba 4 (b) de la polimerización en emulsión mediante un sistema en continuo. Similar a los resultados

obtenidos por el análisis termogravimétrico (TGA) de los sistemas de reacción por lotes y semicontinuo, se observa que la degradación térmica ocurre principalmente en dos etapas distintas en ambos casos.

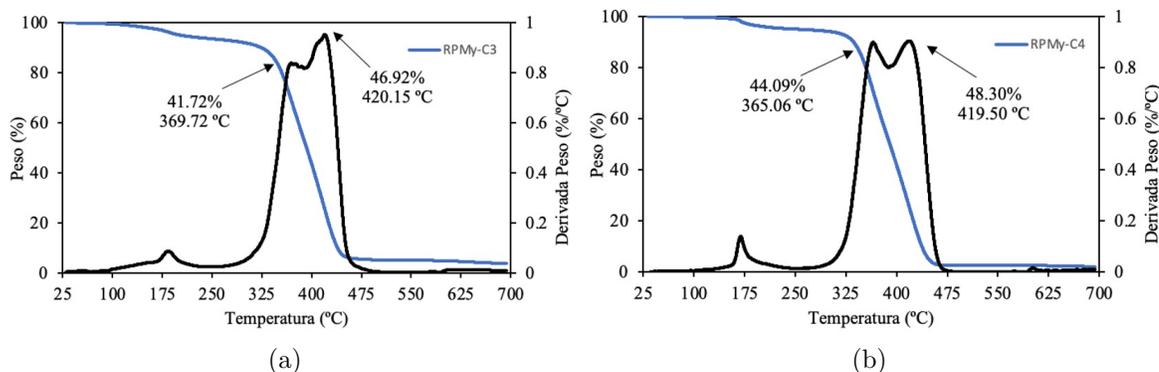


Figura 3.40: Termogramas de TGA para los polimircenos sintetizados mediante polimerización PRC en emulsión mediante proceso continuo.

La primera etapa de degradación tiene lugar en ambos casos en un rango de temperatura entre 365.06 y 369.72 °C, mientras que la segunda etapa ocurre entre 419.50 y 420.15 °C. La única diferencia notable entre las pruebas 3 y 4 es que en la prueba 4, la primera pérdida de masa es del 44.09%, ligeramente mayor que la pérdida del 41.72% en la prueba 3. En cuanto a la segunda pérdida de masa, en la prueba 3 es del 46.92%, mientras que en la prueba 4 es del 48.30%.

Estos resultados indican que, en términos de degradación térmica, las muestras obtenidas al final de ambas pruebas son bastante similares, con diferencias menores en las pérdidas de masa en las dos etapas de degradación. Como se mencionó en resultados anteriores de los procesos por lotes y semicontinuo, dicha diferencia podría deberse a la ligera variación en la microestructura de los materiales obtenidos; la cual fue de un ligero incremento en el contenido de microestructura 3,4 de 4.5% para el PMy de la prueba 4, en comparación con el 3.2% de la prueba 3.

Las polimerizaciones en emulsión mediante un proceso continuo demostraron ser un desafío técnico significativo, con los resultados de las pruebas mostrando una variabilidad en la conversión y el peso molecular a lo largo de las pruebas. La implementación de estrategias, como la introducción de nitrógeno constante y la optimización en la preparación de la pre-emulsión, resultaron cruciales para alcanzar un estado estacionario en la prueba 4, evidenciado por la uniformidad en la distribución de pesos moleculares y la ausencia de grandes incrementos en el contenido de gel. Estos hallazgos resaltaron la importancia de la agitación adecuada y la estabilización de la pre-emulsión.

## 3.4. Vulcanización de hules

### 3.4.1. Reacciones de vulcanización

En la Tabla 2.10, se detallan los agentes vulcanizantes utilizados, siendo el azufre el componente principal (42). Es importante señalar que las vulcanizaciones solamente con azufre son prolongadas y requieren elevadas temperaturas. Por esta razón, el CBS y el DPG desempeñaron funciones como acelerador y acelerador secundario, respectivamente. Además, el óxido de zinc actuó como activador de los aceleradores, mientras que el ácido esteárico, un ácido graso, contribuyó en mejorar la función activadora al solubilizar el ZnO. De acuerdo con lo que se muestra en la Figura 3.41, ocurre una reacción entre el ácido graso, acelerador y el ZnO (paso 1) dando lugar a un complejo que facilita la apertura del anillo del azufre elemental (paso 2). Dicha apertura produce un agente sulfurante que reacciona con el hule (paso 3) para producir el precursor de entrecruzamiento. El complejo de zinc promueve la formación de entrecruzamientos con las cadenas de hule (paso 4) y finalmente desulfura el enlace de entrecruzamiento de los polisulfuros a disulfuro hasta obtener monosulfuro (paso 5), lo cual aumenta la eficiencia de vulcanización. La presencia de entrecruzamientos monosulfuros (-S-), disulfuros (-SS-) o polisulfuros (-S<sub>x</sub>-, x>2) está determinada por el sistema de vulcanización, tiempo de curado y la temperatura.

