

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR) CON ALTO CONTENIDO DE GEL Y PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN: CINÉTICA Y PROPIEDADES

Oscar Robles Vásquez*, Agustín Martínez Ruvalcaba, Jaime R. Pérez Leaño, Juan Carlos Sánchez Díaz

Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Col. Olímpica, 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

*Autor de correspondencia: oscar.robles@academicos.udg.mx

RESUMEN

Se reporta la copolimerización del 1,3-butadieno (Bt) y estireno (St) vía microemulsión para obtener hule sintético del tipo SBR (denominado μ -SBR) con una morfología de partícula nanométrica. La polimerización se llevó a cabo a 60 °C en un sistema de microemulsión directa (O/W) formado por una mezcla de surfactantes catiónicos (DTAB/DDAB), agua y una fase oleica con una relación en peso St/Bt de 30/70. El proceso presentó una cinética de reacción acelerada, alcanzando conversiones del 95 ± 4 % alrededor de 3,5 horas y produciendo un microlátex estable con un diámetro de partícula constante y monodisperso de $30,0 \pm 2,0$ nm. El copolímero resultante presentó un peso molecular (M_w) extremadamente alto, superior a 107 g/mol, y un contenido de gel insoluble notablemente elevado (~ 75 –77%), atribuido a la alta concentración de polímero dentro de los "nano-reactores" (gotículas) de la microemulsión en ausencia de un agente de transferencia de cadena. Los cocientes de reactividad calculados ($r_{Bt}=0.530$, $r_{St}=0.350$) y su producto ($r_1r_2=0.185$) indican una fuerte tendencia hacia una microestructura alternante, un comportamiento significativamente diferente al SBR producido por emulsión convencional. La presencia de una única transición vítrea (T_g) confirma la formación de un copolímero homogéneo. En cuanto a la composición del μ SBR obtenido, el análisis por medio de UV de la fracción soluble en el copolímero muestra que se mantiene constante, alrededor de 27 ± 3 % de poliestireno incorporado.

Palabras clave: *Polimerización en microemulsión, Nanopartículas, Cinética, Cocientes de Reactividad, Copolímeros Estireno-Butadieno.*

ABSTRACT

The copolymerization of 1,3-butadiene (Bt) and styrene (St) via microemulsion is reported to produce synthetic rubber of the SBR type (designated μ -SBR) with a nanometric particle morphology. Polymerization was carried out at 60 °C in a direct (O/W) microemulsion system composed of a mixture of cationic surfactants (DTAB/DDAB), water, and an oil phase with a St/Bt weight ratio of 30/70. The process exhibited accelerated reaction kinetics, reaching conversions of 95 ± 4 % after approximately 3.5 hours, and yielded a stable microlatex with a constant, monodisperse particle diameter of 30.0 ± 2.0 nm. The resulting copolymer showed an extremely high molecular weight ($M_w > 10^7$ g mol⁻¹) and a remarkably high insoluble gel content (~ 75 –77 %), attributed to the high polymer concentration within the "nanoreactors" (droplets) of the microemulsion in the absence of a chain-transfer agent. The calculated reactivity ratios

($r_{Bt} = 0.530$, $r_{St} = 0.350$) and their product ($r_1 r_2 = 0.185$) indicate a strong tendency toward an alternating microstructure, markedly different from that of SBR produced by conventional emulsion polymerization. The presence of a single glass-transition temperature (T_g) confirms the formation of a homogeneous copolymer. Regarding the composition of the μ -SBR obtained, UV analysis of the soluble copolymer fraction shows a constant polystyrene content of approximately $27 \pm 3 \%$.

Keywords: *Microemulsion Polymerization, Nanoparticles, Kinetics, Reactivity Ratios, Styrene-Butadiene Copolymers.*

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen dos procesos a nivel industrial por los cuales se produce hule sintético del tipo BR (butadiene rubber) o SBR (styrene-butadiene rubber); estos son el proceso de polimerización aniónica en solución [1] y la polimerización en emulsión [2, 3]. En particular, el SBR obtenido en la polimerización en emulsión (E-SBR) produce típicamente partículas con tamaños en el intervalo de 100-200 nm y requiere el uso de agentes de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés) para regular el peso molecular y prevenir la gelificación, asegurando la procesabilidad del material.

En las últimas décadas, la polimerización en microemulsión ha surgido como una técnica poderosa para la síntesis de nanopartículas poliméricas con un control excepcional sobre el tamaño y la distribución de tamaños, típicamente en el rango de 20-50 nm. A diferencia de las emulsiones, las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables formados por gotículas de monómero nanoscópicas dispersas en una fase continua, estabilizadas por una alta concentración de surfactante [4, 5]. Cada una de estas gotículas actúa como un "nano-reactor" individual, ofreciendo un entorno único para la polimerización. Un punto crucial para destacar es la naturaleza termodinámicamente estable de las microemulsiones, a diferencia de las emulsiones y miniemulsiones, que son solo cinéticamente estables. Esta estabilidad termodinámica es la razón fundamental por la que se forman espontáneamente gotículas de monómero nanoscópicas y uniformes, "nano-reactores", sin necesidad de un alto esfuerzo de corte mecánico [6].

