

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIBUTADIENOS CON MICROESTRUCTURA CONTROLADA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)
P R E S E N T A :
JUAN LUIS CAMACHO HEREDIA



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

RESUMEN.	1
I.- INTRODUCCION.	3
II.- OBJETIVOS.	6
III.- ANTECEDENTES.	8
III.1.- Síntesis.	9
III.2.- Caracterización de macro y microestructura.	16
III.2.1.- Macroestructura	16
III.2.2.- Microestructura	20
III.3.- Caracterización reológica.	23
III.3.1.- Temperatura de transición vítrea Tg	23
III.3.2.- Pruebas mecánicas dinámicas.	29
III.3.2.1.- Determinación de la viscosidad.	29
III.3.2.2.- Caracterización viscoelástica.	42
III.3.2.3.- Equipos para las mediciones reológicas	58
IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	63
IV.1.- Reactivos utilizados.	64
IV.2.- Material y equipo utilizado.	65
IV.3.- Descripción de los métodos de purificación, síntesis y caracterización.	66
IV.3.1.- Purificación de reactivos.	67
IV.3.2.- Procedimiento para la síntesis.	71
IV.3.3.- Caracterización de macro y microestructura.	74
IV.3.4.- Caracterización reológica.	77
IV.4.- Experimentos realizados.	77

V.- RESULTADOS.	81
V.1.- Caracterización (métodos y equipo).	83
V.1.1.- Sistema de reacción.	83
V.1.2.- Micro y Macroestructura.	84
V.1.3.- Reología.	85
V.2.- Síntesis.	87
V.2.1.- Efecto del disolvente.	87
V.2.2.- Efecto del peso molecular Mn.	88
V.2.3.- Efecto de la temperatura.	90
V.2.4.- Efecto del modificador.	91
V.2.5.- Políticas de adición de modificador	94
V.2.6.- Rectividad de los modificadores.	98
V.2.7.- Efecto de la relación modificador/iniciador.	99
V.2.8.- Acoplantes.	101
V.2.9.- Síntesis de los polibutadienos.	103
V.3.- Caracterización reológica.	108
V.3.1.- Temperatura de transición vítrea Tg	109
V.3.2.- Pruebas dinámicas	114
V.3.2.1.- Viscosidad.	115
V.3.2.2.- Módulos G' y G''.	119
VI.- DISCUSION	130
VI.1.- Síntesis	131
VI.2.- Caracterización reológica	146
VI.2.1.- Temperatura de transición vítrea Tg.	147
VI.2.2.- Viscosidad	150
VI.2.3.- Módulos G' y G''.	161
VII.- CONCLUSION.	168
APENDICE A.	173
APENDICE B.	178
APENDICE C.	181
BIBLIOGRAFÍA	183

RESUMEN

Se realizó la síntesis de polibutadienos vía polimerización aniónica en solución, los cuales tuvieron las siguientes características:

- Concentraciones de grupos vinilo al azar desde un mínimo de 8% hasta un máximo del 92%.
- Copolímeros en bloque formados por polibutadieno con bajo contenido de vinilos, entre 8% y 10%, y polibutadieno con alto contenido de vinilos, entre 89% y 92%.
- Polibutadienos con un contenido máximo del 30% de polímero estrella de 3 ó 4 ramificaciones.
- Polibutadienos diacoplados.

Para la síntesis de los polibutadienos lineales se utilizaron diversos modificadores de estructura y se analizaron sus efectos, así como de la temperatura de reacción, la relación iniciador/modificador y el tipo de disolvente, en la macro y microestructura del polímero. Para la obtención de los polímeros estrella se utilizaron diversos agentes acoplantes y se analizaron sus efectos en la macroestructura del polímero. También se analizaron el efecto de los cambios micro y macroestructurales de los polímeros sintetizados, sobre sus propiedades viscoelásticas, además se propusieron ecuaciones que relacionan los parámetros reológicos estudiados con el peso molecular y la concentración de vinilos de los polímeros. Las técnicas de análisis utilizadas para la caracterización fisicoquímica y reológica de los polímeros obtenidos fueron las siguientes:

- 1.- Espectroscopía de Infrarrojo.
- 2.- Resonancia magnética nuclear.
- 3.- Cromatografía de Permeación en Gel.
- 4.- Calorimetría diferencial de barrido.
- 5.- Mediciones viscoelásticas.

SUMMARY

Polybutadienes by anionic polymerization in solution was synthesized, which characteristics were as follows:

- Concentrations of random vinyl groups since 8% minimum until 92% maximum
- Block copolymers in which the chain contained one block with low level of vinils between 8% and 10%, and other block with high level of vinils between 89% and 92%.
- Polybutadienes with 30% maximum of star polymer with 3 or 4 branches.
- Dicoupled polybutadienes.

In order to the synthesis of lineal polybutadienes were used differents structure modifiers and were analyzed their effects, as well as the reaction temperature, the initiator/modificador relation and the kind of solvent, into the polymer macrostructure and microstructure. In order to obtain the star polymers, differents acoplant agents were used and were analyzed their effects into the polymer macrostructure. Also were analyzed the polymer microstructure and macrostructure changes in their viscoelastics properties, likewise were proposed equations that relate the rheological parameters studied with the molecular weight and the vinyl concentration in the polymer. The analysis technics used to the physicochemical and rheological polymers characterization were the following:

- 1.- Infrared Spectroscopy.
- 2.- Nuclear Magnetic Resonance.
- 3.- Gel Permeation Chromatography.
- 4.- Differential Scanning Calorimetry.
- 5.- Viscoleastics Determinations.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Desde que Matthews y Harries^{1,2} hicieron la observación en 1910 que el sodio metálico podía catalizar la polimerización del 1,3 Butadieno, este proceso ha sido utilizado ampliamente tanto en laboratorios como a nivel comercial. En 1920 los alemanes y rusos desarrollaron una serie de hules, polimerizando el 1,3 Butadieno con sodio y en E.U.A. a través de Fireston Tire and Rubber Company se utilizó el proceso de polimerización del 1,3 Butadieno, catalizado con n-BuLi. El rápido desarrollo de la polimerización del 1,3 Butadieno y otros monómeros, ocurrió después de la segunda guerra mundial, llevando a la proliferación de nuevos hules sintéticos.

En los últimos años se ha investigado sobre las modificaciones microestructurales del polibutadieno, ya que estos cambios en el hule conducen a la obtención de materiales con usos preferenciales y de mayor resistencia, que son utilizados, en gran parte, junto con otros polímeros en la fabricación de llantas y como modificadores de impacto en plásticos (HIPS)³⁻⁹. También recientemente se está investigando en la producción de polibutadienos con grupos químicos funcionales¹⁰ en los extremos de las moléculas, los cuales pueden continuar polimerizando con otros monómeros por medio de una polimerización en etapas lo que conduce a la obtención de nuevos materiales.

Debido a que los materiales en sus aplicaciones pueden ser sometidos a deformaciones mecánicas dinámicas, es de suma importancia conocer su comportamiento reológico mecánico dinámico, por sí solos ó en combinación con otros materiales¹¹⁻¹⁶.

La síntesis de polibutadienos con una microestructura determinada, es de difícil desarrollo, ya que se requiere de la selección del tipo de: iniciador, modificador de estructura y disolvente, así como la relación adecuada entre los mismo. También

es preciso determinar la temperatura adecuada de síntesis y el método de polimerización. Lo que hace que los materiales obtenidos con mejores propiedades para cierto uso sean preferidos y por lo tanto tengan un mayor costo de venta.

La información básica para la obtención de los polibutadienos modificados es restringida ya que mucha de esta información es de uso interno en las empresas productoras de los materiales y las patentes no explican los principios básicos para su obtención.

Por lo anterior el trabajo este realizado para investigar las condiciones de reacción adecuadas para la obtención de polibutadienos con macro y microestructura controlada mediante el uso de modificadores de estructura y de las características que presenta el sistema de reacción, así como de las características reológicas que estos polibutadienos presentan, es de gran importancia, tanto desde el punto de vista del conocimiento básico, como del comercial.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son el determinar las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis polibutadienos con microestructura controlada, mediante el uso de modificadores de estructura. Los parámetros a estudiar son:

- Temperatura de reacción.
- Tipo de modificador
- Relación modificador/iniciador.
- Políticas de adición de reactivos.
- Adición de agentes acoplantes.

Y la caracterización reológica de los polímeros sintetizados para observar las sus diferencias debido a los efectos de los cambios de microestructura. Dentro de la caracterización reológica realizar estudios sobre la temperatura de transición vítrea y pruebas dinámicas mecánicas.

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

III.1.- SINTESIS.

La síntesis y cinética de los polibutadienos sin modificar han sido ampliamente estudiadas por diversos investigadores¹⁸⁻²², por quienes se sabe que la cinética de reacción y la microestructura de los polibutadienos se ven afectadas por factores tales como:

- Temperatura.
- Tipo de Disolvente.
- Iniciador (Tipo y concentración).
- Concentración de Monómero.
- Contraión.

El efecto de la temperatura de reacción y la concentración del iniciador sobre los cambios estructurales son de poca importancia¹⁸; sin embargo la cinética de reacción es susceptible a la concentración de iniciador, para concentraciones menores a 0.004 mol/lit de n-BuLi la velocidad de polimerización del 1,3 Butadieno es proporcional a las concentraciones de iniciador y monómero; para concentraciones mayores la velocidad de polimerización es independiente de la concentración de iniciador y depende de la concentración del monómero al cuadrado; por otro lado Lundborg y Sinn²⁰ han reportado que para concentraciones de iniciador de 10^{-5} mol/lit la velocidad de polimerización depende de la concentración del iniciador a la 1/3.

En cuanto al tipo de disolvente, para los que tienen mayor polaridad la velocidad de polimerización aumenta debido a una mayor disociación del par iónico

R: \ominus Li ; además inducen a una mayor adición 1,2 en la polimerización del 1,3 Butadieno. H. L. Hsie¹⁸ ha reportado que a 50 °C la velocidad de polimerización del 1,3 Butadieno varía en el siguiente orden: Tolueno >> n-Hexano > Ciclohexano. También se ha podido establecer²¹ que el contenido de vinilos con algunos disolventes varía en el siguiente orden: Tolueno > Benceno > Ciclohexano \approx n-Hexano \approx n-Heptano \approx n-Pentano²¹.

Se ha demostrado²¹ que la microestructura es independiente de la cadena orgánica del iniciador alquil-litio, no así su velocidad de reacción, la cual varía en el siguiente orden: sec-BuLi > ter-BuLi > n-BuLi.

El contraión^{2,23} tiene una fuerte influencia sobre la microestructura del polímero, como se puede observar en la Tabla 1, y también sobre la velocidad de reacción, disminuyendo esta última en el siguiente orden: Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ .

Tabla 1 .- Microestructura de polibutadienos iniciados con metales alcalinos, en Pentano, y a 0 °C ² .			
Metal	cis	trans	vinilos
Li	35	52	13
Na	10	25	65
K	15	40	45
Rb	7	31	62
Cs	6	35	59

Por lo tanto la síntesis de polibutadienos con un cierto contenido de vinilos puede determinarse mediante la selección del contraión adecuado; sin embargo

la velocidad de reacción puede ser relativamente lenta, como se mencionó anteriormente. Debido a esto, se han estudiado diversos compuestos llamados modificadores de estructura (Tabla 2), los cuales, en combinación con los iniciadores, permiten sintetizar polibutadienos con mayores contenidos de vinilos a velocidades de reacción superiores a las obtenidas con n-BuLi simplemente; algunos de los compuestos que se han estudiado son los siguientes:

a) Hexametilfosforamida (HMPA); se utilizó en reacciones donde el alquil-sodio ó el alquil-potasio^{24, 25} fue el iniciador; observándose que este compuesto tiene efecto nulo sobre la microestructura del polibutadieno.

b) Metal alcalino-ter-Butóxido^{29, 30}; se utilizaron en reacciones donde el iniciador fue un alquil-litio; estos compuestos aumentan la velocidad de reacción y tienen una producción de vinilos que depende del metal alcalino utilizado y de la temperatura de reacción; a 5 °C se obtuvo entre un 60% y 50% de vinilos.

c) Eteres corona, como el triciclohexil-18-corona-6 y el biciclohexil-18-corona-6, con n-BuLi como iniciador^{31, 32}; a 30 °C producen alrededor de un 70% de vinilos, con conversiones entre 70% y 90%.

d) Aminas ó eteres no aromáticos^{26, 33, 34}, como dimetileter, trietilamina y tetrahidrofurano^{2, 28} (THF), en combinación con el n-BuLi (Tabla 2) modifican la microestructura del polibutadieno, sin embargo se requieren cantidades relativamente grandes ([base]/[n-BuLi] > 50) para producir concentraciones de grupos vinilo mayores del 70%.

F. J. Welch³³ reporta que el uso de ciertas bases de Lewis, como eteres ó aminas (etil eter, trietilamina y THF), incrementan la velocidad de polimerización del estireno mediante la formación de complejos del tipo $RLi \cdot 2B$; indica también

que la fuerza del complejo cambia en el siguiente orden: THF > 2,5-dimetiltetrahydrofurano > etil eter, trietilamina; y que los ácidos de Lewis tales como el zinc ó el aluminio retardan la reacción, formando complejos del tipo $RLi \cdot A$, donde la fuerza del complejo disminuye en el siguiente orden: triisobutilaluminio > di-n-butilizinc; la tri-n-butilfosfina; en benceno el di-n-butilmercurio y los alquil-haluros no forman complejos fuertes con los alquil-litio.

Los compuestos anteriores tienen una eficiencia en la producción de grupos vinilos relativamente baja, además de que en algunos casos se requieren cantidades relativamente grandes de estos (Tabla 2), para obtener un alto contenido de vinilos.

Los siguientes compuestos se consideran buenos modificadores de microestructura del polibutadieno, porque mejoran la producción de vinilos y se requiere menor cantidad de ellos.

e) Di, tri y tetraetilenglicol dimetil eter (diglima, triglima y tetraglima)²⁰ en reacciones donde el n-BuLi es el iniciador (Tabla 2); utilizando bajas cantidades de modificador a temperaturas de 0 °C se pueden obtener altas concentraciones de vinilos (80% a 95%), a velocidades de reacción relativamente altas.

f) N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA)²⁰; acompleja al Li del n-BuLi, produciendo concentraciones de vinilos del 70% - 80%, a temperaturas de reacción de 0 °C y con velocidades de polimerización relativamente altas. El TMEDA se ha utilizado también en reacciones donde se emplea alquil-sodio ó alquil-potasio como iniciadores^{24,25}, sin observar cambios en el contenido de vinilos del polibutadieno, con respecto a las reacciones donde se emplea nBuLi como iniciador.

g) Recientemente se ha propuesto^{29,35} la utilización de el Dipeiridinoetano (DIPIP) con n-BuLi como iniciador a 5 °C, con lo que se obtiene una eficiencia

del 100% de producción de vinilos y velocidades de reacción elevadas en comparación con los otros modificadores.

TABLA 2.- Efecto de algunos modificadores sobre el contenido de vinilos en el polibutadieno²⁰.

Modificador	Modif./n-BuLi	Temp. °C	% vinilos
THF	85:1	30	73.1
Triglima	0.6:1	30	76.6
Tetraglima	0.6:1	30	69.0
Diglima	0.8:1	30	77.7
TMEDA ²⁷	2:1	-35	90.5
DIPIP ²⁸	2.5:1	5	100.0
Trietilamina	510:1	30	39.6
Anisol	120:1	50	11.8
Difenil eter	120:1	50	10.5

Modificadores tales como la Diglima, Triglima, Tetraglima y el DIPIP muestran un comportamiento similar al TMEDA^{27, 38-40}, el cual ha sido uno de los más estudiados. Se ha observado que la adición de este modificador en la polimerización de 1,3 Butadieno con n-BuLi presenta las siguientes características²⁷:

i) Para concentraciones relativamente bajas de iniciador (10^{-3}), la velocidad de polimerización se incrementa y es proporcional a las concentraciones del

monómero ó iniciador; sin embargo es independiente del mismo para concentraciones relativamente altas.

ii) La eficiencia de producción de grupos vinilo disminuye al aumentar la temperatura; 90.5% de vinilos a -35.7 °C y 76.5% de vinilos a -5.2 °C.

iii) Relaciones molares de n-BuLi/TMEDA menores de 1:2 reducen la eficiencia de producción de vinilos y a relaciones mayores se alcanza una condición de saturación.

iv) Para pesos moleculares entre $\cdot 10^3$ y 10^4 no se presenta reacciones de transferencia de la cadena ó terminación.

A pesar de que se conoce el efecto que tienen algunos modificadores sobre la microestructura del polibutadieno aún no se ha establecido categóricamente la forma en que los modificadores actúan para formar una mayor cantidad de grupos vinilo. Por su importancia, enseguida se presentan algunos resultados obtenidos con el TMEDA y DIPIP, ya que estos modificadores son los mas estudiados.

Estudios de RMN ^1H y ^{13}C del espectro del centro activo de oligómeros de polibutadienilitio muestran que la introducción del TMEDA ó la Diglima⁴⁰ causa un cambio grande en el ambiente electrónico del carbón gamma (Fig. 1), a lo que se le atribuye la mayor adición 1,2 cuando se emplean estos modificadores. Se piensa^{39, 40} que el conformero trans es el preferencialmente complejado. A una relación [base]/[Li] de 2:1 el porcentaje de conformero trans es del 93% para DIPIP y 73% para TMEDA; en ausencia de modificadores es 61%.

R. Werbowy y colaboradores³⁹ y S. Bywater⁴¹ por medio de estudios de RMN ^{13}C muestran que los modificadores con mayor eficiencia de producción de grupos

vinilo presentan una menor cantidad de conformero terminal del tipo cis que de trans, lo que ha sugerido que los centros trans son más estereoespecíficos para la formación de vinilos que los centros cis, sin embargo debido a las bajas temperaturas utilizadas en las reacciones, es posible que exista el tiempo suficiente para que por equilibrio químico las concentraciones de conformeros terminales permanezcan estables, antes de que se adicione otra molécula de monómero, por lo que la sugerencia de la preferencia de los grupos trans a la formación de grupos vinilos es dudosa⁴¹.

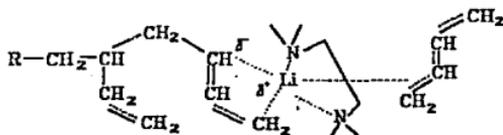


FIGURA 1.- Esquema de la acomplejación del TMEDA sobre el Li en la reacción de polimerización de 1,3 Butadieno.

Estudios cinéticos, junto con evaluaciones del espectro de UV-visible del polibutadienil-litio acomplejado con DIPIP³⁵, sugieren que pueden existir varios grados de acomplejación (PD, PD₂ ó P₂D, P = polibutadienillitio y D = DIPIP), pero que la especie monosolvatada es mas abundante. Se han propuesto^{35,39}, algunos modelos sobre el tipo de los complejos formados para la explicación del incremento del contenido de vinilos con el uso de TMEDA y DIPIP, sin embargo estos aún no son del todo satisfactorios.

Hay y McCabe³⁶, mediante el análisis del espectro de UV en n-Hexano del polibutadienillitio acomplejado con TMEDA, han mostrado la existencia de un complejo tetrahédrico coordinado de dos moléculas de TMEDA y con una del ión Li. Otros estudios³⁹ indican que es necesario más de una molécula de TMEDA

y probablemente 2 ó más con el Li para la formación de las especies acomplejadas, sin embargo el análisis de espectros de RMN ¹³C han mostrado la existencia de TMEDA sin acomplejar cuando la relación molar TMEDA/Li es de 0.5, cantidad que se incrementa cuando la relación anterior es mayor de 0.6; el valor límite de TMEDA acomplejada por el Li es cercana a la unidad (1 ± 0.15)³⁰, lo que indica que el doble de diamina acomplejada es improbable como fue sugerido por Hay y McCabe.

Los cambios de la macroestructura del polibutadieno se realizan mediante el uso de agentes acoplantes, sintetizando polímeros estrella⁴²⁻⁴⁷, con tres y cuatro ramificaciones y polímeros diacoplados, modificando de esta forma la distribución de pesos moleculares; la síntesis de los polímeros estrella ha sido estudiada ampliamente; principalmente se han usado el tetracloruro de silicio y sus alquil derivados como el triclorometil silano, con altas eficiencias de acoplamiento.

III.2.- CARACTERIZACION DE MACRO Y MICROESTRUCTURA.

II.2.1.- Macroestructura.

La determinación del peso molecular (macroestructura) de los polímeros es de importancia ya que se relaciona directamente con algunas propiedades físicas de los mismos. El peso molecular numeral promedio M_n esta relacionado con la flexibilidad y la adherencia del polímero; mientras que el peso molecular ponderado promedio M_w , se relaciona con la resistencia mecánica del material⁴⁸.

El peso molecular numeral promedio M_n es el promedio de la suma del número de moléculas de cada peso en la muestra y se expresa como:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1)$$

El peso molecular ponderado promedio M_w es el promedio de la suma de las fracciones en peso de cada especie por su peso molecular y se expresa como:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (2)$$

La relación M_w/M_n es una medida de la polidispersidad de las especies poliméricas en la muestra, y se correlaciona con las propiedades de los polímeros⁴⁸. Para polímeros homogéneos, los cuales son teóricos, $M_w/M_n = 1.0$. Polímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha tienen valores de 1.05 a 1.2; Pueden obtenerse polímeros con polidispersidades tan altas como $M_w/M_n = 10$.

La determinación del tipo de peso molecular⁴⁹⁻⁵¹ depende del método de medición. Algunos de los métodos utilizados y el peso molecular determinado para los polibutadienos son:

- Técnicas que usan la determinación de la propiedades coligativas como: la disminución en el punto de fusión, la elevación del punto de ebullición y la presión osmótica. Estas determinan peso molecular numeral promedio M_n .

- Por otro lado los métodos de dispersión de Luz y ultracentrifugación, son métodos que determinan el peso molecular basado en la masa ó polarizabilidad

de las especies. Una masa mayor contribuye mas en la medida. Estos métodos dan el peso molecular ponderado promedio Mw.

Las técnicas anteriores solo determinan los pesos moleculares promedio y la polidispersidad del polímero, sin dar información sobre la distribución de los pesos moleculares; para obtener esto se han desarrollado una serie de técnicas las cuales son^{49, 51}: la cromatografía por permeación en gel (GPC), el fraccionamiento por disolución, la precipitación fraccionada, la cromatografía de capa fina (TLC) y la ultracentrifugación.

De las técnicas anteriores la más utilizada es la técnica de la cromatografía por permeación en gel, que consiste en la separación en solución de moléculas de diferentes tamaño, mediante una serie de columnas empacadas (generalmente de esferas semirígidas de poliestireno reticulado con divinilbenceno é hinchadas con un disolvente) con diferente tamaño de poro; la detección de las fracciones poliméricas en el eluente se hacen con detectores como: el diferencial de índice de refracción, el de espectroscopía de ultravioleta⁵² ó infrarrojo⁵³, el evaporativo (ED) (para medir la concentración de las especies eluidas entre la solución Δc y el disolvente), el viscosimétrico y los dispersores de luz láser de bajo ángulo (LALLS). Estos detectores pueden ser utilizados en serie para la determinación de pesos moleculares como en el caso de los copolímeros⁵⁴, donde se requiere del conocimiento de la concentración real de polímero en la muestra y del tamaño de las moléculas para una deteminación correcta del peso molecular.

Típicamente se obtiene una gráfica de la respuesta contra el tiempo ó volumen de elusión (Fig. 2). La obtención de los pesos moleculares se lleva a cabo por la comparación de los tiempos de elusión de la muestra con los de fracciones de peso molecular conocido (curva de calibración) en las misma condiciones de operación (flujo y temperatura)^{51, 52}; equipos modernos, mediante un programa

computacional, determinan a partir de la distribución de peso molecular los pesos M_n y M_w . El problema mayor con la curva de calibración del GPC es que cada



FIGURA 2.- Esquema típico de un cromatograma de permeación en gel para la evaluación de la distribución de pesos moleculares.

polímero requiere una serie de muestras de peso molecular (M) conocido y con distribución estrecha del mismo tipo de polímero; ya que los tiempos de elución de polímeros diferentes con igual peso molecular son distintos; lo que no es posible ya que comercialmente hay pocos polímeros de referencia con M_w/M_n estrecha; el poliestireno es uno de polímeros más usados como muestra patrón ya que puede sintetizarse en un rango amplio de pesos moleculares y con una distribución de pesos moleculares estrecha. Para evitar lo anterior se ha empleado el método de la calibración universal.

La calibración universal⁵¹ se basa en la observación de que el producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular $[\eta] \cdot M$ es independiente del tipo de polímero. Por lo que el $\log([\eta]M)$ puede considerarse como una constante para todos los polímeros, a una misma temperatura, volumen de elución y columna. Sustituyendo la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) que relaciona a M

con $[\eta]$ ($[\eta] = K M^a$) en $\log([\eta]M)$ para dos polímeros é igualando las ecuaciones, se encuentra la siguiente ecuación que relaciona el peso molecular del polímero analizado con el peso molecular del polímero estandar:

$$\log M_2 = \left(\frac{1}{1+a_2} \right) \log \left(\frac{K_1}{K_2} \right) + \left(\frac{1+a_1}{1+a_2} \right) \log M_1 \quad (3)$$

donde las a_i y K_i son las constantes de la ecuación de MHS de cada polímero. Por lo tanto, conociendo las constantes de MHS se pueden determinar los pesos moleculares de polímeros diferentes al estandar; en la Tabla 3 se muestran algunos valores de las constantes para el poliestireno y el polibutadieno.

III.2.2.- Microestructura.

La determinación de la microestructura⁵¹ de los polibutadienos se puede llevar a cabo mediante técnicas de espectrometría de infrarrojo y resonancia magnética nuclear protónica (rmn ¹H). Recientemente se ha hecho énfasis en la técnica de espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR, y rmn ¹³C, también se han desarrollado técnicas que utilizan espectroscopía en el infrarrojo cercano (1100 - 2500 nm)⁵⁸.

En un principio la determinación de la microestructura del polibutadieno se realizó por medio de espectrometría de infrarrojo; ya que los grupos trans y vinilos muestran absorciones características a 10.4 y 11 μ , respectivamente (Fig. 3); la determinación difícil era la de los grupos cis, llevando esto al desarrollo de diversas técnicas para su medición. W. S. Richardson⁵⁷ determinó la estructura cis por diferencia; J. L. Binder^{58, 59} uso la absorción a 14.7 μ como medida de la estructura

TABLA 3.- Constantes de Mark-Houwink-Sakurada para diferentes polibutadienos y poliestirenos (PS) en THF⁵⁵.

Polímero	a	K X 10 ⁴	T °C	Rango X 10 ⁻³ de M
Poliestireno	0.766	68.0	23	50-1000
"	0.706	1.6	25	50-1000
"	0.680	1.9	40	10-100
PS (estrella)	0.740	0.35	23	150-600
PS (ramificado)	0.560	2.2	23	150-11200
1,2 Polibutadieno	Mn(PS)	Mn(PB) = 0.167	20	9-25
1,4 Polibutadieno	0.670	5.78	40	10-100
1,4 Polibutadieno	0.440	76.0	25	270-550
1,4 Polibutadieno (cis/trans ≈ 0.8)	0.693	4.57	25	80-1100
8% vinilos	0.693	4.51	25	20-200
28% vinilos	0.693	4.28	25	20-200
52% vinilos	0.693	4.03	25	20-200
73% vinilos	0.750	2.36	25	20-200
20% cis, 20% vinilos	0.700	3.18	40	70-1000

cis, mientras que R. R. Hampton⁵⁷ usó la absorción a 13.8 μ . R. S. Silas y colaboradores⁶⁰ utilizaron una técnica integrativa de 12.0 a 15.75 μ para determinar

altos contenidos de grupos *cis*. En la Tabla 4 se muestran los resultados de esta técnicas, que presentan una buena predicción entre la concentración nominal de la solución y la suma de las concentraciones.

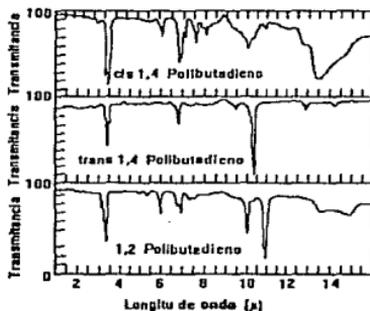


FIGURA 3.- Espectros de infrarrojo de polibutadienos *cis*, *trans* y *vinilo*.

Actualmente las determinaciones que utilizan técnicas de Infrarrojo usan el método de FTIR, el cual tiene la ventaja de incluir pequeñas cantidades de muestra, un rápido desarrollo del espectro y la habilidad de almacenar y manipular el espectro (debido a que los instrumentos cuentan con una computadora).

En cuanto a las técnicas de RMN de ^1H y ^{13}C , estas son utilizadas de forma complementaria entre sí, para la determinación de la microestructura de los polibutadienos, ya que mediante la primera se obtiene la relación de vinilos/(*cis* + *trans*) y de la segunda la relación *cis/trans*⁰¹. Estas técnicas muestran no solo la composición microestructural del polibutadieno sino que también indican, la secuencia de la distribución de las estructuras⁰², encontrándose que no existen uniones *cis-trans* en polibutadienos sintetizados con *n*-BuLi⁰³; el polibutadieno consiste en bloques de estructura *cis* y *trans* separados por unidades vinílicas aisladas. Técnicas recientes de RMN ^{13}C determinan la composición estructural

de los polibutadienos^{61,63,64}, sin la ayuda otra técnica complementaria.

TABLA 4.- Microestructura de un polibutadieno determinada por varios procedimientos utilizando espectroscopía de infrarrojo⁶⁷.

Estructura %	Richardson	Binder	Hampton	Silas
trans	48	58	52	48
cis	42	33	39	45
vinilos	10	9	9	7
Concn. Nominal	--	96	87	98

III.3.-CARACTERIZACION REOLOGICA.

III.3.1.- Determinación de la Tg.

Una de las características más importantes de polímeros en estado amorfo como el polibutadieno, es su comportamiento durante su transición de sólido a líquido. Si un polímero amorfo en estado vítreo es calentado, la energía cinética de las moléculas se incrementa; El movimiento es aún restringido, sin embargo existen pequeñas vibraciones y rotaciones, de tal magnitud que el polímero puede mantener su estructura vítrea. Conforme la temperatura se incrementa, ésta llega a un punto donde un cambio toma lugar, el polímero pierde sus propiedades vítreas y asume el estado conocido como hule. La temperatura a la cual tiene lugar este cambio, se conoce como temperatura de transición vítrea Tg (es menos conocida como temperatura de transición de segundo orden). Si el polímero eventualmente

continúa calentándose, pierde sus propiedades elastoméricas y se funde como un líquido.

Todos los polímeros amorfos presentan una T_g característica que puede evidenciarse por el cambio ó discontinuidad en su coeficiente de expansión térmica, ó en su calor de específico, en las propiedades eléctricas, en las propiedades mecánicas, etc. Algunos polímeros con cierto grado de cristalinidad presentan una temperatura de transición de primer orden T_m en el punto de fusión. Se han detectado otras temperaturas de transición que pueden ocurrir a : $T < T_g$; $T = T_g$; $T > T_g$; $T_g < T < T_m$; $T = T_m$ y $T > T_m$. Estas temperaturas representan diferentes modos de movimiento molecular que involucran a toda la molécula polimérica ó partes de ella (movimientos de las cadenas laterales ó subgrupos moleculares) ⁶⁵.

La T_g es un parámetro de caracterización de los materiales poliméricos, porque la determinan factores ó propiedades de los polímeros tales como:

- La estructura química.
- El peso molecular.
- La composición del polímero.

Sin embargo el valor de la T_g depende del método de medición. Se han establecido algunas generalizaciones del efecto de la estructura química de los polímeros sobre la T_g ^{61, 65, 69}. Debido a que la T_g es función de la libertad de movimiento, entonces cualquier factor que restrinja este movimiento, aumentará la T_g . Por lo tanto el incremento del tamaño hidrodinámico de grupos ramificados de la cadena principal llevan a un incremento de la T_g (Tabla 5); por lo que el Polipropileno tiene una menor T_g que el Poliestireno; sin embargo al aumentar la longitud del grupo lateral, llega un punto donde se presenta un efecto plastificante

de la cadena lateral flexible, que se compensa a elevadas longitudes por enredamientos ó cristalizaciones laterales; es por esto que el poli(1-penteno) y el poli(1-deceno) presentan Tgs similares (Tabla 5). El volumen hidrodinámico de moléculas alrededor de las moléculas laterales incrementan la Tg, por lo que el poli(1-hexeno) tiene un Tg menor al Poli(3,3-dimetil-1-buteno). Además del tamaño de los grupos laterales, la polaridad también influye en la Tg, como lo muestra la mayor Tg del poli(cloruro de vinilo) y del alcohol polivinílico respecto a la del polipropileno; el cloro y el grupo oxidrilo son comparables en tamaño al metilo pero son mas polares. La formación de puentes de hidrógeno aumenta la Tg como en el caso del polivinilalcohol que tiene una mayor Tg que el poli(cloruro de vinilo). La estereoisomería del polímero^{51, 60} también afecta el valor de la Tg, para el poliisopreno y policloropreno la Tg de la configuración cis es menor a la trans, sin embargo para el polibutadieno sucede lo contrario.

El peso molecular^{70,71} tiene un efecto importante sobre la Tg en algunos polímeros, el incremento del Mn incrementa generalmente el valor de la Tg, el cual alcanza un valor asintótico, de acuerdo a la ecuación de Fox y Flory:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{Q}{M_n} \quad (4)$$

donde Q es una constante característica del polímero que se relaciona con el exceso de volumen libre introducido por las terminaciones de las cadenas y Tg[∞] es el valor límite de Tg a un peso molecular relativamente elevado. La ecuación (4) predice la Tg excepto para pesos moleculares relativamente muy bajos⁷³. Para el caso de los polibutadienos con bajo contenido de vinilos; 7% a 10%; se ha encontrado que la Tg cambia con el peso molecular de acuerdo a la siguiente ecuación⁸²:

$$T_g = 174 - 12100/Mw \quad (^\circ K)$$

(5)

TABLA 5.- Temperaturas de transición vítrea de diversos polímeros vinílicos ⁵¹ .			
Polímero	$\left[\begin{array}{c} -CH_2CH- \\ \\ R \end{array} \right]$	R	Tg °C
Polietileno		H	-20
Polipropileno		CH ₃	5
Poli(1-penteno)		n-C ₃ H ₇	-40
Poli(1-hexeno)		n-C ₄ H ₉	-50
Poli(1-deceno)		n-C ₈ H ₁₇	-41
Poli(3,3-dimetil-1-buteno)		C(CH ₃) ₃	64
Poli(cloruro de vinilo)		Cl	81
Poli(vinil alcohol)		OH	85
Poliestireno		C ₆ H ₅	100

La composición del polímero afecta a la Tg, ya que la adición de agentes externos como plastificantes y antioxidantes disminuyen su valor⁵¹. La composición de mezclas poliméricas⁷²⁻⁷⁵ ó copolímeros^{76,77} también afecta a la Tg; en estos casos, la distribución de los monómeros y la compatibilidad de los homopolímeros (formación de fases de mezclado ó segregación) y la polidispersidad son de

importancia sobre el valor de la Tg.

