

3
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**"EFECTO DE LA RELACION SOLVENTE MONOMERO SOBRE
LA VELOCIDAD DE ACOPLAMIENTO Y/O
FUNCIONALIZACION EN LA SINTESIS DE POLIMEROS
VIA ANIONICA"**

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

RODRIGO CALDERON MONTELLANO

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1996.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FEB-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

"Efecto de la relación solvente/monómero sobre la velocidad de acoplamiento y/o funcionalización en la síntesis de polímeros vía aniónica".

que presenta el pasante: Calderón Montellano Rodrigo
con número de cuenta: 8733761-6 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 2 de septiembre de 1996.

PRESIDENTE	<u>L.2. Fernando Orozco Ferreyra</u>	
VOCAL	<u>Dr. Rafael Herrera Májera</u>	
SECRETARIO	<u>M.en C. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M.en C. Ricardo P. Hernández García</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>L.J. Gilberto Atilano Anaya Ventura</u>	

DEDICATORIAS

con todo mi corazón

A MI PADRE Y MADRE

Baltazar y Engracia

A quienes han sido mis héroes en la vida, cualquier cosa que haga nunca será suficiente para compensar todo lo que han hecho por mí. A quienes han sido papas de tiempo completo, no ignorando mi educación, enseñándome a respirar, respetando mi libertad y corrigiéndome en el momento preciso.

A MIS HERMANOS

Juana y su esposo Alejandro, Eduwigis y su esposo Licurgo,
Magdalena y Dionisio.

Quienes siempre han estado conmigo compartiendo este sueño, siempre apoyándome en cualquier sentido, desde el material hasta el emocional. Quienes sin duda han sido los mejores hermanos en la vida.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a quien siempre he tenido como un amigo especial, por eso desde mi escalón y con todo respeto, mil gracias doy.

Al Dr. Rafael Herrera Najera y a su esposa Margarita Alonso, gracias primero por darme la oportunidad de trabajar con ustedes y luego por soportarme.

A Teresa, Jorge y Eduardo, mis mejores amigos.

Al sacerdote católico Armando, la persona más cuerda que conozco, gracias por tus palabras siempre oportunas.

A mis amigos de la Preparatoria 9, por compartir su juventud en la época más zafada.

A mis amigos de FES-C, por ser personas y no simples estudiantes.

Al grupo juvenil Iccauhtli, por ser jóvenes de corazón.

Al grupo de Jornadas de Progreso, por ser jornaleros en la vida.

A la comunidad de Guerrero, Edo. de Hidalgo, por su hospitalidad y por las palabras en otomí que jamás olvidaré.

Al grupo de Jornadas de Patera Siloam, por aquellos del mil dinámicas.

A mis amigos del CID, por aquellas comidas tan amenas y los partidos de fut.

A la Escuela de Pastoral, por la instrucción recibida.

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO
EN LOS LABORATORIOS DEL CENTRO DE
INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DEL
GRUPO INDUSTRIAL RESISTOL S.A. Y
FORMA PARTE DE UNA SERIE DE
ESTUDIOS SOBRE POLIMERIZACIÓN
ANIÓNICA.

INDICE

	pag.
I.- Resumen.	
II.- Introducción.	1
III.- Objetivos.	3
IV.- Antecedentes	
4.1 .- Polimerización aniónica.	4
4.2 .- Acoplamiento.	7
4.3 .- Funcionalización.	9
4.4 .- Problemática de polímeros acoplados-funcionalizados.	
4.4.1 .- Importancia de las velocidades de funcionalización y acoplamiento.	10
4.4.2 .- Efectos de la transferencia de masa y calor sobre la velocidad de reacción.	12
V.- Trabajo experimental.	
5.1 .- Reacciones de funcionalización.	15
5.5.1 .- Régimen cinético.	15
5.5.2 .- Régimen difusional.	17
5.2 .- Reacciones de acoplamiento.	19

VI.- Equipo y métodos.	
6.1 .- Equipo de reacción.	23
6.2 .- Ruta general de síntesis.	25
6.3 .- Tratamiento de muestras.	28
6.4 .- Métodos de caracterización.	
6.4.1 .- Polímeros funcionalizados.	30
6.4.2 .- Polímeros acoplados.	32
VII.- Resultados: presentación y análisis.	35
VIII.- Conclusiones.	59
ANEXOS	60
Bibliografía.	68

I. RESUMEN

Se sintetizaron polímeros de butadieno, estireno y copolímeros de butadieno-estireno por la vía polimerización aniónica en solución, funcionalizados con - 4,4'-Bis (N,N dietilamino) benzofenona - (DEAB) y acoplados con tetracloruro de estaño.

Se estudió el efecto de la concentración de monómero (relación solvente/monómero) y del peso molecular del polímero (relación iniciador/monómero) sobre las velocidades de funcionalización y de acoplamiento. Lo que equivale a estudiar la velocidad de reacción tanto en condiciones no viscosas (régimen cinético), como viscosas (régimen difusional).

Para la reacción de funcionalización se obtuvo la cinética química, así como un modelo del comportamiento velocidad global de la misma en condiciones de alta concentración y peso molecular relativamente alto. Para el caso del acoplamiento solo se obtuvo un modelo semicuantitativo de velocidad global en condiciones de régimen difusional.

Con la experiencia adquirida se optimizó la ruta de síntesis, en términos de la secuencia de adición de reactivos y los tiempos de reacción en condiciones de control cinético o difusional.

II.- INTRODUCCIÓN

La ciencia de los polímeros comenzó en 1920, aún cuando muchos polímeros, tales como el poliestireno, se habían preparado desde 1839 y ya eran conocidos en aquel tiempo. El hule de estireno-butadieno llamado SBR (styrene-butadiene rubber), se produjo por primera vez en grandes cantidades durante la segunda guerra mundial, cuando los japoneses suspendieron los embarques de hule natural del oriente. El SBR se obtiene por copolimerización de estireno y butadieno; en la actualidad este tipo de polímero se usa en la fabricación de una gran variedad de artículos, tales como bandas ahuladas, mangueras, cubiertas para piso, suelas para zapato y, principalmente, en llantas.

El estudio de la reacción de la copolimerización del estireno-butadieno conduce a la fabricación de mejores productos; algunos aspectos relevantes son: la polimerización al azar, el control de la microestructura y peso molecular, la formación de polímeros estrella y la adición de grupos funcionales al final de la cadena polimérica viva; como resultado del desarrollo de la tecnología de los SBR's se ha logrado la producción de hules con características bien definidas, a los que se les puede dar usos específicos.

Una vía de obtención del SBR que ofrece versatilidad en la síntesis es la polimerización aniónica en solución, en donde la conformación del polímero, el control de la microestructura y del peso molecular, entre otras cosas, son parámetros controlables durante la reacción de polimerización. El conocimiento de las velocidades de reacción, tanto para la polimerización como para el acoplamiento y funcionalización, resulta de vital importancia en términos de producción, ya que el empleo del tiempo óptimo para cada reacción se traduce en una mejor calidad y cantidad del producto final.

Una característica importante de los SBR's que van al mercado llantero es su alto peso molecular, la cual va acompañada de un incremento en la viscosidad de la solución polimérica en síntesis. Es posible que durante el proceso del acoplamiento y de funcionalización del polímero exista un retardo en la realización de dichas reacciones debido a problemas de transporte de materia, producidos por el incremento en la viscosidad. Por lo

tanto, es necesario saber bajo qué condiciones se tiene un control difusional ó uno cinético de las reacciones de acoplamiento y funcionalización.

III.- OBJETIVOS

Los objetivos principales de este trabajo son los a continuación se enlistan:

- Investigar el efecto de la concentración de polímero (relación solvente/monómero.) sobre la velocidad de reacción para la funcionalización y/o acoplamiento de polibutadienos, poliestirenos y SBR's.
- Para ello se sintetizarán y caracterizarán polímeros de butadieno, estireno y SBR's funcionalizados con 4,4'-Bis N,N - dietilamino benzofenona y/o acoplados con SnCl₄.

IV.- ANTECEDENTES

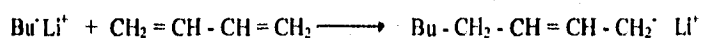
4.1.- POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

Un polímero es una molécula de gran tamaño, formada por la combinación de unidades químicas más pequeñas y simples llamadas monómeros. La mayoría de los polímeros que han encontrado su aplicación en la fabricación de plásticos, hules o fibras sintéticas, tienen pesos moleculares de 20 000 a 1 000 000 g/gmol^[36]. Por el tipo de síntesis, los polímeros se clasifican como polímeros de condensación o polímeros de adición; en la polimerización por condensación cada vez que se introduce en el polímero una unidad estructural se elimina una molécula sencilla, como el agua y por lo tanto el polímero no posee estrictamente la misma composición que la molécula del monómero precursor (dacrón), en cambio en la polimerización por adición se unen las moléculas de monómero y la fórmula molecular de la unidad estructural de repetición es igual a la del monómero del cual procede (polipropileno)^[6]. La polimerización por adición ocurre mediante reacciones en cadena en las que participan radicales libres o intermediarios iónicos, como es el caso de la polimerizaciones aniónicas y catiónicas. Los monómeros que poseen dobles enlaces unidos a grupos donantes de electrones polimerizan bien con un catalizador catiónico, mientras que los monómeros que tienen dobles enlaces unidos a grupos aceptores de electrones polimerizan adecuadamente con un catalizador aniónico; los monómeros que pueden ser polimerizados aniónicamente son los dienos (butadieno) y el estireno, que por su alta reactividad proveen versatilidad para síntesis, permitiendo la preparación de polímeros con características estructurales definidas. Además, la polimerización aniónica permite el control de variables tales como peso molecular, composición y microestructura, que son determinantes en las propiedades finales del polímero^[5].

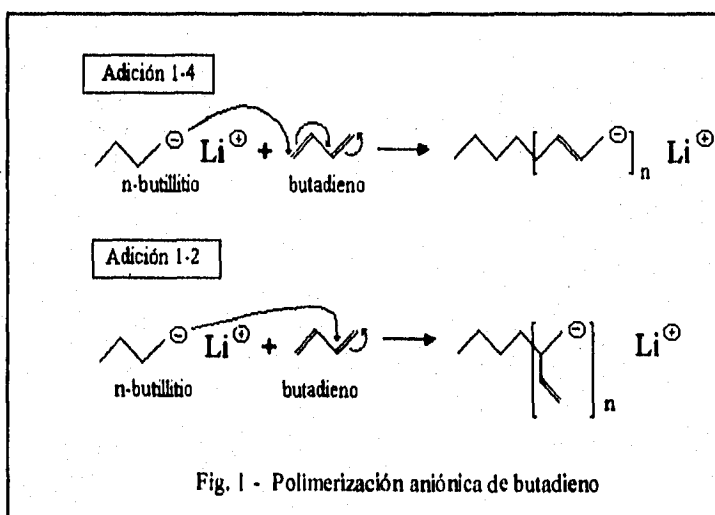
El butadieno y el estireno pueden ser polimerizados utilizando como iniciador un compuesto de alquil-litio, como el n-butillitio, el sec-butillitio, etc., en un solvente no polar, como el ciclohexano^[36].

Las reacciones principales en la polimerización aniónica son: iniciación, propagación y terminación:

-Iniciación: caracterizada por un ataque nucleofílico del sitio activo (carbanión) sobre un monómero electrofílico. Para la polimerización de butadieno iniciada con n-butilitio (BuLi), es:

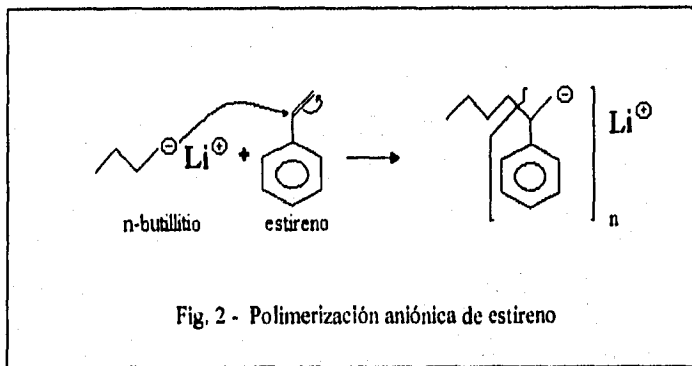


-Propagación: el carbanión generado en la etapa de iniciación induce el crecimiento de la cadena mediante un nuevo ataque nucleofílico a otra molécula de monómero, repitiéndose este mecanismo "n" veces (figuras 1 y 2).

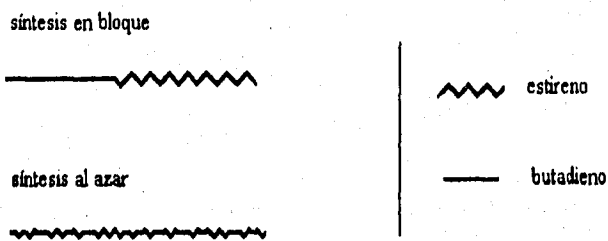


-Terminación: en esta etapa se destruye el centro reactivo, sin embargo, a la polimerización aniónica en solución se le conoce como polimerización viva, porque carece de reacciones intrínsecas de desactivación, es decir que en ausencia de especies donadoras

de protones que desactivan el polímero vivo, éste puede continuar reaccionando vía el centro activo de su carbanión terminal. Esta es la característica mas importante de la polimerización aniónica, porque en presencia de diferentes tipos de especies, como el tetracloruro de estaño o la benzofenona, el polímero vivo reacciona produciendo polímero tetracoplado y funcionalizado, respectivamente^[5,22, 11].



