



UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PROBLEMÁTICAS EN LA SÍNTESIS DE POLIDIENOS
VÍA POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA”**

T E S I N A

**Que para obtener el título de:
Ingeniero Químico**

P R E S E N T A

Carranza Sánchez Iris Abigail

Asesor Académico

Dr. Armando Ramírez Serrano

Asesor Externo

M. en C.A. Gerardo Gutiérrez Cruz



Toluca, Estado de México; Julio 2014



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

3er. Oficio E.P./448/2014
20 de junio de 2014

P. I.Q. IRIS ABIGAIL CARRANZA SÁNCHEZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad TESIS, estará formado por:

Dr. JAIME FLORES ESTRADA
PRESIDENTE

Dr. ARMANDO RAMÍREZ SERRANO
VOCAL

Dr. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA
SECRETARIO

Dra. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ
SUPLENTE

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"



M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA

U. A. E. M.
FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCION



C.c.p. Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Toluca • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx

INDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
IMPACTO EN LA PRODUCCIÓN DE HULES	1
CAPITULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO	2
HISTORIA	2
POLÍMEROS	3
<i>Clasificación de los polímeros</i>	3
<i>Tipo de reacción</i>	4
<i>Estructura</i>	6
<i>Propiedades</i>	7
<i>Crecimiento de la macromolécula</i>	8
POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA	11
<i>Definición</i>	11
ASPECTOS GENERALES	16
<i>Monómeros</i>	16
<i>Iniciadores</i>	19
<i>Disolventes</i>	22
<i>Finalizadores</i>	24
VARIABLES DE POLIMERIZACIÓN	24
<i>Peso molecular</i>	24
<i>Distribución del peso molecular</i>	25
<i>Estructura del Copolímero</i>	26
<i>Efecto de Sales</i>	28
<i>Microestructura</i>	29
MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN MÁS IMPORTANTES	32
<i>GPC (Gel Permeation Chromatography)</i>	32
<i>Viscosidad Mooney</i>	33
METODOLOGÍAS DE INVESTIGACIÓN	34
<i>Investigación ex post facto</i>	34
JUSTIFICACIÓN	36
OBJETIVO	37
META	37
CAPITULO III. METODOLOGÍA	38
<i>Etapa 1. Identificar y formular el problema a investigar</i>	38
<i>Etapa 2. Establecer los objetivos del estudio</i>	39



<i>Etapa 3. Diseñar o seleccionar los sistemas de obtención de la información.</i>	<i>39</i>
<i>Etapa 4. Seleccionar la muestra apropiada.</i>	<i>48</i>
CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
<i>Etapa 5. Recoger y analizar los datos.....</i>	<i>54</i>
<i>RESULTADOS</i>	<i>56</i>
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	58
ANEXOS	60
REFERENCIAS.....	75

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. PRINCIPALES APLICACIONES DE POLIDIENOS.....	1
FIGURA 2. ESTADÍSTICA ENTRE LA IMPORTACIÓN Y EL CONSUMO APARENTE DE ELASTÓMEROS EN MÉXICO (2008).....	2
FIGURA 3. PANORAMA GENERAL DE LA PRODUCCIÓN DE HULE A TRAVÉS DE IMPORTACIÓN Y EXPORTACIÓN.....	2
FIGURA 4. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.....	3
FIGURA 5. ESTRUCTURA ESQUEMÁTICA DE POLÍMEROS LINEALES, RAMIFICADOS Y ENTRECruzADOS.....	6
FIGURA 6. POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO EN CADENA A) Y CRECIMIENTO EN PASOS B).....	8
FIGURA 7. COPOLÍMERO EN BLOQUE ESTIRENO-BUTADIENO.....	13
FIGURA 8. MICROESTRUCTURA DE POLIDIENOS.....	18
FIGURA 9. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE POLIBUTADIENO A) SIN UNA BASE DE LEWIS, B) CON 1.0 PHM THF COMO BASE DE LEWIS.....	31
FIGURA 10. MOLÉCULAS POLIMÉRICAS DENTRO DE LA COLUMNA DE GPC.....	32
FIGURA 11. FASES DE LA METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN EX POST FACTO.....	38
FIGURA 12. DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA OBTENCIÓN DE POLIDIENOS.....	40
FIGURA 13. FASES DEL PROCESO DE LA REACCIÓN DE POLIDIENOS.....	40
FIGURA 14. SISTEMA DE PURIFICACIÓN.....	41
FIGURA 15. ROMBO DE SEGURIDAD.....	42
FIGURA 16. SISTEMA DE REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.....	46
FIGURA 17. SEPARACIÓN DEL PRODUCTO: RECUPERACIÓN DEL DISOLVENTE Y FORMACIÓN DEL POLIDIENO EN GRUMOS.....	47
FIGURA 18. DIAGRAMA DE ISHIKAWA.....	54
FIGURA 19. PERFIL CROMATOGRÁFICO DE LOS POLIDIENOS SINTETIZADOS.....	57
FIGURA 20. PERFILES CROMATOGRÁFICOS CON DIVERSAS PROBLEMÁTICAS DE SÍNTESIS.....	57

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. MICROESTRUCTURA DE POLIBUTADIENOS PRODUCIDO EN UN SOLVENTE DE HIDROCARBONOS CON DIFERENTES CONTRA- IONES.	20
TABLA 2. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE LA BASE DE LEWIS SOBRE EL CONTENIDO DE VINILO DE POLIBUTADIENO EN HEXANO.....	30
TABLA 3. CLASIFICACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE INVESTIGACIÓN EX POST FACTO.	35
TABLA 4. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LAS MATERIAS PRIMAS EN CUESTIÓN DE SEGURIDAD	43
TABLA 5. POLIDIENOS SINTETIZADOS CON PESO MOLECULAR PREDECIBLE.....	56

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

IMPACTO EN LA PRODUCCIÓN DE HULES.

Los hules sintéticos y naturales son productos de gran importancia para el país, debido a que son materia prima de artículos como: llantas, bandas, cámaras, suelas de zapatos, modificación de plástico, etc., las cuales son indispensables dentro del proceso productivo y social. Las principales aplicaciones de los polidienos se representan en la Figura 1.¹

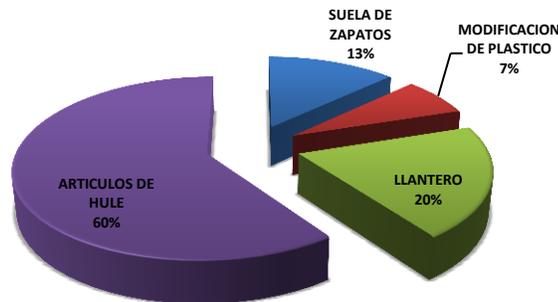


Figura 1.Principales aplicaciones de polidienos.¹

La industria hulera en su conjunto engloba dos grandes grupos: el sector productivo de elastómeros y el sector manufacturero de hules. Se entiende por industria de elastómeros, al conjunto de empresas y/o actividades que transforman productos petroquímicos y vegetales en hules y látex.

El sector manufacturero de hules comprende a todas las empresas dedicadas a la fabricación de productos terminados de hule entre los que destaca en un primer plano la industria llantera y en menor grado la industria del calzado, así como partes industriales y automotrices.

El panorama general para la producción y consumo aparente de polidienos en México (2008) se muestra en la Figura 2, donde la demanda es mayor que la producción: indicando una oportunidad para desarrollar y producir nuevos prototipos de polidienos que puedan satisfacer la demanda del mercado.

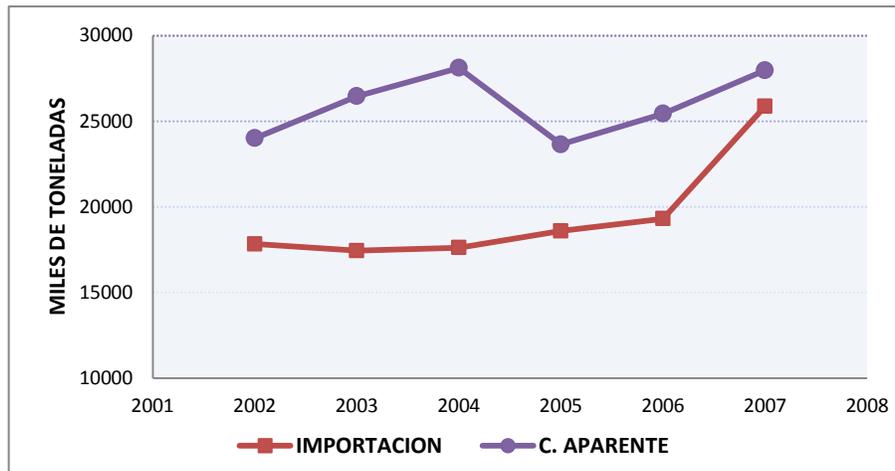


Figura 2. Estadística entre la importación y el consumo aparente de elastómeros en México (2008).¹

La importación y exportación de hules ponen de manifiesto la necesidad de producir este tipo de polímeros tanto para consumo nacional como importación ya que únicamente se obtienen polidienos por importación. (Ver Figura 3).¹

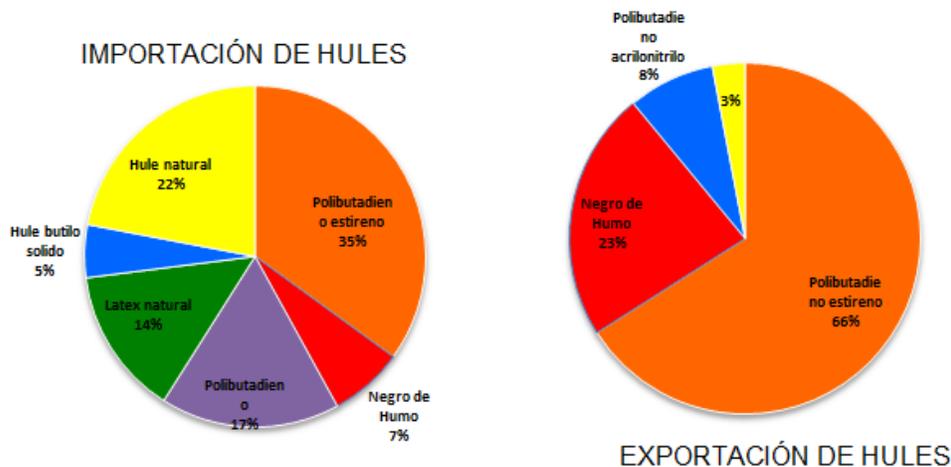


Figura 3. Panorama general de la producción de hule a través de importación y exportación.

CAPITULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO

HISTORIA

El descubrimiento de la polimerización aniónica o viviente ha tenido un gran impacto en polímeros y ciencia de materiales. Esto ha permitido avances importantes no solo en la química de los polímeros sintéticos, sino también en la física de polímeros, ya que abre una vía para la preparación de polímeros bien definidos con precisión de diseño en la arquitectura molecular y en la morfología nanoestructurada. A modo de ejemplo, copolímero en bloque sintetizados por adición secuencial de monómero por Szwarc⁶ y colaboradores (1950), los cuales fueron comercialmente exitosos como elastómeros termoplásticos, compatibilizadores, surfactantes o componentes de productos de atención médica y personal, solo por mencionar algunas de sus aplicaciones.

Los primeros elastómeros termoplásticos producidos comercialmente bajo el nombre de Kraton®, son materiales de referencia hechos por polimerización aniónica viviente que se usan en muchas aplicaciones de composición incluidos calzado, adhesivos sensibles a la presión, cables, cojines, lubricantes, geles, revestimientos, impresión flexográfica, entre otros. Se prevé que los materiales hechos a partir de procesos controlados, darán lugar a más aplicaciones con impacto en el mercado aún más grande.

El termino polímero viviente fue introducido por Michael Szwarc para describir los productos de la polimerización aniónica de estireno, iniciada por la transferencia de electrones en tetrahidrofurano. En este contexto “vivo” denota la capacidad de una cadena de polímero para añadir más monómero después de que el lote inicial de monómero se ha consumido y esto significa que las cadenas del polímero no se someten a romper la cadena de reacciones irreversibles como la terminación o la transferencia de cadena.

POLÍMEROS

Un polímero es una sustancia formada por macromoléculas, moléculas que contienen una cantidad muy grande de átomos y tiene un alto peso molecular.

Las primeras aplicaciones de la química de polímeros, implicaban la modificación química, cuyo objeto era mejorar las propiedades físicas de los polímeros naturales. En 1839, Charles Goodyear transformó el hule natural que es frágil cuando está frío y pegajoso cuando está caliente, en una sustancia que mantiene su elasticidad dentro de un margen de temperaturas más amplio, calentándolo con azufre siendo este proceso denominado vulcanización.²

CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

La estructura, síntesis, producción y aplicaciones de los polímeros abarcan tantas disciplinas que es difícil clasificarlos en una forma general. En la Figura 4, se comparan algunas de las diversas formas de clasificación²:

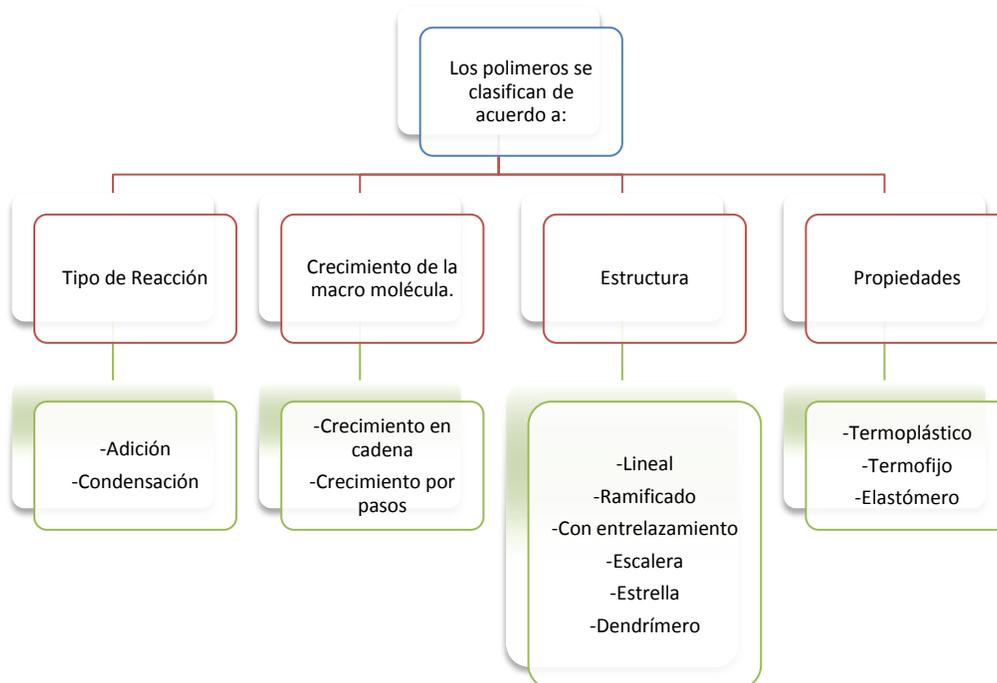
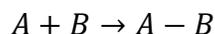


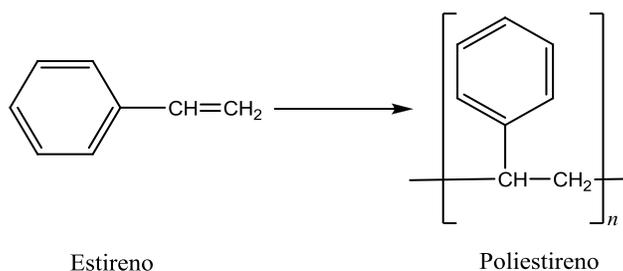
Figura 4. Clasificación de los polímeros.²

TIPO DE REACCIÓN

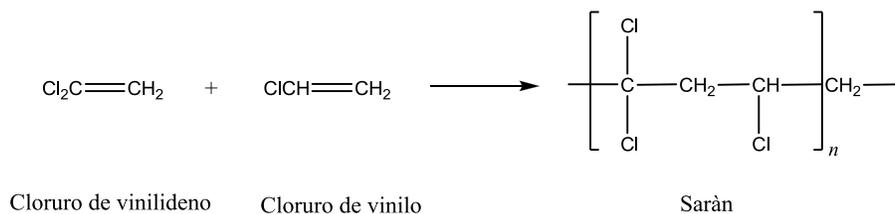
Los **polímeros de adición** se forman con reacciones del tipo:



donde el producto ($A - B$) conserva todos los átomos de los reactivos ($A + B$). En la ecuación general A y B son monómeros que reaccionan para formar el polímero. Cuando $A = B$, el resultado es un homopolímero. El poliestireno es un ejemplo de homopolímero.²



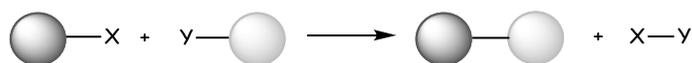
Cuando los dos monómeros son diferentes, el polímero es un copolímero. Por ejemplo, el sarán, que se usa en las envolturas para alimentos es un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo.



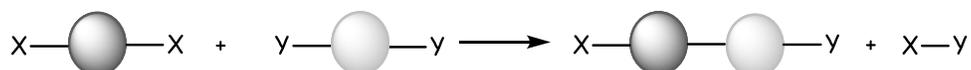
No es necesario que los dos componentes del copolímero estén presentes en cantidades equimolares. Los polímeros preparados a partir de alquenos, independientemente si son homopolímeros o copolímeros, se llaman poliolefinas y son los polímeros de adición más conocidos.²

Los **polímeros de condensación** se preparan por la formación de enlace covalente entre monómeros, acompañada por la pérdida de alguna molécula pequeña como agua, un alcohol o un halogenuro de hidrogeno.