Para copolímeros al azar se detecta una sola Tg y para copolímeros en bloque y mezclas de homopolímeros se detectan Tgs que corresponden a los homopolímeros cuando estos son incompatibles; en el caso contrario se detectan las Tgs de los homopolímeros y la Tg de la fase de mezclado de los mismos, estas detecciones dependen de las concentraciones de los homopolímeros.

Debido a la importancia de determinación de la Tg, se han desarrollado una variedad de modelos que predicen la Tg de los copolímeros, a partir de las Tgs de los homopolímeros, basadas en aspectos termodinámicos ó semiempíricos, tales como la ecuación de DiMarzio y Gibbs⁷⁷:

$$Tg_{AB} = \frac{\Phi_A Tg_A + k \Phi_B Tg_B}{\Phi_A + k \Phi_B} \quad (5)$$

donde Φ_i es la fracción volumétrica de los homopolímeros y k es una constante cercana a 1. El modelo de Kwei⁷³ utilizado para polímeros con grupos polares emplea la siguiente ecuación:

$$Tg_{AB} = \frac{w_A Tg_A + k w_B Tg_B}{w_A + k w_B} + q w_A w_B \quad (6)$$

donde w_i es la fracción en peso, k es una constante con valor cercano a 1 y q es una constante característica del copolímero que manifiesta las fuerzas de interacción como puentes de hidrógeno, fuerzas ión-dipolo ó interacciones electrón-donor-aceptor. El modelo de Fox⁷⁷ basado en consideraciones del volumen libre llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{Tg_{AB}} = \frac{w_A}{Tg_A} + \frac{w_B}{Tg_B} \quad (7)$$

Otra ecuación es la desarrollada semiempíricamente por Pochan y colaboradores⁷⁷:

$$\ln Tg_{AB} = \Phi_A \ln Tg_A + \Phi_B \ln Tg_B \quad (8)$$

Los modelos anteriores son aplicables a copolímeros al azar, pero no funcionan con copolímeros en bloques, ya que las interacciones moleculares son diferentes en cada caso.

En cuanto al método de medición el valor experimental de la Tg , se ha comprobado que depende de la historia térmica de la muestra, la velocidad de cambio de la temperatura durante la medición y la escala de tiempo característica de la prueba de medición⁷⁸⁻⁸¹. Si una técnica mide los movimientos moleculares a mayor frecuencia que otra, la aparente discontinuidad en el comportamiento aparece a mayor temperatura para la técnica de mayor frecuencia. Por lo tanto una técnica como la calorimetría diferencial de barrido DSC (10 °C/min.) da una Tg menor que mediciones mecánicas dinámicas (1 Hz) ó de tiempos de relajación por RMN (10⁶ Hz), para una misma velocidad de calentamiento⁷⁹. Debido a esto la técnica de DSC es una de las más empleadas para mediciones de Tg . Esta técnica consiste⁷⁸ en calentar ó enfriar una muestra del material a analizar y un material de referencia de capacidad calorífica similar, a una velocidad programada. Entonces la diferencia de temperatura que se desarrolla entre la muestra y la referencia (en los instrumentos de Du Pont) ó la diferencia de energía necesaria para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura (en los instrumentos Perkin-Elmer) es graficada. Cuando la muestra que mantiene un cambio discreto en el Cp presenta

una discontinuidad, se tiene una medida de la temperatura de transición.

Se han encontrado desviaciones en la mediciones de la Tg por DSC debido a la velocidad de cambio de la temperatura. El poliestireno⁸⁰ a velocidades de calentamiento de 5 y 40 °K/min. presenta Tgs de 363 y 370 °K respectivamente; se ha encontrado que la Tg no es una función lineal de la velocidad de calentamiento para el poliestireno y polisopreno⁸¹, lo que sugiere que este comportamiento es general para todos los polímeros amorfos. La técnica también se ve influenciada por otros parámetros importantes tales como la presión, factores instrumentales (material y geometría del portamuestra, atmósfera del horno, localización de los termopares, etc.) y características de la muestra (tamaño de partículas, densidad de empaquetado, hinchamiento ó contracción de la muestra, tamaño de la muestra, etc.)⁷⁸.

Como se puede observar de lo anterior la Tg es un parámetro de gran importancia para la caracterización y comparación de polímeros sintetizados con cambios macro y microestructurales.

III.3.2. Pruebas mecánicas dinámicas.

III.3.2.1.- Determinación de la viscosidad.

La viscosidad es una de las características reológicas fundamentales de los materiales, ya que refleja el comportamiento del material al flujo. La viscosidad η se define como la relación entre el esfuerzo cortante τ y el gradiente de velocidad $\partial v/\partial x$ ó velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ a que se somete una muestra:

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial x} = \eta \dot{\gamma} \quad (9)$$

Si la viscosidad es independiente de la velocidad de deformación se dice que el fluido es Newtoniano. Los polímeros fundidos tienen en general un comportamiento no-Newtoniano y su viscosidad decrece conforme la velocidad de deformación se incrementa. A bajas frecuencias de deformación los polímeros presentan un comportamiento Newtoniano, en este punto se determina la viscosidad Newtoniana ó de corte-cero η_0 .

La viscosidad de los polímeros depende^{79, 83} de la temperatura, la presión, el peso molecular promedio y su distribución, de ramificaciones, de la estructura molecular tal como el grado de cristalinidad, etc..

- Viscosidad newtoniana.

Mucho del conocimiento de la viscosidad de los polímeros es de carácter empírico ó semiempírico. Las pocas teorías desarrolladas intentan determinar el papel que desempeña la estructura molecular en el comportamiento de la viscosidad. En general las teorías moleculares abordan el problema de largas cadenas, de forma similar al de moléculas pequeñas, involucrando movimientos segmentales de las cadenas, en vez de un número grande de moléculas pequeñas, de una posición a otra en el fluido. Tales movimientos tienen una dirección de movimiento preferencial en presencia de un esfuerzo externo. Además los segmentos de cadena no son independientes unos de otros, como en el caso de pequeñas moléculas, ya que están conectados directamente en una misma cadena polimérica ó por enredamientos intermoleculares temporales, por lo que hay un movimiento cooperativo de tales segmentos, para dar el flujo viscoso del polímero. La viscosidad se ha expresado en términos del recíproco de la frecuencia con la cual los segmentos

se mueven, J , y en términos de un factor estadístico que involucra el requerimiento de coordinación de los segmentos, F , este factor puede estar en función de la longitud de la cadena, Z , ó de su peso molecular; además la frecuencia de los movimientos se considera que depende de la temperatura, T , y del número de espacios disponibles (volumen libre del sistema V_f), todo lo cual puede expresarse en la siguiente forma:

$$\eta_o = F(Z) / J(T, V_f) \quad (10)$$

Se han desarrollado ecuaciones con estos principios por Bueche para polímeros no entrelazados; posteriormente se ha encontrado que $1/J$ decrece con $Z < Z_c$ (Z_c el tamaño de cadena crítica para que existan entrelazamientos) debido a la adición de volumen libre por las terminaciones de las cadenas. Correcciones posteriores con el M_w para polímeros con distribución de peso molecular estrecha MWD han sido hechas por Bueche. Cuando las cadenas se entrelazan, los modos de movimiento son influenciados fuertemente por estos, por lo que una disipación de energía friccional extra debe ser tomada en cuenta; Bueche ha desarrollado una ecuación para este caso. Las ecuaciones deducidas de las teorías moleculares pueden determinar la viscosidad de algunos polímeros, sin embargo estas ecuaciones depende del conocimiento de variables que requieren una determinación previa como lo es Z_c , el radio de giro no perturbado de la cadena, el factor de fricción segmental, etc., lo que hace poco aplicables estas ecuaciones⁸³.

- Efecto del peso molecular^{83, 84}.

Las teorías semiempíricas indican que la viscosidad Newtoniana, depende de M_w . Aproximaciones empíricas hechas por Fox, Gratch y Losheck y la teoría de Bueche, han concluido que la relación $\eta - M_w$ exhibe una discontinuidad en un peso molecular crítico M_c , obteniendo la siguiente expresión:

$$\eta_o = K Mw^a \quad (11)$$

donde K depende de la estructura y la temperatura a la cual se evalúa η_o . El valor de a es 3.4 para $Mw > Mc$ y de 1 ó 2.5 para $Mw < Mc$. Mc ha sido definido con Me como $Mc = 2 Me$, donde Me es el peso molecular del segmento de cadena entre enredamientos contiguos de la misma cadena, este valor depende de la estructura del polímero; para polibutadienos con bajo contenido de vinilos $Me = 5600^{85}$ y de 7188 para polibutadienos con un alto contenido de vinilos⁸⁶. Se ha propuesto que Mc es el peso molecular de transición de polímeros con cadenas que poseen enredamientos a polímeros con cadenas sin ellos; y por consiguiente del comportamiento Newtoniano y no-Newtoniano. Sin embargo se ha encontrado que algunos polímeros presentan comportamiento no-Newtoniano a $Mw < Mc^{86}$.

Algunas desviaciones han sido detectadas como en el caso del polietileno, con a mayor de 3.4; ó que el peso molecular promedio viscosimétrico se relaciona mejor que Mw con η_o^{86} .

A Mw muy elevados a se incrementa abruptamente a más de 3.4 de pendiente; para el polietileno, se ha detectado una pendiente de 7. Tomando en cuenta esto Cross, basado en la teoría de probabilidades ha sugerido la siguiente ecuación:

$$\eta_o = a_1 M + a_2 M^3 + a_3 M^5 \quad (12)$$

Donde M es el peso molecular del polímero y las a_i son constante de ajuste de la ecuación.

Mc depende altamente de la estructura química y varía entre 2000 y 60,000;

Zc da un rango menor de variación entre 300 - 800. Se han desarrollado ecuaciones que correlacionan el peso molecular Mc con dimensiones moleculares, tales como el grupo $(\langle \bar{S}_v \rangle / Mv)$ donde $\langle \bar{S}_v \rangle$ es el radio de giro no perturbado y v es el volumen específico. Van Krevelen⁸⁷ sugiere una correlación de Mc con el coeficiente de la ecuación de la viscosidad intrínseca de soluciones θ , K_θ , como sigue:

$$[\eta]_{\theta, c} = K_\theta Mc^{1/2} = 0.14 \quad (13)$$

Se han propuesto muchas otras relaciones entre η , Mw y Mc, para diferentes tipos de polímeros. En el caso de polibutadienos con bajo contenido de vinilos (entre 7 y 10%)⁸² la relación η_0 - Mw, para Mw > Me en un rango de 10^4 a 10^6 obedece la ecuación (11) con a = 3.4 a cualquier temperatura; para pesos entre 10^5 a 10^7 el coeficiente toma valores de 3.1 a 2.87. Para bajos pesos moleculares Mw < Me se determinó una dependencia de la viscosidad con el Mw de 4/3.

- Efecto de la distribución de peso molecular (MWD)⁸³.

Las ecuaciones anteriores de la correlación de η_0 - Mw son válidas para polímeros casi monodispersos, MDW menor de 1.2; en el caso de polímeros de amplia MWD, mayor a 1.2, se ha encontrado que η_0 se correlaciona con un M_t elevado a la 3.4, donde M_t se determina de:

$$M_t = Mw Q^{(a-1)/2} \quad (14)$$

Q y σ son el índice de polidispersidad y un factor de ajuste entre 1 y 3 respectivamente. Otras ecuaciones similares han sido desarrolladas para predecir η_0 con respecto al Mw y MWD⁸³.

En el caso de mezclas se ha encontrado que la viscosidad de la mezcla puede predecirse a partir de la ecuación de Maciejewski y Grisley:

$$\eta_{mez.} = \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_1 x + \eta_2 (x-1)} \quad (15)$$

donde η_1 , η_2 y $\eta_{mez.}$ son las viscosidades de los homopolímero 1 y 2 y de la mezcla respectivamente y x es la fracción del componente 2. Esta ecuación es utilizada para homopolímeros que exhiben una buena compatibilidad.

- Efecto de la presión^{84, 88}.

Ya que el flujo requiere de volumen libre para el movimiento molecular, es razonable que un incremento en la presión restrinja este movimiento y por lo tanto aumente la viscosidad. Se ha sugerido que ésta depende de la presión de la siguiente forma:

$$\eta = K \exp\left(\frac{E}{RT} + \frac{C V_o}{V_f}\right) \quad (16)$$

donde V_o es el volumen de empaquetado cerrado y V_f es el volumen libre definido como $V - V_o$, donde V es el volumen observado; C es una constante que varía entre 0.5 y 1. Debido a los pequeños cambios de presión normalmente utilizados, el efecto no es notorio y en casos como el de los extrusores, donde el cambio de la presión a pesar de ser alto y poder incrementar la viscosidad, se compensa con el calentamiento del material disminuyendo la viscosidad y anulando el efecto de la presión, por lo que el efecto de la presión sobre la viscosidad prácticamente no es notorio.

- Efecto de la temperatura⁸³⁻⁸⁵.

La viscosidad de los polímeros cambia fuertemente con la temperatura. Para el comportamiento Newtoniano a temperaturas mayores de T_g ó T_m, la viscosidad sigue una expresión del tipo de Arrhenius ó ecuación de Andrade con una buena aproximación.

$$\eta_o = K e^{E/RT} \quad (17)$$

donde K es una constante caracterfstica del polímero, que depende del peso molecular y el esfuerzo cortante, E es la energía de activación para el proceso de flujo, R y T son respectivamente la constante de los gases y la temperatura. La energía de activación varía entre 5,000 y 50,000 cal/mol⁴. Se ha demostrado que esta ecuación no describe la dependencia de la viscosidad con T en intervalos amplios de temperatura. Además, se sabe que E se incrementa con el tamaño de los grupos laterales de la cadena principal y la rigidez de las moléculas, y es independiente de el esfuerzo cortante pero no de la velocidad de deformación.

Para polímeros amorfos a T < 100 °C + T_g la ecuación de Andrade no ajusta bien los datos experimentales; una ecuación mejor es la de Williams-Landel-Ferry ó ecuación WLF.

$$\log a_T = \log \left(\frac{\eta_o}{\eta_g} \right) + \log \left(\frac{T_g \rho_g}{T \rho} \right) = - \left[\frac{17.4 (T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \right] \quad (18)$$

donde a_T es conocido como el factor de sobreposición ó corrimiento. ρ_g y η_g son la densidad y la viscosidad a T_g respectivamente. El término log (T_g ρ_g / T ρ) generalmente es despreciable. Se han encontrado también varias relaciones empíricas de la η_o con la T_g, η_o (viscosidad del Mc) y el esfuerzo cortante.

Los polibutadienos⁸⁵ con bajo contenido de vinilos siguen la ecuación WLF, pero se ajustan mejor a la ecuación de Fox y Loshack:

$$\log \eta_2 - \log \eta_1 = B e^{-\beta/z_n} \left(\frac{1}{T_2^{a+1}} - \frac{1}{T_1^{a+1}} \right) \quad (19)$$

donde η_1 y η_2 son las viscosidades newtonianas a T_1 y T_2 respectivamente; Z_n es la longitud de la cadena y β , B y a son constantes empíricas.

Se ha propuesto la predicción de η_o a partir de parámetros reológicos (frecuencia de corte ω_o y el módulo de la meseta G_w) para polibutadienos⁸⁹ con bajo contenido de vinilos y alto peso molecular, aplicando ecuaciones deducidas de la teoría de Doi-Edwards:

$$\eta_o = \frac{\pi^2}{12} G_w \frac{1}{\omega_o} \quad (20)$$

la ecuación es válida tanto para polibutadienos con bajo contenido de vinilos con MWD estrecha ó amplia. Se ha determinado que $G_w = 1.2$ MPa. Otra expresión propuesta por Colby para predecir la η_o es:

$$\eta_o = 2.21 \left[\frac{G'}{\omega} \right]_{\text{máx.}} \quad (21)$$

- Viscosidad no-newtoniana $\eta \neq \eta_0$.

Con el incremento del esfuerzo cortante o la velocidad de deformación la viscosidad en los materiales poliméricos cambia de forma considerable, pasando como viscosidad de flujo no-Newtoniano. Se han propuesto varias teorías moleculares para explicar la dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación. Los detalles de estas teorías difieren, pero todas predicen la variación de la relación de la viscosidad no-newtoniana y la viscosidad Newtoniana con la velocidad de deformación. Algunas de estas teorías son las que a continuación se describen brevemente:

Teoría de Bueche^{83, 80}. Bueche imaginó que las moléculas poliméricas en disolución se subdividían en un gran número de submoléculas (Fig. 4), las cuales se comportan matemáticamente como pequeñas masas unidas por resortes lineales. Por lo tanto la dinámica de la molécula polimérica es reemplazada por la dinámica de las masas conectadas en serie a través de resortes. Este problema complejo, llevó al desarrollo de una solución formal para el desplazamiento de cada submolécula en relación a su posición de equilibrio. En el caso de una función de fuerza periódica, los desplazamientos de las unidades monoméricas también son periódicos. Una vez conocido el desplazamiento de cada submolécula, la disipación puede ser calculada como el producto de la fuerza por la velocidad relativa al disolvente (velocidad de cambio de los desplazamientos). La viscosidad se puede determinar sumando esta cantidad para toda la cadena y posteriormente promediándola sobre un período de rotación. La ecuación que resulta de este razonamiento para polímeros en solución puede aplicarse también a polímeros fundidos, tomando la forma:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\lambda_1)^2}{n^2 (n^2 + \lambda_1^2)} \left(2 - \frac{(\lambda_1)^4}{n^2 + \lambda_1^2} \right) \quad (22)$$

- Viscosidad no-newtoniana^{83, 84, 88, 90}.

Con el incremento del esfuerzo cortante ó la velocidad de deformación la viscosidad en los materiales poliméricos decrece de forma caracterfstica, conocida como viscosidad de flujo no-Newtoniano. Se han propuesto varias teorías moleculares para explicar la dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación. Los detalles de estas teorías difieren, pero todas predicen la variación de la relación de la viscosidad no-newtoniana y la viscosidad Newtoniana con la velocidad de deformación. Algunas de estas teorías son las que a continuación se describen brevemente:

Teoría de Bueche^{83, 90}. Bueche imaginó que las moléculas poliméricas en disolución se subdividían en un gran número de submoléculas (Fig. 4), las cuales se comportan matemáticamente como pequeñas masas unidas por resortes lineales. Por lo tanto la dinámica de la molécula polimérica es reemplazada por la dinámica de las masas conectadas en serie a través de resortes. Este problema complejo, llevó al desarrollo de una solución formal para el desplazamiento de cada submolécula en relación a su posición de equilibrio. En el caso de una función de fuerza periódica, los desplazamientos de las unidades monoméricas también son periódicos. Una vez conocido el desplazamiento de cada submolécula, la disipación puede ser calculada como el producto de la fuerza por la velocidad relativa al disolvente (velocidad de cambio de los desplazamientos). La viscosidad se puede determinar sumando esta cantidad para toda la cadena y posteriormente promediándola sobre un periodo de rotación. La ecuación que resulta de este razonamiento para polímeros en solución puede aplicarse también a polímeros fundidos, tomando la forma:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^N \frac{(\dot{\gamma}\lambda_r)^2}{n^2 (n^4 + \dot{\gamma}^2 \lambda_r^2)} \left(2 - \frac{(\dot{\gamma}\lambda_r)^2}{n^4 + \dot{\gamma}^2 \lambda_r^2} \right) \quad (22)$$

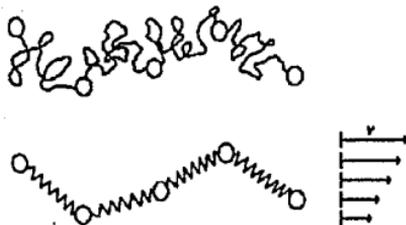


FIGURA 4.- Esquema del modelo de Bueche donde la cadena polimérica se representa como esferas unidas por resortes.

donde N es el grado de polimerización y η_0 es la viscosidad de corte-cero. El parámetro λ , está dado por:

$$\lambda_r = \frac{12 \eta_0 M}{\pi^2 \rho R T} \quad (23)$$

Si η_0 , ρ , M y T son conocidas, se puede predecir el comportamiento de la viscosidad con la velocidad de deformación.

Teoría molecular de Graessley de los enredamientos^{83,90}. La idea de tener en el estado fundido moléculas poliméricas ó segmentos de moléculas, en estado de rotación sin impedimentos es difícil de aceptar. Graessley considero que hay enredamientos entre los segmentos moleculares, que incrementaban la disipación de energía. El proceso de enredamiento es un fenómeno cinético complicado; Graessley adoptó una descripción dinámica simple, que consiste en considerar que para que ocurra un enredamiento, primero dos moléculas deben estar a cierta

distancia de radio R una de otra; Segundo, las moléculas deben permanecer dentro de esta esfera de acción por un tiempo finito λ , ó ningún enredamiento ocurrirá; la Fig. 5 muestra este proceso. Mientras mayor sea la velocidad de deformación más rápido se mueven las moléculas unas en relación con las otras; por lo tanto la densidad de enredamiento se reduce, ya que pocas moléculas pueden permanecer dentro de la distancia efectiva suficiente tiempo a elevadas velocidades de deformación para que ocurran los enredamientos. La solución matemática de esta descripción dinámica lleva a la determinación de la viscosidad, mediante una ecuación similar a la obtenida por la teoría Bueche, $\eta/\eta_0 = F(\lambda\dot{\gamma})$. El parámetro λ es proporcional al parámetro λ , de Bueche, con una constante de proporcionalidad cercana a la unidad.

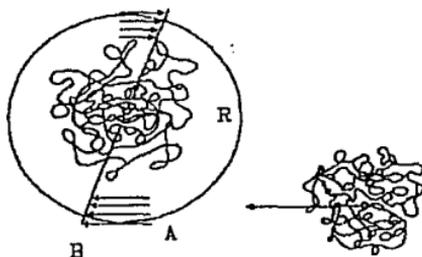


FIGURA 5.- Representación del fenómeno de formación de enredamientos según Graessley cuando el polímero se deforma. Si una cadena se mueve hacia otra pueden ocurrir enredamientos.

Teoría molecular de Williams⁹⁰. Una aproximación más general del comportamiento no-newtoniano es la teoría propuesta por Williams, quien no se compromete con un mecanismo específico de interacciones de moléculas ó segmentos moleculares, en vez de esto él supone que existe una interacción intermolecular

y que la fuerza de las interacciones pueden ser expresadas en términos de una función de potencias y una función de distribución segmental. La función de potencias se relaciona con las fuerzas ejercidas sobre un segmento monomérico por otro segmento monomérico; sin especificar la naturaleza física de estas fuerzas, Williams supuso que éstas dependen de algún coeficiente de interacción y de la distribución espacial de los segmentos monoméricos al rededor del segmento sobre el cual la fuerza es calculada. La función de distribución de segmentos describe esta distribución espacial de los segmentos monoméricos. Williams supuso que en el estado de corte una molécula puede alargarse en la dirección del corte, y la función de distribución segmental puede ser modificada en cierto grado, que depende de la magnitud de la velocidad de deformación. Los resultados de Williams son expresados de la misma forma que la ecuación de la teoría de Graessley $\eta/\eta_0 = F(\lambda\dot{\gamma})$. El parámetro λ de esta teoría es aproximadamente 0.5 el valor del parámetro de la teoría de Bueche.

Otras ecuaciones han sido obtenidas a partir de teorías dinámicas como la de Rouse y la de Doi-Edwards presentadas más adelante, que indican una dependencia de la viscosidad con: el tiempo de relajación final, la frecuencia de deformación y los modos de relajación.

Las teorías moleculares anteriores muestran que la viscosidad reducida η/η_0 es función de $\lambda\dot{\gamma}$, por lo que una gráfica del logaritmo de la viscosidad reducida contra $\log \lambda\dot{\gamma}$, dará el comportamiento de la viscosidad con la velocidad de deformación, para cualquier polímero. El uso de λ como un parámetro reductor para la velocidad de deformación puede correlacionar datos disponibles de diferentes polímeros. Para polibutadienos con bajo contenido de vinilos en un intervalo de M_w de 52,000 - 740,000 se ha encontrado un parámetro empírico que es proporcional a $(M\eta_0)^{1/2}$, que no concuerda con la linealidad de $M\eta_0$ que predice

la teoría de Bueche, además de tener un valor entre uno y dos ordenes de magnitud abajo del valor de la teoría de Bueche. Diferentes expresiones teóricas ó empíricas para el parámetro λ han sido propuestos, las cuales solo se ajustan a un tipo de polímeros en particular⁸³.

También varias ecuaciones empíricas han sido propuestas para determinar el comportamiento no-Newtoniano, la mas conocida es la ecuación de la ley de la potencia del modelo de Ostwald-deWaele. Esta ecuación no representa el comportamiento no-Newtoniano en un intervalo amplio de frecuencias y no puede predecir la transición a la viscosidad Newtoniana η_0 . Ecuaciones como la Cross, que se presenta a continuación, y modificaciones de la misma presentan una mejor predicción del comportamiento no-Newtoniano.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{[1 + (K\dot{\gamma})^m]} \quad (24)$$

Donde η_0 y η_{∞} son la viscosidades newtonianas a baja y alta frecuencia respectivamente y K y m son constantes caracterfsticas de cada polímero.

En condiciones de elevados cortes, es importante diferenciar las viscosidades evaluadas a velocidad de deformación constante η_r , de las evaluadas a esfuerzo cortante constante η_s . De estas viscosidades la segunda tiene ciertas ventajas sobre la primera, ya que η_r puede correlacionarse con el Mw y la temperatura de forma similar a η_0 , con pendientes ó exponentes de Mw que disminuyen de 3.5 a 1 conforme r se incrementa. En contraste correlaciones entre η_s y Mw son complicadas como se aprecia en la Fig. 6.

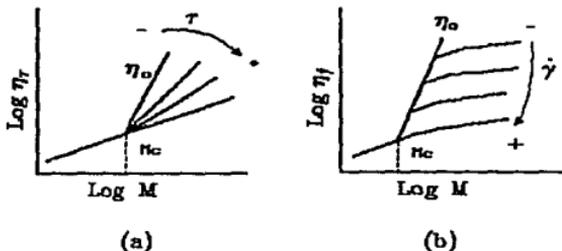


FIGURA 6.- Log de η vs. log M. (a) η medida a esfuerzo cortante constante y (b) a velocidad de deformación constante.

III.3.2.2.- Caracterización viscoelástica.

Las propiedades mecánicas dinámicas^{60, 63} se refieren generalmente a la respuesta del material a cambios periódicos del esfuerzo ó la deformación; esto es para un pequeño cambio sinusoidal de la deformación ó el esfuerzo la respuesta tiene una pequeña variación sinusoidal del esfuerzo ó la deformación respectivamente, con la misma frecuencia pero generalmente fuera de fase. Para el caso de pequeñas deformaciones por un simple corte, donde éstas cambian sinusoidalmente, el esfuerzo puede descomponerse en una componente en fase con la deformación y otra fuera de fase 90°, por lo que el esfuerzo total es:

$$\sigma = \gamma^0 [G'(\omega) \text{sen}\omega t + G''(\omega) \text{cos}\omega t] \quad (25)$$

donde γ^0 es la deformación máxima, ω es la frecuencia, t es el tiempo, σ es el esfuerzo, $G'(\omega)$ es el modulo de almacenamiento, que es una medida de la energía

elástica almacenada y recuperada por ciclo de deformación y $G''(\omega)$ es el módulo de pérdida, el cual es una medida de la energía disipada como calor. La relación G''/G' es conocida como la tangente de pérdida, $TAN \delta$. El comportamiento de estos módulos con la frecuencia, puede dividirse en cuatro zonas⁷⁹ (Fig. 7), las cuales se describen brevemente a continuación:

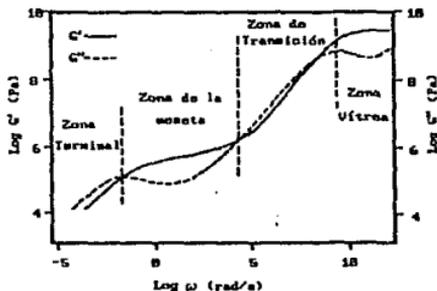


FIGURA 7.- Espectro mecánico dinámico típico de un polímero no entrecruzado, que muestran las cuatro zonas reológicas.

- Zona Terminal.

Esta zona se encuentra a muy bajas frecuencias, aquí los períodos de oscilación son tan largos que las moléculas pueden deslizarse a través de sus enredamientos y reorganizar completamente sus configuraciones. El límite entre esta zona y la inmediata superior (Zona de la meseta) es un cambio repentino si la MWD del polímero es estrecha; este límite cambia a bajas frecuencias con el incremento del peso molecular. Para polímeros con alto peso molecular a temperatura ambiente, éste cambio puede ocurrir a frecuencias de un ciclo por semana.

- Zona de la Meseta.

Esta zona se caracteriza por que G' prácticamente no cambia con la frecuencia

y su valor se conoce como modulo de la meseta G_{∞} , el cual es independiente del peso molecular; además G'' y la $TAN \delta$ presentan un mínimo. Esto se debe posiblemente a que los enredamientos de las moléculas forman una red temporal y cuando el período de oscilación alcanza el intervalo de frecuencias de esta zona, solo hay tiempo suficiente para que los segmentos de cadena entre los puntos de unión de la red rearreglen sus configuraciones y almacenen energía elástica a través del cambio entrópico. El lugar en la escala de frecuencias donde se presenta esta zona depende de la naturaleza del polímero, la temperatura y otras variables. Los dos puntos de cruce de los módulos G' y G'' , limitan esta zona, estos son conocidos como frecuencias de corte de la zona terminal (límite de menor frecuencia) y de la zona de transición (límite de mayor frecuencia). Con el aumento del peso molecular la frecuencia de corte de la zona terminal se mueve a bajas frecuencias, la cual es aproximadamente el inverso del tiempo máximo de relajación requerido para que una molécula rearregle su configuración.

- Zona de transición.

Aquí las frecuencias son más altas que en la zona de la meseta, por lo que el período de oscilación es tan corto para permitir rearreglos configuracionales; por lo tanto la deformación correspondiente a un esfuerzo es menor, y los módulos se incrementan conforme lo hace la frecuencia. Al mismo tiempo, un retraso en los cambios del esfuerzo y la deformación, causan una disipación extra de energía y G'' se incrementa más rápido que G' . El polímero en esta zona pierde sus cualidades elastoméricas, con el aumento de la frecuencia, siendo primero dúctil y después rígido.

- Zona vítrea.

A muy elevadas frecuencias, no existe ningún rearreglo configuracional de la cadena polimérica con el período de oscilación, excepto movimientos locales muy específicos. La deformación en respuesta a un esfuerzo es muy pequeña

y corresponde a un modulo de almacenamiento G' del orden de 10^{10} dinas/cm², como el de un solido vítreo. El desfaseamiento entre el esfuerzo y la deformación es menor, el valor de la TAN δ es del orden de 0.1.

El fenómeno de la viscoelasticidad en polímeros líquidos ó fundidos es debido, principalmente a fuerzas intramoleculares que provienen de la orientación vectorial del enlace químico en las cadenas de polímero. Una molécula posee un estado de mínima energía (estado de reposo), en el cual los vectores de los enlaces esta distribuidos esencialmente al azar y la recuperación elástica es una consecuencia del retorno a éste estado. Por lo tanto la teoría cinética de la elasticidad del hule es básica para la deducción física del comportamiento de los polímeros. La presencia de otras moléculas, del mismo polímero ó del disolvente, retardan el proceso de reorientación y aumentan el componente viscoso del efecto reológico. El inicio de estas ideas fundamentales, que surgieron de las teorías moleculares de los polímeros, tuvo dos caminos. Uno de ellos es identificado como el de la esfera y el resorte; y el otro como el de la red. Algunos de los modelos que tratan estas ideas son:

- Modelos lineales de Rouse y Zimm de la esfera y el resorte.

Teoría de Rouse^{91, 92}

Rouse desarrollo una teoría para polímeros en solución, suficientemente diluidos para que cada molécula estuviera aislada una de otra. Este modelo propone que las cadenas poliméricas son una serie de esferas distribuidas a igual distancia a través de la cadena polimérica y conectadas por resortes (Fig. 8). Cada resorte modela las fuerzas elásticas generadas por una fracción de la macromolécula llamada submolécula. Se hace la suposición de que en cualquier deformación los movimientos internos de cada submolécula son lo suficientemente rápidos para que ellos estén en equilibrio, sin embargo, esto esta sujeto a las restricciones de los puntos terminales de cada submolécula. Bajo estas condiciones la submolécula genera

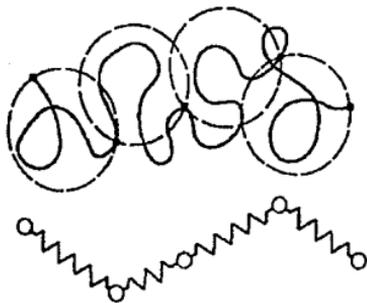


FIGURA 8.- Representación de una cadena polimérica flexible según el modelo de Rouse.

fuerzas entrópicas equivalentes a las de un resorte. Las suposiciones fundamentales del modelo son:

1.- El volumen excluido y las interacciones polímero-disolvente son nulas; los enrollamientos de las cadenas tienen una distribución Gaussiana de conformaciones en equilibrio.

2.- Las deformaciones no son tan severas que distorcionen las conformaciones de las cadenas más allá del límite del comportamiento Gaussiano. Entonces las deformaciones pueden modelarse por desplazamientos de un conjunto discreto de esferas conectadas por submoléculas que actúan como resortes.

3.- El impedimento friccional sobre las esferas es proporcional a la velocidad de la esfera menos la velocidad del disolvente circundante, que se considera como la velocidad que el disolvente tendría en ausencia de esferas.

4.- La influencia del impedimento friccional sobre una esfera de la velocidad del disolvente circundante de otra es nula; esto es interacciones hidrodinámicas

no son tomadas en cuenta.

5.- Fuerzas Brownianas mantienen a cada esfera en equilibrio con el disolvente; cada esfera mantiene una distribución de velocidades del tipo Maxwell para una temperatura del disolvente.

6.- No existen restricciones topológicas que prohíban que una parte de una cadena pase a través de otra. Por lo tanto la molécula del modelo de Rouse es una cadena polimérica fantasma.