Estudios previos, como la homopolimerización de 1,3-butadieno en microemulsión [7], han demostrado que este entorno de nanoconfinamiento conduce a cinéticas de reacción extremadamente rápidas y a la formación de polímeros con pesos moleculares excepcionalmente altos, a menudo superiores a 106 g/mol. Por otro lado, si bien la síntesis de nanopartículas de SBR mediante técnicas de microemulsión ha sido reportada en el trabajo de Zou et al. [8]; el cual empleó sistemas de surfactantes aniónicos convencionales, aún no se ha logrado entender completamente este fenómeno. Entonces, el presente trabajo se enfoca en elucidar el comportamiento intrínseco y

las reacciones secundarias, como la gelificación, que ocurren durante la polimerización de dienos en el entorno único de nanoconfinamiento que ofrecen las gotículas de la microemulsión, sin la influencia de agentes reguladores de peso molecular.” Este enfoque enmarca la investigación en torno a dos hipótesis claras: (1) el carácter iónico del surfactante puede influir en la microestructura del copolímero, y (2) la ausencia de un CTA revelará la arquitectura macromolecular fundamental que se forma en estos nanorreactores.

Por lo tanto, el objetivo de este estudio es investigar la cinética de la copolimerización de estireno (St) y 1,3-butadieno (Bt) en un sistema de microemulsión catiónica, en este estudio identificado como μ -SBR, en ausencia de un CTA. Se prestará especial atención a la evolución del tamaño de partícula, el peso molecular, el contenido de gel y la composición del copolímero a lo largo de la reacción. El propósito final es dilucidar cómo el entorno confinado y la interfaz cargada positivamente del nanorreactor de microemulsión influyen y dictan la arquitectura final del polímero.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los surfactantes utilizados fueron el bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) de Eastman Kodak Co. con una pureza mayor al 98 %, y el didodeciltrimetilamonio (DTAB) de Tokio Kasei con una pureza superior al 99 %, ambos sin tratamiento posterior de purificación. El monómero de 1,3-butadieno (Bt) (99,5% de Aldrich) utilizado se encuentra inhibido con terbutilcatecol (TBC) para evitar la polimerización prematura. El Bt, al ser utilizado para la polimerización, es pasado a través de una columna empacada con alúmina (Al_2O_3 de malla 100) de Aldrich para eliminar el TBC. Para obtener las regiones en donde el sistema pseudoternario Surfactante- H_2O -(estireno/1,3-butadieno), denotado en lo sucesivo como S- H_2O -St/Bt, forma microemulsiones, se utiliza Bt inhibido con TBC. El monómero de estireno utilizado con una pureza mayor al 97 % proviene de Scientific Polymer Products, Inc. y fue pasado a través de una columna TR-7 o destilado a vacío para eliminar inhibidores presentes. El agua bidestilada con una conductividad menor a 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ se obtuvo de Productos Selectopura S.A.

Como iniciador de la copolimerización de estireno/1,3-butadieno se utiliza el 2,2'-azobis(2-amino propano), V-50, soluble en la fase acuosa al 98% de Aldrich. Para desactivar la polimerización se agrega hidroquinona (HQ) purificada de Productos Químicos Monterrey o sal de sodio hidratada del ácido dimetilditiocarbámico (ADDSH), ambos funcionan como short-stopper, con una pureza superior al 98% de Aldrich. Para proteger al polímero obtenido de los procesos subsecuentes de

degradación a los que se somete, se utiliza como antioxidante la N-fenil-2-naftilamina (NF2N) con una pureza del 97% adquirida de Aldrich. El tolueno y el metanol de grado reactivo procedían ambos de Merck. El HPLC-tetrahidrofurano (THF) era de Aldrich. No se utilizó ningún agente de transferencia de cadena (CTA).

2.2 Caracterización

La determinación de las características químicas y físicas del μ -SBR, se hace en el microlátex y en el copolímero. El látex de μ -SBR coagulado es sometido a un procedimiento de lavado y diálisis con membranas moleculares (MWCO 6-8000) para eliminar el surfactante residual y trazas de iniciador, inhibidor, etc. Para la determinación del contenido de gel en el copolímero se utilizó tolueno ($C_6H_5CH_3$), con una pureza mayor del 95% proporcionado por Merck; se utilizó el método de extracción por tolueno de Weerts [9], el cual se basa en la extracción de la fracción soluble.

Para determinar los pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel (GPC), se utilizó tetrahidrofurano (THF) de grado cromatográfico de Merck. Para el análisis de composición de poliestireno presente en los copolímeros se utiliza espectroscopía de UV; el solvente utilizado es ciclohexano o cloroformo de grado espectro, ambos de Aldrich. La composición del μ SBR en poliestireno se determinó empleando el método desarrollado por Ramelow y Baysal [10]; las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 11 UV/VIS. Esta técnica se basa en que la absorbancia del poliestireno muestra picos en la región de 37100 cm^{-1} (269 nm). Para esta determinación es necesario contar con una curva de calibración de porcentaje de poliestireno versus absorbancia, usando $\lambda=269\text{ nm}$. Como estándar se utilizó un poliestireno obtenido en microemulsión, por el método que describen Pérez-Luna et al. [11]; y una muestra comercial E-1502 obtenida en emulsión, proporcionada por Industrias Negromex S.A de C.V. El coeficiente de correlación obtenido en ambas curvas de calibración fue de $R^2 = 0,978$. La medición de la temperatura de transición vítrea, T_g , fue hecha en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de Perkin Elmer DSC-4. Los termogramas fueron obtenidos en el intervalo de temperaturas de -200 a $150\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$.

El tamaño de las partículas se midió con un equipo de dispersión cuasielástica de la luz (QLS) Malvern 4700, equipado con un láser de argón ($k = 488\text{ nm}$). Las mediciones se llevaron a cabo a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y con un ángulo de 90° . Los micro látex se diluyeron hasta 100 veces (suficiente para eliminar la interacción partícula-partícula) para determinar el tamaño real de la partícula aislada, y se filtraron a través de filtros Millipore de $0,2\text{ }\mu\text{m}$ antes de llevar a cabo las mediciones.