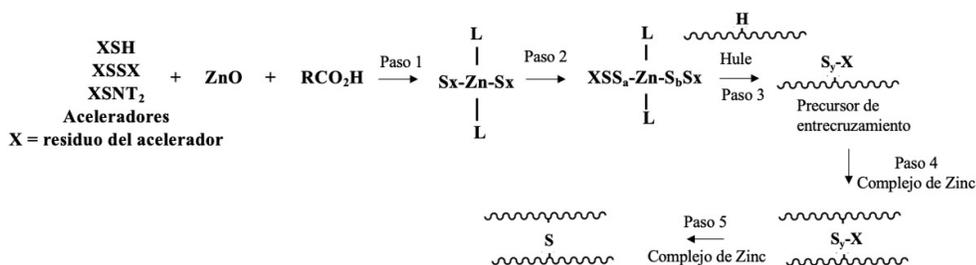


Figura 3.41: Reacciones presentes en la vulcanización acelerada por azufre.

Las reacciones de vulcanización se estudiaron mediante el análisis del torque (dNm) a una temperatura constante de 145 °C, utilizando un reómetro rotacional. En la Figura 3.43 se presenta la curva reométrica de los polimircenos obtenidos a través de la polimerización en emulsión con la adición de monómero en modo semicontinuo y continuo. En la Figura 3.42 se presenta la reacción de vulcanización acelerada por azufre del polimirceno.



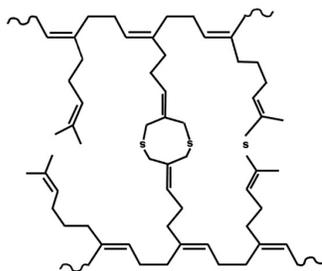


Figura 3.44: Posibles estructuras formadas durante las reacciones de vulcanización.

el mecanismo de entrecruzamiento ocurra en las insaturaciones de la cadena principal, sugiriendo que los sitios más probables son las insaturaciones de los grupos colgantes.

Una de las diferencias clave entre las propiedades de los materiales obtenidos se refiere al peso molecular. A pesar de tener conversiones de reacción cercanas, el PMy obtenido al final de la prueba RPMY-SC<sub>3</sub> exhibió un peso molecular significativamente menor (2600 g mol<sup>-1</sup>) en comparación con el material obtenido durante el estado estacionario alcanzado en la prueba 4, que presentó un peso molecular de 46,500 g mol<sup>-1</sup>. Esta diferencia en el peso molecular tuvo un impacto notorio en el torque observado durante las reacciones de vulcanización, esto indica que la longitud de la cadena molecular es un factor crítico a considerar para la rigidez final alcanzada en el proceso de entrecruzamiento (59).

Como se mencionó anteriormente, el hule obtenido durante la prueba RPMY-SC<sub>3</sub> presentó un contenido de gel del 75.8%. En lo que respecta a los materiales obtenidos mediante el proceso continuo, se realizaron estudios de caracterización solo para la prueba 4, ya que fue la única en la que se logró un estado estacionario durante el proceso. Este material obtuvo un contenido de gel del 66.7%.

Tabla 3.17: Parámetros de vulcanización obtenidos a partir de las curvas de entrecruzamiento.

Proceso	Prueba	M <sub>L</sub> (dNm)	M <sub>H</sub> (dNm)	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>c90</sub> (min)	CRI
Semicontinuo	RPMY-SC <sub>3</sub>	0.51	4.01	0.87	10.75	10.12
Continuo	Prueba 2	0.33	8.48	1.32	12.00	9.36
	Prueba 4	0.11	6.48	0.67	9.71	11.06

Es importante resaltar que los valores de torque comienzan desde niveles cercanos al origen en las curvas reométricas. Esto sugiere que, a pesar de los resultados del contenido de gel (que supera el 50% en el caso del PMy obtenido tanto en el modo semicontinuo como en el continuo durante la prueba 4), la reacción de vulcanización

se produjo dado que aún quedaban cadenas sin entrecruzar disponibles para el proceso de entrecruzamiento. En otras palabras, cuanto mayor contenido de gel antes de la reacción de vulcanización, menor aumento en la rigidez del material (reflejado en  $M_H$ ) debido a la formación de enlaces de entrecruzamiento entre las cadenas.

Estos resultados están relacionados con los valores de  $M_L$ , que indican la rigidez inicial de los hules al comienzo de la prueba. Observamos que el PMy de la Prueba 4 tuvo un valor más bajo en comparación con el de la Prueba RPMY-SC<sub>3</sub>, que presentó un valor más alto, indicando un mayor contenido de gel en este último. Además, los resultados del Índice de Recuperación de la Curva (CRI) de los compuestos entrecruzados siguieron un patrón similar a los valores de  $M_L$  y  $M_H$  en el caso del PMy obtenido durante la Prueba RPMY-SC<sub>3</sub> y la Prueba 4 del proceso continuo. De hecho, se presentaron en orden creciente de la siguiente manera: Prueba 2 en continuo, Prueba RPMY-SC<sub>3</sub>, y Prueba 4. El valor del CRI refleja la rapidez con la que se entrecruzan las cadenas de polímero, lo que indica que factores adicionales están en juego más allá de la rigidez inicial del material (60). Es decir, que el material de la Prueba 4 requirió más tiempo debido a que tenía un menor contenido de gel (61).