Esta teoría produce ecuaciones para la determinación de los tiempos de relajación, los componentes de la viscosidad y de la rigidez complejas a partir de: la viscosidad de estado estacionario de la disolución y del disolvente; el peso molecular y la concentración del polímero; y la temperatura absoluta. Este modelo aplicado a polímeros fundidos genera para los tiempos de relajación λ_p y los módulos elástico G' y viscoso G'' las siguientes ecuaciones:

$$\lambda_p = \frac{\zeta N^2}{4 \pi^2 k T \beta^2 p^2} \quad (26)$$

$$G' = G \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \lambda_p^2}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \quad (27)$$

$$G'' = G \sum_{p=1}^N \frac{\omega \lambda_p}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \quad (28)$$

donde N es número de resortes ó submoléculas, $3\beta^2/2$ es la longitud media al cuadrado de un resorte en el equilibrio, ζ es el coeficiente de fricción de las esferas, ω es la frecuencia, k y T son la constante de Boltzman y la temperatura

respectivamente, y $G = nkT$ donde n es la concentración de esferas. La fuerza del resorte H es constante é iguala $2\beta_2kT$.

El tiempo máximo de relajación λ_1 ($p = 1$) es el tiempo necesario para la relajación de toda la cadena y el tiempo mínimo de relajación λ_N ($p = N$) es el requerido para la relajación de una submolécula.

Esta teoría predice que a bajas frecuencias G' y G'' son proporcionales a ω^2 y ω respectivamente, lo que concuerda con datos experimentales; sin embargo para el caso de la viscosidad predice una dependencia directa del peso molecular, que no concuerda con lo que se ha encontrado experimentalmente $\eta \propto M^{3.4}$.

Teoría de Zimm⁰³.

La teoría de Zimm es similar a la de Rouse solo que en este caso Zimm toma en cuenta las interacciones hidrodinámicas entre los movimientos de las uniones de las submoléculas (Fig 9). Con esta condición en especial, empleando un método diferente al de Rouse, llega un resultado similar.

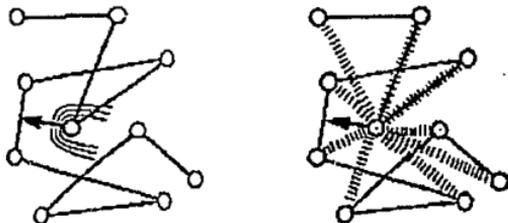


FIGURA 9.- Representación de la resistencia friccional encontrada por una esfera, sin interacciones hidrodinámicas (izq.) y con estas como considero Zimm en su modelo (der.)

La resistencia encontrada por la unión de una submolécula a través de sus alrededores, es caracterizada por un coeficiente de fricción f_0 , y se supone que un valor promedio puede ser utilizado para todas las uniones; f_0 es proporcional al número de unidades monoméricas q de una submolécula; específicamente $f_0 = q\zeta_0$, donde ζ_0 es el coeficiente de fricción monomérico, el cual se define como la fuerza de fricción por unidad de velocidad calculada por unidad monomérica, encontrada por una submolécula, cuando esta se empuja a través de sus alrededores con su energía térmica, experimentando rearrreglos configuracionales al azar.

Los movimientos de todas las uniones segmentales pueden ser descritos a través de una transformación de coordenadas como una serie de modos cooperativos. Cada modo representa el movimiento de una configuración instantánea en la cual los segmentos están coordinados a lo largo del contorno molecular de forma similar a los segmentos de un resorte vibrando. En la Fig 10 se observa que el primer modo es una traslación uniforme, pero los dos siguientes representan cambios configuracionales, habiendo N de estos modos. En esta teoría la fuerza de cada esfera es calculada como la suma de las fuerzas del impedimento hidrodinámico ocasionada por el disolvente, la fuerza asociada con el movimiento Browniano y la fuerza del tipo de Hook de los resortes, ocasionada por la vecindad de otras submoléculas. La ecuaciones generadas de este modelo para G' y G'' para polímeros fundidos son iguales a las del modelo de Rouse, solo que aquí el tiempo de relajación es calculado de la siguiente ecuación:

$$\lambda_p = \tau_p = \frac{\sigma^2 f_0 N^2}{6 k T p^2 \pi^2} \quad (29)$$

donde σ es la raíz cuadrada de la distancia promedio de una submolécula; las otras variables tienen el mismo significado que en la teoría de Rouse. La Teoría de Zimm

predice que G' a frecuencias elevadas, es proporcional a $\omega^{2/3}$ mientras que la teoría de Rouse predice que es proporcional $\omega^{1/2}$.



FIGURA 10.- Formas características del movimiento coordinado de una molécula flexible.

- Modelos no lineales de Giesekus y Bird⁹¹, de la esfera y el resorte .

Dentro de la teorías cinéticas las de Giesekus y Bird son las principales. La intención de estos investigadores fue desarrollar un modelo que mostrara los efectos reológicos no lineales, no como el caso de las teorías lineales de Rouse y Zimm. Para la realización de esto fue necesario usar el modelo de la campana falsa "dumbbell" (Fig 11), cuando el método de esferas y resortes es un mejor modelo para la cadena polimérica real. La razón de esto y de posteriores estudios, es que los procesos de grandes tiempos de relajación están más influenciados que los de cortos tiempos, en lo que respecta a la viscoelasticidad y por lo tanto el método de la campana falsa modela bien el proceso. Las teorías se desarrollaron para soluciones concentradas ó polímeros fundidos. Giesekus propuso que las moléculas que circundan a las moléculas orientadas creaban una resistencia no isotrópica por lo que el coeficiente de fricción depende de la dirección, y reemplazó el término $8kT\beta^2\zeta$ de las teorías lineales por un tensor para la movilidad no isotrópica.

Lo relevante de estas teorías es que llevan a ecuaciones constitutivas de orden superior del tipo Maxwell. Específicamente la viscosidad en el estado de corte es una constante, el coeficiente del primer esfuerzo normal es una constante positiva

y el segundo coeficiente del esfuerzo normal es cero. Otros modelos se han desarrollado básicamente con el mismo modelo; uno de ellos es el FENE-dumbbell (modelo de expansión finita, elasticidad no lineal - campana falsa).

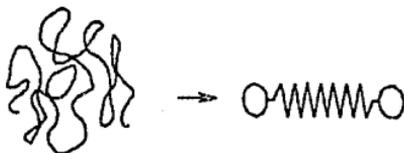


FIGURA 11.- Representación del comportamiento elástico de una cadena flexible, con el modelo de la campana falsa "dumbbell".

- Modelos de redes (Green y Tobolsky)^{91,94}.

La diferencia esencial entre este modelo y los modelos cinéticos para polímeros en solución y fundidos, es que los entrecruzamientos permanentes entre las moléculas del hule son reemplazados por uniones transientes en una red (Fig. 12). El concepto de transiente para la red que se forma en un hule no entrecruzado químicamente, es que ésta se rompe después de un tiempo de vida corto y se reforma en algún lado, haciendo al sistema fluido. Ya que la concentración de uniones permanece constante, las propiedades elásticas son constantes. La idea original de la red transiente es de Green y Tobolsky, la cual fue ampliamente desarrollada por Lodge y es generalmente asociada a este nombre.

Green y Tobolsky propusieron que los entrecruzamientos temporales no eran uniones que ocurran en sitios específicos a lo largo de la cadena polimérica, sino que eran causados por enredamientos, esto es restricciones topológicas ocasionadas por el impedimento al paso de una cadena a través de otra. Las suposiciones hechas por Green y Tobolsky en su modelo son:

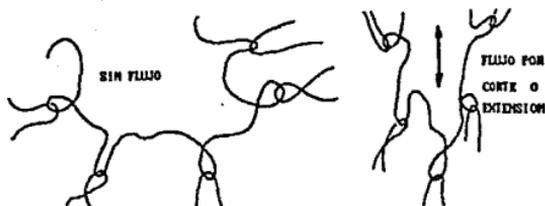


FIGURA 12.- Representación de los entrecruzamientos temporales de la teoría de Green y Tobolsky, en estado de equilibrio y de flujo.

- 1.- Los entrecruzamientos tienen una distribución Gaussiana.
- 2.- Los entrecruzamientos se deforman de manera similar hasta que se rompen.
- 3.- Los entrecruzamientos se rompen con una probabilidad constante por unidad de tiempo, independientemente de la deformación de la red.
- 4.- Los entrecruzamientos se reforman más rápido de lo que se rompen.
- 5.- Los entrecruzamientos se reforman en configuraciones típicas de equilibrio.

El modelo inicialmente supone que solo hay un tiempo de relajación, sin embargo Green y Tobolsky reconocieron que su teoría podría aplicarse a múltiples procesos de relajación. Esta extensión de la teoría fue realizada independientemente por Lodge y Yamamoto. La inclusión de múltiples tiempos de relajación es necesaria ya que la relajación de esfuerzos en sistemas poliméricos se lleva a cabo en varias décadas de tiempo.

- Modelos de reptación.

La teoría de los enredamientos de Edwards introdujo un nuevo concepto físico

el cual ha tenido una influencia impactante en el desarrollo de posteriores teorías moleculares para sistemas poliméricos. El concepto es la equivalencia entre una cadena forzada por enredamientos y/o entrecruzamientos, y una cadena relativamente libre, forzada dentro de un tubo é incapaz de escapar lateralmente. La línea central de la región tubular fue llamada trayectoria primaria y puede considerarse como pequeñas curvas las cuales tienen la misma topología que la cadena real; esta trayectoria es más corta que la real (Fig. 13).



FIGURA 13.- Modelo de reptación donde la trayectoria real es representada por la trayectoria A-B.

- Teoría de Gennes^{91, 95}.

Un concepto desarrollado posteriormente al de Edwards para polímeros no entrecruzados fue introducido por Gennes, quien tuvo ideas nuevas del mecanismo de deformación permanente ó flujo de las moléculas enredadas. Este concepto es que la única forma en la que puede escapar una molécula del tubo y por lo tanto ocasionar el flujo, es por difusión a través éste y se debe a un movimiento de reptación. Gennes hizo las siguientes suposiciones para la generación de su teoría:

1.- La longitud de las cadenas es muy grande en comparación con la distancia entre puntos de enredamiento vecinales, por lo que el movimiento de la cadena

es restringido fuertemente (Fig 14).

2.- El movimiento solo se lleva a cabo por la migración de ciertos defectos a lo largo de la cadena (Fig 15).

3.- Los defectos en la cadena están separados por una misma distancia.

4.- Los defectos permanecen en estado estacionario.

5.- El tiempo para la renovación completa de la conformación de la cadena es mucho mayor que el tiempo para el equilibrio de los defectos.

6.- Los efectos del volumen circundante son nulos.



FIGURA 14.- La cadena P es libre de moverse entre obstáculos fijos O, pero no puede cruzarlos.

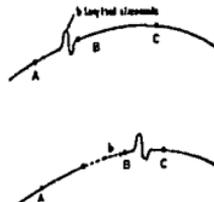


FIGURA 15.- Un defecto se mueve desde A hacia C, cuando cruza por el monómero B, éste es desplazado una longitud b.

Con las consideraciones anteriores Genies concluyó con su modelo que hay dos tiempos característicos para el movimiento de la cadena. Uno de ellos es el tiempo de equilibrio de la concentración de los defectos T_d , el cual es proporcional a M^2 y puede relacionarse al tiempo final de relajación de los estudios mecánicos. El otro tiempo es el requerido para una completa renovación de la conformación

de la cadena T , y es proporcional a M^3 , se ha sugerido que éste tiempo se relaciona con el tiempo característico para la transición del estado vítreo al estado de hule. Además concluyó que los coeficientes de la movilidad total y la difusión de la cadena son proporcionales a M^{-2} . Este modelo no determina ninguna relación del peso molecular con la viscosidad; además no incluye ningún efecto relacionado con la estructura monomérica, y la rigidez de las cadenas.

- Teoría de Doi-Edwards^{91, 99-99}.

Esta teoría es la extensión de las teorías de Edwards y Gennes, y básicamente la descripción del fenómeno es el mismo que el realizado por Gennes. Sin embargo la idea de Gennes es tratada en forma mas completa en términos matemáticos; y varias funciones de tiempos de correlación son calculadas por un nuevo método, que lleva a nuevos resultados.

La construcción del modelo de la cadena primaria (trayectoria primaria de Gennes), se divide en dos partes las cuales se basan en las siguientes suposiciones:

A) En el equilibrio (antes de cualquier deformación) el movimiento de la cadena primaria esta sujeto de forma similar a la teoría de Gennes a (Figs. 13 y 14) y consideran las siguientes suposiciones:

1.- En sistemas concentrados cada cadena polimérica se mueve de forma independiente del medio impuesto por las otras cadenas. Este medio formado por las otras cadenas es representado por un enrejado, en el cual la cadena es confinada y tiene forma de tubo.

2.- Cuando el sistema es deformado microscópicamente, el enrejado también se deforma acorde a la deformación.

3.- La cadena primaria es una cadena libremente unida, por etapas de cierta longitud.

4.- La cadena se mueve al azar hacia adelante y hacia atrás, a lo largo de ella misma. Por lo tanto cualquier punto de la cadena primaria sigue a sus vecinos. Excepciones importantes son la cabeza y la cola de la cadena primaria ya que ellas escogen direcciones al azar, lo que conduce a que solo los extremos de la cadena primaria pierden su trayectoria inicial.

B) Cuando ocurre la deformación el comportamiento dinámico es descrito por el modelo de la red de uniones deslizantes ("slip-link network") [Fig. 16] y se hacen las siguientes suposiciones:

1.- La cadena polimérica esta constituida por secciones lineales, que están limitadas por uniones deslizantes, las cuales son pequeños anillos a través de los que la cadena se desliza libremente.

2.- En el estado de equilibrio, las uniones deslizantes están separadas por una distancia a , en donde el número de unidades monoméricas no es constante.

3.- Las interacciones entre diferentes cadenas poliméricas son nulas, excepto para las uniones deslizantes, donde las cadenas se mueven libremente.

4.- Existe dos tipos de fuerzas (esfuerzo tensil) las cuales, estiran a la cadena en sus extremos con un valor constante, por que no hay movimientos laterales de las cadenas dentro del tubo.

La unión de las dos teorías (Gennes y la de las uniones deslizantes) describen el comportamiento de dos casos que se presentan en el proceso de deformación

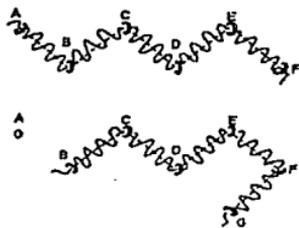


FIGURA 16.- Los enredamientos son representados por anillos. Cuando la cadena se desplaza la unión AB se destruye, pero otra es generada.

del polímero. Uno en el que los enredamientos son de poca importancia en una escala de pequeña longitud, debido a que para movimientos cortos de la cadena, las otras cadenas responden por medio de un reajuste local de sus posiciones y puede entenderse como un fluido viscoso normal, estos movimientos son bien representados por la teoría de Gennes. Y otro donde grandes movimientos, hacen que el efecto de los enredamientos sea importante, y su consecuencia característica es que la cadena para deslizarse lateralmente tiene otras cadenas que ofrecen un gran resistencia, mientras que el movimiento longitudinal tiene una resistencia menor.

De éste modelo las ecuaciones que resultan para la obtención del tiempo de relajación y los módulos G' y G'' son:

$$\lambda_p = \frac{\tau}{p^2} \quad ; \quad p = 1, 3, 5, \dots, N \quad (30)$$

$$G' = \frac{B}{\pi^2} G_n \sum_{p \text{ odd}} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega\tau/p^2)^2}{1 + (\omega\tau/p^2)^2} \quad (31)$$

$$G' = \frac{8}{\pi^2} G_0 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \frac{\omega\tau/p^2}{1 + (\omega\tau/p^2)^2} \quad (32)$$

donde ω es la frecuencia, G_0 es el módulo de la meseta y τ es el tiempo máximo de relajación, que se identifica como el inverso de la frecuencia de corte ω_c .

La teoría de Doi-Edwards predice bien el comportamiento reológico de los polímeros fundidos y disoluciones concentradas. Sin embargo presenta complicaciones cuando las moléculas tienen un gran tamaño y son muy flexibles, ocasionando un gran número de enredamientos. Otros factores que afectan las predicciones de ésta teoría, son la polidispersidad y la longitud de ramificaciones en la cadena principal.

III.3.2.3.- Equipos para las mediciones reológicas^{00,01}.

Dos diferentes tipos de métodos son utilizados para determinar el comportamiento viscoelástico, los cuales son estáticos y dinámicos. Las pruebas estáticas involucran la imposición de una etapa de cambio en el esfuerzo ó tensión y la observación del desarrollo en el tiempo de la tensión ó esfuerzo respectivamente. Los métodos dinámicos involucran la aplicación de un cambio armónico de la deformación. Dentro de estos últimos se encuentran los métodos de deformación oscilante, propagación de onda y de flujo estacionario. A continuación se describirán brevemente los métodos de propagación de onda y de flujo estacionario, y se realizará una descripción más amplia de los métodos de deformación oscilante ya que uno de ellos es el utilizado en este trabajo.

- Métodos de propagación de onda.

Básicamente las ondas son generadas en una superficie de la muestra, la cual esta en contacto con un generador de ondas y la evaluación de las funciones viscoelásticas requieren de la medida de la velocidad y la atenuación de las ondas

al pasar por la muestra. Una ventaja significativa de estos métodos es que pueden adaptarse a elevadas frecuencias; estos son utilizados en la región de los kHz y mayores hasta unos cientos de GHz. Han sido de invaluable ayuda para el estudio de líquidos que se comportan como Newtonianos en los otros tipos de reómetros.

- Métodos de flujo estacionario.

El flujo en estos reómetros es estacionario en el sentido de que la velocidad en un punto fijo es constante. Sin embargo la geometría del reómetro es construida de tal forma que elementos del fluido están bajo un corte oscilatorio. Un ejemplo típico es el reómetro ortogonal de Maxwell, que consiste de platos circulares paralelos separados una distancia h , montados sobre ejes paralelos separados por una pequeña distancia d , uno de los husillos es rotado a una velocidad constante Ω , y el otro rota libremente alcanzando una velocidad cercana al del primer husillo. Las componentes de las fuerza son medidas en un y otro plato, la interpretación de los datos se realiza suponiendo que el segundo husillo tiene también una velocidad Ω .

- Deformación oscilatoria.

El uso de métodos oscilatorios se ha incrementado considerablemente con el desarrollo de reómetros comerciales y tuvieron un mayor impulso cuando el equipo fue capaz de procesar las señales de entrada y salida que daban los componentes en fase y fuera de ella de forma directa. Con los equipos modernos es posible ver automáticamente los componentes de los módulos en función de la frecuencia, además de que pueden cubrir intervalos de frecuencia entre 10^3 y 10^3 s^{-1} . Si se desean datos a mayores tiempos, pueden requerirse pruebas estáticas. Para el caso de tiempos mas pequeños que el límite del equipo, pueden utilizarse los métodos de propagación de onda. Algunos equipos utilizados para las mediciones reológicas por métodos de deformación oscilatoria son:

1) Reómetros de corte sencillo de platos paralelos.

Los experimentos de oscilaciones sencillas se basan en la conducción de una superficie con un desplazamiento periódico conocido y la medición de la fuerza periódica en la superficie del otro lado del espesor de la muestra, con un sensor sin movimiento (Fig 17). La fuerza y el desplazamiento son proporcionales al esfuerzo y a la deformación respectivamente, por lo que su monitoreo, es equivalente a trazar el cambio sinusoidal del esfuerzo y la deformación con el tiempo. El ángulo de desfaseamiento de la fuerza y el desplazamiento es el mismo que el que hay entre el esfuerzo y la deformación. Para este tipo de reómetros los módulos se calculan de la siguiente manera:

$$G' = (f_o/bx_{o1}) \cos \delta \quad (33)$$

$$G'' = (f_o/bx_{o1}) \sen \delta \quad (34)$$

donde f_o y x_{o1} son los valores máximos de la fuerza y el desplazamiento. Equipos como los diseñados por Zakharenko y colaboradores, Middleman, Goldstein y Miles tienen este funcionamiento.

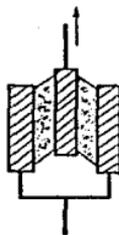


FIGURA 17.- Geometría de platos paralelos para corte simple.

ii) Viscosímetros de cono y plato ó de platos paralelos.

Estas geometrías (Fig. 18) son de las más utilizadas para la caracterización de las propiedades reológicas de polímeros fluidos ó fundidos. Esta geometría fue ampliamente utilizada por Mooney y Ewart para eliminar los efectos terminales que presentan en los viscosímetros cilíndricos. Sin embargo su uso fue promovido por Weissenberg, quien mostró que la geometría puede usarse para medir esfuerzos normales y comercializó el instrumento.

Existen dos formas en las que puede aplicarse la rotación ó oscilación y la medición del par. La primera es mover uno de los componentes (el cono ó el plato) y medir el par en el mismo, mientras que el otro método consiste en mover uno de los componentes y medir el par en el otro. El par puede ser detectado a través de un transductor de presión. En los viscosímetros modernos, el primer método es empleado en los instrumentos Haake, Contraves, Shirley y Bookfield; el segundo método es utilizado por los reómetros Weissenberg y Rheometrics.

Si el líquido en estudio tiene una viscosidad baja, altas velocidades rotacionales son generalmente requeridas para producir torques grandes que puedan ser medidos adecuadamente. Bajo estas circunstancias un flujo secundario puede producirse, el cual absorbe energía, incrementando el par, lo cual es un error asociado con el corte viscoso.

Para el caso de reómetros de cono y plato es importante que estos sean colocados de tal forma que la punta falsa del cono este sobre la superficie del plato. Para un espesor de ángulo de 1° y un radio de 50 mm, cada $10 \mu\text{m}$ de error en la separación axial se produce un error del 1% en la velocidad de corte. Para evitar el error del contacto de la punta del cono en el plato, el cono es truncado por una pequeña cantidad (Fig 18). En el caso de los platos paralelos, la distancia entre los platos debe ser escogida de tal forma que se eviten efectos inerciales

de la muestra y la salida de la muestra del límite del plato a elevadas frecuencias.

Se ha propuesto que el efecto de fuerzas inerciales sobre las mediciones es casi nula si la densidad de la muestra es pequeña comparada con los valores G'/h^2v^2 ó G''/h^2v^2 , donde h es el espesor de la muestra y v es la frecuencia en Hz. El primer criterio es equivalente a decir que el espesor de la muestra es pequeño comparado con la longitud de onda de la onda de corte propagada a través del polímero. El segundo es que la deformación no experimenta disturbios dentro del espesor de la muestra.



FIGURA 18.- Geometrías de (a) cono y plato y (b) de platos paralelos.

Si el espesor de la muestra es mayor que la longitud de onda de la onda de corte, otras ondas son propagadas en el medio, las cuales decrecen en amplitud conforme avanzan desde la superficie en movimiento hacia el lado opuesto, lo cual lleva a mediciones erróneas del par detectado. En líquidos viscoelásticos (como polímeros fundidos) la separación de las superficies que contienen a la muestra, usualmente pueden ser lo suficientemente grande para que la longitud de onda sea nula antes de que la superficie contraria se alcanzada y no ocurra ninguna reflexión; en algunos casos la amplitud es nula dentro de una distancia extremadamente corta de la superficie en movimiento.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo fue desarrollado en dos instituciones, la parte correspondiente a la síntesis de los polímeros, la determinación de pesos moleculares y microestructura se realizó en el Laboratorio de Investigación de Industrias Negromex S.A. y la parte referente a la caracterización reológica que comprendió la determinación de la temperatura de transición vítrea y las pruebas mecánicas dinámicas se realizaron en el Departamento de Polímeros de la Facultad de Química de la UNAM en C.U..

IV.1.- REACTIVOS UTILIZADOS.

1,3 Butadieno grado técnico.

Ciclohexano grado técnico.

n-Hexano grado Técnico.

n- Hexano grado reactivo.

Solución de n-Butil-litio (nBuLi) en Ciclohexano 2M.

Solución de Iso-propanol en Ciclohexano 0.3M.

Solución de Bis-terbutil-hidroxi-tolueno (BHT), en Ciclohexano 0.3 gr/ml.

N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TMEDA) grado técnico.

Diethylenglicol dimetil éter (Diglima) grado reactivo analítico (R.A.).

Solución de complejo 1, 10 Fenantrolina - nBuLi en Ciclohexano 0.025 mg/ml.

Tetracloruro de silicio grado R.A..

Metiltricloro silano grado R.A..

Dimetildicloro silano grado R.A..

Metil ester grado R.A..

Cloruro de Benzoilo grado R.A..

Acido sulfúrico grado R.A..

Acido nítrico grado R.A..

Hidruro de litio-aluminio grado R.A..
Cloruro de calcio anhídrido grado R.A..
Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC.
Bisulfuro de carbono grado espectroscópico.
Sodio metálico.
Nitrógeno comprimido.
He de alta pureza.
Aire comprimido.
Malla molecular de 4 Å.
Alúmina activada.
Estandares de poliestireno de Mp de 3×10^5 , 4.1×10^5 , 2.5×10^5 , 9.5×10^4 ,
 5×10^4 y 8.5×10^3 .

IV.2.- MATERIAL Y EQUIPOS UTILIZADOS.

Matraces volumétricos de 2, 10, 50 y 100 ml.
Matraces bola de 25, 50 y 100 ml con juntas 24/40.
Matraces erlenmeyer.
Embudos de filtración por gravedad.
Filtros Whatman.
Tapones de hule para juntas 24/40.
Embudo de separación de 1 lt.
Vasos de precipitado de 50, 100 y 200 ml.
Canulas de acero inoxidable.
Parrillas de agitación.
Barras magnéticas
Canastillas de calentamiento.
Cristalizadores.
Equipo para destilación de vidrio con juntas 24/40.

Jeringas para preparación de muestras para GPC de 5 ml.
Jeringas de precisión con sello de teflón y llave de paso de 1, 2, 5 y 10 ml.
Equipo de vidrio para filtración a vacío Millipore.
Filtros Millipore tipo GV de 0.22 μ M de 2.5 cm y 0.5 cm de diámetro.
Celdas para análisis de líquidos por infrarrojo de Bromuro de potasio.
Equipo para destilación de vidrio con matraz bola de 15 lts.
Bomba de vacío Worthintong.
Balanza analítica Sartorius 1700.
Estufa de vacío Fisher Scutefin 281-A.
Baño recirculador Exacal modelo 251-H.
Baño recirculador Lauda.
Enfriador de inmersión Cole-Palmer.
Reactores de vidrio enchaquetados CHEMCO de 1 y 3.4 lts, acoplado a un sistema de adición de reactivos en atmósfera inerte.
Cromatógrafo de líquidos HP 1050 equipado con detector diferencial de índice de refracción HP 1037-A, columnas Sodhex KF-803, KF-805 y KF-80M y estación de datos HP 9000-300.
Espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Nicolet 20-SXB.
Sistema acoplado Gases-Masa. Cromatógrafo de gases HP 5890 y selector de masas HP 5970.
Equipo de resonancia magnética nuclear Varian serie XL-300.
Calorímetro diferencial de barrido DuPont 9900.
Espectrómetro dinámico Rheometrics modelo VE.

IV.3.-DESCRIPCION DE LOS METODOS DE PURIFICACION, SINTESIS Y CARACTERIZACION.

La polimerización aniónica se ve afectada por la presencia de sustancias tales como el agua adsorbida en la superficie del sistema de reacción, la cual es difícil

de eliminar y que reacciona rápidamente con los carbaniones, el vapor de agua, el oxígeno y el bióxido de carbono presentes en el aire, los cuales reaccionan con las especies alquililitadas; en particular el oxígeno causa serios problemas, debido a que reacciona de forma relativamente lenta con los carbaniones y es difícil de remover del sistema de reacción. La existencia de las impurezas ya mencionadas así como de cualquier sustancia que reaccionen con carbaniones dara como resultado polibutadienos con macro y microestructura diferente a la esperada ó retardar la reacción. Por lo tanto el sistema de reacción para la síntesis de polibutadienos por polimerización aniónica debe mantenerse en atmósfera inerte y los reactivos utilizados deben estar libres de los compuestos antes mencionadas.

IV.3.1.- Purificación de reactivos.

- Eliminación de compuestos aromáticos del n-Hexano.

Según H. L. Hsieh la presencia de compuestos aromáticos inducen cambios en la microestructurales de los polibutadienos, para probar si la cantidad presente de estos (trazas) en el n-Hexano utilizado afectan la microestructura del polímero, se eliminaron los compuestos aromáticos por nitración y sulfonación y se realizaron algunas síntesis de polibutadienos con el disolvente purificado; el método empleado fue el siguiente:

Se colocaron 500 ml de n-Hexano en un embudo de separación y se adicionó alrededor de 20 ml de una mezcla 50:50 de Ac. sulfúrico/Ac. nítrico, y se agitó vigorosamente, y se decantó la fase coloreada (compuestos aromáticos nitrados y sulfonados). Después se adicionaron 10 ml de Ac. sulfúrico (2 veces) para terminar la sulfonación de los compuestos aromáticos hasta que no hubo coloración. El Ac. sulfúrico residual fue eliminado con 2 adiciones de agua destilada, agitando y decantando en cada ocasión. Para secar el n-Hexano se adicionó Cloruro de

sodio anhidro y se filtró el disolvente, posteriormente se destiló el n-Hexano con la técnica que se describe mas adelante.

- Eliminación de agua y oxígeno de los disolventes.

Los disolventes utilizados traen cierta cantidad de agua, oxígeno y otros compuestos con hidrógenos activos llamados "venenos", eliminar estos compuestos de las sustancias a utilizar fue necesario, ya que reaccionan con el iniciador, inhibiendo la polimerización. En el caso de los disolventes se utilizaron dos métodos de destilación, aplicándose cada uno de ellos de acuerdo con el uso del disolvente (para preparación de disoluciones de reactivos ó para la síntesis), esto debido al volumen ocupado en cada caso.

a) Purificación de disolvente utilizado para la preparación de disoluciones.

Como las cantidades de disolvente utilizadas para este fin no son grandes, se realizó la destilación en presencia de nBuLi en atmósfera de nitrógeno, con tiempos de reflujo de 1 a 2 hrs; la adición de nBuLi en la destilación asegura que todas las impurezas que reaccionan con él son eliminadas. El equipo de destilación empleado en este caso se muestra en la Fig. 19.

b) Purificación de disolvente utilizado para la síntesis.

En este caso lo más importante fue eliminar el agua y el oxígeno, los cuales pueden consumir grandes cantidades de iniciador, por lo cual se realizó la destilación en presencia de sodio metálico en atmósfera de nitrógeno, dando tiempos de reflujo de 4 a 5 hrs. En la Fig. 20 se presenta el equipo de destilación utilizado. La eliminación de alguna otra sustancia que reaccione con el iniciador no fue necesaria en esta etapa, ya que en el momento de la síntesis, se realizó la eliminación de ellos, en el reactor, por medio de la titulación con nBuLi, lo cual será descrito posteriormente.

- Purificación del 1,3 Butadieno.

Los principales contaminantes del 1,3 Butadieno son el Terbutilcatecol, utilizado como estabilizador y agua los cuales interfieren en la polimerización aniónica. Antes de alimentarse al reactor, el 1,3 Butadieno se pasó por dos columnas empacadas conectadas en serie. La primera de ellas con malla molecular de 4 Å para retener el inhibidor y parte de la humedad. La segunda de ellas con alúmina para retener las trazas de inhibidor y el resto de la humedad. Posteriormente ya en el reactor la mezcla de monómero y disolvente fue titulada con nBuLi para eliminar cualquier traza de "venenos" que pudieran quedar antes de iniciar la polimerización.

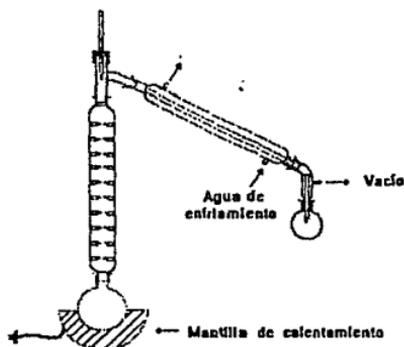


FIGURA 19.- Equipo para destilación de los disolventes utilizados en la preparación de disoluciones y la purificación de los modificadores.

- Purificación de modificadores.

La purificación de los modificadores se realizó eliminando los productos de descomposición, humedad y otras impurezas, por destilación a presión reducida sobre Hidruro de litio-aluminio, debido a los relativos altos puntos de ebullición a presión atmosférica de los modificadores (Teb. > 200 °C). El destilado se almacenó en refrigeración por un período máximo de 1 semana, ya que se observó

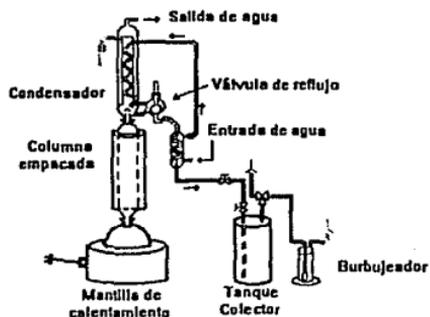


FIGURA 20.- Equipo de destilación para el disolvente utilizado en la síntesis.

que después de éste tiempo las sustancias iniciaban su descomposición. En la Fig. 19 se muestra el equipo utilizado para esta destilación.

- Purificación del Metil ester.

Este agente acoplante se purificó por medio de destilación a vacío a 1 mmHg a temperatura ambiente, en un sistema para destilación de vidrio con juntas 24/40. (Fig. 19). El destilado se almacenó 2 días como máximo, por su rápida descomposición.

- Valoración del nBuLi.

Es de suma importancia conocer la concentración de la disolución de nBuLi para calcular la cantidad necesaria a utilizar y controlar el peso molecular; la valoración de la solución de nBuLi en Ciclohexano se realizó de la siguiente forma:

En un matraz de 100 ml con una barra magnética para su agitación y con un tapón de hule para evitar la entrada de aire, se transvasaron con ayuda de una cánula aproximadamente 50 ml de Ciclohexano purificado, y a continuación se

agregaron 0.1 ml de complejo 1, 10 Fenantrolina-nBuLi como indicador y se procedió a titular la disolución con el nBuLi hasta alcanzar una coloración naranja-rojiza, para asegurar que el disolvente se encontraba libre de compuestos que pudieran reaccionar con el nBuLi. A continuación se adicionó una cantidad conocida de disolución de Iso-propanol en Ciclohexano 10M (la disolución a titular se decolora), y se valoró de nuevo con la disolución de nBuLi hasta el vire, esto se realizó varias veces, sin la adición de mas indicador, hasta establecer la concentración de la disolución de nBuLi. Todas las adiciones de reactivos se realizaron con jeringas de precisión, las cuales se muestran en la Fig. 21.



FIGURA 21.- Jeringa de precisión utilizada en la adición de reactivos.

- Preparación de disoluciones.

La preparación de las disoluciones de reactivos utilizados se realizó transvasando con ayuda de una cánula el disolvente en atmósfera de nitrógeno a los matraces adecuados y posteriormente adicionando los reactivos con jeringas de precisión.