La reacción de condensación:



forma un polímero de condensación al aplicarla a reactivos difuncionales. El primer paso de la condensación:



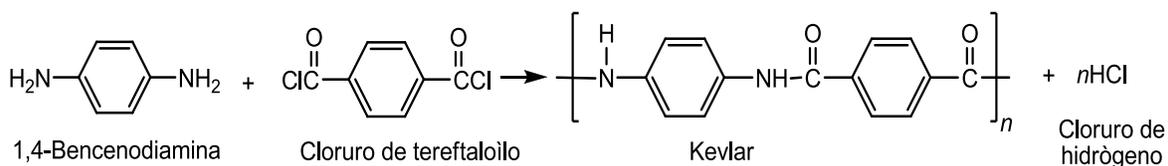
forma un producto que tiene grupos funcionales reactivos. La condensación de esos grupos funcionales con moléculas de reactivo aumenta la cadena.



El producto conserva grupos funcionales complementarios en ambos extremos, y puede seguir creciendo.

Los polímeros de condensación más conocidos son las poliamidas, los poliésteres y los policarbonatos.

Las aramidas son poliamidas en las que los enlaces amida unen anillos aromáticos. Al calentar 1,4-bencenodiamina y el cloruro de acilo del ácido benceno-1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico) se obtiene la aramida *kevlar*, con pérdida de cloruro de hidrógeno.



Las fibras de kevlar son resistentes y rígidas, y se usan en la fabricación de chalecos antibalas y cascos protectores, coincide con la resistencia del acero y el 20% de peso.³

ESTRUCTURA

Los polímeros obtenidos con los mismos monómeros, pueden tener distintas propiedades, según como se fabriquen. La variación en las propiedades físicas resultan de diferencias en la estructura general de la cadena de polímero. Los tres principales tipos estructurales son: (a) lineal, (b) ramificado y (c) entrecruzado (ver Figura 5).

Los polímeros lineales tienen una cadena continua de unidades que se repiten. Las unidades repetitivas dentro de la cadena pueden variar de aleatorias, como una fuente de espagueti hasta ordenadas.

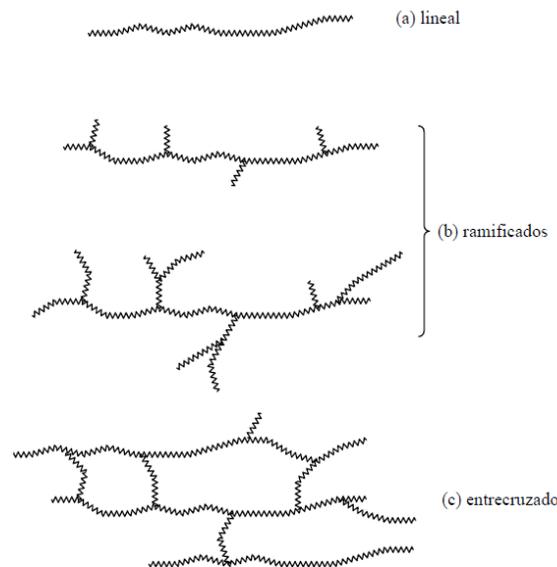


Figura 5. Estructura esquemática de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados.

Los polímeros ramificados tienen ramas que salen de la cadena principal, en general al aumentar la ramificación se reduce la cristalinidad de un polímero y se alteran sus propiedades como por ejemplo, la densidad.

Las cadenas de un polímero entrecruzado o de red, se unen entre sí por unidades de enlazamiento y están formadas por las mismas unidades repetitivas de la cadena principal u otras distintas. En general, el entrecruzamiento aumenta la rigidez, porque restringe el movimiento de las cadenas de polímero.

Hay otros tipos estructurales más especializados: escalera, estrellas y dendrímeros que tienen propiedades únicas, y a los que se investiga en forma activa. Los polímeros escalera son polímeros entrecruzados constituidos por una sucesión regular de ciclos, los polímeros semi-escalera son un caso particular en el que las unidades cíclicas alternan con segmentos lineales. Los polímeros estrella constituyen un caso intermedio entre polímeros lineales y ramificados, contienen ramas de longitud similar las cuales irradian desde un origen común. Los dendrímeros son macromoléculas con muchas ramas entre dimensiones con topología globular, normalmente estos polímeros son preparados en varios pasos de síntesis con un enfoque orgánico clásico de crecimiento por generaciones.⁴

PROPIEDADES

La forma en que un polímero responde a cambios de temperatura es importante, no solo refiriéndose a las condiciones a las que se puede usar, sino también por los métodos con los que se transforma en un producto comercial.

Los polímeros **termoplásticos** son los más comunes, y se reblandecen al calentarlos. En su temperatura de transición vítrea (T_g) cambian de estado rígido a flexibles y elásticos. Más allá de ese punto, los polímeros amorfos se transforman gradualmente en líquido al elevar la temperatura. Los polímeros cristalinos sufren una segunda transición, y solo se licuan cuando llegan a la temperatura de fusión (T_m).

A diferencia de los polímeros termoplásticos que se reblandecen al calentarlos, los polímeros **termofijos** (a los que también se les llama resinas termofijas) pasan por

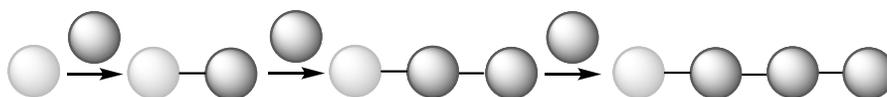
un estado líquido, y después de solidifican (se “curan”) al calentarlos en forma continua. El material solidificado es termofijo, se forma por reacciones químicas irreversibles que genera enlaces cruzados al calentar el polímero.

Los **elastómeros** son polímeros flexibles que se pueden estirar, pero retornan a su estado original cuando cesa la fuerza de alargamiento. La mayoría de los polímeros amorfos se vuelven flexibles más arriba de su temperatura de transición vítrea, pero no todos los polímeros flexibles son elásticos. Los entrelazamientos en los elastómeros limitan el grado en que pueden deformar estos materiales y después regresar a su forma original cuando cesa la fuerza de deformación.²

CRECIMIENTO DE LA MACROMOLÉCULA

Adición y condensación son términos que se aplican a los tipos de reacción en la química orgánica. Los dos términos se aplican a las dos formas distintas en que se generan las macromoléculas, siempre a partir de unidades de menor peso molecular y son exclusivos de los polímeros (ver Figura 6).

a) **Crecimiento en cadena:** Los monómeros uno por uno al mismo extremo de una cadena en crecimiento.



b) **Crecimiento por pasos:** Se forma una mezcla de polímeros de longitud intermedia (oligómeros). Estos oligómeros reaccionan entre sí y forman cadenas más largas.

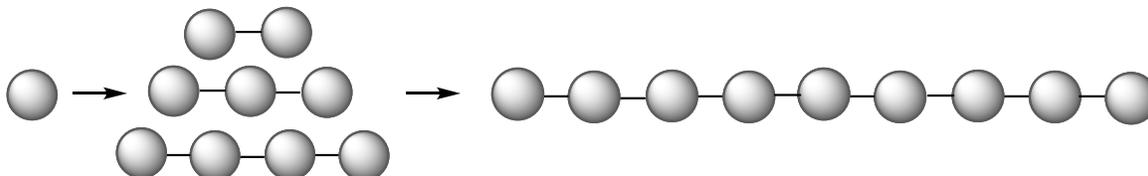


Figura 6. Polimerización por crecimiento en cadena a) y crecimiento en pasos b).

En un proceso de **crecimiento por pasos**, las cadenas tienen por lo menos dos puntos de crecimiento. La mayoría de moléculas de monómero se consumen en las primeras fases del proceso, y se forma una mezcla de compuestos de peso

molecular intermedio, llamados oligómeros. Estos oligómeros reaccionan entre sí y forman el polímero. El peso molecular continúa aumentando, aun después de haber reaccionado todas las moléculas de monómero.²

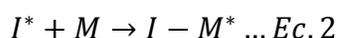
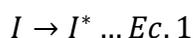
En general, el crecimiento en cadena se asocia con la polimerización por adición, y el crecimiento por pasos con la polimerización por condensación. Sin embargo, no siempre es así.

En un proceso de **crecimiento en cadena**, los monómeros se adicionan uno por uno al mismo extremo de una cadena en crecimiento. Una reacción en cadena es una reacción en la cual uno o más reactivos intermedios de reacción son continuamente regenerados usualmente a través de ciclos repetitivos de pasos elementales (pasos de propagación).

Un intermediario de reacción es una especie química transitoria con un tiempo largo en comparación de una vibración molecular que son creados directa o indirectamente por los reactivos para formar los productos químicos de la reacción, por ejemplo: radicales libres, carbaniones, y carbocationes.

En la polimerización por cadena, el monómero reacciona a través de los siguientes pasos: iniciación, propagación y terminación.

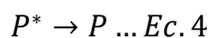
a) *Iniciación*, es una reacción o proceso que genera radicales libres (o algún otro tipo de intermediario) que participa directamente en la reacción en cadena, como lo muestra la Ec.1 y Ec.2, donde I es el iniciador, I* es la especie de iniciación, M es el monómero y el símbolo* es usado para representar un radical, centro catiónico o aniónico.



b) *Propagación*, es la regeneración continua de intermediarios reactivos a través de repetición de ciclos o pasos elementales donde se van adicionando unidades de monómero al centro reactivo, lo cual hace crecer la cadena polimérica, este paso es representado en la Ec.3, donde i indica el grado de polimerización del crecimiento de la cadena del polímero, P_i^* .



c) *Terminación*, es el paso donde los intermediarios de la reacción son destruidos o inactivados, el polímero “vivo” es terminado por la adición de un agente de transferencia de cadena, como agua o alcohol. El ión hidróxido usualmente no es suficientemente nucleofílico para reiniciar la polimerización y la cinética de la cadena se rompe.



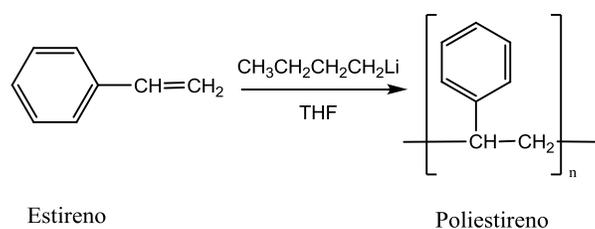
La polimerización viviente pertenece a la clase de mecanismo de polimerizaciones de reacción en cadena, se utiliza principalmente en la copolimerización de olefinas tales como la producción de elastómeros estireno-butadieno.⁵

POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

DEFINICIÓN

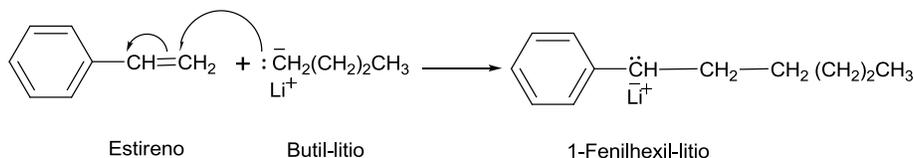
El concepto de polimerización aniónica fue desarrollado por Ziegler y Shlenk a principios de 1910. Su trabajo precursor sobre la polimerización de dienos inició con sodio metálico, a partir de esto sentaron las bases para trabajar con complejos de metales alcalinos con hidrocarburos aromáticos como iniciadores de diversas α -olefinas. En 1939 Scott y colaboradores utilizaron por primera vez complejos de metales alcalinos con hidrocarburos aromáticos como iniciadores en la polimerización de estireno y dienos. Sin embargo en 1956 fue Michael Szwarc quien demostró claramente el mecanismo de la polimerización aniónica de estireno que atrajo mucha atención para la investigación y desarrollo en el campo de la polimerización aniónica de monómeros de vinilo.⁶

La polimerización aniónica es una buena alternativa a los procedimientos por radicales libres y Ziegler- Natta para ciertos polímeros. Por ejemplo al adicionar butil-litio a una solución de estireno en tetrahidrofurano (THF), se obtiene poliestireno como lo muestra la siguiente reacción:

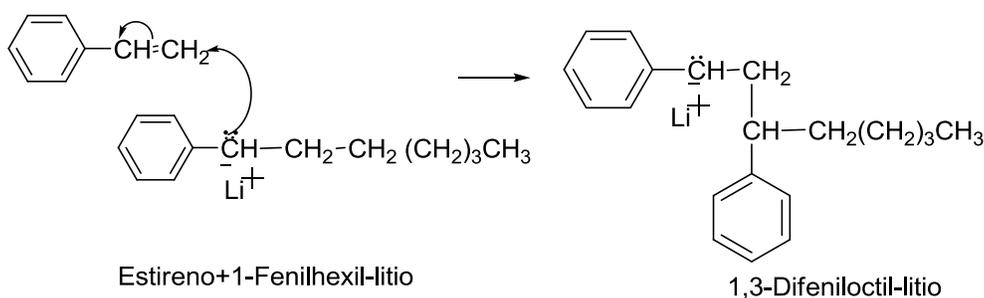


El siguiente esquema muestra la forma en que la adición del butil-litio al doble enlace del estireno inicia la polimerización. El producto de ese paso es un carbanión que entonces se une a una segunda molécula de estireno para formar otro carbanión bencílico, y así sucesivamente, por un proceso de crecimiento de cadena.

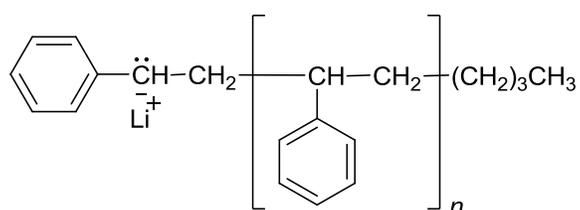
Paso 1: La polimerización aniónica del estireno se inicia por adición de butil-litio al enlace doble. La regioselectividad de la adición está determinada por la formación del carbanión más estable, que en este caso es el bencílico.



Paso 2: El producto del primer paso que se une a una segunda molécula de estireno.



Paso 3: El producto del segundo paso se une a una tercera molécula de estireno, después de una cuarta, y así sucesivamente, para formar una macromolécula. La reacción continúa hasta que se consume todo el estireno. En este punto, el poliestireno existe en forma de reactivo de organolitio.



El reactivo de organolitio es estable, pero se protona con facilidad mediante agua, y forma poliestireno. En forma alternativa, se puede agregar otro monómero para continuar prolongando la cadena.

Esquema 1. Mecanismo de polimerización aniónica de poliestireno.

El poliestireno formado bajo estas condiciones tiene un intervalo menor de pesos moleculares que el obtenido por otros métodos. La iniciación de la polimerización por adición de butil-litio a estireno es mucho más rápida que el posterior crecimiento de la cadena. Así se consume todo el butil-litio, y la cantidad de cadenas es igual a la cantidad de moléculas de butil-litio que se usaron. Estas cadenas iniciadoras tienden entonces a crecer con velocidades parecidas, para formar cadenas de longitudes semejantes.

Como se muestra en el paso 3 del mecanismo de la Figura 7, una vez que se consume todo el monómero, el polímero está en forma de su derivado organolitio. Este material se llama polímero "vivo" porque se puede adicionar más monómero, y continuará la polimerización aniónica hasta que también se consuma ese monómero que se adicionó. Por ejemplo, si se agrega 1,3-butadieno a un polímero vivo de estireno (ver Figura 7), se obtiene un nuevo polímero vivo que contiene secciones ("bloques") de poliestireno y de poli (1,3-butadieno).

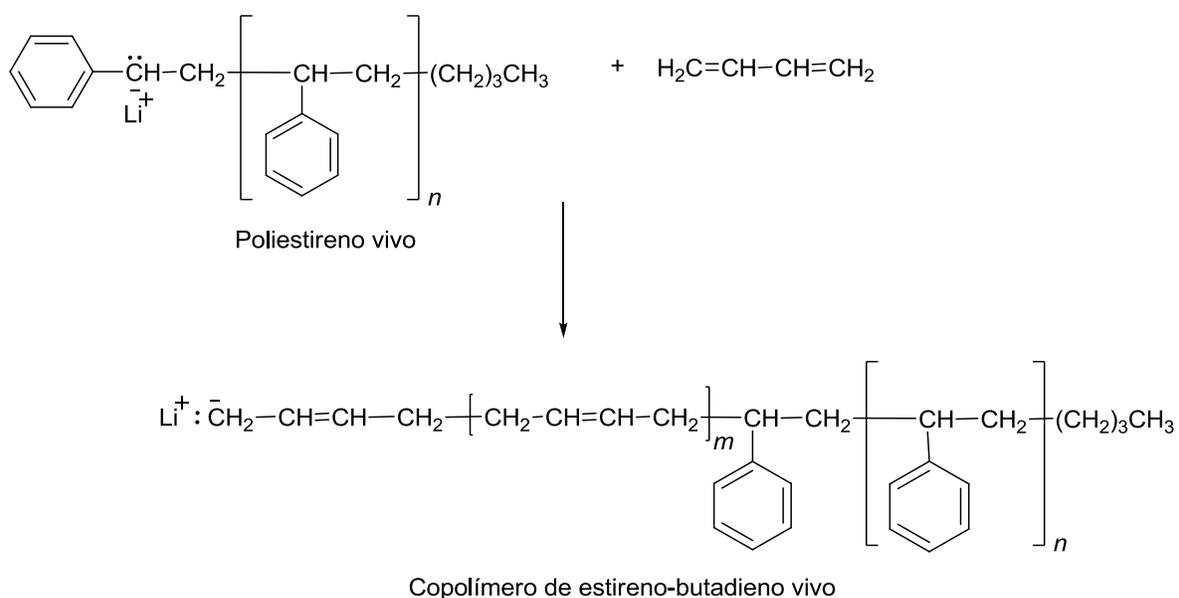


Figura 7. Copolímero en bloque estireno-butadieno.