### 3.4.2. Propiedades mecánicas de los hules vulcanizados

Los datos resumidos de las propiedades mecánicas de los compuestos vulcanizados se presentan en la Tabla 3.18. Los resultados de esta tabla revelan que los hules vulcanizados de las pruebas 2 y 4 del sistema en continuo exhiben una menor resistencia a la tensión y una menor elongación a la ruptura. Estos hallazgos contrastan con lo observado en los datos de la reacción de vulcanización, ya que para materiales con un mayor peso molecular (como el de la prueba 4 en continuo), se esperaría obtener valores más elevados en estas propiedades. Esto se debe a que las cadenas largas tienden a enredarse más entre sí, formando una red más rígida, y se requiere aplicar una mayor fuerza para romper los enlaces de entrecruzamiento.

Tabla 3.18: Resultados de las pruebas mecánicas de los compuestos vulcanizados con hules de polimirceno sintetizados mediante polimerización en emulsión mediante proceso en semicontinuo y continuo.

Proceso	Prueba	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación a la ruptura (%)	Módulo MPa	Dureza (Shore A)
Semicontinuo	RPMY-SC <sub>3</sub>	1.77 (±0.27)	106.2 (±14.20)	2 (50%) (±0.00)	43.40 (±0.55)
Continuo	Prueba 2	1.57 (±0.90)	61.1 (±34.80)	2 (50%) (±1.00)	51.40 (±0.55)
	Prueba 4	1.20 (±0.19)	56.7 (±9.60)	2 (50%) (±1.00)	46.0 (±1.00)

Es importante destacar que los compuestos entrecruzados con PMy de las pruebas en continuo presentaron un mayor nivel de dureza en comparación con los compuestos entrecruzados con PMy de la prueba en semicontinuo. Este incremento en la dureza concuerda con lo observado en los datos de la reacción de entrecruzamiento. En una red formada por cadenas más largas, es decir, de mayor peso molecular, la restricción de movilidad debida a los enlaces de entrecruzamiento es menor, lo que resulta en un material de mayor dureza. Además, se sugiere que un alto contenido de gel previo al proceso de entrecruzamiento en el caso de la prueba en semicontinuo podría haber tenido un impacto significativo en la formación de una red más rígida al final de la reacción de vulcanización. Este efecto parece haber sido más influyente que el peso molecular de los PMy utilizados y se relaciona con la mayor resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura observadas en estos materiales.

En un estudio anterior, Sarkar y colaboradores (7) llevaron a cabo la vulcanización del mirceno utilizando una formulación similar, utilizando CBS como acelerador principal para la vulcanización. En este trabajo, utilizaron un PMy con un peso molecular de  $93,000 \text{ g mol}^{-1}$  y un contenido de gel del 13%. El compuesto vulcanizado resultante presentó una resistencia a la tensión, elongación a la ruptura y dureza de 0.6 (0.20), 140 y 32, respectivamente. Estos resultados complementan lo mencionado anteriormente, ya que a pesar de tener un peso molecular menor ( $46,500 \text{ g mol}^{-1}$  para el proceso en continuo y  $2,600 \text{ g mol}^{-1}$  para el proceso en semicontinuo), el contenido de gel del material antes de la vulcanización era mucho mayor ( $> 50\%$ ) en comparación con el trabajo de Sarkar y colaboradores.

Por último, es crucial señalar que el módulo de los materiales se mantuvo constante a pesar de las diferentes características de los PMy obtenidos, las cuales se atribuyen al proceso por el cual fueron sintetizados. Este bajo valor del módulo indica que todos los materiales analizados mantuvieron un comportamiento de tipo hule.

### 3.4.3. Análisis Mecánico Dinámico

Se utilizó el análisis mecánico-dinámico (DMA) para determinar las propiedades viscoelásticas de los compuestos entrecruzados con los PMy's sintetizados a partir del sistema de reacción en emulsión en semicontinuo y continuo. El módulo de almacenamiento ( $G'$ ) se presenta en la Figura 3.45.

Como se evidencia en la Figura 3.45, las curvas del módulo de almacenamiento se segmentan en regiones que representan la región vítrea, la transición vítreo-hulosa y la región hulosa dentro del rango de temperaturas investigado (2). Es destacable que la prueba 4 del sistema continuo exhibió valores significativamente superiores en el módulo de almacenamiento, indicando una red entrecruzada con una característica elástica más pronunciada. Esto se debe a que el módulo de almacenamiento refleja la respuesta elástica de un elastómero.

