



Tesis para obtener el grado de:

DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

PRESENTA:

MC. José Luis González Zapata

ESTUDIO CINÉTICO DE LA COPOLIMERIZACIÓN DE β -MIRCENO
Y *trans*- β -FARNESENO CON BUTADIENO Y SU APLICACIÓN
POTENCIAL EN PRODUCTOS DE ALTO CONSUMO

Asesor:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León

Co-Asesor:

Dr. Héctor Ricardo López González

Saltillo, Coahuila, México

Saltillo, Coahuila a 6 de enero de 2025

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA titulado "Estudio Cinético de la Copolimerización de β -mirceno y trans- β -farneseno con Butadieno y su Aplicación Potencial en Productos de Alto Consumo" el cual fue presentado el día 18 de diciembre 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 corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES




Dr. Florentino Soriano Corral
Presidente



Dr. Claude St. Thomas
Secretario



Dr. Jesús Heriberto Rodríguez Tobías
Primer Vocal



Dra. Adali Oliva Castañeda Facio
Segundo Vocal



Dra. Yadira Karina Reyes Acosta
Tercer Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Asesor



Dr. Héctor Ricardo López González
Co-Asesor



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA

FIRMA Jose Luis Gonzalez Zapata

TITULO: Estudio Cinético de la Copolimerización de β -mirceno y trans- β -farneseno con Butadieno y su Aplicación Potencial en Productos de Alto Consumo

ASESORES: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA



Dr. Héctor Ricardo López González 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 18 de diciembre de 2024

Sello de la Institución




Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



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

TESIS

**Estudio Cinético de la Copolimerización de β -mirceno y trans- β -farneseno con
Butadieno y su Aplicación Potencial en Productos de Alto Consumo**

Presentada por:

JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Héctor Ricardo López González

Diciembre, 2024

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

TESIS

**Estudio Cinético de la Copolimerización de β -mirceno y trans- β -farneseno con
Butadieno y su Aplicación Potencial en Productos de Alto Consumo**

Presentada por:

JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Héctor Ricardo López González

SINODALES



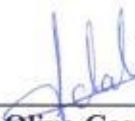
Dr. Florentino Soriano Corral
Presidente



Dr. Claude St. Thomas
Secretario



Dr. Jesús Heriberto Rodríguez Tobías
Primer Vocal



Dra. Adali Oliva Castañeda Facio
Segundo Vocal



Dra. Yadira Karina Reyes Acosta
Tercer 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 18 de diciembre de 2024

Jose Luis Gonzalez
Zapata

JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA

Nombre y Firma

Agradecimientos

Se agradece al CONAHCYT a través del proyecto de Ciencia Básica 258278 con título: “Desarrollo de nuevos materiales poliméricos basados en monómeros de origen renovable vía CCTP y reacciones de transformación” por el apoyo brindado para la realización de la presente tesis de investigación.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y a los docentes que me brindaron su conocimiento para mi formación académica. A mis asesores, Dr. Ramón Díaz de León y Dr. Ricardo López por la orientación y la dirección de este tema de investigación.

A mis sinodales: Dr. Heriberto Rodríguez, Dr. Claude St Thomas, Dr. Florentino Soriano, Dra. Adali Castañea y Dra. Karina Reyes por sus aportaciones y comentarios para mejorar el contenido de este documento.

Al personal de la planta piloto 2, Ing. Ricardo Mendoza Carrizales, Dr. José Alejandro Díaz Elizondo, Dra. Martha Roa y M.C. Hened Saade Caballero por el apoyo brindado para el manejo de los equipos y reactivos. Al apoyo técnico brindado por la L.C.Q. Ma. Guadalupe Méndez, Mtra. Myrna Salinas, L.C.Q. Maricela García, Tec. Mario Palacios y M.C. Pablo Acuña por su disposición y asistencia en las pruebas de caracterización.

Al personal de Posgrado Lic. Nancy Gpe. Espinosa Pinales e Ing. Elvia González por su orientación en lo referente a las cuestiones administrativas durante mi estancia en el centro de investigación.

En especial a mis compañeros y amigos por alentarme durante el transcurso de este proyecto.

Dedicatoria

A mis padres José y Juanita por su amor incondicional
y el siempre estar apoyándome y guiándome
en todas mis decisiones.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se buscó generar una nueva alternativa que contrarreste el uso de polímeros obtenidos de recursos no renovables (provenientes de petróleo) mediante el empleo parcial de monómeros naturales que sean capaces de igualar o superar las propiedades de los materiales a sustituir. Concretamente se emplearon copolímeros con diferente proporción de componentes provenientes de recursos fósiles (1,3-butadieno) y recursos naturales (β -mirceno y *trans*- β -farneseno). Las copolimerizaciones se realizaron a través de un proceso de coordinación tratando de alcanzar una condición de polimerización por coordinación por transferencia coordinativa (CCTP) (por sus siglas en inglés de “*coordination chain transfer polymerization*”) con la intención de mantener un control en los pesos moleculares y su distribución.

Una vez obtenidos los copolímeros y con la finalidad de compararlos con los principales usos de hules, estos fueron empleados como modificadores de impacto y además fueron vulcanizados con el fin de aprovechar los dobles enlaces pendientes presentes en las cadenas de los hules. Por un lado, los copolímeros butadieno-co-mirceno fueron empleados como modificadores de impacto en copolímeros del tipo ABS poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) obteniendo resistencias de alto impacto con un orden alrededor de 500-600 J/m. Por otro lado, los copolímeros butadieno-co-farneseno fueron empleados como modificadores de impacto en copolímeros del tipo HIPS (poliestireno de alto impacto) los cuales obtuvieron baja resistencia al impacto (menor a 50 J/m) debido a la formación de morfologías irregulares y de tipo punto presentes en los materiales obtenidos. Por último, los copolímeros fueron vulcanizados empleando una receta basada en azufre, obteniéndose deformaciones superiores a 400 % y valores de Dureza Shore A en orden de 40-50 al utilizar ambos tipos de copolímeros.

Índice

I.	Introducción	1
II.	Antecedentes	3
2.1	Terpenos basados en β -mirceno y trans- β -farneseno	5
2.2	Dieno de 1,3-butadieno	8
2.3	Homo y copolimerización de 1,3-butadieno, β -mirceno y trans- β -farneseno	9
2.3.1	Homopolimerización de 1,3-butadieno	9
2.3.1.1	Polimerización por coordinación de 1,3-butadieno	12
2.3.1.2	Sistema catalítico	13
2.3.1.3	Polimerización <i>vía</i> transferencia de cadena coordinativa (CCTP)	18
2.3.1.4	Copolimerización 1,3-butadieno	20
2.3.2	Homo y copolimerización de β -mirceno utilizando sistemas catalíticos Ziegler - Natta a base de metales lantánidos	22
2.3.3	Homo y copolimerización de trans- β -farneseno.	24
2.4	Cálculo de las relaciones de reactividad en la síntesis de copolímeros	25
2.4.1	Cálculo de las relaciones de reactividad por método Mayo-Lewis.	31
2.4.2	Cálculo de las relaciones de reactividad por método Fineman-Ross	31
2.4.3	Cálculo de las relaciones de reactividad por método Kelen-Tüdös.	32
2.5	Potenciales aplicaciones de copolímeros de 1,3-butadieno y terpenos	35
2.5.1	Modificadores de impacto	35
2.5.2	Vulcanizado de hules	37

III.	Justificación	42
IV.	Hipótesis	43
V.	Objetivo	44
5.1	Objetivos específicos	44
VI.	Metodología	45
6.1	Material empleado	45
6.1.1	Síntesis de de los copolímeros poli(butadieno-co-mirceno) y copolímeros de poli(butadieno-co-farneseno)	45
6.1.1.1	Preparación de los monómeros y disolvente	45
6.1.2	Síntesis de polímeros estirénicos resistentes al impacto	46
6.1.3	Vulcanizado de hules	47
6.2	Síntesis de copolímeros de polimirceno/butadieno y polifarneseno/polibutadieno	48
6.2.1	Preparación del sistema catalítico	48
6.2.2	Copolimerización de 1,3-butadieno con β -mirceno y <i>trans</i> - β -farneseno	48
6.3	Síntesis de ABS	49
6.4	Síntesis de HIPS	51
6.5	Preparación de compuestos de hule	53
6.5.1	Incorporación del aceite extendedor en los copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno)	53
6.5.2	Formulación de los compuestos de hule basados en los copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno)	54
6.6.	Caracterización.	55
		55

6.6.1 Copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno)	55
6.6.1.1 Cálculo de relaciones de reactividad	56
6.6.1.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)	56
6.6.1.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	56
6.6.1.4 Pruebas térmicas	57
6.6.2 Procesamiento y caracterización de ABS y HIPS	57
6.6.2.1 Condiciones para el proceso de inyección de probetas de ABS y HIPS	57
6.6.2.2 Análisis de fases	58
6.6.2.3 Análisis morfológico	59
6.6.2.4 Análisis mecánico	59
6.6.2.5 Análisis del índice de fluidez	60
6.6.2.6 Análisis dinámico-mecánico	60
6.6.3 Caracterización de hules vulcanizados	61
6.6.3.1 Efecto Payne	61
6.6.3.2 Análisis mecánico	61
6.6.3.3 Análisis dinámico-mecánico	62
6.6.3.4 Densidad de entrecruzamiento	64
VII. Discusión de resultados	64
7.1 Reacciones preliminares	68
7.2 Síntesis de copolímeros poli(butadieno-co-mirceno)	76
7.3 Síntesis de copolímeros poli(butadieno-co-farneseno)	
7.4 Copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno) para la obtención de productos: ABS, HIPS y compuestos de hule vulcanizado	83

7.4.1	Empleo de copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno) en la obtención de ABS y HIPS	88
7.4.1.1	Desarrollo morfológico y características de las fases en ABS y HIPS	88
7.4.1.2	Propiedades mecánicas y de flujo en ABS y HIPS	
7.4.1.3	Propiedades dinámico mecánicas en ABS y HIPS	92
7.4.2	Empleo de copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno) en la obtención de compuestos de hule vulcanizado	96
		100
7.4.2.1	Vulcanización de los compuestos	
7.4.2.2	Efecto Payne de los compuestos vulcanizados	100
7.4.2.3	Propiedades mecánicas de los compuestos vulcanizados	104
7.4.2.4.	Propiedades dinámico mecánicas de los compuestos vulcanizados	106
VIII.	Conclusiones	109
IX.	Bibliografía	110
		113

Índice de Figuras

Figura 1. Estructuras químicas de a) β -mirceno y b) trans- β -farneseno	7
Figura 2. Microestructuras presentes durante la polimerización del monómero de 1,3-butadieno.	10
Figura 3. Mecanismo de reacción de una polimerización por coordinación de 1,3-Butadieno con el sistema catalítico NdV3/AlR ₃ /DEAC.	14
Figura 4. Estructura química del Versatato de Neodimio.	15
Figura 5. Mecanismo <i>vía</i> CCTP	19
Figura 6. Diferentes microestructuras obtenidas de la polimerización de β -mirceno.	22
Figura 7. Diferentes estructuras que se presentan en la polimerización de trans- β -farneseno	24
Figura 8. Representación esquemática de los diferentes tipos de copolímeros: a) azar, b) bloques parcialmente aleatorizados, c) alternado, d) bloques y e) injertado.	27
Figura 9. Entrecruzamiento de cadenas de hule	39
Figura 10. Curva de curado típica obtenida durante la vulcanización	40
Figura 11. Relación del peso molecular y dispersión de pesos moleculares con respecto a la relación [Cl]/[Nd] manteniendo constante [M]/[Nd]=2500 y [Al]/[Nd]=20.	66
Figura 12. RMN ¹ H de un copolímero de poli(butadieno-co-mirceno) de la muestra Bt50My50.	69
Figura 13. RMN ¹ H de un copolímero de poli(butadieno-co-mirceno) Evolución de conversión en la copolimerización de Bt/My vs el tiempo de reacción.	70
Figura 14. Evolución de conversión en la copolimerización de Bt/My vs el tiempo de reacción.	71
Figura 15. Isómeros del mirceno: a) b-mirceno, b) a-mirceno.	72
	73

Figura 16. Gráficos para el cálculo de relaciones de reactividad por lo métodos lineales a) Fineman-Ross y b) Kelen-Tüdös de los copolímeros butadieno-co-mirceno.	
Figura 17. Distribución pesos moleculares para los diferentes copolímeros sintetizados.	75
Figura 18. Termogramas obtenidos de los copolímeros butadieno-co-mirceno sintetizados.	76
Figura 19. RMN ¹ H de un copolímero de butadieno-co-farneseno de la muestra Bt75Fa25.	77
Figura 20. RMN ¹ H de un copolímero de butadieno-co-farneseno	78
Figura 21. Evolución de conversión en la copolimerización de Bt/Fa vs el tiempo de reacción.	79
Figura 22. Gráficos para el cálculo de relaciones de reactividad por lo métodos lineales a) Fineman-Ross y b) Kelen-Tüdös de los copolímeros de poli(butadieno-co-farneseno).	80
Figura 23. Distribuciones pesos moleculares de los copolímeros de poli(butadieno-co-farneseno).	82
Figura 24. Termogramas de DSC de los copolímeros de poli(butadieno-co-farneseno).	83
Figura 25. Desarrollo morfológico obtenido por STEM de las muestras: a) ABS-B-1, b) ABS-BM-A, c) ABS-BM-B y d) ABMS-BM-C.	91
Figura 26. Desarrollo morfológico obtenido por STEM de las muestras: a) HIPS-B-1 y b) HIPS-BF-A.	92
Figura 27. Curvas de esfuerzo vs deformación de las muestras: a) ABS-B-1, b) ABS-BM-A, c) ABS-BM-B y d) ABMS-BM-C.	
Figura 28. Comportamiento dinámico mecánico de a) E' y b) tan delta en función de la temperatura correspondiente a las muestras: ABS-B-1, ABS-BM-A, ABS-BM-B y ABMS-BM-C.	94
	99

Figura 29. Comportamiento dinámico mecánico de a) E' y b) Tan delta en función de la temperatura correspondiente a las muestras: HIPS-B-1 y HIPS-BF-A.	
Figura 30. Curvas de vulcanización obtenidas a 145°C por 30 min a una frecuencia de 1.67Hz y una amplitud de 0.5° para copolímeros formulados y basados en: a) β -mirceno y b) <i>trans</i> - β -farneseno.	99
Figura 31. Curvas de efecto Payne obtenidas a 40 °C para los copolímeros formulados y vulcanizados a 145 °C basados en a) β -mirceno y b) <i>trans</i> - β -farneseno.	103
Figura 32. Comportamiento de esfuerzo vs deformación de los copolímeros formulados copolímeros formulados y vulcanizados a 145 °C basados en a) β -mirceno y b) <i>trans</i> - β -farneseno.	105
Figura 33. Densidad de entrecruzamiento de los copolímeros formulados basados en a) β -mirceno y b) <i>trans</i> - β -farneseno.	107
Figura 34. Comportamiento dinámico mecánico de a) E', b) E" y c) Tan delta en función de la temperatura correspondiente a los copolímeros basados en β -mirceno.	108
Figura 35. Comportamiento dinámico mecánico de a) E' y b) E" en función de la temperatura correspondiente a los copolímeros basados en <i>trans</i> - β -farneseno.	111

Índice de tabla

Tabla 1. Materias primas utilizadas en la síntesis de ABS.	51
Tabla 2. Materias primas utilizadas en la síntesis de HIPS.	53
Tabla 3. Formulación para el vulcanizado de hules.	54
Tabla 4. Condiciones del proceso de inyección para la obtención de probetas de ABS y HIPS	57
Tabla 5. Condiciones y concentraciones utilizadas en las reacciones preliminares	64
Tabla 6. Resultados obtenidos de las reacciones preliminares.	67
Tabla 7. Composiciones teóricas de los copolímeros de butadieno-co-mirceno.	69
Tabla 8. Resultados de la copolimerización de 1,3-butadieno/ β -mirceno.	72
Tabla 9. Relaciones de reactividad en la copolimerización de 1,3- butadieno y β -mirceno.	74
Tabla 10. Composiciones teóricas de los copolímeros de butadieno-co-farneseno.	78
Tabla 11. Relaciones de reactividad en la copolimerización de 1,3- butadieno y <i>trans</i> - β -farneseno.	81
Tabla 12. Fórmula utilizada para la síntesis de ABS.	84
Tabla 13. Resultados obtenidos de la caracterización de los copolímeros ABS sintetizados.	84
Tabla 14. Condiciones empleadas para la síntesis de copolímeros para su aplicación.	86
Tabla 15. Características del polibutadieno y copolímeros basados en β -mirceno y <i>trans</i> - β -farneseno empleados en la obtención de ABS, HIPS y compuestos de hule vulcanizado.	87
Tabla 16. Características de las fases en los diferentes ABS's sintetizados.	91
Tabla 17. Características de las fases en los diferentes HIPS's sintetizados.	91
Tabla 18. Propiedades finales de los diferentes ABS's sintetizados.	95
Tabla 19. Propiedades finales de los diferentes HIPS sintetizados.	95

Tabla 20. Resultados de módulo de almacenamiento y tan delta de los ABS y HIPS.	100
Tabla 21. Parámetros obtenidos a partir del proceso de vulcanización a 160 °C de los compuestos vulcanizados basados en β -mirceno y <i>trans</i> - β -farneseno.	103
Tabla 22. Parámetros obtenidos de curvas de efecto Payne de los compuestos vulcanizados basados en β -mirceno y <i>trans</i> - β -farneseno y vulcanizados a 145 °C. $\Delta G'$ se evaluó con el tercer ciclo de prueba.	106
Tabla 23. Propiedades mecánicas de los compuestos vulcanizados basados en β -mirceno y <i>trans</i> - β -farneseno.	108
Tabla 24. Propiedades dinámico mecánicas de los compuestos vulcanizados basados en β -mirceno y <i>trans</i> - β -farneseno.	112

I. Introducción

En la actualidad, el uso excesivo de materiales provenientes de recursos fósiles y su mala reutilización, han provocado un aumento considerable en la contaminación ambiental, pero sobre todo han comenzado a provocar cierta escasez en la disponibilidad de algunos monómeros, entre ellos el 1,3-butadieno. Por lo anterior, se han llevado a cabo diversas investigaciones con el fin de encontrar materiales de origen renovable derivados de biomásas, centrándose actualmente en el empleo de monómeros del tipo terpeno, los cuales son derivados estructurales del isopreno, provenientes de fuentes biológicas en su mayoría de aceites esenciales. [1]

Los terpenos tienen una gran utilidad en la química de los polímeros, ya que debido a sus dobles enlaces y a los grupos hidroxilos o carboxilos que presentan, se pueden disponer para llevar a cabo polimerizaciones mediante distintas *vías* o mecanismos o bien proceder con la funcionalización de los mismos polímeros obtenidos a partir de ellos. En años recientes estudios relacionados con la polimerización de terpenos, han dado lugar a la obtención de elastómeros biobasados con características semejantes a las exhibidas por polímeros obtenidos de fuentes fósiles como es el caso del polibutadieno y el poliisopreno; estos elastómeros obtenidos de fuentes fósiles son utilizados principalmente como agentes reforzantes de polímeros de ingeniería tales como el ABS, o para la fabricación de neumáticos por medio de su formulación y posterior vulcanización. En ambas aplicaciones y para promover una mejora de propiedades, se requiere de polidienos con distribución de pesos molecular estrecha y altos pesos moleculares; y si bien se requiere de una alta presencia de unidades 1,4-*cis*, también las insaturaciones de la unidad 1,2-vinilos son requeridas para promover por un lado, un mayor entrecruzamiento en las cadenas de hule en la vulcanización y por otro para brindar una mayor estabilidad a través de las reacciones de injerto durante la obtención de ABS. [2, 3]

En este sentido, la polimerización por coordinación convencional mediada con centros activos metálicos comúnmente de neodimio [4] representa la única *vía* para obtener polidienos con altos contenidos de unidades 1,4-*cis*. Sin embargo, es común encontrar distribuciones sumamente amplias, inclusive multimodales. Para contrarrestar lo anterior, se puede hacer uso de la polimerización por coordinación *vía* transferencia coordinativa también conocida como CCTP (por sus siglas en inglés de “*coordination chain transfer polymerization*”), la cual tiene como base el equilibrio dinámico entre especies activas y durmientes que se forman durante la reacción, dando como resultado un mayor control del peso molecular con altos contenidos de estructura 1,4-*cis*. [5]

Considerando lo anterior descrito, en este trabajo de tesis se realizó la síntesis y caracterización de copolímeros constituidos por 1,3-butadieno y monómeros de origen renovable del tipo β -mirceno y *trans*- β -farneseno, los cuales aportarán las insaturaciones requeridas a la cadena polidienica sin comprometer las unidades 1,4-*cis*, empleando un sistema un catalítico a base de neodimio con el objeto de mantener un control adicional en la distribución de pesos moleculares. Por último, los copolímeros obtenidos fueron probados por un lado como reforzantes de impacto en copolímeros estirenicos del tipo ABS y HIPS, y por otro lado también fueron formulados y vulcanizados para la evaluación de su desempeño final.

II. Antecedentes

La creciente preocupación en torno al tema de la contaminación ambiental como resultado del uso excesivo de materiales provenientes de fuentes fósiles, donde se estima que alrededor del 7% del petróleo obtenido se emplea en la producción de polímeros, ha desencadenado el interés de diversos grupos de investigación alrededor del mundo en el desarrollo de materiales sustentables, con el fin de sustituir y/o reducir el uso de materiales provenientes del petróleo. Una de las alternativas más viables, consiste en utilizar recursos de origen biológico como materia prima para la producción de materiales poliméricos biobasados, pero tan solo el 1% del comercio actual en la última década es acaparado por estos tipos de materiales [6].

Sin lugar a dudas, este enfoque de desarrollo sustentable está fundamentado en los principios de la “química verde”, la cual se encarga de aprovechar los recursos de origen biológico para producir materiales de utilidad, teniendo como principales puntos: a) el desarrollo de un proceso químico más efectivo y favorable al medio ambiente, b) desarrollo de productos químicos que tienen como base recursos renovables, c) mejorar la eficiencia de una reacción con el uso de catalizadores, d) minimizar el uso de reactivos y solventes tóxicos, e) disminuir los desechos y f) maximizar los ahorros de energía [7].

El término desarrollo sustentable fue introducido por la comisión Brundtland en el año de 1987 con la definición de “un desarrollo capaz de satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras, para satisfacer sus propias necesidades” [8]. No obstante, este concepto fue redefinido posteriormente, donde se plasmó que la sustentabilidad ocurre cuando mantenemos o mejoramos las condiciones materiales y sociales para la salud humana y el medio ambiente a lo largo del tiempo, sin exceder las capacidades ecológicas que los respaldan [9].

Existen normas internacionales para establecer si un polímero es de carácter sustentable; ASTM D-6866 e ISO 16620, las cuales, por medio de un método analítico estandarizado, determinan el contenido de base biológica de la muestra sólida o líquida mediante la datación por radiocarbono. Este método distingue el carbono resultante de insumos contemporáneos derivados de la biomasa y el carbono originado de insumos de origen fósil. La biomasa, a diferencia de los combustibles fósiles, contiene carbono 14, por lo que es posible calcular el porcentaje de carbono derivado de fuentes renovables a partir del carbono total presente en la muestra. Para que un polímero pueda ser de carácter sustentable debe tener mínimo un 20% de algún recurso renovable (contenido de carbono 14).

De acuerdo con los problemas anteriormente descritos, la producción de materiales poliméricos representa un gran problema ambiental debido a: 1) alta persistencia después de alcanzar su “vida útil”, 2) contaminación de aire, suelos, ríos y océanos como resultado de la mala disposición de los mismos y 3) sobre consumo de una fuente no renovable como lo son las fuentes fósiles de donde se derivan.

Entre los polímeros provenientes de fuentes fósiles de mayor producción y uso a nivel mundial, se encuentran los denominados elastómeros o hules, los cuales han encontrado amplio uso en la industria de los neumáticos, cables eléctricos, construcción, automotriz, calzado, entre otras. Tradicionalmente, estos elastómeros se utilizan en forma de compuestos formulados con altos contenidos de cargas tanto a base de carbono como minerales, tales como el negro de humo, arcillas, carbonato de calcio, óxido de silicio; así como en su estado entrecruzado o vulcanizado, lo cual impide en gran medida que los productos fabricados con ellos puedan ser reciclados por los métodos tradicionales o que la disposición final de los mismos no genere problemas serios de contaminación debido a su persistencia.

Como resultado de la problemática que representan los productos manufacturados con compuestos de hule entrecruzado o vulcanizado, en los últimos 10 años, se han llevado a cabo esfuerzos importantes de investigación y desarrollo por encontrar materias primas de fuente renovables, que puedan ser utilizadas para la síntesis de elastómeros que compitan en propiedades y desempeño con aquellos derivados de fuentes fósiles, resolviendo de esta forma, al menos parcialmente, con el sobre consumo de materias primas no renovables como lo son las fuentes fósiles de donde se derivan los monómeros que se utilizan para la síntesis del 55% al 65% de los elastómeros utilizados a nivel mundial (el otro porcentaje restante es de origen natural obtenido principalmente del árbol *Hevea Braziliensis*). En este sentido, la síntesis de elastómeros utilizando monómeros terpénicos provenientes de la biomasa, tales como el β -mirceno y el *trans*- β -farneseno motiva el interés de ser estudiados cuanto a la sustitución parcial de monómeros tales como el 1,3-butadieno o 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) en la síntesis de elastómeros sintéticos tales como el hule estireno – butadieno (SBR) y sus derivados.

2.1 β -mirceno y *trans*- β -farneseno

Dentro de la familia de sustancias químicas de origen biológico renovables, que cuentan con el potencial de ser utilizadas como monómeros para la síntesis de polímeros, se encuentran los terpenos. Los terpenos son una extensa clase de componentes biológicos con estructura molecular derivada del isopreno; es decir exhiben en su estructura unidades repetitivas de isopreno. Tienen la ventaja de tener una gran utilidad en la química de polímeros debido a la estructura química que presentan, ya que la mayoría cuentan con dobles enlaces y grupos hidroxilos o carboxilos los cuales se pueden utilizar para la síntesis y/o funcionalización de polímeros. [10] Adicionalmente, presentan propiedades interesantes como bioactividad y cristalinidad líquida haciendo que los polímeros conjugados sean útiles para materiales biotecnológicos u ópticos. [11]

Estos compuestos se pueden dividir en primarios y secundarios, los terpenos primarios consisten en unidades básicas de terpenos los cuales, a través de procesos químicos, pueden interactuar y ser la base para la formación de los terpenos secundarios. Como constituyentes de materiales poliméricos, los terpenos generalmente se ubican en tres diferentes tipos, dependiendo de la posición de los mismos en la cadena polimérica, así entonces pueden localizarse en: i) la cadena principal, ii) como grupos terminales o centrales y iii) como grupos laterales. El primer tipo está relacionado con el uso de terpenos como fuentes de monómero renovables, mientras que los otros dos tipos están enfocados en el estudio y aplicación de sus propiedades relacionados con su estructura [12]. Los compuestos terpenicos se pueden clasificar según la cantidad de las unidades de isopreno presentes en su estructura, de los cuales destaca los hemiterpenos, monoterpenos y sesquiterpenos. Los hemiterpenos presentan una unidad de isopreno (5 átomos de carbono) y son encontrados en las plantas provenientes de las regiones de las coníferas. Por su parte, los monoterpenos tienen dos unidades de isopreno (10 átomos de carbono) y tienen la característica de presentar aroma ya que son obtenidos principalmente de aceites esenciales o en plantas frutales. Y por último los sesquiterpenos presentan 3 unidades de isopreno (15 átomos de carbono) siendo muy empleados en las áreas de medicina, higiene, agricultura, cosméticos y comida debido a sus propiedades antibacterianas y antivirales; son obtenidos principalmente en la familia de las plantas asteráceas [13].

Dentro de la familia de los terpenos, destacan el β -mirceno y *trans*- β -farneseno, ambos son monómeros que presentan una estructura similar a la de un dieno conjugado, y pueden ser utilizados para producir elastómeros con propiedades capaces de suplir las necesidades de aplicación usualmente destinadas para el polibutadieno u otros elastómeros derivados del petróleo (hules etireno-butadieno (SBR), hule etileno-propileno (EPR) y hule etileno-propileno-monómero

dieno (EPDM), entre otros). En la **Figura 1** se muestran las estructuras químicas del β -mirceno y *trans*- β -farneseno.

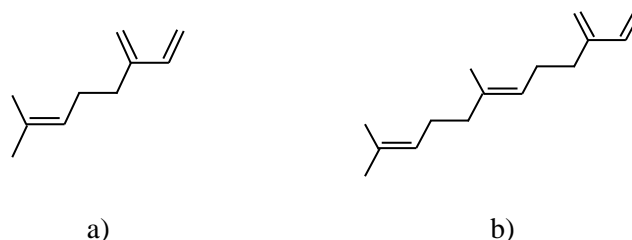


Figura 1. Estructuras químicas de a) β -mirceno y b) *trans*- β -farneseno

Respecto al β -mirceno, este es considerado como uno de los terpenos primarios, debido a que es un precursor para la formación de terpenos secundarios. Es un componente del aceite esencial de varias plantas tales como: *Laurus nobilis*, *cannabis*, *ylang-ylang*, *tomillo*, *perejil* y *lúpulo* [14]. Se produce principalmente por la pirolisis del β -pineno el cual es obtenido a partir de la trementina o naturalmente por medio de la deshidratación del terpenol geraniol [15]. El β -mirceno es un componente altamente reactivo que puede llegar a polimerizar espontáneamente incluso en el aire, su polimerización puede ser efectivamente inhibida en frío y adicionando 0.1% p/p de *p-ter*-butilcatecol, indicando que la polimerización es llevada a cabo por un mecanismo de radicales libres [16].

Referente al *trans*- β -farneseno, también forma parte de la familia de los terpenos. Este monómero es extraído de aceites esenciales, pero también puede ser liberado por áfidos de ciertas especies y se puede encontrar en el recubrimiento de plantas y frutas como el *cannabis* y la manzana. Industrialmente este compuesto es obtenido mediante la fermentación de azúcares obtenidos del almidón de maíz, empleando la modificación de los genes de la levadura para que este pueda ser

un organismo productor de hidrocarburos. Forma parte de los sequitpenoides debido a que contiene tres unidades estructurales de isoprenos unidos de forma consecutiva. El *trans*- β -farneseno crudo es principalmente obtenido a partir de nerolidol comercial, mediante un tratamiento térmico con POCl_3 /piridina por 48 h a 20°C utilizando un proceso por lotes, o por un proceso de columna al vacío utilizando Al_2O_3 /piridina a una temperatura de 200°C [17]. Aunado a lo anterior, también se ha reportado que el β -farneseno se puede obtener a partir del mirceno utilizando DIBAH por un método de reducción de esteres a aldehídos [18].