IV.3.2.- Procedimiento para la síntesis.

El procedimiento para la síntesis de los polibutadienos se realizó en un sistema de reacción diseñado para este propósito (Figs. 22 y 23). La secuencia de los pasos realizados para efectuar las síntesis fue:

- Se cargó el reactor con el disolvente y monómero.

- Se inicio el enfriamiento ó calentamiento de la disolución de reacción según

fuera lo requerido, hasta alcanzar la temperatura de síntesis.

- Durante el enfriamiento ó calentamiento del reactor se adicionó el modificador (cuando fue necesario), el indicador (3 ml) y se procedió a titular la disolución con nBuLi; en este punto se tuvo que ser muy preciso debido a que una adición de iniciador mayor a la requerida para eliminar las impurezas, inicia la polimerización. El color de la disolución titulada (naranja-rojizo) no debe "perderser" por lo que fue necesario esperar al menos 1 minuto para asegurar que todos los venenos en la disolución de reacción habían sido eliminados.

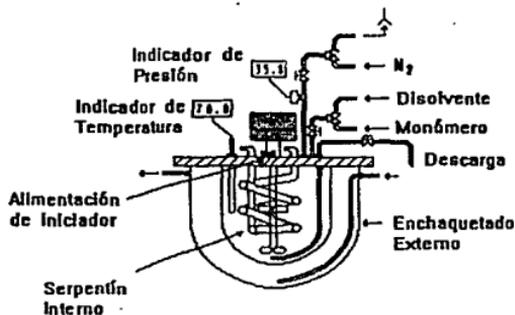


FIGURA 22.- Reactor de vidrio utilizado para la síntesis de los polibutadienos.

- A continuación se agregó la cantidad requerida de nBuLi para iniciar la polimerización, la cual se consideró terminada cuando el perfil de presión se hizo asintótico.

- Cuando se requirieron muestras de la mezcla de reacción a un cierto tiempo,

modificador (cuando fue necesario) y la segunda carga de monómero.

- Una vez finalizada la reacción se agregó la cantidad adecuada de agente acoplante (cuando se requirió) y se dejó el tiempo necesario para que la reacción de acoplamiento se llevara a cabo.

- Para finalizar la polimerización fue necesario terminar las cadenas vivas de polímero y protegerlas de su oxidación utilizando BTH, el cual fue adicionado hasta la decoloración de la disolución de reacción, lo que indicó que todas las cadenas vivas habían sido terminadas. Se adicionó un exceso de BHT para proteger al polímero; el exceso de antioxidante fue el mismo en todos los polímeros sintetizados, ya que su presencia puede tener efectos en sus características reológicas. En la Fig. 24 se muestra las reacciones que ocurren en la polimerización del 1,3 Butadieno.

IV.3.3.- Caracterización de macro y microestructura.

- Preparación de muestras para su caracterización.

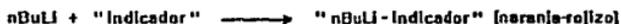
La disolución de polibutadieno se colocó en cristalizadores y se realizó la eliminación del disolvente por medio de vacío (240 mmHg) y calentamiento moderado (40 °C) para evitar la degradación del polímero.

- Determinación de los pesos moleculares y su distribución.

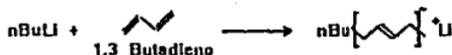
Se utilizó un equipo de Cromatografía de permeación en gel (GPC) con detector diferencial de índice de refracción, para determinar los pesos moleculares y la distribución de los mismo. Se prepararon disoluciones de hule en THF con una concentración de 4 mg/ml, las cuales se filtraron utilizando membranas de 0.22

μM ; posteriormente las muestras se inyectaron en el equipo de GPC para su análisis;

Titulación:



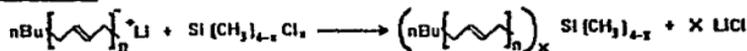
Iniciación:



Propagación:



Acoplamiento:



Terminación:

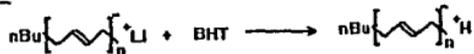


FIGURA 24.- Esquema de las etapas de la polimerización del 1,3 Butadieno iniciada con nBuLi.

se utilizó como fase móvil THF con un flujo de 1 ml/min. y una temperatura de 35 °C. El equipo utilizado cuenta con una estación de datos y un programa que calcula los pesos moleculares y su distribución. Se utilizaron como sustancias patrón para la curva de calibración, poliestirenos de distribución estrecha y peso molecular conocido. Para obtener los pesos moleculares absolutos de los polibutadienos se emplearon las constantes de Mark-Houwink-Sakurada de la Tabla 3 y al Ec. 3.

- Determinación de la microestructura.

Se empleó un método de espectrometría de infrarrojo (FTIR) para determinar la microestructura de los polibutadienos. Los valores obtenidos con ésta técnica se compararon con los de RMN ¹H, los resultados se presentan en el próximo capítulo.

Las concentraciones de grupos trans y vinilos en el polímero se determinaron, por la intensidad de las bandas de absorción 910 (vinilos) y 965 (trans) cm⁻¹ de longitud de onda, el contenido de grupos cis se calculó por diferencia. Se pesaron en un matraz aforado de 10 ml alrededor de 200 mg de hule y se llevó al aforo con bisulfuro de carbono; de la disolución con ayuda de una jeringa se puso la cantidad necesaria en una celda de KBr, para análisis de muestras líquidas, con espesor constante de 0.25 mm (Fig. 25) y posteriormente se colocó la celda en el FTIR para su análisis. Se utilizaron muestras de referencia de polibutadienos con microestructura conocida, la cual se determinó previamente por RMN. El equipo empleado cuenta con una unidad de procesamiento de datos que permite ampliar la zona donde se encuentran las bandas de los grupos vinilos y trans para un mejor análisis. El contenido de vinilos y trans se calculó de las siguientes ecuaciones:

$$F_c = \frac{w_r \%V_r}{A_r} \quad ; \quad \%V = \frac{F_c A}{w} \quad (35)$$

donde w y w_r son los pesos de la muestra analizada y de la muestra de referencia respectivamente, A y A_r es la absorbancia del grupo microestructural en la muestra analizada y la muestra de referencia respectivamente y F_c es el factor característico de cada grupo.

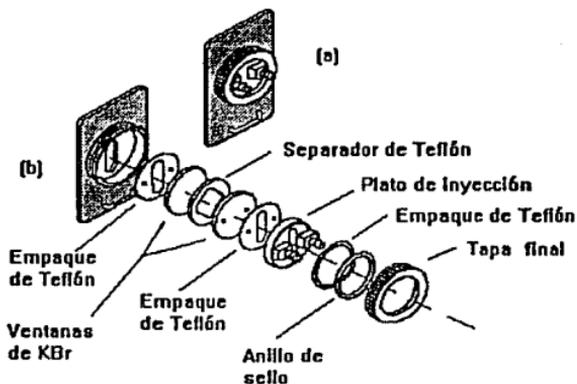


FIGURA 25.- Celda utilizada para el análisis de microestructura de los polibutadlenos por FTIR.

IV.3.4.- Caracterización reológica,

- Determinación de la temperatura de transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea se realizó en un calorímetro diferencial de barrido DuPont 9900 a una velocidad de barrido de temperatura de 10 °C/min. a panel abierto con flujo de nitrógeno, en un rango de temperaturas de -150 °C a 100 °C. El equipo posee una unidad de procesamiento de datos que permite determinar la Tg del material analizado.

- Pruebas mecánicas dinámicas.

Estas pruebas se realizaron en un Rheometrics VE. Se efectuaron barridos de frecuencia de 0.1 a 100 rad/seg. a 50 °C con una geometría de cono y plato de 25 mm de diámetro, con un ángulo del cono de 1 rad. y un espesor de 50

micras. El equipo determina los módulos G' , G'' y la viscosidad compleja. Algunos resultados fueron comparados con los de un Rheometrics RDS-II, los cuales se presenta en el capítulo IV.

IV.4.- EXPERIMENTOS REALIZADOS.

Como se mencionó anteriormente en el capítulo III son varios factores los que afectan la microestructura, macroestructura y topología de los polibutadieno, por lo que se realizaron varias pruebas para determinar cuales eran las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de los polibutadienos requeridos, los experimentos realizados fueron los siguientes:

- Efecto de la presencia de compuestos aromáticos en el n-Hexano.

Se realizaron reacciones con n-Hexano con y sin los compuestos aromáticos en las mismas condiciones de temperatura, relación monómero/disolvente y cantidad de iniciador.

- Efecto del disolvente.

Se realizaron varias reacciones con Ciclohexano y n-Hexano como disolventes con las mismas condiciones y tiempo de reacción. Cuidando que éste último fuera igual en todas la reacciones para observar el efecto sobre el peso molecular.

- Reactividad y efecto sobre la microestructura con el tiempo de reacción en presencia de modificadores.

Para esto se llevaron a cabo reacciones en presencia de los modificadores a la misma temperatura, relaciones monómero/disolvente y modificador/iniciador, tomándose muestras a diferentes tiempos de reacción.

-Efecto del peso molecular sobre la microestructura.

Aquí se obtuvieron polibutadienos con diferente peso molecular para observar si el tamaño de las cadenas intervienen en la generación de grupos vinilo, en presencia de los modificadores. Las reacciones se llevaron a cabo a una misma temperatura y relaciones monómero/disolvente y modificado/iniciador.

- Efecto del modificador.

Se realizaron reacciones a la misma temperatura, cantidad de iniciador y relaciones monómero/disolvente. Aquí también se llevaron a cabo reacciones en las cuales se adicionaron dos modificadores.

- Efecto de la temperatura de reacción.

En este caso se realizaron reacciones con cada modificador a diferentes temperaturas, en un rango de 0 °C a 80 °C, con relaciones modificador/iniciador y monómero/disolvente constantes.

- Efecto de la relación modificador/iniciador.

Se llevaron a cabo reacciones a una misma temperatura y relación monómero disolvente, variando la relación modificador/iniciador.

- Eficiencia de acoplamiento.

Para éste punto se llevaron a cabo reacciones para obtener polibutadienos los cuales fueron di, tri ó tetra-acoplados con diferentes agentes acoplantes, adicionando cantidades estequiométricas para obtener un cierto porcentaje de acoplamiento, hasta alcanzar el 100% (cuando fue posible).

- Efecto de las políticas de adición de monómero y modificador sobre la topología.

Se realizaron reacciones con los modificadores con dos políticas de adición. Una de ellas fue polimerizar a bajas temperaturas ($T < 0$ °C) en presencia del

modificador hasta agotar el monómero para genera un polibutadienil-lítio con alto contenido de vinilos y a continuación se incremento la temperatura hasta 70 °C y se adicionó mas monómero par continuar la polimerización y para crear un bloque con bajo contenido de vinilos. La segunda fue polimerizar a elevada temperatura ($T > 70\text{ °C}$) y sin modificador hasta agotar el monómero para generar un polibutadienilítio con bajo contenido de vinilos y después disminuir la temperatura hasta 0 °C para adicionar el modificador y otra cantidad de monómero, continuando la polimerización para generar un bloque con alto contenido de vinilos.

En el apéndice A se presenta una tabla de los experimentos realizados, para observar los efectos sobre la micro y macroestructura del polibutadieno antes mencionadas. En el apéndice B se muestra un ejemplo de los cálculos típicos realizados para la determinación de las cantidades de reactivos utilizados en la síntesis.

CAPITULO V

RESULTADOS

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la investigación de diversos parámetros que afectan a la síntesis del polibutadieno, así como el comportamiento mecánico dinámico de los polímeros sintetizados de acuerdo a sus características macro y microestructurales; además se verificó la validez de las técnicas y equipos utilizados en este trabajo. En la parte que corresponden a la síntesis se analizaron los siguientes parámetros:

- Efecto de los disolventes utilizados, los cuales fueron ciclohexano y hexano, sobre el comportamiento de la reacción y la microestructura.
- Efecto del peso molecular M_n , la temperatura de reacción, el tipo de modificador utilizado y las políticas de adición de modificador, sobre la microestructura.
- Reactividad de los iniciadores.
- Efecto de la relación modificador/iniciador sobre la microestructura.
- Evaluación de agentes acoplantes.
- Resumen de los diferentes polibutadienos sintetizados.

En la parte de caracterización reológica se presentan los siguientes resultados:

- Efecto de la microestructura del polibutadieno sobre la temperatura de transición vítrea, T_g .

- Efecto del peso molecular y microestructura sobre la viscosidad compleja, viscosidad newtoniana, módulo elástico, módulo viscoso y TAN δ .

V.1- CARACTERIZACION (METODOS Y EQUIPO).

V.1.1.- Sistema de reacción.

Se determinó la repetibilidad y reproducibilidad en el peso molecular M_n de los polímeros en el sistema de reacción utilizado para la síntesis de los polibutadienos, encontrándose un 98.1% y 97.3% ¹⁰⁰ respectivamente para estas pruebas. Se utilizó el método de GPC y las constantes de Mark-Houwink-Sakurada (Tabla 3) para determinar el M_n (Fig. 26).

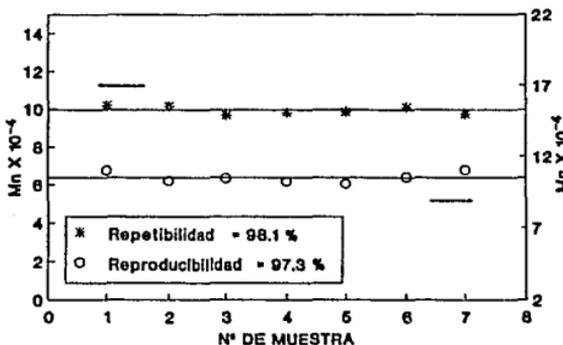


FIGURA 26.- Repetibilidad y reproducibilidad del sistema de reacción utilizado en la síntesis de los polibutadienos.

V.1.2.- Micro y macroestructura.

Se analizaron varias muestras de polibutadienos (Fig. 27) por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear protónica (RMN H^1). Tomando como base los resultados de RMN H^1 se determinó la confiabilidad del método de FTIR para la determinación de la microestructura de los polibutadienos (% trans, % cis y % vinilos), encontrándose un porcentaje de error del método de FTIR con respecto al de RMN H^1 de 0.93 %, lo que demuestra que la técnica de FTIR es adecuada para la caracterización de la microestructura de los polibutadienos.

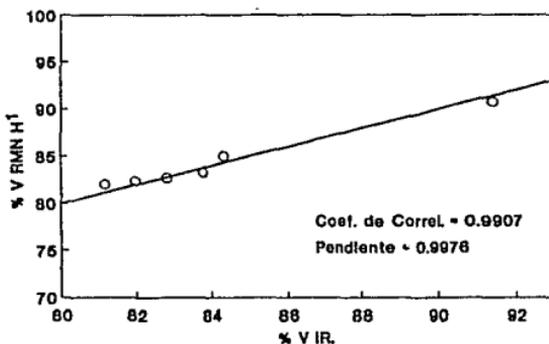


FIGURA 27.-Desviación del método de FTIR con respecto del de RMN H^1 .

Por lo antes mencionado, la microestructura de los polibutadienos sintetizados se determinó por FTIR, utilizando sustancias de referencia que fueron caracterizadas por RMN H^1 (Tabla 6).

La macroestructura de los polímeros sintetizados se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC); se encontró que el método tiene una repetibilidad

del 99.26% (tanto por lote, como para una misma muestra) y una reproducibilidad del 99.25%. Los resultados se muestran en la Fig. 28.

TABLA 6.- Características de los polibutadienos, utilizados como referencia, para determinación de la microestructura.					
MUESTRA	Mn	Mw/Mn	%trans	% cis	% vinilos
STD-1	72919	1.1065	6.4	8.7	84.9
STD-2	120130	1.0386	50.0	41.0	9.0

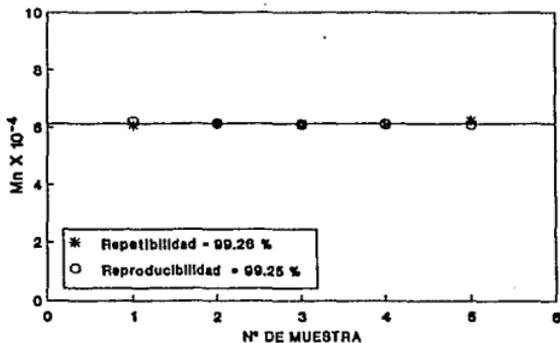


FIGURA 28.- Resultados de las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad del método de GPC.

V.1.2.- Reología.

La caracterización reológica se llevó a cabo en un espectrómetro dinámico Rheometrics V-E y se compararon los datos de algunas muestras con los de un

Rehometrics RDS-II, los resultados de ambos equipos se muestran en las figuras 29 y 30, observándose gran similitud entre los datos de los dos reómetros, lo que confirma la veracidad de los datos obtenidos con el Rhometrics V-E.

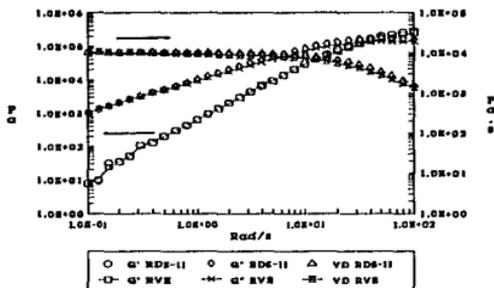


FIGURA 29.- Resultados comparativos entre los datos reológicos de una muestra corrida en los reómetros RLV y RDS-II.

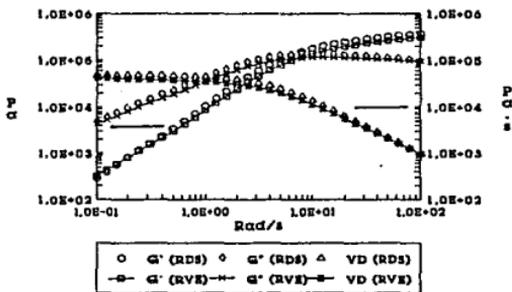


FIGURA 30.- Resultados comparativos entre los datos reológicos de una muestra corrida en los reómetros RVL y RSD-II.

V.2.- SINTESIS.

V.2.1.- Efecto del disolvente.

El disolvente generalmente utilizado para producir polibutadienos con bajo contenido de vinilos a temperaturas elevadas ($T > 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) es el Ciclohexano (P.f. = $6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹⁰¹; mismo que fue empleado para sintetizar los polibutadienos con bajo contenido de vinilos en el presente trabajo; y en cambio, se utilizó n-Hexano (P.f. = $-94\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹⁰¹ para sintetizar polibutadienos con alto contenido de vinilos, debido a que la temperatura de reacción requerida, para preparar los polibutadienos con alto contenido de vinilos, con la utilización de modificadores fue $\leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se realizaron reacciones en condiciones idénticas con ambos disolventes, observándose lo siguiente:

- 1.- El tiempo necesario para alcanzar un cierto grado de conversión, representado por la velocidad de disminución de la presión con el tiempo de reacción $[-(dP/dt)]$ es menor cuando se utiliza Ciclohexano que cuando se utilizan Hexano (Tabla 7 y Figs. 31 y 32).
- 2.- La pendiente del perfil de la temperatura de reacción, dT/dt , (donde T y t son la temperatura y el tiempo respectivamente) cuando se emplea Ciclohexano es mayor que cuando se emplea el n-Hexano, lo cual indica que el disparo de la reacción fue más rápido para el Ciclohexano (Tabla 7 y Figs. 31 y 32).
- 3.- La diferencia de temperaturas $T_i - T_{máx.}$ es de $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando se emplea Ciclohexano y $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ con n-Hexano (donde T_i y $T_{máx.}$ son la temperatura inicial y máxima alcanzada en la reacción respectivamente), lo cual indica que el sistema de reacción disipa mas energía cuando se utiliza Ciclohexano que cuando se utiliza n-Hexano.

4.- La microestructura del polibutadieno no es afectada por el cambio de disolvente (ver Tabla 8).

Según H. L. Hsieh ¹⁸ la microestructura del polibutadieno es modificada cuando se utiliza como disolvente Benceno ó Tolueno; el análisis por cromatografía de gases-masas del n-Hexano reveló la presencia de estos compuestos en pequeñas cantidades, por lo que se realizaron reacciones con disolvente tratado (del cual se eliminaron estas impurezas) y sin tratar, observándose que no hubo un efecto apreciable sobre el contenido de grupos vinilo en el polibutadieno (Tabla 9) cuando el Benceno y el Tolueno estuvieron en concentraciones de trazas.

Tabla 7.- Efecto del disolvente sobre el comportamiento de la reacción.

MUESTRA	DISOLVENTE	Mn	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{0.8 \text{ min.}}$	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_{4.8 \text{ min}}$
MS-1	n-HEXANO	44210	1.5	1.05
MS-2	"	43093	1.7	1.00
MS-3	CICLOHEXANO	70036	4.1	2.51
MS-4	"	73750	4.0	2.65

V.2.2.- Efecto del peso molecular (Mn).

En presencia de Diglima ó TMEDA el cambio en el peso molecular Mn del polibutadieno no tuvo efecto sobre la cantidad de grupos vinilos debido a efectos estéricos, lo cual puede apreciarse en la Fig. 33. El intervalo de peso molecular Mn estudiado en este trabajo fue de 20,000 a 75,000. Un resultado similar fue obtenido por H. L. Hsieh para los polibutadienos sintetizados sin modificador²⁹.

TABLA 8.- Microestructura de polibutadienos sintetizados utilizando Ciclohexano (MS-3) y n-Hexano (MS-1) como disolventes.

MUESTRA	Mn	Mw/Mn	%trans	% cis	% vinilos
MS-1	43093	1.0272	51.3	40.4	8.3
MS-3	70036	1.0345	50.5	41.5	9.0

TABLA 9.- Caracterización de polibutadienos sintetizados utilizando n-Hexano con y sin impurezas (Benceno y Tolueno)

MUESTRA	T °C	DISOLVENTE	Mn	Mw/Mn	%V
MS-5	1	s/purif.	35247	1.117	84.33
MS-6	1	purif.	29000	1.118	85.31

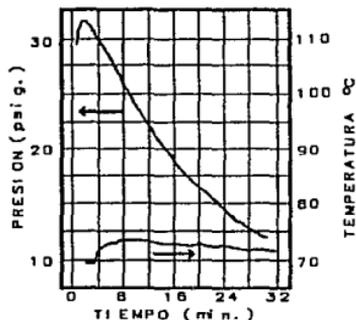


FIGURA 31.- Perfiles de temperatura y presión de la reacción con n-Hexano.

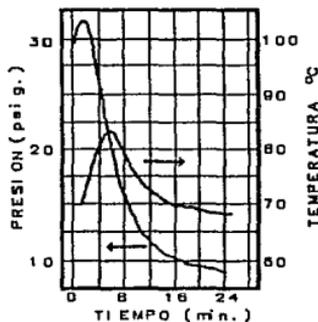


FIGURA 32.- Perfiles de temperatura y presión para una reacción con Ciclohexano.

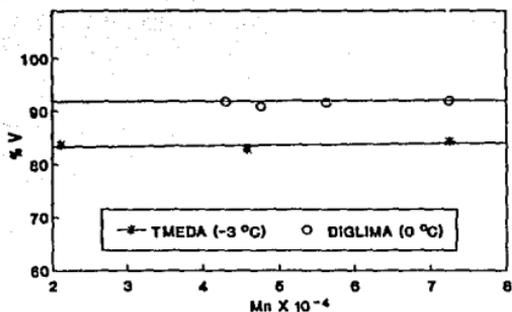


FIGURA 33.- Efecto del Mn sobre el contenido de vinilos para polibutadienos sintetizados con TMEDA y Diglima.

V.2.3.- Efecto de la temperatura.

En la Fig. 34 se puede observar que el contenido de vinilos en el polibutadieno varió inversamente proporcional a la temperatura, tanto para el TMEDA como para la Diglima, siendo mayor el cambio cuando la polimerización se realiza en presencia de Diglima. El rango de temperaturas estudiado fue de 0 °C a 75 °C. Se ha reportado que el efecto de la temperatura sobre la formación de grupos vinilos en la cadena polimérica es importante para ambos modificadores, en la Fig. 34 se muestran los resultados obtenidos por diferentes investigadores, Antkowiak utilizó para la síntesis de los polímeros una relación modificador/iniciador de 1:1 y en los demás casos se utilizó una relación 3:1.^{26, 35}

En cuanto al efecto de la temperatura de reacción sobre el contenido de grupos *cis* y *trans* en el polibutadieno cuando se utiliza Diglima ó TMEDA, se encontraron resultados diferentes para cada modificador.

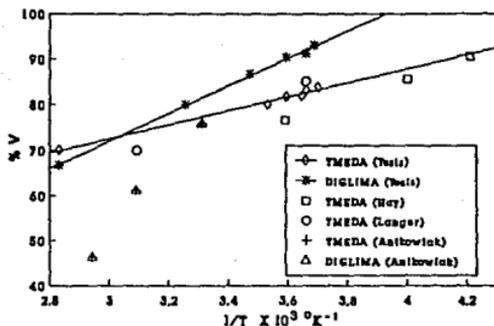


FIGURA 34.- Efecto de la temperatura sobre el contenido de grupos vinilo en polibutadienos sintetizados con Diglima y TMEDA.

- Para el caso en el que se utiliza TMDEA (Fig. 35) la concentración de los grupos cis no fue afectada por el cambio de la temperatura; mientras que la concentración de los grupos trans aumentó conforme se incrementó la temperatura.
- Cuando se utiliza Diglima la concentración de los grupos cis y trans aumentan con el incremento de la temperatura, permaneciendo los grupos cis en mayor concentración que los grupos trans a cualquier temperatura lo que sugiere una mayor formación de grupos vinilos a partir de grupos trans (Fig. 36).

V.2.4.- Efecto del modificador.

El tipo de modificador utilizado en la síntesis es importante ya que cada uno tiene una eficiencia característica para favorecer la reacción de adición 1,2. Los resultados de la Figura 37 muestran que el orden de generación de grupos vinilos

para los modificadores probados a una relación molar Modificador/n-BuLi de 3:1 fue Triglina \approx Diglima > TMEDA.

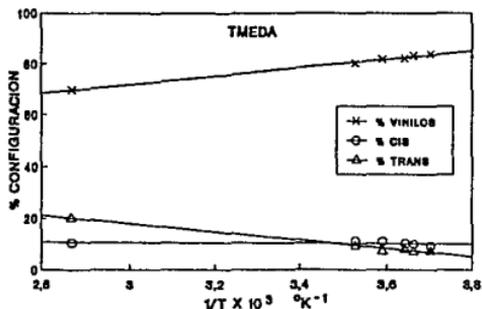


FIGURA 35.-Efecto de la temperatura sobre la microestructura del polibutadieno modificado con TMEDA.

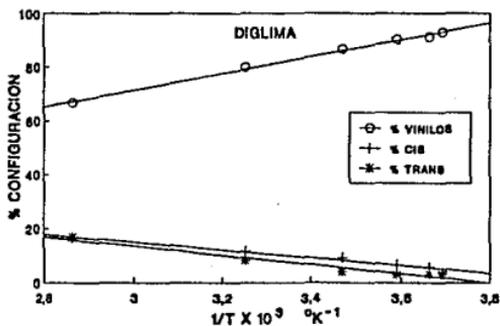


FIGURA 36.- Cambio de la microestructura del polibutadieno con la temperatura cuando se utiliza como modificador Diglima.

En la Figura 37 también se observa que la adición de un modificador de mayor eficiencia a uno de menor, no tiene un efecto aditivo, por ejemplo la adición de TMEDA y Diglima en una relación 3:1 (83.53 %V) no mejora la adición 1,2 sobre la que presenta el solo uso de TMEDA (83.0 %V).

El tipo de modificador utilizado también tiene efecto sobre la polidispersidad (Tabla 10) del polímero. En la Figura 38 se muestra la distribución de pesos moleculares, M_w , de polibutadienos sintetizados en presencia de cada uno de los modificadores utilizados, así como la mezcla TMEDA/DIGLIMA. Como puede observarse las distribuciones de M_w presentan un coejo hacia los pesos moleculares bajos para todos los casos, sin embargo ésta cantidad de polímero de peso molecular relativamente bajo se encuentra entre un 4% y 8% del total del polímero. El orden del efecto sobre la polidispersidad de los diferentes modificadores utilizados fue: Diglima > Triglisma > TMEDA. En cambio, en el caso donde se utilizó Diglima/TMEDA la cantidad de polímero de bajo peso molecular alcanzó un 18% del total del polímero (Tabla 10).

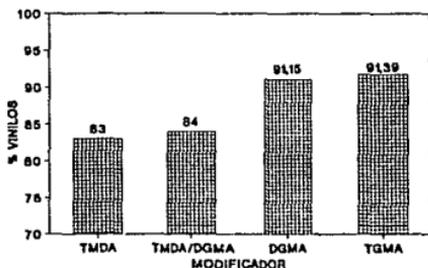


FIGURA 37.- Efecto del modificador empleado para la síntesis de polibutadienos con alto contenido de vinilos ($T = 0^{\circ}\text{C}$).

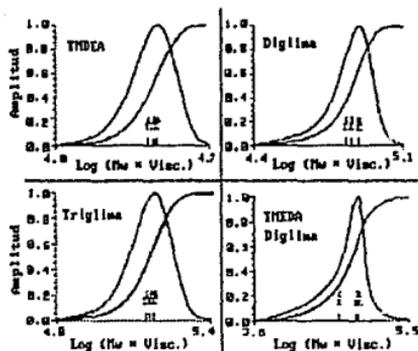


FIGURA 38.- Distribución de peso moleculares M_w de polibutadienos modificados con TMEDA, Diglima, Tríglima y la mezcla TMEDA-Diglima.

TABLA 10.- Polidispersidad de polibutadienos sintetizados con diferentes modificadores de estructura.		
MODIFICADOR	M_w/M_n	% DE M_w BAJO
SIN MODIFICADOR	1.028	-
TMEDA	1.054	4
DIGLIMA	1.068	8
TRIGLIMA	1.044	3
TMEDA/DIGLIMA	1.065	18

V.2.5.- Políticas de adición de modificador.

La política de adición de modificadores durante la síntesis de polibutadienos

con un bloque concentrado de grupos vinilo, es importante, ya que esto determina la obtención del bloque vinílico en el polímero. Se probaron dos formas de adicionar el modificador (tanto para la Diglima, como el TMEDA), mismas que se describen enseguida:

a).- El modificador se adiciona a bajas temperaturas ($T \leq 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$) para obtener el bloque vinílico, y a continuación se aumenta la temperatura hasta $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y se adiciona más butadieno, para continuar la polimerización, con el objeto de producir un segundo bloque con un contenido de grupos vinilo bajo; sin embargo se observó que el modificador mantiene su actividad, induciendo la adición 1,2 y por lo tanto, no fue posible obtener un segundo bloque con un contenido de vinilos bajo, tal como se esperaba.

b).- Primero a elevada temperatura ($T \geq 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y en ausencia del modificador se polimeriza el Butadieno, para obtener un bloque con contenido de vinilos bajo, y a continuación se disminuye la temperatura hasta $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ó menos y se adiciona el modificador, así como más monómero para continuar la polimerización y obtener el bloque vinílico; este procedimiento da el resultado deseado tanto para el TMEDA como para la Diglima.

En la Figura 39 se presenta el cambio de Mn y contenido de vinilos del polibutadieno después de la segunda adición de monómero de acuerdo con las políticas de adición de modificador antes descritas. Se observa que en el primer procedimiento (0-80), el aumento de Mn (ΔMn) va acompañado de una disminución del contenido de vinilos, debido a la reducción de la eficiencia del modificador para formar vinilos con el aumento de la temperatura de polimerización. Con la segunda política de adición del modificador (70-0), se observa que tanto el Mn como el contenido de vinilos aumentan después de la adición de modificador y monómero, lo que indica la adición del bloque vinílico.

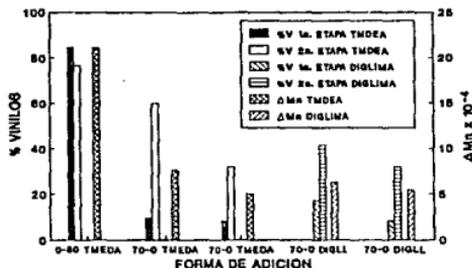


FIGURA 39.- Efecto de la forma de adición del modificador sobre la formación de polibutadienos dibloque con alto y bajo contenido de vinilos.

En la Figura 40 se muestra la distribución de pesos moleculares M_w de un polibutadieno sintetizado de la segunda forma anteriormente descrita, es decir polimerizando primero a elevada temperatura ($T \geq 70^\circ\text{C}$) en ausencia del modificador, para obtener un bloque con contenido de vinilos bajo y, a continuación, disminuir la temperatura hasta 0°C ó menos y adicionar el modificador, así como mas monómero continuando la polimerización para obtener el bloque vínfico; y en la Tabla 11 se presentan las características macro y microestructurales de muestras de polímero tomadas del reactor antes y después de adicionar el modificador; se puede observar que se confirma la adición de un segundo bloque de polibutadieno a las cadenas obtenidas durante la primera etapa de reacción; el pico de menor peso molecular en la Figura 40 es el polibutadieno formado a elevada temperatura y sin modificador, el cual se produce al adicionar la segunda carga de Butadieno, debido a que éste contiene una cierta cantidad de venenos que desactivan (terminan) parte de las cadenas vivas de polímero.

El otro pico representa las cadenas poliméricas que crecieron en la segunda etapa de la reacción donde se agrega el modificador y contienen el bloque vínfico. El incremento de peso molecular obtenido experimentalmente (36,200) es mayor

al teórico (30,000) debido a la desactivación de algunas cadenas al adicionar la segunda carga de monómero (Tabla 11).

TABLA 11.- Macroestructura y contenido de vinilos del polibutadieno antes (MS-51) y después (MS-52) de agregar el bloque vinílico.					
MUESTRA	T °C	Mn cal.	Mn exp.	Mw/Mn	%V
MS-51	70	90000	83961	1.089	17.11
MS-52	0	120000	120202	1.190	41.43

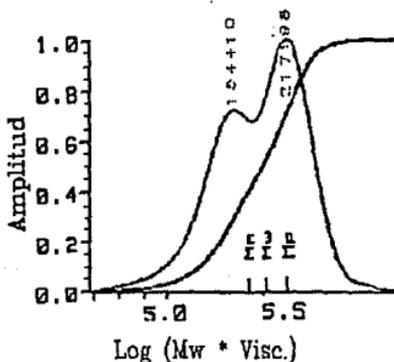


FIGURA 40.- Distribución de pesos moleculares de un polibutadieno con un bloque de alto contenido de vinilos.

Las Figs. 41a y b muestran las bandas de longitud de onda características del polibutadieno para muestras tomadas del reactor antes y después de adicionar el modificador respectivamente. En la Fig. 41b se nota que la banda de longitud

de onda de 910 (indicativo de la presencia de grupos vinilos) se ve incrementada después de la segunda carga de butadieno, esto corrobora la adición del bloque vínflico.