Los polímeros, tales como el polibutadieno, formados por un solo tipo de monómero se llaman homopolímeros; mientras que los polímeros que se encuentran formados por dos o más monómeros se conocen como copolímeros, tal es el caso de los SBR's. En la síntesis se habla de copolímeros al azar o en bloque que se refiere a la forma en que están distribuidos los monómeros en la cadena^[4]:

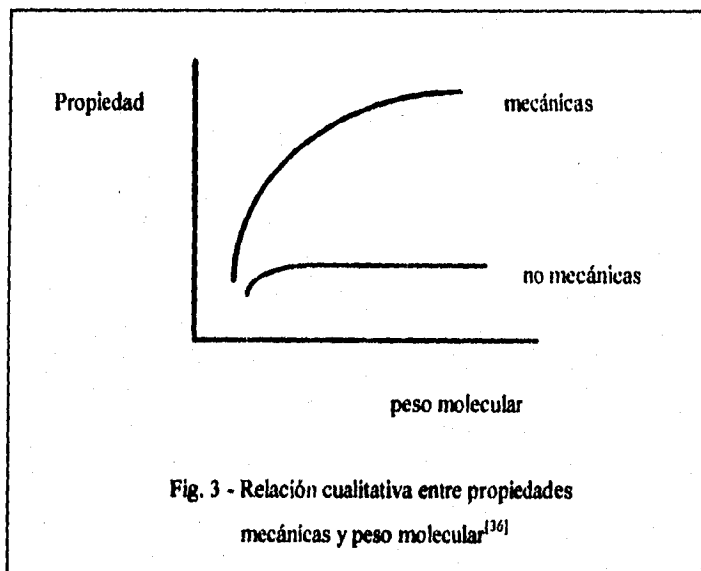


La preferencia de uno o de otro depende de su aplicación. Estructuralmente, para la fabricación de llantas, los polímeros sintetizados al azar mejoran algunas propiedades en

comparación con los de bloques, como la baja resistencia al rodamiento (90% de butadieno y 10% de estireno).

4.2.- ACOPLAMIENTO

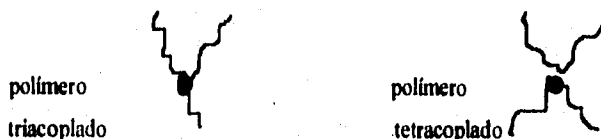
El peso molecular de los polímeros es la clave para la obtención de determinadas propiedades mecánicas del mismo polímero y/o materiales preparados a base de él. Como se esquematiza en la Figura 3, las propiedades mecánicas tales como resistencia a la tensión, resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y resistencia al impacto se ven favorecidas con polímeros de elevado peso molecular (relativamente), con más de 400 000 g/gmol^[21].



En las reacciones de polimerización aniónica es posible controlar bastante bien el peso molecular, sin embargo cuando el polímero a sintetizar se calcula para un peso grande

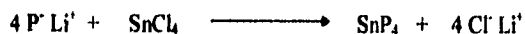
(más de 300 000 g/gmol) se presentan problemas experimentales como los intervalos de tiempo mayores requeridos para completar la polimerización y además por las cantidades tan pequeñas de iniciador que se requieren, esto por las relaciones iniciador/monómero tan reducidas que son usadas para tal efecto. Una forma de evitar esos dos problemas es utilizando las reacciones de acoplamiento, como un medio de multiplicar "instantáneamente" el peso molecular del polímero lineal^[22].

Se define el acoplamiento como la reacción por la cual dos o más cadenas lineales de polímero son unidas por medio de un agente químico. Esta unión da como resultado la formación de polímeros acoplados; al final de la reacción de acoplamiento el polímero habrá de multiplicar su masa tantas veces como sitios activos tenga el agente acoplante.



En el caso del acoplamiento con tetracloruro de estaño o de silicio, el número máximo de cadenas acopladas es de 4. La reacción de acoplamiento tiene otra consecuencia de importancia: la conformación final de la molécula en forma de estrella favorece las propiedades mecánicas, como la resistencia a la tensión. La reacción de acoplamiento es muy rápida tanto para estireno como para butadieno^[21].

La reacción de acoplamiento con tetracloruro de estaño se representa de la siguiente manera:



donde P^{\cdot} son cadenas lineales de polímero activas.

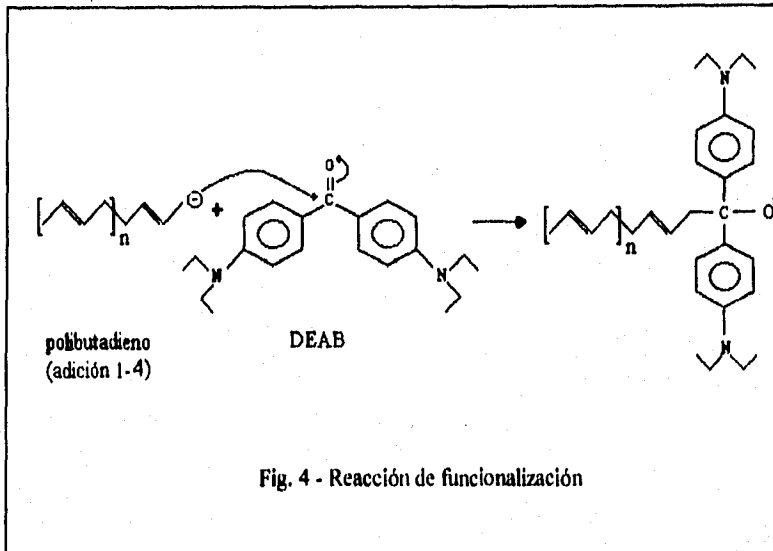
En algunas aplicaciones, tales como la modificación de asfaltos con SBR's, se prefieren los polímeros acoplados sobre los lineales, porque cuando ambos tipos tienen el mismo peso molecular, las moléculas acopladas se disuelven mejor, facilitando su incorporación en la matriz del asfalto.

4.3.- FUNCIONALIZACIÓN

Los polímeros, además de cumplir con las propiedades mecánicas óptimas, también requieren de ciertas propiedades físico-químicas relacionadas con la interacción entre los SBR's y los otros componentes de los materiales compuestos, tales como el negro de humo en el mercado llantero. Una de las ventajas de la síntesis de polimerización aniónica es la versatilidad de opciones que de su naturaleza emanan; al término de la polimerización puede agregarse una molécula que servirá como candado al final de la cadena, que confiere al polímero así finalizado propiedades muy interesantes^[11]. De esta manera muchas de las propiedades deseables, tales como permeabilidad, compatibilidad y adhesividad, etc., pueden mejorarse por la adición de un grupo funcional al final de la cadena de polímero; a esta reacción se le llama funcionalización del polímero, y tal es el caso de la adición de DEAB (4,4'- Bis (N,N-dietilamino) benzofenona) a los SBR's destinados a la fabricación de llantas de alto rendimiento, ya que se obtienen materiales con un buen balance entre la resistencia y el agarre de la llanta^[15, 16, 18, 19]. La reacción de funcionalización de polibutadieno con DEAB se muestra en la Figura 4.

Sin embargo, acoplar y funcionalizar secuencialmente una misma cadena viva no es posible pues las partes acopladas quedan desactivadas. La secuencia inversa, es decir, primero funcionalizar y luego acoplar presenta la problemática relacionada con la capacidad de reaccionar (o reactividad) de las especies funcionalizadas y vivas frente al agente

acoplante. Por lo tanto, cuando se investiga un sistema de polimerización aniónica de estireno y/o butadieno, en donde ocurren reacciones de acoplamiento y funcionalización, se debe contemplar el orden en que se dan dichas reacciones.



4.4.- PROBLEMÁTICA DE POLÍMEROS ACOPLADOS- FUNCIONALIZADOS

4.4.1.- IMPORTANCIA DE LAS VELOCIDADES DE FUNCIONALIZACIÓN Y ACOPLAMIENTO

Para la elaboración de cualquier producto en el que se lleve a cabo una reacción química, un factor muy importante en términos de productividad es el tiempo; siempre se buscará la manera de aumentar la eficiencia de los procesos con el fin de gastar menos

(materias primas y energía) y producir mas (en cantidad y en calidad) en el menor tiempo posible.

La producción de SBR's acoplados y funcionalizados vía solución aniónica por lotes contempla las siguientes etapas:

- 1.- carga de reactivos (solvente, monómeros, iniciador).
- 2.- polimerización del monómero.
- 3.- reacciones de acoplamiento y funcionalización.
- 4.- desactivación y descarga del polímero.

Una forma de eficientar el proceso global consiste en minimizar los tiempos que se requieren para las reacciones que ocurren en las etapas 2, 3 y 4.

Tomando como marco el esquema anterior se interpreta que las industrias están obligadas a cambiar su estrategia de producción, tendrán que ser más competitivas, lo que implica una incorporación de mejoras tecnológicas y de estrategias de mejora en rendimientos. En este sentido el ingeniero químico tiene en sus manos las herramientas necesarias para dar solución a los planteamientos actuales de la industrias, como encontrar las condiciones óptimas de reacción, entre las que destaca "el tiempo", que permita alcanzar la conversión deseada; la cual se traduce en la reducción de gastos globales, es decir, se ahorrarán servicios como agua de enfriamiento o vapor según sea el caso; así como energía por el uso de instrumentación y agitación en el reactor, además representa el aumento de producción, por aumentar el número de lotes posibles en una jornada de trabajo.

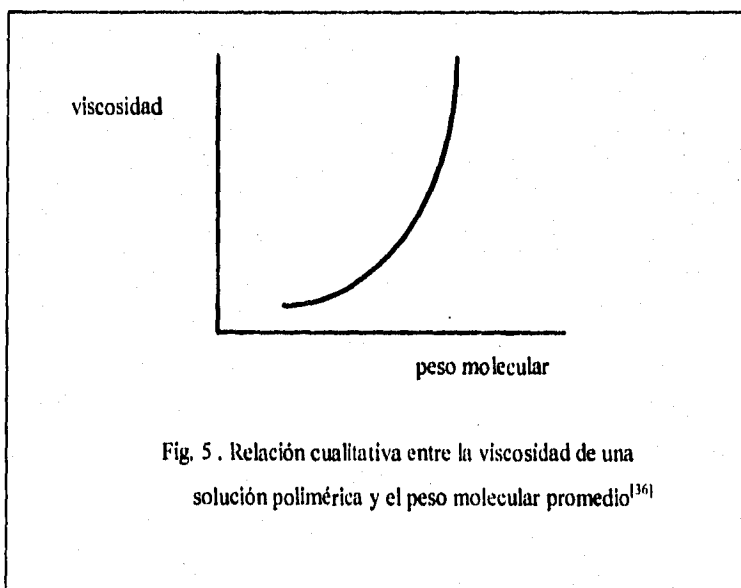
El hecho de encontrar el tiempo óptimo para una reacción química requiere entre otras cosas el conocimiento de la velocidad de la reacción intrínseca o, en su caso, la velocidad afectada por el proceso de transporte^[1].

4.4.2 .-EFECTOS DE LA RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN:

La velocidad con que se da una reacción química está definida por diversas variables, tal es el caso de la temperatura, la presión y la composición; en algunos casos el problema es más complejo ya que puede ocurrir que exista resistencia importante en la transferencia de masa de una fase a la otra, en cuyo caso será importante la velocidad de transporte de materia, también influirá la intensidad de paso de calor, es decir, el en caso de una reacción exotérmica, si el calor desprendido no se disipa rápidamente, puede producirse una distribución de temperaturas no uniforme que originará velocidades de reacción diferentes en distintos puntos. En todos los casos, la reacción consta de varias etapas en serie, la etapa mas lenta de la serie es la que ejerce la mayor influencia y se dice que es la etapa controlante. Un problema importante es determinar las variables que afectan a cada una de las etapas y en qué grado^[2]. Brevemente puede decirse que la velocidad con la que ocurre una reacción depende de factores tales como la facilidad con la que se contactan los reactivos y catalizador, la energía y la orientación que tengan dichas especies en el momento de su encuentro; dichos factores que están representados en la ecuación de velocidad de reacción por la concentración de reactivos, energía de activación y entropía de reacción, en una expresión tipo Arrhenius del coeficiente de velocidad de reacción. El valor que tienen dichos factores depende de las condiciones en las que ocurre la reacción; en este sentido, se le conoce como velocidad intrínseca de reacción a la correspondiente cuando las especies reaccionantes no tienen ninguna dificultad para encontrarse, de tal modo que su reactividad representa la interacción química de las especies; en este caso los parámetros: orden de reacción, energía de activación y factor pre-exponencial corresponden únicamente a la transformación química. El caso opuesto al anterior se presenta cuando la mayor dificultad para que ocurra una reacción química está en el transporte de los reactivos (masa) y/o de la energía generada por la reacción; en este caso se dice que la reacción es global^[1,2], en cuanto a que implica no solo la transformación química, sino también las resistencias al transporte

de masa y/o energía. En estas condiciones los factores empíricos que definen la velocidad de reacción global pueden corresponder a los procesos físicos; en el caso de que el ajuste de los datos empíricos sea posible por medio de una ley de potencia, el orden, la energía de activación y el factor pre-exponencial son aparentes¹⁷⁷. Las expresiones de "velocidad de reacción" de tales sistemas son útiles en cuanto a que permiten el modelamiento matemático, pero dentro del rango experimental en el cual se hayan obtenido. En el caso particular de la influencia de los procesos de transporte sobre las velocidades de acoplamiento o funcionalización es importante considerar que el aumento de la viscosidad de hasta 5 ordenes de magnitud (1 cp a 100 000 cp) que se produce, se traduce en aumento de la resistencia por el proceso de transporte¹⁷⁸.

Uno de los métodos para la determinación de peso molecular promedio de un polímero es la viscosimetría, ya que presentan una variación proporcional, es decir, a mayor peso molecular mayor será la viscosidad de la solución polimérica. La dependencia en forma cualitativa entre la viscosidad de una solución polimérica y el peso molecular promedio de las cadenas se muestra en la Figura 5.



De esta forma, durante la polimerización aniónica (o de cualquier polimerización) se verifica el aumento del tamaño de las cadenas del polímero por medio del aumento en la viscosidad.

En cualquier polimerización si ésta se sigue hasta una conversión alta, se puede esperar que la velocidad bruta de reacción disminuya con el rendimiento, debido a una disminución en la concentración de monómero (M):

$$r = k (M)^n$$

Sin embargo, la disminución en la velocidad de reacción al término de la polimerización no solo se debe a lo indicado por la ecuación cinética. La interpretación del fenómeno fue dada por E. Trommsdorff: debido a la alta concentración del polímero aumenta la viscosidad de la solución de reacción, con ello se inhibe a la difusión de las cadenas crecientes^[33].