2.2 1,3-butadieno

A pesar de los grandes avances respecto a la implementación de monómeros provenientes de recursos renovables en la obtención de materiales poliméricos verdes, sin lugar a dudas los monómeros provenientes de recursos fósiles aún continúan siendo la materia prima principal para la síntesis de polímeros (elastómeros), sobre todo teniendo en cuenta que también pueden formar parte de las nuevas estructuras poliméricas conjuntamente con los monómeros de origen renovable. Más aun, permitieron generar las bases o metodologías de síntesis mediante las cuales pudo ser posible polimerizar los terpenos arriba mencionados. A continuación, se detallan algunos aspectos importantes sobre el monómero 1,3-butadieno. Corresponde a un alqueno gaseoso, incoloro, de olor parecido al de la gasolina, teniendo como principal aplicación la síntesis de hules sintéticos del tipo polibutadieno (PB) o hule estireno – butadieno (SBR). El 1,3 butadieno es comúnmente producido por 3 procesos i) steam cracking de hidrocarburos parafínicos ii) deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno y iii) deshidrogenación oxidativa de n-buteno. De estos procesos, el más importante es el proceso de steam cracking, representando más del 95% de la producción mundial de este dieno. Este proceso, se lleva a cabo mediante la pirolisis de los hidrocarburos alimentados como etanos, propanos y butanos; estos son llevados a temperaturas entre los 780 y

830°C para producir un compuesto pirolizado de hidrógeno, etileno, propileno, butadieno y otras olefinas [19].

2.3 Homo y copolímerización de 1,3-butadieno, β -mirceno y *trans*- β -farneseno

2.3.1 Homopolimerización de 1,3-butadieno

El polibutadieno es un hule sintético que se obtiene a partir de la polimerización del monómero 1,3-butadieno; es un material altamente resistente al desgaste, abrasión, tracción e impacto, también presenta una alta resiliencia, elasticidad y flexibilidad a bajas temperaturas. En términos de microestructura de la cadena polimérica, el 1,3-butadieno puede polimerizar en tres diferentes isomerías geométricas o microestructuras llamadas *cis*, *trans* y 1,2-vinilo (**Figura 2**), de las cuales dependen las propiedades finales. Los dobles enlaces en la isomería *trans* provocan que las cadenas de polímero permanezcan rectas, dando lugar a la formación de regiones semicristalinas; por su parte, los dobles enlaces en la isomería *cis* le imparten cierto grado de flexibilidad a la cadena polimérica, permitiendo generar también regiones amorfas y cristalinas, conduciendo a polibutadienos con mayor flexibilidad y resistencia al desgaste.

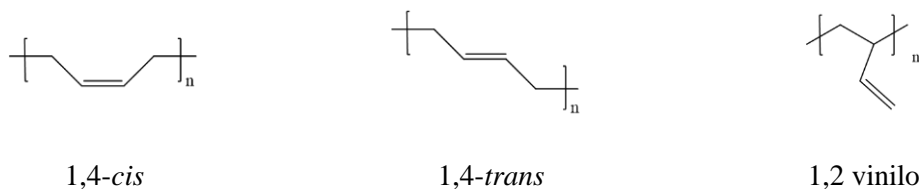


Figura 2. Microestructuras presentes durante la polimerización del monómero de 1,3-butadieno.

El contenido porcentual de las tres diferentes microestructuras en la cadena de polímero depende principalmente del mecanismo de síntesis utilizado (radicálico, aniónico y coordinación), y de las condiciones de reacción; por ejemplo, el porcentaje de microestructura *cis* y *trans* en la polimerización por radicales libres depende de la temperatura de polimerización. En tanto que en las polimerizaciones llevadas a cabo por el mecanismo de coordinación utilizando catalizadores del tipo Ziegler - Natta, generalmente depende tanto del metal base utilizado en el catalizador, así como del tipo de activador o co-catalizador utilizado. Por otro lado, en las polimerizaciones *vía* aniónica el iniciador del tipo alquillitio producirá un alto contenido de estructuras *trans* o vinílicas dependiendo del ambiente de la reacción [20].

En un intento por obtener polibutadienos de microestructura controlada y ricos en una de las tres isomerías geométricas posibles (> 90), históricamente se han llevado a cabo diversos estudios evaluando tanto catalizadores organometálicos como metaloorgánicos para lograr este fin; por ejemplo, Naylor y col. en 1975 reportaron un catalizador para la síntesis de polibutadieno con alto contenido de unidades 1,4-*trans*. El catalizador consistió de una solución de oxietéer con un agente reductor representado por la fórmula XMH_4 donde X es un metal alcalino y M puede ser aluminio o boro, un haluro de titanio mezclado con yodo molecular y un tioéter. Teniendo como resultado un termoplástico sólido, elástico, duro y cristalino con un contenido de estructuras 1,4-*trans* entre 80-99% y conversiones en el rango de 50-99% [21].

En 1981 Halasa y col. sintetizaron polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,2 vinilo a través de polimerización *vía* aniónica, utilizando como iniciador n-butillitio modificado con piperidino etano y utilizando hexano como medio de reacción. Se encontró que variando la relación entre el bis-piperidino etano con respecto al n-butillitio cuando la reacción de polimerización se llevaba a cabo entre -5° y -20°C, se promueve un aumento en la la cantidad de vinilos. Por otro lado, con un aumento en la temperatura de reacción la obtención de estructuras vinílicas presentó

un detrimento [22]. Otro trabajo en el que también se buscó un control microestructural, fue llevado a cabo por Takeuchi y col. en el año de 1992, en el cual mediante un sistema catalítico comprendido por $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ y MAO, lograron mantener el control de la microestructura 1,2 vinilo (aunque a expensas de un aumento en la distribución de pesos moleculares) [23]. Los trabajos previamente expuestos, permiten esencialmente controlar las unidades 1,2 vinilo, en el polibutadieno sin embargo, en caso de requerir un control sobre la microestructura 1,4-*cis*, debemos centrarnos en la polimerización por coordinación.

2.3.1.1 Polimerización por coordinación de 1,3-butadieno

La polimerización por coordinación se lleva a cabo utilizando un catalizador capaz de crear un centro activo a través de la coordinación - inserción de un monómero vinílico, y que a su vez permita promover la propagación de la cadena. Este tipo de polimerización es efectiva para controlar la microestructura del polímero resultante, y bajo determinadas condiciones de reacción, también permite el control de la distribución de pesos moleculares de los polímeros sintetizados (distribución de pesos moleculares estrecha). Un aspecto importante en las polimerizaciones por coordinación del monómero de 1,3-butadieno utilizando catalizadores Ziegler - Natta ternarios homogéneos (el método de polimerización por coordinación de mayor uso a nivel industrial), es la ruta de preparación del sistema catalítico, ya que de ello dependerán las propiedades finales del material [24, 25].

Existen dos rutas para la preparación del sistema catalítico las cuales son por envejecimiento “*in-situ*”. En la primera, los componentes del sistema catalítico se pre-mezclan en un orden específico en un recipiente, para posteriormente ser añadidos al reactor a una temperatura establecida y de esta forma dar inicio a la reacción de polimerización. En la segunda ruta, el agente de transferencia de cadena (trialquilaluminio o hidruro de dialquilaluminio) y el catalizador organomeálico o

metaloorgánico, son agregados al reactor junto con el monómero y el medio de reacción, para llevar a cabo la activación del catalizador dentro del reactor. Se ha demostrado que al utilizar una preparación “*in situ*” del catalizador, esto permite obtener una elevada estereoselectividad con concentraciones pequeñas de catalizador, aunque el control en la distribución de pesos moleculares no es del todo eficiente. Por su parte, los sistemas catalíticos envejecidos han mostrado tener una mayor actividad catalítica sin repercutir de manera negativa en la estereoselectividad del sitio activo del catalizador [26].

2.3.1.2 Sistema catalítico

En la polimerización de dienos conjugados como el 1,3-butadieno para la obtención de elastómeros con un alto contenido de estructura 1,4-*cis*, se han empleado catalizadores basados en Ti, Ni, Co y Nd, donde se reportado que los catalizadores a base de neodimio (Nd) son los que permiten obtener polibutadienos con un mayor porcentaje de unidades 1,4-*cis* (> 98%) [27]. Los sistemas catalíticos a base de neodimio se pueden clasificar en: i) sistemas binarios y ii) sistemas ternarios. Un sistema binario consta de un haluro de neodimio y un dialquilaluminio o dialquilmagnesio. En este sentido, Díaz de León y col. en 2015 utilizaron un catalizador en base de neodimio del tipo NdCl_3 -tripentanolato/TIBA para la polimerización por coordinación de 1,3-butadieno utilizando diferentes temperaturas de reacción, y observaron principalmente un aumento de la microestructura 1,4-*cis* a bajas temperaturas de reacción [28]. Por otro lado, un sistema ternario consiste en una combinación de un precursor de neodimio libre de haluros (trialcoxido de neodimio o tricarboxilato de neodimio), un trialquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio o dialquilmagnesio y un donador de halógeno, la adición de un donador de halógeno activa al

catalizador formando una especie catiónica, incrementa la actividad catalítica del mismo, y promueve la adición 1,4-*cis* del monómero al centro catalítico. [29]

En la **Figura 3** se puede observar el mecanismo de reacción de un sistema ternario, dando inicio con el intercambio de un ligante carboxilato del catalizador por un grupo alquilo del compuesto trialquilaluminio (co-catalizador) y este a su vez se intercambia por un halógeno (proveniente del donador de haluros) dando lugar a la formación de la especie activa.

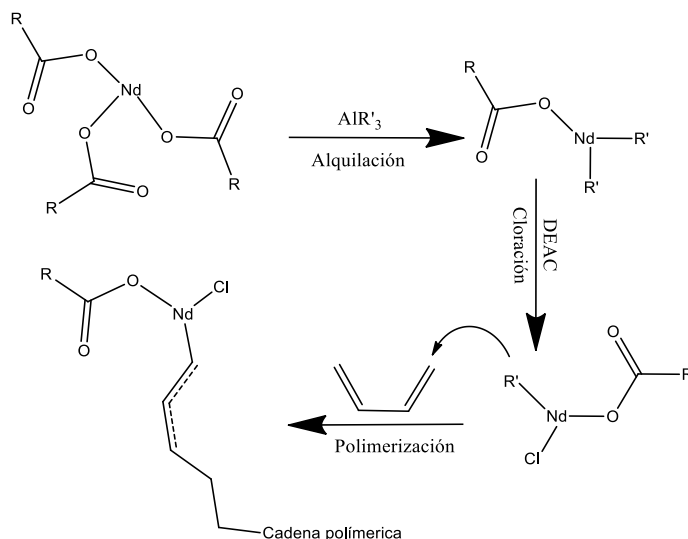


Figura 3. Mecanismo de reacción de una polimerización por coordinación de 1,3-Butadieno con el sistema catalítico NdV3/AIR₃/DEAC.

Si bien, existen diferentes trialcoxidos o tricarboxilatos de neodimio que se han utilizado para llevar a cabo la polimerización de dienos conjugados, para el caso específico del presente proyecto, el catalizador utilizado fue el versatato de neodimio. Para la activación de este catalizador se requiere como se mencionó previamente de un donador de cloro y un activador del tipo

trialquilaluminio o hidruro de dialquilaluminio [29]. En la **Figura 4** se muestra una representación esquemática de una molécula de versatato de neodimio.

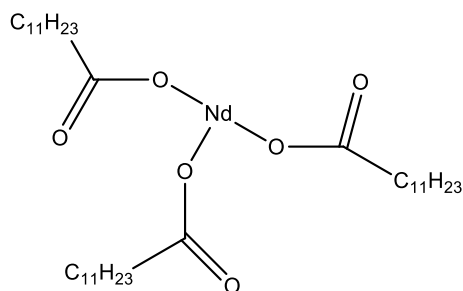


Figura 4. Estructura química del Versatato de Neodimio.

En comparación con otros catalizadores, el NdV₃ presenta distintas ventajas además de su alta solubilidad en solventes de uso industrial tales como: tolueno, ciclohexano y el hexano para la síntesis de polidienos [30]; entre las ventajas que se pueden mencionar se encuentran las siguientes:

- Alta actividad de polimerización de polidienos; típicamente supera la conversión de 95% en un tiempo de alrededor de los 60 min.
- Produce un alto contenido de microestructura 1,4-*cis* (>98%) aunado a que las cadenas del hule producido, exhiben un alto grado de linealidad; es decir no presentan ramificaciones.
- Pueden generar distribuciones de pesos moleculares estrechas.
- Los catalizadores de Nd son activos en un amplio intervalo de temperaturas.

Respecto a los co-catalizadores, éstos se pueden considerar como catalizadores débiles, su función en la polimerización es primero activar al catalizador y después incrementar la actividad catalítica por lo que también son llamados promotores. Para un sistema ternario basado en NdV₃ los co-catalizadores del tipo trialquilaluminio y donadores de halógeno como un cloruro orgánico o

alquilaluminios clorados son los más utilizados en la actualidad, además de ser los únicos utilizados en la industria [31]. Entre los alquilaluminios más utilizados para la polimerización de 1,3-butadieno se encuentran el triisobutilaluminio (Al_i-Bu₃ (TIBA)), hidruro de diisobutilaluminio (Al_i-Bu₂H (DIBAH)), trimetilaluminio (AlMe₃ (TMA)) y trietilaluminio (AlEt₃ (TEA)) [29]. Los alquilaluminios (AlR₃) son ácidos de Lewis fuertes que forman un átomo de Al tetraédico; su función como co-catalizador en una polimerización por coordinación es la de extraer los halógenos o los grupos voluminosos presentes en el catalizador a base de Nd. El número de sitios vacíos en el ion metálico activo y la distribución de la densidad de electrones depende en gran medida del tipo de alquilaluminio utilizado [32]. Estos co-catalizadores pueden ser reemplazados por aluminoxanos como el metil aluminoxano (MAO), estos aluminoxanos pueden ser de estructura lineal, cíclica, oligomérica o polimérica, en las que dos o más átomos de Al pueden estar vinculados por medio de un puente de oxígeno, teniendo estructuras del tipo R-(Al(-R)-O)_n-Al-R₂ (donde R puede ser independientemente un grupo alquilo o al alcoxi) [33]. En cambio, los donadores de halógeno son añadidos al sistema para coordinarse débilmente con el catalizador con el fin de hacer más reactivo al centro metálico y aumentar la estereoregularidad en las polimerizaciones. Entre los donadores de halógeno mayormente utilizados se encuentran el diclororuro de etilaluminio (EADC-C₂H₅AlCl₂), cloruro de dietilaluminio (DEAC-C₄H₁₀AlCl) y tricloruro de trietildialuminio (EASC-C₆H₁₅Al₂Cl₃) [29]. El efecto que se produce al cambiar el tipo de co-catalizador y donador de halógeno fue estudiado por Wilson en 1995, donde utilizó varios tipos de alquilaluminios como co-catalizadores y diferentes tipos de alquilaluminios clorados como donadores de halógeno. El cloruro de *ter*-butilo fue una de las fuentes de halógeno estudiadas, observando que en combinación con un trialquilaluminio con sustituyentes conteniendo tres átomos de carbono, se alcanzaba una mayor actividad catalítica, y a medida que aumentaba la cantidad de átomos de carbono en los sustituyentes, la actividad catalítica disminuía;

por otro lado, observó también que un sistema catalítico conteniendo una fuente de halógeno del tipo alquilaluminio clorado, era más activo que un sistema con cloruro de *ter*-butilo. Por último, se observó que la microestructura no se vio afectada al variar el tipo de alquilaluminio clorado [31]. Entre los estudios relacionados con uso del catalizador NdV_3 para la polimerización de 1,3-butadieno, se encuentra el reportado por Quirk y col. en el año 2000 donde estudiaron el efecto del donador de halógeno, el efecto del co-catalizador y la secuencia de adición del sistema catalítico sobre la conversión, la estereoregularidad y el peso molecular de los polímeros obtenidos. Así, a través del uso del sistema catalítico $\text{NdV}_3/\text{EASC}/\text{DIBAH}$, observaron que con un incremento en la concentración de EASC y DIBAH se obtenía como resultado un incremento en la conversión del monómero, aunado a una disminución del peso molecular con una distribución de pesos moleculares más amplia. La microestructura 1,4-*cis* se vio afectada por el aumento de DIBAH en el sistema catalítico y por último la secuencia de activación o preparación del sistema catalítico que promovió un mejor desarrollo de especies activas en el catalizador fue $\text{DIBAH}+\text{NdV}_3+\text{EASC}$ [34]. Otro trabajo en donde se ha utilizado el mismo sistema catalítico, es el reportado por Friebe y col. en el 2002, observando de igual manera que un aumento en la concentración del donador de halógeno incrementa la actividad catalítica pero este incremento presenta un máximo y después empieza a decaer debido a la formación de especies insolubles dada una súper cloración del catalizador y la formación de especies insolubles. Además, descubrieron que con un incremento en la concentración de EASC se producía un aumento de la microestructura 1,4-*cis* [35]. Por otro lado Mello y col. en 2008 evaluaron el efecto del envejecimiento del catalizador, mediante la síntesis de polibutadieno con un sistema catalítico de $\text{NdV}_3/\text{cloruro de } t\text{-butilo}/\text{DIBAH}$, observando que la microestructura 1,4-*cis* no se ve afectada por el cambio de temperatura en el envejecimiento del catalizador; sin embargo, registraron una disminución en la actividad del catalizador con el incremento de la temperatura de polimerización, lo cual fue atribuido a la

degradación térmica de especies catalíticas. Como consecuencia de lo anterior, existe la generación de un menor número de sitios activos que provocan distribuciones de pesos moleculares anchas [36].

La revisión de los trabajos previamente expuesta, pone de manifiesto que los sistemas catalíticos basados en NdV_3 , tienden a producir polidienos con elevada microestructura 1,4-*cis* con las condiciones adecuadas, sin embargo, otro de los factores a controlar es la distribución de pesos moleculares. Una de las propuestas es hacer uso de lo que se conoce como polimerización *vía* transferencia de cadena coordinativa (CCTP por sus siglas en Ingles de “*coordination chain transfer polymerization*”) para tener la capacidad de controlar la distribución de pesos moleculares manteniendo de manera paralela una elevada microestructura, del cual se abordará en la siguiente sección.

2.3.1.3 Polimerización *vía* transferencia de cadena coordinativa (CCTP)

La CCTP involucra el uso de un catalizador basado en un metal ya sea de transición o de tierras raras y un agente de transferencia de cadena, usualmente se utiliza un grupo alquilo metálico. En este proceso se produce la transalquilación donde la cadena macromolecular en crecimiento unida al catalizador (especie activa) puede transferirse a un agente de transferencia convirtiéndose en una especie durmiente (**Figura 5**). Este proceso involucra un equilibrio dinámico entre la propagación de la cadena y las especies durmientes [37].

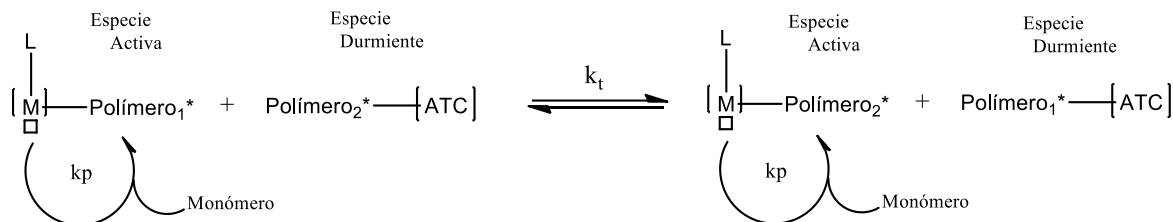


Figura 5. Mecanismo *vía* CCTP [37].

Este tipo de polimerización tiene las ventajas de utilizar catalizadores económicos, tener control de peso molecular y permitir la obtención de un polímero funcionalizado en el extremo de la cadena. Además, permite controlar la microestructura 1,4-*cis* y la arquitectura del polímero. Entre los catalizadores más utilizados para la CCTP en el caso de dienos conjugados, se encuentran el isopropóxido de neodimio y el versatato de neodimio; ambos activados y con un co-catalizador a base de aluminio, preferentemente DIBAH (también agente de transferencia de cadena) y como fuente de cloro al dicloro dimetil silano [37]. La condición más importante en la CCTP, es que la transferencia de cadena debe ser altamente eficiente, rápida y reversible entre los centros de propagación del metal activo y el agente de transferencia de cadena [38].

Entre los estudios en los que se han polimerizado dienos conjugados utilizando la CCTP se encuentran los realizados por Wang y col. en el año del 2013, en donde se investigó el efecto que se produce sobre la conversión de polibutadieno y el peso molecular al utilizar los sistemas catalíticos $\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ y $\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{DIBAH}/\text{EASC}$. Los resultados obtenidos, mostraron que un incremento en la concentración del co-catalizador en el sistema, promueve una mayor actividad catalítica y bajos pesos moleculares con distribuciones más estrechas. En relación al donador de halógeno, observaron una mayor eficiencia catalítica con un sistema utilizando como donador de halógeno EASC [38]. Por otro lado, Wang y col. copolimerizaron isopreno y ϵ -caprolactona mediante adición secuencial de monómeros para producir un copolímero por bloques

utilizando un sistema catalítico $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ por medio de una polimerización *vía* CCTP. Como resultados reportaron que las especies activas de Nd-poliisopreno pudieron iniciar la polimerización de ϵ -caprolactona por rompimiento de anillo [39]. Más recientemente, Zheng y col. llevaron a cabo la polimerización *vía* CCTP de 1,3-butadieno con el sistema catalítico $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$; en este caso las distribuciones de peso molecular obtenidas presentaron valores de dispersidad (Đ) en el orden de 1.6, aunque en este caso la microestructura obtenida fue la 1,4-*trans* [40].

2.3.1.4 Copolimerización de 1,3-butadieno

El 1,3-Butadieno normalmente es copolimerizado con monómeros de estireno y acrilonitrilo para formar hules con diferentes características. No obstante, también es común su copolimerización con otros dienos conjugados como isopreno. Jin y col. copolimerizaron estireno con butadieno empleando sistemas catalíticos a base de distintas tierras raras, obteniendo alto contenido de microestructura 1,4-*cis* en los copolímeros sintetizados. Asimismo, encontraron que una mayor actividad catalítica se ve favorecida con diferentes co-catalizadores. Por otro lado, variaron los tipos de catalizadores utilizados y observaron que aquellos con mayor actividad catalítica estaban basados en neodimio. Asimismo, evidenciaron que un aumento de estireno en la alimentación, decrece el contenido de estructuras 1,4-*cis* [41]. En cuanto a copolimerización de butadieno con terpenos poco se ha reportado en la literatura, pero se ha establecido que monómeros que se asemejan electrónicamente y estructuralmente al isopreno como lo es el 1,3-pentadieno, *trans*- β -farneseno y β -mirceno pueden presentar una eficiente copolimerización con el 1,3 butadieno [42, 43]. Ahora bien, entre los estudios en donde se ha llevado a cabo la copolimerización *vía* coordinación entre butadieno e isopreno se encuentran por ejemplo el llevado a cabo por Zhiquan

y col. donde se reportó que un sistema catalítico a base de un elemento del grupo de los lantánidos presentó una alta actividad catalítica en la copolimerización estereoespecífica entre los dienos conjugados. En este estudio, se observó de nueva cuenta una mayor actividad por parte de catalizadores a base de neodimio, en los cuales el 1,3-butadieno presentó una mayor relación de reactividades respecto al isopreno. Los copolímeros obtenidos presentaron una sola Tg la cual aumentó a una mayor temperatura a una mayor concentración de isopreno en la alimentación [44]. Oehme y col. de igual manera reportaron el uso de un catalizador a base de neodimio en la polimerización de isopreno variando las concentraciones del co-catalizador, obteniendo como resultado copolímeros con alta microestructura 1,4-*cis*; concluyendo que con un aumento en la concentración del co-catalizador se obtiene una mayor microestructura del tipo 1,4-*cis* aunada a una mayor velocidad de polimerización, pero con la obtención de polímeros de menor peso molecular. Finalmente, también detectaron una disminución en la velocidad de polimerización al aumentar la concentración de isopreno [45]. Otro trabajo similar de copolimerización de 1,3-butadieno con isopreno, pero utilizando otro sistema catalítico fue el reportado por Hu y col. en el año de 2013, donde utilizaron el sistema Nd(Oi-Pr)₃/MAO. Los resultados obtenidos mostraron una alta actividad por parte del sistema catalítico, altos contenidos de unidades 1,4-*cis*, altos pesos moleculares y \bar{M}_w/\bar{M}_n estrecha. La composición del copolímero obtenido fue acorde a la composición de alimentación. Por último, estudiaron también el uso de *t*-BuCl y encontraron un aumento en el contenido de estructura 1,4-*cis* en el copolímero [46].

2.3.2 Homo y copolimerización de β -mirceno utilizando sistemas catalíticos Ziegler - Natta a base de metales lantánidos

La polimerización del monómero β -mirceno utilizando sistemas catalíticos Ziegler - Natta a base de metales lantánidos, da como resultado un polímero con alto rendimiento y con una gran variedad

de microestructuras, esto debido a que al polimerizar las dobles ligaduras que presenta este monómero, se puede tener acceso a unidades del tipo 1,2, 3,4, 1,4-*cis*, 1,4-*trans* y algunas estructuras cíclicas como resultado de la reacción de propagación intramolecular-intermolecular en el sistema (**Figura 6**). La concentración de cada una de estas estructuras dependerá de las condiciones utilizadas en la reacción de polimerización [47, 48].

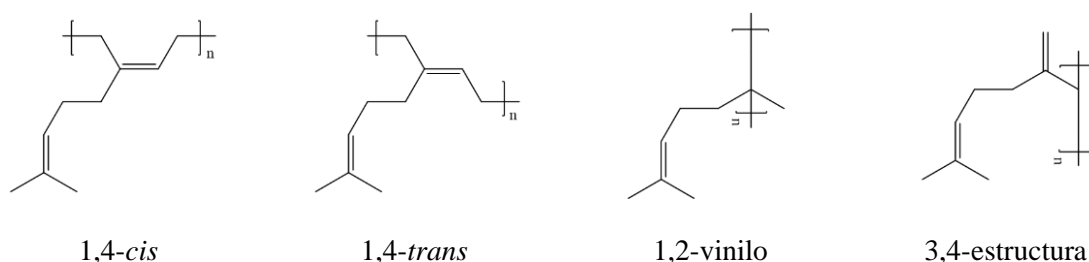


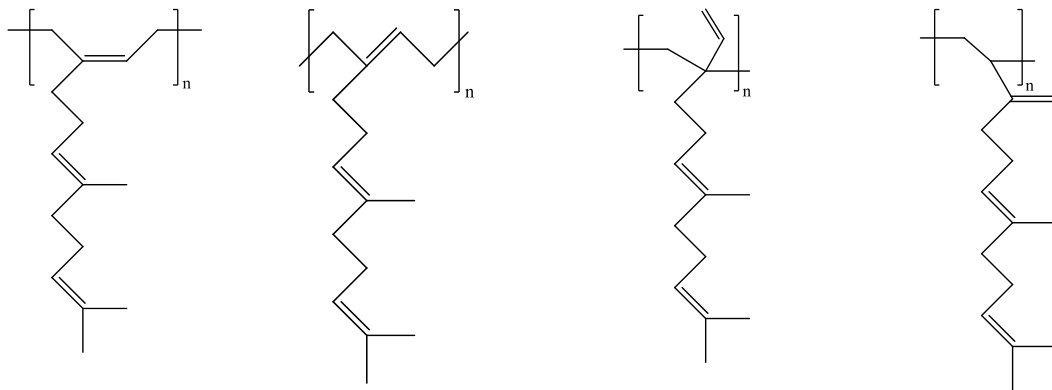
Figura 6. Diferentes microestructuras obtenidas de la polimerización de β-mirceno.

Referente a la polimerización de β-mirceno, podemos mencionar el trabajo reportado por Loughmari y col. quienes polimerizaron el β-mirceno por medio de una polimerización por coordinación utilizando un catalizador basado en neodimio, en donde obtuvieron un alto contenido de estructura 1,4-*cis* (98.5 %); además, obtuvieron una \mathcal{D} estrecha [49]. Otros trabajos donde también se han utilizado catalizadores a base de neodimio, fueron llevados a cabo por Díaz de León y col. en donde utilizaron dos tipos de catalizadores para llevar a cabo la polimerización de β-mirceno. Utilizando como precursores catalíticos $\text{Nd}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ y NdV_3 , observaron una alta actividad catalítica en la polimerización empleando ciclohexano como solvente, concluyendo que el rendimiento del polímero, la composición de las microestructuras, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares pueden ser reguladas por el tipo de co-catalizador utilizado o por la relación de catalizador/co-catalizador utilizada en la polimerización [50]. Recientemente Ruvanthi y col. en el 2017 también trabajaron con catalizadores a base de Nd, para llevar a cabo la homo- y copolimerización de β-mirceno con distintos monómeros polares, y encontraron que con el sistema catalítico $\text{NdCl}_3/3\text{TPEP/TIBA}$ se podía llevar a cabo la copolimerización entre

monómeros dienicos y/o monómeros vinílicos polares de una manera cuasi-viviente, por lo que fue posible obtener copolímeros de tipo bloques [51]. Adicionalmente, también se han realizado trabajos en los que se ha llevado a cabo la copolimerización de β -mirceno con otros monómeros del tipo vinílico polares o dienicos con el fin de mejorar sus propiedades y poder ser aplicados principalmente como elastómeros [52]. En 2015 Liu y col. reportaron la copolimerización de β -mirceno con isopreno utilizando un catalizador a base de lantano, obteniendo una alta microestructura del tipo 1,4-trans, el sistema catalítico empleado dio lugar a la formación de un copolímero del tipo aleatorio; además demostraron que con este tipo de sistemas también es posible llevar a cabo una polimerización del tipo viviente, siendo posible obtener copolímeros en bloques si se procede con una adición secuencial del monómero [53].

2.3.3 Homo y copolimerización de *trans*- β -farneseno.

La polimerización de *trans*- β -farneseno también da como resultado una combinación de microestructuras del tipo 1,2-vinilos, 3,4-estructura, 1,4-*cis* y 1,4-*trans* (**Figura 7**). Las proporciones de cada microestructura dependerán también del proceso y condiciones de la polimerización.