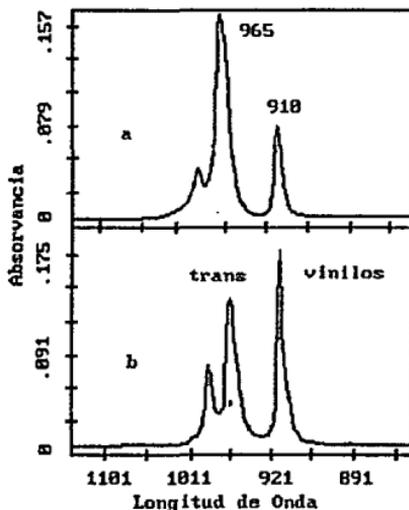


FIGURA 41.- Espectros de infrarrojo del polibutadieno antes (a) y después (b) de agregar el bloque vínflico.

V.2.6.- Reactividad de los modificadores.

La Figura 42 muestra el perfil de la reacción con TMEDA en términos de M_n ; la obtención de un polibutadieno de bajo peso molecular ($M_n = 25,000$) se llevó a cabo en aproximadamente 6 hr de reacción; en la Figura 43 se presenta el perfil de la reacción con Diglíma en términos del M_n , para obtener un polibutadieno

con un bloque vinílico de $M_n = 60,000$; se observa en este caso que en un tiempo aproximado de 2.5 hr la reacción se ha llevado a cabo en su totalidad. La comparación de resultados de los perfiles de reacción anteriores (Figs. 42 y 43) ponen en evidencia que la velocidad de reacción de polimerización del 1,3 Butadieno en presencia de Diglima es mayor que en presencia de TMEDA.

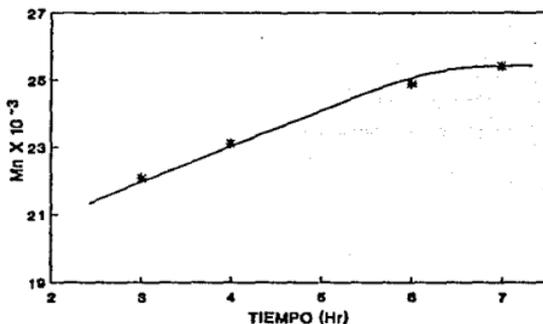


FIGURA 42.- Cambio del M_n con el tiempo de reacción para un polibutadieno modificado con TMEDA.

V.2.7.- Efecto de la relación modificador / Iniciador.

El efecto que tiene la relación modificador/iniciador sobre el contenido de vinilos solo se analizó para la Diglima, ya que como se observó en los resultados anteriores con este modificador la reacción es más rápida y se tiene una mayor eficiencia en la generación de grupos vinilo que con TMEDA. Las reacciones de los puntos anteriores se llevaron a cabo con una relación molar de Modificador/ $n\text{BuLi}$ de 3:1.

En el presente trabajo se estudió la influencia que tiene esta relación sobre el contenido de vinilos a temperaturas de reacción de 0 y 70 °C. Las Figuras 44

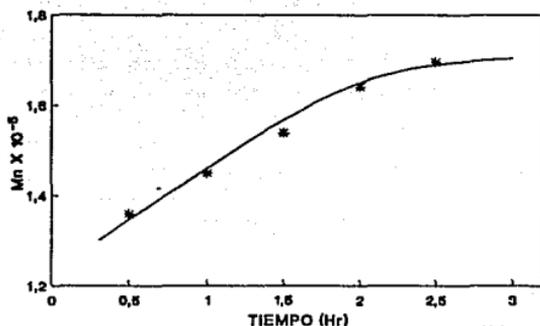


FIGURA 43.- Variación del Mn con el tiempo de reacción de un polibutadieno modificado con Diglima.

y 45 muestran el cambio del contenido de vinilos y los grupos cis y trans en el polibutadieno con la relación modificador/iniciador respectivamente a temperaturas de 0 y 70 °C. A 0 °C se observa que relaciones entre 1:1 a 10:1 no afectan la microestructura del polibutadieno. A 70 °C el incremento de la relación modificador/iniciador afecta apreciablemente el contenido de vinilos del polibutadieno, sin embargo cuando la relación modificador/iniciador alcanza un valor aproximado de 1:1 el efecto de la relación modificador/iniciador sobre el contenido de vinilos no es apreciable; como se puede observar en la Figura 44 el valor límite del contenido de vinilos a esta temperatura es de 62%. En cuanto a los grupos trans a 70 °C (en mayor proporción a los grupos cis a bajas relaciones) los resultados de la Figura 45 muestran que estos disminuyen con el aumento de la relación modificador/iniciador hasta alcanzar una cantidad igual a la de los grupos cis en la molécula de polibutadieno. En la literatura se ha reportado el cambio del contenido de vinilos con la relación modificador/iniciador y la temperatura para TMEDA (a -20 °C) y Diglima (de 0 °C a 60 °C) ^{26, 36} observándose

comportamientos similares a los encontrados para la Diglima en este trabajo.

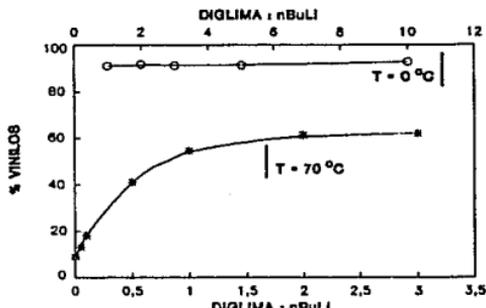


FIGURA 44.- Contenido de vinilos de polibutadienos modificados con Diglima para diferentes relaciones molares Diglima:nBuLi a 70 y 0 °C.

V.2.8.- Acoplantes.

Se sintetizaron polibutadienos lineales y estrella de 3 y 4 ramificaciones con un bloque central de alto contenido de vinilos, utilizando como agentes acoplantes di, tri y tetra-alkil silanos. Se procedió a evaluar la eficiencia del acoplamiento de los diversos agentes acoplantes utilizando polibutadienos no modificados, ya que esto redujo el tiempo de experimentación (el tiempo de síntesis de un polibutadieno con altos vinilos es de más de 3 Hrs y para un polibutadieno no modificado es de 0.5 Hrs.).

- Diacoplante.

De los resultados obtenidos de las políticas de adición del modificador, se encontró que el bloque vinílico solo se obtiene en un extremo de la molécula de polibutadieno (segunda etapa de reacción). Para obtener un polibutadieno con

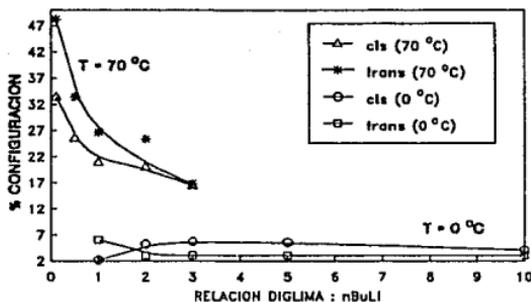


FIGURA 45.- Efecto de la relación Diglima:nBuLi en el contenido de grupos cis y trans en el polibutadieno, para 70 y 0 °C.

un bloque central de alto contenido de vinilos se utilizaron los siguientes diacoplantes: Cloruro de Benzoilo (ϕ -COCl), Metil ester y Diclorodimetil silano $[(CH_3)_2Cl_2Si]$. El orden de la eficiencia de acoplamiento encontrado fue el siguiente: ϕ -COCl \geq $(CH_3)_2Cl_2Si$ > Metil ester (Tabla 12).

Tabla 12.- Eficiencia de diversos diacoplantes utilizados para sintetizar polibutadienos con un bloque central con alto contenido de vinilos.				
MUESTRA	ACOPLANTE	Mn	% ACOP. CALC.	% ACOP. EXP.
MDIAC-1	ϕ -COCl	64749	50	44
MDIAC-2	ϕ -COCl	63741	100	68
MDIAC-3	ϕ -COCl	75783	100	70
MDIAC-4	Metil ester	70401	100	63
MDIAC-5	$(CH_3)_2Cl_2Si$	109318	100	68

- Tri-acoplante.

Se utilizó Metiltricloro silano para obtener polibutadienos estrella con tres ramificaciones , obteniéndose una alta eficiencia de acoplamiento (Tabla 13).

TABLA 13.- Eficiencia del Metiltricloro silano en el acoplamiento de polibutadienos.				
MUESTRA	Mn	Mw/Mn	% ACOP. CLAC.	% ACOP. EXP.
MTRIA-1	32853	1.7167	55	52
MTRIA-2	86071	1.3181	75	72
MTRIA-3	75225	1.2333	90	90
MTRIA-4	94570	1.2283	100	≈ 100

- Tetra-acoplante.

El agente tetraacoplante utilizado fue Tetracloruro de silicio, obteniéndose una eficiencia de acoplamiento del 92% para un acoplamiento estimado del 95%.

V.2.9.- Síntesis de los polibutadienos.

Una vez establecida la influencia de los diferentes parámetros: disolvente, modificadores y acoplantes, en la micro y macroestructura del polibutadieno, se procedió a sintetizar polímeros con microestructura y topología diferentes. Se sintetizaron polibutadienos de las siguientes características:

- Polímeros lineales normales (bajo contenido de vinilos, aproximadamente 10%). Estos se prepararon a temperatura inicial de 70 °C, utilizando como disolvente Ciclohexano.

- Polímeros lineales con diferentes contenidos de vinilos distribuidos al azar, los cuales se sintetizaron a temperatura elevada, utilizando como disolvente Ciclohexano y Diglima como modificador de estructura.
- Polímeros lineales con un bloque de alto contenido de vinilos en un extremo de la molécula. Estos polibutadienos se sintetizaron utilizando el segundo método descrito en la parte de las políticas de síntesis con modificadores de estructura.
- Polímeros lineales con un bloque central con alto contenido de vinilos. El acoplamiento de los polibutadienos "vivos" del párrafo anterior produjo este tipo de polímero.
- Polímeros lineales con un bloque de alto contenido de vinilos, con un porcentaje no mayor del 30% de tri ó tetra-acoplado del mismo polímero.

En la Tabla 14 se presentan de forma resumida los resultados de la micro, macroestructura y topología de los polibutadienos sintetizados, de acuerdo a lo descrito anteriormente; en el apéndice C se muestran las formas de las configuraciones microestructurales del polibutadieno. En esta tabla la primera etapa se refiere a los polibutadienos formados en la primera fase de síntesis de los polímeros preparados en dos etapas y la segunda etapa se refiere a los polibutadienos formados en la segunda fase de síntesis así como a los polibutadienos sintetizados en una sola etapa (polibutadienos con contenido de vinilos bajo, alto ó intermedio al azar). El porcentaje de polímero con peso molecular M_n en la segunda etapa es el contenido de polibutadieno formado en la primera etapa de reacción debido a la desactivación de algunas cadenas de polibutadieno al adicionar la segunda carga de monómero para continuar la polimerización.

Tabla 14.- Micro y Macroestructura de los polibutadienos sintetizados en este trabajo. Se muestran las características de los polibutadienos formados en la primera (cuando la hubo) y segunda etapa de reacción.

MUESTRA	1ª ETAPA			2ª ETAPA					
	Mn ₁	Mw/Mn	%V	Mn ₂	Mw/Mn	% Mn ₁	%V	%CIS	%TRANS
POLIBUTADIENOS LINEALES CON BAJO CONTENIDO DE GRUPOS VINILOS									
MLBV-1				38288	1.031		8.5	40.7	50.8
MLBV-2				41088	1.028		9.0	40.0	51.0
MLBV-3				54756	1.027		8.9	40.2	50.9
MLBV-4				75380	1.035		9.0	40.9	50.1
MLBV-5				102652	1.038		9.5	41.0	49.5
MLBV-6				122528	1.036		9.5	40.0	50.5
POLIBUTADIENOS LINEALES CON MEDIO CONTENIDO DE VINILOS AL AZAR									
MLMV-1				85202	1.026		18.4	33.4	48.2
MLMV-2				118907	1.049		41.0	25.5	33.5
MLMV-3				103886	1.042		45.7	22.3	32.0
MLMV-4				101695	1.059		48.3	24.7	27.0
MLMV-5				113875	1.060		52.4	26.7	20.9
MLMV-6				91423	1.088		54.6	29.5	15.9

TABLA 14

MUESTRA	1ª ETAPA			2ª ETAPA					
	Mn ₁	Mw/Mn	%V	Mn ₂	Mw/Mn	% Mn ₁	%V	%CIS	%TRANS
	POLIBUTADIENOS LINEALES CON ALTO CONTENIDO DE GRUPOS VINILOS								
MLAV-1				43021	1.068		91.1	5.8	3.1
MLAV-2				47498	1.033		85.3	12.3	2.4
MLAV-3				56226	1.022		92.7	4.0	3.3
MLAV-4				72381	1.022		92.7	4.0	3.3
MLAV-5				73595	1.031		84.9	8.5	6.6
MLAV-6				92370	1.134		90.3	6.5	3.2
MLAV-7				102071	1.028		91.3	5.3	3.4
MLAV-8				137552	1.033		92.1	4.7	3.2
POLIBUTADIENOS LINEALES CON UN BLOQUE VINILICO FINAL									
MLBF-1	52420	1.072	8.3	82440	1.088	0	31.8	27.2	41.0
MLBF-2	54665	1.062	9.3	82151	1.088	0	28.2	33.5	38.5
MLBF-3	83392	1.086	17.1	119644	1.190	30	41.4	28.3	30.3
MLBF-4	83952	1.038	9.1	103238	1.058	0	30.8	37.2	32.0
MLBF-5	110415	1.063	10.5	118892	1.080	0	20.0	37.3	42.7

TABLA 14

MUESTRA	1ª ETAPA			2ª ETAPA					
	Mn ₁	Mw/Mn	%V	Mn ₂	Mw/Mn	% Mn ₁	%V	%CIS	%TRANS
POLIBUTADIENOS LINEALES CON UN BLOQUE VINILICO CENTRAL									
MLBC-1	33716	1.063	8.7	65175	1.198	30	33.2	37.2	29.5
MLBC-2	83401	1.078	18.5	133670	1.302	45	37.3	24.2	38.5
POLIBUTADIENOS CON UN BLOQUE VINILICO FINAL TRIACOPLADOS (NO MAYOR DEL 30%)									
MUESTRA	1ª ETAPA			2ª ETAPA					
	Mn ₁	Mw/Mn	%V	Mn ₂	Mw/Mn	% ACOP.	%V	%CIS	%TRANS
MA3BF-1	31254	1.061	8.2	47857	1.175	10	17.0	44.0	33.0
MA2BF-2	36396	1.063	17.78	41154	1.148	10	26.7	33.3	40.0
MA3BF-3	31248	1.087	11.15	43753	1.285	15	28.1	33.2	37.9
MA3BF-4	40032	1.075	16.0	53746	1.421	30	27.0	40.3	32.7
POLIBUTADIENOS CON UN BLOQUE VINILICO FINAL TETRAACOPLADOS (NO MAYOR DEL 30%)									
MA4BF-1	38973	1.062	9.7	45575	1.163	10	15.0	39.3	44.7
MA4BF-2	24486	1.092	13.6	37074	1.199	25	32.9	29.1	38.0

V.3.- CARACTERIZACION REOLOGICA.

Se realizaron estudios para observar los cambios en la temperatura de transición vítrea con la micro, macroestructura y topología del polibutadieno. También se realizaron pruebas dinámicas de barrido de frecuencia para conocer el comportamiento del material con el cambio de su microestructura.

V.3.1- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA Tg.

La temperatura de transición vítrea, Tg, fue determinada por calorimetría diferencial de barrido, DSC, a una velocidad de barrido de temperatura de 10 °C/min.. Se estudiaron la influencia del peso molecular, Mn, el contenido de vinilos y la topología del polibutadieno, sobre la Tg.

Para observar la influencia del Mn, se sintetizaron dos series de polibutadienos con un contenido constante de vinilos; una que contenía 9 ± 1 % y otra con 91 ± 1 %. El intervalo de Mn estudiado para ambas series fue de 35,000 - 140,000. En la Figura 46 se puede observar que en muestras con alrededor de 9% de vinilos la Tg disminuye con el incremento del Mn (casi se mantiene constante); mientras que para los polibutadienos con alto contenido de vinilos, alrededor del 91%, la Tg aumenta con el incremento del Mn; también es evidente que el polibutadieno con bajo contenido de vinilos tiene una Tg mucho menor que el polibutadieno con alto contenido de vinilos (-92 °C vs. -7 °C aproximadamente), como era de esperarse debido a la mayor flexibilidad de la estructura del polibutadieno con bajo contenido de vinilos con respecto al polibutadieno con alto contenido de vinilos.

Para ambas series las variaciones de la Tg con el Mn se ajustan bien a la ecuación de Fox y Flory ⁶⁸:

$$Tg = Tg_{\infty} - \frac{J}{Mn^{-1}} \quad (36)$$

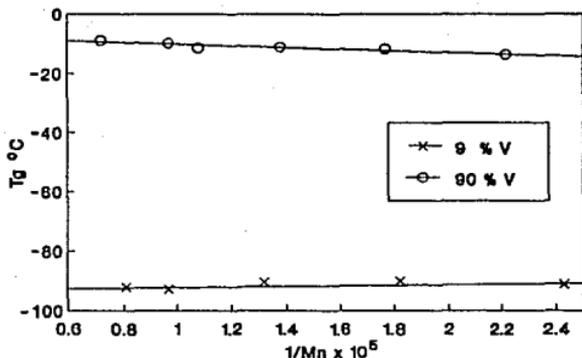


FIGURA 46.- Efecto del cambio de Mn sobre el valor de la Tg para polibutadienos con 9% y 91% de grupos vinilo.

donde Tg_{∞} es el valor limite para cuando Mn tiende a infinito y J es una constante característica del polímero cuyo valor se encuentra generalmente entre 10^4 y 10^5 . Las ecuaciones que corresponden a las rectas de la Figura 46 son las siguientes:

$$Tg = -92.8 + \frac{100644}{Mn} \quad (9\% V) \quad (37)$$

$$Tg = -7.3 - \frac{277497}{Mn} \quad (91\% V) \quad (38)$$

También se determinó el cambio de la Tg con respecto al contenido de vinilos, para ello se preparó una serie de muestras con diferente contenido de vinilos al azar; en la Figura 47 se aprecia que la Tg es directamente proporcional al contenido de vinilos. Los resultados obtenidos pueden ajustarse una ecuación del tipo de DiMarzio y Gibbs ⁹ (Ec. 39), la cual fue propuesta para determinar la

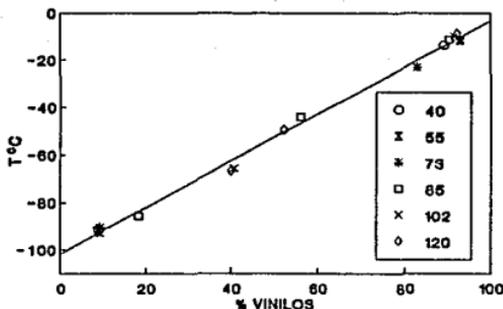


FIGURA 47.- Cambio de la T_g con el contenido de grupos vinilos en el polibutadieno.

T_g de copolímeros en términos de la microestructura y las T_g s de los homopolímeros correspondientes. Si consideramos al polibutadieno como un terpolímero de isómeros cis, trans y vinilos, la ecuación del tipo DiMarzio y Gibbs será para este caso:

$$A [T_g - T_{g_A}] + B [T_g - T_{g_B}] + C [T_g - T_{g_C}] = 0 \quad (39)$$

donde A, B y C son las fracciones en peso de los homopolímeros y las T_g son los valores de las T_g s de las especies microestructurales que forman el polibutadieno. Se sabe de los datos reportados en la literatura que la $T_g(\text{cis}) \approx T_g(\text{trans})^{68, 70}$ (Tabla 15), entonces la ecuación anterior para el polibutadieno se puede escribir de la siguiente forma²⁹:

$$[C + T] [T_g - T_g(\text{cis})] - V [T_g - T_g(\text{vinilos})] = 0 \quad (40)$$

donde C, T y V son las fracciones de grupos cis, trans y vinilos en el polímero respectivamente. De los datos experimentales se calculó por extrapolación a 0% y 100% de contenido de vinilos la $T_g(\text{cis}) = -102\text{ }^\circ\text{C}$ y la $T_g(\text{vinilos}) = -3\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Estos valores son cercanos a los reportados por Bahary y colaboradores y Kraus y colaboradores como se muestra en la Tabla 15.

TABLA 15.- Valores de las T_g s ($^\circ\text{C}$) de cis, trans y vinilos reportados en la literatura y los de este trabajo.			
FUENTE	T_g (cis)	T_g (trans)	T_g (vinilos)
Bahary	-106	-107	-15
Kraus	-104	-102	-7
Este trabajo	-102	-102	-3

Las diferencias en los valores de las T_g s calculadas por Bahary, Kraus y las de este trabajo son debidas posiblemente al efecto del M_n y a las diferentes velocidades del barrido de temperaturas (estos autores no reportan la velocidad del barrido de temperatura, ni el peso molecular del polímero), a las cuales se determinaron la T_g s. Se han encontrado diferencias hasta de $10\text{ }^\circ\text{C}$ para el poliestireno⁸⁰.

Con los resultados obtenidos en este trabajo la ecuación (45) toma la forma:

$$T_g = 99 V - 102 \quad (41)$$

Como se puede observar en la Figura 47, la ecuación 41 predice bien el cambio de la T_g con el contenido de vinilos en el polibutadieno.

El polibutadieno con el bloque vinílico presenta dos temperaturas de transición vítrea una de -90 °C y otra de -42 °C. En la Fig. 48 se muestran las Tgs de

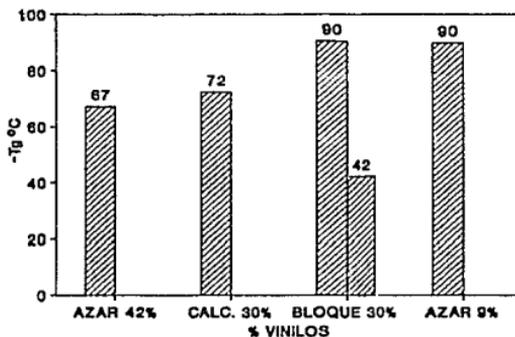


FIGURA 48.- Efecto de la topología sobre la Tg para polibutadienos con vinilos al azar y en bloque. También se muestra el valor calculado con la ec. (5) para 30% al azar.

polibutadienos con diferente topología; se puede observar que la Tg menor detectada en el polibutadieno en bloque (-90 °C), es similar a la Tg del polibutadieno con bajo contenido de vinilos (-90 °C) y la Tg mayor detectada en el polibutadieno en bloque (-42 °C), es mayor a la del polibutadieno con baja concentración de vinilos (-67 °C) y a la calculada a partir de la ecuación 46 para un polibutadieno con grupos vinilo distribuidos al azar (-72 °C), lo que indica que hay dos zonas de mezclado, una en donde existe solo polibutadieno con bajo contenido de vinilos y otra en la cual coexisten las partes con bajo y alto contenido de vinilos del polibutadieno.

La temperatura de transición vítrea menor del polibutadieno en bloque se ajusta bien a la ecuación 42 (Tabla 16), si solo se considera el primer bloque de bajo

contenido de vinilos formado en la primera etapa de reacción. Para la Tg mayor detectada, se probaron dos modelos:

a) El modelo de Fox⁹ para mezclas de homopolímeros, basado en consideraciones del volumen libre :

$$\frac{1}{T_g(AB)} = \frac{x_A}{T_g(A)} + \frac{x_B}{T_g(B)} \quad (42)$$

donde las x_i son las fracciones en peso de los homopolímeros A y B.

b) Gordon y Taylor basado en la teoría entrópica⁷⁴, desarrollaron la siguiente ecuación:

$$T_g(AB) = \frac{x_A T_g(A) + k x_B T_g(B)}{x_A + k x_B} \quad (43)$$

donde las x_i son las fracciones en peso de los homopolímeros A y B, $T_{gA} < T_{gB}$ y k es la relación entre las diferencias de los coeficientes de expansión térmica de los estados hule y vítreo de los homopolímeros en el sistema, [$k = (\Delta\alpha_B / \Delta\alpha_A)$ y $\Delta\alpha_i = \alpha_{ii} - \alpha_{oi}$; α_{ii} y α_{oi} son los coeficientes de expansión térmica de los estados hule y vítreo respectivamente de los homopolímeros A y B]. Para el caso de mezclas de polibutadienos con bajo y alto contenido de vinilos $k = 2.4^{97}$.

En la Tabla 16 se presentan los resultados de las Tgs calculadas con las ecuaciones anteriores para el polibutadieno con el bloque vinílico, donde se puede observar que la ecuación del modelo de Fox predice una Tg cercana a la temperatura de transición mayor experimental del polibutadieno en bloque. Esto sugiere

interacciones entre las moléculas del polibutadieno en bloque, que son diferentes a las existentes en una mezcla de polibutadienos con diferente microestructura.

TABLA 16.- Valores de las temperaturas de transición vítrea detectadas experimentalmente y calculadas para el polibutadieno en bloque.				
Tg menor		Tg mayor		
EXP.	Ec. (37)	EXP.	Ec. (42)	Ec.(43)
-90.4	-91.7	-42.2	-36.3	-56.0

V.3.2.- PRUEBAS DINAMICAS.

Se realizaron pruebas dinámicas de barrido de frecuencia a 50 °C, en un intervalo de frecuencias de 0.1 a 100 rad/s y con una deformación del 5%, condición esta última, en la cual la respuesta viscoelástica es lineal (esto se comprobó experimentalmente), de esta manera se puede ver el comportamiento reológico en las zonas terminal y de la meseta (plateau) de las muestras. En la zona terminal se considera que las moléculas alcanzan a deslizarse a través de sus enredamientos, lo cual se traduce en un rearrreglo de sus configuraciones, comportándose en algunos casos como un fluido newtoniano; es importante conocer el comportamiento viscoelástico del material en esta zona, porque se le ha relacionado en las operaciones de procesamiento y moldeo. En cuanto a la zona de la meseta, las moléculas no alcanzan a deslizarse ó rearrreglarse, formándose redes físicas y es posible si además hay entrecruzamientos químicos, que se rompan las cadenas por la relativa elevada velocidad de deformación, lo cual también se refleja en el procesado de los hules.

El equipo utilizado para el estudio reológico, da como resultados los siguientes parámetros: la viscosidad compleja (η^*), los módulos elástico (G') y viscoso (G'') y la TAN δ . Del módulo elástico y la frecuencia se determinó la viscosidad dinámica ($\eta' = G' / \omega$).

V.3.2.1.- Viscosidad.

- Efecto del peso molecular.

En las Figuras 49 y 50 se muestran las gráficas de los espectros de la viscosidad compleja (η^*) para polibutadienos de diversos Mn con 9% y 91% de grupos vinilo respectivamente, estas gráficas muestran que la dependencia del espectro de la viscosidad contra la frecuencia, está fuertemente influenciada por el peso molecular Mn.

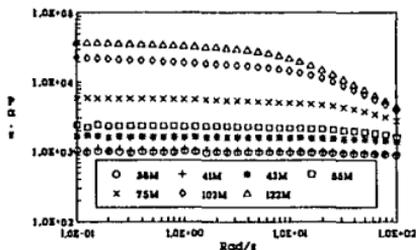


FIGURA 49.- Efecto del Mn sobre la η^* para polibutadienos con 9% de vinilos.

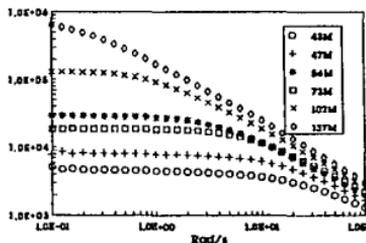


FIGURA 50.- Efecto del Mn sobre la η^* para polibutadienos con 91% de vinilos.

En términos generales la viscosidad aumenta conforme se incrementa el Mn este comportamiento era de esperarse, ya que el aumento del peso molecular,

restringe la flexibilidad de las moléculas y como la viscosidad en los polímeros depende en mucho de la facilidad de orientación de las moléculas y/o paquetes de moléculas, entonces la restricción de la movilidad del polibutadieno ocasionada por el incremento de Mn, disminuye la facilidad de orientación de las moléculas incrementándose la viscosidad del polibutadieno.

- Efecto del contenido de vinilos.

En las Figs. 51 a 56 se muestra como cambia la η^* con el contenido de vinilos para muestras de diferente Mn. Al igual que el punto anterior se observa en las

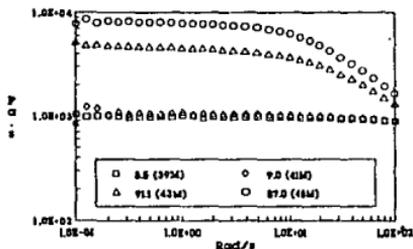


FIGURA 51.- Efecto del contenido de vinilos sobre η^* para polibutadienos con Mn = 43M

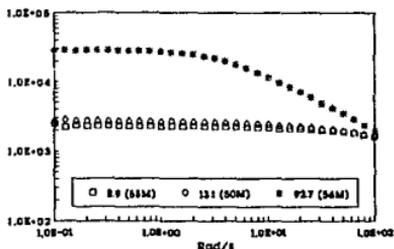


FIGURA 52.- Efecto del contenido de vinilos sobre η^* para polibutadienos con Mn = 53M

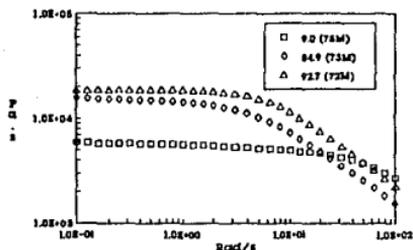


FIGURA 53.- Efecto del contenido de vinilos sobre η^* para polibutadienos con Mn = 73M

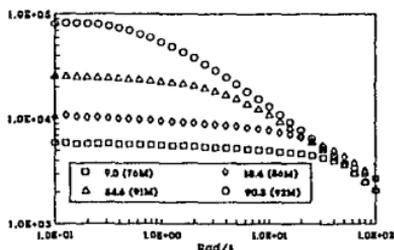


FIGURA 54.- Efecto del contenido de vinilos sobre η^* para polibutadienos con Mn = 88M

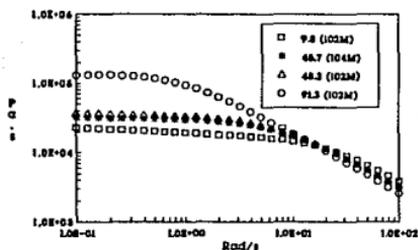


FIGURA 55.-Efecto del contenido de vinilos sobre η^* para polibutadienos con $M_n \approx 102M$

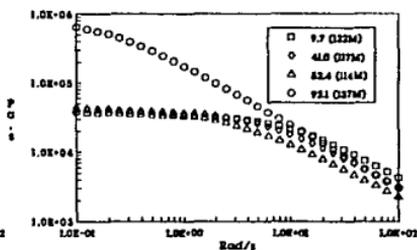


FIGURA 56.- Efecto del contenido de vinilos sobre η^* para polibutadienos con $M_n \approx 118M$

gráficas que la viscosidad del polibutadieno esta fuertemente influenciada por el contenido de vinilos. Este resultado eran de esperarse ya que el incremento de grupos vinilos en la molécula de polibutadieno, al igual que el incremento de M_n , también restringe la movilidad de la molécula y por lo tanto, incrementa la viscosidad del polibutadieno.

- Viscosidad newtoniana.

Los espectros de la viscosidad en función de la frecuencia de las muestras (Figs. 49 y 50) presentan una región de viscosidad Newtoniana, por lo que se determinó la viscosidad de corte-cero η_0 (viscosidad dinámica a $\omega \rightarrow 0$), la cuál se aproxima a la viscosidad de flujo estacionario η , y por lo tanto se puede correlacionar con el M_w del polímero^{B4} de la siguiente forma:

$$\eta = K_1 M_w \quad M_w \leq M_e \quad (44)$$

$$\eta = K_2 M_w^{3.4} \quad M_w \geq M_e \quad (45)$$

donde K_i es una constante que depende de la naturaleza del polímero y de la temperatura; M_e es el peso molecular en el cuál los enredamientos de las cadenas empiezan a ser importantes, y se determina por el punto de intersección de las ecuaciones (44) y (45).

La Fig. 57 muestra la variación del $\log(\eta_n)$ vs. $\log(M_w)$ en la región donde M_w es mayor que M_e , para polibutadienos con un contenido de vinilos del 9%, 52% y 91%, observándose que conforme aumenta la concentración de vinilos en el polibutadieno la pendiente (el exponente de M_w en la ecuación (45)) se incrementa.

El valor de $m = 3.1$, encontrada para bajos vinilos es semejante a la calculada de los datos reportados por Kraus y colaboradores ($m = 3.3$). También se puede

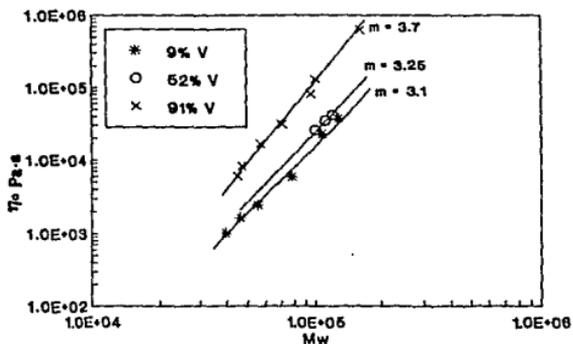


FIGURA 57.- Dependencia de la viscosidad Newtoniana a $\omega = 0$ (η_n) con el peso molecular para polibutadienos con diferente contenido de vinilos.

observar en la Fig. 57 que a medida que aumenta el peso molecular, η se ve mas afectada por la microestructura. El M_e de las regiones extremas de contenido

de vinilos no fue alcanzada con los Mw de este trabajo ya que no es el objetivo. En la literatura se ha reportado⁷⁶ que para bajas concentraciones de grupos vinilos este punto se encuentra entre Mw de 5800 - 6000.

- Viscosidad no-newtoniana.

En las Figs. 53 a 56 se observa que en la región no-newtoniana, la viscosidad compleja se ve influenciada por la concentración de grupos vinilos en la molécula, a menor concentración de vinilos la viscosidad se desplaza a una mayor frecuencia. Este resultado era de esperarse, ya que la viscosidad en la región no-newtoniana, disminuye con el aumento del tiempo de relajación de las moléculas, el cual aumenta con la rigidez de las mismas, por lo que el aumento de grupos vinilos (aumento de rigidez) en el polibutadieno hace, que se incremente el tiempo de relajación y por lo tanto que la viscosidad disminuya.

- Comportamiento de la viscosidad con la topología.

En la Fig. 58 se presentan el comportamiento de η^* con la frecuencia, para polibutadienos con diferente topología, como se puede observar, el polibutadieno con el bloque vinílico presenta una mayor η^* en la zona newtoniana que el polímero al azar, y por lo tanto tiene una mayor η_0 . En la región no-newtoniana los dos tipos de polibutadienos tienden a comportarse de forma similar en lo que a su viscosidad se refiere.