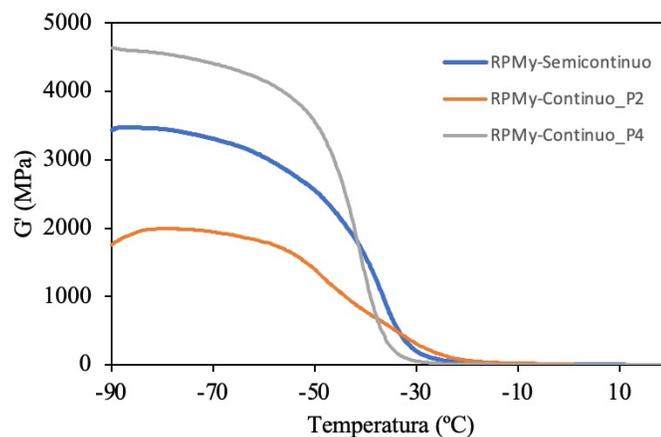


Figura 3.45: Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) de los compuestos vulcanizados con PMy's sintetizados a partir de polimerización radicalica en emulsión en semicontinuo y en continuo prueba 2 y prueba 4.

Por otro lado, en la RPMY-SC<sub>3</sub> se obtuvieron valores de módulo de almacenamiento superiores a los obtenidos en el PMy de la Prueba 2 en continuo. Este patrón se correlaciona con las curvas de entrecruzamiento, donde los compuestos vulcanizados con el PMy de la Prueba 4, al poseer un mayor peso molecular y un menor contenido de gel, mostraron una rigidez superior y, por ende, características elásticas más prominentes.

Adicionalmente, en todos los materiales, se observó una disminución en el módulo de almacenamiento a medida que se aproximaban a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), marcando la transición hacia la región hulosa (62). En esta etapa, el módulo elástico disminuye y permanece constante, indicando un cambio en las propiedades mecánicas del material hacia una mayor flexibilidad.

Además, se llevó a cabo un análisis del factor de disipación ( $\tan \delta$ ) en los compuestos entrecruzados, como se representa en la Figura 3.46  $\tan \delta$  refleja la relación entre la pérdida de energía y la energía almacenada, específicamente a través del movimiento de las cadenas poliméricas (62). La gráfica revela que los compuestos obtenidos a partir del PMy de la Prueba 4 del proceso continuo exhibieron una mayor capacidad de disipar energía, ilustrada por el pico más alto en el gráfico, a pesar de presentar una red entrecruzada con una mayor rigidez y módulo de almacenamiento.

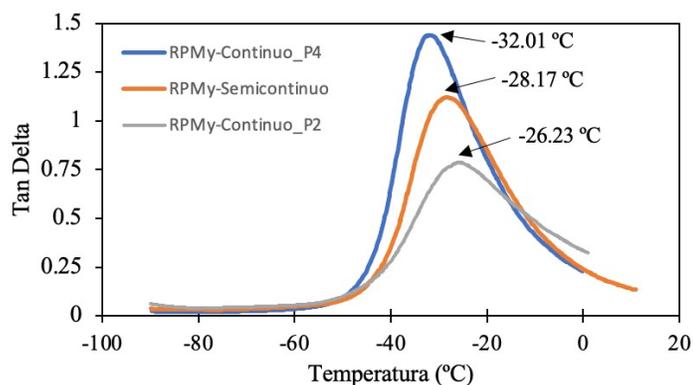


Figura 3.46: Factor de pérdida ( $\tan\delta$ ) de los compuestos vulcanizados con PMy's sintetizados a partir de polimerización radicalica en emulsión en semicontinuo y en continuo prueba 2 y prueba 4.

Los valores de  $T_g$  detectados fueron de  $-32.01$ ,  $-28.17$  y  $-26.23$  °C para los compuestos derivados del PMy de la Prueba 4 del proceso continuo, la Prueba RPMY-SC<sub>3</sub> y la Prueba 2 del proceso continuo, respectivamente. Zhang y colaboradores (63) encontraron que al agregar partículas de negro de humo como relleno durante la vulcanización del PMy acelerada por un tiazol, se aumentaba el módulo de almacenamiento de los compuestos vulcanizados. Esto se debió a la red formada entre las cadenas del PMy y las partículas, lo que restringía el movimiento de las cadenas durante el análisis mecánico dinámico. Además, observaron un aumento en la  $T_g$  detectada mediante los gráficos del factor de disipación en copolímeros P(S-co-My) al agregar el relleno de negro de humo, debido al mismo efecto.

Estos hallazgos sugieren que un mayor contenido de gel previo a la vulcanización resulta en compuestos con una red entrecruzada más densa, que impide el movimiento de las cadenas. Por lo tanto, los materiales de la prueba en semicontinuo y continuo 2, con un mayor contenido de gel, exhibieron un mayor módulo de almacenamiento y  $T_g$  más elevadas.

#### 3.4.4. Efecto Payne

El comportamiento viscoelástico no lineal del módulo de almacenamiento en función de la deformación es conocido como el efecto Payne (63). Este efecto proporciona información sobre la interacción de los componentes de la formulación de vulcanización con el hule, como se representa en la Figura 3.47. Se puede notar que las curvas de la Prueba 4 y la Prueba RPMY-SC<sub>3</sub> exhibieron comportamientos muy similares. Por otro lado, en el caso de la Prueba 2 del proceso continuo, se observó una mayor

diferencia entre el valor superior e inferior del módulo de almacenamiento. Esto indica que el proceso de mezcla de los componentes de la formulación de vulcanización fue diferente en esta prueba, lo que resultó en una menor interacción entre el hule y los componentes de la formulación. Esta variación en el proceso de mezclado podría explicar los resultados obtenidos en las reacciones de vulcanización, las propiedades mecánicas y las propiedades viscoelásticas de estos compuestos.