1,4-*cis*

1,4-*trans*

1,2-vinilo

3,4-estructura

Figura 7. Diferentes estructuras que se presentan en la polimerización de *trans*- β -farneseno

Existen pocos trabajos publicados en la literatura acerca de la polimerización del monómero *trans*- β -farneseno; no obstante, se ha reportado que puede ser polimerizado *vía* radicales libres a través de un proceso en emulsión [54] o *vía* polimerización aniónica utilizando iniciadores del tipo alquil litio [55]. Otro trabajo reportado en una patente, llevó a cabo la polimerización de *trans*- β -farneseno mediante coordinación, tal polimerización se llevó a cabo usando catalizadores del tipo Ziegler-Natta, catalizadores metallocénicos o iniciadores aniónicos a base de litio [46]. Adicional a lo anterior, Raynaud y col. sintetizaron varios politerpenos utilizando un catalizador a base de hierro activado con compuestos de aluminio. Reportaron que en una mezcla de los isómeros α y β del farneseno, solo el isómero β podía ser polimerizado, alcanzando conversiones entre 84 y 90 %, pesos moleculares alrededor de los 100,000 g/mol y distribuciones de peso molecular estrechas cercanas a la unidad [56].

En cuanto a la copolimerización se refiere, Koda y col. en el 2017 patentaron la síntesis de un copolímero de farneseno con isopreno utilizando polimerización aniónica con litio como metal activo, obteniendo como resultado un copolímero aleatorio con pesos moleculares alrededor de los 100,000 g/mol y dispersidad alrededor de la unidad. También obtuvieron copolímeros en bloques debido a la adición secuencial de los monómeros [57]. Recientemente, Laur y col. llevaron a cabo la copolimerización de manera secuencial de *trans*- β -farneseno con estireno, empleando un catalizador del tipo neodimoceno [58].

2.4 Cálculo de las relaciones de reactividad en la síntesis de copolímeros

La reacción de copolimerización involucra la combinación de diferentes monómeros dentro de la misma cadena, lo que permite obtener una gran combinación de propiedades. La distribución de las unidades monoméricas en la cadena principal, dependerá de la velocidad o capacidad de un monómero de asociarse con un sitio activo en crecimiento. Una de las formas más sencillas de obtener un copolímero, es emplear la técnica de polimerización viviente, la cual consiste en agregar a un reactor cantidades secuenciales de diferentes monómeros pudiendo obtener copolímeros en bloque [59]. Ahora bien, diferentes tipos de copolímeros son posibles de obtener en función del orden y secuencia de los monómeros utilizados, por lo que es posible obtener copolímeros con arquitectura al azar, alternada, en bloques parcialmente aleatorizados, en bloques o injertados. En la **Figura 8** se muestra una representación esquemática de los tipos de copolímeros previamente mencionados.

- a) Copolímeros al azar, en este caso los monómeros no cuentan con una distribución específica por lo que estarán distribuidos con diferente secuencia a lo largo de la cadena de polímero.
- b) Copolímeros en bloques parcialmente aleatorizados, consisten en la copolimerización de los monómeros del tipo A y B dando comienzo con la formación de un homopolímero del tipo A, después la formación de los monómeros será de forma aleatoria y por último se formará el homopolímero del tipo B.
- c) Copolímeros alternados, consisten en la formación del copolímero de manera relevada, es decir la formación de un copolímero utilizando los monómeros del tipo A y B serán -A-B-A-B-A-B-A-B-, siguiendo esa secuencia hasta terminar los monómeros en la reacción.
- d) Copolímeros en bloque, consisten en la formación por segmentos de los diferentes monómeros utilizados de manera secuencial hasta terminar los monómeros en la reacción.

e) Copolímeros de injerto o injertados, se basan en la formación de una cadena principal de un monómero del tipo A y en este caso los monómeros del tipo B, se encuentran como ramificaciones unidas a la cadena principal.

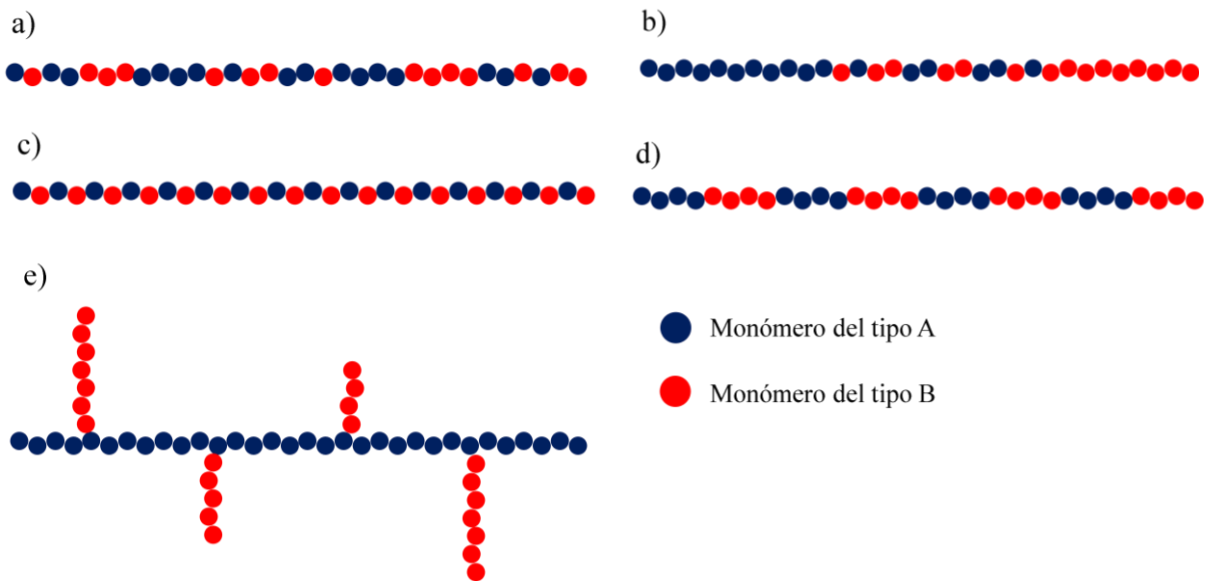


Figura 8. Representación esquemática de los diferentes tipos de copolímeros: a) azar, b) bloques parcialmente aleatorizados, c) alternado, d) bloques y e) injertado.

Para una copolimerización binaria se pueden distinguir cuatro reacciones de propagación, donde se asume que la reactividad química de la propagación de la cadena depende solo de la última unidad de monómerica (modelo terminal de copolimerización) añadida a la cadena creciente, y esta es independiente de la composición previa de la cadena de polímero. Es decir, la copolimerización de dos monómeros conduce a dos tipos de especies propagantes, una con terminación propagante del monómero M_1 y la otra con terminación propagante del monómero M_2 ; por lo tanto, las cuatro reacciones de propagación que pueden ser posible serían [59, 60].



Donde: M_1^* y M_2^* representan la terminación de la cadena en crecimiento, M_1 y M_2 representan los monómeros libres que se van a unir a la cadena en crecimiento, k_{11} y k_{12} son las constantes de propagación de la adición de los monómeros M_1 y M_2 respectivamente hacia la cadena con terminación M_1^* y k_{21} y k_{22} representan las constantes de propagación de la adición de los monómeros M_1 y M_2 respectivamente a la cadena con terminación M_2^* .

El mecanismo de propagación mostrado posee las siguientes condiciones límite:

- Si $k_{11} \gg k_{12}$ y $k_{22} \gg k_{21}$ indicaría que los monómeros solo tenderán a reaccionar con los mismos monómeros de su especie, por lo que se obtendrán polímeros con arquitectura en bloques o por su defecto homopolímeros.
- Si $k_{12} \gg k_{11}$ y $k_{21} \gg k_{22}$ existe una gran tendencia a que se formen copolímeros con arquitectura alternada.
- Si $k_{11} = k_{12}$ y $k_{22} = k_{21}$ los copolímeros formados se caracterizaran por poseer una arquitectura aleatoria.

Se asume que todas las reacciones de propagación son irreversibles. Por lo tanto, las ecuaciones de las velocidades de copolimerización estarán dadas por:

(5)

$$\begin{aligned}
-\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \\
-\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]
\end{aligned}
\tag{6}$$

El modelo clásico de copolimerización, describe el cambio relativo en las concentraciones de los monómeros como función de las concentraciones instantáneas de los monómeros y de las relaciones de reactividad, representado por la siguiente ecuación:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}
\tag{7}$$

donde: $[M_1]$ es la concentración del monómero 1, $[M_2]$ es la concentración del monómero 2 y r_1 y r_2 son la relación de las constantes de propagación k_{11}/k_{12} y k_{22}/k_{21} respectivamente. Esta relación de concentraciones instantáneas de monómeros se refiere a la concentración de copolímero formado a concentraciones muy bajas (menores del 5%), la cual generalmente es diferente a las concentraciones de alimentación debido a que unos monómeros tienden más a copolimerizar u homopolimerizar [60]. La ecuación de la copolimerización relaciona la composición de la mezcla reaccionante (f_x) con la composición instantánea del copolímero que se forma (F_x), donde:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}
\tag{8}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}
\tag{9}$$

Combinando las ecuaciones (7), (8) y (9) obtenemos:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (10)$$

Esta ecuación relaciona la cantidad de monómeros que empiezan a añadirse a él copolímero con la cantidad de monómero libre en un instante de tiempo determinado. Para el cálculo de la composición del copolímero, primero es necesario establecer algunas condiciones en función de los valores que toman las relaciones de reactividad.

- Si $r_1 = r_2 = 0$, esto indica que el k_{11} y k_{22} tenderán a ser 0, por lo que los radicales del tipo 1 nunca se unirán con los monómeros del tipo 1 y de igual manera con los monómeros y radicales del tipo 2, lo que provocara copolímeros alternados.
- Si $r_1 = r_2 = \infty$, lo que indica que k_{12} y k_{21} tenderán a ser 0, lo que provocara que los monómeros 1 y 2 solo se añadan a extremos de cadena en crecimiento con una especie radicales semejante, obteniendo dos homopolímeros.
- Si $r_1 = r_2 = 1$, lo que indica que $k_{11} = k_{12}$ y $k_{22} = k_{21}$, implica que los monómeros 1 y 2 tendrán la misma facilidad de adicionarse con los radicales 1 y 2 produciendo copolímeros aleatorios; además que la composición del copolímero en cualquier tiempo de reacción será exactamente la misma que la concentración inicial de monómeros.
- Si $r_1 r_2 = 1$, es denominada la llamada copolimerización ideal. La distribución de monómeros en la cadena en cualquier punto de la copolimerización será totalmente aleatoria, pero la composición del copolímero no será usualmente la misma que la composición de los monómeros libres.

Existen diferentes metodologías para el cálculo de las relaciones de reactividad, en su mayoría dependen del reordenamiento de la ecuación de la copolimerización (ecuación 7) para dar lugar a ecuaciones lineales, tal es el caso de los métodos Mayo-Lewis, Fineman-Ross y Kelen-Tüdös.

Existen varios factores que afectan la capacidad de los monómeros para copolimerizar; entre los cuales los más sobresalientes son los factores estéricos, la resonancia de estabilización del sitio activo y la polaridad del doble enlace [59].

2.4.1 Cálculo de las relaciones de reactividad por método Mayo-Lewis

Este método calcula las relaciones de reactividad a partir de la ecuación de copolimerización (ecuación 7) haciendo las siguientes sustituciones:

$$y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}, \quad x = \frac{M_1}{M_2} \quad (11)$$

Obteniendo:

$$y = \frac{1 + r_1 x}{1 + r_2/x} \quad (12)$$

despejando para r_2 :

$$r_2 = \frac{x(r_1 x + 1)}{y} - x \quad (13)$$

esta ecuación puede ser resuelta por un método gráfico de intersecciones evaluando r_2 vs r_1 , dándole valores a x e y [61].

2.4.2 Cálculo de las relaciones de reactividad por método Fineman-Ross

Este método gráfico calcula las relaciones de reactividad a partir de la forma integrada de la ecuación de Mayo-Lewis. Los valores de r_1 y r_2 pueden ser obtenidos gráficamente a partir de las

pendientes inicial y final en la curva de copolimerización, en la cual la composición del polímero es graficada en contra la composición de los monómeros.

Si tomamos en cuenta que $F=(M_1/M_2)$ y $f=(m_1/m_2)$, entonces la ecuación se transforma en:

$$f = F \frac{r_1 F + 1}{r_2 + f} \quad (14)$$

Reordenando la ecuación 14 podemos obtener las ecuaciones

$$\frac{F}{f}(f - 1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (15)$$

$$\frac{f - 1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \quad (16)$$

Con estas ecuaciones se pueden calcular los valores de r_1 y r_2 mediante la intersección en la coordenada de las abscisas y a través de la pendiente de la línea recta [62].

2.4.3 Cálculo de las relaciones de reactividad por método Kelen-Tüdös

Este método calcula las relaciones de reactividad a través de una ecuación lineal simple, y de igual manera nos puede describir el mecanismo de copolimerización; pero a diferencia de los métodos anteriores elimina el error de la validez del método terminal, la cual nos indica que la inserción del monómero a la cadena polimérica dependerá solo del último monómero enlazado, por lo que en este caso adiciona que el monómero a injertarse dependerá también del penúltimo monómero de la cadena. Otra desventaja que presentan los métodos anteriores es que son llevados a cabo mediante el cambio continuo de la fracción mol de la mezcla del co-monómero o por el cambio

continuo de la fracción del copolímero. Por lo que las anteriores desventajas se pueden eliminar usando la siguiente ecuación lineal [63]:

$$\frac{G}{\alpha + H} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \frac{H}{\alpha + H} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (17)$$

donde:

$$G = \frac{F(f-1)}{f} \quad (18)$$

$$H = \frac{F^2}{f} \quad (19)$$

se sustituyen valores de η y ξ para reducir la ecuación (17).

(20)

$$\eta = \frac{G}{\alpha + G}$$

$$\xi = \frac{H}{\alpha + H} \quad (21)$$

obteniendo:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad (22)$$

Donde alfa (α) es una constante arbitraria positiva obtenida de la raíz cuadrada de la multiplicación de las relaciones de la concentración de los monómeros mayor y menor obtenidas (H_M y H_m respectivamente). Representado mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \sqrt{H_M H_m} \quad (23)$$

Entre los ejemplos del uso de estos métodos en la síntesis de polímeros dienicos está el realizado por Contreras y col. donde calcularon las relaciones de reactividad de la copolimerización de isopreno con monómeros vinílicos polares del tipo anhídrido maleico y el metacrilato de glicidilo; obteniendo como resultado en ambos casos valores de $r_1 \times r_2$ menores de 0.03. Por esta razón, obtuvieron una alta tendencia hacia copolímeros alternados a bajos tiempos de copolimerización [64]. En otros trabajos relacionados con la copolimerización de monómeros dienicos se encuentra el reportado por Wang y col. en el que sintetizaron un copolímero de isopreno-butadieno a través de un proceso de copolimerización aniónica utilizando un iniciador del tipo órgano litio, obteniendo a través de este mecanismo de polimerización altos valores de relaciones de reactividad del 1,3-butadieno con respecto al isopreno, lo que indica que el butadieno tendrá preferencia a homopolimerizar y que la concentración de isopreno se aleatorizara en la cadena polibutadienica, esto debido al poco efecto estérico y a la poca polaridad que presentan las moléculas de 1,3-butadieno con el centro activo; además se observó que se formaban bloques de isopreno al final de la cadena del copolímero [65]. De igual manera Liu y col. en el año de 2011, sintetizaron un copolímero butadieno-isopreno a través de una copolimerización aniónica utilizando un iniciador de quinolinil anilido, obteniendo de igual manera una mayor relación de reactividad del 1,3-butadieno y un copolímero aleatorio [66]. En relación con la polimerización de terpenos, se han realizado trabajos como el reportado por Sarkar y col. en el año de 2016, quienes copolimerizaron β -mirceno con estireno mediante una copolimerización por radicales libres en emulsión, utilizando un persulfato como iniciador; ellos obtuvieron una mayor relación de reactividad para el β -mirceno [67]. De igual manera Metafoit y col. en el año de 2017 copolimerizaron β -mirceno con estireno mediante una copolimerización por radicales libres utilizando una alcoxiamina como iniciador, obteniendo de igual manera una mayor relación de reactividad para el β -mirceno [68].

2.5 Potenciales aplicaciones de copolímeros basados en 1,3-butadieno y terpenos

Los hules naturales y sintéticos debido a su alta elasticidad, extensibilidad, resiliencia, durabilidad y alta resistencia a la abrasión, entre otras propiedades, son usados ampliamente en muchas aplicaciones en comparación con otros materiales. Actualmente, los hules sintéticos constituidos de polibutadieno son utilizados en su gran mayoría para ser vulcanizados o como modificadores de impacto para polímeros estirénicos.

2.5.1 Modificadores de impacto: Polímeros estirénicos reforzados con hule.

Una de las principales aplicaciones de los hules es como modificadores de impacto de polímeros estirénicos. Entre ellos se encuentra el poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS); este material consiste un polímero con cadenas elastoméricas dispersas en una matriz vítrea, empleando típicamente polibutadieno. En su estructura final las cadenas de elastómero tienen injertos de poliestireno-co-acrilonitrilo (PSAN), lo cual da como resultado una buena estabilidad dimensional con la matriz de PSAN. En el ABS los grupos nitrilo se atraen fuertemente debido a su alta polaridad, con lo cual se presenta una estabilización de cargas. Esta fuerte atracción mantiene unidas las cadenas de ABS haciendo el material más resistente; así mismo, la contribución del elastómero permite que el ABS posea una de las más elevadas resistencias al impacto presentes en polímeros de ingeniería. [69, 70] Esta resistencia al impacto está fuertemente relacionada con las propiedades y concentración del elastómero utilizado, modificándose con ello la interacción que existe entre el elastómero y el copolímero de PSAN, modificando la morfología final del ABS, y por ende en las propiedades del material. Entre las principales características del elastómero que afectan a las propiedades finales del copolímero estirénico se encuentran, el contenido de

microestructuras presentes en las cadenas de elastómero y el peso molecular de las mismas. Se ha demostrado que el aumento de microestructura 1,4-*cis* en el elastómero tiene como efecto la formación de partículas de elastómero de mayor tamaño debido a la poca probabilidad de injercción del PSAN, obteniendo con ello mayor cantidad de este copolímero ocluido dentro de las cadenas de elastómero; por otro lado, también se ha demostrado que el un aumento de grupos laterales conteniendo doble enlaces en las cadenas de elastómero, ayudará a un mayor número de injertos entre las fases continua y dispersa, lo que causará una mayor compatibilidad entre ellas; adicionalmente, las partículas más pequeñas y con mayor estabilidad dimensional mejoraran las propiedades finales del material [71, 72, 73].

Otros factores que influyen en las propiedades finales de los copolímeros estirenicos es el proceso para su obtención. Entre los procesos más utilizados están i) emulsión, ii) masa y iii) suspensión. Anteriormente en nuestro grupo de trabajo se ha demostrado que uno de los procesos que permite obtener materiales estirénicos con mejores propiedades es el proceso en masa emulando un sistema de reactores tipo torre. Este proceso consiste en utilizar una serie de reactores Bach con diferentes condiciones de agitación y temperatura con el fin de aumentar la conversión de monómero a polímero sin dañar la microestructura final [69].

Además del ABS, otro polímero estirénico de gran importancia lo constituye el poliestireno de alto impacto conocido comúnmente como HIPS (por sus siglas en inglés de “*high impact polystyrene*”), es un material de los llamados “comodities” que se obtiene polimerizando estireno en presencia de un hule a través de una polimerización *vía* radicales libre mediante procesos en masa, en suspensión, o una combinación de ambas [74]. El hule base es normalmente polibutadieno (PB) y se emplea en concentraciones que varían desde 6-12 % P/P, aunque también es muy común el empleo de copolímeros de estireno/butadieno (SBR). En la literatura se ha sugerido que la composición, la regularidad estructural y el peso molecular de las secuencias tanto

de estireno como de butadieno, afectan las características moleculares y morfológicas del HIPS (con partículas menores a 1 μm) y en consecuencia sus propiedades finales [75]. Por su parte, el uso de PB da lugar a partículas de tamaños relativamente grandes (mayores a 1 μm) y morfologías tipo “salame” aportando un mejor reforzamiento mecánico que los copolímeros SB, aunque las propiedades de apariencia sufren un detrimento [76]. Finalmente, y de manera general, la morfología y por ende las propiedades del HIPS, dependen además del proceso de obtención, de las variables de síntesis tales como: tipo y contenido de hule, tipo y concentración de iniciador, velocidad de agitación y empleo de agente de transferencia de cadena [77].

2.5.2 Vulcanizado de hules

La vulcanización es un proceso químico que produce uniones entre las cadenas de los elastómeros para aumentar la fuerza retráctil beneficiando el desempeño mecánico como la elasticidad y disminuyendo la histéresis, plasticidad, pegajosidad y sensibilidad al calor y frío. Este proceso químico, genera hules que no pueden ser procesados por cualquier proceso que se requiera que el polímero fluya, por lo que es esencial vulcanizarlo cuando ya se tenga la forma final. Este proceso convierte las cadenas enmarañadas pero libres al flujo, en cadenas entrecruzadas en varios puntos de la cadena en la red molecular del material (Figura 9). Cuando el hule crudo (sin vulcanizar) es sometido a tensión, este se deforma en dirección a la tensión y mantiene esta deformación al retirar la tensión. En contraste, cuando el hule es sometido a la tensión, también se deforma en dirección a la tensión, pero este vuelve a su forma original al retirar la tensión, a esta característica se le denomina recuperación elástica [78]. De acuerdo a la teoría de la elasticidad de hules la fuerza retráctil del material vulcanizado es proporcional al número de entrecruzamientos de las cadenas por unidad de volumen. Estos entrecruzamientos pueden estar compuestos por un grupo de cadenas

pequeñas compuestas por los átomos de sulfuro, un solo átomo de sulfuro, enlaces carbono-carbono, un radical orgánico polivalente, un grupo iónico o un ion metálico polivalente [79]. La primera vulcanización que se realizó fue por medio del calentamiento de hule natural con sulfuro y posteriormente se empleó el uso de aceleradores orgánicos, mediante el calentamiento del hule en un molde con baja presión, con el fin de optimizar el curado de los componentes hulosos. Uno de los agentes entrecruzantes más utilizados es el azufre, y generalmente se añade un acelerador orgánico para un mayor entrecruzamiento [79]. El vulcanizado puede ser dividido en tres subcategorías: a) aceleración química que implica las reacciones que conducen a la formación de un agente de azufre activo, b) entrecruzamiento químico incluye reacciones que conducen a la formación de entrecruzamiento de cadenas y c) post-entrecruzamiento químico con lleva a reacciones que conducen al acortamiento del entrecruzamiento y/o a la degradación del entrecruzamiento [80].

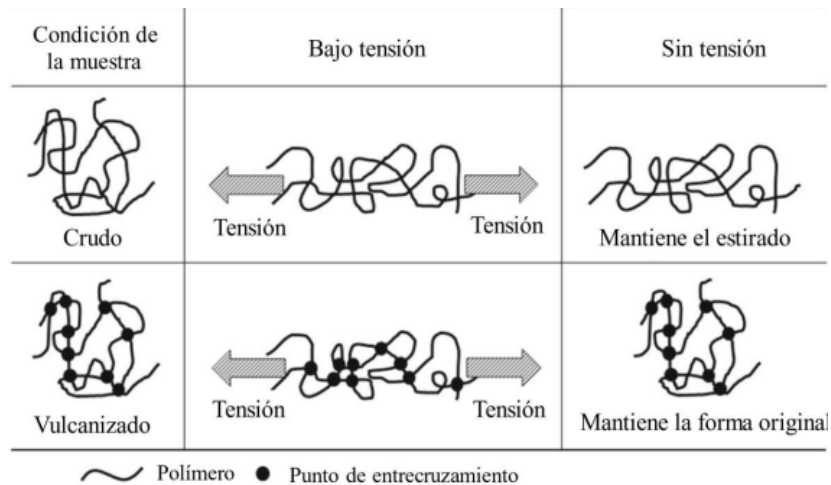


Figura 9. Entrecruzamiento de cadenas de hule [78].

Entre las características relevantes relacionadas al proceso de vulcanización es el tiempo previo al comienzo del entrecruzamiento definido como resistencia al Scorch, la velocidad de entrecruzamiento y el grado de entrecruzamiento al final del proceso. Esta resistencia al Scorch está en función del tiempo en el que a una temperatura dada se comienza a entrecruzar las cadenas generando un aumento en la viscosidad. Esto es medido por reómetros de discos oscilatorios, los cuales miden el incremento del esfuerzo de torque para mantener un grado de amplitud a consecuencia del incremento de entrecruzamiento de las cadenas. El incremento de velocidad de entrecruzamiento genera una mayor tasa de entrecruzamiento, la cual se puede controlar mediante el empleo de inhibidores capaces de controlar la resistencia al Scorch. La densidad de entrecruzamiento del elastómero puede ser controlada a través de la cantidad de microestructuras 1,2-vinílicas y los dobles enlaces de las cadenas laterales en el polimirceno y polifarneseno ya que estas facilitan la formación de entrecruzamientos entre las cadenas del hule. Si el sistema presenta un bajo grado de insaturaciones el sistema requerirá del uso de ultra-aceleradores como tiocarbamatos. [80]. En relación y resumiendo lo previamente expuesto, En la **Figura 10** se muestra la curva típica de curado correspondiente al proceso de la vulcanización [81]. Como se puede apreciar, la curva de curado se puede dividir en tres principales regiones. La primera, se denomina región de inducción, y en ella tienen a lugar las reacciones iniciales entre el acelerador, azufre, activadores y aditivos. La segunda región está asociada con las reacciones de entrecruzamiento químico de las cadenas por enlaces de azufre, lo cual conlleva a la formación de la red tridimensional de entrecruzamiento. La tercera y última región de la curva de curado es la región de postcurado donde el torque puede aumentar, disminuir o permanecer constante.

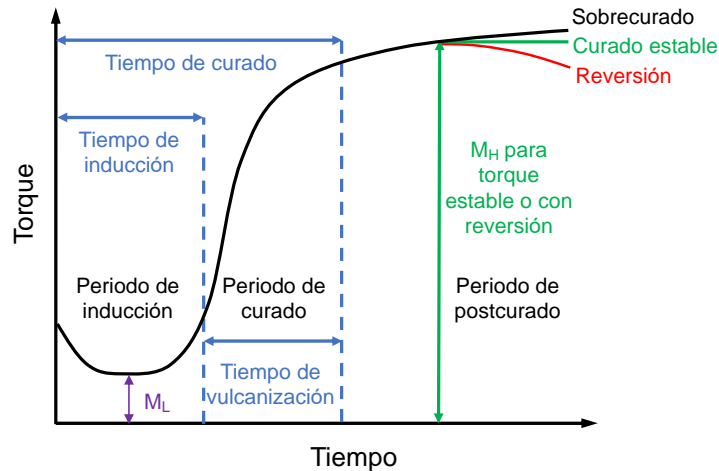


Figura 10. Curva de curado típica obtenida durante la vulcanización [81].

El tiempo de inducción (abreviado en inglés, t_{s2} , por “*scorch time*”) mostrado en la **Figura 10**, corresponde al periodo de tiempo a una temperatura constante antes de que ocurra el entrecruzamiento de las cadenas del hule. El tiempo de vulcanización y tiempo de curado hasta un determinado porcentaje de curado (en inglés, t_{c_x} , “time to a percentage of full cure” generalmente al 90 % es $t_{c_{90}}$), corresponde a un periodo de tiempo a una temperatura constante donde comienza el entrecruzamiento hasta el curado requerido relacionado al torque máximo. De manera adicional, el torque mínimo (abreviado en inglés, M_L , “*moment lowest*”), se utiliza para determinar la rigidez del hule sin curar y el torque máximo (abreviado en inglés, M_H , “*moment highest*”), mide la rigidez del material vulcanizado [82]. El M_L se encuentra en el punto más bajo de la curva de curado, mientras que el M_H es el punto más alto obtenido en la curva de curado.

III. Justificación

La importancia del proyecto es proporcionar conocimiento que puede motivar al sector industrial en la implementación de monómeros de fuente renovable mediante la ampliación del campo del conocimiento científico respecto a una nueva familia de copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno), los cuales pueden presentar el potencial de ser utilizados como hules precursores en la síntesis de ABS y HIPS, así como también en la preparación de compuestos con propiedades mecánicas mejores respecto a dureza, propiedades tensiles y dinámico-mecánicas para su potencial aplicación en el desarrollo de productos de hule vulcanizado.

IV. Hipótesis

Los copolímeros poli(butadieno-*co*-mircenio) y poli(butadieno-*co*-farneseno) sintetizados por el mecanismo de polimerización por coordinación con catalizadores Ziegler - Natta a base de neodimio, darán como resultado una microestructura altamente 1,4-*cis*. Por otro lado, la presencia de insaturaciones presentes en los grupos pendientes a la cadena principal, al ser utilizados como modificadores de impacto en la síntesis de ABS y HIPS, generará una mayor interacción entre la fase hule y vítrea lo que permitirá obtener materiales de alta resistencia al impacto. De igual forma, la presencia de estas insaturaciones permitirá obtener materiales con una alta densidad de entrecruzamiento y elevadas propiedades mecánicas de esfuerzo a la tensión y elongación al ser vulcanizados con un sistema a base de azufre.

V. Objetivos

5.1.1 Objetivo general

Estudiar la cinética de copolimerización de β -mirceno y β -farneseno con 1,3-butadieno en el escenario de la polimerización por coordinación, así como también estudiar la implementación de los copolímeros obtenidos como modificadores de impacto, en la síntesis de polímeros estirénicos resistentes al impacto del tipo poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) y poliestireno de alto impacto (HIPS), así como en la manufactura de compuestos elastoméricos vulcanizados para su potencial aplicación en la industria del hule.

5.1.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno) con diferente composición empleando un sistema catalítico terciario comprendido por: $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$, de manera de promover una alta microestructura 1,4-*cis*.
2. Determinar las constantes cinéticas de copolimerización durante las síntesis de los elastómeros mencionados en el objetivo específico 1.
3. Sintetizar y caracterizar poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) empleando los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno).
4. Sintetizar y caracterizar un polímero estirénico de alta resistencia al impacto (HIPS) empleando los copolímeros de poli(butadieno-*co*-farneseno).
5. Obtener y caracterizar compuestos vulcanizados basados en copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno) con diferente composición

VI. Metodología

6.1 Materiales empleados

6.1.1 Síntesis de copolímeros poli(butadieno-co-mirceno) y copolímeros de poli(butadieno-co-farneseno)

A continuación, se presenta un listado de los reactivos utilizados para la síntesis de los hules copoliméricos de butadieno-co-mirceno y butadieno-co-farneseno

- Monómero de β -mirceno (My) de VENTOS
- Monómero de *trans*- β -farneseno (Fa) de Amyris
- Monómero de butadieno (Bd) provisto por Sigma-Aldrich
- Ciclohexano (CHX) como disolvente (Sigma-Aldrich)
- Versatato de neodimio (NdV) catalizador (Solvay)
- Hidruro de Diisobutilaluminio (DIBAH) co-catalizador (Sigma-Aldrich)
- Dimetildiclorosilano (Me_2SiCl_2) donante de haluros (Sigma-Aldrich)

6.1.1.1 Preparación de los monómeros y disolvente

Los monómeros β -mirceno y *trans*- β -farneseno fueron lavados con hidróxido de sodio a una concentración 2M, con el fin de eliminar los inhibidores y cualquier otra sustancia que pueda afectar la polimerización, las sales generadas fueron eliminadas con lavados de agua. Posteriormente, el agua remanente después de los lavados fue removida empleando una solución de sulfato de sodio al 10% en peso hasta alcanzar pH neutro; la mezcla se dejó agitando durante un día. Finalmente, la solución se destiló a presión reducida (10mm de Hg) en presencia de sodio

metálico. El monómero de 1,3-butadieno fue purificado a través de una columna empacada con alumina y malla molecular antes de ser alimentado al reactor.