V.3.2.2.- Módulos G' y G'' .

En las Figs. 59 a 62 se muestran los espectros de los módulos elástico, G' , y viscoso, G'' , para muestras con 9% y 91% de vinilos de diferentes Mn. Se encontró que al igual de la η^* los módulos elástico y viscoso dependen del Mn, contenido de vinilos y de la topología. Como puede apreciarse en el rango de

Mn investigado, los módulos se incrementan con el Mn, siendo mas pronunciado el efecto sobre G' (Fig. 59), también se puede ver (Fig. 59) que las muestras alcanzan el módulo G_{∞} (G' en la meseta) siendo ligeramente mayor éste para los polibutadienos con menor contenido de vinilos [G_{∞} (9%) = 410,000 > G_{∞} (91%) = 302,500].

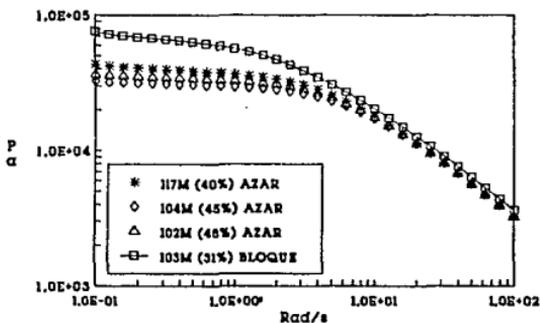


FIGURA 58.- Efecto de la topología sobre la viscosidad compleja.

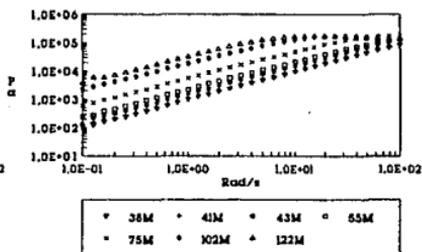
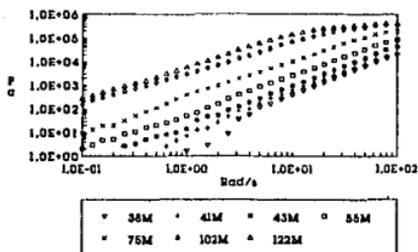


FIGURA 59.- Efecto del Mn sobre el módulo elástico para polibutadienos con 9% de vinilos.

FIGURA 60.- Efecto del Mn sobre el módulo viscoso para polibutadienos con 9% de vinilos.

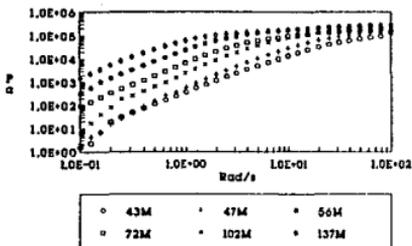


FIGURA 61.- Efecto del Mn sobre el módulo elástico para polibutadienos con 91% de vinilos.

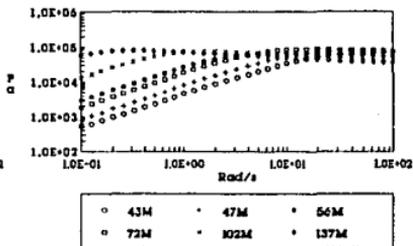


FIGURA 62.- Efecto del Mn sobre el módulo viscoso para polibutadienos con 91% de vinilos.

La teoría de Rouse (Rouse) predice que a bajas frecuencias G' y G'' son directamente proporcional a ω^2 y ω respectivamente. Para los polibutadienos analizados se observa que el cambio de G' y G'' con la frecuencia se desvía de lo predicho por la teoría.

En la Fig. 63 se presentan las pendientes $dG'/d\omega$ y $dG''/d\omega$ vs. Mn, para los polibutadienos sintetizados, observándose que independientemente del contenido de vinilos en el polibutadieno las pendientes difieren de los valores teóricos de $dG'/d\omega = 2$ y $dG''/d\omega = 1$.

Otro parámetro de importancia es la frecuencia de corte ω_c que es igual al inverso del tiempo de relajación (donde $G' = G'' = G_c$), en la Fig. 64 se presenta el cambio de ω_c y el modulo de corte, G_c , con Mn, observándose que ω_c cambia en forma inversamente proporcional al contenido de vinilos y al Mn, también se observa que G_c , cambia en forma inversamente proporcional al contenido de vinilos en el polibutadieno y permanece constante con el Mn.

Las Figs 65 a 76 muestran el cambio de G' y G'' con la microestructura y el Mn observándose en estas las siguientes tendencias:

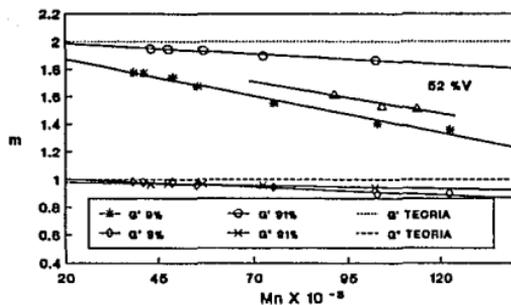


FIGURA 63.- Efecto del Mn sobre la razón de cambio de los módulos viscoso y elástico con la frecuencia (m) para polibutadienos con diferente contenido de vinilos.

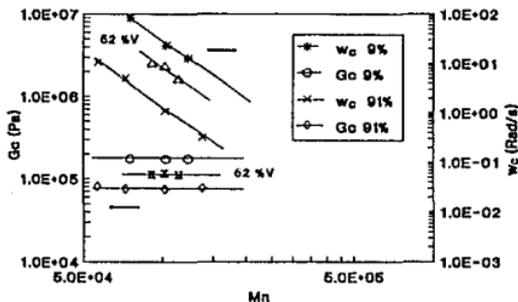


FIGURA 64.- Variación del módulo de corte y la frecuencia de corte con el Mn para polibutadienos con diferente contenido de vinilos.

- El valor de los módulos se incrementa conforme aumenta el contenido de vinilos en el polibutadieno, esto debido al aumento de la rigidez de la molécula,

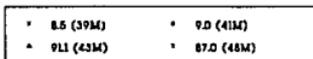
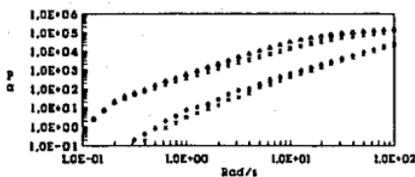


FIGURA 65.- Efecto del contenido de vinilos sobre G' para polibutadienos con $M_n \approx 43M$

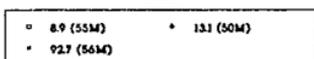
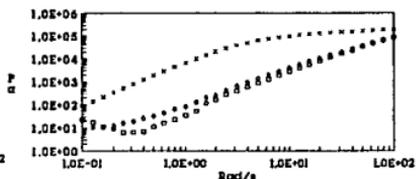


FIGURA 66.- Efecto del contenido de vinilos sobre G' para polibutadienos con $M_n \approx 53M$.

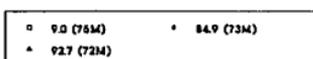
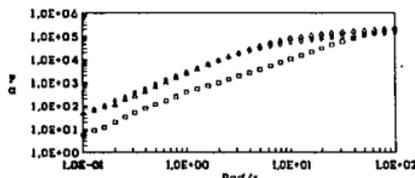


FIGURA 67.- Efecto del contenido de vinilos sobre G' para polibutadienos con $M_n \approx 73M$

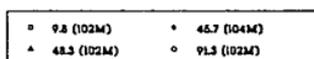
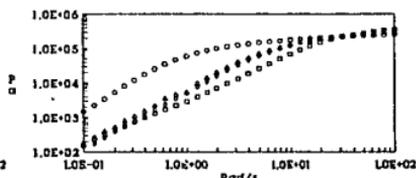


FIGURA 68.- Efecto del contenido de vinilos sobre G' para polibutadienos con $M_n \approx 88M$

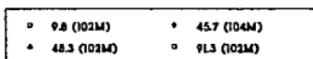
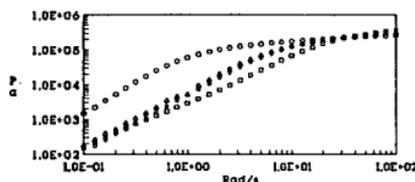


FIGURA 69.- Efecto del contenido de vinilos sobre G' para polibutadienos con $M_n \approx 102M$

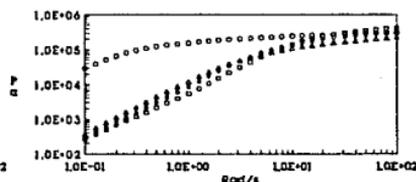


FIGURA 70.- Efecto del contenido de vinilos sobre G' para polibutadienos con $M_n \approx 118M$

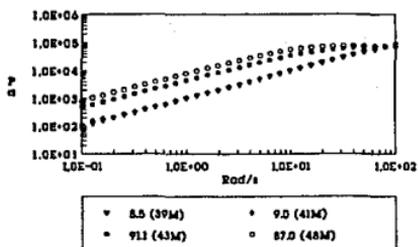


FIGURA 71.- Efecto del contenido de vinilos sobre G^* para polibutadienos con $M_n \approx 43M$

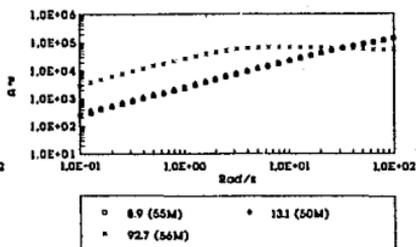


FIGURA 72.- Efecto del contenido de vinilos sobre G^* para polibutadienos con $M_n \approx 53M$

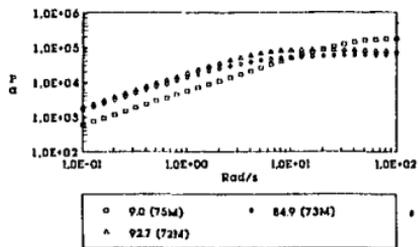


FIGURA 73.- Efecto del contenido de vinilos sobre G^* para polibutadienos con $M_n \approx 73M$

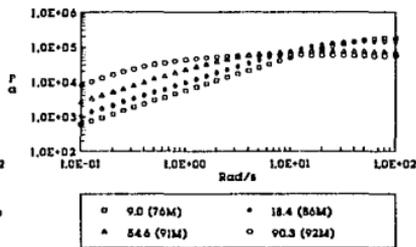


FIGURA 74.- Efecto del contenido de vinilos sobre G^* para polibutadienos con $M_n \approx 88M$

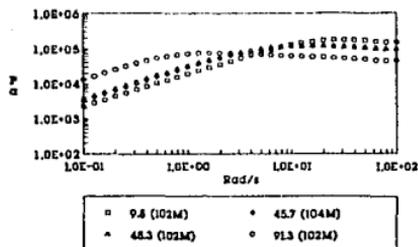


FIGURA 75.- Efecto del contenido de vinilos sobre G^* para polibutadienos con $M_n \approx 102M$

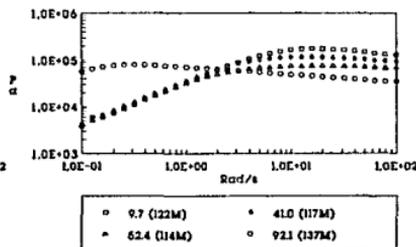


FIGURA 76.- Efecto del contenido de vinilos sobre G^* para polibutadienos con $M_n \approx 118M$

que ocasiona que la disipación (G'') y el almacenamiento (G') de energía aumenten.

- El contenido de vinilos tiene un mayor efecto para el módulo viscoso que para el módulo elástico. Este comportamiento es de esperarse ya que al incrementarse la rigidez de la molécula, las pérdidas de energía por fricción aumentan más rápidamente que el almacenamiento de energía elástica.

- A pesos moleculares relativamente altos los módulos se ven más afectados conforme se incrementa el contenido de vinilos. Esto indica que hay un punto similar al Me donde la rigidez en la molécula tienen mayor efecto sobre las propiedades mecánicas dinámicas del material.

- El peso molecular no tienen influencia sobre el valor del módulo de corte.

El comportamiento de los polibutadienos con respecto a su topología se muestra en las Figs. 77 a 79 de las cuales se puede deducir lo siguiente:

- A bajas frecuencias los módulos son mayores para el polibutadieno con el bloque vinílico (Figs 77 y 78).

- A frecuencias mayores la topología no influye sobre el comportamiento de G' y G'' (Figs 77 y 78).

- La frecuencia de corte, ω_c , y el módulo de corte, G_c , son menores para el polibutadieno con el bloque vinílico que el polibutadieno con los grupos vinilos al azar (Fig 79).

- La desviación de la pendiente de G' con la frecuencia es mayor para el polibutadieno con el bloque vinílico (Fig 77).

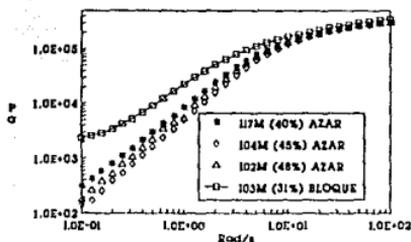


FIGURA 77.- Efecto de la topología sobre el módulo elástico.

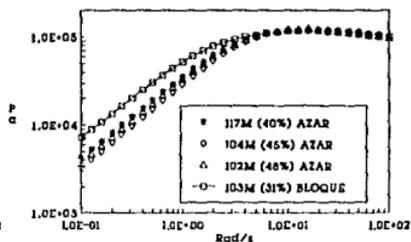


FIGURA 78.- Efecto de la topología sobre el módulo viscoso.

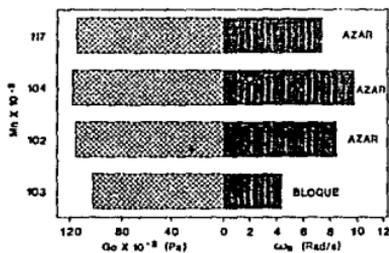


FIGURA 79.- Cambio del módulo y frecuencia de corte con la topología del polibutadieno.

- TAN δ .

En las Figs. 80 y 81 se presenta el comportamiento de la TAN δ ($TAN \delta = G''/G'$) en función de la frecuencia para diferentes pesos moleculares M_n para muestras con 9% y 91% de vinilos, respectivamente; se puede observar que en el rango de frecuencia investigado la TAN δ disminuye con el M_n , siendo mayor el cambio para los polibutadienos de altos vinilos. Aquí se aprecia claramente

que la ω_c ($TAN \delta = 1$) se presenta a frecuencias menores conforme aumenta el Mn y el contenido de vinilos.

Las Figs. 82 a 87 muestran el efecto sobre la $TAN \delta$ del contenido de vinilos y el Mn. Las tendencias observadas aquí son las siguientes:

- Conforme aumenta el contenido de vinilos en el polibutadieno el valor de la $TAN \delta$ disminuye, independiente del Mn.

- El efecto del contenido de vinilos en el polímero es mayor a pesos moleculares Mn bajos, esto puede observarse comparando las Fig. 85 y 87; en la primera,

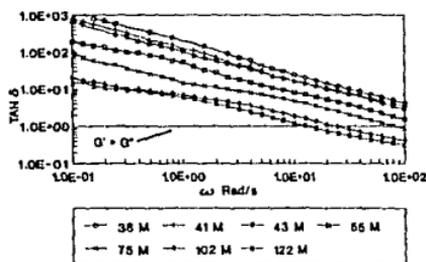


FIGURA 80.- Efecto del Mn sobre la $TAN \delta$ para polibutadienos con 9% de vinilos.

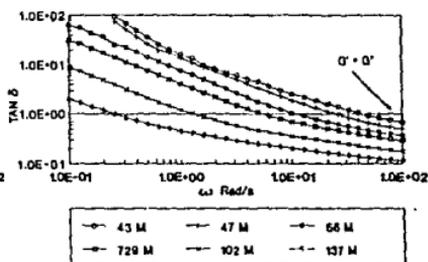


FIGURA 81.- Efecto del Mn sobre la $TAN \delta$ para polibutadienos con 91% de vinilos.

el cambio en la $TAN \delta$ con el contenido de vinilos es menos pronunciado y se pueden diferenciar los valores de las $TAN \delta$ para el rango de 9% a 54% de vinilos, no así para pesos moleculares mayores (Fig. 87), donde en el rango de vinilos anterior la variación de la $TAN \delta$ no es grande, presentándose un cambio brusco entre las muestras con 52% y 9% de vinilos.

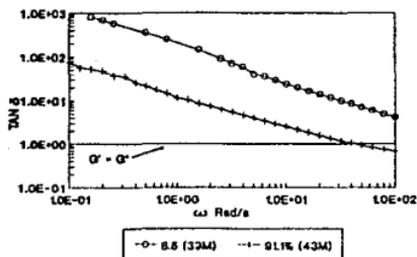


FIGURA 82.- Efecto del contenido de vinilos sobre la TAN δ para muestras con $M_n \approx 43M$

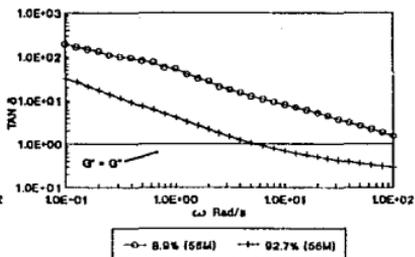


FIGURA 83.- Efecto del contenido de vinilos sobre la TAN δ para muestras con $M_n \approx 53M$

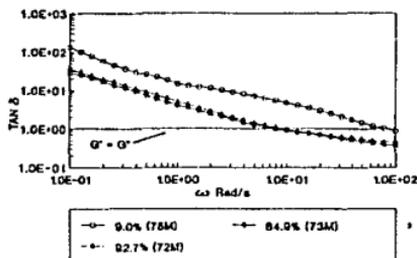


FIGURA 84.- Efecto del contenido de vinilos sobre la TAN δ para muestras con $M_n \approx 73M$

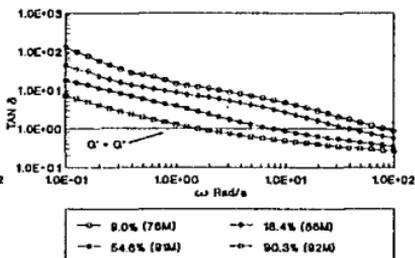


FIGURA 85.- Efecto del contenido de vinilos sobre la TAN δ para muestras con $M_n \approx 88M$

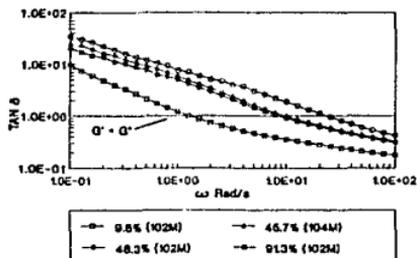


FIGURA 86.- Efecto del contenido de vinilos sobre la TAN δ para muestras con $M_n \approx 102M$

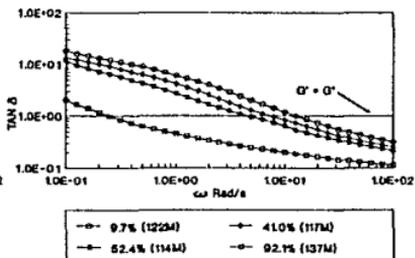


FIGURA 87.- Efecto del contenido de vinilos sobre la TAN δ para muestras con $M_n \approx 118M$

- La ω_c varía en forma inversa al contenido de vinilos y al peso molecular Mn.

- Después de pasar por el punto ω_c la TAN δ tiene un cambio menos pronunciado, para el rango de frecuencias estudiado.

En cuanto al comportamiento de la TAN δ con la topología (Fig. 88), se observa que a relativa baja frecuencia el polibutadieno con el bloque vinílico, presenta una TAN δ mayor que el polibutadieno con grupos vinilos distribuidos al azar y se comportan de igual forma a frecuencias mayores. Además el espectro de la TAN δ del polibutadieno en bloque presenta un máximo.

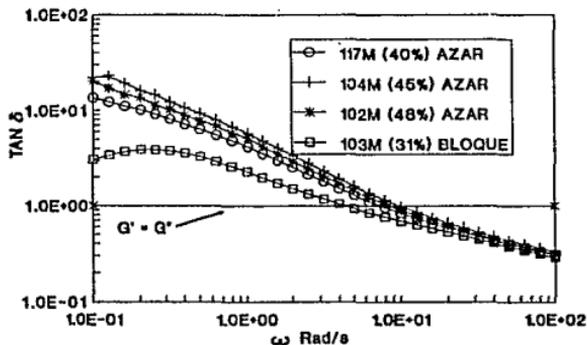


FIGURA 88.- Efecto de la topología de sobre el valor de la TAN δ , para polibutadienos al azar y en bloque

CAPITULO VI

DISCUSION

DISCUSION

En este capítulo se presenta en primer término la discusión de los resultados obtenidos en la parte correspondiente a la síntesis de los polibutadienos, y a continuación la discusión de las propiedades reológicas que estos presentan.

VI.1.- SINTESIS.

VI.1.1.- Efecto del disolvente.

La microestructura del polímero y la velocidad de reacción en polimerizaciones aniónicas pueden ser afectadas tanto por el disolvente como por el contraión del iniciador. En medio no polar la velocidad de reacción y la microestructura del polibutadieno dependen de la eficiencia de solvatación del disolvente sobre el Li^+ , dicha solvatación esta determinada por la polaridad y el tamaño de la molécula del disolvente. En aquellas disoluciones donde coexisten las especies asociadas metal-carbón y las especies ionizadas, la velocidad de reacción de las segundas es mayor. En los disolventes utilizados en este trabajo, el volumen molar (V) del Ciclohexano es menor que el del n-Hexano ($109 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y $132 \text{ cm}^3/\text{mol}$ respectivamente); y los momentos dipolares son 0.3 D y 0 D respectivamente. Lo anterior indica que el Ciclohexano debe presentar mejores características solvatantes y por lo tanto una velocidad de polimerización del 1,3 Butadieno mayor a la del n-Hexano. Esto se comprobó de la siguiente forma:

La velocidad de iniciación de la polimerización para reacciones no-isotérmicas, puede correlacionarse de forma cualitativa con el gradiente de la temperatura con respecto al tiempo, cuando el tiempo tiende a cero $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$, el cual puede determinarse a partir del perfil de temperatura (Figs. 31 y 32). Los valores calculados

de dicho gradiente inicial de temperatura a partir de los datos experimentales fueron de 3.14 y 2.37 para el Ciclohexano y el n-Hexano respectivamente, lo cual demuestra una mayor velocidad de iniciación de la reacción cuyo disolvente fue Ciclohexano, tal y como se esperaba, de acuerdo con las propiedades de los disolventes antes mencionadas.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de una reacción puede describirse de acuerdo con la ecuación de Arrhenius; en un sistema de reacción no-adiabático, donde la reacción es exotérmica, el cambio de la temperatura se debe al calor desprendido por la reacción, a la disipación al medio ambiente y a la capacidad de absorción de energía del sistema reaccionante. En el supuesto caso de que el calor de reacción y la disipación de energía hacia los alrededores fuesen similares en los sistemas de reacción estudiados, entonces la capacidad de absorción de energía del sistema reaccionante (principalmente por el disolvente), sería el factor principal que controlaría el cambio de la temperatura de la reacción. La capacidad de absorción de energía de los disolventes está relacionada con su capacidad calorífica (C_p). Si los dos disolventes tuvieran una misma capacidad de absorber energía, se esperaría que la velocidad del cambio de la temperatura (dT/dt) al inicio de la reacción fuera en un mismo sentido para ambos disolventes, y la diferencia de las velocidades por lo tanto se debería al efecto de la polaridad del disolvente. El C_p del n-Hexano es 1.23 veces mayor que el del Ciclohexano, por lo que la mayor capacidad de absorción de energía del n-Hexano, lleva a un disparo de la temperatura de reacción menor; además la variación de la temperatura con el tiempo de reacción (dT/dt) presenta una dirección de cambio opuesta (Fig. 89a) al Ciclohexano, debido a que por la mayor absorción de energía del n-Hexano la temperatura de reacción se estabiliza pronto; lo anterior pone en manifiesto el efecto del C_p sobre la velocidad de iniciación.

La velocidad de propagación es en cierta medida proporcional al gradiente de presión con respecto del tiempo (dP/dt), ya que la polimerización del 1,3 Butadieno que está en la fase líquida, hace que el 1,3 butadieno de la fase gas disminuya y con esto la presión del sistema. En la Fig. 89b se observa que la $-dP/dt$ es mayor para el Ciclohexano lo que indica una velocidad de propagación mayor en este disolvente, lo cual concuerda con lo esperado a partir de las propiedades de los disolventes. La relación de las velocidades de propagación Ciclohexano/Hexano calculadas en el tiempo de máxima velocidad es de 2.65 (Fig. 89b).

El efecto de los disolventes estudiados sobre la microestructura (contenido de cis, trans y vinilo) es similar (Tabla 8), debido a que tienen una polaridad semejante; esto indica que los requerimientos estéricos y energéticos de estas configuraciones son parecidos en ambos disolventes y no se presentan condiciones que permitan incrementar la generación de vinilos.

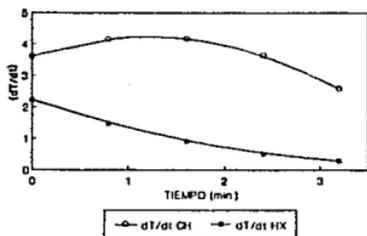


FIGURA 89a.- Variación de la temperatura con el tiempo de polimerización del 1,3 butadieno en ciclohexano y hexano.

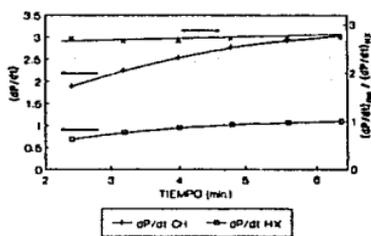


FIGURA 89b.- Variación de la presión con el tiempo de polimerización del 1,3 butadieno en ciclohexano y hexano.

VI.1.2.- Efecto de los modificadores.

En la polimerización del 1,3 Butadieno, la adición de un agente acomplejante del contralón, tal como algunas bases de Lewis, se traduce en un cambio en la microestructura del polímero y altera la velocidad de reacción; son varios los factores que pueden influir en la acción de los modificadores, como se comenta en seguida utilizando algunos de los resultados obtenidos.

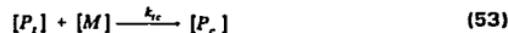
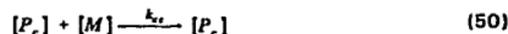
VI.1.2.1.- Efecto del peso molecular Mn.

Se observó que en los polibutadienos modificados con TMEDA y Diglima el contenido de vinilos cis y trans en el polímero no cambia ni con el tiempo de reacción (Fig. 42), ni con el Mn (Fig. 33), por lo tanto, puede considerarse que en las condiciones de síntesis utilizadas, la adición 1,2 no es afectada por factores estéricos ni por problemas de transferencia de masa en la mezcla de reacción (la relación volumétrica disolvente/monómero utilizado en las reacciones fue $\geq 6:1$); y que, una vez definida la relación iniciador/modificador la concentración de cada especie R_i^* (donde i es cis, trans ó vinilo) quede también definida.

VI.1.2.2.- Efecto de la temperatura en las reacciones con modificador.

Como ya es sabido la temperatura determina la velocidad de reacción, y éste efecto es muy importante en los sistemas de reacciones paralelas, porque conlleva a una variación en la concentración de las especies formadas; en éste trabajo se comprobó que la temperatura de reacción afecta la microestructura del polibutadieno. Estos cambios pueden explicarse a partir de las diferencias totales de calor y entropía de reacción.

Si consideramos la polimerización del 1,3 Butadieno como un sistema de terpolimerización, donde la formación de los grupos cis, trans y vinilos depende únicamente del grupo terminal del polibutadieno, se obtiene el siguiente esquema de reacción:



que se puede escribir genéricamente como:



donde $[P_i]$ y $[M]$ son las concentraciones de polímero vivo con grupo terminal i que produce un polímero con grupo terminal j , y la concentración de monómero respectivamente; entonces considerando una cinética simple en cada etapa de reacción, la velocidad neta de generación de los grupos vinilos queda expresada como:

$$\frac{dP_v}{dt} = k_{vv} [P_v] [M] + k_{cv} [P_c] [M] + k_{tv} [P_t] [M] - (k_{vc} + k_{vt}) [P_v] [M] \quad (56)$$

suponiendo la condición de estado pseudoestacionario para la concentración de grupos vinilos (y cis ó trans según el caso que se analice), donde la velocidad de generación de polímero vivo con grupo terminal vinilo a partir de un grupo terminal

cis ó trans es igual a su velocidad de desaparición para formar grupos cis y trans, es decir que:

$$k_{c_v} [P_c] [M] + k_{t_v} [P_t] [M] = k_{v_c} [P_v] [M] + k_{v_t} [P_v] [M] \quad (57)$$

Entonces la velocidad de formación de grupos vinilos (ec. 56), se reduce a:

$$\frac{dP_v}{dt} = k_{v_v} [P_v] [M] \quad (58)$$

Aplicando el mismo criterio para los otros grupos terminales (cis y trans), las velocidades de generación para estos son:

$$\frac{dP_c}{dt} = k_{c_c} [P_c] [M] \quad (59)$$

$$\frac{dP_t}{dt} = k_{t_t} [P_t] [M] \quad (60)$$

por lo que la velocidad de generación de los grupos vinilos con respecto a la velocidad de formación de los grupos cis y trans, considerando la concentración de los grupos configuracionales constantes, es:

$$\frac{dP_v}{dP_c} = \frac{k_{v_v}}{k_{c_c}} \quad y \quad \frac{P_v}{P_c} = \frac{k_{v_v}}{k_{c_c}} \quad (61)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_{v_v}}{k_{t_t}} \quad y \quad \frac{V}{T} = \frac{k_{v_v}}{k_{t_t}} \quad (62)$$

para $V_0 = C_0 = T_0 = 0$ (concentraciones iniciales de vinilos, cis y trans).

Para síntesis sencillas en sistemas de reacciones paralelas, donde el orden y el coeficiente estequiométrico coinciden, la relación de las constantes de reacción esta definido por:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{(\delta\Delta S/R)} e^{(-\delta\Delta H/RT)} \quad (63)$$

donde $\delta\Delta S = \Delta S_1 - \Delta S_2$ y $\delta\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$, entonces el efecto de la temperatura sobre la microestructura puede expresarse por una ecuación del tipo Arrhenius, y por lo tanto los cambios observados sobre la microestructura del polímero, por la variación de la temperatura, pueden explicarse en términos de las diferencias entrópicas y entálpicas entre los grupos configuracionales formados (Fig. 90).

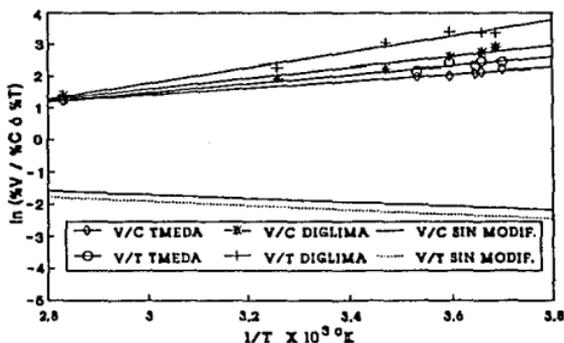


FIGURA 90.- Efecto de la temp. en la estequiometría del polibutadieno se presenta el $\ln(\%V / \%C \text{ ó } \%T)$ vs. temp. para reacciones con y sin modificador.

Aplicando este criterio, se pueden conocer las diferencias energéticas y entrópicas de la formación de los grupos estructurales con modificador (Diglima y TMEDA) y sin modificador (Fig. 91), ya que la reacción con respecto a la concentración de las cadenas vivas (igual a la concentración de iniciador en las reacciones sin terminación), es de primer orden para concentraciones menores a 0.004 mol/lit de iniciador (se usaron concentraciones de nBuLi < 0.003 mol/lit) tanto para reacciones con modificador y sin modificador; con respecto a la concentración de monómero la reacción es también de primer orden para reacciones con y sin modificador, como se puede observar en la Fig. 92, donde se aprecia que para las reacciones con Diglima y TMEDA, el $\ln ([M]_0 / [M])$ ($[M]_0$ y $[M]$ son las concentraciones de monómero sin reaccionar, monómero inicial e iniciador al principio de la reacción respectivamente) con el tiempo es lineal, lo que indica una dependencia de primer orden, no así el inverso de la concentración de monómero ($[M] / [M]_0$) con el tiempo que indicaría una dependencia de segundo orden (Fig. 92).

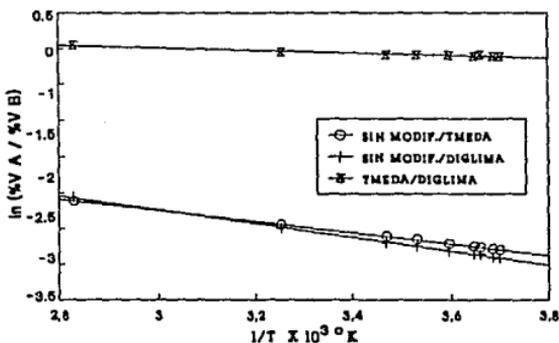


FIGURA 91.- Efecto de la temperatura en la relación de la formación de vinilos de reacciones con y sin modificador.

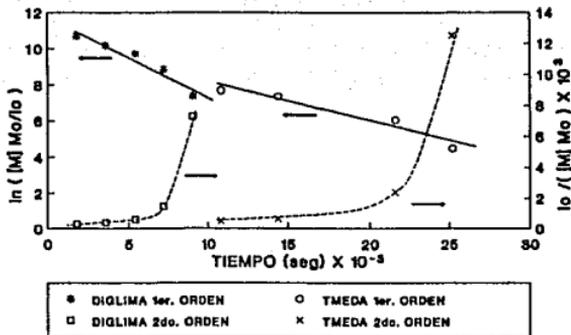


FIGURA 92.- Dependencia de primer orden sobre la concentración de monómero, en reacciones con Diglima y TMEDA a 0 °C.

De acuerdo con lo anterior la determinación de la pendiente y la ordenada al origen de las rectas de las Figs. 90 y 91 dan las diferencias entálpicas y entrópicas respectivamente; en la Tabla 17 se muestran las diferencias energéticas, entre la formación de los grupos configuracionales en cada sistema iniciador-modificador, así como las diferencias entre reacciones con diferentes modificadores, las cuales explican las microestructuras obtenidas en el polímero; de estos datos se desprenden las siguientes observaciones:

- La diferencia entre la formación de los grupos vinilos con respecto a la formación de los grupos cis ó trans en las reacciones con y sin modificador obedece a la influencia de los efectos entálpicos más que a los entrópicos (Tabla 17).