La polimerización aniónica o viviente es una reacción de polimerización en cadena que procede en ausencia de pasos cinéticos de terminación o transferencia de cadena. El termino polimerización viviente, se usa a menudo para describir sistemas en los cuales los centros activos permanecen aún después de completada la polimerización, de tal manera que un nuevo monómero puede ser adicionado y sumarse a las cadenas ya existentes para incrementar la masa molecular, el grado de polimerización.⁷

FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS AL FINAL DE LA CADENA.

Otra consecuencia del hecho que las cadenas retengan su centro activo, cuando el monómero ha sido consumido es la habilidad para efectuar reacciones de terminación controlada, es decir una terminación de cadena especial proporciona una metodología para la síntesis de la funcionalización al final de la cadena polimérica con una variedad de grupos funcionales finalizadores, tal como lo muestran las Ec.5 y Ec.6, para polimerizaciones aniónicas y catiónicas respectivamente, donde la eficiencia de estas reacciones funcionalizadas es a menudo menor al 100%.



Otra alternativa metodológica para hacer este tipo de funcionalización a través de la polimerización viviente es incorporando un grupo funcional dentro del iniciador, el grupo funcional será el que se ubique al final de cada molécula de polímero como lo muestran las Ecs.7-9, donde X es el grupo funcional en la especie de iniciación $X - I^*$ y $X - P$ es el polímero ya funcionalizado.

velocidad relativa de iniciación de los sitios del iniciador comparado con la velocidad de propagación.⁷

ASPECTOS GENERALES

MONÓMEROS

Hay dos clasificaciones generales de monómeros que son sensibles a la polimerización aniónica:

- a) Vinílicos, dienos y monómeros de tipo carbonilo difuncionales que pueden proporcionar uno o más dobles enlaces.
- b) Monómeros cíclicos difuncionales que tienen un anillo que puede ser abierto por la reacción con nucleófilos.

Los monómeros deben cubrir las siguientes características:

- Presencia de sustituyentes que permitan la deslocalización de electrones.
- Ausencia de átomos con hidrógenos ácidos.
- Ausencia de sustituyentes electrofílicos que puedan reaccionar con el anión de la cadena final.

Las clases de monómeros vinílico susceptibles a la polimerización aniónica son aquellos que contienen grupos que atraen electrones como $-\text{C}\equiv\text{N}$ y $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ en el doble enlace.

Dienos conjugados

Los monómeros 1,3 dienos representan una clase muy importante de compuestos para la polimerización aniónica y para la preparación de muchos polímeros comerciales. La microestructura de polidienos pueden variar cambiando el contra ion, solvente, temperatura y con la concentración del finalizador.

El litio es el único metal alcalino que puede producir cantidades altas de 1,4 polidienos, este tipo de polidienos así como sus copolímeros generalmente tienen bajas temperaturas de transición vítrea y producen buenos elastómeros. La temperatura de transición vítrea aumenta con el incremento de microestructuras vinílicas en las cadenas laterales.

Una de las razones más importantes de este crecimiento es la habilidad para polimerizar 1,3 dienos produciendo homopolímeros y copolímeros (al azar o en bloque) con varias proporciones de *cis*-1,4-, *trans*-1,4-, y microestructuras vinílicas además con el control del peso molecular, lo cual conlleva a un extenso intervalo de propiedades de los polímeros.⁸

Dienos conjugados tales como butadieno, cloropreno e isopreno pueden someterse a la polimerización a través de sus dobles enlaces. Estas estructuras contienen dobles enlaces en las posiciones 1,2 y 3,4, cada una de estas pueden participar independientemente en la polimerización dando lugar a unidades 1,2 y 3,4.

Una posibilidad más es que ambos enlaces se involucren en la polimerización a través de reacciones conjugadas, resultando unidades en la posición 1,4. Estas estructuras se muestran en la Figura 8.

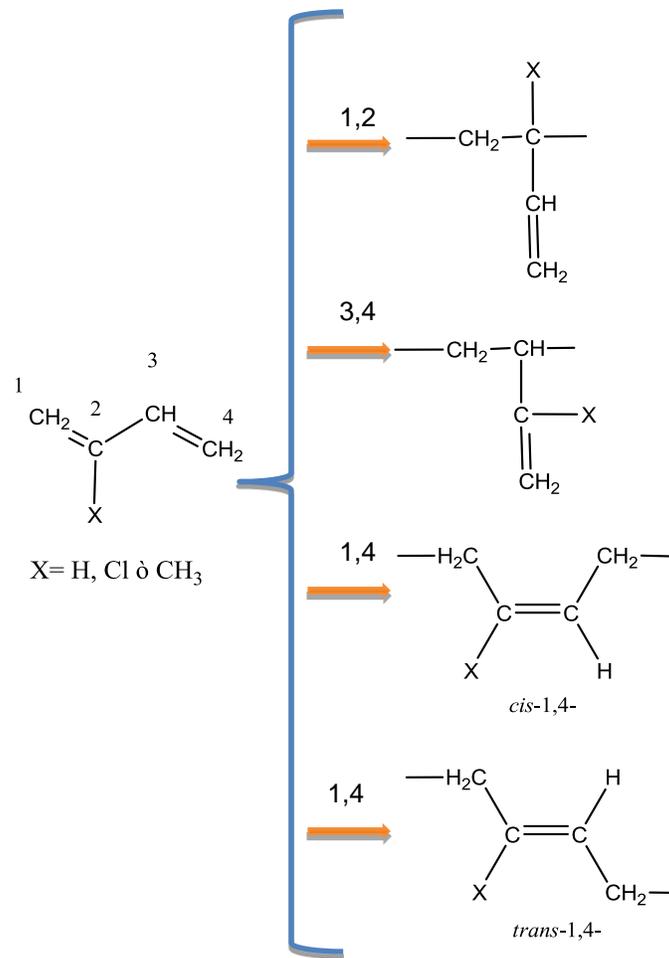


Figura 8. Microestructura de polidienos.

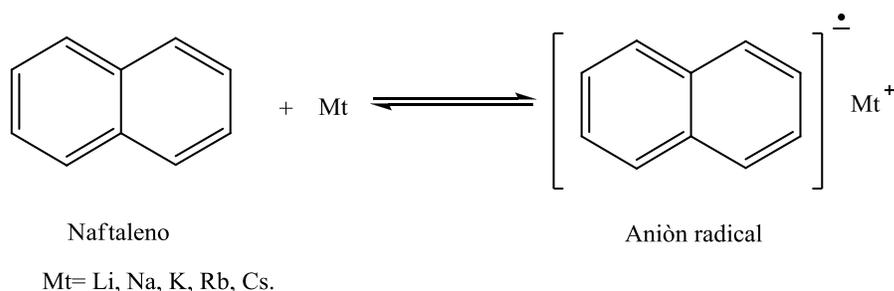
Varios de los productos intermedios que se preparan mediante polimerización aniónica son usados en formulaciones comerciales, por ejemplo: bajo *cis*-polibutadieno es preparado vía polimerización aniónica por Dow, Mitsubishi y otras compañías y lo utilizan para la producción de HIPS (alto impacto de poliestireno). Para aplicaciones de caucho, un alto contenido de *cis*-1,4 es importante para una temperatura de transición vítrea baja, exhibiendo un mejor desempeño mecánico.⁵

INICIADORES

Los iniciadores de la polimerización aniónica de monómeros de vinilo se pueden clasificar en: (i) aniones radicales, (ii) carbaniones, incluyendo sus derivados *tio*.

- (i) Muchos hidrocarburos aromáticos y α -olefinas con sustituyentes aromáticos que pueden reaccionar con metales alcalinos para formar aniones radicales. Por ejemplo, la reacción de sodio metálico con 1,1-difeniletileno (DPE) genera un anión radical en disolvente polar que puede ser utilizado como iniciador de la polimerización aniónica. El mecanismo general de la formación de este tipo de iniciadores es la transferencia de electrones, desde la superficie del metal alcalino hacia la deficiencia de electrones de los hidrocarburos aromáticos o monómeros.

El sistema de iniciador de naftaleno como anión radical fue usado por Szwarc y colaboradores en sus etapas iniciales del concepto de la polimerización aniónica viviente.⁹



Iniciadores de transferencia de electrones trabajan de forma eficiente en disolventes polares, ya que proporcionan la generación rápida de cadenas difuncionales en crecimiento. Sin embargo la transferencia de electrones es ineficiente en solventes no polares, debido a la falta de hidratación y no es posible preparar aniones radicales en solventes no polares. En el caso de la polimerización aniónica iniciada por alquil litios en disolventes polares, los carbaniones iniciales y de propagación son solvatados y mucho menos agregados.

- (ii) Los carbaniones de alqui-litios se derivan directamente de la reacción de un halogenuro de alquilo y litio. La importancia del litio como contra-ion para la polimerización de dienos fue reconocida por primera vez en 1956. Científicos de la Firestone Tire and Rubber Company reportaron que el poli-isopropeno producido vía polimerización aniónica usando litio como iniciador tenía una alta microestructura *cis*-1,4(>90%) análogo al caucho natural.¹⁰

El comportamiento de los carbaniones y sus partes de iones es controlado directamente por su solvatación con moléculas del disolvente. La reactividad de los carbaniones es muy diferente, dependiendo de la polaridad del disolvente. La estructura y reactividad de un carbanión dependerá del tamaño de su contra catión, ya que determina la distancia inter-iónica en un par de iones de contacto y el grado de solvatación, así como la asociación intermolecular. Por ejemplo, la microestructura de un poli-butadieno que se produce en un disolvente alifático, pero con diferentes contra-iones impactan directamente en la cantidad de unidades en las posiciones *cis*-1,4, *trans*-1,4 y 1,2, como lo muestra la Tabla 1¹¹. En general el contenido de vinilo se incrementa con la fracción de iones libres.

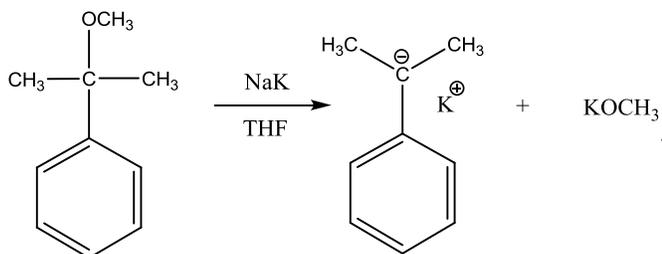
Tabla 1. Microestructura de polibutadienos producido en un solvente de hidrocarburos con diferentes contra-iones.

Metal Alcalino	<i>cis</i> -1,4 [%]	<i>trans</i> -1,4 [%]	1,2 [%]
Li	35	52	13
Na	10	25	65
K	15	40	45
Rb	7	31	62
Cs	10	35	59

Los alquil-litios son altamente reactivos e inestables en disolventes polares y por lo menos en la etapa de iniciación, se deben de realizar a baja temperatura (-78°C). El *n*-butil-litio es usado comercialmente para iniciar homopolimerizaciones y copolimerizaciones de butadieno, isopreno, y estireno con estructuras lineales y ramificadas, porque su alto grado de asociación (hexámerico); a menudo es afectado por altas temperaturas ($>50^{\circ}\text{C}$) incrementando la velocidad de iniciación hacia la propagación y así obtener polímeros con distribución de pesos moleculares estrechos. El grado de agregación depende en gran medida de la polaridad del disolvente. Iniciadores de alquil-litio son especialmente eficaces en disolventes no polares para la polimerización de monómeros de hidrocarburos. La polimerización aniónica de estireno y dienos con *n*-butil-litio como iniciador en el medio de los hidrocarburos es lenta y el inicio es a menudo incompleto, debido al alto grado de agregación.¹²

Otros tipos de carbaniones son:

Cumil potasio: es un iniciador útil en la polimerización aniónica de una gran variedad de monómeros, incluyendo estirenos, dienos, metacrilatos, y epóxidos. Este carbanión es fácilmente preparado con ester cumil metil con una aleación de sodio potasio en THF,



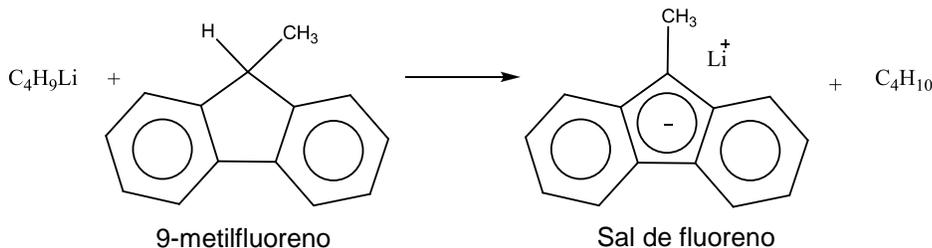
donde la sal de potasio que se genera debe de ser removida de la solución, este tipo de iniciador es generalmente usado a bajas temperaturas y en solventes polares tales como tetrahidrofurano que limita la microestructura de los polidienos hacia bajo contenido de unidades 1,4 (alto 1,2 microestructura).

1,1-difenilmetilcarbaniones

Los carbaniones basados en di-fenilmetano son útiles para monómeros heterocíclicos y vinílicos especialmente alquil-metacrilatos a baja temperatura.

Fluorenil carbaniones

Las sales de fluoreno son las más impedidas y menos reactivas que muchos otros iniciadores organometálicos, este tipo de carbanión es formado con un derivado de un metal alcalino (C_4H_9Li) y 9-metilfluoreno y son útiles para la polimerización de alquil-metacrilatos y epoxi monómeros.



DISOLVENTES

El intervalo de disolventes útiles en la polimerización aniónica es limitado por la alta reactividad (basicidad y nucleofilicidad) de la iniciación y propagación aniónica de los finalizadores de cadena. Para monómeros de estireno y dienos, los solventes de elección son alcanos y cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos y éteres; con el uso de alcanos puede ocurrir la transferencia de cadena especialmente a elevadas temperaturas y con la presencia de bases de Lewis.

El benceno y tolueno proporcionan mayores velocidades de iniciación y propagación en los alcanos; sin embargo, este tipo de disolventes pueden participar en la transferencia de cadena y los procesos de metalización bajo ciertas condiciones. Incluso, el benceno se somete rápidamente en la metalización por butil-litio en la presencia de N, N, N', N', tetrametiletilendiamina (TMEDA); por lo tanto, la polimerización o metalización injerto de reacciones que utilizan este

sistema iniciador, debe ser llevado a cabo en disolventes de hidrocarburos saturados. El tolueno se somete a reacciones de transferencia de cadena durante la polimerización de monómeros estireno y dienos. La importancia de estas reacciones de transferencia de cadena, incrementa cuando se aumenta la temperatura y en la presencia de aditivos polares tales como éteres o aminas. Una alternativa útil de un disolvente aromático en lugar de benceno y tolueno es el *t*-butil-benceno, el cual carece de protones ácidos, además tiene un bajo punto de congelamiento (-58.1° C) y un alto punto de ebullición (188.5°C).

Los esteres pueden reaccionar con los iniciadores organometálicos tales como poli-estiril y poli-dienil aniones, incrementando la concentración de los centros reactivos para terminar la cadena en crecimiento. La reacción de pseudo-primer orden de terminación del finalizador de cadena en solventes polares tales como THF pueden tener efectos significantes sobre la habilidad para preparar copolímeros en bloque eficientemente. La velocidad de reacción con éteres decrece en el orden de $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$. El orden de reactividad de los componentes órgano-litios con éteres es $\text{R-Li terciario} > \text{R-Li secundario} > \text{R-Li primario} > \text{fenil-litio} > \text{metil-litio} > \text{bencil-litio}$. Un orden aproximado de la reactividad de éteres hacia componentes de alquil-litio esta dimetoxi-etano, THF > tetrahidropirano > dietil-eter > di-isopropil-éter. Por ejemplo, *n*-butil-litio es completamente descompuesto con THF a temperatura ambiente en 2 hrs, la vida media de *n*-decil-litio en dietil-eter es de 72 hrs, del *t*-butil-litio dimetoxi-etano es solo de 11 min a (-70°C).⁷

Disolventes apróticos dipolares como dimetilsulfoxido (DMSO), N,N dimetilformamida (DMF) y hexametilfosforamida (HMPA) pueden ser usados para la polimerización de epóxidos.

FINALIZADORES

En el proceso de terminación en polimerización aniónica, no suele ser un proceso espontáneo, los llamados polímeros “vivos” se pueden desactivar o matar añadiendo una sustancia que reaccione con los carbaniones como agua o un alcohol.³ Los alcoholes preferidos como agentes de desactivación son el etilenglicol y el 2-metil-2,4 pentanodiol.

VARIABLES DE POLIMERIZACIÓN.