En algunos casos (polímeros muy grandes) antes de que la conversión llegue al 100% la velocidad pasa a un valor prácticamente de cero, ello es debido a que el monómero queda "congelado", es decir la solución queda en un estado rígido (efecto de gel)^[34].

V.- TRABAJO EXPERIMENTAL

5.1.- REACCIONES DE FUNCIONALIZACIÓN

En la estrategia para la investigación de la reacción de funcionalización se consideró un proceso de reacción que contempla los siguientes eventos:

- 1.- Transporte de la molécula de DEAB en el seno de la solución polimérica hasta la parte viva de la cadena polimérica.
- 2.- Reacción química entre el polímero vivo y la DEAB.

Este proceso de reacción fue la base para el diseño de los experimentos de funcionalización, procurando definir las condiciones que permiten tener el control químico o físico.

No se consideró el efecto de la resistencia al transporte de energía porque la desprendida por la formación del enlace polímero vivo-DEAB es relativamente pequeña comparada con la capacidad de disipación energética del sistema, aún en condiciones de alta concentración del polímero.

Las reacciones de funcionalización se efectuaron con una separación de las posibles aportaciones a la velocidad de reacción, de esta manera la primera parte se formuló teniendo régimen cinético y la segunda teniendo un régimen difusional.

a).- RÉGIMEN CINÉTICO:

Para lograr la obtención de datos de este tipo resulta necesario la eliminación de la resistencia a la transferencia de masa; para la minimización del efecto producido por los procesos de transporte se tomaron en cuenta los siguientes factores:

- Relación solvente-monomero:

En las reacciones en solución se manejó la concentración de polímero de tal forma que la viscosidad de la mezcla polimérica permitiera efectuar los procesos subsecuentes a la polimerización en forma adecuada y rápida. Se manejó una relación volumétrica solvente/monómero de 10/1, que produce una solución polimérica bastante diluida, de manera que combinada esta relación con la capacidad de bombeo del sistema de agitación, y la temperatura relativamente alta, se mantuvieran condiciones de mezclado tales que la resistencia a la transferencia de masa fuera mínima.

- Peso molecular:

En las reacciones de polimerización aniónica es posible el control del peso molecular promedio del polímero mediante el control de la relación solvente/monómero y la cantidad de iniciador. Como ya se explicó, el peso molecular del polímero influye en la viscosidad de la mezcla final; para minimizar el efecto de esta propiedad sobre los procesos de transporte se sintetizaron polímeros de peso molecular relativamente bajo; de 2000 g/gmol (los comerciales son de más de 200 000 g/gmol).

-Tipo de molécula a funcionalizar:

El polímero de interés es una mezcla de los dos monómeros polimerizados al azar, lo que conlleva la posibilidad de funcionalizar cualquiera de los dos monómeros; sin embargo, en la etapa final de la polimerización es más probable que se tengan cadenas poliméricas con terminación estirénica, dado que la velocidad de polimerización del butadieno es mayor que la velocidad de polimerización del estireno. Siendo la molécula de estireno más grande que la de butadieno, se pensó que pudiera presentarse un problema de tipo estérico al tratar de funcionalizar el estireno, esto remarcado por el tamaño de la molécula de DEAB. Para aclarar lo anterior se sintetizaron homopolímeros de butadieno y estireno, para conocer la

diferencia en grado de funcionalización: finalmente se estudió la funcionalización de copolímeros al azar de estireno y butadieno.

- Tiempo de reacción

Para determinar la rapidez de reacción del proceso de funcionalización se adicionó la DEAB a la solución de polímero vivo y se tomaron muestras de polímero a diferentes tiempos de iniciada dicha reacción; los tiempos para la toma de muestra fueron desde 1/2 hasta 30 minutos, procurando la desactivación inmediata de la muestra tomada (con alcohol isopropílico).

- Temperatura:

La temperatura de reacción es una variable clave en el conocimiento de velocidades de reacción y de energías de activación (E), el valor de esta última determina la sensibilidad de la velocidad de reacción a los cambios de temperatura. Las reacciones de funcionalización se realizaron en condiciones prácticamente isotérmicas ya que en ningún caso se detectaron cambios de temperatura en el reactor producidos o atribuidos a la funcionalización, se realizaron pruebas a 40,50,60 y 70°C.

b).- RÉGIMEN DIFUSIONAL:

Para investigar el efecto del aumento en la viscosidad de la solución polimérica sobre la velocidad de funcionalización, se trabajó bajo las siguientes condiciones:

- Relación solvente-monomero:

En los procesos comerciales se usa la cantidad mínima necesaria de cada componente, por economía del proceso; en el caso en cuestión, se prefiere usar una relación

solvente/monómero lo más baja posible, pero cuidando que se obtenga el polímero deseado. De esta forma, relaciones de 6/1 son muy comunes, porque permiten obtener una buena productividad de los polímeros funcionalizados y/o acoplados más comunes; sin embargo, en estas condiciones se tienen soluciones con viscosidades que superan los 100 000 cp, en las que muy probablemente se tenga un "control difusional" de las velocidades de reacción.

En estos experimentos se trabajó con una relación solvente-monómero de 5/1 en volumen, que representa un polímero concentrado y por ende, se tiene un control difusional.

- Peso molecular:

Como ya se explicó, el control del peso molecular promedio del polímero es posible mediante el control de la relación solvente/monómero y el manejo de la cantidad de iniciador. La mayoría de los productos comerciales obtenidos vía solución-aniónica son polímeros de peso molecular promedio relativamente alto, en algunas ocasiones de hasta más de 500 000 g/gmol. Los materiales de interés en este estudio son copolímeros de estireno y butadieno polimerizados al azar, con funcionalización del 50% de sus cadenas vivas y con el restante 50% acoplado, con un peso molecular promedio de 450 000 g/gmol, que representa una contribución importante en la viscosidad final de la mezcla polímero-solvente. Se procuró trabajar con polímeros lineales (antes de ser funcionalizados o acoplados) con un peso molecular aproximado de 200 000 g/gmol.

- Temperatura:

Como ya se dijo, la temperatura influye en forma determinante en las reacciones de polimerización; por lo que se refiere a la viscosidad de la solución polimérica, se sabe que al aumentar la temperatura la viscosidad de un líquido disminuye; comercialmente se trabaja a temperaturas de hasta 120 °C; sin embargo para agudizar la contribución de la temperatura en el aumento de la viscosidad se trabajó a 70°C.

- Agitación:

Un factor muy importante en la minimización de la resistencia a la transferencia de masa es la agitación del sistema. Los reactores comerciales cuentan con una agitación efectiva, pues tienen sistemas mecánicos potentes, que se traducen en una capacidad de bombeo relativamente alta. La agitación utilizada en las pruebas a nivel laboratorio no es tan efectiva como en el caso de los reactores comerciales, debido a que el reactor que se utilizó es un recipiente de vidrio, sin mamparas y con una transmisión de potencia a base de una banda elástica. De esta forma los problemas de transferencia de masa fueron acentuados debido a una agitación relativamente menos vigorosa.

- Tiempo de reacción:

El tiempo de reacción fue manejado con el mismo criterio que en el caso de control cinético, es decir, se tomaron muestras de polímero a diferentes tiempos de iniciada la reacción; desde 1/2 hasta 30 minutos.

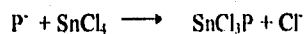
5.3.-REACCIONES DE ACOPLAMIENTO:

En el caso de los polímeros acoplados, se sabe que el acoplamiento de polímeros de butadieno y/o estireno es una reacción de naturaleza explosiva, aun para el caso de polímeros de masa molecular mediana. En este trabajo se estudió el acoplamiento de polímeros bajo régimen totalmente difusional. esto se logró trabajando en condiciones similares a la funcionalización.

Dependiendo de las condiciones de reacción, las reacciones que se pueden dar entre el agente acoplante (SiCl_4) y el polímero vivo pueden representarse de la siguiente manera:

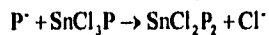
1.- Difusión del SnCl₄ en el seno de la mezcla polímero vivo/ciclohexano hasta la punta activada de la cadena polimérica.

2.- Reacción química:



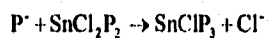
3.- Difusión de las cadenas poliméricas monoacopladas y no acopladas hasta su encuentro en las partes activas.

4.- Reacción química:



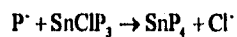
5.- Difusión de las cadenas poliméricas diacopladas y no acopladas hasta su encuentro en las partes activas.

6.- Reacción química:



7.- Difusión de las cadenas poliméricas triacopladas y no acopladas hasta su encuentro en las partes activas.

8.- Reacción química:



Las condiciones de régimen difusional se lograron mediante el empleo de las siguientes condiciones:

- Relación solvente-monómero:

Como en el caso de las reacciones de funcionalización bajo régimen difusional, para enfatizar la importancia que tiene la viscosidad en los problemas de transferencia de masa, se trabajó la relación comercial que es de 5/1 en volumen.

- Peso molecular:

Se procuró sintetizar polímeros (SBR's) acoplados, con un peso molecular promedio de 450 000 g/gmol aproximadamente. El caso de estudio consistió en primeramente polimerizar los monómeros, luego acoplar el 50% de las cadenas vivas y finalmente funcionalizar el resto. Se acoplaron polímeros lineales con un peso molecular de aproximadamente 115 000 g/gmol, al término del acoplamiento y de la funcionalización se obtuvieron polímeros con peso molecular promedio de 450 000 g/gmol.

- Temperatura:

Los experimentos se condujeron a 70°C; temperatura que permite el acoplamiento sin problema de tipo cinético, pero que influye en la viscosidad final de la mezcla polímero/solvente y por lo tanto los efectos de transporte de masa se acentúan.

5.4.- REACCIONES DE FUNCIONALIZACIÓN Y ACOPLAMIENTO

Los experimentos de funcionalización y acoplamiento se realizaron en polímeros como los descritos anteriormente, y se destinaron a investigar primordialmente el orden que

conviene adoptar para la síntesis en polímeros con 50% de acoplamiento y 50% de funcionalización de las cadenas vivas; simplemente se consideraron las siguientes dos posibilidades:

a).- Polimerizar-Funcionalizar-Acoplar ó,

b).- Polimerizar-Acoplar-Funcionalizar.

Los polímeros sintetizados en condiciones de control cinético fueron obtenidos en condiciones semejantes a los descritos para funcionalizar; estos son polímeros de bajo peso molecular, con relación solvente/monómero de 10/1 y una temperatura de reacción de 70°C.

Una vez explorada la condición de régimen cinético (conociendo ya el orden de síntesis) se diseñó la serie de síntesis de polímeros en condiciones de régimen difusional, que representan los productos finales del objetivo principal. La síntesis de estos polímeros sirvió de apoyo al trabajo de investigación de la rapidez de acoplamiento, ya que fueron sintetizados a diferentes tiempos de reacción entre las reacciones de acoplamiento y funcionalización; los tiempos que se dejaron entre una reacción y otra fueron hasta de 30 minutos, también se observó el caso de ocurrencia simultánea de las dos reacciones. Estos polímeros fueron la base para integrarlas en una ruta de síntesis: la parte lineal de estos polímeros consiste en una cadena de 180 000 g/gmol, la relación solvente/monómero utilizada fue de 5/1, la temperatura de 70°C y los polímeros constan de 90% en peso de butadieno y el resto de estireno, polimerizados al azar.

Es importante señalar el uso del TMEDA (N,N,N',N'- Tetrametiletilendiamina) en la síntesis como modificador de microestructura, debido a que los polímeros propuestos en su uso final requieren de un contenido medio de vinilos mayor del 50% ^[10].

VI.- EQUIPO Y MÉTODOS

6.1.- EQUIPO DE REACCIÓN

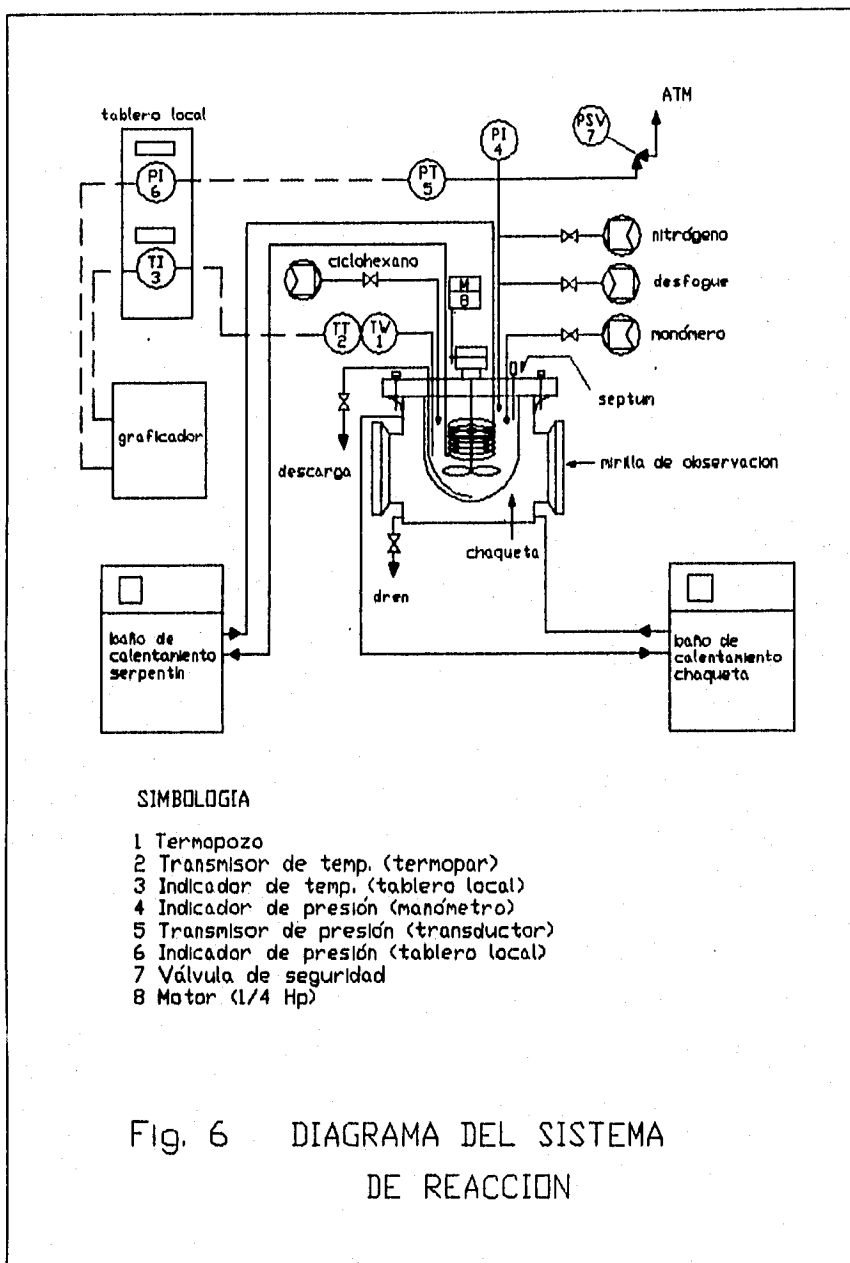
Descripción del reactor:

El equipo utilizado para la realización de este trabajo consta de un reactor (Chenico) de vidrio con tapa de acero inoxidable. Cuenta con un sistema de control de temperatura consistente en un serpentín interior y chaqueta, donde el control de temperatura lo realizan dos baños de agua.