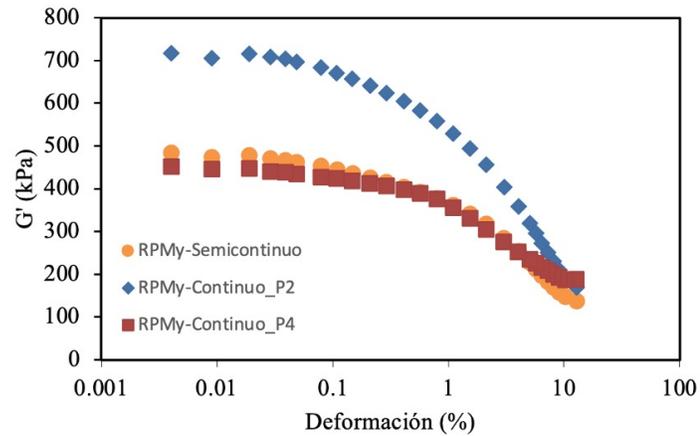


Figura 3.47: Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la deformación de los compuestos vulcanizados con PMy's sintetizados a partir de polimerización radicalica en emulsión en semicontinuo y en continuo prueba 2 y prueba 4.

# Capítulo 4

## Conclusiones

- Se logró la polimerización vía radicales libres del mirceno en emulsión utilizando procesos por lotes, semicontinuo y continuo, alcanzando altas conversiones de monómero, así como una microestructura mayormente 1,4 (*cis + trans*) y un alto contenido de gel mayor al 50% en todos los polimircenos resultantes. No se encontró una diferencia significativa en estas dos últimas características en función al proceso utilizado para la obtención del polimirceno.
- La presencia de una mezcla de microestructuras 1,2 vinilo, 3,4 y 1,4 (*cis + trans*) en los polimircenos sintetizados genera diferencias en la estabilidad térmica de las cadenas poliméricas, lo que resulta en la observación de dos pasos distintos durante la descomposición térmica del material.
- Durante el estudio de la polimerización en emulsión del mirceno mediante procesos por lotes, la aplicación de la polimerización RAFT y RITP demostró tener un impacto significativo en la conversión y el proceso de nucleación de partículas en comparación con la polimerización radicalica convencional, lo que evidenció el efecto retardante de los agentes de control utilizados. Sin embargo, es importante destacar que, en el caso de la polimerización RITP, no se logró un funcionamiento adecuado bajo las condiciones probadas en el presente estudio.
- La reactividad del doble enlace del grupo colgante en la estructura del polimirceno promueve el entrecruzamiento entre las cadenas de polimirceno sintetizadas. Utilizar menores temperaturas de reacción o reducir el tiempo de reacción, así como el uso de sistemas de iniciación redox, podrían mitigar este efecto, lo que abre nuevas rutas de investigación en los procesos estudiados.
- En cuanto a las polimerizaciones RAFT, el agente de transferencia CDSA permitió obtener polimircenos con menores contenidos de gel, pero también tuvo influencia en la velocidad de polimerización. Esto permitió el acceso a fracciones del material con un mayor peso molecular y menor dispersidad en comparación con los materiales sintetizados sin un agente de control. Es importante destacar que el CDSA no permitió una distribución equitativa de

la microestructura entre las diferentes posibilidades, es decir, 1,2 vinilo, 3,4 y 1,4 (*cis + trans*).

- Los polimircenos elegidos presentaron las características estructurales requeridas para ser vulcanizados a partir de una formulación típica basada en azufre. Los compuestos vulcanizados con polimirceno de mayor peso molecular y menor contenido de gel poseen una mayor capacidad elástica.
- El proceso en continuo emerge como una opción viable para obtener materiales elastoméricos, polidiénicos, basados en monómeros de origen renovable.
- La optimización de las condiciones de reacción en los diversos procesos, junto con la exploración de otros agentes de control, tiene el potencial de reducir aún más los contenidos de gel y de modular las características de los polimircenos resultantes. Esto abriría la puerta a la obtención de compuestos vulcanizados con una variedad de propiedades, lo que podría ampliar significativamente su uso en diferentes aplicaciones industriales y tecnológicas.

