

## ESTUDIO CINÉTICO DE LA HOMOPOLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DEL ESTIRENO Y BUTADIENO EN PRESENCIA DE ÉTERES

Vladimir Escobar Barrios<sup>\*(1)</sup>, Sergio Corona Galvan<sup>(1)</sup>, Andrés Espino Dávila<sup>(2)</sup>

1 Centro de Investigación y Desarrollo, Dynasol Elastómeros S.A., Carretera Tampico-Mante Km. 28.5, Fax:(833)229 03 80. Altamira, Tam. México, 89600 [vescobar@dynasol.com.mx](mailto:vescobar@dynasol.com.mx)

2 Instituto de Estudios Superiores de Tamaulipas, Blvd. Divisorio Tampico-Altamira #501 Pte. Col. Tampico-Altamira. Altamira, Tam., México, 89609

### Introducción

La presencia de dos dobles enlaces conjugados en la estructura del butadieno, conlleva a la formación de isómeros en la cadena. Tal es el caso de los isómeros 1,2 y 1,4 pudiendo estos últimos estar en posición cis o trans. La cantidad de enlaces vinílicos o 1,2 se incrementa por la adición de bases de Lewis en solventes hidrocarbonados, incluso en cantidades comparables a la concentración del iniciador, donde se pueden obtener proporciones desde un 10% hasta un 90% de vinilos, de acuerdo a la cantidad adicionada y al tipo de base utilizada. Generalmente, las bases de Lewis con mayor interacción con el iniciador producen mayores cantidades de enlaces 1,2. Por lo tanto, los contenidos vinílicos más altos para los polibutadienos se obtienen con las bases mas fuertes como la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y el bispiperidinoetano (DIPIP).<sup>1</sup> Para el caso de éteres, si bien está reportado su uso como modificadores de microestructura, no es sino recientemente que se han realizado estudios cinéticos con dichas sustancias.<sup>2-4</sup>

Se ha reportado que la adición de bases de Lewis como los éteres y aminas generalmente incrementan la velocidad de polimerización en reacciones iniciadas con alquil-litio; llegando, generalmente, a un máximo, después del cual hay un decremento de dicha velocidad.<sup>1-4</sup>

El objetivo del presente trabajo es la determinación de la cinética de polimerización para butadieno y estireno en presencia del Bis(2-metoxi etil) éter. Asimismo, se evaluará el efecto de diferentes cantidades de dicho modificador en la microestructura del polibutadieno.

### Experimentación

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo empleando ciclohexano como disolvente y el n-butil-litio (n-BuLi) como iniciador. Dichas reacciones fueron isotérmicas a 45, 50 y 60°C. Además, se evaluaron diferentes relaciones molares modificador/iniciador en el medio de reacción.

Los productos obtenidos se caracterizaron en términos de la distribución de pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En el caso del polibutadieno se determinó la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la microestructura mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

## Resultados

Para evaluar la cinética de reacción se partió de la suposición de que la reacción de polimerización tiene una cinética de pseudoprimer orden, de acuerdo a la siguiente ecuación:<sup>3</sup>

$$\ln(1 - X) = -k_{obs} t \quad ; \text{ donde } X = \text{conversión}$$

En las Figuras 1 y 2 se muestra el comportamiento del logaritmo natural de 1-X contra el tiempo para el caso del estireno y butadieno, respectivamente.

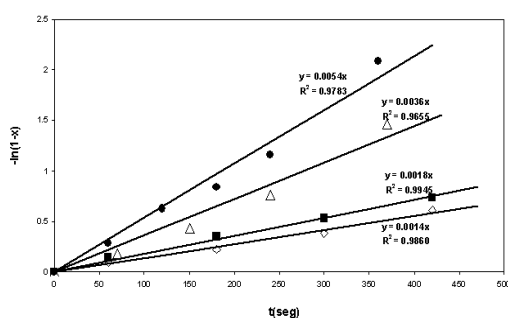


Figura 1. Datos de conversión para la polimerización del estireno a 50°C, variando la relación molar [diglima]/[n-BuLi]

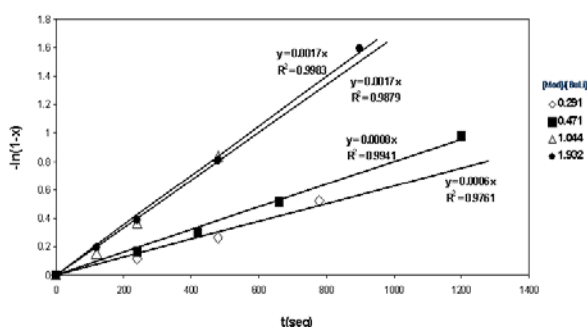


Figura 2. Datos de conversión para la polimerización del butadieno a 50°C, variando la relación molar [diglima]/[n-BuLi]

De las figuras anteriores se observa el efecto de la relación molar [diglima]/[n-BuLi] en la constante de velocidad de polimerización. En el caso de la reacción del estireno hay un incremento monótonico en la velocidad de reacción al incrementar la cantidad de modificador; mientras que en el caso del butadieno, se observa un efecto similar hasta una relación molar de 1. Cuando la relación molar fue cercana a 2, no hubo un incremento significativo en la velocidad de reacción. Con respecto a la microestructura, se observó un incremento en el contenido de vinilos al incrementar la relación molar [diglima]/[n-BuLi]. Aquí es importante mencionar que al aumentar la relación molar de 1 a 2 se observó un incremento en el porcentaje de vinilos, mientras que la velocidad de reacción fue similar.

## Referencias

1. Quirk, R. P. Anionic Polymerization. Marcel Dekker Inc., N. Y., 1996, pp. 164, 218.
2. Iovu, C. M., et. al., Die Angew. Makromol. Chem., 271, 18-23 (1999).
3. Huang D., Lin Y., Tsiang R., J. Polym. Res., 2, 91-98, (1995).
4. Huang D., Tsiang R., J. App. Polym. Sc., 61, 333-342, (1996).