El reactor cuenta con un sistema de purificación de reactivo, con el cual se purifican el ciclohexano, butadieno y estireno, consta de filtros que retienen inhibidores de reacción, además cuenta con un sistema de dosificación, que permite la medición en forma precisa del volumen de reactivos manteniendo las condiciones de inertidad de la atmósfera. El transporte de reactivos desde su contenedor hasta el reactor se realiza utilizando presión con nitrógeno. Todas las líneas de tubería que tienen contacto con reactivos como en los sistemas de purificación y dosificación, así como las pertenecientes al reactor (incluyendo el serpentín) son de acero inoxidable y se encuentran totalmente herméticas.

La forma de agitar el contenido del reactor es mediante una flecha con propela acoplada a un motor de velocidad variable, el sello es del tipo magnético.

La instrumentación del reactor consiste básicamente en un medidor de temperatura (termopar), con indicación a tablero y registro en graficador, medición de presión con indicación local (manómetro), indicación a tablero (mediante transductor) y registro en graficador; una sobrepresión en el reactor es controlada mediante una válvula de seguridad calibrada a la máxima presión permisible. El diagrama del sistema de reacción, sin las partes de purificación y de dosificación se muestra en la Figura 6.



SIMBOLOGIA

- 1 Termopozo
- 2 Transmisor de temp. (termopar)
- 3 Indicador de temp. (tablero local)
- 4 Indicador de presión (manómetro)
- 5 Transmisor de presión (transductor)
- 6 Indicador de presión (tablero local)
- 7 Válvula de seguridad
- 8 Motor (1/4 Hp)

Fig. 6 DIAGRAMA DEL SISTEMA DE REACCION

6.2.- RUTA GENERAL DE SÍNTESIS:

La ruta seguida en la síntesis de los polímeros estudiados fue la siguiente:

1. Carga de ciclohexano.
2. Titulación de venenos.
3. Carga de TMEDA.
4. Titulación.
5. Carga de monómeros.
6. Titulación.
7. Carga de n-butilitio - inicio.
8. Verificación de agotamiento de monómero.
9. Acoplamiento y/o funcionalización.
10. Desactivación.

En seguida se describen algunos aspectos relevantes de las etapas enlistadas:

1.- Carga de ciclohexano

El reactor de polimerización aniónica debe estar en atmósfera inerte, por lo que su contenido inicial es nitrógeno y el transporte de ciclohexano desde su tanque de almacenamiento hasta el reactor se hace en tubería hermética y también se hace pasar por columnas empacadas con malla molecular para limpiar el solvente.

2.- Titulación de venenos:

En las reacciones de polimerización aniónica se tiene el problema de los posibles venenos que puedan contener las materias primas, la eliminación de estos es de vital importancia en el control del peso molecular del polímero a sintetizar. El control de los

venenos fue posible mediante el empleo de titulación química, método desarrollado en INSA (Industrias Negromex S.A.), que consiste básicamente en agregar una cantidad de n-butilitio equivalente a la cantidad de venenos contenidos.

3 y 4.- TMEDA

En algunas síntesis se utilizó el TMEDA como modificador de microestructura, estas se realizaron utilizando una relación de 1.5 moles de TMEDA por cada mol de n-butilitio, con lo que se conseguía un contenido recomendable de vinilos (60-70% aproximadamente).

5 y 6.- Carga de monómeros

Al igual que la carga de ciclohexano, los monómeros se hicieron pasar por columnas que eliminan los posibles venenos y los aditivos naturales de los monómeros; luego se pasaron a un medidor de volumen, para ser cargados al reactor. Con su respectiva titulación, solo que ésta debe ser mas precisa ya que un exceso de n-butilitio puede ocasionar el inicio de reacción.

7.- Carga de n-butilitio

La carga del iniciador (calculada de acuerdo con el peso molecular promedio del polímero deseado) se realizó por medio de jeringas de precisión, que permitieron el manejo del reactivo en atmósfera inerte; se introdujo al reactor por medio de una boquilla con septum. La carga de n-butilitio marca el inicio de la reacción de polimerización.

8.- Verificación de agotamiento de monómeros

La forma de verificar el agotamiento de los reactivos es por métodos indirectos:

- Con seguimiento de la temperatura de reacción: la polimerización de butadieno y/o estireno es una reacción exotérmica, lo cual es claramente detectable si se observa gráfica de temperatura de reacción contra el tiempo. Esta gráfica la proporciona la instrumentación del equipo; en la misma se observa el incremento de temperatura (calor generado por la reacción) hasta un máximo para luego descender, hecho que marca la etapa final de la polimerización.

- Con seguimiento de la presión: ésta es la forma mas directa de medir la cantidad de butadieno, ya que el reactivo antes de pasar al reactor está en forma líquida y cuando es cargado gasifica debido a la temperatura, hecho que es marcado por un incremento en la presión del reactor, cuando la variable regresa a un valor muy próximo al inicial quiere decir que el butadieno ha polimerizado y que ha sido agotado.

- Por el color: una característica de la polimerización del estireno es que la solución reaccionante se torna de coloración rojo intenso, no obstante que la aparición de esta coloración realmente no puede ser criterio para finalización, si marca el desarrollo de la reacción.

9.- Acoplamiento y/o funcionalización

Una vez verificado el agotamiento de los reactivos para la polimerización se procede a acoplar y/o a funcionalizar.

- Acoplar: para efectuar esta reacción se carga al reactor el agente acoplante (tetracloruro de estaño en ciclohexano) mediante jeringas de precisión.

- Funcionalizar: el funcionalizador se prepara previamente. disolviendo DEAB en ciclohexano en atmósfera de nitrógeno, antes de ser introducido al reactor se tiene que calentar debido a que a temperatura ambiente la DEAB no es muy soluble en ciclohexano.

10.- Desactivación

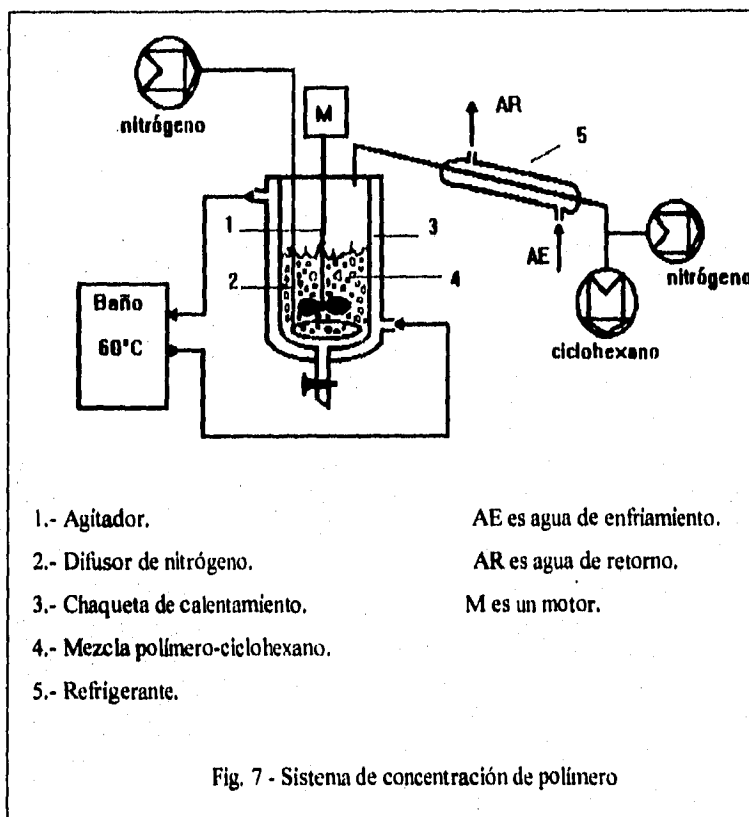
Para la desactivación de un polímero se puede utilizar cualquier agente reductor en el sentido orgánico, es decir, un donador de protones, pudiendo utilizar un ácido, un alcohol o simplemente agua; el reactivo utilizado en la desactivación de polímeros fue isopropanol, debido a que presenta la ventaja de ser soluble en ciclohexano.

Los polímeros sintetizados se reciben en botes que contienen además del desactivante un agente antioxidante para proteger el polímero, en este caso el BHT (2,6- diterbutil-p-cresol).

6.3.- TRATAMIENTO DE MUESTRAS

A los polímeros sintetizados con una relación solvente/monómero de 10 a 1, se les dió un tratamiento adicional, debido al gran contenido de ciclohexano; se concentraron en un reactor de vidrio con arrastre de ciclohexano con nitrógeno, como se muestra en la Figura 7.

Una vez concentrado, el polímero se recibe en metanol para su coagulación y extracción del ciclohexano restante; lo cual fue logrado gracias a la solubilidad de ciclohexano en metanol y a la inmiscibilidad del polímero con el propio metanol. Los polímeros en relación solvente/monómero de 5 a 1 se reciben directamente en metanol; las muestras resultantes finalmente son secadas en estufa de vacío a 60°C con lo que se asegura la remoción total de ciclohexano, las muestras quedan así listas para su posterior caracterización.



Para los polímeros funcionalizados, en la etapa de coagulación con metanol, amén de la coagulación del mismo se verifica la remoción total de DEAB sin reaccionar, lo cual se logró mediante el lavado de polímeros con el propio metanol. Esto es de vital importancia sobre todo en los experimentos para determinar la rapidez de reacción, donde una vez desactivado el polímero se removía la DEAB sin reaccionar con los lavados.

Se realizan 4 lavados al polímero funcionalizado usando una relación de 5 ml de metanol por cada gramo de polímero y en agitación con parrilla por 10 minutos. Los 4

lavados fueron el resultado de experimentos hechos sobre un SBR funcionalizado. La razón que llevó a la realización de lavados del polímero fue los resultados obtenidos de una caracterización hecha a un polímero sintetizado con exceso de funcionalizador (20% de exceso) con el fin de favorecer la reacción por concentración de DEAB. Entre los datos obtenidos de su análisis se encontraron polímeros funcionalizados en más del 100% de sus cadenas posibles activas, lo que sugirió una serie de ideas como la retención del exceso de funcionalizador en la matriz que forman las cadenas polimerizadas, estas ideas concluyeron en la propuesta de efectuar una serie de lavados al polímero para la eliminación de ese exceso de DEAB, obteniéndose resultados favorables en la posterior caracterización del mismo polímero. Los experimentos llevaron a realizar hasta 10 lavados en un mismo producto, la conclusión fue que con 4 lavados era suficiente para remover el funcionalizador sin reaccionar.

6.4.- MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

6.4.1.- POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

La caracterización de un polímero funcionalizado se enfocó básicamente a la determinación del % de funcionalización, esto es el porcentaje de moléculas poliméricas efectivamente reaccionadas con DEAB. En la parte anterior se mencionó que para el caso de los polímeros funcionalizados se lavaron con metanol, con el propósito de extraer la DEAB sin reaccionar, la cual puede estar atrapada en la matriz que forma el polímero. Una vez extraída la DEAB sin reaccionar y secado el polímero, la muestra se caracterizaba por medio de titulación química y en algunos casos con GPC (Cromatografía de permeación en gel). La caracterización con GPC solo tenía como objeto el conocimiento del peso molecular promedio y en general se observó que no hay cambio apreciable por funcionalización del polímero.

La caracterización por titulación química consiste en la cuantificación de moléculas de DEAB contenidas en una cierta cantidad de polímero, de aquí la importancia de remover toda la DEAB sin reaccionar, por que químicamente unida o no al polímero el método la detecta sin distinción.

El método de caracterización por titulación química fue desarrollado en el laboratorio ^[9]. Este método consiste básicamente en disolver una cantidad conocida de polímero (previamente lavado y secado) en una mezcla de benceno y ácido acético, después se titula la mezcla con ácido perclórico en presencia de violeta cristal como indicador, el método se basa en hacer reaccionar a el ácido perclórico con los grupos amino e hidroxilo que contiene la DEAB.

Partiendo de la titulación química se calculó el % de funcionalización por balance de DEAB en el reactor.

Cálculo con balance de DEAB en el reactor: consiste en una comparación de concentraciones de DEAB, la obtenida de titulación química y la resultante de un balance de DEAB en el reactor. Esto es:

- De titulación química se obtiene:

$$n_f = V \times C \times \frac{1}{3} \times 1000 [=] \text{moles} \quad (6.1)$$

donde:

n_f , son moles de DEAB titulados.

V, es volumen de titulación (reactivo limitante) en ml.

C, es la concentración del reactivo titulante (0.1 M).

y donde el 1/3 es debido a la estequiometría de la reacción.