La purificación del disolvente (ciclohexano) se llevó a cabo a través de una serie de lavados con ácido sulfúrico concentrado para eliminar las impurezas; después el solvente fue neutralizado con una solución de carbonato de calcio al 20% en peso hasta alcanzar pH neutro. Posteriormente el disolvente neutralizado fue lavado con agua con el fin de eliminar las sales generadas en la reacción de neutralización. Por último, el disolvente fue destilado en presencia de sodio metálico en una atmósfera inerte de nitrógeno. Los monómeros y disolvente fueron almacenados en recipientes herméticos de acero inoxidable previamente ambientados en atmósfera inerte y a una presión superior a 40psi. La adición de los monómeros y el disolvente al reactor se llevó a cabo a través de columnas de dosificación libres de oxígeno y humedad. Cabe hacer mención que los componentes para la síntesis del catalizador se utilizaron tal como se recibieron sin alguna purificación previa.

6.1.2 Síntesis de polímeros estirénicos resistentes al impacto

Para la síntesis de las resinas estirénicas de impacto del tipo ABS y HIPS se utilizaron los siguientes reactivos:

- Monómero de estireno (S) grado industrial (poliformas)
- Monómero de acrilonitrilo (AN) grado reactivo (Sigma-Aldrich)
- Etil benceno (EB) disolvente (Sigma-Aldrich)
- Luperox 331 (L-331) iniciador bifuncional (Arkema)
- Tert-dodecil mercaptano (TDM) agente de transferencia de cadena (Sigma-Aldrich)

- Aceite mineral grado industrial (PROQUISA)
- Esteroato de Zinc, como reductor de viscosidad
- Irganox 1076, como antioxidante

Para esta síntesis, solo el monómero de estireno fue purificado con una columna rellena de alúmina y malla molecular para eliminar cualquier impureza que pueda afectar el desarrollo de la copolimerización.

6.1.3 Vulcanizado de hules

Para llevar a cabo la vulcanización de los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno), se empleó un sistema convencional a base de azufre de alto rendimiento, para el cual se utilizaron los siguientes reactivos proporcionados por Suministro de especialidades:

- Negro de humo
- Oxido de zinc
- Aceite extendedor
- Ácido esteárico
- Cera parafínica
- Azufre
- CBS (Nciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida)
- DPG (N,N'- Difenilguanidina)

6.2 Síntesis de copolímeros poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno)

6.2.1 Preparación del sistema catalítico

La preparación del sistema catalítico se llevó a cabo por un proceso de envejecimiento en una cámara de guantes bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Inicialmente se añadió en un recipiente de vidrio sellado con una septa de hule y curado previamente el DIBAH a una concentración 1M, a una relación 30:1 con respecto al precursor catalítico (NdV3), inmediatamente después se agregó el precursor catalítico NdV3 a una concentración 0.56M gota a gota, y se dejó en agitación por 5 min.; finalmente, se adicionó la fuente de halógeno (Me₂SiCl₂) en solución de ciclohexano a una concentración de 0.22M y a una relación de 1:1 con respecto al precursor catalítico. El sistema se dejó en agitación por 30min para después ser agregado al reactor e iniciar la reacción de polimerización.

6.2.2 Copolimerización de 1,3-butadieno con β -mirceno y *trans*- β -farneseno

La síntesis de los copolímeros poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno) se llevó a cabo en reactores marca Parr de acero inoxidable con capacidad de 2L. El reactor se configuró con un sistema de agitación de doble turbina y un control estricto en la temperatura de reacción mediante un controlador acoplado a una válvula de solenoide por la cual fluyó agua fría. Para la síntesis previamente el reactor se calentó hasta una temperatura superior a los 125°C; una vez superada esta temperatura se realizaron una serie de ciclos de nitrógeno-vacío con el objeto de eliminar cualquier contaminante volátil que haya sido desprendido por el calentamiento del reactor. Posteriormente, se fijó la temperatura de reacción y se adicionaron el disolvente (ciclohexano) y el o los monómeros en las composiciones deseadas y el sistema se dejó agitando a 100rpm. Al alcanzarse la temperatura de reacción, se adicionó el sistema catalítico NdV₃/DIBAH/Me₂SiCl₂ preparado previamente (sección 6.2.1), se elevó la presión del reactor a 40psi. Con la adición del sistema catalítico se dio inicio a la reacción y se dejó por un tiempo determinado de tal forma que se alcanzaran conversiones cercanas al 100 %. La reacción se finalizó

agregando 1mL de metanol acidificado, y el producto de reacción fue estabilizado con antioxidantes y separado del seno del solvente mediante precipitación en una cantidad abundante de metanol. Finalmente, la muestra fue secada a vacío a una temperatura de 50°C para su posterior uso y caracterización.

6.3 Síntesis de ABS

El copolímero ABS, se sintetizó mediante una reacción masa-masa emulando un proceso tipo torre. De inicio se añadieron al reactor las cantidades de los reactivos que se mencionan en la **Tabla 1**, dejando disolver el/los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) en la mezcla de monómeros y disolvente por una noche. Inicialmente, se llevó a cabo la etapa de pre-calentamiento donde la temperatura del reactor se llevó a 85°C, con una velocidad de agitación de 120 rpm. Al llegar a una temperatura de 75°C, se procedió a incorporar el iniciador y el agente de transferencia de cadena para iniciar la polimerización por radicales libres. El contenido de sólidos fue medido periódicamente hasta obtener un valor de 17%; En una segunda etapa de reacción, la temperatura del reactor se incrementó hasta alcanzar los 95°C y de esta forma alcanzar un 35% de sólidos (se estima que a esta temperatura y a este tiempo de reacción ya ha ocurrido la inversión de fases). Al llegar al 35% de sólidos se adicionó un 40 % más de agente de transferencia de cadena (con relación al suministrado de inicio) y 2g de estearato de zinc disuelto en etilbenceno para mejorar la fluidez del sistema de reacción. [3] En la tercera etapa de reacción se incrementó la temperatura del reactor a un valor de 105-110°C y se disminuyó la velocidad de agitación a 50 rpm; los sólidos fueron monitoreados hasta alcanzar un 45 %. Para finalizar, en la cuarta etapa de reacción la temperatura del reactor se incrementó hasta los 115-120°C con el fin de incrementar la conversión de manera térmica y se redujo la velocidad de agitación hasta 30 rpm. En esta etapa se trabajó con

una concentración de sólidos hasta el 58% para posteriormente pasar el producto a un devolatilizador. Es importante mencionar que la disminución en la velocidad de agitación y cambio de temperatura obedece al cambio de reactor o etapa que se está emulando el sistema tipo torre y se hace para preservar la morfología generada en la inversión de fases. El devolatilizador se calentó por medio de una resistencia eléctrica hasta una temperatura de 250°C. El tiempo de residencia de la melaza en el devolatilizador fue de 1h y 10min donde el monómero y el solvente liberado fueron retirados mediante una bomba de vacío a una presión reducida de -25 mm de Hg y el porcentaje de sólidos alcanzó valores del ~90%.

Tabla 1. Materias primas utilizadas en la síntesis de ABS.

Reactivo	Concentración (% p/p)
Estireno	55.4
Acrilonitrilo	18.5
Hule (PB o copolímero)	7
Etil benceno	14.1
Aceite mineral	5
Irganox 1076	0.05
Estearato de Zinc	0.02
Iniciador	0.01125
ATC	0.094

6.4 Síntesis de HIPS

Los copolímeros HIPS se sintetizaron mediante una reacción masa-masa emulando un proceso tipo torre de 3 reactores a diferentes condiciones. De inicio se añadieron al reactor las cantidades de los reactivos que se mencionan en la **Tabla 2**, dejando disolver el hule en la mezcla de monómeros y disolvente por una noche. Para dar inicio a la síntesis de copolímeros del tipo HIPS el reactor se precalentó a una temperatura de 85°C y agitación de 110rpm; al haber alcanzado la temperatura de 85°C se adicionó el iniciador y la primera parte del agente de transferencia para dar inicio a síntesis. En esta primera etapa del proceso tipo torre, la agitación del reactor se redujo a 100rpm y se utilizó una rampa de calentamiento de 90 a 123°C por un tiempo de 20 min; después de haber transcurridos los 20 minutos de la primera rampa de calentamiento, se inició una segunda rampa de calentamiento de 123 a 136°C por un tiempo de 20min; para culminar con la primera etapa de del proceso se utilizó una tercera rampa de calentamiento de 136 a 144°C por un tiempo de 20min. En esta primera etapa se espera alcanzar un porcentaje de sólidos de alrededor del 35%, y donde se espera que ya se haya suscitado la inversión de fases. [3]

Para iniciar la segunda etapa del proceso, se adicionó la segunda parte de agente de transferencia con el fin de tener un mayor control del tamaño de cadena del poliestireno formado y reducir la viscosidad; en esta etapa, de igual manera se reduce la velocidad de agitación a 66 rpm. Esta segunda etapa se dividió en dos fases; en la primera se empleó una rampa de calentamiento de 144 a 147°C por un tiempo de 30 minutos aproximadamente y en la segunda fase se mantuvo una temperatura de 148°C por un tiempo de 30min.

Para dar comienzo a la tercera etapa, se disminuyó la velocidad de agitación a 33 rpm y se adiciono 1g de estearato de zinc diluido en 20mL de disolvente para reducir la viscosidad del sistema y no tener problema de pasar la mezcla reactiva al devolatilizador. La tercera etapa dio inicio con una rampa de calentamiento de 148 a 156 °C por un tiempo de 30 minutos, al culminar este tiempo la rampa de calentamiento se incrementó de 156 a 165°C por un tiempo de 30 minutos adicionales hasta alcanzar un contenido de sólidos de $77 \pm 3 \%$.

Para culminar el proceso de síntesis del HIPS, la mezcla reactiva se transfirió en un tiempo no mayor a 15 minutos a un devolatilizador pre-calentado a una temperatura de 240°C. Una vez transferida la mezcla reactiva al devolatilizador, esta se dejó en el mismo por un tiempo de 45min con el fin de eliminar la mayor cantidad de componentes volátiles que afecten a las propiedades finales del HIPS sintetizado. Por último el material se extrajo del devolatilizador y se enfrió para su posterior caracterización.

Tabla 2. Materias primas utilizadas en la síntesis de HIPS.

Reactivo	Concentración (% p/p)
Estireno	90.18
Hule (PB o copolímero)	4.89
Etil benceno	3.94
Aceite mineral	0.86

Irganox 1076	0.0389
Estearato de Zinc	0.0599
Iniciador (Luperxo 331)	0.0182
ATC	0.0107

6.5 Preparación de compuestos de hules

6.5.1. Incorporación del aceite extendedor en los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno)

El aceite extendedor fue incorporado primeramente a los diferentes copolímeros estando todos ellos en solución con ciclohexano (tal y como fueron obtenidos del proceso de copolimerización). Inicialmente, se realizó un proceso de mezclado entre el aceite y cada correspondiente copolímero por agitación mecánica durante 35 min, para promover una adecuada homogenización del aceite en la solución de los copolímeros en ciclohexano. Enseguida, la solución fue coagulada en agua destilada conteniendo 150 ppm de Tamol y 250 ppm de CaCl₂ a una temperatura de 90°C y empleado un agitador mecánico para favorecer el proceso de coagulación. Después, el copolímero conteniendo el aceite extendedor fue secado en un molino de rodillos a 85°C y 20 rpm.

6.5.2. Formulación de los compuestos de hule basados en los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno)

Las formulaciones se prepararon en una cámara de mezclado interna Brabender con rotores tipo roller. El mezclado se realizó en dos etapas utilizando la formulación de vulcanizado para la síntesis de hule de polibutadieno [106, 107], reportada en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Formulación para el vulcanizado de hules.

Componente	Phr
------------	-----

Primera etapa (90 °C)	
Hule	100
Negro de humo	50
Aceite extendedor	30
Ácido esteárico	0.75
Óxido de Zinc	0.75
Cera parafinica	1
Segunda etapa (80°C)	
Azufre	1
CBS	2
DPG	1.5

En la primera etapa, se adicionaron los aditivos y en la segunda etapa se añadió el paquete de vulcanización. Inicialmente, se estableció una temperatura en el equipo de mezclado de 90°C y una velocidad de los rotores de 100rpm. Para iniciar el proceso de mezclado, se adicionó el correspondiente hule y se dejó en proceso de corte durante 2 min; posteriormente se adicionó el negro de humo, y se dejó mezclando hasta observar una homogeneidad en el color del compuesto de hule (aproximadamente 2 min), después, se adicionaron en el siguiente orden: ácido esteárico, óxido de zinc y cera parafínica, mezclando el compuesto por 5 minutos.

Finalmente, el compuesto se extrajo del equipo y se enfrió y bandeó por un tiempo de 5 minutos en un molino de rodillos Schwabenthan Polymix 40T. En la segunda etapa de mezclado, se fijó la temperatura del equipo en 80°C con una velocidad de rotores de 100 rpm. El compuesto enfriado previamente en el equipo de rodillos se adicionó nuevamente a la cámara de mezclado Brabender y se adicionaron en el siguiente orden: azufre, CBS y DPG respectivamente, dejando transcurrir un periodo de mezclado de 5 minutos, para posteriormente ser enfriado y bandeado de igual manera en el molino de rodillos.

6.6. Caracterización

6.6.1 Copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno)

6.6.1.1 Cálculo de relaciones de reactividad

Este cálculo se llevó a cabo al inicio de cada copolimerización, donde se obtuvieron muestras de la mezcla reactiva durante los primeros instantes de la reacción con el fin de calcular la formación instantánea del copolímero a conversiones bajas (menores de 10%). Las muestras fueron desactivadas y precipitadas inmediatamente con exceso de metanol, después fueron secadas y se disueltas en cloroformo deuterado a una relación de 20mg por 1mL. Posteriormente, a través de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) se determinó la composición del copolímero, y mediante los métodos gráficos de Finemann-Ross y Kelen Tüdös se determinaron las relaciones de reactividad tomando en cuenta la composición final del copolímero y la concentración de monómeros adicionados en la alimentación.

6.6.1.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La composición y la microestructura de las muestras de copolímero se determinó en un equipo Bruker modelo Ultrashield Plus de 500 MHz. Las muestras fueron disueltas en una relación de 20 mg de muestra en un 1mL de cloroformo deuterado para llevar a cabo el análisis de RMN ^1H y de 40mg de muestra en 1mL de cloroformo deuterado para el análisis de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C).

6.6.1.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La determinación de los pesos moleculares y su distribución, se llevó a cabo en un equipo Agilent Technologies modelo PL-GPC 50, configurado con una columna tipo mixta de 5 μm a una presión de 2.34 MPa y un flujo de solvente de elusión (THF) de 1 mL/min, acoplado a un detector de

índice de refracción, calibrado con estándares de poliestireno a una temperatura de 40°C. Las muestras para análisis se prepararon a una relación de 1mg de muestra por 1mL de solvente.

6.6.1.4 Pruebas térmicas

La caracterización térmica de los distintos copolímeros, se llevó a cabo en un equipo de DSC marca TA Instruments modelo 2000; para ello, se pesaron 5mg de muestra y se colocaron en cápsulas de aluminio. Las condiciones de análisis fueron en un rango de temperatura de -110 a 100°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min esto bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. De esta prueba fue posible identificar la temperatura de transición vítrea (T_g).

6.6.2 Procesamiento y caracterización de ABS y HIPS

6.6.2.1 Condiciones para el proceso de inyección de probetas de ABS y HIPS

Una vez obtenidos los diferentes materiales a partir del correspondiente proceso de síntesis, éstos fueron molidos con un triturador de cuchillas y posteriormente secados en una estufa a 100°C. Después cada material fue inyectado empleando las condiciones descritas en la **Tabla 4**, de donde se obtuvieron probetas con dimensiones estándar para realizar distintos ensayos de desempeño.

Tabla 4. Condiciones del proceso de inyección para la obtención de probetas de ABS y HIPS.

Parámetros y unidades	valores
Perfil de temperatura (°C)	240 / 240 / 220 / 200
Temperatura de inyección (°C)	240
Presión de inyección (bar)	110 / 90 / 80
Presión de sostenimiento (bar)	60 / 35
Tiempo de inyección (s)	25
Tiempo de enfriamiento (s)	19

Velocidad de husillo (rpm)	90
Temperatura de molde (°C)	50

6.6.2.2. Análisis de fases

Para separar la parte elastomérica tanto del PSAN libre presente en ABS como del PS libre alojado en el HIPS, se tomó 1g de muestra de cada material y se puso en contacto en 20mL de THF. Después de 24h, se procedió a centrifugar las muestras bajo condiciones de 20,000 rpm y -20°C por un tiempo de 1.5h, esto permitió separar las fases soluble e insoluble de cada material. La fase soluble se precipitó con exceso de metanol y se determinaron los pesos moleculares de PSAN y PS para ABS y HIPS respectivamente, mediante cromatografía de premiación en gel de manera semejante al procedimiento descrito en el apartado 6.6.1.3. Por su parte, con la fase insoluble se determinó el contenido de gel e índice de hinchamiento de cada material obtenido. Esto se realizó mediante el secado a 60°C en una estufa de las muestras centrifugadas previamente pesadas, obteniéndose así el peso de la muestra húmeda (el peso de la muestra antes de ser introducidas al horno) y el peso seco. Los valores del contenido de gel e índice de hinchamiento (IH) fueron obtenidos mediante las siguientes expresiones.

$$\text{Gel} = \frac{\text{g de muestra seca}}{\text{g de muestra inicial}} \times 100 \quad (24)$$

$$\text{IH} = \frac{\text{g de muestra humeda}}{\text{g de muestra seca}} \times 100 \quad (25)$$

6.6.2.3 Análisis morfológico

La morfología fue realizada sobre probetas inyectadas y analizada un equipo STEM Talos F200X-ChemiSTEM Technology, a partir de cortes criogénicos con espesor de 90 nm y teñidos con tetraóxido de osmio. Posteriormente, a partir de las micrograffías obtenidas se determinaron tanto el diámetro promedio de partícula (D_{pp}) como la fracción volumen de la fase del hule (Φ_{Hule}) a partir de las ecuaciones 25 y 26.

$$D_{pp} = \sum_{i=1}^n D_i / n \quad (25)$$

Donde: D_i es el diámetro de cada partícula y n corresponde al número total de partículas consideradas en el cálculo.

$$\Phi_{HULE} = \sum_{i=1}^n A_i / A_{total} \quad (26)$$

Donde: A_i es el área de cada partícula y A_{total} tiene que ver con el área total comprendida por la micrografía obtenida por STEM utilizada para el cálculo.

Es importante mencionar que se evaluaron alrededor de 150 partículas y se utilizó el software Image Pro 3.0 program para la determinación del tamaño de partícula y cálculo de fracción volumen.

6.6.2.4 Análisis mecánico

Sobre probetas inyectadas, se efectuaron pruebas de resistencia al impacto por el método Izod con muesca bajo la norma ASTM D-256. Asimismo, se realizaron pruebas de resistencia a la tensión bajo la norma ASTM D-638.

6.6.2.5 Análisis del índice de fluidez

El MFI (por sus siglas en inglés de “*melt flow index*”) fue analizado aplicando la norma ASTM-NOM-1238 en un plastómetro marca Dynisco, modelo 242511C, donde se realizaron 6 cortes con un lapso de 10 s entre ellos aplicando condiciones de 220 °C y 10 kg de carga para el ABS, y 200 °C y 5 kg de carga para el HIPS.

6.6.2.6 Análisis dinámico-mecánico

Se realizaron en un equipo marca TA instrument modelo Q-800 bajo las condiciones de 1 Hz de frecuencia, en un rango de temperaturas de -120°C a 120°C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, empleando una configuración *single cantilever*.

6.6.3 Caracterización de hules vulcanizados

Una vez formulados todos los compuestos de hule, se evaluó su comportamiento de vulcanización utilizando un equipo RPA (por sus siglas en inglés de “*Rubber Process Analyzer*”) elite de TA Instruments a una temperatura de 145 °C y un tiempo de 30min, a una frecuencia de oscilación de 1.67Hz y una amplitud de 0. 5°. De esta prueba se determinaron los parámetros: torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), Δ torque ($M_H - M_L$), tiempo para que inicie el entrecruzamiento (ts_2), tiempo para que el hule alcance el 90% del entrecruzamiento total (tc_{90}) e índice de velocidad de curado CRI* (por sus siglas en inglés de “*cured rate indice*”). El CRI* se determinó a partir de la ecuación 27 [83].

$$CRI^* = \frac{100}{(tc_{90} - ts_2)} \quad (27)$$

Una vez analizado el material se vulcanizó en una prensa hidráulica CARVER a una presión de 20ton/cm² a 145°C por el tiempo al cual se alcanza el 90 % de vulcanización, es decir el tc₉₀, y obtener de esta forma placas de 3 mm de espesor, de donde se obtuvieron probetas para determinar sus propiedades de desempeño.

6.6.3.1 Efecto Payne

Las pruebas de efecto Payne para inferir sobre la presencia de las fibras, se realizaron sobre las muestras vulcanizadas, en un equipo RPA elite de TA Instruments a 40 °C y 1.66 Hz de frecuencia aplicando cinco ciclos de prueba, en donde se determinó la diferencia en el módulo de almacenamiento ($\Delta G'$) a bajas (0.11 %) y altas (10.3 %) amplitudes. Para la determinación de $\Delta G'$ se utilizaron los resultados del tercer ciclo de prueba.

6.6.3.2. Análisis mecánico

El comportamiento de tensión se llevó a cabo en una Maquina Universal, considerando la norma ASTM 412 y especímenes de prueba tipo C, a una velocidad de mordazas de 500 mm/min. Por su parte, las pruebas de dureza tipo Shore A se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D2240.

6.6.3.3 Análisis dinámico mecánico

Estas pruebas se realizaron en las muestras vulcanizadas en modo tensión en un equipo DMA Q800 de TA Instruments con un barrido de temperatura de -90 a 80°C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, bajo una frecuencia de 1 Hz y 0.5 % de amplitud, empleando una configuración *dual cantilever*.

6.6.3.4 Densidad de entrecruzamiento

Se cortaron piezas de las distintas formulaciones vulcanizadas de 1 x 1cm aproximadamente y se obtuvo la masa inicial. Las muestras fueron sumergidas en 50 mL de tolueno a 30°C durante un periodo de 72h. Después, se secaron las muestras a temperatura ambiente durante 30min y se procedió a pesarlas quitando el exceso de tolueno. Las muestras hinchadas se secaron en una estufa de vacío durante 24 h a 40°C hasta obtener un peso constante. A partir de este procedimiento, se calculó la fracción volumen del hule (V_r) mediante la ecuación 28. Posteriormente, sustituyendo los valores en la ecuación 29 desarrollada por Flory-Rehner, se obtuvo el valor de la densidad de entrecruzamiento (ν) [83].

$$V_r = \frac{\frac{W_i - FW_m}{\rho_r}}{\frac{W_i - FW_m}{\rho_r} + \frac{W_s}{\rho_s}} \quad (28)$$

donde W_i es la masa de la muestra seca después del hinchamiento, F es la fracción en peso de los insolubles en la muestra, W_m es la masa de la muestra antes del hinchamiento, W_s es el peso del disolvente absorbido, ρ_r y $\rho_s = 0.73 \text{ g/cm}^3$ son la densidad del hule y disolvente respectivamente.

$$v = -\frac{\ln(1 - V_1) + V_1 + \chi V_1^2}{2\rho_r V_0 \left(V_1^{\frac{1}{3}} - \frac{V_1}{2} \right)} \quad (29)$$

donde $V_0 = 106.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ es el volumen molar del disolvente tolueno y χ es el parámetro de interacción disolvente-hule, el cual fue determinado con Hildebrand con la ecuación 30.

$$X = \beta + \frac{V_s (\delta_s - \delta_r)^2}{RT} \quad (30)$$

donde $\delta_s = 8.97 \text{ MPa}^{1/2}$ y δ_r son los parámetros de solubilidad del disolvente y hule respectivamente, R la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y β es la contribución entrópica o constante de lattice = 0.34. Ahora bien, tomando en cuenta que el parámetro de solubilidad del polimirceno = $16.8 \text{ MPa}^{1/2}$ [84, 85] es muy próximo al del polibutadieno = $17.2 \text{ MPa}^{1/2}$ y dado que no se encontraron reportes respecto al parámetro de solubilidad del polifarneseno ni de los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno), se decidió tomar en cuenta el valor del parámetro de solubilidad del polibutadieno para los distintos cálculos debido a que mayoritariamente se encuentra en los copolímeros utilizados en este estudio.

VII. Discusión de resultados

7.1 Reacciones preliminares

Como primera etapa del proyecto se llevaron a cabo reacciones preliminares, realizando homopolimerizaciones de 1,3-butadieno, con el fin de determinar las condiciones óptimas de reacción variando la temperatura de reacción y la concentración de los diferentes componentes de sistema catalítico empleado ($\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$); teniendo como variables a controlar las distribuciones de peso molecular (\bar{D}) y los pesos moleculares promedio (M_n y M_w); buscando obtener distribuciones estrechas ($\bar{D} < 2.0$) y altos pesos moleculares promedio ($M_w > 100,000$ Da). Los diferentes experimentos realizados se presentan en la **Tabla 5** teniendo como punto de partida condiciones empleadas previamente en el grupo de trabajo para la síntesis de elastómeros a través de un mecanismo de polimerización *vía* CCTP.

Tabla 5. Condiciones y concentraciones utilizadas en las reacciones preliminares

Experimento	T (°C)	% Monómeros ^a	[M]/[Nd] ^b	[Al]/[Nd] ^c	[Cl]/[Nd] ^d
E- 1	60	15.17	2475	20	0.3
E- 2	60	15.15	2475	20	0.5
E- 3	60	15.15	2475	20	0.7
E- 4	60	15.13	2475	20	1
E- 5	60	15.11	2475	20	1.3
E- 6	60	14.94	3944	20	0.5
E- 7	60	15.04	6993	20	0.5
E- 8	70	15.04	3944	25	0.5
E- 9	70	14.99	3944	30	0.5
E- 10	70	14.97	3944	30	1

^a Porcentaje en peso de monómeros en relación con la solución total.

^b Relación molar de la concentración de monómero respecto a la concentración de neodimio.

^c Relación molar de la concentración de co-catalizador respecto a la concentración de neodimio.

^d Relación molar de la concentración de la fuente de haluros respecto a la concentración de neodimio.

Los resultados preliminares que se presentan en la **Tabla 6**, nos muestran que la relación de la concentración del donador de haluros con respecto a la concentración del catalizador ($[Cl]/[Nd]$) tiene un fuerte efecto en la distribución de los pesos moleculares; alcanzando los valores más estrechos ($\mathcal{D} \leq 2.0$) cuando se utilizan relaciones $[Cl]/[Nd]$ entre 0.3 y 1.0 M, tal como lo representa la **Figura 11**. Esto puede ser atribuido a la formación preferentemente de una especie activa monohalogenada como resultado de la baja concentración de la fuente de halógeno disponible en el sistema catalítico para llevar a cabo la formación de especies activas. Estudios llevados a cabo por Jenkins y col. mencionan que en homopolimerizaciones de 1,3-butadieno empleando el sistema catalítico $NdV_3 / DIBAH / Me_2SiCl_2$ y utilizando relaciones $[Cl]/[Nd]$ en el orden de 2 a 3, se promovió la formación de especies activas mono- y di- halogenadas solubles en el medio de reacción; por otro lado, reportaron que a mayores cantidades de donador de haluros se producen especies activas hiperhalogenadas ($NdCl_3$) de corta vida e insolubles, lo que conduce a la obtención de polibutadieno de \mathcal{D} amplia [86].

No obstante, es importante mencionar que el cambio de la \mathcal{D} no es el único criterio que se ve afectado por el cambio de la relación de $[Cl]/[Nd]$, también tiene un fuerte efecto sobre el peso molecular (**Figura 11**), el contenido de micro-estructura 1,4-*cis* y la actividad del sistema catalítico. El efecto de la relación $[Al]/[Nd]$ se encuentra ampliamente reportado en la literatura [87-89], y se sabe que la fuente de aluminio juega un triple rol en las polimerizaciones por coordinación: a) co-activador de la especie catalítica, b) agente de transferencia de cadena y c) “scavenger” (reductor de impurezas). La reducción del peso molecular al incrementar la relación $[Al]/[Nd]$ (E-8 y E-9), se atribuye al incremento en las reacciones de transferencia de cadena. No obstante, al igual que con la relación $[Cl]/[Nd]$, la relación $[Al]/[Nd]$ tiene un fuerte efecto sobre la velocidad de polimerización. Encontrándose un buen equilibrio entre peso molecular promedio en peso (M_w), distribución de pesos moleculares (\mathcal{D}) y tiempo de reacción con la relación

$[Al]/[Nd]=30$ y la relación $[Cl]/[Nd]=1$. Este par de relaciones permitieron obtener polibutadieno con $M_w=85,000g/mol$, $D=1.9$ en tiempos de reacción de 60 min.

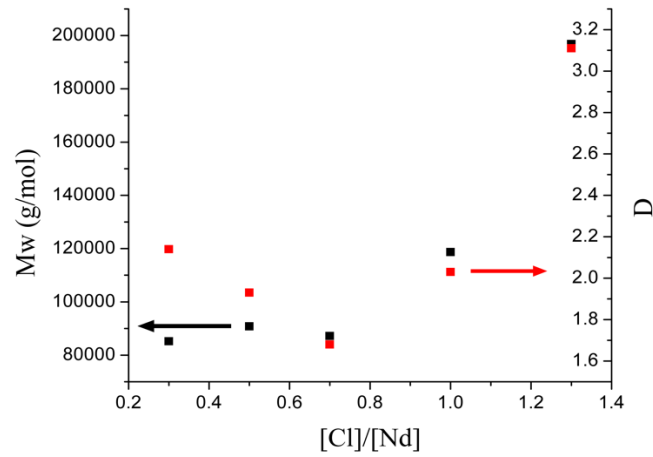


Figura 11. Relación del peso molecular y dispersión de pesos moleculares con respecto a la relación $[Cl]/[Nd]$ manteniendo constante $[M]/[Nd]=2500$ y $[Al]/[Nd]=20$.