2.3 Diseño y construcción de sistemas experimentales

Una parte importante del trabajo experimental se enfocó al diseño, la construcción y prueba de los sistemas experimentales que permitan obtener los diagramas de fase y realizar la copolimerización del sistema S-H₂O-St/Bt. La dificultad principal se centra en el manejo del 1,3-butadieno, ya que este se encuentra almacenado a temperatura ambiente por arriba de su presión de vapor (aproximadamente 7,0 kg/cm²). Esto limita el uso de equipo común en el laboratorio. El diseño debe considerar el manejo de altas presiones, hasta 8 kg/cm², y temperaturas criogénicas de -200 °C. Este desarrollo de ingeniería es fundamental para la viabilidad del estudio y representa una contribución técnica valiosa.

En la Figura 1(a) se presenta la celda, cuyo volumen es de 5 ml, para obtener los diagramas de fase y en la Figura 1(b) se muestra un reactor de polimerización por lotes. El reactor de la Figura 1(c) permite el muestreo de la reacción de copolimerización a intervalos de tiempo determinados. Para la construcción de las celdas y los reactores de polimerización se utilizaron válvulas proporcionadas por Ace-Glass de diferentes tamaños de abertura. Estas tienen tapones de teflón y anillos de neopreno para un sellado hermético. Las válvulas permiten alcanzar un vacío cercano a 10⁻⁹ mBar.

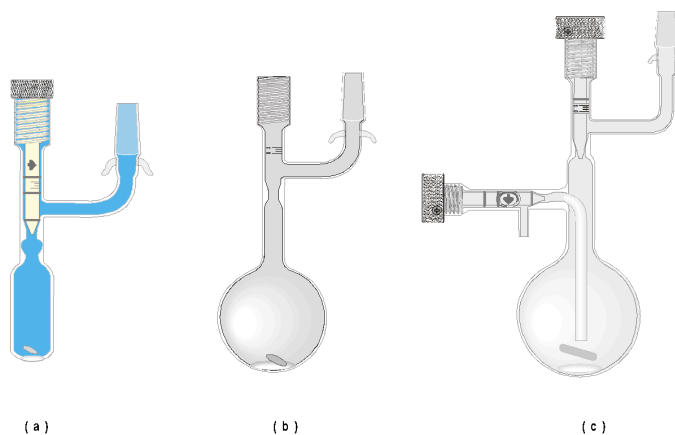


Figura 1. Celda (a) y reactores de polimerización (b y c).

En la Figura 2 se presenta el Sistema Integrado de Polimerización a Vacío, el cual permite llevar a cabo todas las operaciones para obtener los diagramas de fase y llevar a cabo la polimerización del sistema S-H₂O-St/Bt. La Unidad de Adición de 1,3-butadieno, abreviada UABT, puede suministrar a la celda (Figura 1a) o al reactor de gas (Figura 1b y 1c) de 1,3-butadieno desinhibido o inhibido; el ramal utilizado puede aplicar vacío dentro de la celda o del reactor y adicionar el monómero gas en los mismos; esta unidad se identifica abreviadamente como (RDV-BT: Ramal de Distribución Vacío-1,3-Butadieno). El vacío que puede alcanzar la celda o el reactor conectado al conjunto

RDV-BT-UVPT (unidad de alto vacío bomba turbomolecular - Balzer) es cercano a 10^{-7} mbar. Una de las grandes ventajas de este RDV-BT es que este permite la adición exacta, reproducible y segura de 1,3-butadieno hacia la celda o reactor que contiene la mezcla S-H₂O-St.