- Los modificadores de microestructura reducen los requerimientos energéticos para la formación de los grupos vinilos con respecto a los grupos cis y trans. La diferencia de las entalpías de activación entre las especies asociadas y ionizadas

$[(C + T)/V]$ es de 2222 cal/mol y 942 cal/mol para las reacciones con Diglima y TMEDA respectivamente. En la reacción sin modificador la entalpía para la formación de los grupos vinilos es mayor a la de los grupos cis (1172 cal/mol) y trans (1200 cal/mol).

- El requerimiento energético para la formación de los grupos vinilos con respecto a los otros dos grupos estructurales es menor con Diglima ($V/C = -4520$ cal/mol y $V/T = -4944$ cal/mol) que con TMEDA ($V/C = -526$ cal/mol y $V/T = -2780$ cal/mol), lo que explica el mayor contenido de vinilos en los polibutadienos modificados con Diglima (Fig. 17). Comparando las calores de reacción en presencia de los modificadores (V TMEDA/ V DIGLIMA), se observa que se requieren 356 cal/mol más con TMEDA que con Diglima para la formación de los grupos vinilos, lo que indica una mayor disociación de la ligadura C-Li con Diglima. La generación de grupos vinilos sin modificador requiere 1567 cal/mol y 1923 cal/mol mas en relación a cuando se utiliza TMEDA y Diglima respectivamente.

De lo anterior se concluye que el uso de un agente complejante que conduzca a la reducción de la energía activación para la formación de los grupos vinilos es el factor de mayor importancia para la síntesis de polibutadienos con microestructura modificada.

VI.1.2.3.- Efecto del modificador.

La disociación de la ligadura C-Li se debe al efecto de complejación del contraión Li^+ con el modificador. Se ha sugerido que la formación de los grupos vinilo se origina preferencialmente a través de los grupos trans; se sabe que los modificadores con mayor eficiencia de formación de vinilos incrementan la concentración de los grupos terminales trans. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran lo siguiente:

TABLA 17.- Diferencia del calor global de la energía de activación y de la entropía de activación, de varias relaciones de reacciones.

RELACION DE	$\delta\Delta S$ (u.e.)	$\delta\Delta H$ (cal/mol)
V/C TMEDA	-2.3	-526
V/T TMEDA	-5.4	-2780
V/(C+T) TMEDA	-3.5	942
V/C DIGLIMA	-11.0	-4520
V/T DIGLIMA	-11.3	-4944
V/(C+T) DIGLIMA	-11.1	2222
V/C SIN MODIF.	0.15	1172
V/T SIN MODIF.	0.4	1200
V SIN MODIF./V TMEDA	0.2	1567
V SIN MODIF./V DIGLIMA	1.3	1923
V TMEDA/V DIGLIMA	1.1	356

- Independientemente de lo que haya sido, tanto en el caso de polibutadienos sintetizados con y sin modificador, cuando la cantidad de grupos vinilo es baja, los grupos trans son mayores que los grupos cis.

- Con el aumento del contenido de grupos vinilo, la concentración de grupos trans disminuye.

- Cuando la cantidad de vinilos es alta, la concentración de grupos trans es menor a la de los grupos cis.

Lo anterior confirma que los grupos vinilos son formados preferencialmente a partir de los grupos trans, ya que estos últimos disminuyen con el incremento de los grupos vinilo; si no fuera así en cualquier caso la concentración de los grupos cis sería menor a la concentración de los grupos trans en presencia de los modificadores, además se sabe no existen uniones trans-cis en los polibutadienos sintetizados con n-BuLi, por lo que la disminución de los grupos trans no es debido a la formación de grupos cis, sino a la formación de los grupos vinilo.

VI.1.2.4.- Mezclas de modificadores.

El contenido de vinilos obtenido (84%) al utilizar una relación de nBuLi/TMEDA/Diglíma de 1:2:1 no se vio afectado, con respecto al obtenido cuando se utiliza Diglíma la cual tiene una mayor eficiencia de producción de grupos vinilo (92%), sin embargo la cantidad de vinilos obtenida con la presencia de los dos modificadores es similar a la que se obtiene con TMEDA, lo que sugiere que este modificador desplaza a la Diglíma, para formar el complejo con el L^+ ; ya que si la relación modificador/iniciador de 2:1 para el TMEDA y de 1:1 para la Diglíma dan la máxima eficiencia de generación de grupos vinilo, entonces al agregar cantidades de modificadores para una alta eficiencia de producción de vinilos se esperaría obtener una concentración de vinilos mayor ó igual al obtenido con la Diglíma, lo cual no sucedió. Por lo tanto la formación de vinilos (cambio en la microestructura) no es favorecida por la mezcla de los modificadores Diglíma y TMEDA.

VI.1.2.5.- Efecto sobre el Mn.

Así mismo se observó que los de modificadores no solo pueden actuar sobre la microestructura del polibutadieno, sino que también tienen efecto sobre la

macroestructura del mismo. La distribución de pesos moleculares de los polibutadienos sintetizados con modificadores presenta un ligero coleo hacia pesos moleculares bajos, lo que indica la terminación de algunas cadenas durante la reacción, posiblemente por transferencia de la cadena polimérica activa hacia el monómero, donde la cadena cinética no es terminada, ya que el par iónico es regenerado en una unidad monomérica. Sin embargo, este fenómeno es de regular apreciación (menos del 15% del total del polímero es de relativo bajo peso molecular, según el modificador utilizado) lo que indica una relativa baja velocidad de la terminación por transferencia de la cadena. Una posible terminación por combinación es descartada ya que los Mw elevados no son afectados y la unión de dos especies ionizadas C-Li no es posible; tampoco es probable una transferencia al polímero ya que esto también afectaría la distribución de los Mw altos. El coleo de la distribución de Mw tampoco puede ser atribuido a las velocidades de iniciación con los modificadores ya que el fenómeno se presenta también a elevadas temperaturas. Hay reporta para el TMEDA a bajas temperatura ($T < -30\text{ }^{\circ}\text{C}$) que en Mn el rango de 10^3 a 10^4 hay ausencia de reacciones de transferencia ó terminación de las cadenas, posiblemente por que conforme disminuye la temperatura la velocidad de la reacción de transferencia se minimiza, por lo que en los oligómeros obtenidos por Hay, no se detecta el fenómeno de transferencia de la cadena hacia el monómero. El fenómeno de la terminación de las cadenas, por transferencia al monómero, es más visible cuando se utiliza Diglima el cual es el modificador con mayor influencia en la macroestructura del polibutadieno.

VI.1.2.6.- Efecto de la relación modificador/iniciador.

Un parámetro importante en la formación de grupos vinilos es la relación modificador/iniciador, ya que se observó que el cambio de esta puede llevar a variaciones importantes en la formación de grupos vinilos (cambio en la microestructura). En este trabajo los resultados obtenidos con la Diglima sugieren que a bajas temperaturas la Diglima con el polibutadienilítio forma un complejo

de 1:1 con una alta eficiencia de producción de vinilos, ya que la adición de una mayor cantidad de Diglima no incrementa el contenido de vinilos, esto se debe a que la molécula (Fig. 93) presenta tres átomos de oxígeno, con dos pares de electrones no apareados, lo que le confiere una alta densidad electronegativa, y por lo tanto, puede atraer una mayor carga positiva (L^+) que el TMEDA.

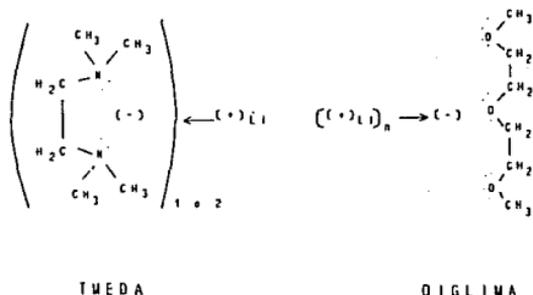


FIGURA 93.- Esquema de la forma en que disocian los modificadores al polibutadienilftio.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la Fig. 44 el incremento en la temperatura tiene un efecto marcado sobre el contenido de vinilos, el cual llega a un límite a 70 °C, cerca de un valor de 1:1 de la relación Diglima/nBuLi, esto sugiere que solo una molécula de modificador puede complejar al Li para generar una alta eficiencia de adición 1,2.

A temperaturas elevadas (70 °C), como consecuencia de la disminución de la eficiencia de complejación del modificador, la generación de los grupos vinilo se modifica, ya que la relación de las especies asociadas con la respecto a las

ionizadas aumenta.

En resumen la síntesis de polibutadienos con grupos vinilo al azar es afectada principalmente por la temperatura, el tipo de modificador y la relación modificador/iniciador; además, la adición de un modificador disminuye fuertemente los requerimientos energéticos para la formación de los grupos vinilo y también contribuye al cambio en la distribución del peso molecular del polímero.

VI.1.2.7.- Políticas de adición de los modificadores.

La síntesis de polibutadienos con un bloque de alto contenido de vinilos se realizó mediante el práctica de diferentes tiempos de adición de los modificadores, los resultados experimentales muestran lo siguiente:

- La formación de un solo bloque con alto contenido de vinilos en la cadena polimérica al inicio de la polimerización no es posible, ya que el efecto de los modificadores no es afectado por el tamaño de la molécula polimérica, lo que indica un nulo efecto estérico con respecto al tamaño de la cadena para la ionización de la ligadura C-Li del polibutadieno, además como se observó anteriormente la eficiencia del modificador para la formación de los grupos vinilo no disminuye fuertemente con el incremento de la temperatura, de tal forma que la continuación de la polimerización genera una cantidad importante de vinilos.

- La adición del modificador a la disolución de moléculas de polibutadienilítio con bajo contenido de vinilos, para generar un bloque vinílico, promueve la disociación de la ligadura C-Li, lo que nuevamente indica que no hay efectos estéricos que impidan la acción complejante del modificador, por lo que la continuación de la polimerización genera un bloque con alto contenido de vinilos. La cantidad de vinilos generada en el bloque corresponde a la que tendría el polibutadieno modificado en las mismas condiciones de reacción (temperatura

y relación iniciador:modificador), esto se observa si se calcula el contenido de vinilos del bloque con los datos de Mn y el contenido de vinilos antes y después de agregar el bloque (Tabla 14), obteniéndose que el contenido de vinilos en el bloque se encuentra entre 87% y 92% de vinilos; el polibutadieno con alto contenido de vinilos sintetizado con Diglima contiene de 90% a 92 % de vinilos en las mismas condiciones de reacción.

Por lo tanto, controlando la temperatura, el momento de adición del modificador y la relación Diglima/nBuLi, se pueden generar polibutadienos con diferente contenido de vinilos al azar ó concentraciones diferentes de vinilos en un bloque; además, con la adición adecuada de un agente acoplante, se pueden sintetizar polibutadienos con diferentes contenidos de polímero estrella de 3 ó 4 ramificaciones.

Mediante un agente diacoplante se puede obtener un polibutadieno con un bloque central con alto contenido de vinilos; como se observa en los resultados (Tabla 12), la cantidad máxima del polímero con el bloque central fue de un 70%, no se alcanzó una eficiencia de acoplamiento cercana al 100% con el diacoplante utilizado (silano), como en el caso de las especies tri y tetra-acopladas, posiblemente debido a que el diclorodimetil silano es menos reactivo que los agentes tri y tetraacoplantes. El orden de reactividad de los compuestos silanisantes es: $\text{SiCl}_4 > \text{SiCl}_3\text{CH}_3 > \text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2 > \text{SiCl}(\text{CH}_3)_3 > \text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

V.2.- CARACTERIZACION REOLOGICA.

La síntesis de polímeros con diferente microestructura y topología permitió la obtención de materiales con propiedades reológicas diferentes. De acuerdo con las condiciones de síntesis los polibutadienos obtenidos mostraron las siguientes características reológicas.

V.2.1.- Temperatura de transición vítrea, Tg.

La temperatura de transición vítrea es determinada desde el punto de vista molecular por las fuerzas de atracción de las moléculas, el tipo y tamaño de grupos laterales sobre la cadena y la polaridad de las moléculas; otros factores que influye en el valor de la Tg son el peso molecular (tamaño de la molécula) y el método de medición de dicho parámetro.

Los resultados obtenidos muestran que la Tg es afectada por el Mn, tanto para polibutadienos con alto y bajo contenido de vinilos (Fig. 46). En el caso de los polibutadienos con bajo contenido de vinilos, la Tg disminuye conforme aumenta el peso molecular, lo que indica una mayor capacidad de movimiento de los segmentos que forman las cadenas, esto puede deberse a que conforme aumenta el tamaño de la molécula las fuerzas intermoleculares del 1,4 polibutadieno no intervienen fuertemente en el proceso de orientación de las moléculas (Fig. 94), además el aumento del tamaño de la molécula proporciona una menor posibilidad de orientación de las mismas (disminución en la Tg) y también aumenta el número de los segmentos de movilidad en la molécula, lo que lleva a una disminución en la Tg, sin embargo estos efectos no son de gran magnitud por lo que la Tg no disminuye fuertemente con el aumento Mn en este caso (la Tg disminuye -1 °C por cada 60,000 de Mn).

En el polibutadieno con alto contenido de vinilos la Tg aumenta con el Mn, debido a que la molécula de polibutadieno presenta un grupo lateral en la cadena, el cual genera un campo negativo en el exterior de la molécula (el polibutadieno es atáctico) y positivo en la cadena principal (Fig. 94) lo que hace que las fuerzas intermoleculares de carga virtual sean mayores con respecto al polibutadieno con bajo contenido de vinilos y por lo tanto, las fuerzas intermoleculares tienen un mayor efecto conforme aumenta el Mn; además, a pesar de que el aumento del tamaño de la molécula incrementa el número de los segmentos de movilidad de

valor de la Tg del 1,2 polibutadieno (-3 °C, valor extrapolado de los resultados), con el del poli(1-buteno) (-24 °C).

En ninguno de los casos estudiados se detectaron temperaturas de transición por debajo de su Tg, ni a temperaturas mayores a su Tg (se experimentó en intervalo de -120 °C hasta 50 °C) lo que indica que en este intervalo de temperaturas no se presentan transiciones de rotación de grupos laterales ni movimientos de tipo cigüeñal; es posible que exista alguna temperatura de transición a bajo de la Tg para los polibutadienos que tienen grupos vinilo, lo cual representa la movilidad (rotación) del grupo lateral; se ha reportado que a 42 °K y 123 °K se presenta las transiciones para los grupos laterales etil y propil respectivamente por lo que es posible que a una temperatura entre las anteriores se presente una temperatura de transición para el grupo vinilo lateral del 1,2 polibutadieno.

La presencia de un bloque con alto contenido de vinilos en la molécula de polibutadieno, ocasiona que se presenten dos temperaturas de transición (-90 °C y -42 °C), las cuales corresponden, una al bloque de mayor tamaño en la molécula (bloque de bajo contenido de vinilos, -90 °C) y otro a la interfase de mezclado de los dos bloques (-42 °C), la ausencia de una tercera Tg cercana a la de alto contenido de vinilos (-7 °C) indica la inexistencia de una región de segregación de bloques con alto contenido de vinilos, lo que muestra que los bloques de polibutadieno con alto y bajo contenido de vinilos son miscibles. Otra prueba de esto es que los valores de las Tg calculadas con los modelos propuestos (Tabla 16) son cercanos al valor de la Tg experimental, lo que sugiere que hay una fase de mezclado de los bloques cuyas interacciones son diferentes a las de una simple mezcla de homopolímeros.

De lo anterior se deduce que el aumento del contenido de vinilos (cambio en la microestructura) en el polibutadieno, hace al polímero menos flexible; y que

el incremento del Mn conduce al manifiesto de fuerzas intermoleculares con mayor o menor intensidad dependiendo del contenido de vinilos, sin embargo el mayor efecto es ocasionado por el cambio del contenido de vinilos. La formación en el polímero del bloque con alta concentración de vinilos (cambio de la topología), el cual es miscible en el bloque con bajo contenido de vinilos, aumenta también la rigidez del polímero, sin embargo éste aumento en la rigidez no es mayor al que se presenta con grupos vinilos al azar.

V.2.2.- Viscosidad.

- Viscosidad newtoniana, η_0 .

La obtención de η_0 es de importancia ya que su valor representa principalmente procesos donde se involucran bajos esfuerzos, tales como la transportación y el almacenaje del polímero. Esta viscosidad tiene una influencia significativa en las propiedades del flujo en frío del polímero (cold flow). A mayor viscosidad η_0 menor flujo en frío, por lo que la determinación de η_0 , a partir de propiedades reológicas, es de importancia sobre todo para polímeros de alto Mw, ya que obtenerla experimentalmente requiere de un tiempo prolongado.

De los resultados obtenidos se observa que la η_0 es afectada tanto por el Mw como por el contenido de vinilos. Cuando aumenta el contenido de vinilos del polibutadieno con un mismo Mw, hay una mayor cantidad de grupos laterales en la cadena, lo que ocasiona que el deslizamiento de una cadena a través de otra se vea con mayor impedimento, generando por consiguiente una mayor η_0 . Sin embargo conforme disminuye el Mw, hasta alcanzar el valor de Me, el efecto del grupo lateral disminuye, debido a que hay un menor número de enredamientos entre las cadenas poliméricas y por lo tanto la restricción al flujo se convierte en un proceso dominado por fuerzas intermoleculares y por la facilidad de orientación de las mismas, siendo algo mayores estos efectos para el

polibutadieno con mayor contenido de vinilos. De acuerdo con la teoría de la viscoelasticidad el M_e puede ser calculado con la siguiente ecuación:

$$M_e = g_N \frac{\rho R T}{G_e} \quad (64)$$

donde ρ , R y T son la densidad del polímero, la constante universal de los gases y la temperatura respectivamente y g_N es una constante diferente para cada polímero; a 25 °C Sanders, Ferry y Valentine han reportado valores de g_N de 2 y 4 para 1,2 y 1,4 polibutadienos respectivamente. En la Tabla 18 se muestran los valores de M_e calculados a partir de la ecuación (64) y los reportados en la literatura; a la temperatura en que se realizaron las determinaciones (50 °C) la constante g_N es cercana a la unidad; la ρ a la temperatura experimental se obtuvo de $1/\rho = V_r(298) + E_i(T-298)$; los datos experimentales de $V_r(298)$ y E_i son los reportados por Krevelen; el V_r del 1,2 polibutadieno, se calculó por el método de contribución de grupos a 298 °K; V_r y E_i son el volumen molar de hule y la capacidad térmica molar (dV/dT) respectivamente.

Tabla 18.- Valores de M_e a partir de la teoría de la viscoelasticidad y los experimentales reportados en la literatura.		
Contenido de vinilos	Calculado ($g_N = 1$)	Experimental
9%	5765 ⁷⁶	5660
45% AZAR	7609	--
30% BLOQUE	6770	--
91%	7858 ⁷⁷	7188

Los valores encontrados con la ecuación anterior (Tabla 18), muestran que conforme se incrementa el contenido de vinilos el Me también aumenta, lo que indica que el contenido de vinilos contribuye a una mayor rigidez del polibutadieno; además, esto sugiere que el cambio de η_0 frente a Mw debido a la existencia de enredamientos efectivos, se lleva a cabo con moléculas de mayor tamaño conforme aumenta el contenido de grupos vinilos en el polibutadieno.

En cuanto al polibutadieno con el bloque vinílico en el extremo de la molécula, éste presenta una mayor η_0 que el polibutadieno con vinilos al azar, debido a que el bloque vinílico por su rigidez, incrementa el tiempo de relajamiento de las moléculas; además, presenta un valor intermedio de Me (6770, Tabla 18), entre polibutadienos con bajo y mediano contenido de vinilos (5765 y 7858 respectivamente); esto debido a que los dos bloques se manifiestan en el proceso. La parte de bajos vinilos contribuye por su flexibilidad a tener un menor tiempo de relajamiento, y la fracción con alto contenido vinílico, contribuye a la rigidez en la molécula y por lo tanto a una mayor tiempo de relajamiento. El valor de η_0 del polibutadieno en bloque se encuentra entre los valores de los polibutadienos con alto y bajo contenido de vinilos; esto indica, al igual que los resultados de la Tg, que no hay dominios estructurales de los bloques con alto y bajo contenido de vinilos, ya que la existencia de tales dominios llevaría a una mayor viscosidad que la obtenida, debido a que, la viscosidad obtenida en los casos donde se presentan dominios estructurales, resulta aparentemente del rompimiento de tales dominios, lo que ocasiona una mayor viscosidad.

La obtención de la viscosidad η_0 es de importancia como se mencionó al principio de esta sección; Colby y Fetters han mostrado que el logaritmo de η_0 normalizada por Mw^3 (η_0/Mw^3) para polibutadienos con $Mw > Me$ presenta una relación lineal con el log Mw ó el log (Mw/Me); esta forma de correlacionar la η_0 con Mw genera rectas correspondientes a cada contenido de vinilos en el polibutadieno (Fig. 57).

Como el contenido de vinilos es otro parámetro que afecta la viscosidad, se encontró en este trabajo que multiplicando η_o y Mw por V y $V^{0.4}$ respectivamente, (donde V es la fracción molar de vinilos distribuidos al azar en el polibutadieno) se presenta una relación lineal entre el $\log(\eta_o V)$ vs. $\log(MwV^{0.4})$ [Fig. 95] para todos los polibutadienos con grupos vinilos al azar, con un coeficiente de correlación de 0.9904. La ecuación que describe la recta es:

$$\log(\eta_o V) = -11.5347 + 3.2981 \log(MwV^{0.4}) \quad (65)$$

La pendiente de la recta es 3.29, esto concuerda con la ecuación encontrada por Berry y Fox que propone una pendiente de 3.4, cuando se relaciona logarítmicamente η_o y Mw.

Por otro lado, según la teoría de Doi-Edwards, η_o puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\eta_o = \frac{\pi^2}{12} G_w \frac{1}{\omega_c} \quad (66)$$

En una gráfica $\log(\eta)$ vs. $\log(\omega_c)$ la ecuación (66) predice una línea recta con pendiente -1 y cuya intersección es:

$$\text{Intersección} = \log(\pi^2 G_w / 12) \quad (67)$$

Los resultados de este trabajo obtenidos a 50 °C se gráfcaron en la Fig. 96 en la cual se observa que para polibutadienos con diferente contenido de vinilos, se forman rectas con pendientes cercanas a -1, sin embargo los valores calculados

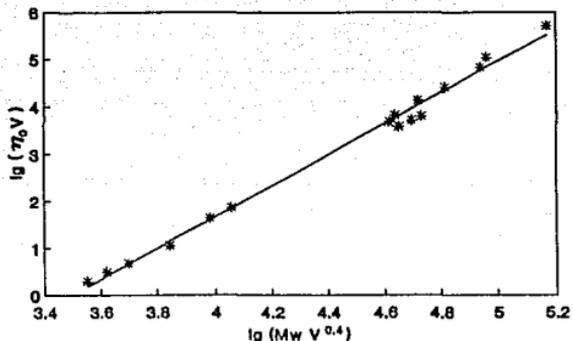


FIGURA 95.- Relación de η_0 reducida por V, con el Mw reducido por $V^{2.5}$, el coeficiente de correlación es 0.9934.

de G_w a partir de la ecuación (66) no concuerda con los valores obtenidos experimentalmente (Tabla 19), aunque son del mismo orden de magnitud. Es conveniente mencionar que Rahalkar y Tang han encontrado que la ecuación de Doi-Edwards tiene buena concordancia con los datos experimentales para polibutadienos con bajo contenido de vinilos a 25 °C y en este trabajo se tienen polibutadienos con alto y medio contenido de vinilos y la temperatura de caracterización fue de 50 °C.

La rigidez de los polímeros es un parámetro importante en el proceso de relajamiento de las moléculas a muy bajas frecuencias; en la ecuación (66) el parámetro de tiempo de relajación utilizado no refleja adecuadamente este proceso para moléculas no rígidas. Como el contenido de vinilos en los polibutadienos les confiere esta rigidez, se propone en este trabajo utilizar el contenido de vinilos como un parámetro que permita, junto con ω_e , obtener una relación lineal de la η_0 con la frecuencia. Se encontró que para todos los polibutadienos sintetizados

TABLA 19 .- Comparación del valor de G_w calculada a partir de la teoría de Doi-Edwards y el valor experimental.

% vinilos	Teórica	Experimental
9%	591723	410800
45%	475768	311500
91%	200000	302200

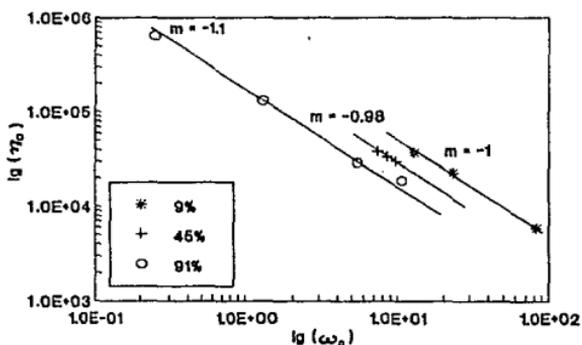


FIGURA 96.- Cambio de η_0 experimental con la frecuencia para muestras con diferente contenido de vinilos.

con grupos vinilos distribuidos al azar el $\lg(\eta_0)$ presenta una relación lineal con el $\lg(\omega_0 V^{0.4})$ (Fig. 97); la ecuación que modela la recta es :

$$\lg(\eta_0) = 5.2243 - 0.9423 \lg(\omega_0 V^{0.4}) \quad (68)$$

La pendiente de la recta de -0.9423 , se aproxima al valor de -1 que predice la teoría de Doi-Edwards; el valor de G_w (203,000 Pa) de la ecuación encontrada con la concentración de vinilos como parámetro, es similar al valor de G_w (200,000 Pa) para altos vinilos calculado de la ecuación (66). El coeficiente de correlación de la recta es de 0.9935 , lo que indica una relación lineal de las variables ya mencionadas, además la predicción de la η_o a partir de la ω_c , presenta una mayor exactitud que cuando se calcula a partir del M_w . Por lo tanto conociendo el contenido de vinilos y la frecuencia de corte del polibutadieno, se puede estimar la η_o . A partir de la ecuación (68) también se puede inferir que la rigidez del polímero tiene fuerte efecto en el movimiento de las cadenas; y que polibutadienos diferentes pueden tener una misma η_o dependiendo de su microestructura y su M_n . Una ventaja de esta ecuación es la posibilidad de conocer el contenido de vinilos del polibutadieno a partir de los parámetros reológicos η_o y ω_c .

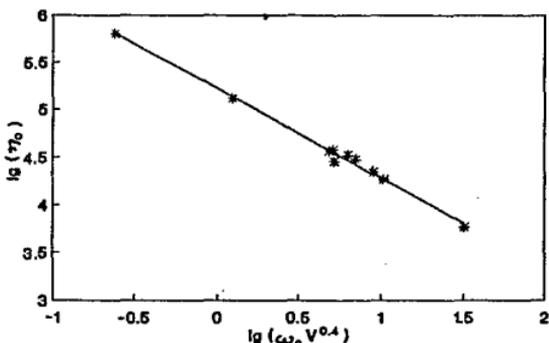


FIGURA 97.- Logaritmo de la viscosidad de corte cero en función de ω_c reducida por $V^{0.4}$. El coeficiente de correlación es de 0.9935 .

- Viscosidad no-newtoniana.

La viscosidad newtoniana, que se obtiene a bajas velocidades de deformación, es relativamente alta para ser aplicada a procesos industriales, por lo que la velocidad de deformación utilizada, es aquella donde el polímero presenta un comportamiento no-newtoniano, es decir donde el logaritmo de la viscosidad disminuye en forma lineal con respecto al logaritmo de la velocidad de deformación. La causa básica del comportamiento no-newtoniano es la orientación de segmentos moleculares en la dirección del flujo, ya que a baja velocidad de deformación los enredamientos tienden a desaparecer antes de que el esfuerzo aplicado pueda desarrollar la orientación de las moléculas; conforme aumenta la velocidad de deformación los enredamientos orientan las cadenas; existe un estado estacionario en donde, las velocidades de formación y destrucción de enredamientos son iguales, que permite mantener la orientación de las cadenas. Entonces, a mayor número de enredamientos y tiempo de existencia de los mismos, la orientación de los segmentos moleculares ocurrirá a menor frecuencia; por lo tanto los polibutadienos con mayor cantidad de vinilos, que incrementa el tiempo de existencia de los enredamientos, debido al incremento de la rigidez, presentan una viscosidad no-newtoniana menor que los polibutadienos con menor contenido de vinilos.

Un aumento en el peso molecular, que implica un aumento en el tamaño de la molécula, incrementa el número de enredamientos, por lo que se esperaba que a mayor peso molecular se presentara una mayor viscosidad a cualquier frecuencia; sin embargo, ya que el proceso de relajamiento interviene en este fenómeno, al aumentar la frecuencia, la viscosidad tiende a ser independiente del peso molecular y alcanza el valor de la viscosidad del Me, como se puede ver en las Figs 98 y 99. Se ha reportado, que si la frecuencia de deformación es demasiado grande, los enredamientos pierden su equilibrio de formación y desaparición, dejando de existir, por lo que la viscosidad alcanza otro estado newtoniano; éste fenómeno no se presentó en el intervalo de trabajo de los polibutadienos.

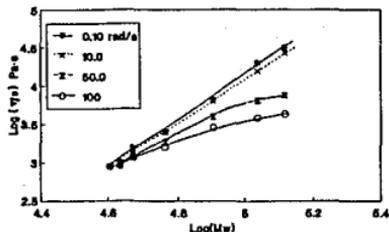


FIGURA 98.- Cambio de η con el Mw para diferentes ω , en PBs con 9% V.

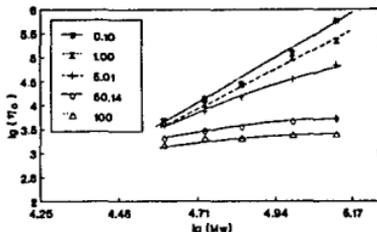


FIGURA 99.- Cambio de η con el Mw para diferentes ω , en PBs con 91% V.

En la zona de viscosidad no newtoniana, la viscosidad de los polibutadienos, sin importar su microestructura, se ajusta bien a la ecuación de la ley de la potencia:

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (69)$$

donde K y n son el índice de consistencia y de comportamiento respectivamente.

Una ecuación empírica que ajusta tanto la región newtoniana como no-newtoniana es la ecuación modificada de Cross para $\eta < \eta_{\infty}$ (η_{∞} es la viscosidad newtoniana a elevadas frecuencias):

$$\frac{\eta_{\infty} - \eta}{\eta} = K \dot{\gamma}^n \quad (70)$$

donde K y n son constantes características de cada polímero.

Las ecuaciones anteriores predicen bien el cambio de la viscosidad con la velocidad de deformación, sin embargo, es necesario una ecuación para cada

polibutadieno. Debido a la alta sensibilidad de la viscosidad de los polímeros con respecto a la temperatura y la velocidad de deformación, se requiere una gran cantidad de datos para caracterizar el comportamiento de flujo del polímero. Debido a esto, se han desarrollado varias reglas de superposición que conducen a lo que se conoce como curvas maestras, para predecir la viscosidad ó comparar el comportamiento de diferentes polímeros a partir de una cantidad relativamente pequeña de datos experimentales. La curva maestra puede obtenerse graficando el logaritmo de la viscosidad reducida por η_0 contra la frecuencia reducida por un factor (λ) [$\log (\eta/\eta_0)$ vs. $\log (\omega/\lambda)$], donde λ de acuerdo con la teoría de Bouche esta dado por:

$$\lambda_r = \frac{12 \eta_0 M}{\pi^2 \rho R T} \quad (71)$$

donde M , ρ , T y R son: el peso molecular del polímero, la densidad del polímero, temperatura y la constante universal de los gases respectivamente. Por lo que conociendo η_0 y los parámetros anteriores se puede predecir la curva de $\log (\eta/\eta_0)$ vs. $\log (\omega/\lambda)$, sin la necesidad de utilizar otros parámetros. Sin embargo, la teoría de Bueche no es cuantitativamente exacta. De la teoría de Graessley basada en los enredamientos se ha determinado un parámetro de reducción que en valor numérico es proporcional al parámetro de la teoría de Bueche, con una constante de proporcionalidad cercana a la unidad. Stratton y Casale han propuesto el siguiente parámetro empírico de ajuste:

$$\lambda_1 = \frac{12 \eta_0 M w^a}{\pi^2 \rho R T} \quad (72)$$

donde a es una fracción empírica (para poliestirenos monodispersos $a = 0.75$).

Para los datos obtenidos en este trabajo, se desarrolló un parámetro empírico que incluye el contenido de vinilos en el polímero, ya que la cantidad de grupos vinílicos laterales en la molécula modifican el número de enredamientos que pueden ocurrir en un tiempo, el parámetro encontrado fue:

$$\lambda = \frac{12 \eta_0 M \eta^{1/2} V^{1/4}}{\pi^2 \rho R T} \quad (73)$$

En la Fig. 100 se presentan los datos para los polibutadienos con cualquier contenido de vinilos al azar, puede verse que hay un buen ajuste de los datos con el parámetro propuesto; los parámetros propuestos por Beuche y Stratton-Casale

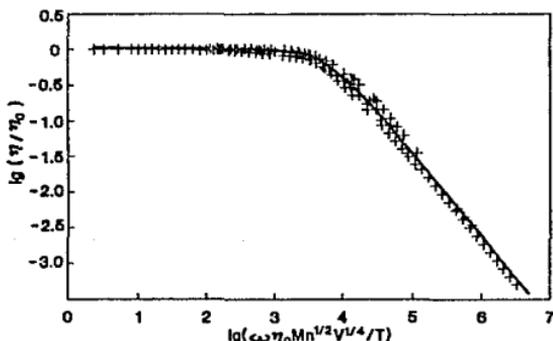


FIGURA 100.- Curva maestra del espectro de la viscosidad, en función de la frecuencia.

generan curvas independientes para cada polibutadieno. Para valores grandes de λ, γ la teoría de Bueche muestra que $\eta/\eta_0 \propto (\lambda, \gamma)^{-0.5}$, mientras que la teoría de Graessle da $\eta/\eta_0 \propto (\lambda, \gamma)^{-0.75}$, con el parámetro de ajuste propuesto en este

trabajo $\eta/\eta_0 \propto (\lambda, \gamma)^{-1.14}$. Este cambio en la pendiente (exponente de λ, γ) muestra la importancia de incluir un factor que manifieste la rigidez de las cadenas, como lo es el contenido de vinilos para el caso de los polibutadienos para predecir el cambio de la η con la frecuencia. Esto también indica que la formación de los enredamientos no depende únicamente de una distancia efectiva entre las cadenas, sino que también interviene la movilidad de las cadenas para formar los enredamientos y el tiempo de vida de los mismos (la fuerza con que se mantienen los enredamientos); en el caso de los polibutadienos este fenómeno se puede cuantificar con el contenido de vinilos, también puede ser medido mediante la T_g ya que este parámetro que caracteriza la rigidez de las cadenas guarda una relación lineal con el contenido de vinilos del polibutadieno.