Tabla 6. Resultados obtenidos de las reacciones preliminares.

Experimento	Conversión (%)	Tiempo (min)	Mw (g/mol)	Đ (Mw/Mn)
E-1	82	130	85 200	2.1
E-2	98	60	90 800	1.9
E-3	100	60	87 200	1.7
E-4	100	60	118 700	2.0
E-5	98	60	196 800	3.1
E-6	93	300	415 600	4.8
E-7	51	360	1 091 200	5.7
E-8	100	150	290 800	4.1
E-9	100	80	121 400	2.4
E-10	100	60	85 600	1.9

Finalmente, se evaluó el efecto de la relación monómero/catalizador ($[M]/[Nd]$) a tres niveles (2500, 4000 y 7000). En los experimentos 6 y 7 se trabajó con diferente concentración de monómero con respecto al catalizador con el fin de aumentar el peso molecular, logrando obtener pesos moleculares más elevados pero con dispersiones de pesos molecular amplias; este aumento en la concentración de monómero en la reacción da lugar a la formación de una baja cantidad de especies en crecimiento con respecto a la cantidad de monómero presente en el medio de reacción provocando una disminución en la difusividad de las moléculas de monómero en el medio de reacción, generando que se incrementara el tiempo de reacción para alcanzar conversiones mayores al 95%.

7.2 Síntesis de copolímeros poli(butadieno-*co*-mirceno)

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de las síntesis de polibutadienos de la sección anterior, y con la intención de obtener materiales elastoméricos más sustentables con una alta estereoselectividad de contenido de estructura 1,4-*cis* y buen control de pesos moleculares, se realizó la copolimerización a una temperatura de 60°C de 1,3-butadieno con β -mirceno empleando el mismo sistema catalítico (relación [Al]/[Nd]=30 y la relación [Cl]/[Nd]=1), pero con una relación molar de 4,000:1 de monómero y catalizador. En la **Tabla 7** se muestran los diferentes copolímeros butadieno-*co*-mirceno sintetizados, así como la composición teórica másica de cada muestra en la **Figura 12** se muestran la relación de las diferentes señales presentes en el desplazamiento con los protones presentes en las cadenas **[108]** del copolímero Bt50My50 (en el cual se presenciaba de mejor forma la relación de las señales). Como se puede observar en la **Tabla 7**, las composiciones obtenidas experimentalmente se asemejan a las composiciones teóricas, lo cual es un indicativo de que se obtuvo una incorporación completa de los monómeros a las cadenas del copolímero. La determinación de la composición experimental se llevó a cabo a través de espectroscopia de RMN de ^1H ; para ello, se seleccionaron las áreas correspondientes a las señales de: a) los dos protones vinílicos del polibutadieno que se encuentran a un desplazamiento de $\delta=5.35$ a 5.5 ppm, y b) la señal correspondiente a los dos protones vinílicos del β -mirceno que se encuentran a un desplazamiento de $\delta=5.10$ a 5.25 ppm (**Figura 13**) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\%Bd = \frac{A_{5.5}}{A_{5.2} + A_{5.5}} \cdot \frac{1}{2} \cdot PM_{Bd} \quad (31)$$

$$\%My = \frac{A_{5.2}}{A_{5.2} + A_{5.5}} \cdot \frac{1}{2} \cdot PM_{My} \quad (32)$$

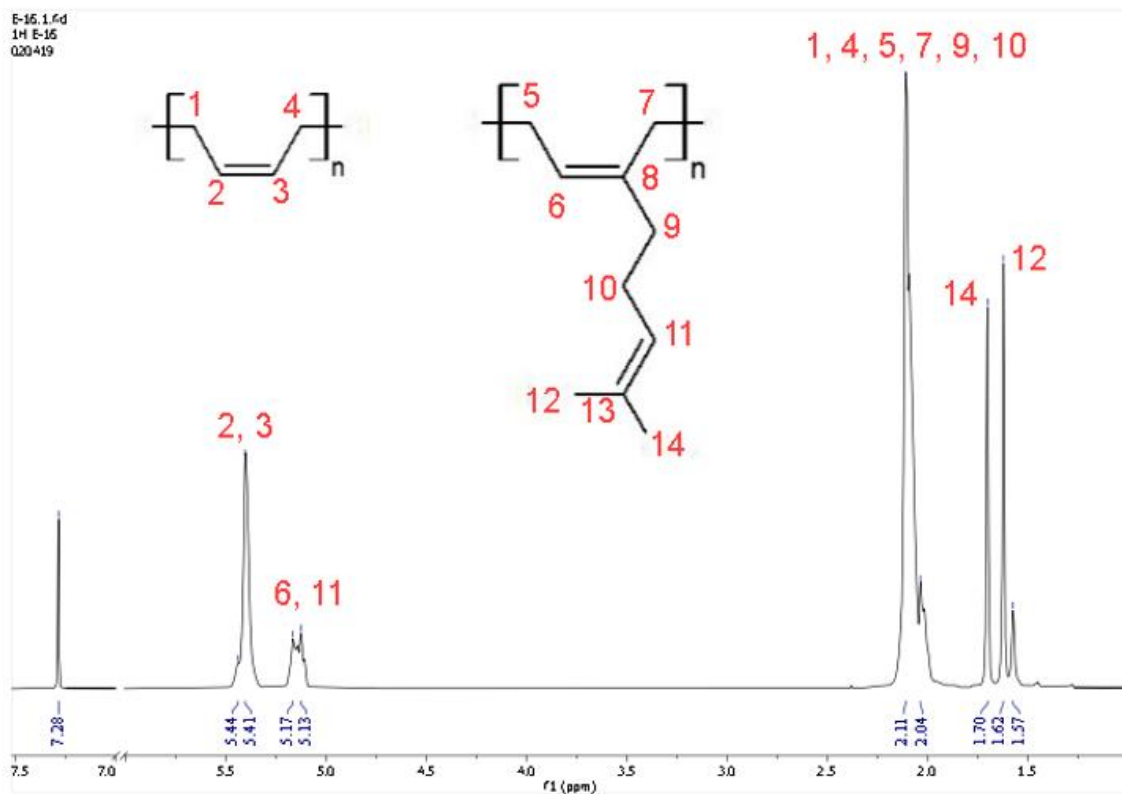


Figura 12. RMN ^1H de un copolímero de poli(butadieno-co-mirceno) de la muestra Bt50My50.

Tabla 7. Composiciones teóricas de los copolímeros de butadieno-co-mirceno.

Experimento	Composición teórica		Composición experimental	
	Bt (%p/p)	My (%p/p)	Bt (%p/p)	My (%p/p)
Bt100My0	100	0	100	0
Bt90My10	90	10	88.1	11.9
Bt75My25	75	25	74.2	25.8
Bt50My50	50	50	50.6	49.4
Bt25My75	25	75	26.8	73.2
Bt0My100	0	100	0	100

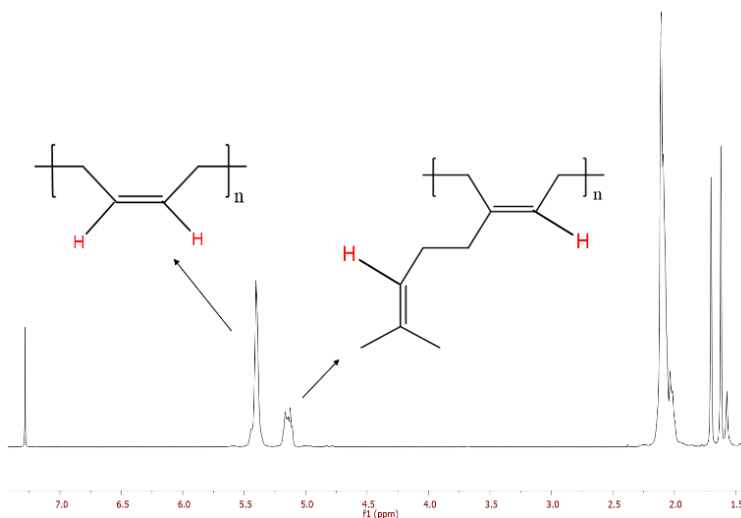


Figura 13. RMN ^1H de un copolímero de poli(butadieno-co-mirceno).

En la **Figura 14**, se muestra la evolución de la conversión con respecto al tiempo de reacción para los diferentes copolímeros poli(butadieno-co-mirceno) sintetizados. En este caso y empleando las ecuaciones 32-34, fue posible determinar las distintas constantes de polimerización (k_{app}) (los resultados se muestran en la **Tabla 8**, teniendo en cuenta que en todas las copolimerizaciones se utilizó la misma concentración de catalizador [Nd]).

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[\text{Nd}][M] \quad (33)$$

$$\frac{-\ln(1-x)}{t} = k_p[\text{Nd}] \quad (34)$$

$$k_{\text{app}} = k_p[\text{Nd}] \quad (35)$$

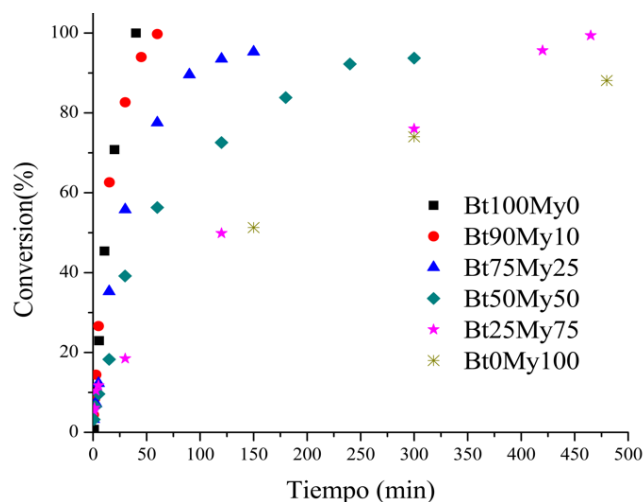


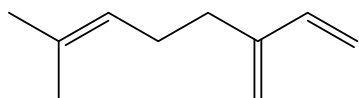
Figura 14. Evolución de conversión en la copolimerización de Bt/My vs el tiempo de reacción.

Como se puede observar, el polibutadieno (Bt100My0) alcanzó el 100% de conversión en menos de 1h, en tanto que el polimirceno (Bt0My100) alcanzó solo una conversión de 80% en un tiempo de 8h, lo que indica que la adición del monómero β -mirceno al sistema de reacción tendrá un fuerte efecto sobre la velocidad de copolimerización; esto se relaciona directamente con la constante de homopolimerización (k_{app}) del β -mirceno, que como se puede apreciar en la **Tabla 8**, es dos órdenes de magnitud menor que la k_{app} de homopolimerización del 1,3-butadieno, poniendo en manifiesto que la actividad catalítica es menor con β -mirceno que con 1,3-butadieno. La baja constante de homopolimerización del β -mirceno puede estar relacionada con su pureza, ya que este tipo de monómero (terpenos) presenta isómeros (en el caso del mirceno, existen 2 isómeros, β -mirceno y α -mirceno, **Figura 15**), los cuales pueden presentar diferente reactividad hacia las cadenas activas de polímero en crecimiento, o ser completamente inactivas hacia la polimerización. Otro efecto que puede estar influyendo en la velocidad de reacción del copolímero es la presencia de un mayor

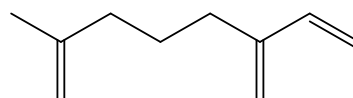
volumen estérico por parte del β -mirceno lo que provocará una menor velocidad de inserción de este monómero a la cadena polimérica.

Tabla 8. Resultados de la copolimerización de 1,3-butadieno/ β -mirceno.

Experimento	Actividad catalítica Kg/mol*hr	k_{app} L/mol*min	Mw g/mol	\bar{D}
Bt100My0	364.4	165.5	85 600	1.97
Bt90My10	409.3	33.6	175 600	2.17
Bt75My25	114.5	30.6	150 000	2.49
Bt50My50	103.0	14.7	296 900	3.41
Bt25My75	83.8	12.6	559 900	3.78
Bt0My100	109.7	5.1	1 258 700	3.70



(a)



(b)

Figura 15. Isómeros del mirceno: a) β -mirceno, b) α -mirceno.

Como se explicó en la parte de los antecedentes uno de los factores más importantes que rige la composición del copolímero resultante son las relaciones de reactividad. Las relaciones de reactividad de los monómeros 1,3-butadieno y β -mirceno en copolimerizaciones por coordinación bajo las condiciones y concentraciones establecidas se calcularon empleando los métodos lineales Finemann-Ross y Kelen Tüdös, explicados en la sección 2.4.2 y 2.4.3 de la sección de metodología experimental; para ello, se tomaron de la mezcla reactiva diversas muestra en los periodos iniciales

de la reacción de copolimerización, con el fin de obtener conversiones inferiores al 10% para calcular la composición instantánea a través de espectroscopia de RMN de ^1H . En la **Figura 16** se muestran las gráficas de los métodos de Finemann-Ross y Kelen-Tüdös para el cálculo de las relaciones de reactividad de los monómeros 1,3-butadieno y β -mirceno. Por su parte, los valores obtenidos de las constantes de reactividad se muestran en la **Tabla 9**, observándose que, en ambos métodos, la reactividad de los monómeros es menor a la unidad y ligeramente mayor para 1,3-butadieno lo que puede ser un indicativo que la adición de los monómeros en la cadena polimérica sea aleatoria, debido a que no hay una preferencia significativa de enlazarse con un tipo de monómero por parte de la cadena activa.

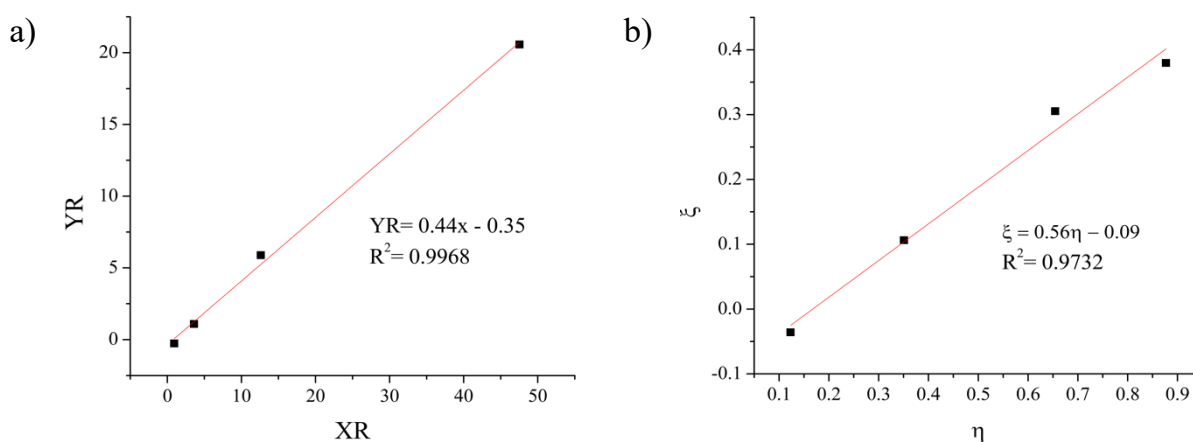


Figura 16. Gráficos para el cálculo de relaciones de reactividad por lo métodos lineales a) Fineman-Ross y b) Kelen-Tüdös de los copolímeros butadieno-co-mirceno.

Tabla 9. Relaciones de reactividad en la copolimerización de 1,3- butadieno y β -myrceno.

Método	r_{Bt}	r_{My}
Fineman-Ross	0.44	0.35

En la **Figura 17** se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de GPC, donde se aprecia que al incrementar el contenido de β -mirceno en el copolímero, las curvas de peso molecular tienden a desplazarse hacia valores mayores de peso molecular, y las distribuciones de pesos moleculares tienden a ensancharse. La causa principal a la que se puede atribuir este efecto, es a la presencia de reacciones de transferencia de cadena irreversibles que reducen el carácter CCTP de la reacción. Estas reacciones de transferencia de cadena irreversibles pueden darse con el isómero menos reactivo del mirceno, conduciendo con ellos a cadenas de polímeros de diferentes tamaños. Otra posible explicación al ensanchamiento de la dispersidad de los copolímeros al aumentar la concentración de β -mirceno en los mismos, puede ser resultado de las altas viscosidades que se alcanzan en reacciones de copolimerización ricas en β -mirceno, lo cual puede afectar la difusión de los monómeros hacia las cadenas activas en crecimiento, lo que puede ocasionar que las reacciones de transferencia de cadena no alcancen la velocidad de reversibilidad que se requiere para lograr la condición CCTP.

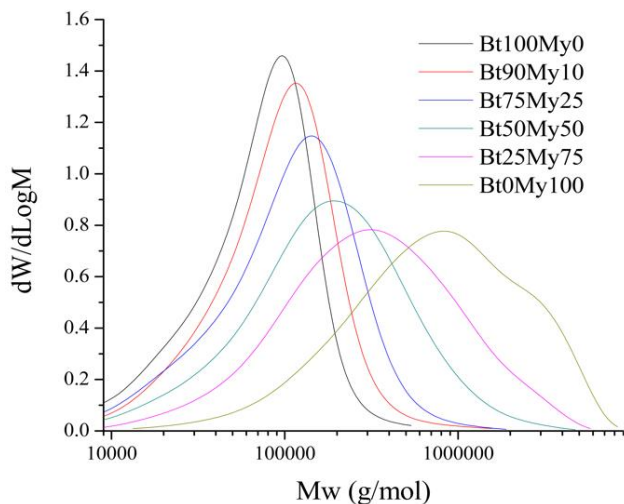


Figura 17. Distribución pesos moleculares para los diferentes copolímeros sintetizados.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros sintetizados se muestra en los termogramas pertenecientes a la **Figura 17**. Se observa que los copolímeros mostraron solo una temperatura de transición vítrea, lo cual es un indicativo de la formación de un copolímero aleatorio y no una mezcla de dos homopolímeros, o de un copolímero con microestructura en dibloques [91]. Por otro lado, la transición vítrea que presentaron los diferentes copolímeros sintetizados, se localizó entre las transiciones vítreas características de los dos homopolímeros y el valor de la T_g obtenido mostró una correspondencia lineal con la composición del monómero de 1,3-butadieno presente en los copolímeros. La relación prácticamente lineal que se tiene del incremento de la T_g al aumentar la cantidad de β -mirceno, soporta la una incorporación aleatoria de las unidades monoméricas.

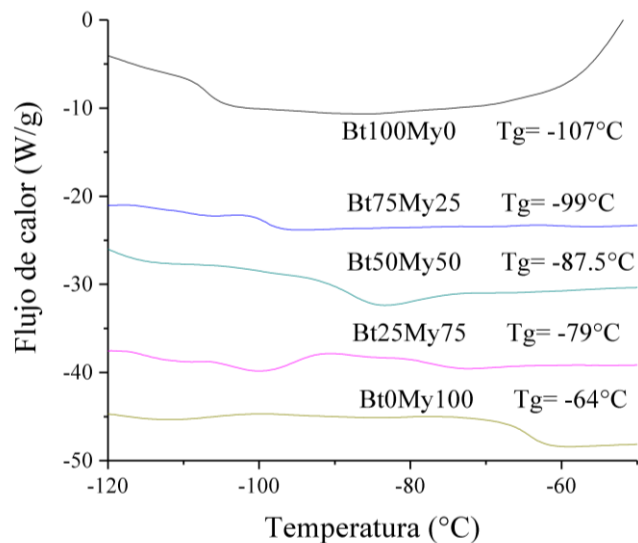


Figura 18. Termogramas obtenidos de los copolímeros butadieno-*co*-mirceno sintetizados.

7.3 Síntesis de copolímeros poli(butadieno-*co*-farneseno)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos relacionados con la síntesis de los copolímeros de poli(butadieno-*co*-farneseno) (**Tabla 10**) empleando el mismo sistema catalítico ternario previamente utilizado para la síntesis de los copolímeros de butadieno-*co*-mirceno, mediante un mecanismo de polimerización por coordinación en un proceso de polimerización en solución. En este caso, los copolímeros se sintetizaron a una temperatura de reacción de 70°C, empleando la misma relación del sistema catalítico ($[Al]/[Nd]=30$ y la relación $[Cl]/[Nd]=1$) y una relación de monómero y catalizador $[M]/[Nd]=2,500$. La reducción de la concentración de monómero se hizo con la finalidad de tener un peso molecular similar a los obtenidos en los poli(butadieno-*co*-mirceno) según a la relación de los pesos moleculares de los monómeros terpénicos.

Las composiciones finales de los copolímeros sintetizados fueron calculadas por las relaciones del área bajo la curva de regiones representativas de cada molécula en los RMN 1H , en la **Figura 19**

se muestran la relación de las diferentes señales presentes en el desplazamiento con los protones presentes en las cadenas [108] del copolímero Bt75Fa25 (en el cual se presenciaba de mejor forma la relación de las señales), tomando el pico de $\delta=5.2$ ppm para los dos protones diferenciales del polibutadieno y $\delta=5.5$ ppm para los tres protones diferenciales de polifarneseno (**Figura 20**). Como se puede observar en la Tabla 10, las composiciones obtenidas experimentalmente se asemejan a las composiciones teóricas lo cual nos indica que se obtuvo una incorporación completa de los monómeros a las cadenas del copolímero.

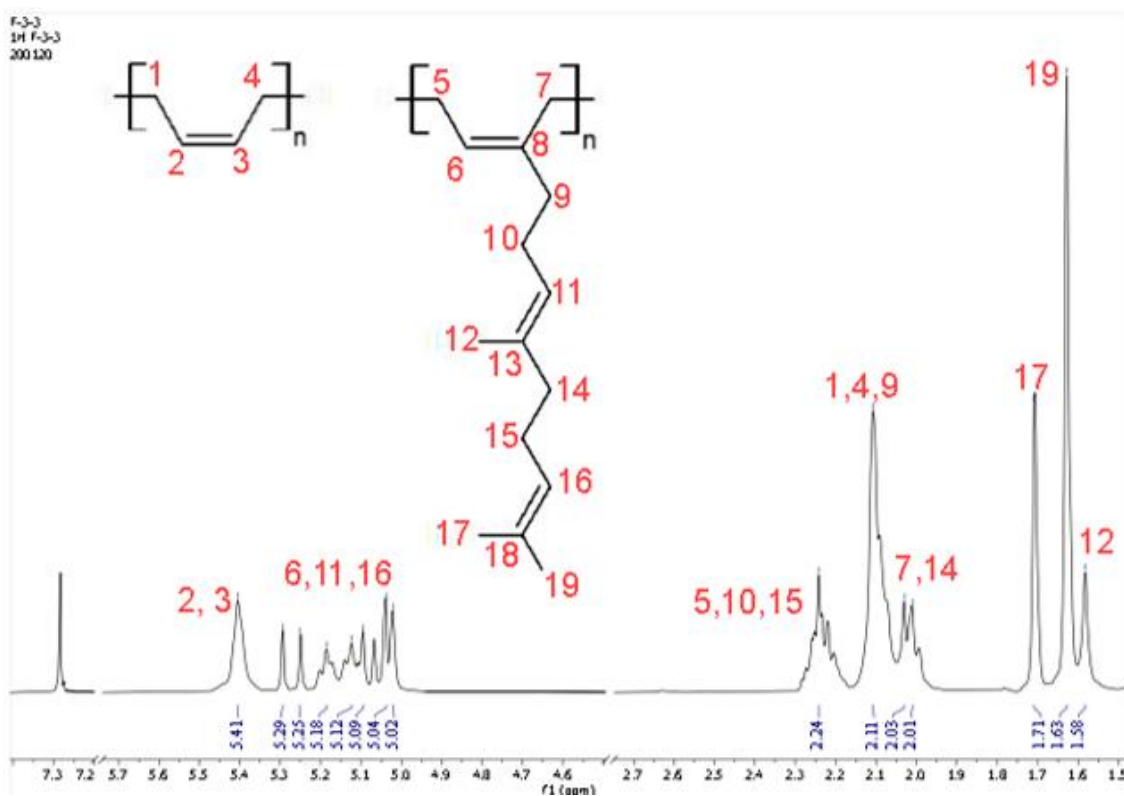


Figura 19. RMN ^1H de un copolímero de butadieno-co-farneseno

Tabla 10. Composiciones teóricas de los copolímeros de butadieno-co-farneseno

Composición teórica	Composición experimental
---------------------	--------------------------

Experimento	Bt (%p/p)	Fa (%p/p)	Bt (%p/p)	Fa (%p/p)	Mw	Đ
F0:Bt100Fa0	100	0	100	0	53 600	2.8
F1:Bt90Fa10	90	10	88.0	12.0	58 900	2.8
F2:Bt70Fa30	70	30	68.1	31.9	65 000	1.7
F3:Bt50Fa50	50	50	47.0	53.0	115 000	2.1
F4:Bt25Fa75	25	75	16.1	83.9	145 000	2.5
F5:Bt0Fa100	0	100	0	100	375 000	3.6

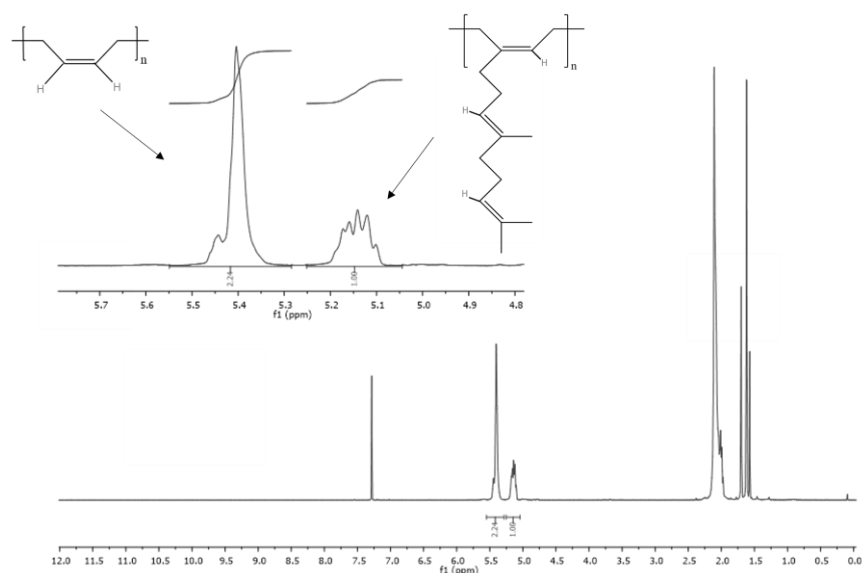


Figura 20. RMN ^1H de un copolímero de butadieno-co-farneseno

Por su parte, en la **Figura 21** se presenta la conversión respecto al tiempo para las distintas copolimerizaciones de 1,3-Butadieno y *trans*- β -Farneseno. Se observa una disminución en la velocidad de copolimerización conforme se va adicionando una mayor concentración del monómero *trans*- β -Farneseno. Lo anterior, refleja un marcado efecto sobre la velocidad de reacción por parte de los monómeros terpénicos. No obstante, en comparación con los copolímeros

de poli(butadieno-co-mirceno) (donde los tiempos de reacción se extendían hasta las 8h), la síntesis de los copolímeros de poli(butadieno-co-farneseno) presentó menores tiempo de reacción debido a que se utilizó una menor relación de monómero y catalizador $[M]/[Nd]=2500$. En este sentido, la disminución en la relación monómero y catalizador aumenta la probabilidad del monómero de encontrarse con un sitio activo, incrementando la razón de unión de los monómeros a la cadena en crecimiento.

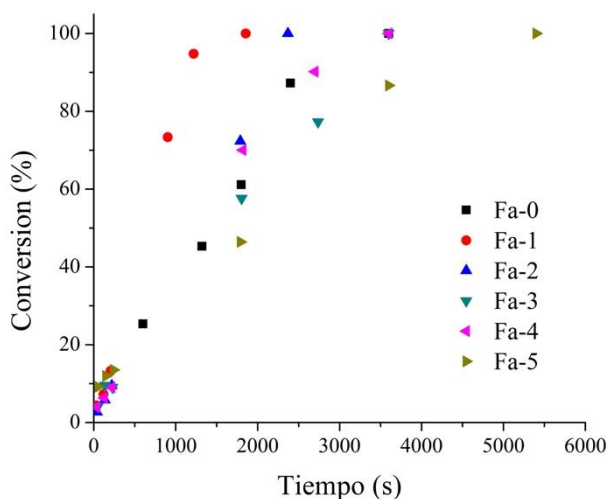


Figura 21. Evolución de conversión en la copolimerización de Bt/Fa vs el tiempo de reacción.

Ahora bien, se tomaron muestras de la mezcla reactiva a conversiones menores al 10% de todas las reacciones de copolimerización, y se determinó la composición de dichas muestras a través de espectroscopia de RMN de 1H para el cálculo de las relaciones de reactividad, que es uno de los factores más importantes que rige la distribución de los monómeros en el copolímero resultante. Las relaciones de reactividad de los monómeros de 1,3-butadieno y *trans*- β -farneseno se calcularon por los métodos lineales clásicos como de Finemann-Ross y Kelen Tüdös explicados

en la sección 2.4.2 y 2.4.3 de la sección de metodología experimental. En la **Figura 22** se muestran las gráficas de los métodos de Finemann-Ross y Kelen-Tüdös para el cálculo de las relaciones de reactividad de los monómeros 1,3-butadieno y *trans*- β -farneseno. Por su parte, los valores obtenidos de las constantes de reactividad se muestran en la **Tabla 11**. Como se puede observar, el monómero terpénico presenta una relación de reactividad mayor a la unidad lo cual es indicativo que este monómero tenderá más a homopolimerizar (formar uniones de mayor longitud de farneseno-farneseno); por otro lado el monómero de 1,3-butadieno presenta una relación de reactividad menor a la unidad, lo que indica que este monómero tenderá más a copolimerizar, por lo que se puede concluir que la distribución de los monómeros en la cadena polimérica será aleatoria con segmentos de bloques de farneseno.

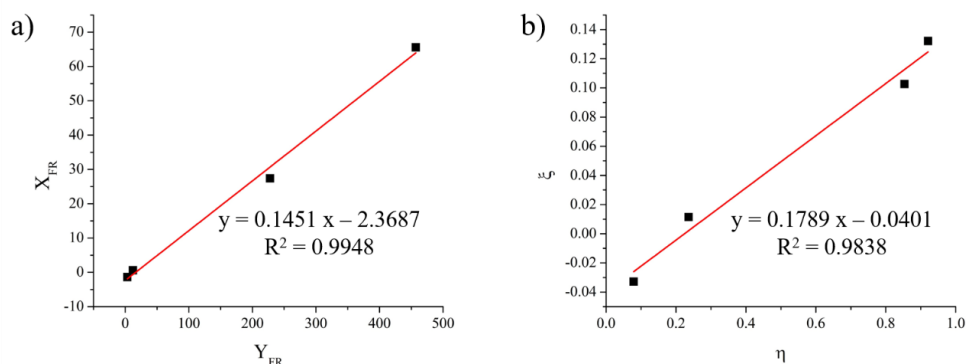


Figura 22. Gráficos para el cálculo de relaciones de reactividad por lo métodos lineales a) Fineman-Ross y b) Kelen-Tüdös de los copolímeros de poli(butadieno-*co*-farneseno).