- Se obtiene la concentración de DEAB (C_r^T) de titulación referida a la masa de polímero titulado:

$$C_r^T = \frac{n_r}{m_p} = \frac{\text{moles de funcionalizador}}{\text{masa del polímero (gr)}} \quad (6.2)$$

- Se obtiene la concentración de DEAB (C_r^0) de un balance en el reactor con la carga inicial de DEAB y de monómeros.

$$C_r^0 = \frac{n_r^0}{m_R^0} = \frac{\text{moles de DEAB cargados al reactor}}{\text{masa total de reactivos cargados}} \quad (6.3)$$

Donde la masa total de reactivos cargados se refiere a la suma de masas que afectan directamente al peso del producto final, esto es, la suma de las masas correspondientes a los monómeros, el radical butil utilizado para iniciar la reacción, la molécula de DEAB y la molécula utilizada como desactivante.

- Se define el % de funcionalización como la comparación de las dos concentraciones:

$$\%F = \frac{C_r^T}{C_r^0} \times 100 \quad (6.4)$$

6.4.2.- POLÍMEROS ACOPLADOS

La cromatografía por permeación en gel es uno de los métodos mas usados para la determinación de distribuciones de pesos moleculares, es una técnica de columna

cromatográfica. En GPC es posible la obtención de fracciones estrechas de peso molecular, la separación de fracciones es lograda en una columna empaquetada con un material muy poroso, que separa las moléculas de polímero de acuerdo a su tamaño (en algún tiempo fue llamada cromatografía de exclusión por tamaño). La separación se basa en el volumen hidrodinámico de las moléculas poliméricas. Las moléculas pequeñas son capaces de difundirse en los poros de la columna empaquetada con mayor eficiencia, por consiguiente viajarán a través de la columna y su salida se retarda, con las moléculas mas grandes ocurrirá lo contrario, siendo incapaces de viajar por la mayoría de los poros de la columna su salida será rápida.

Para la calibración del sistema normalmente se usan los estándares de poliestireno ya que presentan un índice de polidispersidad cerrado y son utilizables dentro de un amplio rango de pesos moleculares, por esas razones son altamente usados, pero si el polímero analizado no es de estireno (como polímeros de butadieno) los resultados obtenidos con una calibración hecha con estándares de estireno presentan un error alto, debido a que el comportamiento de los volúmenes hidrodinámicos es distinto. Para minimizar el error se utiliza la calibración universal que se basa en la utilización del producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular; este es independiente del tipo de polímero, aún así el método presenta error cuando se trata de polímeros como los de butadieno, esto debido a otros factores que afectan el comportamiento hidrodinámico de las moléculas como por ejemplo la microestructura.

La caracterización de polímeros acoplados vía GPC fué la base para el análisis de polímeros acoplados, debido a que la reacción de acoplamiento consiste en el incremento instantáneo de masa molecular. El fin de la caracterización era el de observar incremento en la masa molecular, que de acuerdo con la reacción de acoplamiento es de 4 veces mayor, sin embargo, hay que tener presente que un polímero acoplado y otro lineal, ambos de la misma masa molecular, tienen comportamientos hidrodinámicos diferentes.

Las curvas obtenidas en los cromatogramas presentan una distribución unimodal para el caso de polímeros no acoplados, pero para polímeros acoplados es de esperarse una distribución bimodal y así es efectivamente, solo que la separación de las modas no es tan efectiva.

Por medio de la separación y cuantificación de modas en los cromatogramas se obtiene el % de acoplamiento (%A), sin embargo, por la vía mencionada; el software disponible y las condiciones de prueba no se puede estimar el % de acoplado con precisión, por lo tanto, hablaremos en forma cualitativa de un incremento en el grado de acoplamiento.

VII.- RESULTADOS. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS

Resultados y análisis de polímeros funcionalizados en régimen cinético:

En la TABLA I se encuentran los datos obtenidos al funcionalizar un polímero en condiciones de mínima resistencia a la transferencia de masa a temperaturas de 70, 60, 50 y 40°C:

TABLA I. RESULTADOS DE CINÉTICA DE FUNCIONALIZACION

No. de exp.	Muestra	PM*	T (°C)	tiempo (min.)	%F
1	polibutadieno	2000	70	0	0
				0.5	99
				1	99
				5	99
				30	100
2	polibutadieno	2000	60	0	0
				0.5	99
				1	99
				5	99
				30	100
3	polibutadieno	2000	50	0	0
				0.5	99
				1	99
				5	99
				30	100
4	polibutadieno	2000	40	0	0
				0.5	80.65
				1	90.15
				5	98
				30	100

*Peso molecular calculado de síntesis.

Las condiciones para las síntesis de polímeros referidos en la TABLA 4 (mínima resistencia a la transferencia de masa) son:

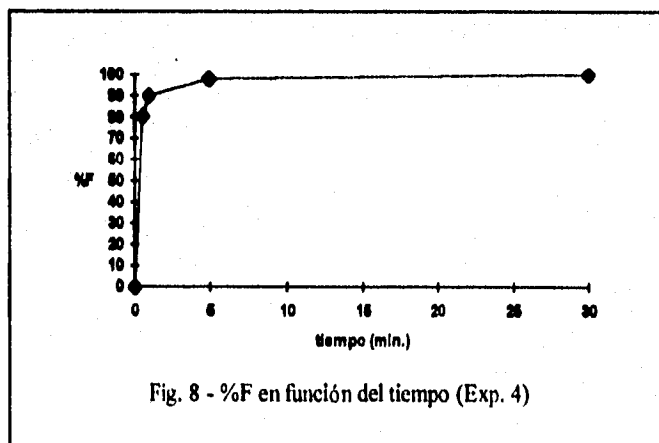
Relación solvente/monómero de 10/1 en volumen.

Los porcentajes de funcionalización calculados por titulación química están normalizados con respecto al valor donde %F no cambia y es máximo.

Síntesis sin TMEDA, microestructura típica: 10-15% vinilos.

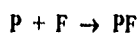
En los resultados mostrados en la TABLA 1 se observa que los datos de %F a temperaturas de 70, 60 y 50°C fueron prácticamente iguales, y no pueden servir para estimar la energía de activación de esta reacción; es claro que en ese rango de temperaturas la velocidad de funcionalización es muy alta, siendo prácticamente instantánea la funcionalización del polímero.

Sin embargo, los datos obtenidos a una temperatura de 40°C muestran que la funcionalización a esas condiciones no es instantánea y por lo tanto es posible obtener una ecuación cinética que describa dicho proceso. La Figura 8 muestra el %F en función del tiempo de reacción.



En la gráfica se observa que inicialmente la curva tiene una gran pendiente que implica una velocidad alta en los primeros instantes de iniciada la reacción, pero en tiempos mas grandes la velocidad disminuye considerablemente.

La reacción de funcionalización puede representarse de la siguiente manera:



donde P es la cadena polimérica activada.

F es el funcionalizador (DEAB).

PF es el polímero funcionalizado.

La reacción de funcionalización es prácticamente irreversible, como lo prueba el hecho de que el %F aumentó en todos los casos en forma proporcional con el tiempo de reacción.

Tomando en cuenta que durante la reacción no varía el volumen por tratarse de una reacción en fase líquida, la velocidad de reacción (R) es:

$$R = \frac{-dC_F}{dt} = \frac{-dC_P}{dt} = \frac{dC_{PF}}{dt} \quad (7.1)$$

Si la reacción fuera elemental, la ecuación cinética sería de la siguiente forma:

$$R = \frac{-dC_F}{dt} = k C_F C_P \quad (7.2)$$

Considerando que las concentraciones de funcionalizador y de cadenas poliméricas vivas son iguales, entonces:

$$R = \frac{-dC_F}{dt} = k C_F^2 \quad (7.3)$$

Separando e integrando:

$$k t = \frac{1}{C_F} - \frac{1}{C_{F_0}} \quad (7.4)$$

donde C_{F_0} es la concentración inicial de funcionalizador.

C_F es la concentración de funcionalizador en cualquier momento.

La concentración inicial de funcionalizador es:

$$C_{F_0} = \frac{n_F}{V_T} = \frac{\text{moles de DEAB}}{\text{volumen total}} = 1.274697 \times 10^{-3} \text{ mol / lt.} \quad (7.5)$$

La concentración de funcionalizador (C_F) a cualquier tiempo se obtiene restando a la concentración inicial la cantidad ya reaccionada, que es igual al producto de la concentración inicial con el porcentaje de funcionalización expresado en fracción ($C_{F_0} \times \%F$):

$$C_F = C_{F_0} - (C_{F_0} \times \%F) = C_{F_0} (1 - \%F) \quad (7.6)$$

donde el $\%F$ está expresado en fracción.

La concentración de funcionalizador (de acuerdo con la ecuación 7.6) en función del tiempo se representa en la Figura 9, mientras que la representación gráfica de la ecuación (7.4) se muestra en la Figura 10.

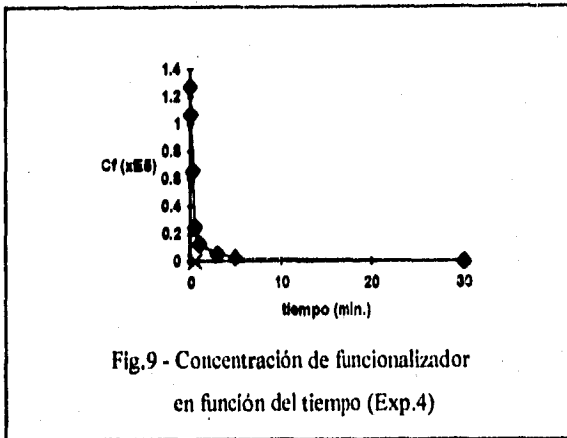


Fig.9 - Concentración de funcionalizador en función del tiempo (Exp.4)

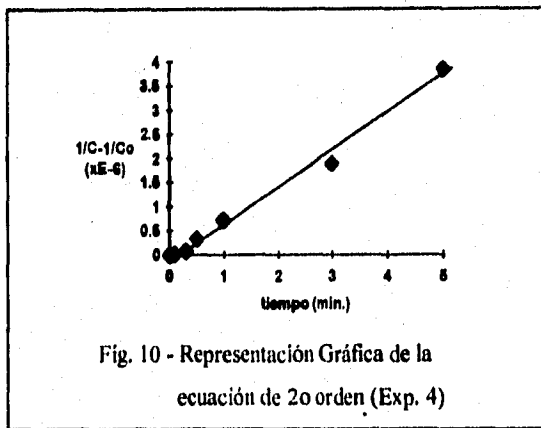


Fig. 10 - Representación Gráfica de la ecuación de 2o orden (Exp. 4)

La curva obtenida se ajusta a una línea recta con correlación $r=0.9948$, y donde el valor de la pendiente representa el coeficiente cinético k . El valor obtenido es $k=752867.18$ l/mol.min.

La representación gráfica en Figura 10 muestra que en las condiciones de 40°C , relación solvente/monómero de 10/1 y con polímeros de butadieno de peso molecular de

2000 g/gmol la reacción de funcionalización obedece una ecuación de ley de potencia de 2o orden. Esto permite considerar que en condiciones de mínima resistencia a la transferencia de masa y con la energía necesaria, la reacción de funcionalización es elemental, en cuanto a que depende proporcionalmente de la concentración del agente funcionalizador como de la concentración del polímero vivo.

Para utilizar la ecuación 7.4 para predicción de tiempos de funcionalización para cualquier conversión solo se resuelve para el tiempo:

$$t = \frac{C_{F_0} - C_F}{C_F C_{F_0} k} \quad (7.7)$$

Sustituyendo el valor de la concentración C_F obtenido en la ecuación 7.6 se obtiene:

$$t = \frac{C_{F_0} - C_{F_0} (1 - \%F)}{C_{F_0} (1 - \%F) C_{F_0} k} \quad (7.8)$$

Simplificando, finalmente se tiene:

$$t = \frac{\%F}{(1 - \%F) C_0 k} = \frac{\%F}{(1 - \%F) C_{F_0} 752867.18} \quad (7.9)$$

Donde la concentración es molar (mol/l) y el tiempo son minutos, la ecuación es válida para condiciones similares de reacción.

En la TABLA 2 se encuentran los resultados obtenidos al funcionalizar estireno y algunos SBR's en condiciones de mínima resistencia a la transferencia de masa.

TABLA 2. RESULTADOS DE FUNCIONALIZACION EN ESTIRENO Y SBR's

No. de Exp,	Muestra	%		%F
		estireno	butadieno	
5	poliestireno	100	0	98
6	SBR Bloques	50	50	83
7	SBR Azar	50	50	85
8	SBR Bloques	10	90	89
9	SBR Azar	10	90	88

Las condiciones de síntesis para los polímeros referidos en la TABLA 2 son:

Peso molecular calculado de síntesis de 2000 g/gmol.

Relación solvente/monómero de 10/1 en volumen.

Temperatura de síntesis de 70°C.

Los polímeros sintetizados en bloques presentan la parte a funcionalizar de butadieno.

Síntesis sin TMEDA, microestructura típica: 10-15% vinilos.

Como se explicó anteriormente, existe la posibilidad de encontrar problemas al funcionalizar el estireno, debido a los tamaños de las 2 moléculas reactantes; sin embargo la funcionalización de poliestireno fue posible con la obtención de rendimientos altos y sin observar algún problema o diferencia con la funcionalización del polibutadieno. Esta observación fue confirmada en los experimentos con los SBR's; en estos polímeros, la parte que se funcionaliza cambia según la forma de síntesis, esto es, los polímeros sintetizados en bloques presentan en su parte inicial un bloque de estireno y en la parte final butadieno (parte a funcionalizar), en cambio cuando el polímero es sintetizado al azar la molécula a

funcionalizar es de estireno, esto debido a la diferencia en la velocidad de polimerización del butadieno en comparación con la del estireno. Los resultados obtenidos muestran que no existe diferencia al funcionalizar poliestireno y polibutadieno, de hecho en los Exp. No. 7 y 9 se realizaron pruebas con diferentes cantidades de estireno y los porcentajes de funcionalización son similares, además los polímeros resultantes presentan aspectos similares como coloración y viscosidad. Las experiencias de cinética que se realizaron a 70°C (temperatura de reacción de esta serie) reportadas en la TABLA 1 muestran que la funcionalización de polibutadieno es instantánea, del anterior análisis de la TABLA 2 se deduce que la funcionalización de poliestireno no tiene diferencias notables y que por lo tanto se puede considerar que la reacción es igualmente instantánea (en las condiciones de reacción).