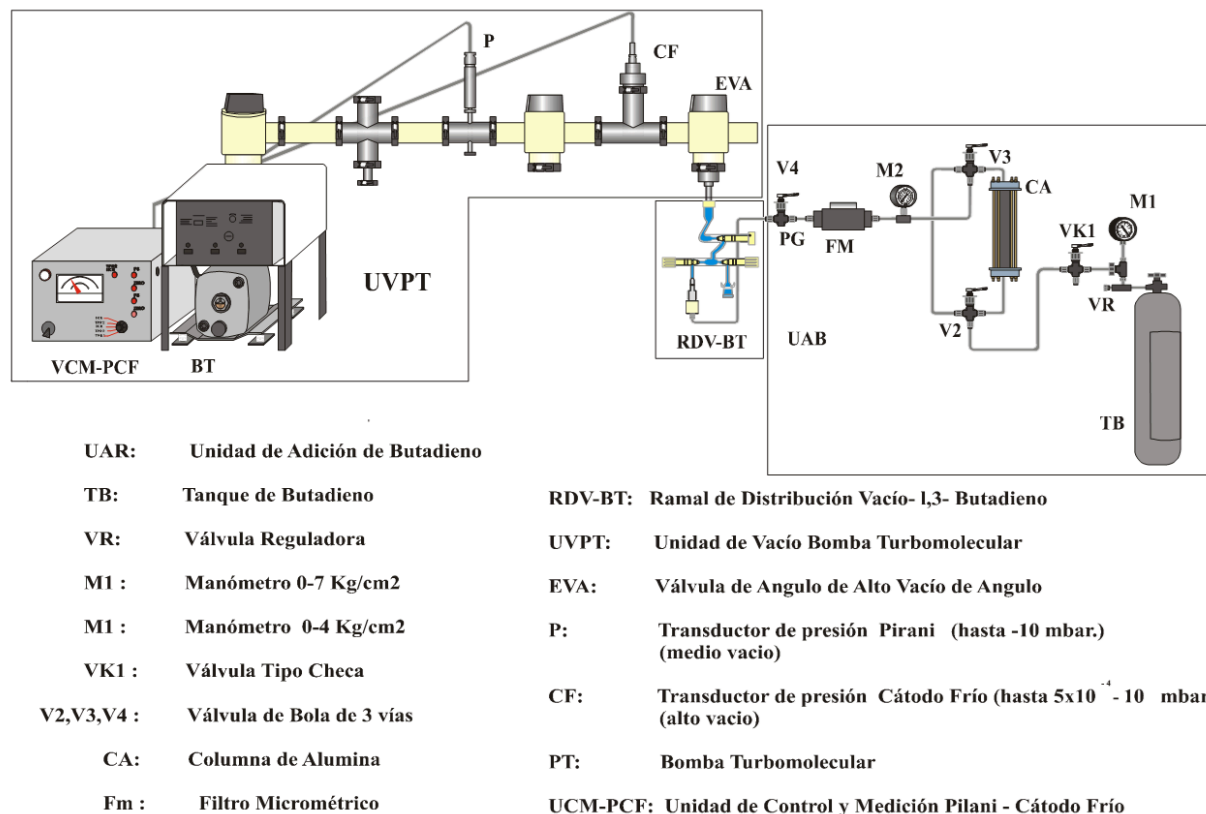


Figura 2. Sistema integrado de polimerización a vacío.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Diagrama de fase y cinética de copolimerización

El diagrama pseudoternario de la Figura 3 fue obtenido a una temperatura de 60 °C; se muestra que el sistema S-H₂O-St/Bt forma microemulsiones unifásicas directas (O/W), esto es, única fase estable, homogénea y transparente. Fuera de esta región se observan emulsiones bifásicas y regiones en donde existen cristales líquidos. Se puede observar en este diagrama que la región unifásica es relativamente estrecha y que la microemulsión formada tiene un alto contenido de agua. Para llevar a cabo la copolimerización vía microemulsión directa del sistema S-H₂O-St/Bt, se eligió trabajar con la relación S/H₂O = 15/85 y con la máxima cantidad de St/Bt que pueda solubilizar la microemulsión. De acuerdo con el diagrama de la Figura 3, se propone una receta típica para llevar a cabo la polimerización en microemulsión. La formulación está compuesta por: 9% en peso de la relación St/Bt=30/70; 15% en peso de la relación DTAB/DDAB = 3/1; 76% en peso de H₂O; 1 % en

peso de iniciador V-50, respecto al peso de la relación St/Bt; desactivador HQ o ADDSH, 1,25 gr de solución al 0,05M por cada 5 gr de látex; y antioxidante NF2N 1,25 gr de solución 0,05M por cada 5 gr de látex. A partir de esta formulación se llevaron a cabo las copolimerizaciones a una temperatura de 60 °C, utilizando como iniciador V-50, los reactores utilizados se muestran en las Figuras 1b y 1c; las conversiones fueron evaluadas de acuerdo con el método gravimétrico en estos reactores; la conversión se evalúa en lotes de la misma composición y cuya reacción es terminada o desactivada con HQ o ADDSH a tiempos determinados, para proteger al copolímero obtenido de los procesos de degradación se utiliza como antioxidante NF2N. Otra forma de evaluar la conversión es en continuo, utilizando el reactor de la Figura 1c el cual permite el muestreo sobre un lote de composición constante a intervalos de tiempo determinados.

La Figura 4 muestra que la reacción de copolimerización mostró una cinética significativamente rápida, alcanzando una conversión final de $95 \pm 4\%$ en aproximadamente 210 minutos (3,5 horas). Esta velocidad es considerablemente mayor que la observada en sistemas de emulsión convencionales (típicamente > 8 horas) y es consistente con la homopolimerización de butadieno en microemulsión, que alcanza conversiones similares en ~ 2 horas [4]. La causa de esta aceleración es la morfología única del sistema de microemulsión, que presenta un área interfacial masiva ($>10^5$ m²/dm³) [12], facilitando una iniciación extremadamente eficiente de los miles de millones de nano-reactores (gotículas de monómero) por los radicales generados en la fase acuosa.

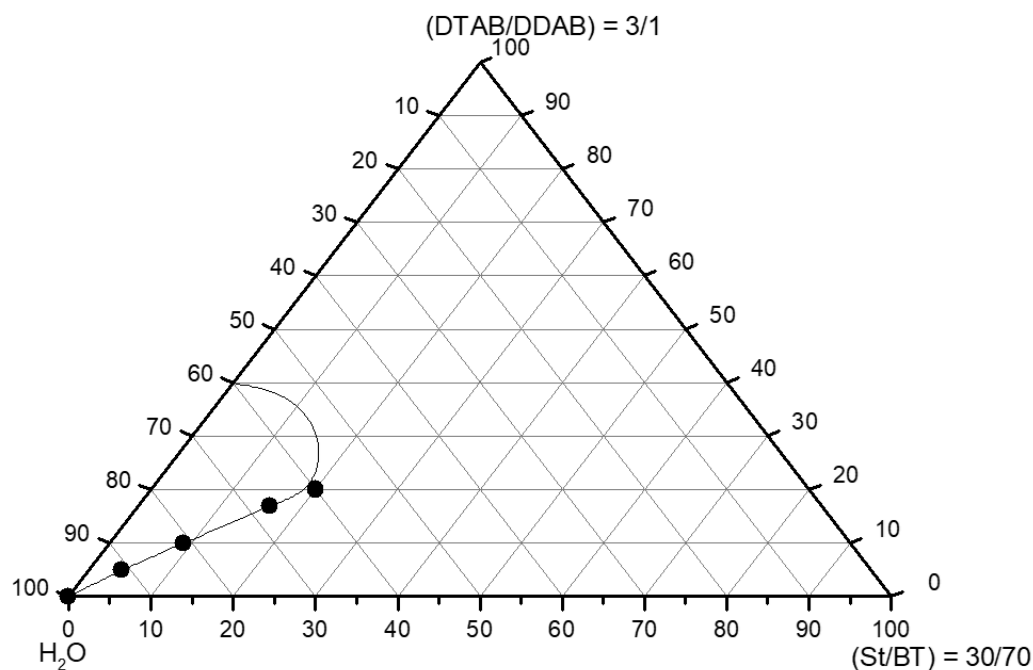


Figura 3. Diagrama parcial de fases para el sistema DTAB/DDAB= 3/1 y St/Bt=30/70.