Las reacciones de polimerización que proceden en ausencia de terminaciones o transferencia de cadena proporcionan metodologías versátiles para la preparación de polímeros con un mejor control de las variables que afectan directamente las propiedades de los polímeros, las cuales se describen a continuación:

PESO MOLECULAR

El peso molecular es una variable de gran trascendencia en la polimerización viviente, siendo controlado por la estequiometría de la reacción y el grado de conversión. Bajo condiciones ideales una cadena de polímero es formada por cada molécula de iniciador. Por lo tanto, la conversión completa del peso molecular promedio esperado puede ser calculada por la Ec.11:

$$M_n = g \text{ de monómero} / \text{moles de iniciador} \dots \text{Ec. 11}$$

La predicción del peso molecular es dos veces mayor por mol de iniciador como se muestra en la Ec.12:

$$M_n = g \text{ de monómero} / (1/2) \text{ moles de iniciador} \dots \text{Ec. 12}$$

En términos de conversión, el peso molecular está relacionado con los gramos de monómeros consumidos, donde la Ec.13 predice que el número promedio del peso molecular (o X_n , número promedio del grado de polimerización) será una función lineal de la conversión para la polimerización viviente:

$$M_n = g \text{ de monómero consumido / moles de iniciador ... Ec. 13}$$

Desde un punto de vista práctico es posible hacer polímeros con pesos moleculares predecibles de $\approx 10^3 \text{ g/mol}$ hasta $> 10^6 \text{ g/mol}$, utilizando la polimerización viviente.¹³

DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR.

En general es posible preparar polímeros con distribuciones de pesos moleculares estrechas (distribución de Poisson) utilizando la polimerización viviente, cuando la velocidad de iniciación es competitiva con la velocidad de propagación. Esta condición asegura que todas las cadenas crecen esencialmente en el mismo periodo de tiempo.

La relación entre la polidispersidad y el grado de polimerización se muestra en la Ec. 14; la segunda aproximación es válida para pesos moleculares altos,

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \left[\frac{X_n}{X_n + 1} \right]^2 \cong 1 + \left[\frac{1}{X_n} \right] \dots \text{Ec. 14}$$

Por lo tanto, se predice que la distribución del peso molecular aumentará con la disminución del peso molecular en un sistema de polimerización viviente.

ESTRUCTURA DEL COPOLÍMERO

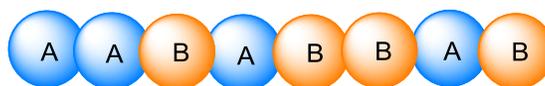
Uno de los aspectos únicos en la polimerización viviente es el hecho de que todas las cadenas retienen sus centros activos, aun cuando todo el monómero ha sido consumido. Consecuentemente, si se introduce monómero adicional al sistema incrementará de acuerdo a la Ec.13, además si se agrega un monómero diferente se forma un copolímero di-bloque.¹⁴

La adición secuencial en la carga del monómero, puede generar di-bloques, $A - B$, tri-bloques tales como, $A - B - A$, $A - B - C$, e incluso estructuras multibloques más complejas.

La copolimerización involucra dos o más monómeros. Una gran variedad de estructuras pueden ser obtenidas, incluso con el caso más simple de copolímero que implica la combinación de dos monómeros, los cinco tipos más importantes de copolímeros que existen son:³

a) Copolímeros al azar:

Se dan cuando existe una propagación irregular de los monómeros, A y B se adicionan y forman un copolímero con unidades distribuidas aleatoriamente; es decir, los monómeros pueden seguir cualquier orden.



Copolímero al azar.

b) Copolímeros alternados:

Cuando cantidades equimolares de dos monómeros son distribuidas, donde tiende a adicionarse al monómero opuesto y por ende los monómeros estarán dispuestos según un ordenamiento alternado.



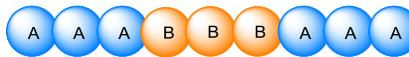
c) Copolímeros en bloque:

Los copolímeros pueden tener largas secuencias de monómeros, unidas a secuencias de un segundo monómero y éstas se distribuyen a lo largo de la cadena, formando bloques de diferentes tamaños. Esto produce una relación lineal de copolímero de cualquiera de estas combinaciones posibles:

A B di-bloque



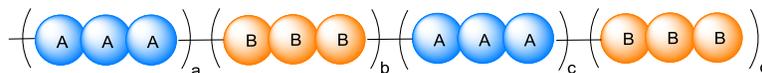
A B A tri-bloque



B A B tri-bloque



Bloque alternado



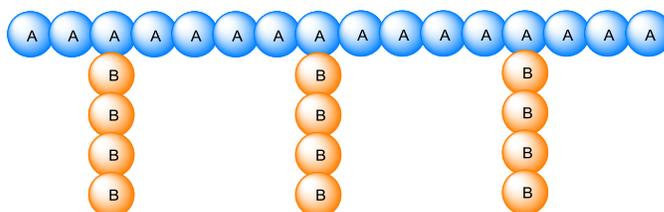
Bloque conforme



d) Copolímeros de injerto:

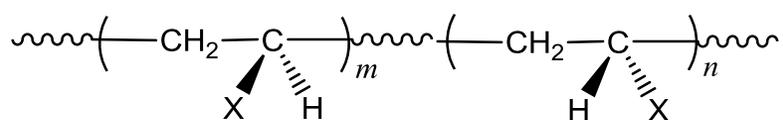
Este es un copolímero de bloque no lineal o ramificado que se forma uniendo las cadenas de un monómero a la cadena principal de otro homopolímero.

Esta clase de copolímeros son preparados de prepolímeros que poseen grupos funcionales a lo largo de la cadena y que pueden ser activados para iniciar la polimerización de un segundo monómero, formando así ramificaciones sobre el prepolímero.



e) Copolímeros de estero-bloques:

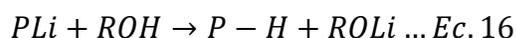
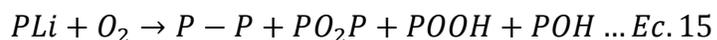
Se componen de una estructura muy especial que se forma a partir de un monómero con la característica distintiva de la tacticidad de cada bloque.



EFECTO DE SALES

Otro aspecto significativo en un sistema de polimerización aniónico es que las reacciones se llevan a cabo en atmosfera libre de O_2 y humedad, debido a que tanto los monómeros e iniciadores que suelen utilizarse son inflamables y forman peróxidos explosivos.

Los alcóxidos de litio tienen efecto sobre los iniciadores de alquil-litio, y los primeros están presentes en alguna medida como impurezas, formadas por la reacción con oxígeno (Ec.15) y humedad (Ec.16).



De hecho es común que se utilice un exceso de butil-litio (por ejemplo una cantidad adicional a la estequiometría requerida para generar un determinado peso molecular) para eliminar impurezas, tanto del disolvente como del monómero alimentado.¹⁵

MICROESTRUCTURA

Existen dos factores que afectan la microestructura vinílica de un polidieno, los cuales son la temperatura y la presencia de Bases de Lewis. Es decir pequeñas cantidades de aditivos (Bases de Lewis) que pueden afectar dramáticamente la microestructura.

La Tabla 2, muestra el efecto de la temperatura y concentración de las Bases de Lewis con la microestructura, incluso cuando están presentes en cantidades comparables con la concentración de litio final; generalmente estas bases interactúan fuertemente con litio y proceden a dar mayores cantidades de unidades 1,2.⁷

Tabla 2. Efecto de la Temperatura y la concentración de la Base de Lewis sobre el contenido de vinilo de Polibutadieno en Hexano.⁷

Base	[Base]/Li	% 1,2 Microestructura			
		5°C	30°C	50°C	70°C
Trietilamina	30	-	21	18	14
	270	-	37	33	25
Diethyl éter	12	-	22	16	14
	180	-	38	29	27
Tetrahidrofurano	5	-	44	25	20
	85	-	73	49	46
Diglima	0.1	-	51	24	14
	0.8	-	78	64	40
TMEDA ^a	0.6	-	73	47	30
	0.4	78	-	-	-
	6.7	85	-	-	-
	1.14	-	76	61	46
DIPIP ^b	0.5	91	50	44	21
	1	99.99	99	68	31
BME ^c	1	88	62	34	17
	4	98	86	63	28
DIDIOX ^d	0.2	85	-	-	-
	1	95-96	-	-	-
	0.5	97	91	80	63
TMDC ^e	0.7	69	-	-	-
	3	71	-	-	-

^aN, N, N', N'-Tetrametiletilendiamina.

^bBispiperiodionoetano.

^cBismoforlinoetano.

^d2, 2'-Bis(4,4,6-trimetil-1,3-dioxane).

^ecis- N, N, N', N'-Tetrametil-1,2-diaminociclopentano.

Es característico el efecto de aditivos tipo Base de Lewis sobre los dienos, el hecho es que la microestructura vinílica generalmente decrece con el incremento de la temperatura como lo muestra la Tabla 2, una explicación simple de la dependencia de la microestructura a través de la temperatura es que la microestructura de alto vinilo, se asocia con el monómero adicional agregado a un

extremo de la cadena de base coordinados y esta coordinación invierte la base (menos favorable) a temperaturas más altas.

La Figura 9 representa el efecto de la temperatura sobre la microestructura de polibutadieno preparado con *n*-butil-litio como iniciador de polimerización y en ciclohexano como disolvente con y sin presencia de una Base de Lewis.¹⁶

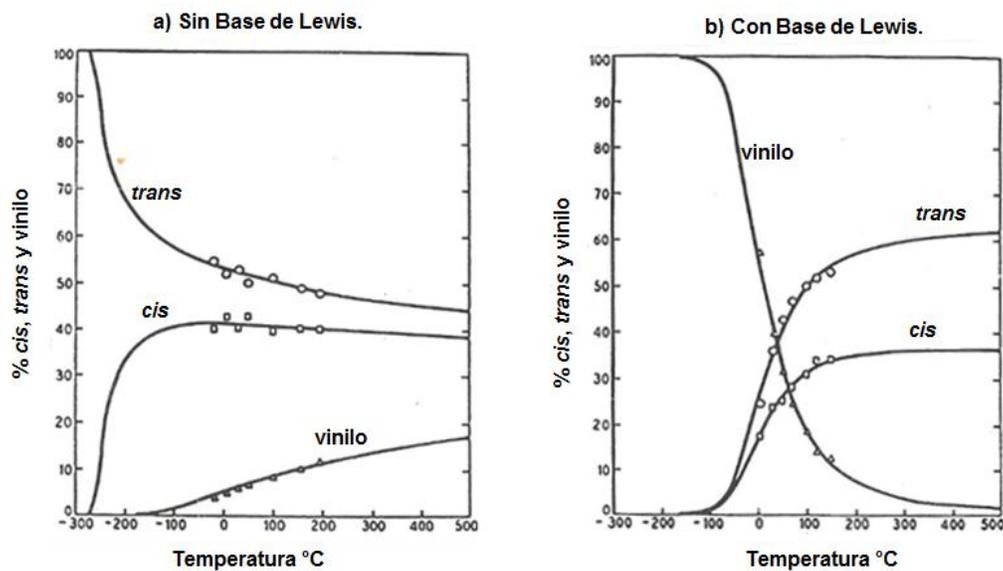


Figura 9. Efecto de la Temperatura sobre la microestructura de polibutadieno a) Sin una Base de Lewis, b) Con 1.0 phm THF como base de Lewis.

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN MÁS IMPORTANTES.

GPC (GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY)

La cromatografía de permeación en gel es una técnica de gran aceptación en el campo de los polímeros, ya que permite separar las moléculas de una muestra en función de su tamaño. La separación tiene lugar en una columna cromatográfica llena de un gel poroso rígido: el poliestireno poroso altamente reticulado y el vidrio poroso son los materiales de relleno preferidos en las columnas cromatográficas.¹⁷ Cuando una solución polimérica que posee diferentes tamaños de molécula es introducida en la columna GPC, se presenta un fraccionamiento en función del tamaño de las macromoléculas, donde se retienen por más tiempo las de menor tamaño y pasan más rápido las moléculas de mayor tamaño.

El tamaño de la macromolécula es proporcional a su peso molecular y así el fraccionamiento de las especies se hace durante el paso por la columna (Ver Figura 10) .Como resultado se tiene una distribución de tamaños de moléculas que conducirán a una distribución de pesos moleculares con un peso molecular promedio en número (M_n) y ponderado en masa (M_w); y donde la relación entre ambas se le conoce como polidispersidad (M_w/M_n), la cual es estrecha cuando los tamaños de las moléculas son muy similares entre sí.¹⁸El manejo de esta técnica de caracterización del peso molecular de polímeros, se realiza bajo la American Standard Test Method (ASTM-D 5296-05).

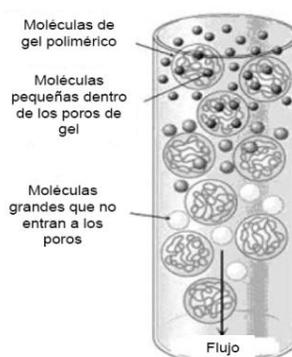


Figura 10. Moléculas poliméricas dentro de la columna de GPC.

VISCOSIDAD MOONEY.

La viscosidad Mooney es un método estándar para la medición de la viscosidad del caucho natural o sintético, aunque también puede ser utilizado para determinar la característica de curado del caucho mezclado. Esta técnica consiste en introducir una muestra de hule en un viscosímetro Mooney que contiene un disco de cizallamiento; el torque requerido para girar el disco incrustado en una muestra de hule dentro de una cavidad bajo condiciones específicas de temperatura y fuerzas de cierre, determina la fuerza de inercia al movimiento por parte del hule. El viscosímetro Mooney mide el efecto de la temperatura y el tiempo sobre la viscosidad de los hules.

Desde su velocidad constante, el torque experimenta una resistencia dada a la rotación que se registra como par de torsión en N-m, en la American Standard Test Method (ASTM-D 1646-92) ver en Anexo 1 se describe el algoritmo utilizado para convertir este par en unidades Mooney.

METODOLOGÍAS DE INVESTIGACIÓN

La investigación es un procedimiento reflexivo, sistemático, controlado y crítico que tiene por finalidad descubrir o interpretar los hechos o fenómenos, relaciones o leyes de un determinado ámbito de la realidad. Existen dos formas de investigación: a) pura y b) aplicada. La investigación pura se apoya dentro de un contexto teórico y su propósito fundamental es el desarrollo de teorías, mediante el descubrimiento de amplias generalizaciones o principios. La investigación aplicada confronta la teoría con la realidad y existen tres tipos: histórica, descriptiva y experimental.

Los fundamentos de la investigación histórica se basan en reconstruir el pasado de manera objetiva y exacta, para lo cual de manera sistemática recolecta, evalúa, verifica y sintetiza evidencias que permitan obtener conclusiones validas, a menudo derivadas de la hipótesis. La investigación experimental obliga a que el investigador controle las variables, así su validez depende de esa capacidad y la metodología descriptiva explica de modo sistemático las características de una situación o área de interés.

INVESTIGACIÓN EX POST FACTO

La expresión “ex-post-facto” significa “después de hecho”, haciendo alusión a que primero se produce el hecho y después se analizan las posibles causas y consecuencias, por lo que se trata de un tipo de investigación descriptiva en donde no se modifica el fenómeno o situación objeto de análisis.¹⁹

La investigación ex post-facto es entendida como una búsqueda sistemática y empírica en la cual el científico no tiene control directo sobre las variables independientes, porque ya acontecieron sus manifestaciones o por ser intrínsecamente manipulables.

CLASIFICACIÓN DE LOS ESTUDIOS EX POST-FACTO

Al contrario que en la investigación experimental en estudios ex post facto las estrategias no usan el término “diseño”, sino “estudio” y se pueden clasificar de la siguiente manera:

Tabla 3. Clasificación de los diferentes tipos de Investigación Ex post facto.

Tipos de Investigación ex post facto	Fundamentos	Etapas	Resultados
Estudios descriptivos	Descripción de fenómenos naturales o debido a la acción del hombre para conocer de forma sistemática la realidad	<ol style="list-style-type: none"> 1. Identificar y formular el problema a investigar 2. Establecer los objetivos del estudio 3. Diseñar o seleccionar los sistemas de obtención de información 4. Seleccionar la muestra apropiada 5. Recoger y analizar los datos 6. Validar y extraer conclusiones 	Investigación cualitativa, descripciones precisas y cuidadosas.
Estudios de desarrollo	Describe la evolución de las variables durante un periodo determinado de tiempo se basa en cuatro tipos de estudios: a) longitudinales, b) transversales, c) cohortes, d) tendencias	<ol style="list-style-type: none"> 1. Identificar y formular al problema a investigar 2. Establecer los objetivos del estudio 3. Seleccionar la estrategia metodológica 4. Seleccionar las poblaciones y muestras 5. Diseñar o seleccionar los sistemas de obtención de información 6. Definir el "timing " o tiempo de estudio 7. Recoger y analizar datos 8. Extraer conclusiones 	Análisis de las diferencias asociadas y el cambio que se producen en los sujetos a lo largo del tiempo
Estudios comparativos-casuales	Identifican relaciones del tipo causa-efecto, pero dada la naturaleza del fenómeno resulta imposible por algún motivo manipular experimentalmente las variables.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Identificar y formular al problema a investigar 2. Definir la población objeto de estudio 3. Seleccionar los grupos de comparación. 4. Seleccionar los métodos de obtención la información. 5. Recoger y analizar los datos 6. Extraer conclusiones 	Establecer indicios claros de causalidad entre las variables estudiadas.
Estudios correlacionales	Comprenden aquellos estudios en los que se está interesado en descubrir o aclarar las relaciones existentes entre las variables más significativas mediante el uso de coeficientes de correlación.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Identificar y formular al problema a investigar 2. Establecer los objetivos del estudio 3. Seleccionar las variables a investigar 4. Diseñar o seleccionar los sistemas de obtención de información 5. Recoger y analizar los datos 6. Interpretar los resultados a la luz de la teoría 7. Extraer conclusiones 	Indicadores matemáticos que aportan información sobre el grado, intensidad y dirección de las variables.