# Bibliografía

- [1] M. Tang, R. Zhang, S. Li, J. Zeng, M. Luo, Y.-X. Xu, and G. Huang, “Towards a Supertough Thermoplastic Polyisoprene Elastomer Based on a Biomimic Strategy,” *Angewandte Chemie*, vol. 130, no. 48, pp. 16062–16066, 2018.
- [2] S. Zhang, L. Han, H. Ma, P. Liu, H. Shen, L. Lei, C. Li, and L. Yang, “Investigation on Synthesis and Application Performance of Elastomers with Biogenic Myrcene,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 58, pp. 12845–12853, 2019.
- [3] P. Sahu and A. K. Bhowmick, “Redox Emulsion Polymerization of Terpenes: Mapping the Effect of the System, Structure, and Reactivity,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 46, pp. 20946–20960, 2019.
- [4] M. E. G. Mosquera, G. Jiménez, V. Tabernerero, J. Vinueza-Vaca, C. García-Estrada, K. Kosalková, A. Sola-Landa, B. Monje, C. Acosta, R. Alonso, and M. Á. Valera, “Terpenes and Terpenoids: Building Blocks to Produce Biopolymers,” *Sustainable Chemistry*, vol. 2, no. 3, pp. 467–492, 2021.
- [5] A. Gursel, E. Akca, and N. Sen, “A review on devulcanization of waste tire rubber,” *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, vol. 6, no. 1, pp. 154–160, 2018.
- [6] D. H. Lamparelli, V. Paradiso, F. D. Monica, A. Proto, S. Guerra, L. Giannini, and C. Capacchione, “Toward More Sustainable Elastomers: Stereoselective Copolymerization of Linear Terpenes with Butadiene,” *Macromolecules*, vol. 53, no. 5, pp. 1665–1673, 2020.
- [7] P. Sarkar and A. K. Bhowmick, “Terpene-Based Sustainable Elastomers : Vulcanization and Reinforcement Characteristics,” 2018.
- [8] J. Zhao and H. Schlaad, *Synthesis of Terpene-Based Polymers*, pp. 151–190. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [9] M. Serhan, M. Sprowls, D. Jackemeyer, M. Long, I. D. Perez, W. Maret, N. Tao, and E. Forzani, “Bioelastomers: current state of development,” *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, vol. 2019-Novem, 2019.

- [10] Zinelabidine Otmane Elabed, D. E. Kherroub, H. Derdar, and M. Belbachir, “Novel Cationic Polymerization of  $\beta$ -Myrcene Using a Proton Exchanged Clay (Maghnite-H+),” *Polymer Science - Series B*, vol. 63, no. 5, pp. 480–487, 2021.
- [11] X. Li, E. Mastan, W. J. Wang, B. G. Li, and S. Zhu, “Progress in reactor engineering of controlled radical polymerization: A comprehensive review,” *Reaction Chemistry and Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 23–59, 2016.
- [12] G. Odian, *Principles of polymerization*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., fourth ed., 2004.
- [13] A. Goto and T. Fukuda, “Kinetics of living radical polymerization,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 29, no. 4, pp. 329–385, 2004.
- [14] V. Hasirci, P. Y. Huri, T. E. Tanir, G. Eke, and N. Hasirci, “Polymer fundamentals: Polymer synthesis,” *Comprehensive Biomaterials II*, vol. 1, no. June 2016, pp. 478–506, 2017.
- [15] R. Köhn, “Oligo- and Polymerization of Olefins,” *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*, vol. 6, pp. 127–154, 2013.
- [16] M. Sawamoto and M. Kamigaito, “Living Radical Polymerization,” *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 41, no. 9, pp. 163–194, 2008.
- [17] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, “RAFT polymerization and some of its applications,” *Chemistry - An Asian Journal*, vol. 8, no. 8, pp. 1634–1644, 2013.
- [18] B. Y. Chong, J. Krstina, T. P. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, “Thiocarbonylthio compounds [S=C(Ph)S-R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R),” *Macromolecules*, vol. 36, no. 7, pp. 2256–2272, 2003.
- [19] V. Jitchum and S. Perrier, “Living radical polymerization of isoprene via the RAFT process,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 5, pp. 1408–1412, 2007.
- [20] G. Bar-Nes, R. Hall, V. Sharma, M. Gaborieau, D. Lucas, P. Castignolles, and R. G. Gilbert, “Controlled/living radical polymerization of isoprene and butadiene in emulsion,” *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 11, pp. 3149–3163, 2009.
- [21] R. Wei, Y. Luo, and P. Xu, “Ab initio RAFT emulsion polymerization of butadiene using the amphiphilic poly(acrylic acid-b-styrene) trithiocarbonate as both surfactant and mediator,” *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, no. 13, pp. 2980–2989, 2011.