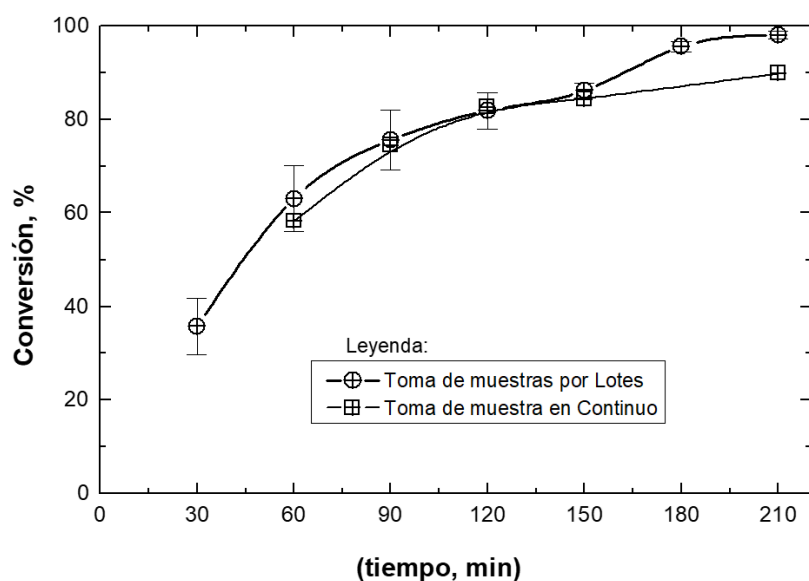


Figura 4. Copolimerización estireno-butadieno en microemulsión con DTAB/DDAB=3/1 y St/Bt=30/70.

3.2 Peso molecular y contenido de gel

En la Tabla 1 se presentan resultados del % de gel para los copolímeros de μ -SBR y el peso molecular promedio en peso (M_w) a diferentes % de conversión. El análisis de la fracción soluble del copolímero mostró un aumento drástico del peso molecular promedio (M_w) con la conversión, alcanzando valores del orden de 10^7 g/mol. De forma paralela, el copolímero exhibió un contenido de gel insoluble excepcionalmente alto, entre el 75% y el 77%. Es crucial notar que este alto nivel de gelificación ya estaba presente en conversiones bajas, por ejemplo, del 77,76% de gel al 29,79% de conversión.

El alto contenido de gel y el peso molecular incontrolado observados en nuestro sistema no deben considerarse una anomalía, sino el resultado predecible y directo de la química de polimerización de dienos en un entorno de nanoconfinamiento sin un agente de transferencia de cadena. A medida que la conversión aumenta, la concentración de polímero dentro del volumen fijo de la nanopartícula se vuelve extremadamente alta, lo que incrementa drásticamente la probabilidad de reacciones de transferencia de cadena al polímero y de entrecruzamiento a través de los dobles enlaces pendientes de las unidades de butadieno. Este hallazgo es corroborado de manera concluyente por el trabajo de Zou [8], quien demostró sistemáticamente que la introducción de un CTA como el n-DDM en un sistema similar de microemulsión de SBR es un método efectivo para suprimir la gelificación y regular la arquitectura macromolecular. En conjunto, ambos estudios confirman que el control del peso molecular es un desafío fundamental y un requisito indispensable para la síntesis de SBR procesable mediante esta técnica.

Tabla 1. Porcentaje de gel para el μ -SBR a diferentes conversiones.

% de conversión	% Gel	M _w Dalton
29,79	77,76	3,5x10 ⁵
55,99	76,95	1,5x10 ⁶
66,06	76,10	3,0x10 ⁶
78,01	75,64	-
84,67	75,17	2,1x10 ⁷
96,69	75,04	3,5x10 ⁷
97,25	77,72	-

Cabe hacer mención de que para algunas conversiones no se presenta la determinación del peso molecular, ya que se presentaron dificultades en la preparación de la muestra debido al exceso de contenido de gel.

3.3 Caracterización del copolímero

En la Tabla 2 se presentan resultados de la temperatura de transición vítrea, T_g, a diferentes porcentajes de conversión para el copolímero de μ -SBR. Es importante mencionar que la determinación de T_g se hace sobre la muestra sin tratar, esto es, no se hace la medición sobre la fracción soluble de la muestra obtenida de μ -SBR. El análisis por DSC mostró una única temperatura de transición vítrea (T_g) para todas las muestras (entre -36 °C y -48 °C), lo que confirma la formación de un copolímero estadísticamente homogéneo en lugar de una mezcla de homopolímeros.

El análisis por QLS reveló la formación de un microlátex con un diámetro de partícula promedio (D_p) de 30,0 ± 2,0 nm (Tabla 2). Un hallazgo clave es que este tamaño de partícula se mantuvo constante durante todo el transcurso de la reacción. Esto confirma el mecanismo de nucleación de partícula de la polimerización en microemulsión, donde las gotículas iniciales hinchadas de monómero se convierten directamente en las partículas finales de polímero, sin una etapa de crecimiento significativa. Cada gotícula funciona como un reactor por lotes cerrado, lo que proporciona un excelente control sobre el tamaño final de la partícula. Este tamaño de partícula tan pequeño, que es común en la polimerización por microemulsión [2], sería casi imposible de obtener mediante la polimerización en emulsión convencional de este monómero.