Tabla 11. Relaciones de reactividad en la copolimerización de 1,3- butadieno y *trans*- β -farneseno.

Método	r_{Bt}	r_{Fa}
Fineman-Ross	0.15	2.37
Kelen-Tüdös	0.21	1.57

En la **Figura 23** se muestran las distribuciones de pesos moleculares de los diferentes copolímeros de poli(butadieno-*co*-farneseno). Se puede apreciar que el aumento en la concentración del

monómero de *trans*- β -farneseno en el copolímero, provoca que los pesos moleculares tiendan a moverse hacia valores más altos (mayores pesos moleculares) y la distribución de pesos moleculares tiende a ensancharse. La causa principal a la que se atribuye este aumento del peso molecular, es a la incorporación de monómeros de mayor peso molecular a la cadena en crecimiento (*trans*- β -farneseno). No obstante, también el monómero de farneseno contiene isómeros que, si bien no participan en la polimerización, podrían tener algún efecto de desactivación de los sitios activos, dando lugar a cadenas de mayor tamaño. Respecto al ensanchamiento de las distribuciones de pesos moleculares, éste puede atribuirse nuevamente al aumento en la viscosidad que se presenta en la reacción al alimentarse una mayor cantidad de monómeros terpénicos, provocando una menor disponibilidad del monómero para unirse a las cadenas activas en crecimiento, conduciendo a cadenas de polímeros de diferentes tamaños.

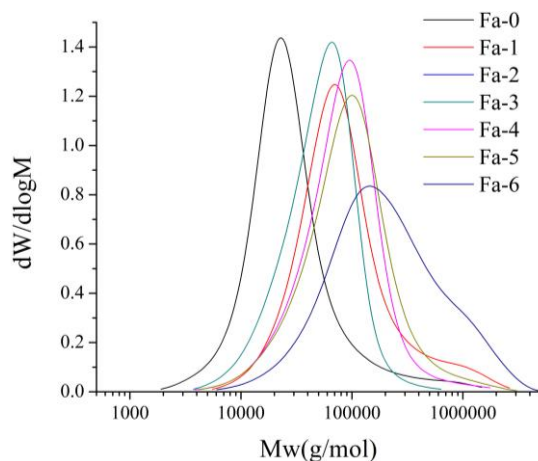


Figura 23. Distribuciones pesos moleculares de los copolímeros de poli(butadieno-co-farneseno).

Por su parte, en la **Figura 24** se muestran los termogramas y la temperatura de transición vítrea (T_g) determinada por DSC de los diferentes copolímeros sintetizados. Se puede observar que los

copolímeros mostraron solo una temperatura de transición, lo que confirma un copolímero y no una mezcla de dos homopolímeros. [92]. Nuevamente, esta transición se localizó entre las transiciones de los dos homopolímeros y el valor depende de la composición de los monómeros alimentados. De igual forma, los termogramas presentan una T_g del polibutadieno que va de valores cercanos a los -110°C , la cual corresponde para un polibutadieno de alta microestructura 1,4-*cis* (>95%) [93] y una T_g de -75°C que es la reportada para polifarneseno con alto contenido de microestructura 1,4-*cis*. [94] Por esta razón, se puede establecer de manera indirecta que la microestructura de los copolímeros sintetizados es preferentemente 1,4-*cis*. Finalmente, la relación prácticamente lineal de la T_g con el incremento del monómero de *trans*- β -farneseno en el sistema sugiere una incorporación al azar de las unidades de 1,3-Butadieno con segmentos de mayor incorporación del monómero terpénico.

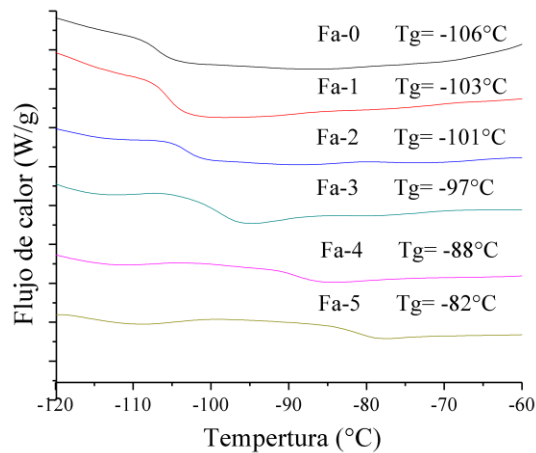


Figura 24. Termogramas de DSC de los copolímeros de poli(butadieno-co-farneseno).

7.4 Copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno) para la obtención de: ABS, HIPS y compuestos de hule vulcanizado

Los copolímeros poli(butadieno-co-mirceno) obtenidos en la *sección 7.2*, se emplearon como modificadores de impacto en copolímeros del tipo ABS. Estos copolímeros fueron sintetizados por un proceso masa-masa dividido en dos etapas; en la primera etapa, la copolimerización del PSAN en presencia de los copolímeros se llevó a cabo *vía* radicales libres a una temperatura de 90°C, utilizando como iniciador Luperox-131 (L-131) y *ter*-dodecil mercaptano (TDM) como agente de transferencia de cadena, hasta llegar a una conversión de alrededor del 30% en un tiempo aproximado de 3 hrs; donde se estima que ya haya sucedido la inversión de fases. Después de esta primera etapa, la polimerización se llevó a cabo de manera térmica en un recipiente de acero inoxidable sellado a una presión de 50 psi de atmosfera de nitrógeno y una temperatura de 150°C por un tiempo de 18 hrs, la cual se puede considerar como la segunda etapa. La **Tabla 12** presenta las diferentes composiciones en peso empleadas para la síntesis de los copolímeros del tipo ABS.

Tabla 12. Fórmula utilizada para la síntesis de los copolímeros de ABS, por el proceso masa – masa *vía* radicales

Reactivo	%p/p
Estireno	69
Acrilonitrilo	23
Hule	8
Aceite mineral	5
Iniciador (L-131)	0.0375
ATC (TDM)	0.3
IAT (PBTB)	0.06

En la **Tabla 13** se muestran los diferentes resultados obtenidos de las caracterizaciones que se le realizaron a los copolímeros del tipo ABS.

Tabla 13. Resultados de la caracterización realizadas de los copolímeros de ABS's sintetizados empleando un proceso masa-masa *vía* radicales libres.

Experimento	Hule empleado	Mw Hule g/mol	Mw PSAN g/mol	RI J/m
PBM-1	Bt100My0	85 600	147 200	32.5
PBM-2	Bt90My10	175 600	156 500	35.6
PBM -3	Bt75My25	150 000	167 800	29.6
PBM-4	Bt50My50	296 900	250 100	34.0
PBM-5	Bt25My75	559 900	160 500	60.9
PBM-6	Bt0My100	1 258 700	163 600	53.94

Al analizar los resultados de resistencia al impacto obtenidos con el PBM-4, que fue el que mostró un mejor desempeño, esto se puede atribuir al alto peso molecular que presentó el hule. En cambio, al analizar los resultados de resistencia al impacto obtenidos con el PBM-1, que a pesar de presentar el menor peso molecular del hule, este no afectó en gran medida la propiedad evaluada, esto se puede atribuir a la ausencia de cadenas pendientes en el elastómero utilizado (por no tener β -mirceno en su composición), lo cual puede dar lugar a la formación de partículas de mayor tamaño. Finalmente analizando los resultados obtenidos con ABMS-3 y ABMS-4, que presentaron un mayor peso molecular del hule adicionado, no presentaron los valores más elevados en la resistencia al impacto lo que pudo ser ocasionado por la alta presencia de grupos pendientes en el hule generando una posible reducción en el tamaño de partícula debido a un injerto excesivo con la matriz de PSAN, provocando una disminución de propiedades en el desempeño final.

En relación a los resultados anteriormente señalados se puede ver un marcado efecto por parte de los pesos moleculares del hule empleado. Por lo que para el resto de la sección se sintetizaron nuevos polibutadienos y copolímeros tanto de poli(butadieno-co-mirceno) como de poli(butadieno-co-farneseno), con la intención de presentar una similitud en los pesos moleculares

para ser empleados como precursores de polímeros estirénicos reforzados con hule del tipo ABS y HIPS, así como para la obtención de compuestos de hule vulcanizado, las condiciones empleadas para su síntesis se presentan en la **Tabla 14**, cabe destacar que se realizaron cambios en la relación del sistema catalítico (manteniendo constante la relación $[Al]/[Nd]=1$) y concentración de monómero en relación con el catalizador con la finalidad de obtener esta similitud en los pesos moleculares, dichos cambios fueron planeados mediante el cálculo de factores de relación obtenidos de las copolimerizaciones y reacciones prueba.

Tabla 14. Tabla de condiciones empleadas para la síntesis de copolímeros para su aplicación

Material	Butadieno/Terpeno	T (°C)	[Al]/[Nd]	[M]/[Nd]
B-1	100/0	70	20	9000
B-2	100/0	80	25	7500
BM-A	90/10	70	20	9000
BM-B	85/15	70	20	9000
BM-C	70/30	70	20	9000
BF-A	85/15	80	25	7200
BF-B	70/30	80	25	7000
BF-C	50/50	80	25	6400

En la **Tabla 15** se muestran sus principales características, donde se aprecia que los polibutadienos presentan valores altos de peso molecular y una alta microestructura 1,4-*cis*, el denominado B-1, se seleccionó para la síntesis de ABS y HIPS por su alto peso molecular sirviendo como referencia dado que a nivel comercial es ampliamente utilizado en la obtención de polímeros estirénicos reforzados con hule. Por su parte B-2 se destinó para ser utilizado en compuestos de hule vulcanizado. En cuanto a los copolímeros con segmentos de terpenos, todos ellos también presentan una alta microestructura 1,4-*cis* por encima del 90%, y para ellos, se decidió destinar a

los de poli(butadieno-*co*-mirceno) para la síntesis de ABS y HIPS, variando en ellos la composición de β -mirceno desde 8.6 – 29.2%p/p. Por su lado, los copolímeros de poli(butadieno-*co*-farneseno), fueron utilizados en la obtención de compuestos de hule vulcanizado. En este caso, la composición del *trans*- β -farneseno en los copolímeros varió de 16.8 – 45.2%p/p. Para cada sistema de copolímeros seleccionado, las distintas composiciones planteadas nos permitieron identificar su potencial uso hacia las dos aplicaciones establecidas, sin perder de vista que el polibutadieno debió mantenerse en la mayor proporción, con el objeto de asegurar un adecuado o buen balance en el desempeño final. Un aspecto importante a considerar, es que de los copolímeros seleccionados, al menos tres de ellos están dentro de categoría de materiales sustentables dado que cuentan con una cantidad por encima del 20% de un monómero derivado un recurso renovable.

Tabla 15. Características del polibutadieno y copolímeros basados en β -mirceno y *trans*- β -farneseno empleados en la obtención de ABS, HIPS y compuestos de hule vulcanizado.

Material	Butadieno/Terpeno (%p/p)	Mw (g/mol)	\bar{D}	1,4- <i>cis</i> (%)
B-1	100/0	630 000	3.2	96.4
B-2	100/0	584 500	3.3	96.1
BM-A	91.4/8.6	512 000	3.5	94.6
BM-B	83.3/16.7	485 000	3.2	95.2
BM-C	70.8/29.2	735 000	4.0	97.0
BF-A	83.2/16.8	597 000	3.3	>90
BF-B	70.9/29.1	485 000	3.2	>90
BF-C	54.8/45.2	397 000	3.1	>90

7.4.1 Empleo de copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) en la síntesis de ABS y poli(butadieno-*co*-farneseno) en la obtención de ABS y HIPS

7.4.1.1. Desarrollo morfológico y características de las fases en ABS y HIPS

En la **Figura 25** se muestran las morfologías de los ABS obtenidos empleando el PB alto *cis* y los copolímeros poli(butadieno-*co*-mirceno) sintetizados con el sistema catalítico ternario Ziegler – Natta a base de Neodimio. Cabe hacer mención que la parte oscura pertenece a la fase hulosa y al hule con el PSAN injertado y la parte clara corresponde a la fase de la matriz de PSAN y al PSAN ocluido. [95] Para el caso del empleo del PB alto *cis*, el resultado es una morfología predominantemente del tipo salame con muy pequeñas oclusiones de PSAN. Por su parte, al utilizar los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y analizando las imágenes se puede apreciar la presencia de algunas partículas con la morfología del tipo salame, así como también partículas con morfologías con oclusiones múltiples alargadas y en forma de varillas. Adicionalmente, se puede observar una tendencia a incrementar la formación de esta morfología alargada al incrementar la composición del monómero terpénico en el copolímero lo que hace que el tamaño de partícula y la fracción volumen de la fase del hule tiendan a incrementarse (ver **Tabla 16**).

La presencia de morfologías alargadas pone de manifiesto que el sistema requirió de una mayor velocidad de agitación para promover una mejor dispersión de las partículas ocluidas al momento de la inversión de fases. Esto se debe a la presencia de mayor contenido de monómero terpénico en el copolímero, dando como resultado un mayor contenido de dobles enlaces presentes en las unidades laterales pendientes de la cadena principal, pertenecientes al monómero de β -mirceno. Lo anterior sugiere que se promueve una mayor reacción de injerto al PSAN; este incremento de PSAN injertado genera que este sistema altamente estabilizado requiera de una mayor conversión

para derivar en una eficiente inversión de fases. En este sentido, al requerir de una mayor conversión, este evento debe ir acompañado de una apropiada velocidad de agitación, tal que induzca una adecuada dispersión morfológica [96]. Durante la síntesis de ABS, se utilizó una agitación en el punto de inversión de fases (conversión aproximada de 35%) de 120 rpm. Por lo anterior, se sugiere incrementar la velocidad entre 180- 200rpm para asegurar una mejor dispersión de partículas, ya que, por encima de dichos valores se corre el riesgo de dañar la morfología.

Por su lado, en la **Figura 26**, se muestran las morfologías obtenidas de los HIPS sintetizados utilizando el PB alto *cis* y el copolímero poli(butadieno-*co*-farneseno) BF-A con composición 83.2/16.8. Ambos presentan la morfología del tipo salame con diferentes tamaños y oclusiones pequeñas de PS libre, además se puede observar la presencia de morfologías del tipo punto. Entre ellos, se puede notar que el HIPS obtenido con PB alto *cis* presenta en promedio un mayor tamaño de partícula (ver **Tabla 17**). Al respecto, se ha reportado que el PB alto *cis* no es hábil para promover las reacciones de injerto [97] por lo tanto se sugiere que el polibutadieno al no contar con los dobles enlaces en las unidades pendientes de la cadena principal, como son el caso de las unidades del *trans*- β -farneseno en el copolímero, entonces tiende a generar menos cantidad de copolímero injertado lo cual genera una mayor tensión interfacial entre las fases y deriva en morfologías de mayor tamaño.

Por otro lado, en las **Tablas 16 y 17** se reportan los resultados obtenidos de las principales características de la fase continua y fase hule en ABS y HIPS, destacando el peso molecular promedio en peso (M_w) y dispersidad (\mathcal{D}) de la fase continua, así como contenido gel, índice de hinchamiento, diámetro promedio de partícula y fracción volumen de la fase del hule. De la **Tabla 16** se puede observar para los ABS's, que los pesos moleculares promedio en peso de la matriz de PSAN alcanzaron valores entre 236 000 – 250 000 g/mol y dispersidades entre 2.3 – 2.6. En este caso y teniendo en cuenta todos los pasos a seguir en la metodología de síntesis para el ABS,

incluyendo adiciones de iniciador, agente de transferencia de cadena y aumentos de temperatura, se puede inferir que el tipo de hule empleado no influye sobre las características de la fase continua. Esto mismo sucede en el caso del HIPS (ver **Tabla 17**) en donde se obtuvieron valores muy cercanos de M_w y dispersidad en los dos materiales sintetizados. En cuanto a los valores de contenido de gel, tanto en el ABS como en el HIPS se presentaron valores muy similares comparándose entre los de su clase independientemente del hule empleado. No obstante, se observa una ligera tendencia en el caso del índice de hinchamiento en el sentido de un aumento tanto en ABS como en HIPS cuando se utilizan los copolímeros conteniendo ambos terpenos. Esto puede estar asociado a las unidades pendientes o pequeñas ramificaciones de dichos terpenos en la cadena principal de cada copolímero, las cuales pueden aumentar el volumen libre de los dominios de la fase de hule y permitir con ello un mayor hinchamiento.

Tabla 16. Características de las fases en los diferentes ABS's sintetizados.

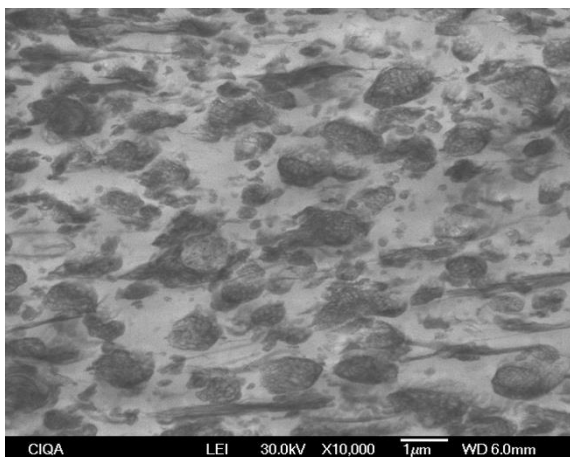
Material	M _{wPSAN} g/mol	Đ	CG (%)	IH	D _{pp} (nm)	Φ _{Hule}
ABS-B-1	236 200	2.6	22.0	6.7	956	0.49
ABS-BM-A	250 600	2.3	21.8	7.3	1042	0.49
ABS-BM-B	245 200	2.3	22.1	8.1	1205	0.68
ABS-BM-C	248 300	2.5	21.7	8.2	1187	0.58

M_w: peso molecular promedio en peso; Đ: dispersidad; CG: contenido de gel; IH: índice de hinchamiento; D_{pp}: diámetro promedio de partícula; Φ_{Hule}: fracción volumen de la fase hule.

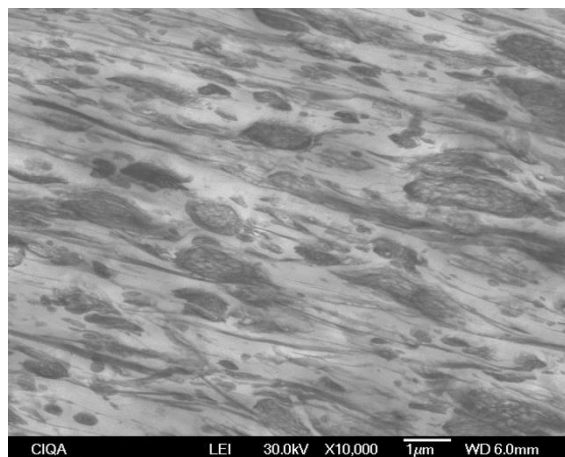
Tabla 17. Características de las fases en los diferentes HIPS's sintetizados.

Material	M _{wPS} g/mol	Đ	CG (%)	IH	D _{pp} (nm)	Φ _{Hule}
HIPS-B-1	153000	2.3	12.7	12.5	1212	20
HIPS-BF-A	157000	2.4	11.2	13.7	1109	18

M_w: peso molecular promedio en peso; Đ: dispersidad; CG: contenido de gel; IH: índice de hinchamiento; D_{pp}: diámetro promedio de partícula; Φ_{Hule}: fracción volumen de la fase hule.



a) ABS-B-1



b) ABS-BM-A

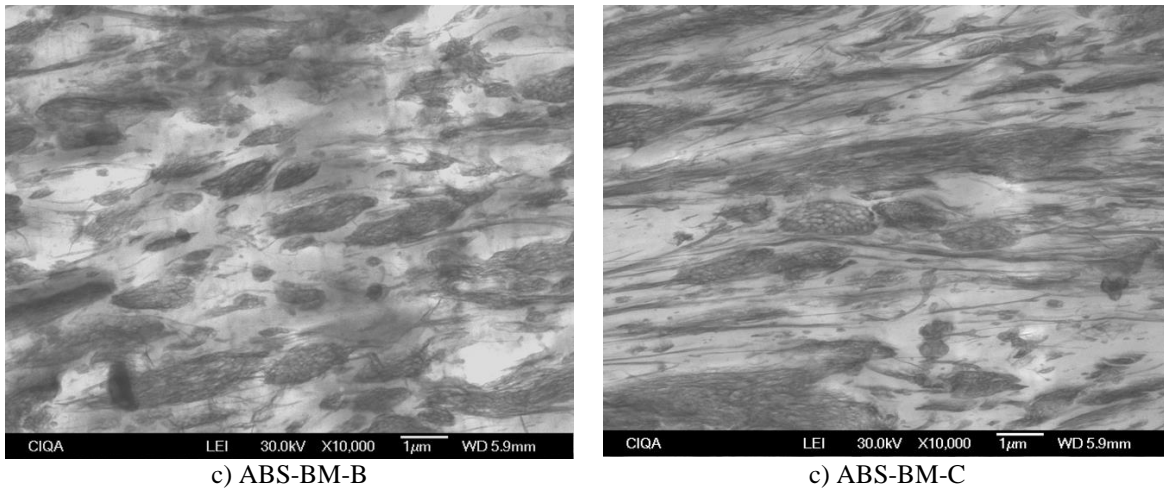


Figura 25. Desarrollo morfológico obtenido por STEM de las muestras: a) ABS-B-1, b) ABS-BM-A, c) ABS-BM-B y d) ABMS-BM-C.

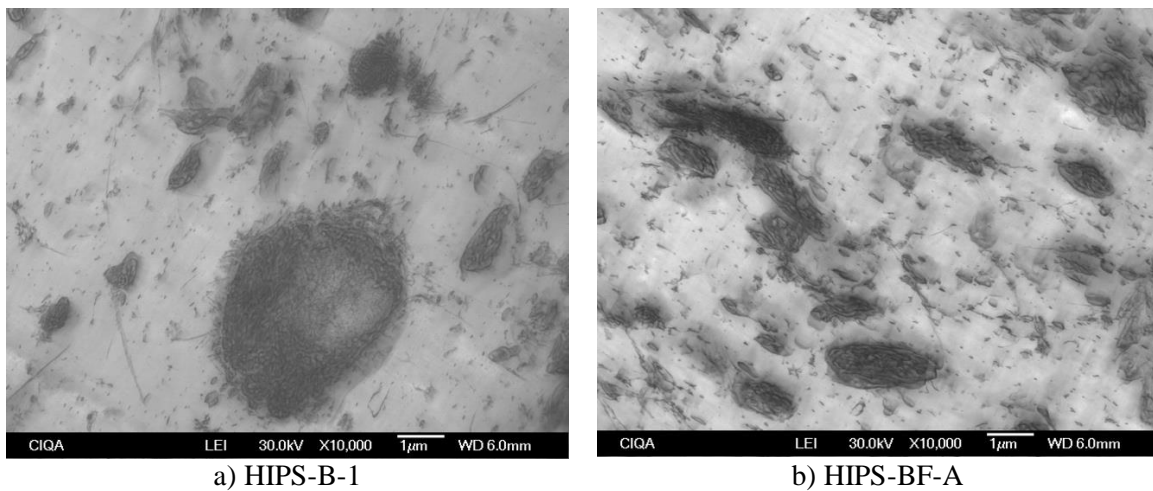


Figura 26. Desarrollo morfológico obtenido por STEM de las muestras: a) HIPS-B-1 y b) HIPS-BF-A.

7.4.1.2. Propiedades mecánicas y de flujo en ABS y HIPS

En la **Figura 27** se muestra el comportamiento de esfuerzo vs deformación y los resultados de las pruebas de resistencia a la tensión, resistencia al impacto y MFI tanto del ABS como del HIPS se reportan en las **Tablas 18 y 19** respectivamente. Se puede ver en la **Figura 27** que el ABS-B-1, muestra el mayor esfuerzo a la cedencia, mayor esfuerzo a la ruptura, mayor módulo de Young y

menor deformación, en comparación con los demás ABS's obtenidos empleando copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno). Sin embargo, una vez que se emplean los copolímeros y a medida que se incrementa su composición del β -mirceno, se observan en general efectos marcados asociados a la disminución del esfuerzo a la cedencia, disminución en el esfuerzo a la ruptura, disminución del módulo de Young y un aumento en la deformación. Estos cambios se atribuyen principalmente a dos parámetros de la fase del hule expuestos previamente, los cuales tienen que ver con el tipo de morfología y la fracción volumen. Al respecto, se mencionó previamente que el uso de los copolímeros provocaba cambios en la morfología, transformando el tradicional salame por estructuras extendidas con oclusiones de PSAN y morfologías tipo varillas también muy alargadas. Aunado a lo anterior, la fracción volumen de la fase del hule presentó incrementos al utilizar los copolímeros en la síntesis de ABS y al aumentar su composición de β -mirceno. En este sentido, se encuentra ampliamente reportado [98] que las propiedades tensiles en polímeros estirénicos reforzados con hule, dependen fuertemente de la fracción volumen de la fase del hule, siendo consistentes los resultados tensiles de la **Tabla 18** con lo reportado en la literatura. No obstante, se sugiere que la presencia de morfologías tanto deformadas como alargadas en forma de varillas, plastifican a la respectiva matriz de PSAN y contribuyendo también con los cambios en las propiedades tensiles al utilizar copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno). Para el HIPS (ver **Tabla 19**) los resultados de resistencia a la tensión son similares a lo descrito previamente, pero en este caso, se utilizó un copolímero de poli(butadieno-*co*-farneseno). Se sugiere que la principal causante nuevamente es la plastificación por la presencia de partículas deformadas y también algunas extendidas.

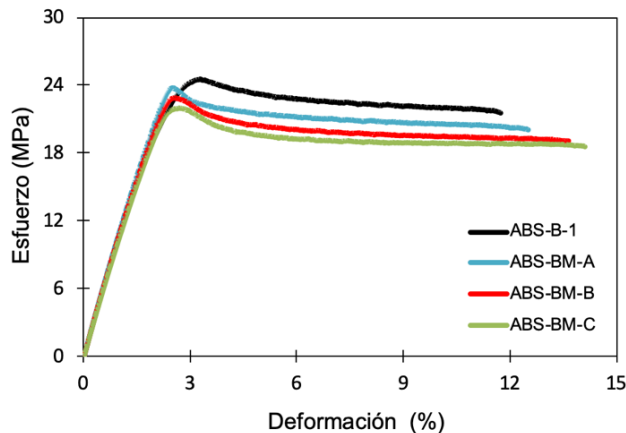


Figura 27. Curvas de esfuerzo vs deformación de las muestras: a) ABS-B-1, b) ABS-BM-A, c) ABS-BM-B y d) ABS-BM-C.

Por otro lado, y tal como se ha mencionado previamente, la resistencia al impacto es de suma importancia en las propiedades de polímeros estirénicos reforzados con hule como el ABS y HIPS. Esta propiedad depende principalmente de las características de la fase del hule, debido a que en ella recae la absorción y disipación de la energía al momento de recibir un impacto mecánico. Al respecto, se ha reportado que entre las características de la fase del hule que tienen una mayor influencia sobre la resistencia al impacto se encuentran la fracción volumen de hule, la distribución y tamaño de partículas, adhesión del hule con la matriz y grado de entrecruzamiento (reflejado en el índice de hinchamiento [99]). Tomando esto en cuenta y analizando los resultados obtenidos reportados en las **Tablas 18 y 19** para ABS y HIPS respectivamente, se puede apreciar en el primer caso, una notoria diferencia en la resistencia al impacto al emplear PB alto *cis*, en comparación con los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) desde la incorporación del copolímero con menor composición de β -mirceno (8.6%p/p), se logra mejorar la resistencia al impacto, y a medida que se aumenta la composición hasta 29.2 %p/p se obtiene un valor de súper alto impacto en el ABS-BM-C =581J/m. Donde la principal causa para este incremento de resistencia al impacto se

atribuye nuevamente a la formación de una morfología deformada con oclusiones múltiples y a la presencia de varillas alargadas, aunado también a una elevada fracción de hule.

Tabla 18. Propiedades finales de los diferentes ABS´s sintetizados.

Material	ϵ ruptura (%)	σ cedencia (MPa)	σ ruptura (MPa)	E (MPa)	RI (J/m)	MFI (g/10 min)
ABS-B-1	11.72	24.45	21.58	1202	491	3.9
ABS-BM-A	12.66	23.78	19.26	1162	509	4.2
ABS-BM-B	13.61	22.65	19.05	1159	567	4.8
ABS-BM-C	14.09	22.22	18.62	1141	581	3.3

ϵ ruptura: deformación a la ruptura; σ cedencia: esfuerzo a la cedencia; σ ruptura: esfuerzo a la ruptura; E: módulo de Young obtenido de la región lineal de la curva de esfuerzo vs deformación; RI: resistencia al impacto; MFI: índice de fluidez.

Tabla 19. Propiedades finales de los diferentes HIPS sintetizados.

Material	ϵ ruptura (%)	σ cedencia (MPa)	σ ruptura (MPa)	E (MPa)	RI (J/m)	MFI (g/10 min)
HIPS-B-1	17.46	23.3	20.2	2797	49.6	36.5
HIPS-BF-A	19.38	22.8	19.8	2625	32.5	31.8

ϵ ruptura: deformación a la ruptura; σ cedencia: esfuerzo a la cedencia; σ ruptura: esfuerzo a la ruptura; E: módulo de Young obtenido de la región lineal de la curva de esfuerzo vs deformación; RI: resistencia al impacto; MFI: índice de fluidez.

