

NUMERO DE PROYECTO:

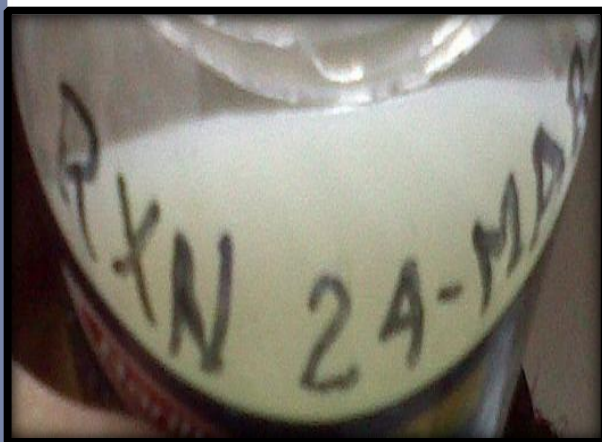
**Proyecto CIQA-Dynasol Financiado por CONACYT
Convocatoria C0003-2012-01 Solicitud No. 184287**

EMPRESA BENEFICIADA:

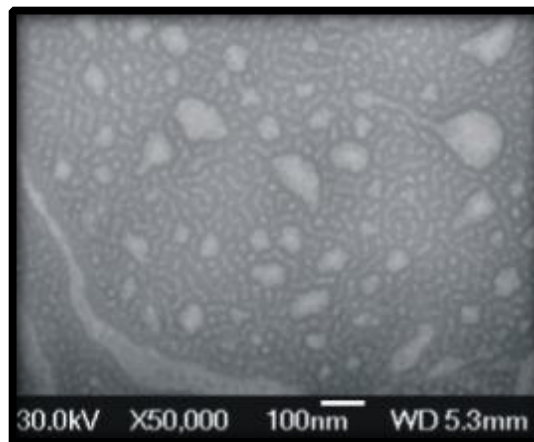
DYNASOL ELASTÓMEROS, S.A. DE C.V

TÍTULO DEL PROYECTO:

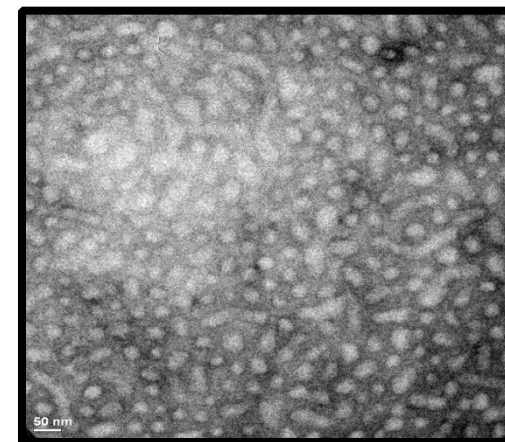
“SÍNTESIS DE BIOELASTÓMEROS Y/O TERPOLÍMEROS DE NUEVA GENERACIÓN”



**Producto obtenido en la Síntesis
de Bioelastómeros de PB-PCPL**



**Morfología del Producto
obtenido en la Síntesis de
Bioelastómeros de PB-PCPL**



**Morfología del Producto
obtenido en la Síntesis de
Terpolímeros de P(B/S)-PTBM**

OBJETIVO DEL PROYECTO:

Implementar la tecnología de la polimerización aniónica retardada en la síntesis de bioelástomeros constituidos principalmente de polibutadieno y policaprolactona, y terpolímeros de nueva generación de butadieno y estireno conteniendo segmentos acrilatos, con la finalidad de maximizar el control en la polimerización del segmento polar para minimizar las reacciones secundarias indeseables, utilizando cantidades mínimas de solvente y relativamente elevadas temperaturas.

PRINCIPALES ACTIVIDADES REALIZADAS:

- Definición de sistemas catalíticos con agentes retardantes de Magnesio, Aluminio y Zinc.
- Síntesis de biopolímeros de butadieno y caprolactona con estructura P (B)-P (CPL), iniciando la polimerización del segmento polar a temperatura relativamente elevada y en presencia de los agentes retardantes.
- Síntesis de terpolímeros de butadieno, estireno y ter-butil metacrilato con estructura P (B/S)_t-P(TBM), iniciando la polimerización del segmento polar a temperatura relativamente elevada y en presencia de los agentes retardantes.
- Caracterización de los biopolímeros y terpolímeros obtenidos mediante la determinación de: pesos moleculares y su distribución por cromatografía de permeación en gel (GPC); composición y microestructura mediante resonancia magnética nuclear (RMN ¹H); microestructura por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR); determinación del porcentaje de estireno en bloque por el método de prueba está basado en un rompimiento oxidativo de los enlaces etilénicos en el copolímero en bloque mediante un tratamiento con una solución de 1,2 diclorobenceno, terbutilhidroperóxido y tetróxido de osmio como catalizador; temperaturas de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido (DSC); y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Escalamiento de tecnología a nivel de reactores de banco.