Tabla 1. Porcentaje de gel para el μ -SBR a diferentes conversiones.

% de conversion	Tg, °C	Dp, nm
29,79	-45,98	28,5
55,99	-48,05	30,1
66,06	-45,09	30,6
78,01	-41,07	29,0
84,67	-36,16	31,3
96,69	-38,39	29,0
97,25	-46,87	31,0

Este perfil difiere de los sistemas de microemulsión operados en modo semi-continuo (DMP), como los estudiados por Zou [8], donde la adición controlada de monómero permite la sintonización del tamaño de partícula final. Esto ilustra cómo la elección del modo de operación del reactor (lotes vs. semi-continuo) ofrece diferentes grados de control sobre las propiedades del nano-látex resultante.

3.4 Composición y reactividades

La Figura 5 presenta el comportamiento del % de poliestireno incorporado y la conversión del sistema S-H₂O-St/B versus tiempo de reacción; el % de poliestireno incorporado se determina mediante dos estándares, un copolímero de SBR obtenido en emulsión y proporcionado por Industrias Negromex S.A. de C.V.; y un estándar de poliestireno sintetizado en microemulsión. El coeficiente de correlación reportado para las curvas de calibración es de $R^2 = 0,987$. La composición del copolímero se mantuvo constante a lo largo de la reacción, con un contenido de estireno de $27 \pm 3\%$, valor muy cercano a la composición de la alimentación (30 % de estireno). Esto es, se puede obtener un copolímero de la composición deseada aun a bajas conversiones con una composición de la alimentación de St/Bt=30/70.

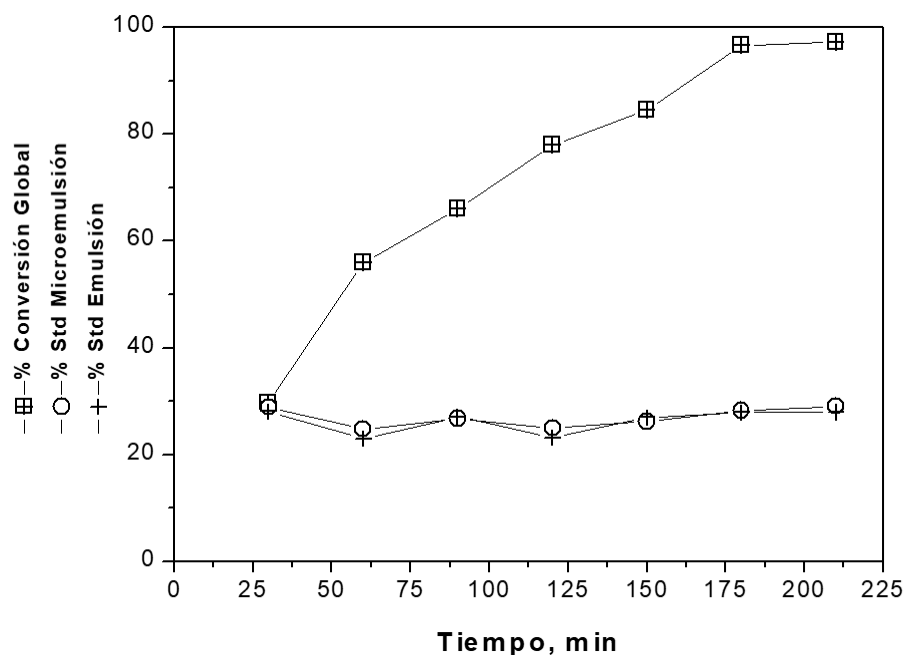
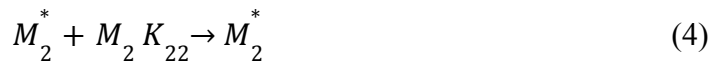


Figura 5. Conversión y porcentaje de poliestireno incorporado versus tiempo de reacción para un μ -SBR.

Las reactividades son medidas utilizadas solo en la polimerización de dos o más monómeros, se definen como la relación de la constante de velocidad de propagación añadiendo su propia especie con respecto a la constante de velocidad de adición de monómero de la otra especie. Para un sistema de 2 monómeros M_1 y M_2 , tenemos que se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones. Considerando con un asterisco al monómero último añadido se presentan las siguientes posibilidades, ecuaciones (1-4):



Las reactividades están definidas como $r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$ y $r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$, donde K_{ij} es la constante de velocidad de reacción del radical i con el monómero j .

Haciendo balances y considerando un estado estacionario en el sistema se llega a la ecuación de copolimerización o ecuación de composición:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (5)$$

Donde, F_1 es la fracción mol instantánea del monómero 1 en el polímero; f_1 es la fracción mol del monómero 1 en el alimento; f_2 es la fracción mol del monómero 2 en el alimento; r_1 es la reactividad del monómero 1; y r_2 es la reactividad del monómero 2. Según los valores de las reactividades en un sistema se pueden predecir la composición y la estructura del polímero final [13]. Generalmente, el cálculo de las reactividades se lleva a cabo por métodos numéricos. En la Figura 6 se presenta la conversión en fracción mol de los monómeros de estireno, 1,3-butadieno y monómero de butadieno en el alimento versus la conversión total en fracción mol.