Resultados y análisis de polímeros funcionalizados en régimen difusional:

En la TABLA 3 se tienen los resultados obtenidos al funcionalizar un polímero en régimen difusional. El polímero de estudio en la TABLA 3 es un SBR con 90% de butadieno y polimerizado al azar.

TABLA 3 RESULTADOS DE FUNCIONALIZACIÓN EN RÉGIMEN DIFUSIONAL

No. de Exp.	Muestra	T (°C)	tiempo de reacción (min.)	%F
10	SBR (90% Btd) Azar	70	0	0
			1	45.03
			2	72.77
			6	94.91
			15	100

Las condiciones de síntesis (régimen difusional) para los polímeros referidos en la TABLA 3, son:

Relación solvente/monómero de 5/1 en volumen.
Peso molecular calculado de síntesis de 200 000.
Los porcentajes de funcionalización están normalizados con respecto al valor donde %F no cambia y es máximo.
La coloración de los productos es amarillo transparente.
Síntesis con TMEDA, microestructura típica: 60-70% vinilos.

El experimento 10 describe la velocidad de funcionalización cuando la solución polimérica es viscosa; los resultados obtenidos a 70°C muestran diferencias en comparación con los polímeros de la TABLA 1. El proceso químico de funcionalización a esa temperatura es casi instantánea por lo que el retardo obtenido en la velocidad de reacción puede ser atribuido a el proceso físico.

En la parte de trabajo experimental (capítulo 5) se mencionó que las resistencias que pudieran afectar la velocidad de reacción son las siguientes:

- Difusión de la molécula de DEAB en la mezcla hasta la parte viva de una cadena polimérica.
- Reacción química.

Del análisis de las TABLAS 1 y 2 se tiene que a una temperatura de reacción de 70°C la segunda etapa correspondiente a la reacción química es muy rápida y por lo tanto la etapa dominante es la difusión de la molécula de DEAB.

La representación gráfica de los datos de la TABLA 3 se muestran en la Figura 11:

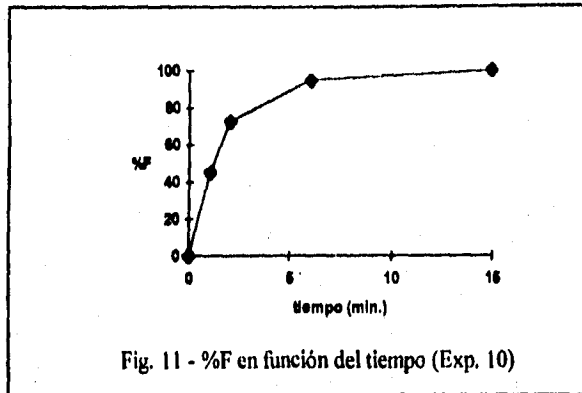


Fig. 11 - %F en función del tiempo (Exp. 10)

En el problema presente (en la TABLA 3) influye directamente la difusividad de la molécula de DEAB en la mezcla polímero-ciclohexano.

Tomando en cuenta el análisis hecho para funcionalización en ausencia de resistencia a la transferencia de masa ($n=2$), se tiene lo siguiente (ec 7.3):

$$R = \frac{-dC_F}{dt} = k C_F^2$$

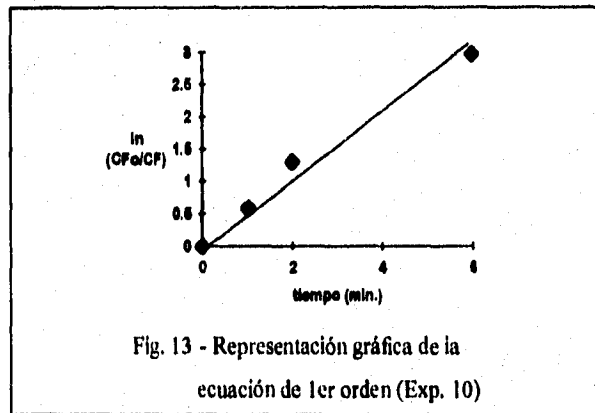
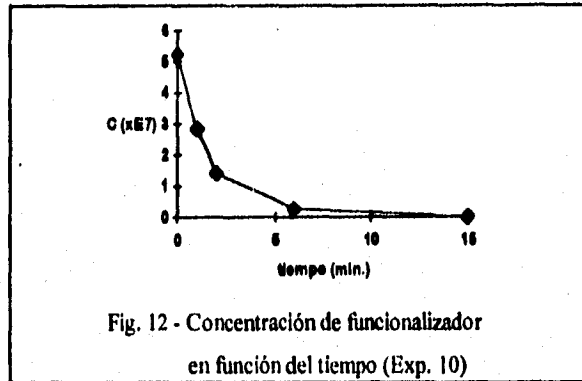
Realizando el análisis para cuando $n=1$ se tiene:

$$kt = \ln \frac{C_{F_0}}{C_F} \quad (7.10)$$

La concentración de funcionalizador para este caso es:

$$C_{F_0} = \frac{n_F}{V_T} = \frac{\text{moles de DEAB}}{\text{volumen total}} = 5.22 \times 10^{-7} \text{ mol/lit.} \quad (7.11)$$

La representación gráfica de la concentración de funcionalizador en función del tiempo se muestra en la Figura 12 y la gráfica correspondiente a la ecuación 7.10 se muestra en la Figura 13:



La curva obtenida en la Figura 13 se ajusta a una línea recta con correlación $r=0.9938$ y donde el valor de la constante (pendiente) es de $k=0.4865/\text{min}$.

Como es claro, los datos de %F en función del tiempo para el caso de alta concentración (baja relación solv./mon.) se puede modelar con una ecuación cinética de

primer orden irreversible; este hecho, aunado a que el modelamiento de la misma reacción en condiciones de baja concentración pueda darse vía una ecuación de segundo orden, parece ser un claro indicio de que en dichas condiciones (de alta concentración) prevalece el control de transporte de DEAB hacia los sitios activos.

Para el caso de predicción de tiempos de conversión se sustituye el valor de concentración que corresponde al porcentaje de funcionalización:

$$t = \frac{\ln(1/(1-\%F))}{k} = \frac{\ln(1/(1-\%F))}{0.4865} \quad (7.12)$$

Donde el tiempo obtenido está en minutos, el %F está en fracción y donde la ecuación aplica para un polímero como el utilizado para la prueba (SBR con 90% de butadieno), ya que el proceso puede variar dependiendo del contenido de estireno. La ec. 7.12 podrá ser utilizada para predicción solo en condiciones similares.

Resultados y análisis de polímeros acoplados en régimen difusional:

A continuación se presenta un análisis del efecto de la resistencia al transporte de las reacciones de acoplamiento. En las Figuras 25 y 31 (ANEXO1) correspondientes a los experimentos 11 y 12 respectivamente (TABLA 4), se muestra la superposición de los cromatogramas emanados de muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción.

La reacción de acoplamiento de un polímero es del tipo explosiva, por lo que se trata de un caso similar al de la reacción de funcionalización donde la reacción es prácticamente instantánea, sin embargo resulta claro que observando las Figuras referidas existe la evidencia de que las reacciones de acoplamiento en condiciones de alta concentración de polímero (relación baja solv./mon.) no son de naturaleza explosiva, porque se nota que hay diferencias importantes entre el polímero lineal (tiempo cero) y en uno con hasta 3 minutos

de acoplamiento; se nota un aumento gradual de polímeros de alto peso molecular y correspondientemente una disminución del polímero lineal.

TABLA 4 RESULTADOS DE ACOPLAMIENTO EN RÉGIMEN DIFUSIONAL

No. de Exp.	Muestra	T (°C)	tiempo de reacción (min.)	%A
11	SBR (90% Btd) azar	70	0	0
			0.5	27.49
			1	44.12
			3	81.69
			10	100
12	polibutadieno	70	0	0
			0.5	84.06
			1	94.06
			3	99
			10	100

Las condiciones de síntesis para los polímeros referidos en la TABLA 4 son:

Relación solvente/monómero de 5/1 en volumen.

Peso molecular estimado de síntesis: lineal de 115 000, acoplado de 450 000.

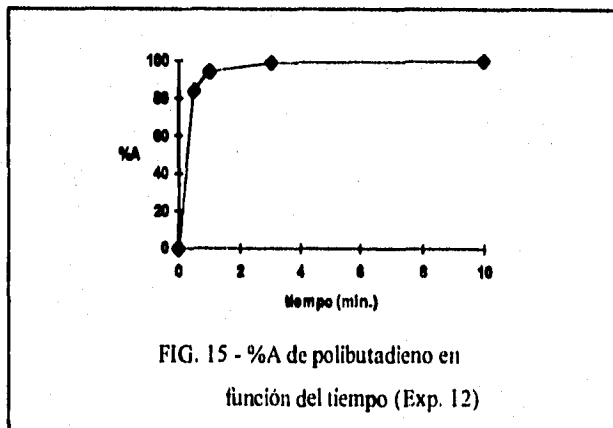
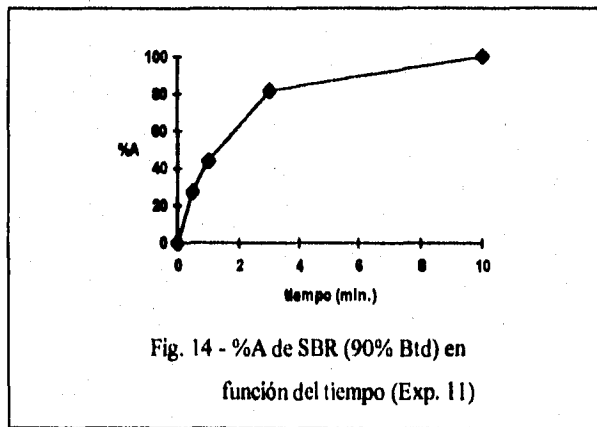
El %A esta normalizado.

Cromatogramas de GPC en ANEXO 1.

Síntesis con TMEDA, microestructura típica: 60-70% vinilos.

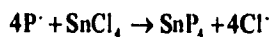
En la TABLA 4 se presentan los datos de % de acoplado estimados a partir de los cromatogramas ya referidos; sin embargo es importante tener presente que dichos valores

estás afectados por las dificultades que se tuvieron al interpretar numéricamente los cromatogramas, porque el sistema de columnas del cromatógrafo y el software disponible no permiten una mejor definición de las modas principales (o de interés); la lineal y la acoplante. No obstante, para cuantificar de algún modo el efecto de la resistencia al transporte sobre las reacciones de acoplamiento, se propone un ajuste de estos datos, como se explica mas adelante. La gráfica del porcentaje de acoplamiento para los exp. 11 y 12 en función del tiempo se muestran en las Figuras 14 y 15 respectivamente.



Comparando las Figuras 14 y 15, resulta claro que la velocidad de acoplamiento es diferente para cada tipo de molécula. En la parte de trabajo experimental se propuso una secuencia posible de la reacción de acoplamiento donde para una molécula de SnCl_4 , inicialmente se da la primera adición de una cadena de polímero vivo a el acoplante, después en forma secuencial se da el di, el tri y al final el producto tetra-acoplado. El análisis de los cromatogramas (ANEXO 1) muestra que la moda que aparece no da evidencias claras de la presencia de los productos mencionados; existe la posibilidad de que no es posible distinguirlos en el cromatograma resultante debido a la cercanía en los rangos de peso molecular. El peso molecular del acoplado sería un promedio de todos los productos.

Regresando a las Figuras obtenidas a partir de los experimentos 12 y 13, se tiene que existen diferentes retardos en el acoplamiento, la diferencia es la molécula que se acopla y también el distinto comportamiento hidrodinámico tanto en el sistema de reacción como en las columnas del cromatógrafo que tienen las moléculas de polímero cuando son de estireno-butadieno y cuando son de solo butadieno. Las gráficas muestran que el acoplamiento de un polímero que contiene estireno es mas retardado, remarcando que las experiencias se realizaron en condiciones iguales de reacción (incluyendo agitación). El mayor retardo observado en el acoplamiento del SBR es debido a que la molécula de estireno contribuye a que la resistencia a la mezcla sea mayor, esto por dos razones: primero, la molécula de estireno es mas grande que la de butadieno que consecuentemente hace mas difícil el encuentro de las moléculas en sus partes activas, y segundo, los polímeros de estireno son mas rígidos en comparación con los de butadieno, lo que se traduce en aporte a la resistencia al movimiento de la molécula en solución. La reacción global de acoplamiento se puede representar:



Donde P^{\cdot} es la cadena polimérica activada (anión).