VI.2.3.- Módulos G' , G'' y TAN δ .

- Polibutadienos con contenido de vinilos al azar

Estos parámetros reológicos muestran el comportamiento del polímero durante su deformación, indicando si este es más del tipo viscoso ó elástico; cambios en la microestructura y/ó topología del polímero conllevan a cambios en su comportamiento reológico, los cuales se ponen en evidencia mediante los módulos G' , G'' y la TAN δ . A continuación se discute el comportamiento reológico de los polibutadienos sintetizados en este trabajo.

El aumento de G' con el peso molecular y el contenido de vinilos, manifiesta que conforme aumenta el tamaño del polibutadieno y la rigidez del mismo, éste es capaz de recuperar y almacenar mayor energía por ciclo [$G'(9\% V) < G'(91\% V)$], sin embargo conforme aumenta la frecuencia de deformación para un mismo contenido de vinilos, la capacidad de almacenamiento de energía tiende a un límite (zona de la meseta), esto debido a los efectos de los enredamientos, ya que estos

prolongan los tiempos de relajación y a frecuencias relativamente grandes no hay suficiente tiempo para rearrreglos moleculares más complicados (deslizamiento de las moléculas a través de sus enredamientos), solo hay tiempo para el cambio conformacional de los enredamientos, almacenando energía a través del cambio entrópico. En cambio el límite ya referido varía en forma inversa al contenido de vinilos [$G_{\infty}(9\% V) > G_{\infty}(91\% V)$], además la zona de inicio de la meseta es desplazado a una menor frecuencia, lo cual indica que los enredamientos efectivos aumentan con el incremento del contenido de vinilos en el polibutadieno, y son más fuertes, ocasionando que se tenga un tiempo de relajación de las cadenas menor.

A frecuencias menores a la frecuencia de corte, ω_c , el incremento en el peso molecular y en el contenido de vinilos del polibutadieno conducen a una mayor disipación de energía por ciclo de deformación [$G''(9\% V) < G''(91\% V)$]; a frecuencias mayores que ω_c la disipación de energía permanece casi constante, debido a la disminución de la relajación de los esfuerzos, ocasionada por los enredamientos, por lo que en esta región $G' > G''$.

El cambio de G' y G'' con la frecuencia, tanto para polibutadienos con alto y bajo contenido de vinilos a 50 °C, se desvía de lo que predice la teoría de Doi-Edwards (Fig 63) con el aumento de M_n , siendo mayor la desviación para los polibutadienos con menor contenido de vinilos; esto sugiere que moléculas más flexibles no tienen dificultad para deslizarse a través de los enredamientos y de las cadenas adyacentes, por lo que el término de los modos de relajación que incluye la ecuación de la teoría de Doi-Edwards no es suficiente para caracterizar los movimientos de deslizamiento de moléculas flexibles. Como se ha visto anteriormente la introducción de un parámetro que mida la rigidez de las cadenas, como el contenido de vinilos ó la T_g , ayudan a mejorar la predicción de las propiedades reológicas de los polibutadienos.

La T_g es una medida de la rigidez de la molécula, que para el caso de los polibutadienos es prácticamente independiente del M_n (en cierto rango); por otro lado, G_{∞} representa una medida cualitativa del número mínimo de unidades monoméricas ($G_{\infty} \propto 1/M_e$) para que ocurran los enredamientos y es también independiente del M_n , entonces un gráfica de T_g vs. G_{∞} indicará como cambia la rigidez del polibutadieno con el tamaño efectivo de la molécula para que existan los enredamientos. La Fig. 101 muestra dos regiones lineales, en la de mayor pendiente ($1/m = -234$) se observa que G_{∞} no presenta un cambio importante con el aumento de la rigidez del polibutadieno; sin embargo, cuando la T_g disminuye hasta alcanzar un valor de -82.12 °C (que corresponde a un contenido de vinilos del 20%), la rigidez de la molécula se convierte en un factor importante para el tamaño de la molécula en el cual se presentan los enredamientos. Esto también indica que a mayor flexibilidad de la molécula se requiere un número menor de unidades monoméricas para la formación de los enredamientos, sin embargo no son tan fuertes como en el caso del polibutadieno con alto contenido de vinilos.

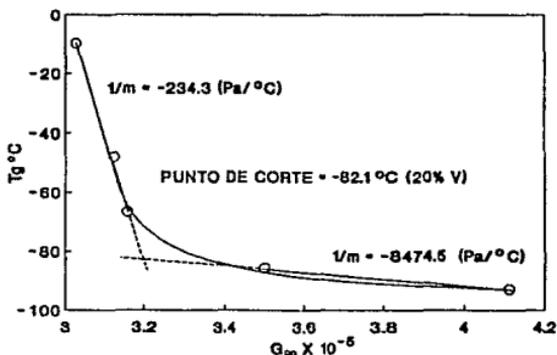


FIGURA 101 .- Efecto de la rigidez del polibutadieno representada por T_g en el M_e representado por G_{∞} .

Un parámetro importante que se obtiene de los módulos G' y G'' es la frecuencia de corte, la cual está relacionada de forma inversa con el tiempo de reptación ($\omega_c = 1/\tau_m$), que es el tiempo requerido para un completo rearrreglo configuracional de la molécula por deslizamiento a través de los enredamientos. Lobos y Tang han encontrado que para los polibutadienos de bajo contenido de vinilos el $\log \tau_m$ vs. $\log M_w$ guarda una relación lineal; Kontos reporta que para polímeros con una estrecha distribución de peso molecular, la pendiente de la recta formada es de 3.8 ± 0.4 por lo que a partir del M_w se puede obtener el valor de ω_c y τ_m ó viceversa.

En este trabajo para cada contenido de vinilos, la gráfica $\log \tau_m$ vs. $\log M_w$ es una línea recta; también se encontró que la reducción de las variables anteriores por V y $V^{0.7}$ respectivamente presentan una relación lineal (coeficiente de correlación = 0.9932) para cualquier polibutadieno con vinilos al azar (Fig. 102), lo que nuevamente pone de manifiesto la importancia

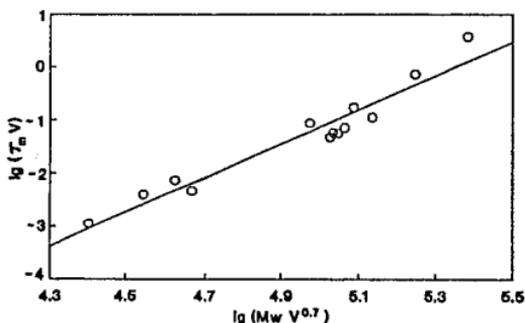


FIGURA 102.- Reducción de τ_m por V vs. el M_w reducido por $V^{0.7}$, el coeficiente de correlación es de .9932 lo que indica un buen ajuste de los datos.

de incluir una variable que indique la rigidez de las cadenas; la ecuación que modela la recta es:

$$\log (\tau_{\alpha} V) = -17.1464 + 3.2026 \log (MwV^{0.7}) \quad (74)$$

El desplazamiento de la frecuencia de corte hacia bajas frecuencias (τ_m en forma inversa) con el aumento del contenido de vinilos y del Mn, indican que a mayor rigidez y tamaño de la molécula, el tiempo necesario para el rearrreglo configuracional de las moléculas es mayor. Esto muestra que los enredamientos de las moléculas más rígida son más fuertes.

Lo anterior permite considerar que, a partir del Mw y del contenido de vinilos de los polibutadienos, se pueden predecir los siguientes parámetros reológicos de los polibutadienos con contenido de vinilos al azar: η_0 , ω_c y τ_m , utilizando las ecuaciones 68 y 74, que contemplan la contribución de la rigidez del polibutadieno mediante la cantidad relativa de grupos vinilos.

A frecuencias menores de ω_c , la TAN δ muestra que el polibutadieno se comporta como un fluido viscoso; y a medida que aumentan el Mn y el contenido de vinilos, el polibutadieno tiende a comportarse menos como un fluido viscoso; es decir la disipación de energía a bajas frecuencias es mayor que la energía elástica almacenada (mayor dificultad para deslizarse) y con el aumento de rigidez del polibutadieno producida por el incremento de vinilos la energía disipada disminuye. Después de la frecuencia de corte el comportamiento del polibutadieno es más elástico que viscoso, alcanzando un valor límite en la zona de la meseta. Este cambio obedece a un tiempo corto para la relajación de las moléculas (menor pérdida de energía).

El cambio grande de la $TAN \delta$ a cierta concentración del contenido de vinilos también refleja al igual que la gráfica Tg vs. G' que hay un rango en donde la rigidez de la molécula es importante.

- Polibutadienos en bloque.

Para el caso de los polibutadienos en bloque estos presentan un comportamiento diferente del polibutadieno con vinilos al azar, siendo mayor la diferencia a bajas frecuencias. En las Figs. 103 a 105 se observa que el comportamiento de estos polibutadienos, a frecuencias menores a ω_c es similar al de los polibutadienos con alto contenido de vinilos y a frecuencias mayores a ω_c el polibutadieno en bloque tiende a comportarse como un polibutadieno con bajo contenido de vinilos, estos cambios son muy apreciables en G'' y $TAN \delta$.

Lo anterior indica que el número de enredamientos efectivos disminuidos por la adición del bloque vinílico y al aumento de la rigidez en una parte de la molécula, tiene efecto apreciable a bajas frecuencias. Sin embargo a frecuencias mayores que ω_c , la mayor cantidad del bloque con bajo contenido de vinilos es la dominante, ya que la elasticidad ó almacenamiento de energía depende de la especie en mayor concentración.

El espectro de $TAN \delta$ (Fig. 105) presenta un máximo a baja frecuencia para el polibutadieno en bloque, debido a que el menor tiempo de relajación del bloque vinílico incrementa la elasticidad del material a muy baja frecuencia con respecto a un bloque de bajos vinilos, sin embargo con forme aumenta la frecuencia el bloque de bajos vinilos se manifiesta reduciendo la elasticidad del material, por lo que se obtiene un valor máximo en la $TAN \delta$.

Lo anterior muestra que la rigidez del polibutadieno con alto contenido de vinilos manifiesta un comportamiento viscoso menor que el polibutadieno con menor

contenido de vinilos, teniendo por lo tanto una capacidad mayor de absorber energía elástica. Además el bloque con alto contenido de vinilos, mejora las propiedades

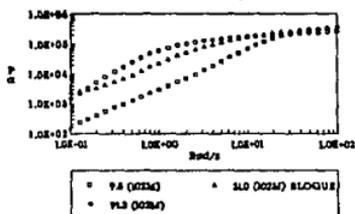


FIGURA 103.- G' para polibutadienos con vinilos al azar (9%, 91%) y en bloque (30%).

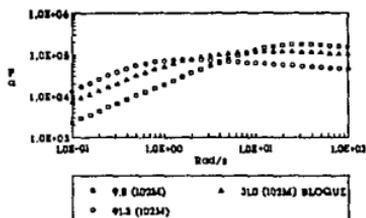


FIGURA 104.- G'' para polibutadienos con vinilos al azar (9% y 91%) y en bloque (30%).

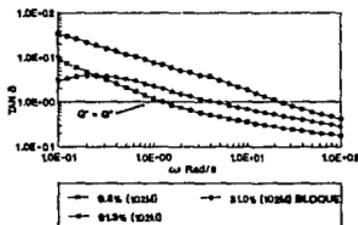


FIGURA 105.- $\tan \delta$ para polibutadienos con vinilos al azar (9% y 91%) y en bloque (30%).

elásticas del polímero a bajas frecuencias, comportándose de acuerdo con la $\tan \delta$ como un polibutadieno con alto contenido de vinilos. Este tipo de comportamiento explica la preferencia que se tiene por los polímeros en bloque en algunas aplicaciones.

CONCLUSION

CONCLUSION

En la síntesis de los polibutadienos con grupos vinilo al azar se observa que varios factores afectan la velocidad y cantidad de formación de los grupos vinilo, los cuales son:

1.- El uso de Ciclohexano como disolvente incrementa la velocidad de polimerización, en comparación con el n-Hexano. Esto no tiene efecto sobre la generación de grupos vinilo en el polibutadieno.

2.- La adición de Diglima y TMEDA, modifican la microestructura del polibutadieno. Se observan las siguientes características de la acción de estos modificadores:

- La adición 1,2 no es afectada por factores estéricos.
- Los grupos estructurales terminales del polibutadienil-litio permanecen en estado estacionario, durante la reacción.
- La Diglima tiene una mayor eficiencia para generar los grupos vinilo.
- La temperatura de reacción en presencia de los modificadores influye en la formación de los grupos vinilos. El efecto es mayor para la Diglima.
- Los modificadores de estructura disminuyen la entalpía de reacción de los grupos vinilo, con respecto a los grupos cis y trans. La diferencia se debe más a la entalpía de reacción que a la entropía de reacción.

- Los modificadores tienen influencia sobre la macroestructura del polibutadieno, promoviendo la formación de cadenas con relativo bajo peso molecular.

- La relación modificador/iniciador es de importancia en la modificación de la microestructura, dependiendo de la temperatura a que se efectúe la reacción.

- La adición de los dos modificadores a la reacción, no mejora la producción de vinilos con respecto del modificador con mayor eficiencia de generación de vinilos, ya que el TMEDA desplaza a la Diglima en la complejación del contraión.

3.- La síntesis de polibutadienos con un bloque vinílico, es posible mediante la adición del modificador al polibutadienilítio con bajo contenido de vinilos y la continuación de la polimerización.

4.- Es posible sintetizar polibutadienos con un bloque vinílico central, con el uso de un agente acoplante. De los agentes acoplantes utilizados, el Metil éster y el Diclorodimetil silano dan una eficiencia máxima del 70% de acoplamiento.

5.- La obtención de cantidades de polímero estrella de 3 y 4 ramificaciones en una cantidad menor al 30% del total de cadenas en el polímero fue posible con el uso de Metiltricloro silano y Tetracloruro de silicio respectivamente. Estos agentes acoplantes dan una eficiencia de acoplamiento cercana al 100%.

El estudio reológico de los polibutadienos sintetizados indican que estos poseen las siguientes características:

1.- La temperatura de transición vítrea de los polibutadienos es afectada por Mn sin embargo, este efecto no importante como en otros polímeros.

2.- El aumento del contenido de vinilos en el polibutadieno incrementa la T_g , lo que indica una mayor rigidez de los polibutadienos con mayor contenido de vinilos.

3.- La T_g del polibutadieno con el bloque vinílico, indica que no hay incompatibilidad entre las dos especies poliméricas. Además la adición del bloque vinílico reduce la T_g con respecto al polibutadieno con una cantidad igual de grupos vinilos al azar.

4.- La viscosidad η_s se incrementa con el M_w y el contenido de vinilos, en forma lineal cuando se grafica el $\log \eta_s V$ vs. $\log M_w V^{0.4}$.

5.- La viscosidad η_s se puede predecir a partir de ω_s y el contenido de vinilos.

6.- La viscosidad no-newtoniana de los polibutadienos disminuye con el contenido de vinilos y el M_w .

7.- El logaritmo de la viscosidad a diferentes frecuencias para todos los polibutadienos sintetizados pueden sobreponerse en una curva maestra, mediante el producto de la viscosidad y la frecuencia por $1/\eta_s$ y λ , respectivamente.

8.- La introducción del bloque vinílico genera una mayor viscosidad que la del polibutadieno con vinilos al azar.

9.- Los espectros de los módulos G' y G'' muestra que el aumento del M_n y el contenido de vinilos, incrementa la cantidad de energía elástica almacenada y disminuyen la pérdida de energía por disipación.

10.- Los polibutadienos con mayor rigidez (mayor contenido de vinilos), se ajustan mejor a la predicción de la teoría de Doi-Edwards para el cambio de G' y G'' con ω .

11.- La rigidez del polibutadieno medida por la T_g se correlaciona linealmente con el M_e representado por G_e , encontrándose dos zonas de cambio. Esta relación de la T_g con G_e debe ser estudiada en otros sistemas poliméricos, para establecer si estos presentan la misma característica.

12.- La $TAN \delta$ que muestra la relación de la energía disipada entre la energía almacenada ó recuperada, indica que el aumento de M_n y contenido de vinilo disminuye esta relación.

13.- El polímero en bloque a bajas frecuencias presenta un comportamiento similar al polibutadieno con alto contenido de vinilos y a frecuencias elevadas se comporta como un polibutadieno con bajo contenido de vinilos.

Lo anterior indica que es posible modificar la microestructura y topología del polibutadieno, mediante la elección apropiada del modificador, la temperatura, la relación modificador/iniciador y el agente acoplante. Además el control del M_n , la microestructura y topología del polibutadieno da la formación de polímeros con propiedades reológicas diferentes. Por lo que la síntesis del polibutadieno adecuado, lleva a la obtención de un material de uso preferencial.

APENDICE

A

Experimentos realizados para determinar las condiciones de reacción para obtener los polímeros requeridos en este trabajo.					
No. de Prueba	Disolvente	Modificador	Modificador /Iniciador	Temp. °C	Acoplante
Efecto de los contaminantes del n-Hexano.					
1	n-Hexano sin purificar	TMEDA	3:1	1	--
2	n-Hexano purificado	TMEDA	3:1	1	--
Efecto del disolvente utilizado.					
3	Ciclohexano	"	"	70 inicial	--
4	Ciclohexano	"	"	70 inicial	--
5	n-Hexano	"	"	70 inicial	--
6	n-Hexano	"	"	70 inicial	--
Efecto del peso molecular					
7	"	"	"	-3	--
8	"	Diglima	"	0	--
Efecto de la temperatura de síntesis.					
9	"	TMEDA	3:1	70	--
10	"	"	"	10	--
11	"	"	"	5	--
12	"	"	"	3	--

No. de Prueba	Disolvente	Modificador	Modificador /Iniciador	Temp. °C	Acoplante
13	n-Hexano	TMEDA	3:1	0	--
14	"	"	"	-3	--
15	"	Diglima	"	70	--
16	"	"	"	35	--
17	"	"	"	15	--
18	"	"	"	5	--
19	"	"	"	0	--
20	"	"	"	-3	--
Efecto del tipo de modificador					
21	"	Diglima / TMEDA	2:1:1	0	--
22	"	Triglima	3:1	0	--
Efecto de la forma de adición del modificador.					
23	"	TMEDA	3:1	0/70	--
24	"	TMEDA	3:1	70/0	--
25	"	"	"	70/0	--
26	"	Diglima	"	0/70	--
27	"	Diglima	"	70/0	--
28	"	Diglima	3:1	70/0	--
Efecto del modificador sobre la velocidad de reacción					
29	"	TMEDA	"	0	--
30	"	Diglima	"	0	--

No. de Prueba	Disolvente	Modificador	Modificador /Iniciador	Temp. °C	Acoplante
Efecto de la relación modificado/iniciador					
31	n-Hexano	Diglima	0:1	70	--
32	"	"	0.05:1	70	--
33	"	"	0.1:1	70	--
34	"	"	0.5:1	70	--
35	"	"	1:1	"	--
36	"	"	2:1	"	--
37	"	"	3:1	"	--
38	"	"	1:1	0	--
39	"	"	2:1	0	--
40	"	"	3:1	"	--
41	"	"	5:1	"	--
42	"	"	10:1	"	--
Uso de agentes acoplantes					
43	Ciclohexano	--	--	70 inicial	φ-COCl
44	Ciclohexano	--	--	"	φ-COCl
45	"	--	--	"	φ-COCl
46	"	--	--	70 inicial	Metil éster

No. de Prueba	Disolvente	Modificador	Modificador /Iniciador	Temp. °C	Acoplante
47	"	--	--	"	$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}$
48	"	--	--	"	$\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$
49	"	--	--	"	"
50	"	--	--	"	"
51	"	--	--	"	"
52	"	--	--	"	Cl_4Si
53	"	--	--	"	"

APENDICE

B

DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE INICIADOR ACTIVO Y MODIFICADOR:

Base: Mn = 50,000

Para el reactor con capacidad de 1 lt. se mantuvo aproximadamente un 25% de volumen libre. Si la relación molar disolvente/monómero es de 6.5:1 y utilizando como disolvente ciclohexano, entonces las cantidades de disolvente y monómero se calculan de la siguiente forma:

- Relación en volumen disolvente monómero:

$$\frac{6.5 \text{ mol Disolv.}}{1 \text{ mol Butad.}} = \frac{6.5 \times P.M. \text{ Disolv.} \times \text{Densidad Butad.}}{1 \times P.M. \text{ Disolv.} \times \text{Densidad Disolv.}}$$

$$\frac{6.5 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = \frac{6.5 \times 84 \times 0.621}{1 \times 54 \times 0.779} = \frac{8 \text{ ml}}{1 \text{ ml}}$$

- Volumen de disolvente y monómero adicionados:

$$\frac{\text{Vol. de Disolv.}}{\text{Vol. de Butad.}} = \frac{\text{Vol. utilizable} \times 8/9}{\text{Vol. utilizable} \times 1/9}$$

$$\frac{\text{Vol. Disolv.}}{\text{Vol. Butad.}} = \frac{750 \text{ ml} \times 8/9}{750 \text{ ml} \times 1/9} = \frac{667 \text{ ml de Disolv.}}{83 \text{ ml de Butad.}}$$

- Iniciador activo adicionado:

Si el Mn se obtiene de la siguiente expresión:

$$Mn = \frac{[M] \times P.M. \text{ del monómero}}{[I]}$$

donde:

[M] = moles de monómero.

[I] = moles de iniciador.

entonces resolviendo para [I] la expresión anterior y conociendo que la concentración de la disolución del iniciador es de 1.8 M, entonces la cantidad de iniciador a utilizar es:

$$[I] \text{ ml} = \frac{[M] \times P.M. \text{ del monómero}}{Mn \times \text{Conc. del iniciador}}$$

$$[I] \text{ ml} = \frac{[83 \text{ ml} \times 0.621 \text{ gr/ml} / 54] \times 54}{50,000 \times 1.8/1000} = 0.573 \text{ ml de nBuLi}$$

- Cantidad de modificador (Diglima):

Para una relación molar modificador/iniciador de 3:1, la cantidad de modificador es:

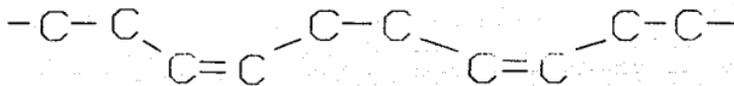
$$\text{ml Diglima} = \frac{\text{ml de nBuLi} \times \text{Conc. de nBuLi} \times 3 \times P.M. \text{ de Diglima}}{\text{Densidad de la Diglima}}$$

$$\text{ml de Diglima} = \frac{0.573 \text{ ml} \times 1.8/1000 \times 3 \times 134.18}{0.937} = 0.443 \text{ ml}$$

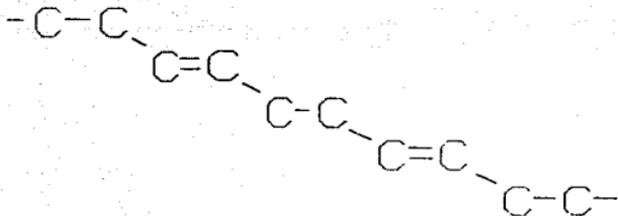
APENDICE

C

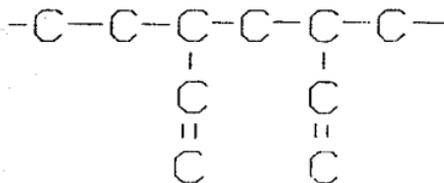
REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS CONFIGURACIONES
MICROESTRUCTURALES QUE FORMAN AL POLIBUTADIENO.



CONFIGURACION CIS



CONFIGURACION TRANS



CONFIGURACION VINILICA

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Halasa, A. F., *Rubber. Chem. Technol.*, **54**, 627, (1981).
- 2.- Edward, L., *Vinil and Diene Monomers*, **24**, Parte II, 917-946, Wiley Interscience, 1971.
- 3.- Cooper R. N., *The Petroleum / Petrochemical Industry, AIChE Symposium. Series*, **69 (135)**, 83, 1974.
- 4.- Takeuchi, Y.; Yoshimura, Y.; Oshima, N.; Sakakibara, M.; Tsuji, A., *U.S. Pat. 4,397,994*, Aug 9, 1983.
- 5.- Legge, N. R., *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 528, (1988).
- 6.- Halasa, A. F.; Chang, C. C.; Hu, W. L.; Cross, B., *Rubber and Plastic News*, Mayo 28, 63, (1990).
- 7.- Sodequist, E., *Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng.* **16**, 88-97,
- 8.- Luxton, A. R., *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 596, (1981).
- 9.- Platt, A. E., *Encyclopedia of Polymers*,
- 10.- French, D. M., *Rubber Chem. Technol.*, **42 (1)**, 71, (1969).
- 11.- Mills, W.; Giurco, F., *Ibid.*, **49 (2)**, 291, (1976).
- 12.- Tokita, N.; Scott, R., *Ibid.*, **42 (3)**, 944, (1969).
- 13.- Kontos, E. G., *Ibid.*, **43 (5)**, 1082, (1970).
- 14.- Smith, B. R., *Ibid.*, **49 (2)**, 278, (1976).
- 15.- Aggarwal, S. L.; Harris, I. G.; Livigni, R. A.; Fabris, H. J.; Marker, F., *Adv. Elast., Rubber Elasticity, Proc. Symp.*, **17**, (1985).
- 16.- Morton, M.; Bostik, E. E.; Livigni, R. A.; Fetters, L. J., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **1**, 1735, (1963).
- 17.- Morton M.; Fetters, L. J., *Ibid.*, **2**, 3311, (1964).
- 18.- Hsie, L. H., *Ibid.*, **3**, 153, (1965).
- 19.- Hsie, L. H., *Ibid.*, **3**, 163, (1965).
- 20.- Hsie, L. H., *Ibid.*, **3**, 173, (1965).
- 21.- Hsie, L. H., *Ibid.*, **3**, 181, (1965).
- 22.- Hsie, L. H., *Ibid.*, **3**, 191, (1965).
- 23.- Odian, G., *Principles of Polymerization*, 301-344, McGraw-Hill, 1970.
- 24.- Halasa, A. F.; Cheng, F. C.; Hall, J. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 177, (1979).
- 25.- Meyer, W.; Hampton, R. R.; Davison, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2294, (1952).
- 26.- Antkowiak, T. A.; Oberster, A. E.; Halasa, A. F.; Tate, D. P., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **1**, 1319, (1972).

- 27.- Hay, J. N.; McCabe, J. F.; Robb, J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **68**, (1972).
- 28.- Halasa, A. F.; Lohr, D. F.; Hall, J. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1357 (1981).
- 29.- Hsieh, H. L.; Wofford, C. F., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **7**, 449, (1969).
- 30.- Cheng, T. C.; Halasa, A. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 573, (1976).
- 31.- Cheng, T. C.; Halasa, A. F., *Ibid.*, **14**, 583, (1976).
- 32.- Helary, G.; Fontanille, M., *Polymer Bulletin*, **3**, 159, (1980).
- 33.- Welch, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6000, (1960).
- 34.- Screttas, C. G.; Easthem, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3276, (1965).
- 35.- Bywater, S.; Mackerron, D. H.; Worsfold, D. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1997, (1985).
- 36.- Hay, J. N.; McCabe, J. F., *Ibid.*, **10**, 3151, (1972).
- 37.- Melenevskaya, Y. Y.; Zconnik, V. N.; Denisov, V. M.; Dolinskaya, E. R.; Kalninish, K. K., *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **21**, 2215, (1979).
- 38.- Milner, R.; Young, R. N.; Zuxton, A. R., *Polymer*, **24**, 543, (1983).
- 39.- Werboxy, R.; Bywater, S.; Worsfold, D. J., *Eur. Polym. J.*, **22** (9), 707, (1986).
- 40.- Medina, S. W.; Fetter, L. J.; Yokins, R. N., *Ibid.*, **22**, 267, (1986).
- 41.- Bywater, S., *Recent Advances in Anionic Polymerization*, Elsevier Science Publishing, 1987.
- 42.- Zilinski, R. P.; Wofford, C. F., *J. Polym. Sci. Part A-3*, **93**, (1965).
- 43.- Uranek, C. A.; Short, J. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1421, (1970).
- 44.- Ghijssels, A.; Mieras, H. J. M. A., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **11**, 1849, (1973).
- 45.- Hadjischristidis, N.; Roovers, J. E. L., *Ibid.*, **12**, 2521, (1974).
- 46.- Orofino, T. A.; Wenger, F., *J. Phys. Chem.*, **67**, 566, (1963).
- 47.- Kholer, A.; Zilliox, J. G.; Rempp, P.; Polacak, J.; Koessler, I., *Eur. Polym. J.*, **8**, 627, (1972).
- 48.- Quack, G.; Fetters, J. L.; Hadjischristidis, N.; Young, R. N., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, 587, (1980).
- 49.- Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cap. 7, Cornell University Press, 1953.
- 50.- Allen, P. W., *Techniques of Polymer Characterization*, Butterworths Scientific Publications, 1959.
- 51.- Stevens, M. P., *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, 1990.
- 52.- Yost, R. W.; Etre, L. S.; Conlon, R. D., *Practical Liquid Chromatography. An Introduction*, Perkin-Elmer, 1980.
- 53.- Dawkins, J. V.; Hemming, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3107, (1975).
- 54.- Grinshpu, V.; Rudin, A., *Ibid.*, **32**, 4303, (1986).

- 55.- Yau, W. W.; Kirkland, J. J.; Bly, D. D., *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, John Wiley and Sons, 1979.
- 56.- Miller, C. E.; Eichinger, B. E.; Gurley, T. W.; Hermiller, J. G., *Anal. Chem.*, **62**, 1778, (1990).
- 57.- Kunzt, I.; Gerber, A., *Rubber, Chem. Technol.*, **33** (3), 628, (1960).
- 58.- Binder, J. L., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **47**, (1963).
- 59.- Binder, J. L., *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 1587, (1965).
- 60.- Silas, R. S.; Yates, J.; Thornton, V., *Anal. Chem.*, **31**, 529, (1959).
- 61.- van der Velden, G.; Didden, E.; Vearmans, T.; Beulen, J., *Macromolecules*, **20**, 1252, (1987).
- 62.- Tanaka, Y.; Sato, H.; Hatada, K.; Terawaki, Y.; Okuda, H., *Rubber Chem. Technol.*, **51** (2), 168, (1978).
- 63.- Mochel, V. D., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **10**, 1009, (1972).
- 64.- Clague, A. D. H.; van Broekhoven, J. A. M.; Blaauw, L. P., *Macromolecules*, **7**, 348, (1974).
- 65.- Boyer, R. F.; *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 1303, (1963).
- 66.- Gibbs, J. H.; DiMarzio, E. A., *J. Phys. Chem.*, **28** (3), 373, (1958).
- 67.- Staverman, A. J., *Rubber Chem. Technol.* **41** (3), 544, (1968).
- 68.- Aklonis, J. J.; Macknight, W. J.; Shen, M., *Introduction of Polymer Viscoelasticity*, Cap. 4, Wiley-Interscience, 1972.
- 69.- Bahary, W. S.; Sapper, D. I.; Lane, J. H., *Rubber Chem. Technol.*, **40** (5), 1529, (1962).
- 70.- Blanchard, L. P.; Hesse, J.; Malhotra, S. L., *Can. J. Chem.*, **52**, 3170, (1974).
- 71.- Widmaier, J. M.; Meyer, G. C., *Rubber Chem. Technol.*, **54** (5), 940, (1981).
- 72.- NG, S. C.; Chee, K. K., *Ibid.*, **62**, 585, (1988).
- 73.- Lin A. A.; Kwei, T. K.; Reiser, A., *Macromolecules*, **22**, 4112, (1989).
- 74.- Prest Jr., W. M.; Porter, R. S., *J. Polym. Sci. Part A-2*, **10**, 1639, (1972).
- 75.- Zlatkevich, L. Y.; Nikolskii, V. G., *Rubber Chem. Technol.*, **46** (5), 1210, (1973).
- 76.- Krauss, G.; Childers, C. W.; Gruver, J. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1581, (1967).
- 77.- Mayer, G. C.; Widmaier, J. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 389, (1982).
- 78.- Elving, P. J.; Winefordner, J. D., *Chemical Analysis Series, Vol. 19, Thermal Analysis*, John Wiley and Sons, 1986.
- 79.- Eirich, F. R., *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, 1978.
- 80.- Richardson, M. J.; Savill, N. G., *Rubber Chem. Technol.*, **49** (2), 224, (1976).
- 81.- Homme, J. P.; Goursot, P.; Lamerée, A., *Rubber Chem. Technol.*, **50** (5), 922, (1977).
- 82.- Colby, R. H.; Fetter, L. J.; Graessley, W. W., *Macromolecules*, **20**, 2226, (1987).
- 83.- Kumar, N. G., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **15**, 255, (1980).
- 84.- Nielsen, L. F., *Polymer Rheology*, Marcel Dekker, 1977.

- 85.- Gruver, J. T.; Kraus, G., *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 797, (1964).
- 86.- Sanders, J. F.; Ferry, J. D.; Valentine, R. H., *J. Polym. Sci. Part A*, **2** (6), 967, (1968).
- 87.- Van Krevelen, D. W.; Hoftyzer, P. J., *Properties of Polymer. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*, Elsevier Scientific Publishing, 1976.
- 88.- Barnes, H. A.; Hutton, J. H.; Walters, K., *An introduction to Rheology*, Elsevier Scientific Publishing, 1989.
- 89.- Rahalkar, R. R.; Tang, H., *Rubber Chem. Technol.*, **61** (5), 812, (1988).
- 90.- Middleman, S., *The Flow of High Polymers*, Interscience Publishers, 1968.
- 91.- Larson, R. G., *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Butterworths Publishers, 1988.
- 92.- Rouse Jr., P. E., *J. Chem. Phys.*, **21** (7), 1272, (1953).
- 93.- Ferry, J., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, 1970.
- 94.- Green, M. S.; Tobolsky, A. V., *J. Chem. Phys.*, **14** (2), 80, (1946).
- 95.- Gennes, P. G., *Ibid.*, **55** (2), 572, (1971).
- 96.- Doi, M.; Edwards, S. F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, **74**, 1789, (1978).
- 97.- Doi, M.; Edwards, S. F., *Ibid.*, **74**, 1802, (1978).
- 98.- Doi, M.; Edwards, S. F., *Ibid.*, **74**, 1818, (1978).
- 99.- Doi, M.; Edwards, S. F., *Ibid.*, **75**, 38, (1979).
- 100.- Ortiz, J. A.; Camacho, J. L.; Herrera, R., *Diseño, construcción y prueba de un sistema de polimerización aniónica en solución.*, Congreso del IMIQ, Abril de 1991.
- 101.- Perry, R. H.; Chilton, C. H., *Manual del Ingeniero Químico.*, Segunda edición en español, McGraw-Hill, 1973.