JUSTIFICACIÓN

Entre los diversos tipos de síntesis de polimerización de polidienos que se han desarrollado, la polimerización aniónica ha sido uno de las más utilizadas, debido a que se efectúa en ausencia de reacciones de terminación y transferencia de cadena, logrando un control preciso en la masa molecular y polidispersidad, las cuales influyen directamente en las propiedades del material.

No obstante, este tipo de polimerización puede ser un proceso complicado que requiere el control de varios parámetros, tales como tiempos y temperaturas de reacción, pureza de la materia prima, sistema inerte tanto del acarreo de materiales, así como del reactor de polimerización; todo ello, con la finalidad de evitar la contaminación del sistema.

Durante este trabajo de tesina, se identifican los principales factores involucrados en la contaminación de sistemas aniónicos para la polimerización de polidienos, para lo cual se profundizará en conocimientos sobre dichos sistemas, haciendo uso de herramientas analíticas que validen la solución de la problemática.

OBJETIVO

Identificar los principales factores involucrados en la contaminación de sistemas aniónicos para la polimerización de polidienos, empleando el método de investigación ex post facto.

META

Controlar las masas moleculares de los polidienos teniendo un margen de error de $\pm 5\%$ a través de:

- Identificar por lo menos 3 factores potenciales que afecten directamente la calidad del polidieno y la contaminación del sistema.
- Validar la investigación ex post facto mediante la síntesis de 3 polímeros de diferente masa.
- Analizar variables independientes que afecten la masa molecular del polidieno.

CAPITULO III. METODOLOGÍA

El tipo de metodología que se utilizó para la identificación de los principales factores es la investigación ex post facto de estudios descriptivos, ya que se ajusta a la descripción precisa de fenómenos, donde se produce el hecho y posteriormente se analizan las posibles causas y consecuencias. El procedimiento que se siguió para identificar las problemáticas se muestra a en la Figura 11.

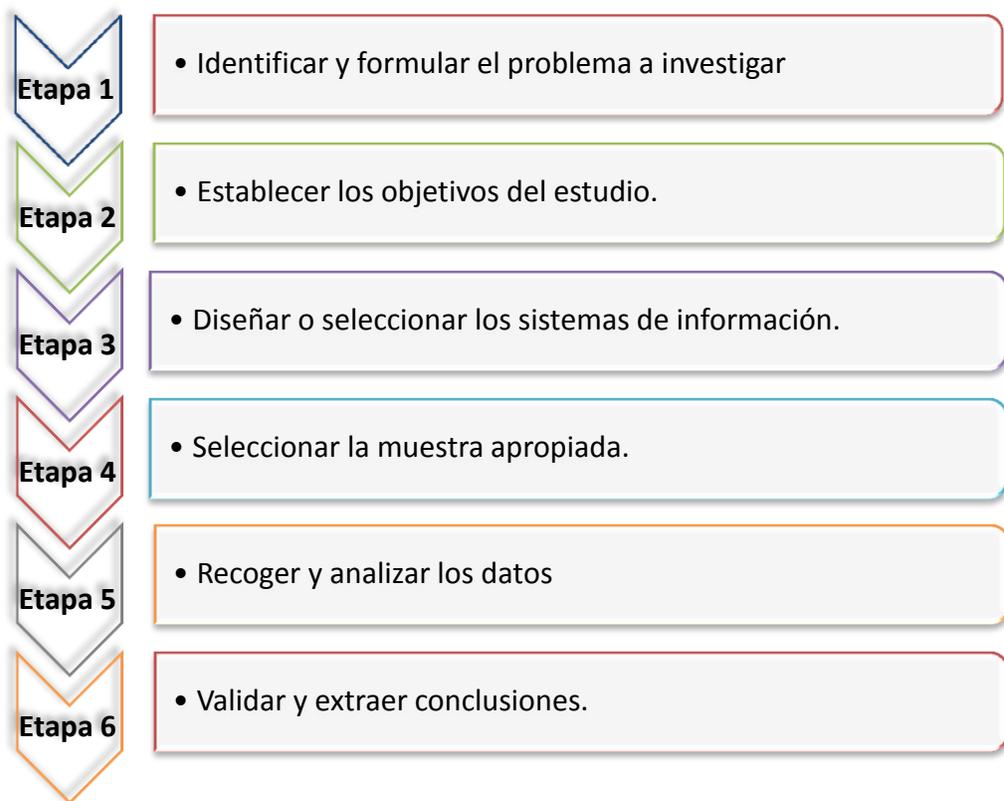


Figura 11. Fases de la metodología de Investigación ex post facto.

ETAPA 1. IDENTIFICAR Y FORMULAR EL PROBLEMA A INVESTIGAR.

La síntesis de hules sintéticos tales como polidienos vía polimerización aniónica es sin duda un proceso complicado que requiere el cumplimiento de ciertos aspectos operativos para generar materiales de una manera correcta. Es decir, se deben considerar condiciones de pureza en la materia prima, eficiencia en servicios

auxiliares, así como limpieza y acondicionamiento del reactor de polimerización, entre otros, los cuales se analizarán más adelante; sin embargo, la afectación de alguno de estos factores incidirá directamente en la estructura y masa molecular del polímero.

ETAPA 2. ESTABLECER LOS OBJETIVOS DEL ESTUDIO.

El objetivo de este trabajo es identificar los principales factores involucrados en la contaminación de sistemas aniónicos para la polimerización de polidienos, empleando el método de investigación *ex post facto*, haciendo énfasis que a través de este medio se tenga un control sobre las masas moleculares de los polímeros predecibles $\approx 10^3 \text{ g/mol}$ hasta $> 10^6 \text{ g/mol}$, sintetizados a través del sistema aniónico.

Es posible obtener polímeros de pesos moleculares predecibles con $\pm 5\%$ de margen de error a través del control del sistema aniónico. De ahí su importancia del control de pesos moleculares directamente con sus aplicaciones.

ETAPA 3. DISEÑAR O SELECCIONAR LOS SISTEMAS DE OBTENCIÓN DE LA INFORMACIÓN.

El sistema aniónico es un conjunto de materiales, equipo y servicios auxiliares con los cuales se puede llevar a cabo la síntesis de polímeros. Este sistema cuenta con un Reactor por Lote (*Batch*), columnas de purificación tanto de disolvente como de monómero, tanques de almacenamiento, tuberías, instrumentación como válvulas, termopares, manómetros, motovariador, cubicadores, etc.

Adicionalmente, se cuenta con un equipo de separación, el cual está compuesto de un mezclador tubular para la formación del polímero en grumo que es la presentación final del polidieno.

Este proceso se esquematiza en el diagrama de bloques de la Figura 12, donde todo el sistema de producción de polidienos se basa en la purificación de las

materias primas, la polimerización de dienos conjugados, la mezcla con antioxidantes para proteger el polímero, la recuperación de disolvente y el secado final del producto.



Figura 12. Diagrama de bloques para la obtención de polidienos.

La identificación de las problemáticas en el sistema aniónico susceptibles a la contaminación, se dan a partir de la descripción de cada una de las fases del proceso en la reacción de polidienos (ver

Figura 13), siendo:

Fase 1. Purificación de materia prima

Fase 2. Reacción de polimerización

Fase 3. Separación del producto

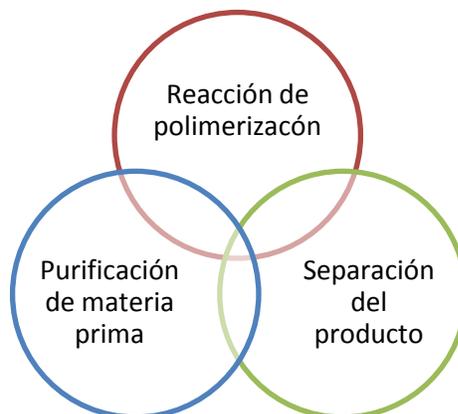


Figura 13. Fases del proceso de la reacción de polidienos.

1. Purificación de materia prima

En esta primera etapa se analizó el equipo de almacenamiento (T1, T2 y T3) como las columnas empacadas (C1-C4) para la purificación del disolvente y monómero. Las columnas utilizadas son de acero inoxidable, empacadas con alúmina activada (deshidratadas) y malla molecular.

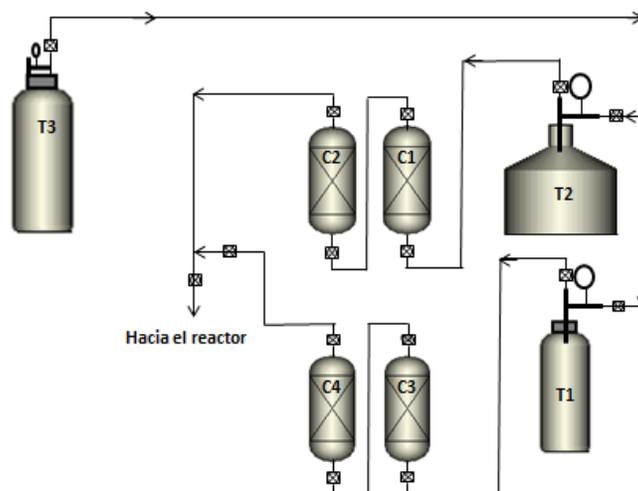


Figura 14. Sistema de purificación.

El sistema de purificación se basa prácticamente en modificar la presión de los tanque de almacenamiento de disolvente (T2) y monómero (T1), para el arrastre de estos materiales que son los que se utilizan en mayores cantidades, pasan a través de tubería hasta las columnas empacadas (C1-C4) en donde se elimina la humedad y el inhibidor del monómero, la relación aproximada de alúmina activada/malla molecular es de 90/10. Las materias primas que se emplean en el proceso aniónico deben de ser purificadas, para eliminar cualquier compuesto polar que exista en ellas, ya que este tipo de sustancias interfieren en la reacción de polimerización. Los principales compuestos polares son agua y TBC (t-butylcatecol) que están presente en mayor cantidad en el disolvente y monómero respectivamente.

Todo el material químico como disolvente, monómero, finalizador, gas inerte, alúmina activada, iniciador, entre otros, deben cumplir las especificaciones requeridas por las normas de seguridad (Material Safety Data Sheet -MSDS) en cuestión de su almacenamiento y cuidados especiales propios de cada material, así como sus propiedades fisicoquímicas (ver ejemplo en Anexo 2) . A continuación, se muestra la Tabla 4 con los aspectos fundamentales de cada una de las materias primas utilizando como herramienta el rombo de seguridad y la norma OSHA (por sus siglas en ingles Administración de seguridad ocupacional y salud) así como los cuidados para su almacenamiento y protección personal.²⁰

La materia prima está conformada de:

Finalizador

Gas inerte (N_2)

Alúmina activada

Monómero (dieno conjugado)

Alúmina activada

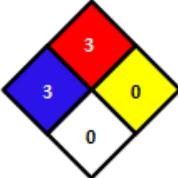
Disolvente (hidrocarburo alifático)

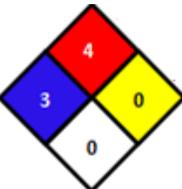
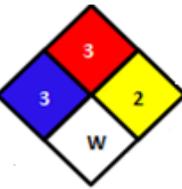
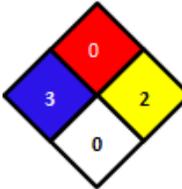
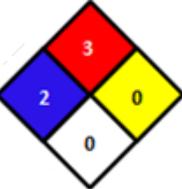
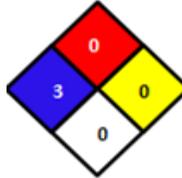
n-Butil-litio (iniciador)

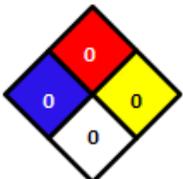
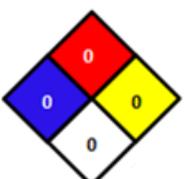
Modificador polar (Base de Lewis)

Agente acoplante

Tabla 4. Aspectos fundamentales de las materias primas en cuestión de Seguridad

Nombre de la sustancia química y Pictograma	OSHA	Almacenamiento	Protección Personal	Rombo de Seguridad
Modificador polar (base de Lewis) 	Líquido inflamable, toxico por ingestión y corrosivo.	Mantener en un lugar seco bien cerrado y ventilado en posición vertical para evitar derrames. Maneje y almacene bajo un gas inerte. Sensible al aire y la humedad.	Protección respiratoria, manipulación con guantes, gafas de seguridad con cierre hermético, ropa antiestática.	

Nombre de la sustancia química y Pictograma	OSHA	Almacenamiento	Protección Personal	Rombo de Seguridad
<p>Monómero (dieno conjugado)</p> 	<p>Gas inflamable, gas comprimido, cancerígeno, mutágeno y daño directo en órganos.</p>	<p>Contenido bajo presión, sensible al aire y a la luz. Calor o choque puede detonar. Maniobrar y almacenar bajo un gas inerte.</p>	<p>Protección respiratoria, manipulación con guantes, gafas de seguridad.</p>	
<p><i>n</i>-Butil-Litio (iniciador)</p> 	<p>Líquido inflamable, reacciona violentamente con el agua y corrosivo.</p>	<p>Mantener en un lugar seco bien cerrado y ventilado en posición vertical para evitar derrames.</p>	<p>Protección respiratoria, manipulación con guantes, gafas de seguridad con cierre hermético, ropa antiestática.</p>	 <p>W-Reacción con agua.</p>
<p>Agente acoplante</p> 	<p>Líquido corrosivo y reactivo con agua.</p>	<p>Mantener en un lugar seco bien cerrado y ventilado en posición vertical para evitar derrames. Nunca permitir el contacto con agua, manejar bajo un gas inerte. Sensible a la humedad.</p>	<p>Protección respiratoria, manipulación con guantes, gafas de seguridad con cierre hermético, ropa antiestática.</p>	
<p>Disolvente</p> 	<p>Líquido inflamable e irritante por indigestión y corrosivo.</p>	<p>Mantener en un lugar seco bien cerrado y ventilado en posición vertical para evitar derrames. Maneje y almacene bajo un gas inerte.</p>	<p>Protección respiratoria, manipulación con guante, gafas de seguridad con cierre hermético, ropa antiestática.</p>	
<p>Alúmina Activada</p> 	<p>Daño directo en órganos. Corrosivo para ojos, piel y sistema respiratorio.</p>	<p>Mantener el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado, fuertemente higroscópico.</p>	<p>Manipulación con guantes y gafas de seguridad.</p>	

Nombre de la sustancia química y Pictograma	OSHA	Almacenamiento	Protección Personal	Rombo de Seguridad
Malla Molecular	No hay peligros conocidos. No es una sustancia peligrosa según la GHS.	Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Higroscópico.	En caso de contacto prolongado o repetido, utilizar guantes. Gafas de seguridad.	
Nitrógeno (gas inerte)		Gas comprimido	Mantener en un lugar bien cerrado, seco y bien ventilado. Contenido bajo presión.	Protección respiratoria, manipulación con guantes, gafas de seguridad, ropa impermeable.
Finalizador		Líquido inflamable, daño directo a órganos e irritante.	Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los envases abiertos deben cerrarse cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar derrames. Maneje y almacene bajo gas inerte. Higroscópico.	Protección respiratoria, manipulación con guantes, gafas de seguridad, ropa impermeable antiestática y retardante de flama.
Antioxidantes	No hay peligros conocidos. No es una sustancia peligrosa según la GHS.	Mantenga el envase bien cerrado en un lugar seco y bien ventilado.	No es necesaria protección respiratoria, manipulación con guantes, gafas de seguridad.	

2. Reacción de polimerización

El reactor es el equipo donde se lleva a cabo la polimerización de polidienos, en él se concentra la alimentación directa del disolvente y monómero por medio de tuberías; además, cuenta con puerto de inyección, donde se introducen cantidades más pequeñas como iniciadores, finalizadores o algún otro tipo de materia prima. El reactor debe estar libre de O_2 y humedad con ayuda de gas inerte como Nitrógeno (T3) para inertizar el reactor.

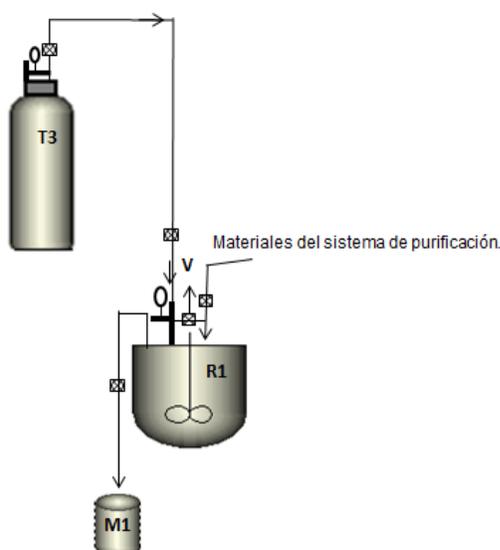


Figura 16. Sistema de reacción de polimerización.