Consecuentemente se tiene que:

$$4N_p = N_{SnCl_4}$$

$$4 dN_p = dN_{SnCl_4}$$

La velocidad R es

$$R_{SnCl_4} = \frac{-dN_{SnCl_4}}{V dt}$$

$$R_p = \frac{-dN_p}{V dt} = \frac{-dN_{SnCl_4}}{4V dt} = \frac{-dC_{SnCl_4}}{4 dt} = \frac{R_{SnCl_4}}{4}$$

De aquí que la velocidad de desaparición del polímero activado sea 4 veces mayor que la velocidad de desaparición del tetracloruro de estaño. Para la descripción matemática de los procesos de mezcla en la experiencias de acoplamiento se considerará que el porcentaje de acoplamiento (%A) representa la desaparición del tetracloruro de estaño y la aparición del producto tetra-acoplado, esto debido a la limitación del reactivo y la evidencia del producto formado. La ecuación tipo ley de potencia estudiada será:

$$\frac{-dC_{SnCl_4}}{dt} = k C_{SnCl_4}^n \quad (7.13)$$

Lo que se quiere decir con la ecuación 7.13 es que el porcentaje de acoplamiento estimado es proporcional a la concentración de tetracloruro de estaño:

$$\%A \propto C_{SnCl_4} \quad (7.14)$$

Para el acoplamiento del SBR (Exp. No. 12), se podría mencionar que el comportamiento que se esperaría sería similar al encontrado para la reacción de funcionalización en régimen difusional efectivo, esto debido a que se trata del mismo polímero: un SBR con 90% de butadieno y polimerizado al azar, y en efecto, el

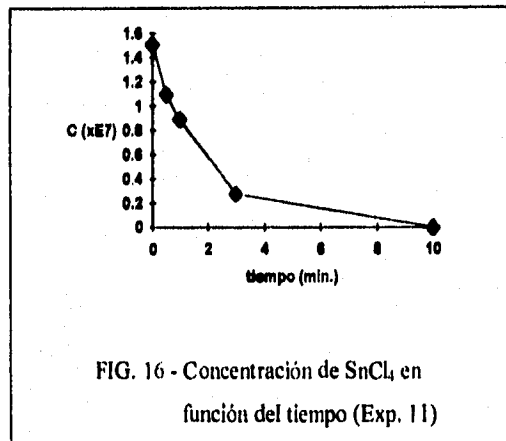
comportamiento es similar ya que el acoplamiento también se describe con la misma ecuación que en el caso de funcionalización ($n=1$), sin embargo también se observa comparativamente un retraso más marcado para el acoplamiento y es debido a que el polímero resultante del acoplamiento es más grande que el polímero funcionalizado, esto es, peso molecular calculado de síntesis para funcionalizar igual a 200 000, mientras que la masa molecular calculada de síntesis para el producto acoplado es de 450 000, lo que se traduce en una mayor dificultad para el movimiento del polímero, además de la distinta naturaleza de los procesos. La ecuación resultante para cuando $n=1$ es:

$$k t = \ln \frac{C_0^{\text{SnCl}_4}}{C^{\text{SnCl}_4}} \quad (7.15)$$

La concentración inicial de tetracloruro de estaño se calcula de la siguiente forma:

$$C_0^{\text{SnCl}_4} = \frac{\text{moles de SnCl}_4}{\text{volumen total}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol / litro} \quad (7.16)$$

La Figura 16 muestra el comportamiento de la concentración de tetracloruro de estaño durante la reacción en función del tiempo (exp.11):



La representación gráfica de la ecuación 7.15 para el exp. 11 (SBR) se muestra en la Figura 17:

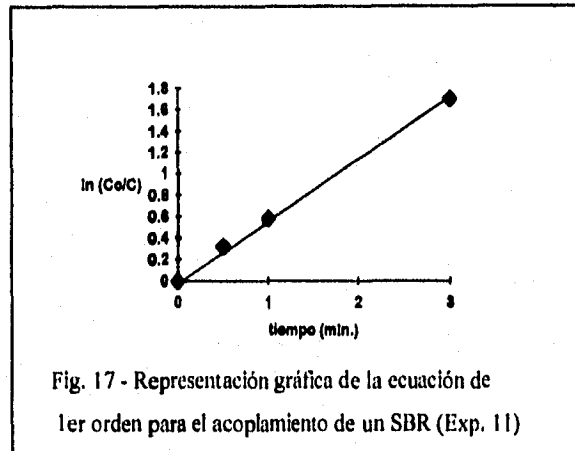


Fig. 17 - Representación gráfica de la ecuación de 1er orden para el acoplamiento de un SBR (Exp. 11)

La curva obtenida se ajusta a una línea recta con correlación $r=0.9997$ y la constante (pendiente) tiene un valor de $k=0.5609/\text{min.}$, sin embargo, no es posible el uso de estos datos para la obtención de una ecuación de predicción de tiempos de reacción, esto porque los %A utilizados para el análisis son estimados, solo se puede decir que el comportamiento es de una ecuación de 1er orden.

Para el caso del acoplamiento de polibutadieno (exp. 12) se tiene un caso distinto, el acoplamiento es mas rápido. El proceso es parecido a la cinética de funcionalización, primeramente se tiene una gran velocidad y luego esta disminuye considerablemente al bajar la concentración. Usando la ecuación 7.13 para cuando $n=2$ se tiene (misma ecuación usada en la cinética de funcionalización):

$$kt = \frac{1}{C^{\text{Saci}_1}} - \frac{1}{C_0^{\text{Saci}_1}} \quad (7.17)$$

La concentración inicial de tetracloruro de estaño es la misma que para el exp. 11. La gráfica de concentración de tetracloruro de estaño en función del tiempo (exp. 12) se muestra en la Figura 18:

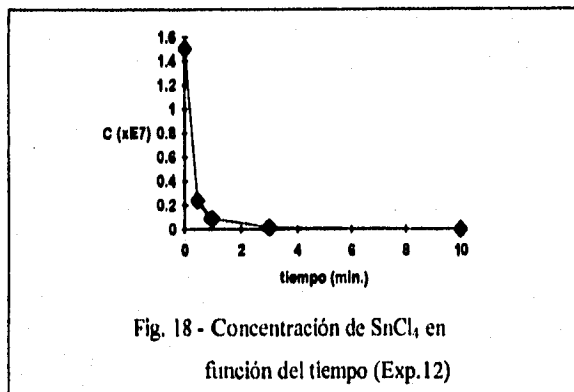


Fig. 18 - Concentración de SnCl₄ en función del tiempo (Exp. 12)

La representación gráfica de la ecuación 7.17 se muestra en la Figura 19:

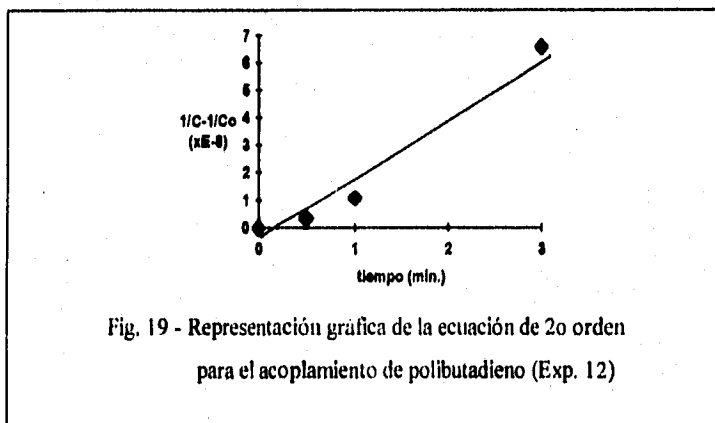


Fig. 19 - Representación gráfica de la ecuación de 2o orden para el acoplamiento de polibutadieno (Exp. 12)

La curva obtenida se ajusta a una línea recta con correlación $r=0.9848$, y el valor del coeficiente (pendiente) es $k=230599457.6$ l/mol.min., sin embargo, sucede lo mismo que

para el análisis del exp. 11, no es posible la utilización de los datos para predicción de tiempos de reacción.

Resultados y análisis de polímeros funcionalizados y acoplados:

En la TABLA No. 5 se encuentran los resultados de experiencias conjuntas de funcionalización y acoplamiento, estas fueron realizadas en polímeros de bajo peso molecular y condiciones diluidas, es decir, en régimen cinético.

TABLA 5 RESULTADOS DE FUNCIONALIZACION Y ACOPLAMIENTO (PM BAJO)

No. de Exp.	Muestra	Secuencia de síntesis	%A		%F		Coloración
			propuesto	obtenido	propuesto	obtenido	
13	poliestireno	polimerización					blanco
		funcionalización			100	98	amarillo
		acoplamiento	100	0	100	98	azul
14	SBR (90% Btd) azar	polimerización					blanco
		acoplamiento	50	45*			blanco
		funcionalización	50	45*	50	43.73	naranja
15	SBR (90% Btd) azar	polimerización					blanco
		funcionalización			50	42.51	amarillo
		acoplamiento	50	28**	50	42.51	verde

* El porcentaje de acoplamiento no está determinado con exactitud debido a la cercanía de las modas en cromatogramas, lo que ocasiona que no sea posible una buena separación de la moda acoplada.

** El porcentaje de acoplamiento no está bien definido, ya que la moda que aparece como supuesto producto acoplado presenta una masa molecular promedio de 8 veces (o más) el producto lineal, existiendo la posibilidad de una interferencia en el método de GPC o que el producto obtenido sea nuevo y desconocido (verde).

Las condiciones de síntesis para los polímeros referidos en la TABLA 5 son:

Relación solvente/monómero de 10/1 en volumen.
Peso molecular de síntesis de 2000 (lineal).
Temperatura de síntesis de 70°C.
Los porcentajes de funcionalización y acoplamiento no están normalizados.
Síntesis sin TMEDA, microestructura típica: 10-15% vinilos.

Teóricamente las moléculas poliméricas resultantes de la funcionalización aun se encuentran activas, esto es, los productos funcionalizados aun son carbaniones, existiendo la posibilidad de que una vez terminada la reacción de funcionalización se continúe polimerizando o también del acoplamiento de polímeros funcionalizados; en cambio, la reacción de acoplamiento da como resultado un producto sin carga.

Las experiencias de la TABLA 5 tienen como objeto el conocer si existen reacciones paralelas entre productos funcionalizados y acoplados que pudieran afectar en el rendimiento de reacciones.

El experimento No. 13 muestra la funcionalización del estireno en su 100%, obteniéndose un producto con %F y coloración típicos. El poliestireno funcionalizado resultante (poliestirilítio) se trató de acoplar en su 100%, en resultado fue un producto azul oscuro (parecido a tinta) y que su posterior caracterización dio que el porcentaje de acoplamiento fue del 0%, este experimento demuestra que el carbanión resultante de la funcionalización del poliestirilítio no es reactivo frente al SnCl_4 y también que, definitivamente existe una interacción entre la DEAB y el tetracloruro de estaño, que da un producto azul, de naturaleza y estabilidad desconocidas por el momento. Cabe mencionar que la coloración obtenida para este producto sugiere la formación de un complejo y que la caracterización da como resultado un porcentaje de funcionalización igual al producto solo

con funcionalizador, esto es, el método utilizado para cuantificación de polímero-DEAB determina de igual forma al nuevo producto azul.

Los experimentos No. 14 y 15 tratan de síntesis de polímeros iguales (SBR con 90% Btd, polimerizado al azar), pero intercambiando la secuencia de polimerización, el experimento No. 14 muestra la mejor ruta de síntesis que es: polimerización-acoplamiento-funcionalización, pues es donde las reacciones de acoplamiento y funcionalización no interfieren entre sí, logrando la obtención de %A y %F deseables; en esta secuencia solo se tiene que cuidar el tiempo de cada una de las reacciones de acoplamiento y funcionalización.

En el experimento No. 15, el polímero se funcionaliza en un 50% de cadenas activas (reacción instantánea a la temperatura de trabajo) y después se trató de acoplar el 50% restante (reacción también instantánea); el porcentaje de funcionalización obtenido es bueno, pero el porcentaje de acoplamiento es malo, además de la coloración verde oscuro del producto que sugiere una interferencia como la encontrada en el experimento con estireno, esta experiencia añade otra afirmación: no solo existe una reacción paralela entre productos funcionalizados y el tetracloruro de estaño, sino que esta es aún más rápida y desactiva al agente acoplante.

La TABLA No. 6 muestra los resultados de acoplamiento y funcionalización en las condiciones que pretendieron recoger la experiencia adquirida hasta éste momento, para el caso de polímeros concentrados y peso molecular alto, los experimentos se realizaron utilizando la secuencia de síntesis obtenida en los experimentos anteriores (polimerización-acoplamiento-funcionalización). Estas condiciones representan aquellas que se pueden encontrar en un proceso comercial; los resultados en general reflejan rendimientos muy buenos para las dos reacciones. Un cromatograma típico de un producto final deseado se presenta en el ANEXO 2.

TABLA 6 RESULTADOS DE FUNCIONALIZACION Y ACOPLAMIENTO EN RÉGIMEN DIFUSIONAL

No. de Exp.	Muestra	tiempo entre acop. y func. (min.)	%A obtenido	%F obtenido
16	SBR (90% Btd) azar	30	50	50
17	SBR (90% Btd) azar	15	50	50
18	SBR (90% Btd) azar	5	50	50
19	SBR (90% Btd) azar	1	36*	50

*El porcentaje de acoplamiento es estimado.

Las condiciones de reacción para los polímeros referidos en la TABLA 6 son:

Secuencia de síntesis: polimerizar-acoplamiento (50%)-funcionalización (50%).

Relación solvente/monómero de 5/1 en volumen.

Peso molecular de síntesis: lineal de 180 000, final global de 450 000.

Temperatura de síntesis de 70°C.

Los porcentajes de funcionalización y acoplamiento no están normalizados.

La coloración de los productos es amarillo transparente, reportando en el experimento No. 20 una ligera coloración verde justo en el momento de agregar el funcionalizador, la coloración verde desapareció después de unos instantes.

Síntesis con TMEDA, microestructura típica: 60-70% vinilos.

Cromatograma del exp. 18 en ANEXO 2.

Resulta importante mencionar que las experiencias se realizaron sin el conocimiento de las ecuaciones de predicción de tiempos de conversión obtenidas en esta parte de análisis para cada reacción por separado, de aquí que se reporten diferentes tiempos entre las reacciones de acoplamiento y de funcionalización, donde para los tiempos reportados de 30, 15 y 5 minutos los resultados son los esperados y respaldados por las ecuaciones obtenidas, sin embargo para el tiempo reportado de 1 minuto (exp. 20) el porcentaje de acoplamiento baja considerablemente (36%) ya que la reacción es interrumpida por la adición del funcionalizador. En el caso de los polímeros de bajo peso molecular el desactivamiento del tetracloruro de estaño es prácticamente instantáneo, en este caso la desactivación no es tan rápida, dejando que algunas moléculas de polímero vivas continúen acoplándose con el tetracloruro de estaño aun activo hasta alcanzar el porcentaje obtenido.

En el experimento No. 19 (1 min. entre acop. y func.) se reporta una ligera coloración verde justo en el momento de la adición del funcionalizador, esta coloración fue desapareciendo después de unos instantes (7 segundos aproximadamente), lo que sugiere una estabilidad muy baja del supuesto producto acomplexado, además la coloración no resultaba tan intensa ni oscura como en el caso del experimento No.15, lo que propone que el color proveniente de la interacción paralela DEAB-tetracloruro de estaño depende de la cantidad de supuesto complejo, pues primero se tiene que en el experimento No.13 la coloración obtenida es azul, donde las cantidades utilizadas para funcionalización del 100% y acoplamiento del 100% del estireno fueron altas, después se tiene que en el experimento No.15 la coloración obtenida es verde, donde las cantidades de funcionalizador y de tetracloruro de estaño utilizadas fueron la mitad de las usadas en el experimento No.13, y por último se tiene que en el experimento No. 19 la coloración que aparecía era ligeramente verde y donde las cantidades usadas de funcionalizador y de tetracloruro de estaño fueron pequeñas.