Aunado a lo anterior, destaca el hecho de que el índice de hinchamiento aumenta con la composición del β -mirceno. A este respecto, se ha reportado que los polímeros reforzados con hule deben de tener un adecuado entrecruzamiento tal que permita tener integridad en sus partículas hulosas y que éstas a su vez sean capaces de contribuir eficientemente en el mecanismo de reforzamiento a través de la absorción y disipación de la energía durante un impacto [100]. No obstante, si el entrecruzamiento sobrepasa dicha integridad y conduce a partículas con mayor

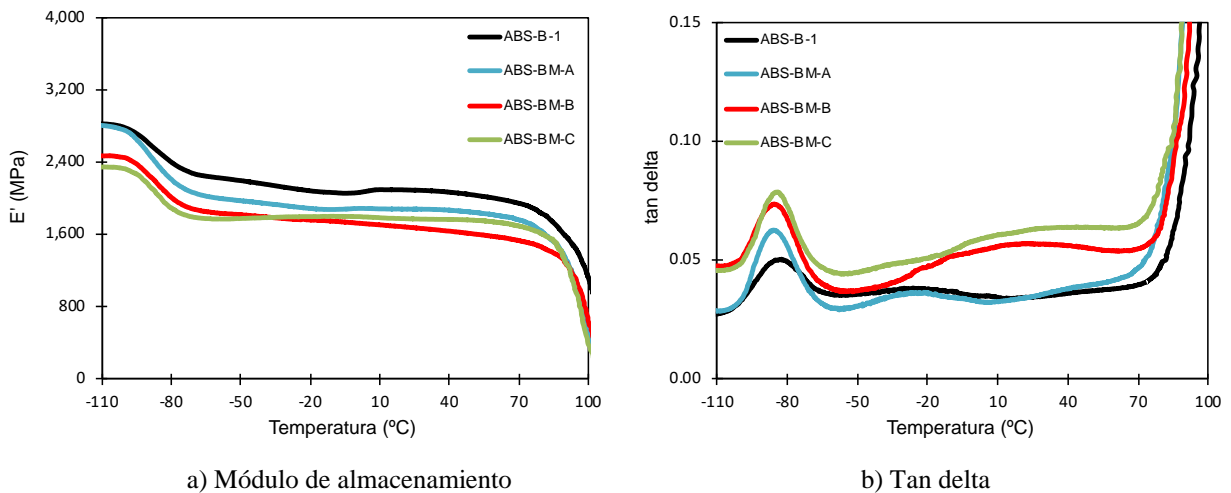
rigidez, entonces su presencia se vuelve insuficiente para promover mejoras en la resistencia al impacto. Por lo anterior, se sugiere que el mayor índice de hinchamiento (menor entrecruzamiento) obtenido en los ABS sintetizados con los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno), también aporta o influye para la obtención de los altos valores de resistencia al impacto. En los HIPS, se obtuvieron valores bajos de resistencia al impacto, aun con el empleo de PB alto *cis*. En ambos casos existe la presencia de partículas con oclusiones con tamaños promedio cercanos a los 1000nm, lo cual se esperarían mayores valores de resistencia al impacto. Este bajo reforzamiento, puede explicarse teniendo en cuenta a los altos valores de MFI obtenidos en los dos HIPS cuyos valores están por encima de 30g/10 min. Para alcanzar estos valores, se plantea el hecho de que debió quedar demasiado monómero residual en ambos materiales (producto de una deficiente devolatilización), el cual puede actuar de manera negativa en altas intensidades de fractura, como lo es la prueba de resistencia al impacto. En el caso de las pruebas de tensión, se valida la presencia de monómero residual, debido a la mayor deformación alcanzada en los HIPS en comparación con el ABS. En el caso del ABS, los bajos valores de MFI entre 3 y 4 g/10min garantizan una eficiente remoción de monómero residual.

7.4.1.3 Propiedades dinámico mecánicas en ABS y HIPS

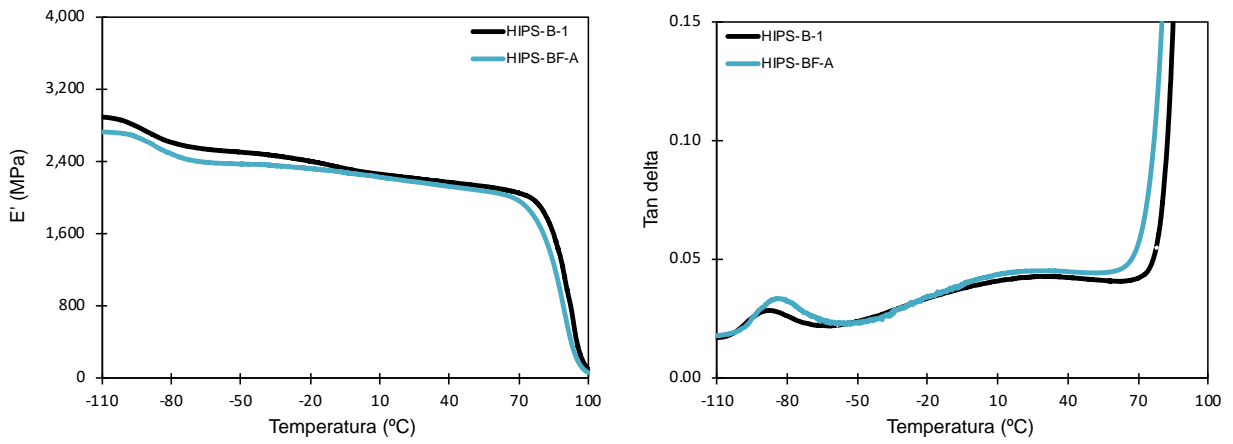
En las **Figuras 28 y 29** se muestra la evolución del módulo de almacenamiento (E') y tan delta en función de la temperatura, para los distintos ABS's y HIPS's sintetizados con PB alto *cis* y empleando copolímeros conteniendo segmentos de los terpenos β -mirceno y *trans*- β -farneseno. Se pueden observar en todas las gráficas comportamientos semejantes, en donde a bajas temperaturas entre -90 y -83°C (ver **tabla 20**) se presenta una relajación (temperatura del pico máximo en tan delta) importante que se asocia con la temperatura de transición vítrea (T_g) de la fase del hule. La ocurrencia de esta relajación o transición, trae consigo una marcada disminución en el módulo en

E'. Después y conforme aumenta la temperatura, nuevamente se vuelve a presentarse otra relajación de rango amplio, pero ahora a elevadas temperaturas entre 89 y 105°C, y en este caso esta transición se encuentra vinculada con la T_g de la fase continua de PSAN en ABS o PS en HIPS (ver **Tabla 20**). En el caso de los ABS's, se observa un mayor módulo de almacenamiento en todo el intervalo de temperatura, para el ABS-B-1 sintetizado con el PB alto *cis*. Sin embargo, cuando se emplean los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y en general a mayores contenidos del terpeno, el módulo de almacenamiento disminuye, de manera semejante a lo observado con el módulo de Young, cuyo comportamiento se atribuyó a la presencia de morfologías deformadas y algunas alargadas, conjuntamente con altos valores de la fracción volumen. En el caso del E', aplica lo mismo, dada su equivalencia con el módulo de Young obtenido de pruebas tensiles, En la **Tabla 20** se reporta el correspondiente E' obtenido a 25 °C, donde se observa un comportamiento similar al del módulo de Young. En cuanto al comportamiento de la tan delta para el ABS, se puede apreciar que el ABS-B-1, presenta la menor área bajo la curva de la tan delta en la transición de la Fase de hule. Una vez que se incorporan los copolímeros basados en β -mirceno, se manifiesta un aumento en dicha área. Al respecto se ha establecido que el área bajo la curva se encuentra asociada a la cantidad de hule activo que participa en el proceso de relajación [101]; es decir morfologías tipo salame con oclusiones, morfologías deformadas con oclusiones y morfologías alargadas tipo varillas, aunque en este proceso también pueden participar la que tienen forma de puntos. De esta manera, cuanto mayor sea la fracción de hule mayor será el número de especies que participen en la relajación, por ello los ABS sintetizados con copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) presentan una mayor área bajo la curva, debido a que presentan una mayor fracción volumen del hule (ver **Tabla 16**). Inclusive, la magnitud de área bajo la curva en la transición de la fase del hule, se ha vinculado con la tenacidad y con la resistencia al impacto en polímeros estirénicos reforzados con hule [102]. Los resultados de resistencia al impacto son consistentes con la mayor

tenacidad observada a partir del área bajo la curva de las curvas de esfuerzo vs deformación y con el área bajo la curva de la tan delta de la fase del hule, y todas estas propiedades completamente dependientes de la fracción volumen de la fase del hule. Un aspecto a destacar, es el comportamiento de tan delta cercano a la transición de la fase matriz, en donde es claro notar relajaciones secundarias que pueden estar asociadas a la interacción entre las partículas alargadas tipo varilla o puntos, con la respectiva matriz de PSAN, de manera semejante a lo reportado para HIPS sintetizados utilizando copolímeros del tipo SB. En el caso del HIPS, no se observaron cambios muy marcados en el área bajo la curva de tan delta, tanto del HIPS obtenido con PB alto cis (HIPS-B-1) como aquel obtenido con el copolímero de poli(butadieno-*co*-farneseno), lo cual puede atribuirse a el bajo nivel de trans- β -farneseno presente en el copolímero.



a) Módulo de almacenamiento
b) Tan delta
Figura 28. Comportamiento dinámico mecánico de a) E' y b) tan delta en función de la temperatura correspondiente a las muestras: ABS-B-1, ABS-BM-A, ABS-BM-B y ABMS-BM-C.



a) Módulo de almacenamiento

b) Tan delta

Figura 29. Comportamiento dinámico mecánico de a) E' y b) Tan delta en función de la temperatura

correspondiente a las muestras: HIPS-B-1 y HIPS-BF-A.

Tabla 20. Resultados de módulo de almacenamiento y tan delta de los ABS y HIPS.

Material	Tg fase del hule (°C)	Tg fase matriz (°C)	E' (25°C)
ABS-B-1	-84.15	105.12	2082
ABS-BM-A	-86.23	99.34	1883
ABS-BM-B	-85.53	101.65	1674
ABS-BM-C	-84.34	98.14	1763
HIPS-B-1	-91.55	91.23	2214
HIPS-BF-A	-83.31	89.70	2177

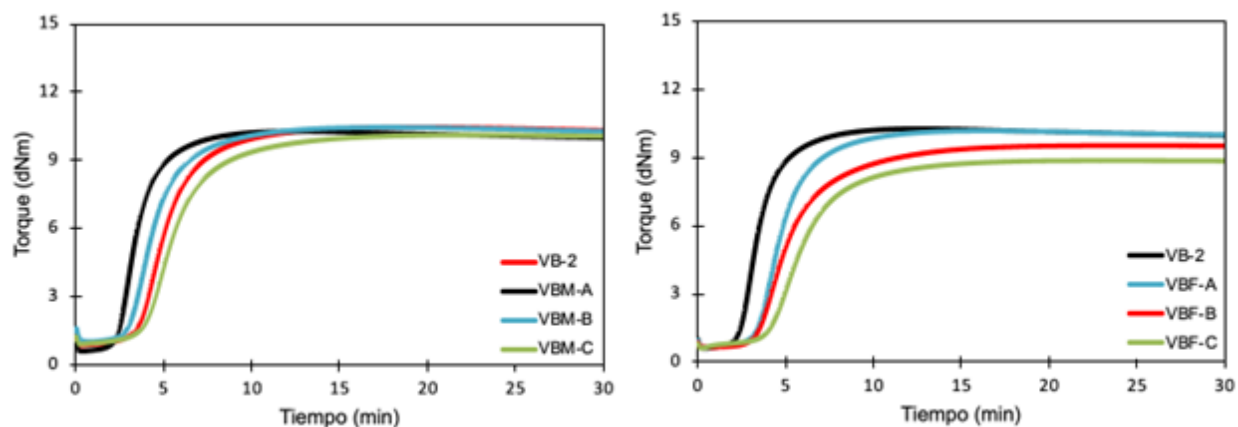
7.4.2 Empleo de copolímeros de poli(butadieno-co-mirceno) y poli(butadieno-co-farneseno) en la obtención de compuestos de hule vulcanizado

7.4.2.1 Vulcanización de los compuestos

Se llevaron a cabo las pruebas de curado o vulcanización en el equipo RPA (Rubber Process Analyzer), bajo condiciones isotérmicas a 145°C. Para cada copolímero formulado, se llevó a cabo el registro del cambio en el torque una vez aplicada una deformación constante. Las curvas de curado de los compuestos vulcanizados en función de la composición de los copolímeros poli(butadieno-co-mirceno) y polib(utadieno-co-farneseno) se muestran en la **Figura 30**. Por su parte, en la **Tabla 21** se reportan distintos parámetros obtenidos del proceso de vulcanización para todos los compuestos de hule vulcanizados. Se observas en general en todos los materiales evaluados se bajos valores de M_L (ver **Figura 30** y **Tabla 21**), lo cual indica un correcto proceso en la preparación de cada formulación, es decir ninguna formulación trajo consigo algo de entrecruzamiento que provocara mayores valores de torque al inicio de la vulcanización. Una vez que da comienzo la prueba, se puede ver que el aumento de contenido de terpeno en los

copolímeros aumenta el tiempo de scorch t_{s2} , el cual se define como el tiempo requerido para que de inicio el proceso de vulcanización. Esto se puede atribuir a que sus dobles enlaces de las unidades pendientes pueden requerir condiciones ligeramente más enérgicas para reaccionar de manera eficiente en el proceso de curado. Al seguir avanzando el proceso de curado, se presenta un aumento general en el torque en todos los experimentos, debido a que la rigidez del material incrementa de manera proporcional con la densidad de enlaces entrecruzados elásticamente activos entre las cadenas de los diferentes hules [103]. Es importante mencionar que el torque es un indicativo de la densidad de entrecruzamiento provocada por las contribuciones polímero-polímero y refuerzo-polímero (en este caso el negro de humo y el correspondiente hule) y refuerzo-refuerzo. Posteriormente, se alcanza un valor máximo del torque (M_H) el cual está asociado con la contribución total de enlaces o máxima densidad de enlaces elásticamente activos generados durante el proceso de vulcanización [104]. Comparando los distintos sistemas evaluados, se aprecia que los copolímeros basados en β -mirceno (en todo el intervalo de composición empleado), presentar valores de torque máximo semejantes a los obtenidos con el PB alto *cis*, sin embargo, en el caso de los copolímeros conteniendo *trans*- β -farneseno, por encima del 10% p/p se presenta una notable disminución en el M_H . Este comportamiento se encuentra asociado con una menor eficiencia para consolidar enlaces de entrecruzamiento por parte de este monómero, lo cual a su vez disminuye la interacción polímero-polímero dada una menor red de entrecruzamiento. Adicional a lo anterior expuesto, el Δ torque ($M_H - M_L$) también es una medida de la formación de enlaces durante el proceso de vulcanización y toma en cuenta la contribución de la interacción de los dobles enlaces de los copolímeros. Con ello, podemos mencionar, que el PB alto *cis*, tiende a generar una mayor cantidad de enlaces de entrecruzamiento, y a pesar de que los terpenos cuentan con más dobles enlaces potencialmente disponibles para propiciar estas reacciones durante la vulcanización, en su lugar condicionan este evento debido posiblemente a su longitud o tamaño

como unidad lateral. Lo anterior se valida y cobra más relevancia al comparar los resultados de los copolímeros conteniendo *trans*- β -farneseno, donde se puede ver una disminución marcada en el Δ torque cuanto mayor es su composición en el copolímero. Por su parte, el CRI* refleja la rapidez de entrecruzamiento de las cadenas del hule y en nuestro caso, dicho proceso es afectado por la composición de β -mirceno y *trans*- β -farneseno presentes en cada uno de los copolímeros. Se puede ver en la **Tabla 18** que en general el incremento de la parte terpénica de los copolímeros, provocan una disminución en la CRI*, lo cual puede atribuirse precisamente a la restricción para que se lleven a cabo las reacciones de entrecruzamiento, las cuales en caso de ocurrir, requieren de un mayor tiempo para alcanzar su energía de activación. Confirmando entonces, que la reacción de entrecruzamiento en los hules que contienen segmentos de los terpenos requiere de condiciones ligeramente más enérgicas para reaccionar de manera eficiente durante el proceso de curado.



a) Copolímeros basados en β -mirceno

b) Copolímeros basados *trans*- β -farneseno

Figura 30. Curvas de vulcanización obtenidas a 145°C por 30 min a una frecuencia de 1.67Hz y una amplitud de 0.5° para copolímeros formulados y basados en: a) β -mirceno y b) *trans*- β -farneseno.

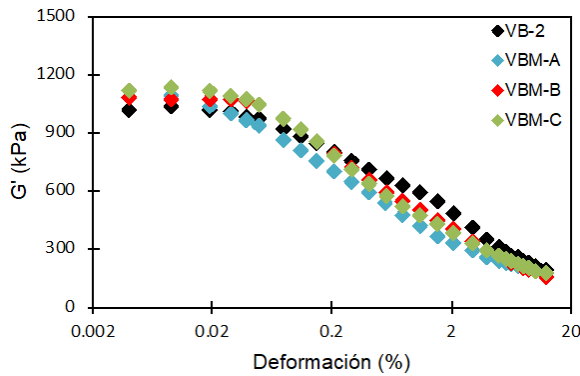
Tabla 21. Parámetros obtenidos a partir del proceso de vulcanización a 160 °C de los compuestos vulcanizados basados en β -mirceno y *trans*- β -farneseno.

Material	Torque MH (dNm)	Torque ML (dNm)	Δ Torque MH-ML (dNm)	ts2 (min)	tc90 (min)	CRI* (min ⁻¹)
VB-2	10.28	0.61	9.67	1.82	5.69	25.83
VBM-A	10.46	1.02	9.44	2.28	7.51	19.12
VBM-B	10.46	0.87	9.59	2.35	8.32	16.75
VBM-C	10.11	0.92	9.20	2.44	9.36	14.45
VBF-A	10.19	0.66	9.53	2.51	7.57	19.76
VBF-B	9.54	0.66	8.88	2.55	8.94	16.15
VBF-C	8.88	0.61	8.27	2.87	9.67	14.70

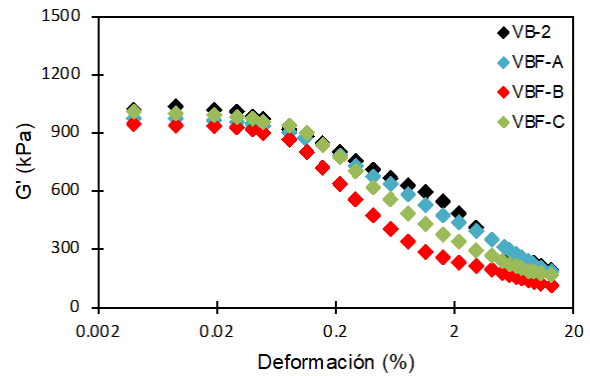
7.4.2.2 Efecto Payne de los compuestos vulcanizados

Se llevó a cabo el análisis del efecto Payne de los diferentes compuestos vulcanizados, dicho efecto se refiere a la observación de la disminución de la rigidez *vía* módulo de almacenamiento (G') en función de la deformación ante una determinada frecuencia [105]. Este efecto de no linealidad depende en gran medida de la dispersión y agregación del refuerzo utilizado y, en consecuencia, del tratamiento de la superficie del refuerzo, asimismo se interpreta como una ruptura dinámica de la red de refuerzo. En este sentido, como se mencionó previamente, el aumento en el torque durante la prueba de vulcanización, se debe a la generación de una red de entrecruzamiento provocada por las contribuciones polímero-polímero, refuerzo-polímero, así como a la contribución de la interacción en la red refuerzo-refuerzo y esencialmente a su ubicación en la matriz polimérica. Las curvas de efecto Payne de los compuestos vulcanizados en función de la composición de los distintos copolímeros, se muestran en la **Figura 31**, mientras que en la **Tabla 22** se reportan distintos parámetros obtenidos de la prueba tales como G' a bajos y altos porcentajes de deformación, así como el $\Delta G'$, cuyo valor se encuentra fuertemente vinculado con la interacción refuerzo-refuerzo. La obtención de altos valores de $\Delta G'$, indican que el compuesto vulcanizado mantiene una mayor interacción refuerzo-refuerzo, esto indica que el compuesto presenta una menor dispersión del refuerzo o bien una dispersión menos homogénea. Respecto a lo anterior, se puede ver en la **Tabla 22** que con la incorporación de los terpenos y en la medida que se incrementa su composición en ambos copolímeros, se incrementa el $\Delta G'$ en comparación con el compuesto vulcanizado con PB al *cis*. Como se mencionó previamente, la menor capacidad de los terpenos en propiciar las reacciones de vulcanización, conlleva a desproteger la interacción polímero-polímero, lo cual se valida con los mayores valores de $\Delta G'$. No obstante, es importante identificar que los valores de esta prueba, para la serie de los copolímeros conteniendo trans- β -farneseno, se mantienen muy cercanos a los obtenidos por el PB alto *cis*, y por consiguiente por debajo de los

mostrados por los copolímeros basados en β -mirceno. Este comportamiento se sugiere puede atribuirse a la capacidad por parte del *trans*- β -farneseno de actuar como un modificador para reducir la interacción refuerzo-refuerzo dado el tamaño de su unidad lateral (en comparación con el β -mirceno), *vía* una mayor movilidad de las cadenas poliméricas (menor entrecruzamiento), permitiendo así reducir el grado de aglomeración del negro de humo.



a) Copolímeros basados en mirceno



a) Copolímeros basados en farneseno

Figura 31. Curvas de efecto Payne obtenidas a 40 °C para los copolímeros formulados y vulcanizados a 145 °C basados en a) β -mirceno y b) *trans*- β -farneseno.

Tabla 22. Parámetros obtenidos de curvas de efecto Payne de los compuestos vulcanizados basados en β -mirceno y *trans*- β -farneseno y vulcanizados a 145 °C. $\Delta G'$ se evaluó con el tercer ciclo de prueba.

Material	G' a 0.019 % de amplitud (kPa)	G' a 10.3 % de amplitud (kPa)	$\Delta G'$ (kPa)
VB-2	1021.17	214.84	806.33
VBM-A	1037.16	187.15	849.85
VBM-B	1069.24	183.78	885.22
VBM-C	1116.52	190.08	926.44
VBF-A	967.57	207.23	760.34
VBF-B	934.25	122.04	812.21
VBF-C	990.83	174.67	815.33

7.4.2.3 Propiedades mecánicas de los compuestos vulcanizados

Las curvas de esfuerzo vs deformación de los compuestos vulcanizados utilizando PB alto *cis*, y en función de la composición de terpeno en los copolímeros, se muestran en la **Figura 32**. Por su parte, en la **Tabla 23** se reportan distintas propiedades mecánicas obtenidas de las curvas previamente mencionadas, así como la dureza Shore A para todos los materiales evaluados y finalmente en la **Figura 33** se muestran los valores de la densidad de entrecruzamiento de los distintos compuestos vulcanizados analizados. Se puede observar en el caso de los copolímeros conteniendo β -mirceno que presentan curvas similares a la de VB-2, pero con menores valores de esfuerzo a la ruptura y menores valores en los módulos, lo interesante en este sistema de copolímeros, es que, se alcanzan mayores niveles de deformación en comparación con el PB alto *cis* (VB-2). Lo anterior, se puede atribuir precisamente a una menor intensidad de entrecruzamiento (previamente asociada a las curvas de vulcanización) y validada también por un menor grado de entrecruzamiento indicado en la **Figura 33 a)**. En el caso de los copolímeros conteniendo *trans*- β -farneseno, se presentan curvas similares a la de VB-2, pero con menores

valores de esfuerzo y también menores niveles de deformación acompañadas también de menores módulos. Esto puede estar asociado a la intensidad de vulcanización alcanzada, ya que de acuerdo a la **Figura 33 b)** los valores obtenidos de la densidad de entrecruzamiento están muy por debajo de los obtenidos para el VB-2, es decir el material si bien presenta adecuadas deformaciones en el orden del 400%, requiere de una mayor interacción polímero-polímero para poder extenderse hacia mayores deformaciones, lo cual se podría conseguir ajustando el paquete de vulcanización. Adicionalmente, en la **Tabla 23** se puede apreciar una disminución en la dureza Shore A de los copolímeros pasando de 51 a 47 en el caso de los poli(butadieno-*co*-mirceno) y de 51 a 49 para los copolímeros poli(butadieno-*co*-farneseno). Esta reducción en la dureza está estrechamente relacionada con la menor densidad de entrecruzamiento alcanzada en los copolímeros.

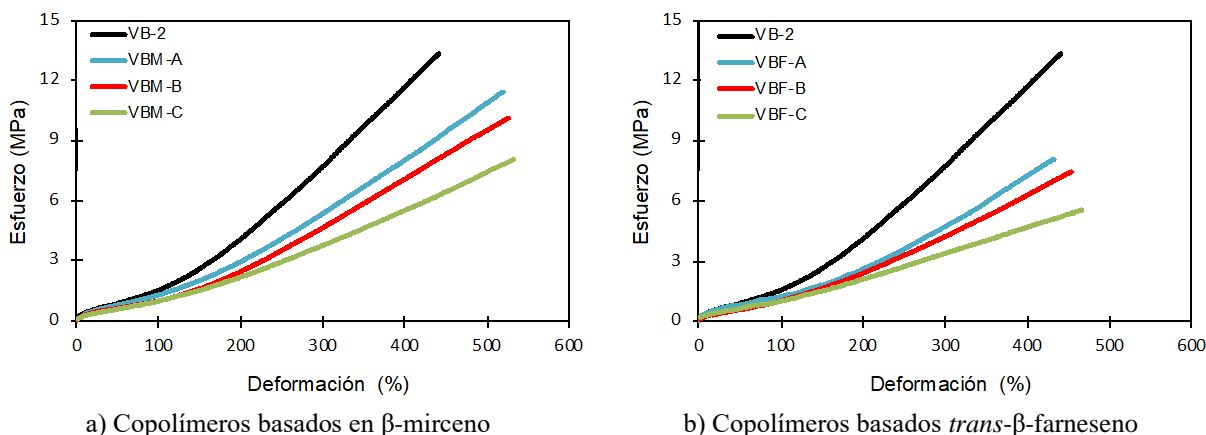
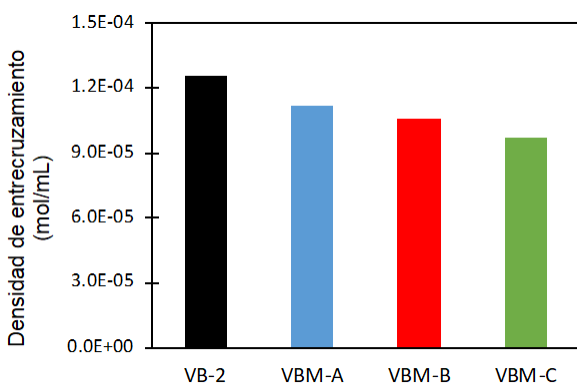


Figura 32. Comportamiento de esfuerzo vs deformación de los copolímeros formulados copolímeros formulados y vulcanizados a 145 °C basados en a) β -mirceno y b) *trans*- β -farneseno.

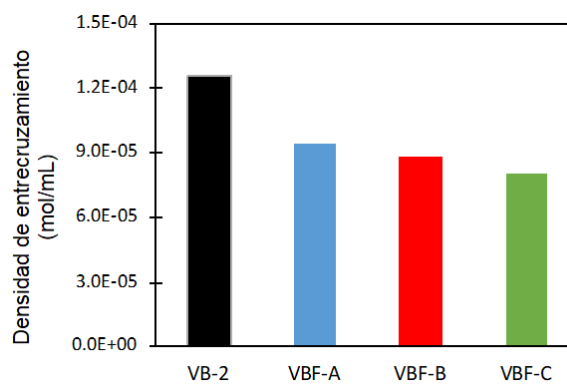
Tabla 23. Propiedades mecánicas de los compuestos vulcanizados basados en β -mirceno y *trans*- β -farneseno.

Material	ϵ ruptura (MPa)	σ ruptura (%)	M100 (MPa)	M200 (MPa)	M300 (MPa)	M400 (MPa)	M500 (MPa)	Dureza (Shore A)
----------	-----------------------------	-------------------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------------

VB-2	441.64	13.23	1.56	4.11	7.73	11.70	-	51
VBM-A	520.47	11.42	1.26	2.92	5.43	8.03	10.88	50
VBM-B	525.62	10.14	1.02	2.49	4.67	7.10	9.55	48
VBM-C	532.67	8.07	1.01	2.22	3.79	5.57	7.46	47
VBF-A	432.40	8.09	1.20	2.61	4.71	7.29	-	49
VBF-B	453.57	7.53	1.06	2.44	4.27	6.32	-	43
VBF-C	465.60	5.53	1.05	2.13	3.38	4.70	-	42



a) Copolímeros basados en β -mirceno



a) Copolímeros basados en *trans*- β -farneseno

Figura 33. Densidad de entrecruzamiento de los copolímeros formulados basados en a) β -mirceno y b) *trans*- β -farneseno.

7.4.2.4 Propiedades dinámico mecánicas de los compuestos vulcanizados

El comportamiento dinámico-mecánico en función de la temperatura de los compuestos vulcanizados y empleando PB alto *cis* y copolímeros basados en β -mirceno y trans- β -farneseno, se muestran en la **Figura 34** y **35** respectivamente. Finalmente, en la **Tabla 24** se reportan distintas propiedades dinámico-mecánicas obtenidas de las curvas previamente mencionadas. Se puede observar que a medida que la temperatura aumenta, el módulo de almacenamiento (E') decrece en todos los materiales, esto es típico en los materiales compuestos vulcanizados, donde el material se vuelve más flexible a temperaturas más altas. La transición que se observa en dicha gráfica, donde E' disminuye marcadamente, está vinculada con la T_g del compuesto vulcanizado, siendo esta región donde el material pasa de un estado vítreo (rígido) a un estado menos elástico o viscoso. En estos casos cuando ocurre la transición y tiende a caer el E' , la determinación de la T_g se hace considerando el pico máximo del E'' (los valores de T_g , se encuentran en la Tabla 20). Ahora bien, en este tipo de análisis, normalmente se toman en cuenta los valores del E' cuando se ha superado la T_g , donde las especies que conforman el compuesto y sus posibles interacciones pueden tener mejor participación. De lo contrario se pueden tener interpretaciones no apropiadas. Por ejemplo, de las **Figuras 34** y **35** y **Tabla 24**, se aprecia que a $-108\text{ }^\circ\text{C}$ cuando las cadenas de todos los sistemas se encuentran en un estado vitrificado, el mayor E' no lo presenta el compuesto vulcanizado con PB alto *cis*, a pesar de que en pruebas de tensión, presentaba los mayores módulos en todo el intervalo de deformación. No obstante, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ el E' correspondiente al VB-2 presenta el mayor valor en comparación con todos los demás compuestos. En cuanto a los copolímeros, no se observa una tendencia clara, en cuanto al E' sin embargo, se pueden observar valores muy bajos en comparación con el PB alto *cis*, lo cual puede atribuirse definitivamente a la menor densidad de entrecruzamiento lo cual puede provocar una mayor movilidad en las cadenas y aumentar con

ello su flexibilidad. En esta prueba en particular este efecto sobre el E' (donde el valor de VB-2 corresponde de 5 a 11 veces respecto al de los copolímeros) es más notorio que en las pruebas de tensión con el módulo E (donde el valor de VB-2 corresponde de 1.5 a 3 veces el valor respecto al de los copolímeros a 400% de deformación). Respecto al módulo de pérdida (E''), se logra apreciar que a medida que la T se incrementa, se registra un aumento en la magnitud del pico de pérdida, hasta alcanzar un valor máximo, acompañado este proceso después por una disminución. El pico de E'' está relacionado T_g , donde el material exhibe un comportamiento de máxima disipación de energía, lo que se refleja en un valor máximo del E'' . A bajas temperaturas es decir por debajo de la T_g , todos los compuestos vulcanizados presentan una pérdida relativamente baja, lo que indica que la disipación de energía es menor en el estado vítreo (rígido). Sin embargo al momento de presentarse la relajación, los copolímeros exhiben una mayor disipación de energía, lo cual evidentemente se relaciona con su menor restricción de movilidad dada una menor densidad de entrecruzamiento. Es claro notar que la T_g , se desplaza hacia mayores temperaturas cuanto mayor es la composición del terpeno en el copolímero, y al comparar una misma composición entre β -mirceno y *trans*- β -farneseno del 30%p/p, el compuesto con farneseno tiende a desplazarse a mayores temperaturas, producto de una mayor restricción molecular dado el tamaño de su grupo lateral mayor al del mirceno.