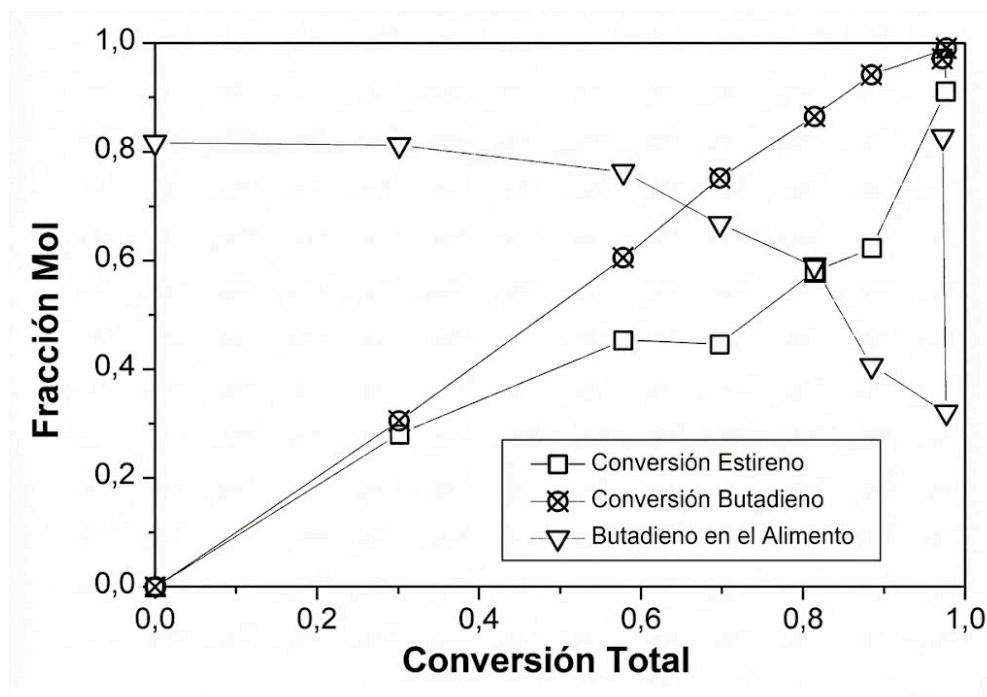


Figura 6. Conversión en fracción mol de estireno, 1,3-butadieno y Bt en el alimento versus conversión total en fracción mol.

El cálculo de los cocientes de reactividad arrojó los valores r_1 (Bt)=0,530 y r_2 (St)=0,350. El producto de estos valores, $r_1 r_2=0,185$, es significativamente menor que la unidad. Este resultado es de gran importancia, ya que indica una fuerte tendencia del sistema hacia la formación de un copolímero alternante. Este comportamiento contrasta marcadamente con el SBR de emulsión convencional, cuyo producto $r_1 r_2$ es cercano a 0,78, lo que corresponde a un copolímero estadístico (aleatorio).

La marcada tendencia hacia una microestructura alternante ($r_1 r_2 = 0,185$), una desviación significativa de los sistemas convencionales, sugiere que el entorno de reacción del nano-reactor de microemulsión influye directamente en la cinética de propagación. Se postula que la interfaz polar y estructurada formada por las cabezas de amonio cuaternario de los surfactantes catiónicos puede alterar la partición local de los monómeros o interactuar electrostáticamente con la densidad electrónica del anillo aromático del estireno y los dobles enlaces del butadieno. Esta interacción podría afectar las velocidades relativas de adición al radical en crecimiento, favoreciendo la adición cruzada (St-Bt y Bt-St) sobre la autoadición (St-St y Bt-Bt). Es notable que este efecto no haya sido reportado en estudios de microemulsión de SBR que utilizan sistemas de surfactantes aniónicos, lo que apunta al carácter iónico de la interfaz como un factor determinante en la ingeniería de la microestructura del copolímero. En la Figura 7 se presentan las predicciones de la fracción mol de 1,3-butadieno versus la conversión molar total de la ecuación (5).

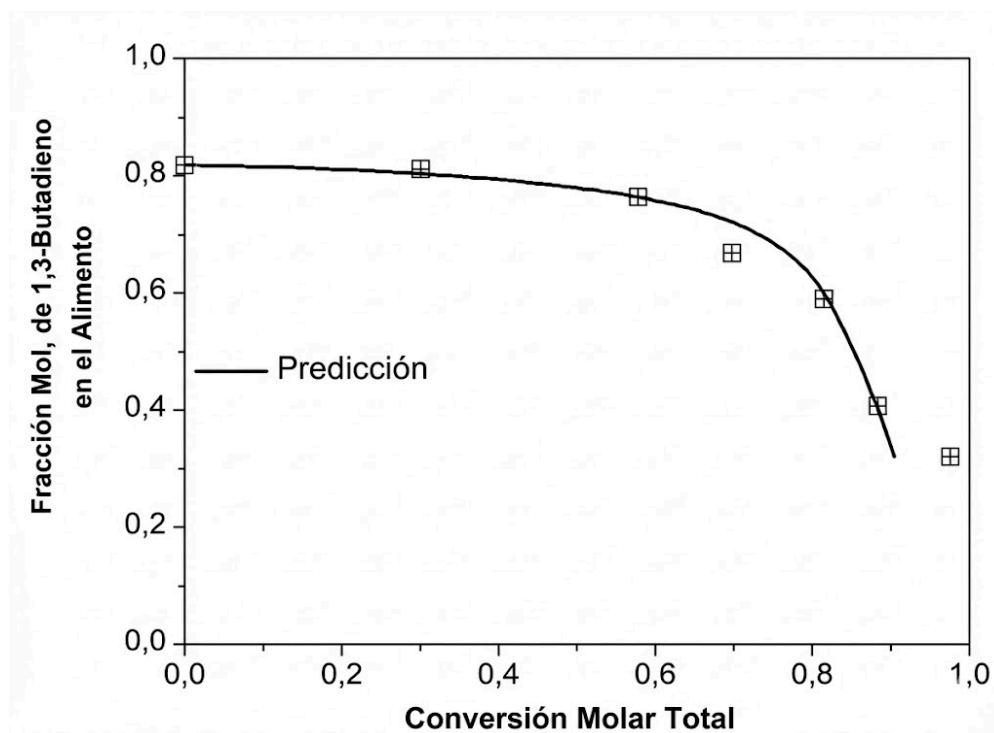


Figura 7. Predicciones de la fracción mol de 1,3-butadieno versus conversión molar total, ecuación (5).