FICHA PÚBLICA DEL PROYECTO

PROGRAMA DE ESTÍMULOS A LA INNOVACIÓN



BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO:

En el presente informe de resultados se reporta el proyecto titulado “Síntesis de Bioelastómeros y/o Terpolímeros de Nueva Generación” aprobado por CONACYT con número de solicitud 184287 de la convocatoria C-0003-2012-01 y desarrollado en colaboración con el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). En este informe técnico abarca la etapa de síntesis a nivel de reactores de laboratorio y reactores de banco de los bioelastómeros constituidos principalmente de polibutadieno y policaprolactona, y de los terpolímeros de butadieno (B), estireno (S) y ter-butil metacrilato (TBM), la cual se realizó en presencia de compuestos organometálicos de aluminio, magnesio y zinc como agentes retardantes de la polimerización. El empleo de la técnica de polimerización aniónica retardada (PAR o RAP por sus siglas en inglés) se realizó con el objetivo de minimizar las reacciones secundarias indeseables reportadas en la literatura para la polimerización aniónica convencional de monómeros acrilatos, inclusive a bajas temperaturas. En Dynasol se escaló a nivel de reactores de banco con el objetivo de sintetizar la cantidad necesaria de material para realizar la evaluación en las posibles aplicaciones, así como al escalamiento de los nuevos productos a Planta Piloto en el caso de los bioelastómeros.

RESULTADOS DEL PROYECTO:

La presencia de dietil zinc(DEZ) en relación molar $[DEZ]/[Li]=2$ como agente retardante para la polimerización del segmento polar de caprolactona(CPL) en la síntesis del bioelastómero P(B)-P(CPL) permite la incorporación completa de la CPL a temperatura relativamente elevada ($80^{\circ}C$) en un tiempo de 10 min, pero no se ha logrado hasta ahora reducir el porcentaje de diacoplamiento en un rango de ~40-60% obtenido en la síntesis del bioelastómero en presencia y ausencia del agente retardante en el escalamiento a Reactores de Banco.

El mejor comportamiento observado durante las polimerizaciones del CPL en presencia del agente retardante dietil zinc(DEZ), el cual se atribuye a una mejor coordinación del complejo entre el precursor P(B)-Li y el DEZ, lo cual aparentemente disminuye la reactividad del precursor con el monómero polar y promueve un mayor control de la síntesis.

La presencia de triisobutil aluminio (TIBA) en relación molar $[TIBA]/[Li]=1$ como agente retardante para la polimerización del segmento polar de ter-butil metacrilato (TBM) en la síntesis del terpolímero $P(B/S)_t-P(TBM)$ permite la incorporación completa del TBM a temperatura relativamente elevada (i.e., $73^{\circ}C$) en un tiempo aproximado de 1 h, reduciendo el porcentaje de diacoplamiento hasta un rango de ~20-40% vs. ~60% obtenido en la síntesis del terpolímero en ausencia del agente retardante.

El mejor comportamiento observado durante las polimerizaciones del TBM en presencia del agente retardante triisobutil aluminio (TIBA) se atribuye a una mejor coordinación del complejo entre el precursor $P(B/S)_t-Li$ y el TIBA, lo cual aparentemente disminuye la reactividad del precursor con el monómero polar y promueve un mayor control de la síntesis.

Las distribuciones de pesos moleculares multimodales observadas en la síntesis de los terpolímeros $P(B/S)_t-P(TBM)$ con todos los agentes retardantes evaluados se atribuyen principalmente al acoplamiento derivado de las reacciones secundarias indeseables del precursor $P(B/S)_t-Li$ con el grupo éster del monómero polar TBM y a la reacción intermolecular al final de la polimerización del segmento polar.

IMPACTOS DEL PROYECTO:

- Posibilidad de extender los sistemas de hacia la polimerización de monómeros polares del tipo acrilato y lactona.
- Excelente control reactivo, a través de la incorporación de pequeñas cantidades de aditivos tales como alquil aluminios y alquil magnesios.
- Obtención de materiales con mínima cantidad de solvente.
- Total viabilidad de llevar a cabo polimerizaciones por encima de los $100^{\circ}C$.
- Posibilidad de implementación tanto en procesos batch como en continuo.
- Capacidad de polimerizar sistemas comprendidos por monómeros polares.
- Polímeros basados en segmentos polares pueden ampliar considerablemente el espectro de aplicación y mercado.
- Vinculación CIQA-Dynasol