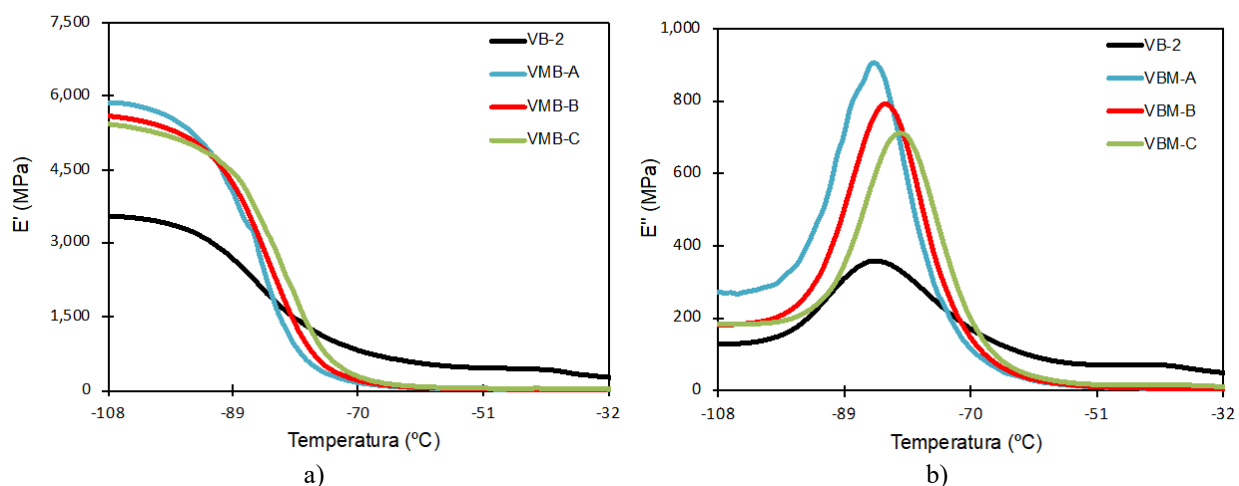


Figura 34. Comportamiento dinámico mecánico de a) E' , b) E'' y c) Tan delta en función de la temperatura correspondiente a los copolímeros basados en β -mirceno.

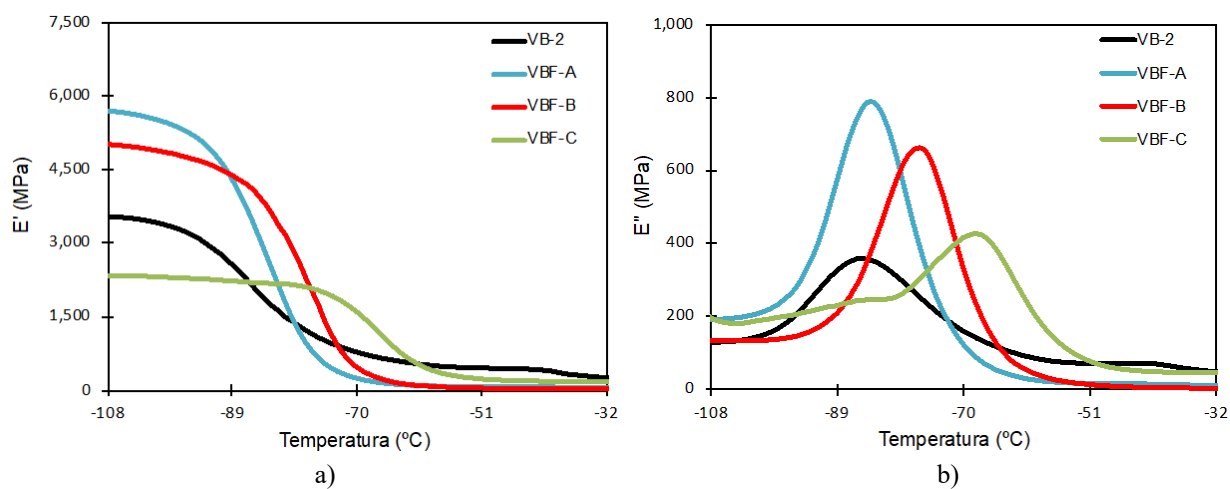


Figura 35. Comportamiento dinámico mecánico de a) E' y b) E'' en función de la temperatura correspondiente a los copolímeros basados en *trans*- β -farneseno.

Tabla 24. Propiedades dinámico mecánicas de los compuestos vulcanizados basados en β -mirreno y *trans*- β -farneseno.

Material	E' a -108 °C (MPa)	E' a -32 °C (MPa)	T en E'' max (°C)	E'' max (MPa)
VB-2	3547	260	-84	359
VBM-A	5864	25	-85	899
VBM-B	5589	48	-83	793
VBM-C	5423	46	-80	708
VBF-A	5705	46	-83	787
VBF-B	5017	22	-76	659
VBF-C	2316	191	-67	424

VIII. Conclusiones

Tomando en cuenta lo anteriormente expuesto en la sección precedente de resultados y discusión, en el presente trabajo de tesis, se concluye lo siguiente:

- Las pruebas preliminares de homopolimerización de 1,3-butadieno llevadas a cabo con el sistema catalítico ternario $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ indican que la relación óptima entre la fuente de halógeno y el precursor catalítico de neodimio ($[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$) se encuentra en el rango de 0.5-1.0. Adicionalmente se puede concluir que al incrementar la relación monómero/iniciador ($[\text{M}]/[\text{I}]$) en las reacciones de polimerización, se puede promover la obtención de mayores pesos moleculares pero los materiales tienden a poseer mayores dispersidades al incrementarse esta relación, lo cual se atribuye a una menor velocidad de polimerización como resultado de una menor concentración de sitios activos.
- Al llevar a cabo reacciones de copolimerización entre 1,3-butadieno y β -mirceno, utilizando el mismo sistema catalítico, se encontró que el incremento en concentración de β -mirceno en el medio reactivo reduce de manera significativa la velocidad de reacción lo cual conduce a un incremento en la \bar{M}_n de los polímeros sintetizados. Analizando las relaciones de reactividad por los métodos de F-R y K-T, se obtuvieron valores de $r_{\text{Bt}}=0.44$, $r_{\text{My}}=0.35$ y $r_{\text{Bt}}=0.66$ y $r_{\text{My}}=0.63$ respectivamente. La incorporación de los monómeros a la cadena es comprobada por presencia de una sola T_g , de acuerdo a los termogramas obtenidos por DSC.
- Al llevar a cabo reacciones de copolimerización entre 1,3-butadieno y trans- β -farneseno utilizando el sistema catalítico $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$, se observó que el incremento en concentración de trans- β -farneseno en el medio reactivo reduce la velocidad de reacción lo cual conduce a un incremento en la distribución de pesos moleculares de los copolímeros sintetizados. Analizando las relaciones de reactividad por los métodos de FR y KT en los

copolímeros de poli(butadieno-*co*-farneseno) se obtuvieron valores $r_{Bt}=0.15$, $r_{Fa}=0.2.37$ y $r_{Bt}=0.21$ y $r_{Fa}=0.1.57$ respectivamente, por lo que se podría esperar una distribución al azar de los monómeros en el copolímero con pequeños segmentos de bloques de polifarneseno. La incorporación completa de los monómeros a la cadena es comprobada por presencia de una sola T_g en los termogramas obtenidos por DSC.

- Se lograron sintetizar copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno) con un alto contenido en microestructura 1,4-*cis* y pesos moleculares del orden de 500000 g/mol. Estos copolímeros fueron empleados como modificadores de impacto en polímeros estirénicos reforzados con hule del tipo ABS y HIPS. Los ABS's presentaron morfologías alargadas debido a un cambio de agitación antes de que se diera la inversión de fases eficientemente, sin embargo, este tipo de morfología disminuyó el índice de fluidez y permitió la obtención de materiales con alta resistencia al impacto en el orden de 500 J/m. En el caso de HIPS, no se lograron obtener materiales con alta resistencia al impacto, al utilizar copolímeros de poli(butadieno-*co*-farneseno), lo cual fue atribuido a una deficiente etapa de devolatilización en el proceso utilizado.
- Finalmente, se obtuvieron compuestos vulcanizados empleando los copolímeros de poli(butadieno-*co*-mirceno) y poli(butadieno-*co*-farneseno) los cuales presentaron curvas de vulcanización similares a las observadas empleando PB alto *cis*, aunque con un menor grado de vulcanización. En general, los compuestos conteniendo copolímeros basados en terpenos, exhibieron propiedades tensiles menores en comparación con el PB alto *cis*, lo cual fue atribuido a una menor densidad de entrecruzamiento. En cuanto al comportamiento dinámico mecánico, los compuestos vulcanizados presentaron una mayor componente de pérdida dada una mayor magnitud en el pico de pérdida del E'' . En cuanto al valor del pico máximo del E'' en el proceso de relajación de los compuestos, asociado a la T_g de los compuestos, ésta se recorrió hacia altas

temperaturas, al aumentar la composición del terpeno en el copolímero, ocasionada por una restricción molecular, dado el tamaño del grupo lateral perteneciente a cada terpeno.

IX. Bibliografía

- [1] Firdaus, M. (2013). Terpenes as Renewable Resources for Organic and Macromolecular Chemistry. In Terpenes as Renewable Resources for Organic and Macromolecular Chemistry - Doctoral thesis- (pp. 1–193).
- [2] Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2016). 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*, 4, 5462–5474.
- [3] González, J. L. (2017). Síntesis mediante un proceso productivo tipo masa-masa y caracterización de poli(acrilonitrilo butadieno estireno) empleando hules con diferente arquitectura macromolecular. Centro de investigación en Química Aplicada.
- [4] Price, C. C., & Vandenberg, E. J. (1983). COORDINATION POLYMERIZATION (POLYMER SC, Vol. 19).
- [5] Valente, A., Mortreux, A., Visseaux, M., & Zinck, P. (2013). Coordinative chain transfer polymerization. *Chemical Reviews*.
- [6] R. Mülhaupt, “Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, pp. 159–174, 2013.
- [7] Wilbon, P. A., Chu, F., & Tang, C. (2013). Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(1), 8–37.
- [8] Firdaus, M. (2013). Terpenes as Renewable Resources for Organic and Macromolecular Chemistry. In Terpenes as Renewable Resources for Organic and Macromolecular Chemistry - Doctoral thesis- (pp. 1–193).
- [9] Conroy, C. (1988). Our Common Future. *The Geographical Journal*, 154(1), 116.

- [10] Horváth, I. T., Cséfalvay, E., Mika, L. T., & Debreczeni, M. (2017). Sustainability Metrics for Biomass-Based Carbon Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(3), 2734–2740.
- [11] K. Cornish, “Alternative Natural Rubber Crops: Why Should We Care?,” *Technol. Innov.*, vol. 18, no. 4, pp. 244–255, 2017.
- [12] C. Wahlen and H. Frey, “Anionic Polymerization of Terpene Monomers: New Options for Bio- Based Thermoplastic Elastomers,” *Macromolecules*, vol. 54, no. 16, pp. 7323–7336, 2021.
- [13] Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*.
- [14] Dewick, P. M. (2002). *Medicinal Natural Products A Biosynthetic Approach* (John Wiley, Vol. 2).
- [15] Kausch, H., Anjum, N., Chevolut, Y., Gupta, B., Léonard, D., Mathieu, H. J., ... Scholz, M. (2013). *Bio-synthetic Polymer Conjugates*. (H. Schlaad, Ed.), *Radiation Effects on Polymers for Biological Use* (Vol. 253). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [16] Behr, A., & Johnen, L. (2009). Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review. *ChemSusChem*, 2, 1072–1095.
- [17] Dawson, G. W., Griffiths, D. C., Pickett, J. A., Smith, M. C., & Woodcock, C. M. (1982). Improved preparation of (E)-trans-farnesene and its activity with economically important aphids. *Journal of Chemical Ecology*, 8(8), 1111–1117.
- [18] Baeckstrom, P., Li, L., Wickramaratne, M., & Norin, T. (1990). A synthesis of trans- β farnesene from myrcene which includes a modified work up method for dibah reductions of esters to aldehydes. *Synthetic Communications*, 20(3), 423–429.

- [19] White, W. C. (2007). Butadiene production process overview. *Chemico-Biological Interactions*, 166, 10–14.
- [20] Jingyi Yuen, Handrik De Snaijer (2016) *Handbook of Styrene Butadiene Rubber*. Scitus Academics LLC,
- [21] Naylor, F. E. (1975). Catalyst for producing high trans-polybutadiene US 3 926 933.
- [22] F. Halasa, a., F. Lohr, D., & E. Hall, J. (1981). Anionic Polymerization to High Vinyl Polybutadiene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19(6), 1357–1360.
- [23] Takeuchi, M., Shiono, T., & Soga, K. (1992). Polymerization of 1,3-butadiene with the catalyst system composed of a cobalt compound and methylaluminumoxane. *Polymer International*, 29(3), 209–212.
- [24] Antondo Campoy, J. A. (1984). Estudio de un mecanismo para la síntesis del dicitlopentadienil dimetil titanio. Universidad de Sonora. Escuela de Ciencias Químicas.
- [25] Price, C. C., & Vandenberg, E. J. (1983). COORDINATION POLYMERIZATION (POLYMER SC, Vol. 19).
- [26] Zhang, Z., Cui, D., Wang, B., Liu, B., & Yang, Y. (2010). Polymerization of 1, 3-Conjugated Dienes with Rare-Earth Metal Precursors.
- [27] Friebe, L., Nuyken, O., Windisch, H., & Obrecht, W. (2002). Polymerization of 1, 3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate / Diisobutylaluminium Hydride / Ethylaluminium Sesquichloride : Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(8), 1055–1064.
- [28] Enríquez-medrano, F. J., Alexandro, L., López, V., Agustín, Y., Corral, F. S., Caballero, H. S., López, V. (2015). Polymerization of 1,3-butadiene with neodymium chloride tripentanolate /

triisobutylaluminum binary catalyst system: effect of aging time and reaction temperature. *Journal of Polymer Eng.*, 35(2), 105–111.

[29] Nuyken, O. (2006). Neodymium Based Ziegler Catalyst-Fundamental Chemistry.

[30] COMAR Chemicals (2018)

[31] Wilson, D. J. (1995). A Nd-Carboxylate Catalyst for the Polymerization of 1,3-Butadiene: The Effect of Alkylaluminums and Alkylaluminum Chlorides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2505–2513.

[32] Shen, Z. (1987). Progress in Coordination Polymerization by Rare Earth Catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, 140, 7–14.

[33] VAN DER KRUIJS, PETER BERGSMA, JELLE MARTIN WOUDEBERG, R. H. (2017). Procedimiento para preparar aluminóxanos mediante hidrólisis de alquilaluminio con alcoholes alílicos. *Oficina Española de Patentes y Marcas* 2 645 848.

[34] Quirk, R. P., Kells, A. M., Yunlu, K., & Cuif, J. (2000). Butadiene polymerization using neodymium versatate-based catalysts: catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid. *Polymer*, 41, 5903–5908.

[35] Friebe, L., Nuyken, O., Windisch, H., & Obrecht, W. (2002). Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate / Diisobutylaluminium Hydride / Ethylaluminium Sesquichloride : Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(8), 1055–1064.

[36] Mello, I. L., & Coutinho, F. M. B. (2008). Neodymium Ziegler – Natta catalysts : Evaluation of catalyst ageing effect on 1,3-butadiene polymerization. *European Polymer Journal*, 44, 2893–2898.

- [37] Valente, A., Mortreux, A., Visseaux, M., & Zinck, P. (2013). Coordinative chain transfer polymerization. *Chemical Reviews*.
- [38] Wang, F., Liu, H., Zheng, W., Guo, J., Zhang, C., Zhao, L., ... Zhang, X. (2013). Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems. *Polymer (United Kingdom)*, 54(25), 6716–6724.
- [39] Wang, F., Zhang, C. Y., Hu, Y. M., Jia, X. Y., Bai, C. X., & Zhang, X. Q. (2012). Reversible coordinative chain transfer polymerization of isoprene and copolymerization with ϵ -caprolactone by neodymium-based catalyst. *Polymer (United Kingdom)*, 53(26), 6027–6032.
- [40] Zheng, W., Yan, N., Zhu, Y., Zhao, W., Zhang, C., Zhang, H., ... Zhang, X. (2015). Highly trans-1,4-stereoselective coordination chain transfer polymerization of 1,3-butadiene and copolymerization with cyclic esters by a neodymium-based catalyst system. *Polymer Chemistry*, 6(33), 6088–6095. <https://doi.org/10.1039/C5PY00877H>.
- [41] Jin, Y., Wang, P., Pei, F., Cheng, G., Cui, L., & Song, C. (1996). Copolymerization of styrene with butadiene and isoprene using a rare earth catalyst. *Polymer*, 37(2), 349–352.
- [42] USSN 61/440 782. (n.d.). Iron Complexes and Methods for Polymerization USSN 61/440 782.
- [43] Ricci, G., Sommazzi, A., Masi, F., Ricci, M., Boglia, A., & Leone, G. (2010). Well-defined transition metal complexes with phosphorus and nitrogen ligands for 1,3-dienes polymerization. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(5–6), 661–676.
- [44] Zhiquan, S., Xiangyu, S., Shuxiu, X., Jipo, Y., & Xianglan, K. (1983). Coordination copolymerization of butadiene and isoprene with rare earth chloride–alcohol–aluminum trialkyl catalytic systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(5), 1585–1597.

- [45] Oehme, A., Gebauer, U., Gehrke, K., Beyer, P., Hartmann, B., & Lechner, M. D. (1994). The influence of the catalyst preparation on the homo- and copolymerization of butadiene and isoprene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195(12), 3773–3781.
- [46] Hu, Y., Dong, W., & Masuda, T. (2013). Novel Methylaluminum-Activated Neodymium Isopropoxide Catalysts for 1,3-Butadiene Polymerization and 1,3-Butadiene/Isoprene Copolymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214(19).
- [47] Wu, W. C., & Aliberti, V. A. (1992). High gloss ABS made by continuous process. United State. U.S. Patente 5,166,261.
- [48] Newmark, R. A., & Majumdar, R. N. (1988). C-NMR Spectra of cis-Polymyrcene and. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 26, 71–77.
- [49] Loughmari, S., Hafid, A., Bouazza, A., El Bouadili, A., Zinck, P., & Visseaux, M. (2012). Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to bio-sourced elastomers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 50(14), 2898–2905.
- [50] Díaz de León Gómez, R. E., Enríquez-Medrano, F. J., Maldonado Textle, H., Mendoza Carrizales, R., Reyes Acosta, K., López González, H. R., ... Lugo Uribe, L. E. (2016). Synthesis and characterization of high cis-polymyrcene using neodymium-based catalysts. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(5), 823–832.
- [51] Kularatne, R. N., Yang, A., Nguyen, H. Q., McCandless, G. T., & Stefan, M. C. (2017). Neodymium Catalyst for the Polymerization of Dienes and Polar Vinyl Monomers. *Macromolecular Rapid Communications*, 38(19), 1700427.
- [52] Trumbo, D. L. (1993). Free radical copolymerization behavior of myrcene. *Polymer Bulletin*, 31, 629–636..

- [53] Liu, B., Liu, D., Li, S., Sun, G., & Cui, D. (2016). High trans-1,4 (co)polymerization of β -myrcene and isoprene with an iminophosphonamide lanthanum catalyst. *Chinese Journal of Polymer Science*, 34(1), 104–110.
- [54] Kuwahara, S., Hirata, K., & Koda, D. (2014). Rubber Composition and Tire. US 8 785 542 B2.
- [55] Yoo T. and Henning S. K., (2017). *Rubber Chemistry and Technology*: June 2017, Vol. 90, No. 2, pp. 308-324
- [56] Raynaud, J., Wu, J. Y., & Ritter, T. (2012). Iron-Catalyzed Polymerization of Isoprene and Other 1,3-Dienes. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(47), 11805–11808.
- [57] Koda, D., & Hirata, K. (2015). United States Patent No. 9 732 206 B2. Japan.
- [58] Laur, E., Welle, A., Vantomme, A., Brusson, J.-M., Carpentier, J.-F., & Kirillov, E. (2017). Stereoselective Copolymerization of Styrene with Terpenes Catalyzed by an Ansa-Lanthanidocene Catalyst: Access to New Syndiotactic Polystyrene-Based Materials. *Catalysts*, 7(12), 361. <https://doi.org/10.3390/catal7120361>.
- [59] Painter P., Scitus Academics LLC, Coleman M (1997) *Fundamentals of polymer science an introductory text*, CRC Press (Segunda Ed.)
- [60] ODIAN, G. (2004). *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION*.
- [61] Mayo, F. R., & Lewis, F. M. (1944). Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, 66, 1594–1601.
- [62] Fineman, M., & Ross, S. D. (1949). Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization. *Journal of Polymer Science*, 5(2), 259–265.

- [63] Tüdös, F., Kelen, T., Földes-Bereznich, T., & Turcsányi, B. (1976). Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. III. Linear Graphic Method for Evaluating Data Obtained at High Conversion Levels. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 10(8), 1513–1540.
- [64] Contreras-López, D., Saldívar-Guerra, E., & Luna-Bárceñas, G. (2013). Copolymerization of isoprene with polar vinyl monomers: Reactivity ratios, characterization and thermal properties. *European Polymer Journal*, 49(7), 1760–1772.
- [65] WANG, I.-C., MOHAJER, Y., WARD, T. C., WILKES, G. L., & McGRATH, J. E. (1981). Anionic Copolymerization of Butadiene and Isoprene with Organolithium Initiators in Hexane. In *Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms and Synthesis* (Vol. 166, pp. 529–555).
- [66] Liu, D., & Cui, D. (2011). Highly trans-1,4 selective (co-)polymerization of butadiene and isoprene with quinolyl anilido rare earth metal bis(alkyl) precursors. *Dalton Transactions*, 40(30), 7755.
- [67] Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2016). 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*, 4, 5462–5474.
- [68] Laur, E., Welle, A., Vantomme, A., Brusson, J.-M., Carpentier, J.-F., & Kirillov, E. (2017). Stereoselective Copolymerization of Styrene with Terpenes Catalyzed by an Ansa-Lanthanidocene Catalyst: Access to New Syndiotactic Polystyrene-Based Materials. *Catalysts*, 7(12), 361.
- [69] Rodgers, B. (2004). *Rubber Compounding Chemistry and Applications*. Marcel Dekker, Inc.

[70] González, J. L. (2017). Síntesis mediante un proceso productivo tipo masa-masa y caracterización de poli(acrilonitrilo butadieno estireno) empleando hules con diferente arquitectura macromolecular. Centro de investigación en Química Aplicada.

[71] Massó, M. (s.f.). *Disseny d'un sistema de detecció de vehicles lents*. ETSEIB.

[72] Díaz de León, R., Soriano Corral, F., Enríquez-Medrano, F. J., Bosques Ibarra, G., de León Martínez, P., Hernández Gámez, F., ... Ramos de Valle, L. F. (2016). Synthesis of High cis - Polybutadiene in Styrene Solution with Neodymium-Based Catalysts: Towards the Preparation of HIPS and ABS via In Situ Bulk Polymerization. *International Journal of Polymer Science*, 2016, 1–11.

[73] Martí, A. (2014). New styrenic materials, a natural alternative to B in ABS. CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY.

[74] Maul J. (2002) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6th Ed.; Wiley – VCH.

[75] Díaz de León R. and Morales G. (2007). *Polym. Eng. Sci.*, 47, 10, 1827-1838

[76] Correa C.A., Rovere J., Grassi, V.G., Pizzol F. D., *J. (2008) Mat. Sci.*, in press

[77] Meira G. R., C. V. Luciani, D.A. Estenoz (2007). *Macromol. React. Eng.*, 1, 25-39.

[78] Hiraoka, Y., Yasumoto, Y., & Gondo, T. (2020). Evaluation of rubber products by terahertz time-domain spectroscopy. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 41(4), 414–429.

[79] Ramos F., Sanchez S., (2012) *Vulcanización y formulación de hules*. Ed. Limusa, México, pag. 200

[80] P. Ghosh, S. Katare, P. P. (n.d.). Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations. *Rubber Chemistry and Technology*, 76, 592–693.

- [81] Joseph, A.M., George, B., Madhusoodanan, K. N. and Alex, R. (2015). Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization. *Rubber Science*, 28(1): 82-121.
- [82] Maciejewska, M., & Siwek, M. (2020). The influence of curing systems on the cure characteristics and physical properties of styrene–butadiene elastomer. *Materials*, 13(23), 5329.
- [83] Marek Pöschl, Shibulal Gopi Sathi, Radek Stoček. (2024). A chemical interpretation for the post-reversion upturn in the natural rubber/accelerated sulfur system based on the viscoelastic properties and cross-link density measurements. *Polymer Bulletin*, 81:12521–12541.
- [84] Guo, X., Liu, X., Shan, S., Zhao, W., Su, H., & Jia, Q. (2018). Green approach toward sustainable adhesive: Synthesis and characterization of poly(myrcene sulfone). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. doi:10.1016/j.jtice.2018.07.004
- [85] Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. (2016). Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene-co-dibutyl itaconate). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 2129–2141. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01591.
- [86] D. J. Wilson and D. K. Jenkins (1992) Butadiene polymerisation using ternary neodymium-based catalyst systems the effect of catalyst component addition order, *Polym. Bull*, 411, 407–411.
- [87] F. J. Enr, R. M. Carrizales, K. R. Acosta, and H. R. L, “Synthesis and Characterization of High cis-Polymyrcene using Neodymium-Based Catalysts,” vol. 94, no. MAY, pp. 823–832, 2016.
- [88] Wang, F., Liu, H., Zheng, W., Guo, J., Zhang, C., Zhao L., Zhang, X. (2013). Fully reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems. *Polymer (United Kingdom)*, 54(25), 6716–6724.
- [89] Jin, Y., Wang, P., Pei, F., Cheng, G., Cui, L., & Song, C. (1996). Copolymerization of styrene with butadiene and isoprene using a rare earth catalyst. *Polymer*, 37(2), 349–352.

- [90] I. Katime and A. B. Janices, “CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN DE SISTEMAS BICOMPONENTES,” *Rev. Iberoam. Polímeros Butrón*, vol. 15, no. 6, pp. 346–375, 2014.
- [91] A. Oehme, U. Gebauer, K. Gehrke, P. Beyer, B. Hartmann, and M. D. Lechner, “The influence of the catalyst preparation on the homo- and copolymerization of butadiene and isoprene,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 195, no. 12, pp. 3773–3781, Dec. 1994.
- [92] A. Oehme, U. Gebauer, K. Gehrke, P. Beyer, B. Hartmann, and M. D. Lechner, (1994) “The influence of the catalyst preparation on the homo- and copolymerization of butadiene and isoprene,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 195, no. 12, pp. 3773–3781.
- [93] N. Makhiyanov and E. V Temnikova, (2010) “Glass Transition Temperature and Microstructure of Polybutadienes,” *Polym. Sci. Ser. A Vol*, vol. 52, no. 12, pp. 1292–130.
- [94] C. Iacob, T. Yoo, and J. Runt, (2018) “Molecular Dynamics of Polyfarnesene,” *Macromolecules*, vol. 51, p. 4917–4922.
- [95] Yu Z., Li Y., Zhao Z., Wang C., Yang J., Zhang C., Li Z., Wang, Y. (2009). Effect of Rubber Types on Synthesis, Morphology, and Properties of ABS Resins. *Polymer Engineering and Science*, 49(11), 2249-2256
- [96] González, J. L. (2017). Síntesis mediante un proceso productivo tipo masa-masa y caracterización de poli(acrilonitrilo butadieno estireno) empleando hules con diferente arquitectura macromolecular. Centro de investigación en Química Aplicada.
- [97] Yanming H., Zhongming J., Yang L., Li C., Yurong W. (2011) *Synthesis and impact properties of in situ bulk made ABS resins toughened by high cis-1,4 polybutadien*, *Materials Science and Engineering A*, 52, 6667-6672.

- [98] Yanchun Han, R. L. (2001). Effects of Rubber Content and Temperature on Unstable Fracture Behavior in ABS Materials with Different Particle Sizes. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 9-20.
- [99] Morbitzer, L., Kranz, D., Humme, G., Ott, K. H., & Ag, B. (1976). Structure and Properties of ABS Polymers. X. Influence of Particle Size and Graft Structure on Loss Modulus Temperature Dependence and Deformation Behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 2691–2704.
- [100] Díaz de León, R., Acuña, P., & Diaz Elizondo, J. (2008). Sintesis de polimeros resistentes al impacto basados en polibutadieno alto cis.
- [101] Díaz de León, R. & Morales G. (2007) Evaluation of the Interfacial State in High Impact Polystyrene Through Dynamic Mechanical Analysis as a Function of the Synthesis Conditions. *Polymer Engineering and Science*, 1827-1838.
- [102] Turley, S. G., & Keskkula, H. (1980). Effect of rubber-phase volume fraction in impact polystyrene on mechanical behaviour. *Polymer*, 21, 466–468.
- [103] Urrego-Yepes, William, Velásquez-Restrepo, Sandra M., Giraldo-Vásquez, Diego H., & Posada Correa, Juan Carlos. (2017). *Review- effect of the vulcanization system in the crosslinked and in the chemical vulcanization reaction of natural rubber*. *Revista EIA*, 14(28), 99-115. <https://doi.org/10.24050/reia.v14i28.1144>
- [104] Coran, A. Y. (2005). *Vulcanization. Science and Technology of Rubber*, 321 366. doi:10.1016/b978-012464786-2/50010-9
- [105] Coran, A. Y. (2002). Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(1), 24–30

[106] Han S., Gu B., Kim S., Mun D., Morita K., Kim D. & Kim W., (2020) *Efect of Sulfur Variation on the Vulcanizate Structure of Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds with a Sulfide–Silane Coupling Agent*, *Polymers*, 12, 2815. [107]

Bisschop R., Grunert F., Ilisch S., Stratton T. & Blume A., (2021) *Infuence of molecular properties of SSBR and BR types on composite performance*, *Polymer Testing*, 99, 107219.