4. CONCLUSIONES

Este estudio demuestra que la copolimerización de SBR en microemulsión, en ausencia de un agente de transferencia de cadena, conduce inevitablemente a la formación de un polímero con un contenido de gel masivo (~75%) y un peso molecular extremadamente alto. Este hallazgo subraya un desafío fundamental en la polimerización de dienos en nano-confinamiento y es consistente con estudios complementarios como el de Zou [8], que confirman que la adición de un CTA es la estrategia efectiva para mitigar este efecto y lograr un polímero procesable.

De manera significativa, se ha descubierto que el uso de un sistema de surfactante catiónico altera fundamentalmente los cocientes de reactividad de los comonómeros ($r_1r_2 \approx 0.185$), promoviendo una microestructura de SBR con una fuerte tendencia alternante. Esta capacidad de dirigir la arquitectura de la cadena a través del diseño del entorno iónico interfacial representa una nueva y prometedora vía para la ingeniería de materiales elastoméricos con propiedades potencialmente novedosas, un fenómeno no observado en sistemas aniónicos convencionales.

Los resultados de este trabajo sugieren una línea de investigación futura clara: la síntesis de SBR en el sistema de microemulsión catiónica aquí presentado, pero incorporando un agente de transferencia de cadena. Dicho estudio permitiría determinar si es posible desacoplar los dos efectos principales observados en este trabajo. El objetivo sería verificar si se puede obtener un SBR con bajo contenido de gel y, simultáneamente, con una microestructura alternante controlada, combinando así las ventajas de ambos enfoques para producir un material elastomérico novedoso y procesable.

La copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en microemulsión se ha demostrado como un método eficaz para la síntesis de nanopartículas de SBR con un tamaño controlado y monodisperso de ~30 nm. El sistema exhibe una cinética de reacción acelerada, característica del mecanismo de polimerización en nanoreactores.

1. REFERENCIAS

1. Hsieh, H. L. (1998). Industrial applications of anionic polymerization: An introduction. In *Applications of Anionic Polymerization Research* (pp. 28-33). ACS Symposium Series, Vol. 696.
2. Antonietti, M., & Landfester, K. (2002). Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science*, 27(4), 689-757. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00051-X)
3. Gilbert, R. G. (1995). *Emulsion polymerization: A mechanistic approach*. Academic Press.

4. Zou, R., Pan, Q., & Rempel, G. L. (2015). Synthesis of styrene-butadiene copolymer nanoparticles via semi-batch differential microemulsion polymerization. *European Polymer Journal*, 64(3), 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.12.004>
5. Shiri, M. S. Z., Henderson, W., & Mucalo, M. R. (2019). A review of the lesser-studied microemulsion-based synthesis methodologies used for preparing nanoparticle systems of the noble metals, Os, Re, Ir and Rh. *Materials*, 12(12), 1896-1921. <https://doi.org/10.3390/ma12121896>
6. Jalali-Jivan, M., Garavand, F., Jafari, S. M. (2020). Microemulsions as nano-reactors for the solubilization, separation, purification and encapsulation of bioactive compounds. *Advances in Colloids and Interface Science*, 283, 102227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102227>
7. Robles-Vásquez, O., Moscoso-Sánchez, F., López-Serrano, F., Arellano, M., González-Álvarez, A., Mendizábal, E., Puig, J. E. (2011). Microemulsion polymerization of 1,3-butadiene. *Polymer Bulletin*, 66(3), 341-349. <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0284-z>
8. Zou, R. (2012). *Synthesis and characterization of styrene butadiene rubber nano-sized particles via differential microemulsion polymerization*. [Tesis de maestría, University of Waterloo]. <http://hdl.handle.net/10012/6561>
9. Weerts, P. A. (1990). *Emulsion polymerization of butadiene: A kinetic study*. [Tesis de doctorado, Eindhoven University of Technology]. <https://pure.tue.nl/ws/files/2277177/332572.pdf>
10. Ramelow, U., Baysal, B. (1986). E.s.r. study of the reactions of gases with the free radicals produced by u.v. radiation on the surfaces of acrylamide and some crystalline materials: 1. Primary results of oxygen exposure to acrylamide, propionamide, methacrylamide and mixed crystals of these materials. *Polymer*, 27(6), 949-954. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90310-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90310-1)
11. Pérez-Luna, V. H., Puig, J. E., Castaño, V. M., Rodríguez, B. E., Murthy, A. K., Kaler, E. W. (1990). Styrene polymerization in three-component cationic microemulsions. *Langmuir*, 6(6), 1040-1044. <https://doi.org/10.1021/la00096a002>
12. Piradashvili, K., Alexandrino, E. M., Wurm, F. R., Landfester, K. (2015). Reactions and polymerizations at the liquid-liquid interface. *Chemical Reviews*, 116(4), 2141-2169. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00567>
13. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience.