Regresa al Indice

PROPIEDADES CINÉTICAS DE LOS SITIOS ACTIVOS ANIÓNICOS DEL COPOLÍMERO BUTADIENO-ESTIRENO

J. A. Tenorio López*, C. Montiel Maldonado*, A. E. Chávez Castellanos, F. López-Serrano, R. Herrera Nájera

Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos*, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Resumen

Se presenta un esquema de reacción para la reacción de copolimerización aniónica de butadieno-estireno donde se considera a los sitios activos cis, trans, vinil y estiril como tetrámeros. Con datos de conversión, microestructura y díadas de la copolimerización con un agente quelante, se obtuvieron los valores de las 16 constantes cinéticas, los parámetros de Arrhenius, el factor pre-exponencial, la energía de activación, y los parámetros termodinámicos de activación. Los datos calculados con el modelo cinético concuerdan con la información reportada en la literatura.

Introducción

La copolimerización aniónica de butadieno-estireno permite obtener diversos productos que presentan diferente arquitectura, en bloque o azar, características fisicoquímicas. La polimerización aniónica permite obtener copolímeros en bloque al polimerizar primero el butadieno y luego el estireno, el mismo tipo de productos se obtiene al estar presentes los dos monómeros. En este caso, la velocidad de copolimerización es primero igual a la homopolimerización de butadieno y luego del estireno. La presencia de una pequeña cantidad de un agente quelante en el sistema de reacción permite obtener un copolímero al azar, en este caso el consumo de los monómeros ocurre en forma simultánea [1]. El estudio de este tipo de reacciones tiene interés científico debido a la interacción que se presenta entre los sitios activos cis, trans, vinil y estiril. El objetivo del presente trabajo es determinar los valores de los parámetros cinéticos de los sitios activos aniónicos correspondientes al esquema de reacción que contempla diferente reactividad para cada una de las estructuras cis, trans, vinil y estiril.

Modelo cinético

El esquema de reacción que se propone a continuación para la copolimerización de butadieno-estireno, no incluye terminación ni reacciones de transferencia de cadena:

Iniciación

$$I + M_1 \xrightarrow{k_{i1}} Pc_{1,0,0,0} \qquad I + M_1 \xrightarrow{k_{i2}} P_{T\,0,1,0,0}$$

$$I + M_1 \xrightarrow{k_{i3}} Pv_{0,0,1,0} \qquad I + M_2 \xrightarrow{k_{i4}} P_{s\,0,0,0,1}$$

Propagación

$$P_{c\,a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} P_{c\,a+1,b,d,m} \qquad P_{c\,a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{12}} P_{T\,a,b+1,d,m}$$

$$P_{c\,a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{13}} Pv_{a,b,d+1,m} \qquad P_{c\,a,b,d,m} + M_2 \xrightarrow{k_{14}} P_{s\,a,b,d,m+1}$$

$$P_{T\,a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} P_{c\,a+1,b,d,m} \qquad P_{T\,a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{22}} P_{T\,a,b+1,d,m}$$

$$P_{T\,a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{23}} Pv_{a,b,d+1,m} \qquad P_{T\,a,b,d,m} + M_2 \xrightarrow{k_{24}} P_{s\,a,b,d,m+1}$$

$$Pv_{a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{31}} Pc_{a+1,b,d,m} \qquad Pv_{a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{32}} P_{T\,a,b+1,d,m}$$

$$Pv_{a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{33}} Pv_{a,b,d+1,m} \qquad Pv_{a,b,d,m} + M_2 \xrightarrow{k_{34}} P_{s\,a,b,d,m+1}$$

$$P_{s\,a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{41}} Pc_{a+1,b,d,m} \qquad Ps_{a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{42}} P_{T\,a,b+1,d,m}$$

$$P_{s\,a,b,d,m} + M_1 \xrightarrow{k_{43}} Pv_{a,b,d+1,m} \qquad P_{s\,a,b,d,m} + M_2 \xrightarrow{k_{44}} P_{s\,a,b,d,m+1}$$

Regresa al Indice

donde I, M y P son las concentraciones del iniciador, del monómero y del polímero viviente respectivamente. Los subíndices 1 y 2 del monómero se refieren al butadieno y al estireno respectivamente. En $P_{x\ a,b,d,m}$ los subíndices son: *a* unidades de cis, *b* unidades de trans, *d* unidades de vinil y *m* unidades de estireno con unidad terminal aniónica viviente en *x* (*x = c, t, v, s*), k_{ij} son las constantes cinéticas. Aquí se supuso que la reacción de iniciación es instantánea [2].

Balance de sitios activos

Por medio del método de momentos se obtienen las expresiones que permiten conocer el cambio de los sitios activos expresados en función de las relaciones de reactividad, $r_{ij} = k_{ii}/k_{ij}$, y del momento cero, $\lambda_o^{P_x}$ (concentración total de sitios activos), por el siguiente sistema de ecuaciones.

$$\frac{d\lambda_o^{Pc}}{dt} = (-(k_{11}/r_{12} + k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{21})\lambda_o^{P_T} + (k_{33}/r_{31})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{41})\lambda_o^{P_S})[M_1] - (k_{11}/r_{14})\lambda_o^{Pc}[M_2]$$

$$\frac{d\lambda_o^{P_T}}{dt} = ((k_{11}/r_{12})\lambda_o^{Pc} - (k_{22}/r_{21} + k_{22}/r_{23})\lambda_o^{P_T} + (k_{33}/r_{32})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{42})\lambda_0^{P_S})[M_1] - (k_{22}/r_{24})\lambda_o^{P_T}[M_2]$$

$$\frac{d\lambda_o^{Pv}}{dt} = ((k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{23})\lambda_o^{P_T} - (k_{33}/r_{31} + k_{33}/r_{32})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{43})\lambda_o^{P_S})[M_1] - (k_{33}/r_{34})\lambda_o^{Pv}[M_2]$$

$$\frac{d\lambda_o^{P_S}}{dt} = -(k_{44}/r_{41} + k_{44}/r_{42} + k_{43}/r_{43})\lambda_o^{P_S}[M_1] + ((k_{11}/r_{14})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{24})\lambda_o^{P_T} + (k_{33}/r_{34})\lambda_o^{Pv})[M_2]$$

Rapidez de consumo de monómeros

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = ((k_{11} + k_{12} + k_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{21} + k_{22} + k_{23})\lambda_o^{P_T} + (k_{31} + k_{32} + k_{33})\lambda_o^{Pv} + (k_{41} + k_{42} + k_{43})\lambda_o^{P_S})[M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = (k_{14}\lambda_o^{Pc} + k_{24}\lambda_o^{P_T} + k_{34}\lambda_o^{Pv} + k_{44}\lambda_o^{P_S})[M_2]$$

Microestructura y distribución de díadas.

La microestructura del copolímero butadieno-estireno se determina por las siguientes expresiones [5]:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{(P_{22}-1)[(P_{33}-1)(P_{44}-1)-P_{43}P_{34}]-P_{32}[P_{23}(P_{44}-1)-P_{43}P_{24}]+P_{42}[P_{23}P_{34}-P_{24}(P_{33}-1)]}{-P_{12}[(P_{33}-1)(P_{44}-1)-P_{43}P_{34}]+P_{32}[P_{13}(P_{44}-1)-P_{43}P_{14}]-P_{42}[P_{13}P_{34}-(P_{33}-1)P_{14}]}$$

$$\frac{F_3}{F_2} = \frac{P_{12}[P_{23}(P_{44}-1)-P_{43}P_{24}]-(P_{22}-1)[P_{13}(P_{44}-1)-P_{43}P_{14}]+P_{42}[P_{13}P_{24}-P_{23}P_{14}]}{-P_{12}[(P_{33}-1)(P_{44}-1)-P_{43}P_{34}]+P_{32}[P_{13}(P_{44}-1)-P_{43}P_{14}]-P_{42}[P_{13}P_{34}-(P_{33}-1)P_{14}]}$$

$$\frac{F_4}{F_2} = \frac{-P_{12}[(P_{23}P_{34}-(P_{33}-1)P_{24}]+(P_{22}-1)[P_{13}P_{34}-(P_{33}-1)P_{14}]-P_{32}[P_{13}P_{24}-P_{23}P_{14}]}{-P_{12}[(P_{33}-1)(P_{44}-1)-P_{43}P_{34}]+P_{32}[P_{13}(P_{44}-1)-P_{43}P_{14}]-P_{42}[P_{13}P_{34}-(P_{33}-1)P_{14}]}$$

donde F_1 = cis, F_2 = trans, F_3 = vinil, F_4 = estireno; y P_{ij} son las probabilidades condicionales y $\sum_{j=1}^{4} P_{ij} = 1$.

Las díadas se determinan por las siguientes expresiones:

$P(CC) = F_1P_{11}$	$P(CT) = F_1P_{12}$	$P(CV) = F_1P_{13}$	$P(CS) = F_1P_{14}$
$P(TC) = F_2P_{21}$	$P(TT) = F_2P_{22}$	$P(TV) = F_2P_{23}$	$P(TS) = F_2P_{24}$
$P(VC) = F_3P_{31}$	$P(VT) = F_3P_{32}$	$P(VV) = F_3P_{33}$	$P(VS) = F_3P_{34}$
$P(SC) = F_4P_{41}$	$P(ST) = F_4P_{42}$	$P(SV) = F_4P_{43}$	$P(SS) = F_4P_{44}$

Datos experimentales

Los datos experimentales se tomaron del trabajo realizado por Chang [2] a tres temperaturas (40, 50 y 60 °C), n-butil-litio como iniciador y tetrametiletilendiamina (TMEDA) como agente quelante. La

relación [TMEDA]/$[I]_o$ estudiada fue de 2, y a esta relación todas las especies están disociadas. Las condiciones iniciales para este estudio fueron: butadieno $[M_1]_o$= 1.8782 mol/L, estireno $[M_2]_o$= 0.2547 mol/L (80/20 % en peso), iniciador $[I]_o$= 0.7260 mmol/L, $\lambda_o^{P_C} = F_1[I]_o$, $\lambda_o^{P_T} = F_2[I]_o$, $\lambda_o^{P_V} = F_3[I]_o$, $\lambda_o^{P_S} = F_4[I]_o$. Las díadas se calcularon como una distribución al azar (Bernoulli) a partir de la microestructura reportada y se consideró la misma rapidez de formación de las díadas en cualquier dirección, por ejemplo CT = TC [3]. Además la relación de los sitios activos del polibutadieno se consideraron constantes [4].

Resultados y discusión

De las constantes cinéticas es posible obtener las doce relaciones de reactividad, las cuales son función de la temperatura. El efecto de la temperatura en las relaciones de reactividad puede ser expresado por una ecuación tipo Arrhenius, $\ln r_{ij} = A + m(1/T)$. La linealidad exhibida por el $\ln r_{ij}$ y 1/T en el intervalo de temperatura en estudio justifica la aplicación del modelo terminal (Mayo-Lewis). Las relaciones de reactividad no cumplen con la condición de estado estacionario, $r_{12}r_{23}r_{34}r_{41} = r_{14}r_{43}r_{32}r_{21}$. La tabla 1 muestra los parámetros cinéticos para las k_{ij} del esquema cinético.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de Arrhenius de k_{ij}

	ln A	-E/R		ln A	-E/R
k_{11}	22.61	6697.4	k_{31}	21.61	6328.8
k_{12}	23.39	6785.3	k_{32}	22.33	6393.8
k_{13}	22.01	6004.9	k_{33}	20.25	5368.5
k_{14}	19.20	5007.3	k_{34}	18.63	4782.6
k_{21}	22.01	6478.2	k_{41}	24.70	7144.2
k_{22}	22.72	6539.9	k_{42}	25.44	7216.5
k_{23}	20.78	5565.4	k_{43}	22.85	5993.8
k_{24}	19.03	4934.7	k_{44}	21.77	5646.2

A partir de las energías de activación podemos decir que los sitios activos muestran una preferencia de formación de estructuras: cis < trans < vinil < estiril. Aunque para los sitios activos estiril lo anterior no se cumple, se observa la preferencia: cis < trans < estiril < vinil, esto se nota claramente a 60 °C. El sistema de copolimerización muestra que a una menor energía de activación disminuye el factor pre-exponencial. En términos de la teoría del complejo activado uno puede esperar que la libertad de movimiento de los monómeros en el complejo activado esté limitada y es diferente para cada sitio activo, esto correlaciona con una baja entalpía de activación ($\Delta H^{\neq}$) y alta entropía de activación ($\Delta S^{\neq}$). La tabla 2 muestra los parámetros termodinámicos de activación para los sitios activos vinil, de donde podemos decir que la adición de butadieno al sitio activo estiril para obtener cis y trans tiene mayor libertad de movimiento en el complejo activado que para obtener vinil o estiril. Los parámetros cinéticos de los sitios activos no son intrínsecos, estos son propiedades extensivas.

Tabla 2. Parámetros termodinámicos de activación para sitios activos estiril

	k_{42}	k_{41}	k_{43}	k_{44}
$\Delta H^{\neq}$ kJ/mol	57.2	56.6	47.0	44.1
$\Delta S^{\neq}$ J/mol	-42.6	-48.8	-64.1	-73.2

La figura 1 presenta los resultados típicos de conversión obtenidos con el modelo propuesto, se observa un correcto ajuste del modelo a los datos experimentales. En muchos casos es suficiente

Regresa al Indice

conocer la rapidez de consumo de los monómeros, pero el esquema cinético propuesto, "modelo cinético fino", además de la rapidez de consumo de monómeros permite calcular la microestructura, (ver figura 2) y distribución de díadas (ver figura 3).

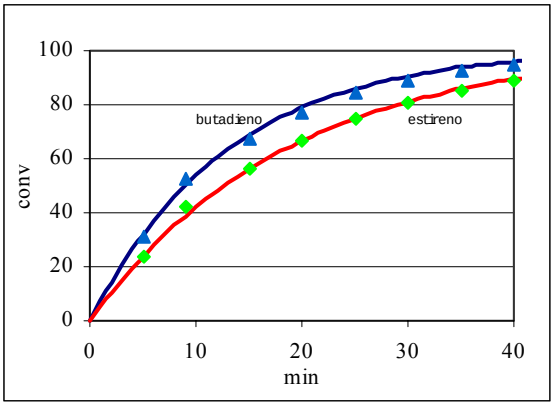

Figura 1. Conversión de butadieno y estireno a 60 °C

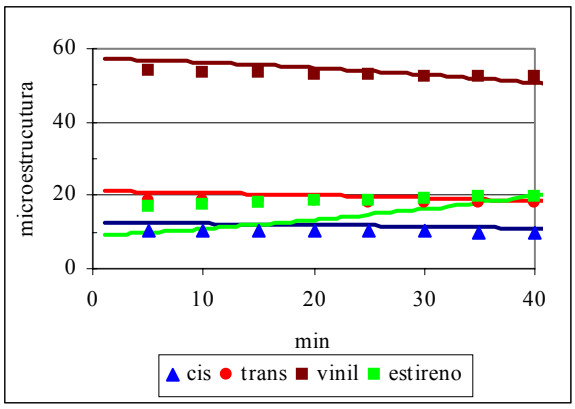

Figura 2. Microestructura a 60 °C

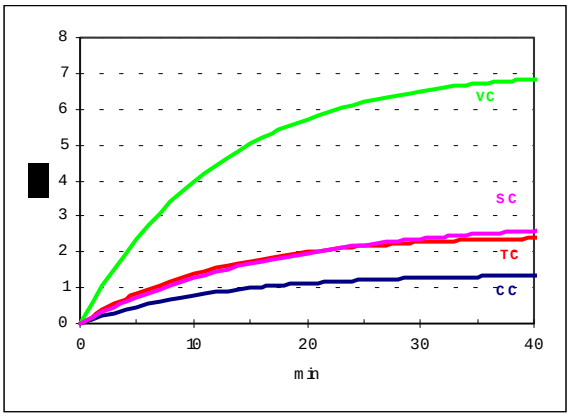

Figura 3. Conversión típica de formación de díadas a 60 °C

Conclusiones

El modelo cinético propuesto predice correctamente los datos experimentales, y permite conocer la microestructura y se puede ser extendido a otros sistemas de copolimerización aniónicos, con las consideraciones observadas. Además de la importancia de conocer la conversión y distribución de secuencias, el esquema de reacción permite acercarnos al conocimiento de la reactividad de los sitios activos aniónicos de la copolimerización de butadieno – estireno.

Agradecimientos

Al Ing. José Antonio Ortiz Ramírez y Dr. Eduardo Vivaldo Lima por su ayuda y colaboración.

Referencias

[1] M. Morton, Anionic Polymerization: Principles and Practice, Academic Press, New York (1983)

[2] C.C. Chang, A.F. Halasa, J.W. Millar Jr., G.R. Schorr, Modeling Studies of the Controlled Anionic Co-polymerization of Butadiene and Styrene, presented at a Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Las Vegas, Nevada, May 29 – June 1, (1990)

[3] G.E. Ham, J. Polymer Sci. A2, 4169 (1964)

[4] Comunicación personal de M.C. Juan José Benvenuta Tapia

[5] George G. Lowry, Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science, Marcel Dekker, New York (1970)