- [22] P. Lacroix-Desmazes, J. Tonnar, and B. Boutevin, "Reverse iodine transfer polymerization (RITP) in emulsion," *Macromolecular Symposia*, vol. 248, pp. 150–157, 2007.
- [23] J. Tonnar, P. Lacroix-Desmazes, and B. Boutevin, "Living radical Ab initio emulsion polymerization of n-butyl acrylate by reverse iodine transfer polymerization," *ACS Symposium Series*, vol. 944, pp. 605–619, 2006.
- [24] J. Tonnar, P. Lacroix-Desmazes, and B. Boutevin, "Living radical ab initio emulsion polymerization of n-butyl acrylate by reverse iodine transfer polymerization (RITP): Use of persulfate as both initiator and oxidant," *Macromolecules*, vol. 40, no. 17, pp. 6076–6081, 2007.
- [25] J. Tonnar and P. Lacroix-Desmazes, "One-pot surfactant-free functional latexes by controlled radical polymerization in ab initio emulsion," *Soft Matter*, vol. 4, no. 6, pp. 1255–1260, 2008.
- [26] J. Tonnar and P. Lacroix-Desmazes, "Use of sodium iodide as the precursor to the control agent in ab initio emulsion polymerization," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 47, no. 7, pp. 1294–1297, 2008.
- [27] K. Yao and C. Tang, "Controlled polymerization of next-generation renewable monomers and beyond," *Macromolecules*, vol. 46, no. 5, pp. 1689–1712, 2013.
- [28] P. Sarkar and A. K. Bhowmick, "Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: Polymyrcene," *RSC Advances*, vol. 4, no. 106, pp. 61343–61354, 2014.
- [29] P. Sarkar and A. K. Bhowmick, "Terpene based sustainable methacrylate copolymer series by emulsion polymerization: Synthesis and structure-property relationship," *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 55, no. 16, pp. 2639–2649, 2017.
- [30] W. M. Saleh and A. S. Ismail, "Solid State Technology Synthesis and Characterization of Sustainable Copolymers with Methacrylate Monomers based on -Myrcene," *Solid State Technology*, vol. 63, no. 2, 2020.
- [31] N. Bauer, J. Brunke, and G. Kali, "Controlled Radical Polymerization of Myrcene in Bulk: Mapping the Effect of Conditions on the System," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 5, no. 11, pp. 10084–10092, 2017.
- [32] J. Hilschmann and G. Kali, "Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization," *European Polymer Journal*, vol. 73, pp. 363–373, 2015.
- [33] A. Métafiot, Y. Kanawati, J. F. Gérard, B. Defoort, and M. Marić, "Synthesis of  $\beta$ -Myrcene-Based Polymers and Styrene Block and Statistical Copolymers by SG1 Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 50, no. 8, pp. 3101–3120, 2017.

- [34] A. Métafiot, J. F. Gérard, B. Defoort, and M. Marić, “Synthesis of  $\beta$ -myrcene/glycidyl methacrylate statistical and amphiphilic diblock copolymers by SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization,” *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 56, no. 8, pp. 860–878, 2018.
- [35] A. Métafiot, L. Gagnon, S. Pruvost, P. Hubert, J. F. Gérard, B. Defoort, and M. Marić, “ $\beta$ -Myrcene/isobornyl methacrylate SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization: Synthesis and characterization of gradient, diblock and triblock copolymers,” *RSC Advances*, vol. 9, no. 6, pp. 3377–3395, 2019.
- [36] U. Kalita, S. Samanta, S. L. Banerjee, N. C. Das, and N. K. Singha, “Biobased Thermoplastic Elastomer Based on an SMS Triblock Copolymer Prepared via RAFT Polymerization in Aqueous Medium,” *Macromolecules*, vol. 54, no. 3, pp. 1478–1488, 2021.
- [37] J. Qiu, B. Charleux, and K. Matyjaszewski, “Controlled/living radical polymerization in aqueous media: Homogeneous and heterogeneous systems,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 26, no. 10, pp. 2083–2134, 2001.
- [38] J. M. Asua, “Challenges and Opportunities in Continuous Production of Emulsion Polymers: a Review,” *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 10, no. 4, pp. 311–323, 2016.
- [39] W. W. Smulders, C. W. Jones, and F. J. Schork, “Synthesis of block copolymers using RAFT miniemulsion polymerization in a train of CSTRs,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 25, pp. 9345–9354, 2004.
- [40] W. W. Smulders, C. W. Jones, and F. J. Schork, “Continuous RAFT miniemulsion polymerization of styrene in a train of CSTRs,” *AIChE Journal*, vol. 51, no. 3, pp. 1009–1021, 2005.
- [41] G. Qi, C. W. Jones, and J. F. Schork, “Transients in RAFT miniemulsion polymerization in CSTR trains,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 21, pp. 7084–7089, 2006.
- [42] A. Y. Coran, “Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, no. 1 SPEC., pp. 24–30, 2003.
- [43] P. Sarkar and A. K. Bhowmick, “Terpene Based Sustainable Elastomer for Low Rolling Resistance and Improved Wet Grip Application: Synthesis, Characterization and Properties of Poly(styrene- co -myrcene),” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, pp. 5462–5474, 2016.
- [44] A. Banda-Villanueva, J. L. González-Zapata, M. E. Martínez-Cartagena, I. Magaña, T. Córdova, R. López, L. Valencia, S. G. Medina, A. M. Rodríguez, F. Soriano, and R.Íaz de León@, “Synthesis and Vulcanization of Polymyrcene and Polyfarnesene Bio-Based Rubbers: Influence of the Chemical Structure over the