La alimentación al reactor (R1) consiste en la carga de determinadas cantidades de disolvente y monómero a cierta temperatura T_0 (Temperatura de calentamiento), se inyecta el modificador polar (Base de Lewis) para que durante la reacción promueva la disociación de los compuestos órgano-litios y la microestructura del polidieno, se calienta hasta T_i (Temperatura inicial) donde se inyecta el iniciador (*n*-Butil-litio), cuya misión es provocar el comienzo de la reacción de polimerización del monómero o dieno conjugado, la reacción sucede hasta llegar a una T_{max} , después al polidieno ya formado, se le agrega un agente acoplante para crear un polímero ramificado, para desactivar la reacción se utiliza una sustancia polar llegando a una T_f (Temperatura final) donde se termina la

reacción. A la salida del reactor se agregan antioxidantes en M1 para proteger el caucho y se procede a la separación del producto del disolvente.

3. Separación del producto

La separación consiste en remover los componentes volátiles presentes en el hule principalmente el disolvente, recuperándolo a través del contacto con vapor de agua, junto con una serie de aditivos que permitan la formación de grumos de hule, dicho proceso provoca que el disolvente se evapore y el hule suspendido en el medio acuoso, salga junto con la corriente de suero.

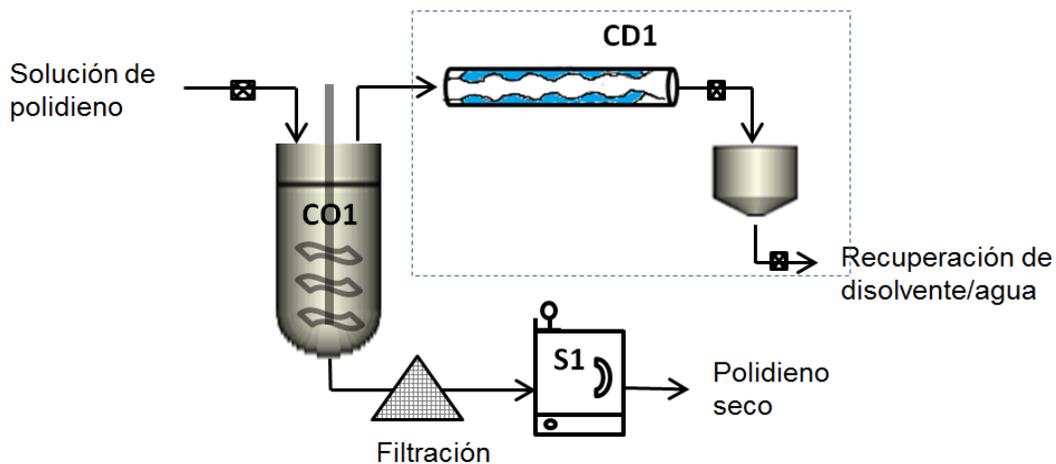


Figura 17. Separación del producto: recuperación del disolvente y formación del polidieno en grumos.

La solución del polímero en disolvente entra a un coagulador (CO1), donde se encuentra una mezcla de aditivos en agua caliente que permiten la formación de grumos del polidieno, a través de la agitación y calentamiento constante se produce una mezcla azeotrópica en fase vapor entre el agua y el disolvente la cual es condensada en (CD1), donde se separa el agua del disolvente. La suspensión de caucho y agua que quedan dentro del coagulador se filtran, donde se separan el agua físicamente dejando el caucho con aprox. 50% de humedad. Finalmente

los grumos se colocan en una estufa (S1) a 50°C, hasta dejar el polidieno con menos del 0.5% de humedad.

ETAPA 4. SELECCIONAR LA MUESTRA APROPIADA.

Al conocer el proceso de polimerización de polidienos se pueden identificar todas las partes involucradas en dicho sistema, las cuales pueden tener aspectos que interfieran en el control de la síntesis de polidienos.

En esta etapa de la metodología se describirán las problemáticas acontecidas durante la síntesis de polidienos a nivel laboratorio, pero al ser productos que posteriormente se escalan a nivel industrial, se deben considerar aquellos sobre los cuales el investigador no tiene control directo sobre las variables independientes del proceso.

Haciendo énfasis sobre la metodología ex-post- facto, que se basa en que una vez que ha ocurrido el hecho se analizan las posibles causas y consecuencias a continuación se describen 3 problemáticas que estuvieron involucrados en la contaminación del sistema aniónico, evitando tener un control preciso sobre la masa de polidienos:

4.1. Problemática 1 (P1- Tuberías)

Polimerización del monómero en las tuberías, válvulas del panel de control y columnas de purificación de monómeros, así como la tubería de alimentación próxima al reactor.

El monómero que se utiliza para la polimerización de un polidieno, es una sustancia que se debe estabilizar con un inhibidor tal como el t-butilcatecol, para evitar la polimerización descontrolada durante su almacenamiento, ya que puede

polimerizar con gran facilidad, obstruyendo parcial o completamente las tuberías del sistema de reacción aniónico.

Para evitar las incrustaciones tanto en tuberías, válvulas y en el sistema de purificación, se requiere de revisiones periódicas de flujo y presión, este tipo de variables ayudan a la identificación rápida de este tipo de problemática, ya que cuando se tiene presionado el sistema, el flujo del monómero hacia el reactor debe ser rápido, de lo contrario el flujo es intermitente y lento, lo que sugiere la existencia de una incrustación de monómero polimerizado en el sistema.

Cuando ya se validó la existencia de alguna incrustación dentro del sistema, se hace la localización exacta de la misma a través de la verificación puntual, es decir, se empieza por la tubería y válvulas del tanque de almacenamiento hacia las columnas de purificación, seguido por la revisión en el sistema de purificación, y por ultimo tubería y válvulas del sistema de purificación hacia el reactor. Delimitando la localización de dicha incrustación se procede a la limpieza y purga de dicha tubería e instrumentación.

4.2. Problemática 2 (P2- Equipo de purificación-Columnas)

Contaminación del disolvente aniónico en las columnas de acero al carbón con partículas de aluminio metálico, ocasionando la inactivación del iniciador y el envenenamiento del reactor.

El disolvente es parte esencial del proceso aniónico, siendo la eliminación de humedad su principal característica en el proceso de purificación como materia prima; para ello, éste se hace pasar a través de columnas empacadas con alúmina activada. La alúmina empacada es un material poroso y absorbente que retiene la humedad.

Empleando intrincado conjunto de tuberías y un sistema presurizado para el arrastre de materiales, el disolvente es conducido del tanque de almacenamiento a las columnas empacadas, y finalmente, al reactor presurizado. Durante el recorrido del disolvente por las tuberías y columnas hasta el reactor, el fluido arrastrará cualquier partícula sólida e insoluble, cuyo tamaño sea suficientemente grande para impedir su atrapamiento en los poros del empaque, que ocasiona envenenamiento en el reactor. Este problema conlleva a un análisis de causas de donde provienen dichas partículas finas y brillantes de aluminio metálico teniendo en cuenta el material con el que está constituida la infraestructura del sistema aniónico, es decir, tanques de almacenamiento, tuberías y columnas de purificación.

Se identifican 4 puntos de muestreo del disolvente y tipo de material del equipo:

1. Tanque de almacenamiento de disolvente fabricado con acero al carbón.
2. Tubería del tanque de almacenamiento hacia columnas de purificación (acero inoxidable)
3. Columnas de purificación (acero al carbón)
4. Tubería de las columnas de purificación hacia el reactor (acero inoxidable)

Cuando se requiere la eliminación completa de dichas partículas, se desmontan del sistema de polimerización dichas columnas en donde se identifica que la causa raíz del problema es un recubrimiento de pintura de aluminio metálico dentro de las columnas de purificación de acero al carbón que resultaron de menor costo y calidad. Tal recubrimiento se elimina con removedor de pintura (diclorometano).

4.3. Problemática 3 (P3- Materia Prima)

Materia prima fuera de especificaciones, mala condición de almacenamiento que afecta la vida útil del material.

La materia prima es la parte indispensable del proceso de polimerización, ya que a partir de la pureza, tiempo de vida útil y sobre todo los cuidados especiales en cuestión de su manejo y almacenamiento que dan como resultado la calidad del producto. Se manejan materiales de alto riesgo por ejemplo el n-butil-litio que al contacto con el oxígeno es explosivo y además, genera sales que tapan las jeringas al igual que el agente acoplante que sufre una oxidación, por lo que se prepara casi al momento de utilizarse. Se emplean soluciones diluidas de ácido clorhídrico para destapar las agujas de inyección.

La alúmina activada al ser el principal componente de absorción de humedad requiere de cierta dureza para que se evite el arrastre de polvo de alúmina por la presión, desde las columnas hacia el reactor y así, impedir la contaminación e inactivación de la reacción de polimerización por partículas ajenas al proceso de polimerización.

Como acción correctiva inmediata se pueden instalar filtros de zeolita para la retención de dichas partículas, pero lo ideal es eliminar dichas partículas tomando en cuenta las condiciones de manejo, uso y almacenamiento de cada sustancia (ver Tabla 4) utilizada en el proceso para mantener o prolongar la vida útil de dichos materiales.

Otras problemáticas identificadas que son potencialmente probables a que ocurran y que puedan causar un riesgo se describen a continuación:

4.4. Problemática 4 (P4- Atmosfera inerte)

Utilización de un gas de baja pureza o que existan fugas en el sistema inerte.

El sistema para inertizar los materiales, comprende parte básica del proceso debido a que el iniciador, monómero, base de Lewis y el agente acoplante no pueden estar en contacto directo con el oxígeno y la humedad, el nitrógeno como gas, se utiliza creando una atmósfera inerte en el sistema que previene el deterioro del iniciador y evita la baja eficiencia en la polimerización; así como la modificación de masa molecular.

El nitrógeno al ser utilizado también como sistema de presurización para el arrastre de materiales de todo el proceso, se verifica si pueden existir fugas en cualquier parte del proceso y propiciar la formación de óxidos al contacto con el O₂ del aire, por lo cual se debe de hacer una inspección de todo el sistema.

La práctica de manufactura más común es la detección de fugas por medio del uso de espuma a través de la formación de burbujas y/o detección en el manómetro de un delta de presión.

4.5. Problemática 5 (P5- Seguridad)

Fugas de material en reactor y durante la manipulación de reactivos.

El manejo de las sustancias químicas que se utilizan en la producción de polidienos es un riesgo potencial debido a que al ser materiales peligrosos para la salud y medio ambiente, se deben de manipular con precaución, en el sistema aniónico al tener un puerto de inyección, donde existe el riesgo de que al momento de introducir algún material por este medio, puede haber fugas de materiales tóxicos, corrosivos e inflamables y que son susceptibles a generar reacciones violentas con el oxígeno del ambiente y la humedad.

Las jeringas empleadas para inyectar este tipo de materiales como el iniciador, base de Lewis, finalizador y agente acoplante al reactor son de precisión con tope de seguridad para el manejo de materiales a alta presión, además de que

se cuenta con un equipo a prueba de explosiones y para el manejo de compuestos pirogénicos al momento de prepararlos se utiliza una cámara de guantes acondicionada con gas inerte.

Se toma en consideración el equipo de protección personal como factor necesario en el proceso, ya que se refiere al resguardo de la vida integra del personal encargado de la operación, para ello se utiliza bata de algodón para evitar la electricidad estática, guantes de neopreno para la protección de manos y uso de un sistema de ventilación para todo el espacio donde se lleva a cabo la polimerización.

CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ETAPA 5. RECOGER Y ANALIZAR LOS DATOS

Se utilizó como herramienta de análisis el diagrama de Ishikawa (ver Figura 18) para englobar las causas potenciales en la contaminación del sistema aniónico en la polimerización de polidienos, en donde se representa de forma sistemática y sencilla la identificación de los factores que afectan directamente al proceso y con ello son capaces de generar contaminación en el sistema aniónico.

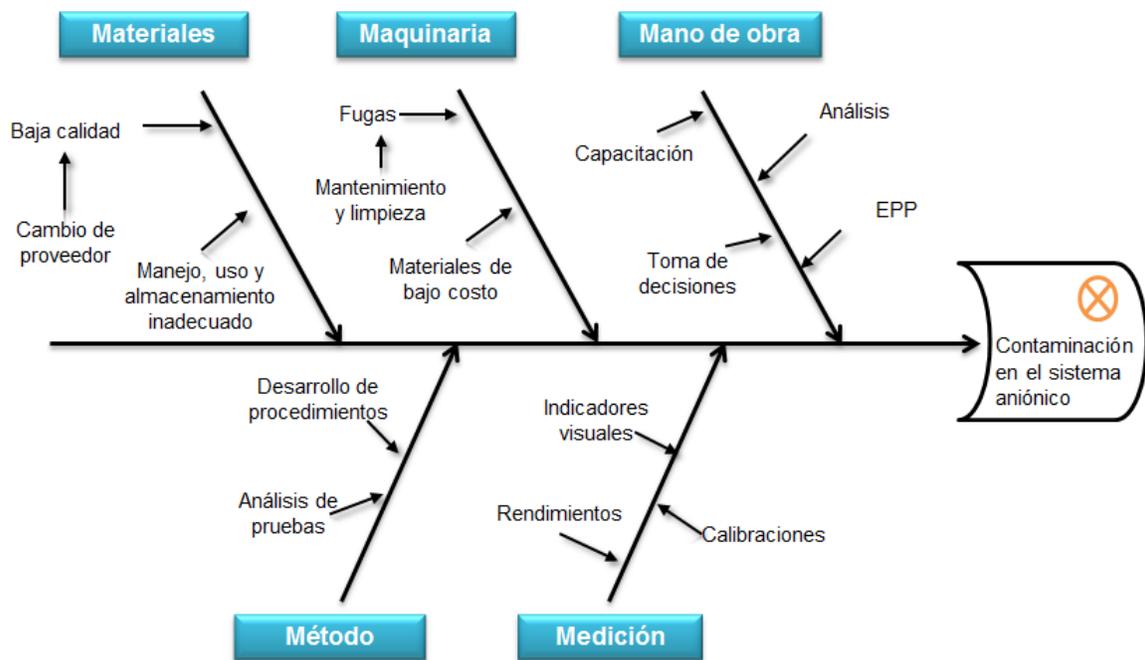


Figura 18. Diagrama de Ishikawa.

Tomando como base 5 aspectos importantes dentro de un proceso como lo son los materiales, la mano de obra, maquinaria, métodos y mediciones, se parte de aquí para encontrar las causas y facilitar su análisis.

El tipo de problemáticas que se tienen dentro del desarrollo de esta tesina son manifestaciones que por ser intrínsecamente manipulables, se hace un análisis de

las causas potenciales una vez que ha ocurrido dicho evento del proceso, por el cual se puede tener un mejor control cuando se conocen sus efectos.

Algunas de las ventajas más importantes de la síntesis de polidienos vía polimerización aniónica son: la ausencia de reacciones de terminación y transferencia de cadena en donde se pueden controlar variables como la masa molecular, funcionalización al final de la cadena, composición del copolímero, microestructura, y la arquitectura molecular, pero cuando se involucran factores como la polimerización del monómero en tuberías, causa una inestabilidad del monómero y bajo control en las masas, la purificación de la materia prima es muy importante ya que debe de estar libre de agua y TBC para evitar que el iniciador (n-BuLi) se enganche primero a estas moléculas que son más polares que las moléculas del monómero e impedir un retraso en el comienzo de la reacción, y un consumo adicional e innecesario de catalizador lo que encarece y perjudica al producto final, así como la mala calidad de las materias primas.

RESULTADOS

La validación del sistema se obtiene a partir de la síntesis de polidienos con pesos moleculares predecibles, como parte de esta etapa se sintetizaron tres polímeros con diferentes pesos moleculares y de los cuales también se obtuvieron su viscosidad Mooney para comparar su desempeño reológico con su masa molecular.

La medición de la masa molecular de los polímeros se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC) con referencia a la norma ASTM D-5296-05. La caracterización reológica se realizó empleando el viscosímetro Mooney a través de ASTM D-1646-07.

Tabla 5. Polidienos sintetizados con peso molecular predecible.

Hule	Viscosidad Mooney	PM teórico	PM real	% error	Polidispersidad
H1	28.8	90000	89299	0.779	1.23
H2	37.7	103000	103573	0.556	1.31
H3	46.7	120000	120852	0.71	1.32

La siguiente grafica muestra el perfil cromatográfico de los polidienos sintetizados en donde se muestra claramente el tiempo de retención de cada polímero de acuerdo a la masa molecular.

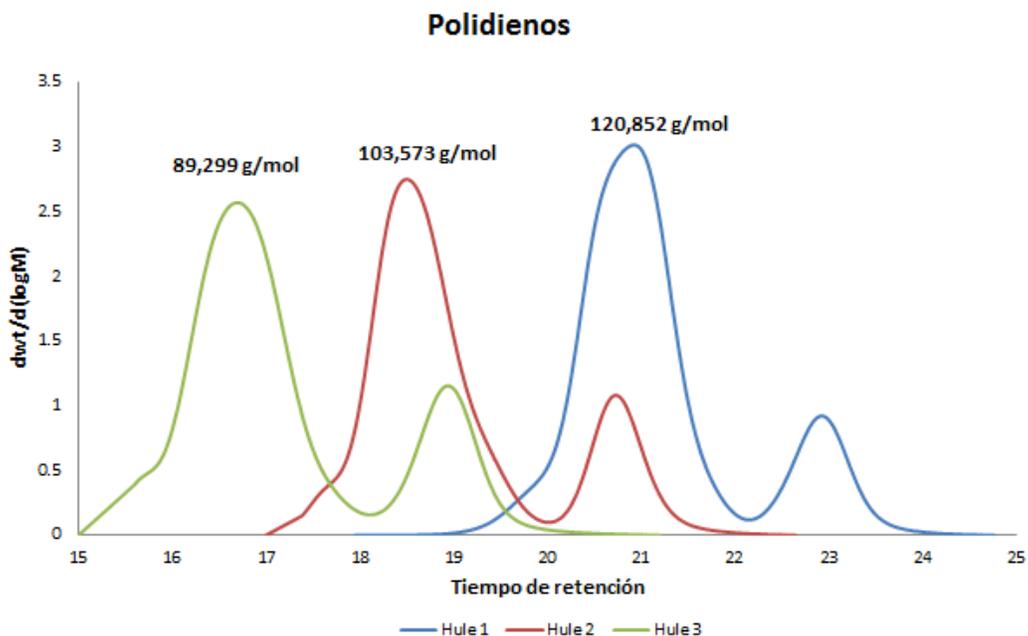


Figura 19. Perfil cromatográfico de los polidienos sintetizados.