- Vulcanization Process and Mechanical Properties,” *Polymers*, vol. 14, p. 1406, mar 2022.
- [45] A. M. Santos, P. Vindevoghel, C. Graillat, A. Guyot, and J. Guillot, “Study of the thermal decomposition of potassium persulfate by potentiometry and capillary electrophoresis,” *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 34, no. 7, pp. 1271–1281, 1996.
- [46] A. Domínguez, A. Fernández, N. Gonzalez, E. Iglesias, and L. Montenegro, “Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques,” *Journal of Chemical Education*, vol. 74, no. 10, pp. 1227–1231, 1997.
- [47] S. B. Luk, L. A. Azevedo, and M. Maric, “Reversible deactivation radical polymerization of bio-based dienes,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 162, no. March, p. 104871, 2021.
- [48] Á. Pablo-Morales, M. E. Treviño, and E. Saldívar-Guerra, “Toward Bio-Sourced Elastomers with Reactive/Polar Groups. Myrcene – Glycidyl Methacrylate Copolymerization: Reactivity Ratios, Properties, and Preliminary RAFT Emulsion Polymerization,” *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 16, no. 3, pp. 1–11, 2022.
- [49] P. Sarkar and A. K. Bhowmick, “Terpene based sustainable methacrylate copolymer series by emulsion polymerization: Synthesis and structure-property relationship,” *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 55, no. 16, pp. 2639–2649, 2017.
- [50] G.íguez Riojas@, *Polimerización de estireno vía metallocenos y su aplicación en la preparación de copolímeros de ingerto*. Doctoral thesis, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2012.
- [51] R. E. Díaz de León Gómez, F. J. Enríquez-Medrano, H. Maldonado Textle, R. Mendoza Carrizales, K. Reyes Acosta, H. R. López González, J. L. Olivares Romero, and L. E. Lugo Uribe, “Synthesis and characterization of high cis-polymyrcene using neodymium-based catalysts,” *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, no. 5, pp. 823–832, 2016.
- [52] D. A. Otte, D. E. Borchmann, C. Lin, M. Weck, and K. A. Woerpel, “<sup>13</sup>C NMR spectroscopy for the quantitative determination of compound ratios and polymer end groups,” *Organic Letters*, vol. 16, no. 6, pp. 1566–1569, 2014.
- [53] M. Save, M. L. Helaye, V. De Villedon, I. Adoumaz, M. Pillet, L. Atanase, M. Lahcini, E. Deniau, A. Khoukh, V. Pellerin, I. Ly, V. Dulong, and V. Schmitt, “Biosourced Polymeric Emulsifiers for Miniemulsion Copolymerization of Myrcene and Styrene: Toward Biobased Waterborne Latex as Pickering Emulsion Stabilizer,” *Biomacromolecules*, vol. 23, no. 6, pp. 2536–2551, 2022.

- [54] T. Ledesma-González, O. Pérez-Camacho, M. E. Treviño, R. Torres-Lubián, and E. Saldívar-Guerra, “Toward Functionalized Polyolefins from the Hydrogenation of Isoprene-Glycidyl Methacrylate Copolymers Prepared by Reversible Deactivation Radical Polymerization in Heterogeneous Media,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 29, pp. 10826–10833, 2021.
- [55] M. P. Luda, M. Guaita, and O. Chiantore, “Thermal degradation of polybutadiene, 2. Overall thermal behaviour of polymers with different microstructures,” *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 193, no. 1, pp. 113–121, 1992.
- [56] J. Vinueza-Vaca, E. Franco-Mateo, V. Sessini, M. E. Marta, V. Souza-Egipsy, J. Ramos, J. F. Vega, G. Jiménez, and V. Tabernero, “Titanium-catalyzed synthesis of polymyrcene and polyanethol and application as sustainable additives for poly(lactic acid),” *Polymer*, vol. 290, no. November 2023, 2024.
- [57] S. B. Luk, A. Métafiot, J. Morize, E. Edeh, and M. Maric, “Hydrogenation of poly(myrcene) and poly(farnesene) using diimide reduction at ambient pressure,” *Journal of polymer Science*, vol. 59, pp. 2140–2153, 2021.
- [58] L. Tu, Q. Xiao, R. Wei, and X. Liu, “Fabrication and enhanced thermal conductivity of boron nitride and polyarylene ether nitrile hybrids,” *Polymers*, vol. 11, no. 8, p. 1340, 2019.
- [59] S. Gopi Sathi, R. Stoček, and O. Kratina, “Reversion free high-temperature vulcanization of cis-polybutadiene rubber with the accelerated-sulfur system,” *Express Polymer Letters*, vol. 14, no. 9, pp. 823–837, 2020.
- [60] L. González, A. Rodríguez, J. L. Valentin, A. Marcos-Fernández, and P. Posadas, “Conventional and efficient crosslinking of natural rubber effect of heterogeneities on the physical properties,” *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 58, no. 12, pp. 638–643, 2005.
- [61] A. A. Abdelsalam, S. Araby, S. H. El-Sabbagh, A. Abdelmoneim, and M. A. Hassan, “Effect of carbon black loading on mechanical and rheological properties of natural rubber/styrene-butadiene rubber/nitrile butadiene rubber blends,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 34, no. 4, pp. 490–507, 2021.
- [62] C. G. Robertson, C. J. Lin, M. Rackaitis, and C. M. Roland, “Influence of particle size and polymer-filler coupling on viscoelastic glass transition of particle-reinforced polymers,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 7, pp. 2727–2731, 2008.
- [63] S. Zhang, L. Han, H. Ma, P. Liu, H. Shen, L. Lei, C. Li, L. Yang, and Y. Li, “Investigation on synthesis and application performance of elastomers with biogenic myrcene,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 28, pp. 12845–12853, 2019.