A través del perfil cromatográfico de los polímeros, se pueden identificar diversos tipos de problemas en la síntesis, tal como lo muestra la Figura 20.

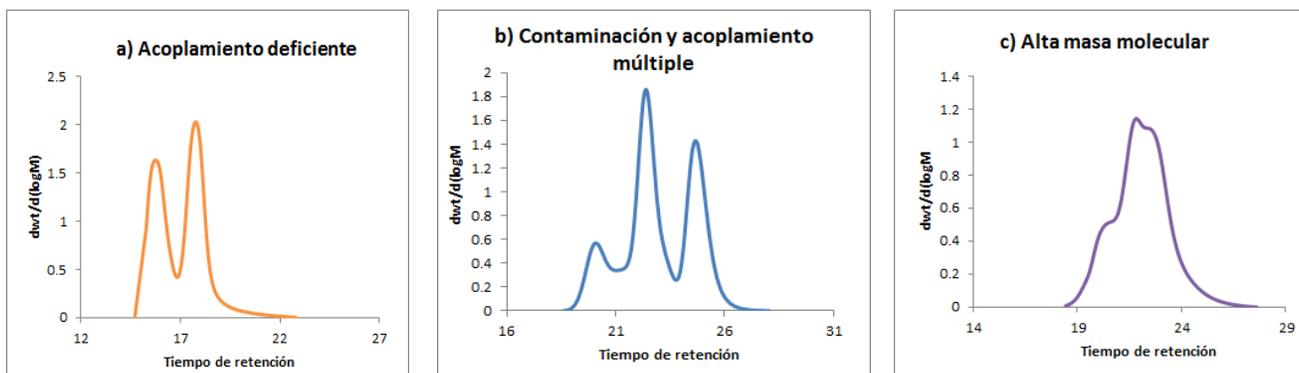


Figura 20. Perfiles cromatográficos con diversas problemáticas de síntesis. a) Acoplamiento deficiente; b) Contaminación y formación de acoplamientos múltiples; y c) Alta masa molecular y acoplamientos no deseados (falta de estequiometría).

CAPITULO V. CONCLUSIONES

En la síntesis de polidienos vía polimerización aniónica, se requiere la consideración de varios factores para obtener un producto dentro de las especificaciones de calidad, confiabilidad y reproducibilidad; así como un proceso seguro. Por lo que a través del análisis aquí expuesto, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- La polimerización del monómero en las tuberías, se debe a la inestabilidad del monómero y gran facilidad para reaccionar, por lo cual es muy importante que al hacer uso, manejo y almacenamiento sea bajo las condiciones adecuadas, evitando un tiempo excesivo de permanencia del monómero en las tuberías.
- Contaminación del disolvente aniónico con partículas de aluminio metálico en el equipo, provoca la inactivación de la reacción y como consecuencia el crecimiento en cadena no se lleva a cabo adecuadamente.
- Materia prima fuera de especificaciones, debida a la mala condición de almacenamiento, lo que afecta la vida útil del material e impacta la calidad del producto final.
- La utilización de un gas de baja pureza o que existan fugas en el sistema inerte, puede provocar riesgos potenciales referente a la salud y medio ambiente, debido a los materiales corrosivos y pirogénicos que se manejan, propiciando reacciones violentas al contacto con O₂.
- Debido a que se manejan materiales peligrosos, se requieren tomar todas las medidas de seguridad necesarias, tanto en instalaciones, como en factores humanos.

Es posible controlar la síntesis de polidienos y conseguir masas moleculares precisas con microestructura definida que conlleva a polímeros con propiedades físicas, reológicas y mecánicas especiales, adecuadas para las diversa aplicaciones a las que van dirigidos.

Finalmente, la investigación ex-post-facto, permite de manera sistemática y ordenada analizar las causas de un hecho, una vez que éstos han ocurrido, obteniendo como resultado una investigación cualitativa y objetiva.

ANEXOS

Anexo 1 Method (ASTM-D 1646-92)

Anexo 2. Hoja de Seguridad

Anexo 1

Designation: D1646-92

Standard Test Method for Rubber – Viscosity and Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)

This standard is used under the fixed destination D1646; the number immediately following the designation indicates the year of the original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This test method has been approved for use by agencies of the Department of Defense. Consult the DoD Index of Specifications and Standards for the specific year of issue which has been adopted by the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers the use of the shearing disk viscometer for measuring the Mooney viscosity of a natural or synthetic rubber in the raw or compounded state. It may also be used for determining the curing characteristics of compounded rubber.

NOTE 1- Viscosity as used in this test

Method is not a true viscosity and should be interpreted to mean Mooney viscosity, a measure of shearing torque averaged over a range of shearing rates.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values in parentheses are for information only.

1.3 ISO Standard 289 Parts 1 and 2 cover the determination of Mooney Viscosity and pre-vulcanization characteristics. In addition to a few minor insignificant differences there are major technical differences between ISO 289 and this test method in the way samples are prepared on the mill prior to running the Mooney viscosity test.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D1349 Practice for Rubber- Standard Temperatures for Testing²

D1418 Practice for Rubber and Rubber Latices- Nomenclature³

D1485 Methods for Rubber from Natural Sources- Sampling and Sample Preparation³

D3182 Practice for Rubber- Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets³

D3185 Test Methods for Rubber – Evaluation of SBR (Styrene- Butadiene Rubber) Mixed with Carbon Black or Carbon black and Oil³

1. This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-11 on Rubber and is the direct responsibility of Subcommittee D.11.12 on Processability Tests.

Current edition approved March 15, 1992. Originally published as D1646-59 T. Last previous edition D1646-91.

Annual Book of ASTM Standards, Vols 09.01 and 09.02.

Annual Book of ASTM Standards, Vols 09.01.



D3896 Practice for Rubber from Synthetic Sources- Sampling³

D4483 Practice for Determining Precision for Test Method Standards in the Rubber and Carbon Black Industries

2.2 ISO Standard.⁴

ISO 289 Rubber, Unvulcanized- Determinations Using the Shearing Disk Viscometer,

Part 1 Determination of Mooney Viscosity, as n

Part 2 Determination of Pre-vulcanization characteristics

3. Terminology

3.1 *Descriptions of Terms Specific to This Standard:*

3.1.1 *curing characteristics*- for a vulcanizable compound, a measure of the time to the incipient vulcanization and the rate of cure during the early stages of vulcanization.

3.1.2. *Mooney viscosity*- a measure of the viscosity of a rubber or rubber compound determined in a Mooney shearing disk viscometer. It is indicated by the torque required to rotate the disk embedded in a rubber specimen and enclosed in the die cavity under specified conditions.

3.1.3. *Test temperature*- the steady-state temperature of the closed dies with rotor in place and the cavity empty. This steady-state temperature shall be measured within the dies as described in 6.1.3.

4. Summary of Test Method

4.1 *Viscosity*- A metal disk embedded in a rubber specimen contained in a rigid cylindrical cavity maintained at a specified pressure and temperature is slowly and continuously rotated in one direction for a specified time. The resistance to this rotation offered by the rubber is measured in arbitrary units as the mooney viscosity of the specimen.

4.2 *Curing Characteristics*- The viscosity of vulcanizable rubber compounds is recorded during heating at a specified temperature. The minimum viscosity and the times required for the viscosity to change by specified amounts are used as arbitrary measures of the start and rate of vulcanization.

5. Significance and Use

5.1 *Viscosity*- Viscosity values determined by this test method depend upon molecular structure and upon non rubber constituents that may be present. Since rubber behaves as a non-Newtonian fluid, no simple relationship exists between the molecular mass and the viscosity. Therefore, caution must be exercised in interpreting viscosity values of rubber, particularly in case where molecular mass is very high. For example, as the molecular mass increases, the viscosity values for IIR polymers (butyl rubbers) reach an upper limit of about 80 at 100°C (212°F) using a large rotor speed of 2 r/min and may then decrease to considerably lower values. For these higher molecular mass rubber, better correlation between viscosity values and molecular mass is obtained if the temperature of the test is increased.

5.2 *Curing Characteristics*- The onset of vulcanization can be detected with this instrument as evidenced by an increase in viscosity. Therefore, this test method can be used to determine

⁴ Available from American National Standards Institute, 11 W. 42 nd St., 13 th Fl., NY 10036.



incipient cure time and the rate of cure during very early stages of vulcanization. It should be noted that this test method cannot be used to study complete vulcanization because the continuous rotation of the disk will result in slippage when the specimen reaches a stiff consistency.

6. Apparatus

6.1. *Mooney Viscometer*- An instrument consisting of a motor-driven disk within a cylindrical die cavity formed by two dies maintained at specified conditions of temperature and die closure force. The mooney viscometer measures the effect of temperature and time on the viscosity of rubbers.

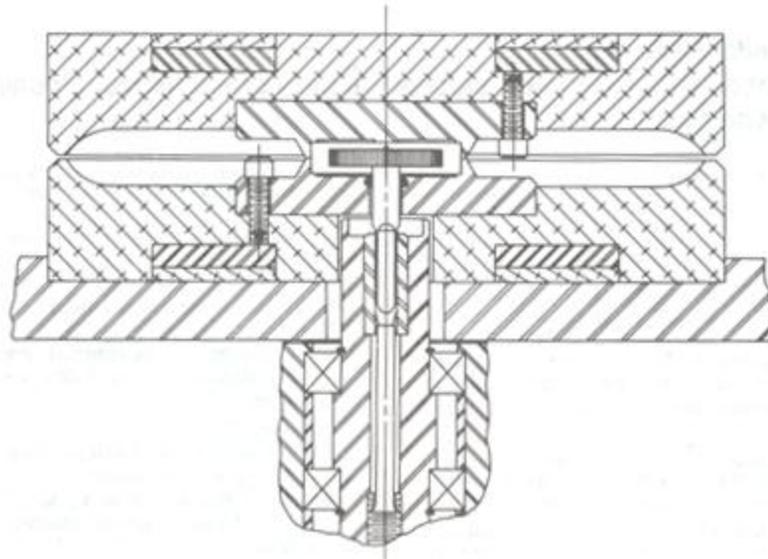


FIG. 1 Relationship of Platens, Dies, and Rotor in a Typical Shearing Disk Viscometer.

The die-rotor relationship of one design is shown in Fig.1. The mooney viscometer shall incorporate the following components:

6.1.1 *Dies*- The dies and die holders forming the die cavity shall be fabricated from a nondeforming tool steel, shall have an unlapped finish, and shall be hardened to a Rockwell hardness of 60 HRC minimum. The dimensions of the die cavity, measured from the highest surfaces, shall be 50.93 ± 0.13 mm (2.005 ± 0.0005 in) in diameter and 10.59 ± 0.03 mm (0.417 ± 0.001 in) in depth. The surfaces of the die cavity shall either be serrated or contain V-grooves to minimize slippage of the specimen. When the cavity is formed from four pieces of steel, serrations consist of rectangular grooves 0.8 ± 0.02 mm (0.031 ± 0.0008 in.) wide with a uniform depth of not less than 0.25 mm (0.010 in.) non more than 0.38 mm (0.015 in.). The grooves shall be vertical and shall be cut on 1.6 ± 0.04 mm (0.063 ± 0.002 in.) centers. The serrations of the dies shall consist of two sets of such grooves at right angles to each other. When the die cavity is formed from two pieces of steel, radial V-grooves are used only on the flat surfaces of the die cavity. The angle in the die surfaces with the bisector of the angle perpendicular to the surface. They shall extend from the 7-mm (0.281-in) circle to the 47-mm (1.875-in.) circle to the 47-mm circle in the lower die. The grooves shall be 1 ± 0.1 mm (0.04 ± 0.004 in.) wide at the surface.

Note 2- The two types of dies may not give the same results.

6.1.1.1 *Mounting of Dies* – The dies shall be an integral part of or mounted on platens equipped with a heating device and controls capable of maintaining the die cavity at specified test temperature within a tolerance of $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{F}$) at equilibrium conditions.

6.1.1.2 *Die Closure*- The viscometer shall have a suitable device for opening and closing the platens and dies and for holding them closed during test. During a test it is extremely important that the die cavity be held close with the correct force. To obtain the correct closing force for the mechanical the force should be reduced to $11.5 \pm 0.5\text{kN}$. The die closure shall be such that a piece of thin soft tissue (with a thickness not greater than 0.04 mm (0.0015 in.)) placed between the meeting surfaces will retain a continuous pattern of uniform intensity when the dies are closed upon it. A nonuniform pattern indicates wear of the die holder surface or distortion of dies and die holders. Either situation will result in undue leakage and erroneous results.

Note 3- For mechanical-type closure viscometers, the pressure on the die cavities may change if the viscometer is used at a different temperature than that at which it is adjusted.

6.1.2 *Rotors*- Two rotors are specified, differing only in their diameter. They shall be fabricated from a non-deforming tool steel, shall have an unplated finish and shall be hardened to a Rockwell hardness of 60 HRC minimum. The large rotor shall be 38.10 ± 0.03 mm (1.500 ± 0.001 in.) in diameter and 5.54 ± 0.03 mm (0.218 ± 0.01 in.) in thickness as measured from the highest points. The small rotor shall be 30.48 ± 0.03 mm (1.200 ± 0.001 in). The serrations on the face of the rotor shall conform to the requirements for the serrated dies given in 6.1.1 and the serrations on the edge of the rotor shall conform to the requirements specified for the serrated die holders. The rotor head shall be securely mounted perpendicularly to a suitable straight cylindrical stem not exceeding 11 mm (0.433 in.) in diameter. The rotor head shall be positioned so that the top and bottom surface are 2.54 ± 0.10 mm (0.100 ± 0.005 in.) from the surfaces of the top and bottom dies, respectively, when the dies are closed. The wear tolerance from the center position should not exceed ± 0.25 mm (± 0.010 in). A suitable seal shall be provided in the lower die having a minimum clearance and constant torque when the machine is run empty. The eccentricity, or runout, shall not exceed 0.1 mm.

6.1.2.1 *Rotor wear will effect test results.* Any rotor worn to such an extent that the rotor diameter is less than the minimum diameter shown in this procedure shall not be used.

6.1.2.2 *Rotor Speeds*- The relative rotation between the dies and the rotor shall be at a speed of 0.2 rad/s (2r/min), unless otherwise specified. The permissible tolerance shall be ± 0.002 rad/s (± 0.02 r/min).

6.1.3 *Temperature Measuring System*- Since the measurement of the temperature of the rubber in the die cavity is difficult and impractical, the temperature of the closed dies shall be measured with the rotor in place and the cavity empty. The temperature measuring system shall consist of platinum resistance temperature sensors, thermocouples, or thermistors. Calibrated platinum resistance temperature sensors capable of indicating the temperature sensors capable of indicating the temperature to within $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$ (0.5°F) are preferred. When calibrated thermocouples (copper-constantan, Type T 0.25 mm, or 30 wire gage are suggested) or thermistors are used, they shall be

capable of indicating the temperature to at least $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ (1°F). A temperature sensor shall be located in each die for control of the die temperature. The active element of the sensor shall be 3 to 5 mm (0.12 to 0.20 in.) from the surface of the die and 15 to 20 mm (0.6 to 0.8 in.) from the rotor axis.

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

Versión 5.5

Fecha de revisión 07/01/2014

Fecha de impresión 07/08/2014

1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA**1.1 Identificadores del producto**

Nombre del producto : Butillitio, Solución

Referencia : 186171

Marca : Aldrich

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridadCompañía : Sigma-Aldrich Química, S. de R.L. de C.V
Parque Industrial Toluca 2000
Calle 6 Norte No. 107
50200 TOLUCA
MEXICO

Teléfono : +52 (0)1-800-007-5300

Fax : +52 (0)1-800-712-9920

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia :

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS**2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla****Clasificación SGA de acuerdo con 29 CFR 1910 (OSHA HCS).**

Líquidos inflamables (Categoría 2), H225

Líquidos pirofóricos (Categoría 1), H250

Sustancias y mezclas que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables (Categoría 2), H261

Corrosión cutáneas (Categoría 1B), H314

Lesiones oculares graves (Categoría 1), H318

Toxicidad para la reproducción (Categoría 2), H361

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3), Sistema nervioso central, H336

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas, Inhalación (Categoría 2), H373

Peligro de aspiración (Categoría 1), H304

Toxicidad acuática aguda (Categoría 2), H401

Toxicidad acuática crónica (Categoría 2), H411

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

2.2 Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia

Pictograma



Palabra de advertencia

Peligro

Indicación(es) de peligro

H225

Líquido y vapores muy inflamables.

H250

Se inflama espontáneamente en contacto con el aire.

H261

En contacto con el agua desprende gases inflamables.

H304

Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.

H314	Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
H336	Puede provocar somnolencia o vértigo.
H361	Se sospecha que perjudica la fertilidad o daña al feto.
H373	Puede perjudicar a determinados órganos por exposición prolongada o repetida si se inhala.
H411	Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
Declaración(es) de prudencia	
P201	Pedir instrucciones especiales antes del uso.
P202	No manipular la sustancia antes de haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad.
P210	Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. - No fumar.
P222	No dejar que entre en contacto con el aire.
P223	Mantener alejado de cualquier posible contacto con el agua, pues reacciona violentamente y puede provocar una llamarada.
P231 + P232	Manipular en gas inerte. Proteger de la humedad.
P233	Mantener el recipiente herméticamente cerrado.
P240	Conectar a tierra/enlace equipotencial del recipiente y del equipo de recepción.
P241	Utilizar un material eléctrico, de ventilación o de iluminación/ antideflagrante.
P242	Utilizar únicamente herramientas que no produzcan chispas.
P243	Tomar medidas de precaución contra descargas electrostáticas.
P260	No respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol.
P264	Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.
P271	Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.
P273	Evitar su liberación al medio ambiente.
P280	Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección.
P301 + P310	EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.
P301 + P330 + P331	EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.
P302 + P334	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Sumergir en agua fresca/ aplicar compresas húmedas.
P303 + P361 + P353	EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL (o el pelo): Quitarse inmediatamente las prendas contaminadas. Aclararse la piel con agua o ducharse.
P304 + P340	EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.
P305 + P351 + P338	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
P310	Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.
P321	Se necesita un tratamiento específico (véase las instrucciones suplementarias de primeros auxilios en esta etiqueta).
P335 + P334	Sacudir las partículas que se hayan depositado en la piel. Sumergir en agua fresca/aplicar compresas húmedas.
P363	Lavar las prendas contaminadas antes de volver a usarlas.
P370 + P378	En caso de incendio: Utilizar arena seca, polvo químico seco o espuma resistente al alcohol para apagarlo.
P391	Recoger el vertido.
P402 + P404	Almacenar en un lugar seco. Almacenar en un recipiente cerrado.
P403 + P233	Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener el recipiente cerrado herméticamente.
P403 + P235	Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener en lugar fresco.
P405	Guardar bajo llave.
P422	Almacenar el contenido bajo gas inerte.
P501	Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos aprobada.

2.3 Peligros no clasificados de otra manera

Reacciona violentamente con el agua.

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES**3.2 Mezclas**

Sinónimos : Lithium-1-butanide
n-BuLi
n-BuLi n-Butyllithium solution Butyl lithium Lithium-1-butanide

Formula : C₄H₉Li

Peso molecular : 64.06 g/mol

Componentes peligrosos

Componente	Clasificación	Concentración
Hexanes, isomers		
	Flam. Liq. 2; Skin Irrit. 2; Repr. 2; STOT SE 3; STOT RE 2; Asp. Tox. 1; Aquatic Acute 2; Aquatic Chronic 2; H225, H304, H315, H336, H361, H373, H411	70 - 90 %
Butyllithium		
No. CAS	109-72-8	Pyr. Sol. 1; Water-react. 2; Skin Corr. 1B; Eye Dam. 1; H250, H261, H314
No. CE	203-698-7	
		10 - 30 %

Para el texto integro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

4. PRIMEROS AUXILIOS**4.1 Descripción de los primeros auxilios****Recomendaciones generales**

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio. Retire a la persona de la zona peligrosa.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Quítese inmediatamente la ropa y zapatos contaminados. Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico. Continuar lavando los ojos durante el transporte al hospital.

Si es tragado

No provocar el vómito. Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Los síntomas y efectos más importantes conocidos se describen en la etiqueta (ver sección 2.2) y / o en la sección 11

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente sin datos disponibles**5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS****5.1 Medios de extinción****Medios de extinción apropiados**

Polvo seco

- 5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**
Óxidos de carbono, Óxidos de litio.
- 5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**
Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.
- 5.4 Otros datos**
sin datos disponibles

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

- 6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**
Utilícese equipo de protección individual. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Retirar todas las fuentes de ignición. Evacuar el personal a zonas seguras. Tener cuidado con los vapores que se acumulan formando así concentraciones explosivas. Los vapores pueden acumularse en las zonas inferiores.
Equipo de protección individual, ver sección 8.
- 6.2 Precauciones relativas al medio ambiente**
Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado. La descarga en el ambiente debe ser evitada.
- 6.3 Métodos y material de contención y de limpieza**
Contenga el derramamiento, recójalo con una aspiradora eléctricamente protegida o con un cepillo-mojado y transfíralo a un contenedor para su disposición según las regulaciones locales (véase la sección 13). No limpiar con agua.
- 6.4 Referencia a otras secciones**
Para eliminación de desechos ver sección 13.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

- 7.1 Precauciones para una manipulación segura**
Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina.
Utilizar un equipamiento de protección contra las explosiones. Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas.
Ver precauciones en la sección 2.2
- 7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**
Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.
Se recomienda que el producto no tenga contacto con agua durante su almacenamiento.
Temperatura de almacenaje recomendada: 2 - 8 °C
Manipular bajo nitrógeno, proteger de la humedad. Reacciona violentamente con el agua.
- 7.3 Usos específicos finales**
Aparte de los usos mencionados en la sección 1.2 no se estipulan otros usos específicos

8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN INDIVIDUAL

- 8.1 Parámetros de control**
Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.
No contiene sustancias con valores límites de exposición profesional.
- 8.2 Controles de la exposición**
Controles técnicos apropiados
Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.
- Protección personal**
Protección de los ojos/ la cara
Gafas de seguridad ajustadas al contorno del rostro. Visera protectora (mínimo 20 cm). Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Sumerción

Material: Caucho nitrilo

espesura mínima de capa: 0.11 mm

Tiempo de perforación: 480 min

Material probado: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

Salpicaduras

Material: Caucho nitrilo

espesura mínima de capa: 0.11 mm

Tiempo de perforación: 480 min

Material probado: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación es meramente aconsejable y deberá ser evaluada por un responsable de seguridad e higiene industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Protección Corporal

Traje de protección completo contra productos químicos, Vestimenta protectora antiestática retardante de la flama, El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara con combinación multi-proposito (EEUU) o tipo ABEK (EN 14387) respiradores de cartucho de respuesto para controles de ingeniería. Si el respirador es la única protección,

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara con combinación multi-proposito (EEUU) o tipo ABEK (EN 14387) respiradores de cartucho de respuesto para controles de ingeniería. Si el respirador es la única protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

Control de exposición ambiental

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado. La descarga en el ambiente debe ser evitada.

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS**9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**

- | | |
|--|--------------------------------|
| a) Aspecto | Forma: líquido |
| b) Olor | sin datos disponibles |
| c) Umbral olfativo | sin datos disponibles |
| d) pH | sin datos disponibles |
| e) Punto de fusión/ punto de congelación | sin datos disponibles |
| f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición | sin datos disponibles |
| g) Punto de inflamación | -26 °C (-15 °F) - copa cerrada |
| h) Tasa de evaporación | sin datos disponibles |
| i) Inflamabilidad (sólido, gas) | sin datos disponibles |
| j) Inflamabilidad | sin datos disponibles |

	superior/inferior o límites explosivos	
k)	Presión de vapor	sin datos disponibles
l)	Densidad de vapor	sin datos disponibles
m)	Densidad relativa	0.68 g/cm ³ a 25 °C (77 °F)
n)	Solubilidad en agua	sin datos disponibles
o)	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	sin datos disponibles
p)	Temperatura de auto-inflamación	sin datos disponibles
q)	Temperatura de descomposición	sin datos disponibles
r)	Viscosidad	sin datos disponibles
s)	Propiedades explosivas	sin datos disponibles
t)	Propiedades comburentes	sin datos disponibles

9.2 Otra información de seguridad
sin datos disponibles

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

10.1 Reactividad

sin datos disponibles

10.2 Estabilidad química

Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

Los vapores pueden formar una mezcla explosiva con el aire. Reacciona violentamente con el agua.

10.4 Condiciones que deben evitarse

Calor, llamas y chispas. Temperaturas extremas y luz directa del sol. Exposición a la humedad.

10.5 Materiales incompatibles

Agentes oxidantes fuertes, Reacciona violentamente con el agua., Cloro, Flúor, Percloratos.

10.6 Productos de descomposición peligrosos

Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles
En caso de incendio: véase sección 5

11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

sin datos disponibles

Inhalación: sin datos disponibles

Cutáneo: sin datos disponibles

sin datos disponibles

Corrosión o irritación cutáneas

sin datos disponibles

Lesiones o irritación ocular graves

sin datos disponibles

Sensibilización respiratoria o cutánea

sin datos disponibles

Mutagenicidad en células germinales

sin datos disponibles

Carcinogenicidad

- IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.
- ACGIH: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o el igual a 0,1% como cancerígeno o como carcinógeno potencial por la ACGIH.
- NTP: En este producto no se identifica ningún componente, que presente niveles mayores que o iguales a 0.1%, como agente carcinógeno conocido o anticipado por el (NTP) Programa Nacional de Toxicología.
- OSHA: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o el igual a 0,1% como cancerígeno o como carcinógeno potencial por la (OSHA) Administración de Salud y Seguridad Ocupacional.

Toxicidad para la reproducciónsin datos disponibles
sin datos disponibles**Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única**

sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas

sin datos disponibles

Peligro de aspiración

sin datos disponibles

Información Adicional

RTECS: sin datos disponibles

El producto causa severa destrucción de los tejidos de las membranas mucosas, el tracto respiratorio superior, los ojos y la piel., La inhalación puede provocar los síntomas siguientes:, espasmo, inflamación y edema de los bronquios, espasmo, inflamación y edema de la laringe, La aspiración o la inhalación pueden causar neumonitis química., edema pulmonar, Los síntomas de exposición pueden incluir sensación de quemazón, tos, sibilancia, laringitis, dificultad para respirar, dolor de cabeza, náuseas y vómito., Irritación del pulmón, dolor de pecho, Trastornos gastrointestinales, Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas., Advertencia: contiene n-hexano, número de registro en el Chemical Abstracts Service (CAS): 110-54-3), una posible neurotoxina., Puede provocar trastornos del sistema nervioso.

Hígado - Irregularidades - Con base en la evidencia humana

Hígado - Irregularidades - Con base en la evidencia humana (Hexanes, isomers)

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA**12.1 Toxicidad**

sin datos disponibles

12.2 Persistencia y degradabilidad

sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

sin datos disponibles

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

La valoración de PBT / mPmB no está disponible ya que la evaluación de la seguridad química no es necesaria / no se ha realizado

12.6 Otros efectos adversos

No se puede excluir un peligro para el medio ambiente en el caso de una manipulación o eliminación no profesional. Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

13. CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN**13.1 Métodos para el tratamiento de residuos****Producto**

Quemar en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador, procediendo con gran cuidado en la ignición ya que este producto es extremadamente inflamable. Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada. Para la eliminación de este producto, dirigirse a un servicio profesional autorizado.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE**DOT (US)**

Número ONU: 3394 Clase: 4.2 (4.3) Grupo de embalaje: I
Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas: Organometallic substance, liquid, pyrophoric, water-reactive (Butyllithium, Hexanes, isomers)
Cantidad Reportable (RQ):
Contaminante marino: No
Riesgo de intoxicación por inhalación: No

IMDG

Número ONU: 3394 Clase: 4.2 (4.3) Grupo de embalaje: I EMS-No: F-G, S-M
Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas: ORGANOMETALLIC SUBSTANCE, LIQUID, PYROPHORIC, WATER-REACTIVE (Butyllithium, Hexanes, isomers)
Contaminante marino: MARINE POLLUTANT

IATA

Número ONU: 3394 Clase: 4.2 (4.3)
Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas: Sustancia organometálica, líquida, pirofórica, que reacciona con el agua (Butyllithium, Hexanes, isomers)
IATA Passenger: No está permitido para el transporte
IATA Cargo: No está permitido para el transporte

15. INFORMACIÓN REGLAMENTARIA**SARA 302 Componentes**

SARA 302: Este material no contiene productos químicos sujetos a los requisitos reportados por SARA Título III, sección 302.

SARA 313 Componentes

SARA 313: Este material no contiene ningún componente químico con los conocidos números CAS que exceden el umbral de los niveles reportados (De Minimis) establecidos por SARA título III, sección 313.

SARA 311/312 Peligros

Peligro de Incendio, Peligro de Reactividad, Peligro Agudo para la Salud, Peligro para la Salud Crónico

Massachusetts Right To Know Componentes

No hay componentes sujetos al Acta de Derecho a Saber de Massachusetts.

Pennsylvania Right To Know Componentes

	No. CAS	Fecha de revisión
Hexanes, isomers	-	
Butyllithium	109-72-8	2007-03-01

New Jersey Right To Know Componentes

	No. CAS	Fecha de revisión
Hexanes, isomers	-	
Butyllithium	109-72-8	2007-03-01

Prop. 65 de California Componentes

Este producto no contiene ninguna sustancia química conocida para el de Estado de California que pueden causar cáncer, defectos de nacimiento, o cualquier otro daño reproductivo.

16. OTRA INFORMACIÓN**Texto íntegro de las Declaraciones-H referidas en las secciones 2 y 3.**

Aquatic Acute	Toxicidad acuática aguda
Aquatic Chronic	Toxicidad acuática crónica
Asp. Tox.	Peligro de aspiración
Eye Dam.	Lesiones oculares graves
Flam. Liq.	Líquidos inflamables
H225	Líquido y vapores muy inflamables.
H250	Se inflama espontáneamente en contacto con el aire.
H261	En contacto con el agua desprende gases inflamables.
H304	Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.
H314	Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
H315	Provoca irritación cutánea.
H318	Provoca lesiones oculares graves.
H336	Puede provocar somnolencia o vértigo.
H361	Se sospecha que perjudica la fertilidad o daña al feto.
H373	Puede perjudicar a determinados órganos por exposición prolongada o repetida si se inhala.
H401	Tóxico para los organismos acuáticos.
H411	Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.
Pyr. Sol.	Sólidos pirofóricos
Repr.	Toxicidad para la reproducción
Skin Corr.	Corrosión cutáneas

Clasificación HMIS/NFPA

Peligro para la salud:	3
Peligro Crónico para la Salud:	*
Inflamabilidad:	4
Peligro Físico	3

Clasificación NFPA

Peligro para la salud:	3
Peligro de Incendio:	3
Peligro de Reactividad:	3

Otros datos

Copyright 2014 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a www.sigma-aldrich.com y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

Información suministrada por

Corporación Sigma-Aldrich
Product Safety – Americas Region
1-800-521-8956

Versión: 5.5

Fecha de revisión:
07/01/2014

Fecha de impresión:
07/08/2014



REFERENCIAS

- ¹ Anuario Nacional de la Industria Química (2008).
- ² Carey A, Francis. (2003). *Química Orgánica*. Universidad de Virginia: Ed. McGraw Hill.
- ³ Alka L. Gupta. (2010). *Polymer chemistry*. India: Ed. Pragati Prakashan.
- ⁴ Deyue Yan, Chao Gao and Holger Frey.(2011). *Hyperbranched Polymers*. New Jersey: Ed. Wiley.
- ⁵ Chanda M.; Roy S.K. (2009). *Industrial polymers, speciality polymers and their applications*. Estados Unidos de America: Ed.Taylor and Francis Group.
- ⁶ Muller H.E ;Matyjaszewski K. (2009). *Controlled and living polimerizations: From mechanisms to applications*. Alemania: Wiley-Vch.
- ⁷ Hsieh, H.L; Quirk, R.P.(1996). *Anionic Polimerization: Principles and Practical Applications*. New York: Ed. Marcel Dekker, Inc.
- ⁸ Robert O. Ebeuele. (2000). *The science and technology of Rubber*. Florida: Ed. CRC Press LLC.
- ⁹ M.Szwarc,M. Levy, and R. Milkovichm(1956). *Journal American Chemical Society*,78, 2656.
- ¹⁰ F.W. Stavely and coworkers. (1956). *Industrial Enginner Chemical*, 778.
- ¹¹ Thierry Meyer and Jos Keurentjes. (2005). *Handbook of polymer reaction engineering*. Alemania: Ed. Wiley-VCH.
- ¹² J. J. Fitt and H.W. Gschwend.(1984).*Journal Organic Chemistry*, 49,209.
- ¹³ E.L. Slagowski, L.J. Fetters, and D. McIntyre.(1974). *Macromolecules*, 7, 394.
- ¹⁴ R. P. Quirk. (1991). *Rubber Chemical Technology*, 64, 450.
- ¹⁵ J. C. Flak, M.A. Benedetto, J. Van Fleet, and L. Ciaglia.(1982).*Macromolecules Synthesis*, 8,61.
- ¹⁶ C. A. Uraneck.(1971). *Journal Polymer Science*, A-1,9, 2273.
- ¹⁷ Fred W., Billmeyer, JR. (2004). *Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Editorial Reverté.
- ¹⁸ Velasco, Miguel. (2007). *Los polímeros, síntesis, caracterización, degradación y reología*. México: Ed. Instituto Politécnico Nacional de México.
- ¹⁹ Bernardo, J., y Caldero, J.F. (2000). *Aprendo a investigar en educación*. Madrid: RIALP.
- ²⁰ Normas de Seguridad MSDS de Signa Aldrich