VIII.- CONCLUSIONES

Las conclusiones del estudio del efecto de la relación solvente/monómero sobre la velocidad de funcionalización y/o acoplamiento son:

- La reacción de funcionalización para polibutadienos con DEAB presenta una cinética de segundo orden.
- No existe diferencia en la funcionalización de estireno y de butadieno, las dos moléculas se pueden funcionalizar con los mismos resultados.
- Para polímeros de alto peso molecular y en condiciones concentradas, las reacciones de funcionalización y acoplamiento no son de naturaleza explosiva.
- La velocidad de reacción para la funcionalización y acoplamiento de polímeros en condiciones concentradas y alto peso molecular está gobernada por el proceso físico de transporte de materia, causado por el aumento en la viscosidad de la solución polímero-ciclohexano.
- El carbanión resultante de la funcionalización del poliestirilíto no es reactivo frente al SnCl_4 .
- Existe una interacción entre la DEAB y el SnCl_4 , misma que puede conllevar a la obtención de rendimientos bajos de reacción.
- La secuencia adecuada de síntesis es: polimerización, acoplamiento y funcionalización, misma que se complementa con tiempos óptimos de reacción para evadir la interacción entre la DEAB y el SnCl_4 .

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

ANEXOS

ANEXO I

Se presentan los cromatogramas resultantes de la reacción de acoplamiento referidos en la TABLA 4 que contiene los resultados de los exp. 12 y 13 relativos al acoplamiento en régimen difusional. Los números de las Figuras correspondientes para cada cromatograma son (columna 6):

TABLA 4 RESULTADOS DE ACOPLAMIENTO EN REGIMEN DIFUSIONAL

No de exp.	muestra	t (oC)	tiempo de reacción (min.)	% A	FIG.
12	SBR (90% Btd) azar	70	0	0	20
			0.5	27.49	21
			1	44.12	22
			3	81.69	23
			10	100	24
			resumen	-	25
13	polibutadieno	70	0	0	26
			0.5	84.06	27
			1	94.06	28
			3	99	29
			10	100	30
			resumen	-	31

NOTA: En todos los cromatogramas el eje de la ordenada al origen es "Weighted Percent", y en las abcisas es "log Molecular Weight".

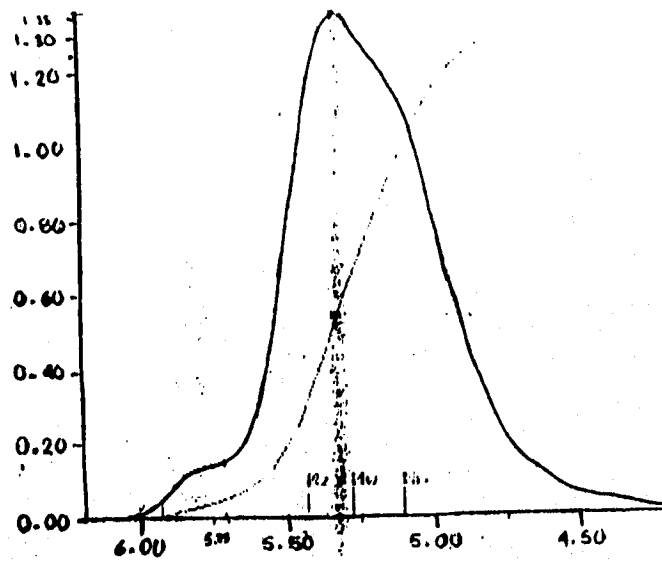


Fig. 20 - tiempo de acoplamiento = 0 min.

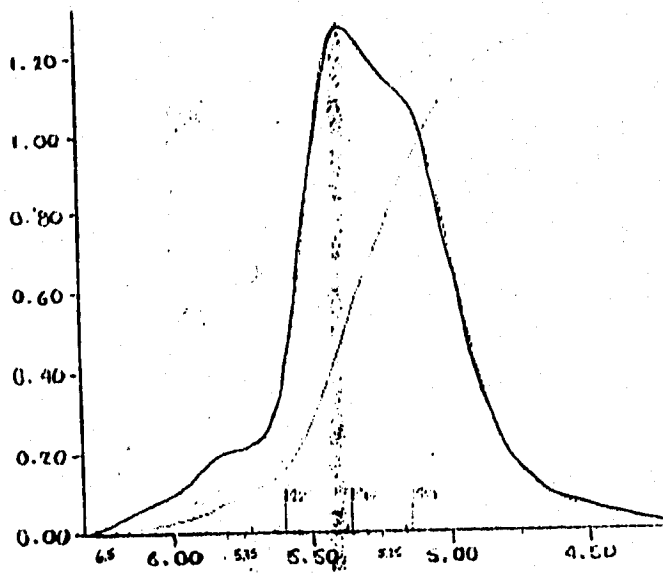


Fig. 21 - tiempo de acoplamiento = 0.5 min.

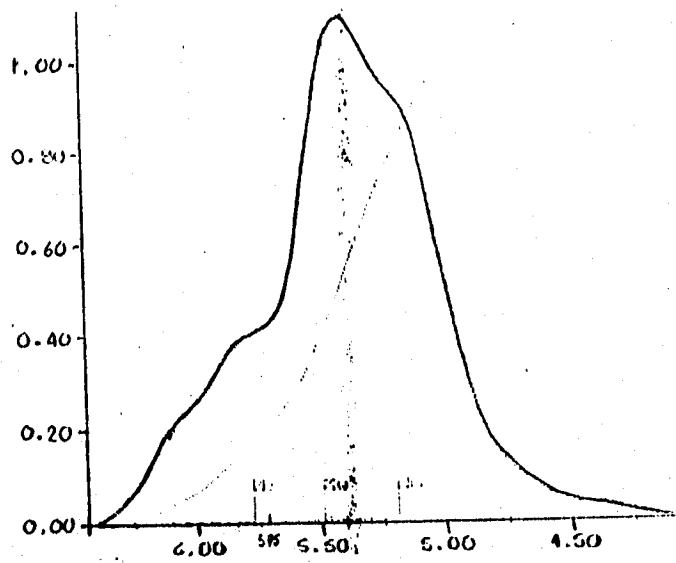


Fig. 22 - tiempo de acoplamiento = 1 min.

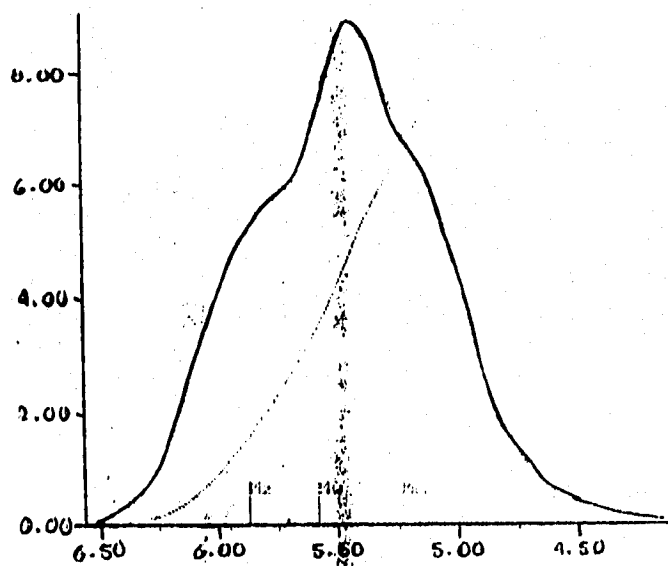


Fig. 23 - tiempo de acoplamiento = 3 min.

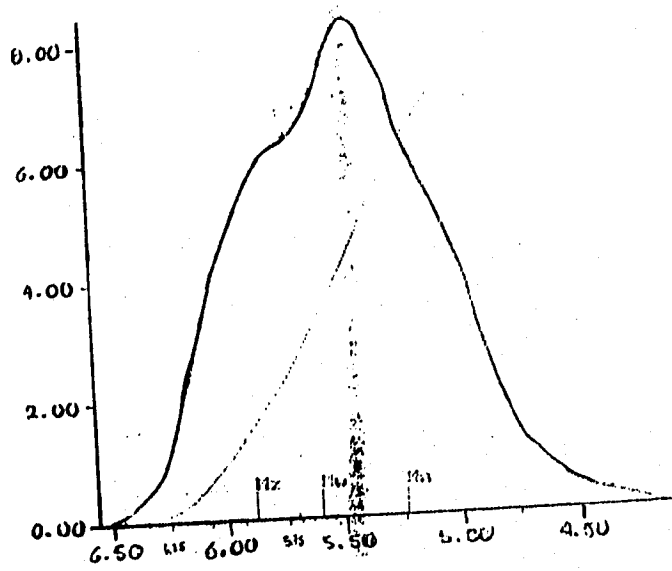


Fig. 24 - tiempo de acoplamiento = 10 min.

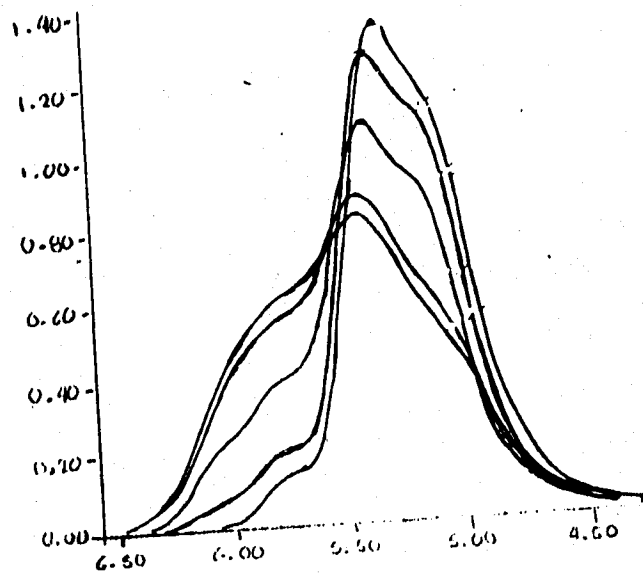


Fig. 25 - Resumen.

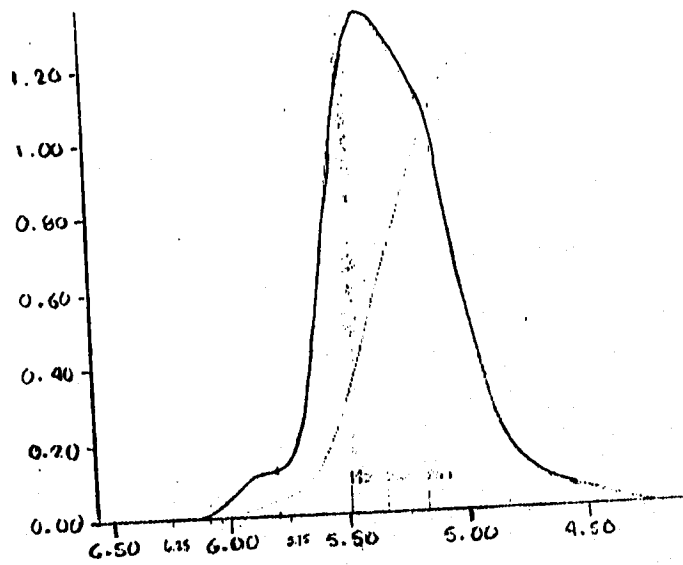


Fig. 26 - tiempo de acoplamiento = 0 min.

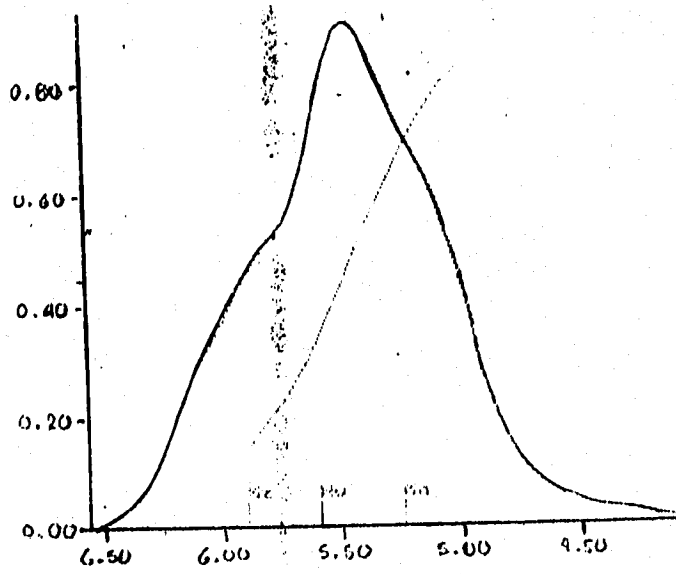


Fig. 27 - tiempo de acoplamiento = 0.5 min.

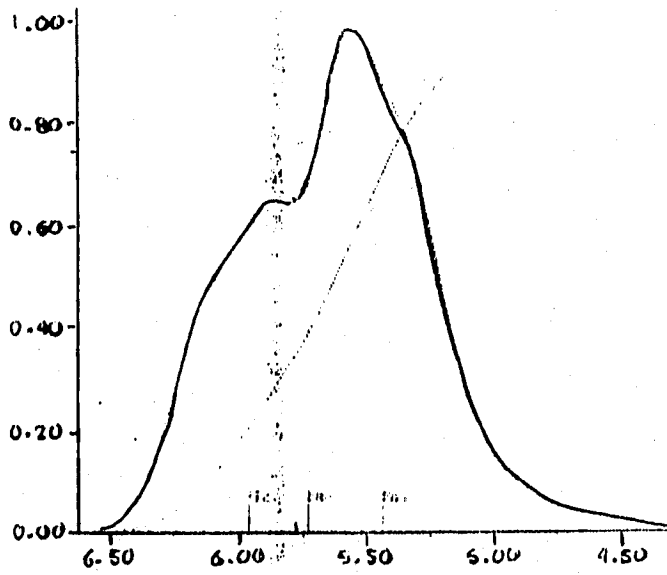


Fig. 28 - tiempo de acoplamiento = 1 min.

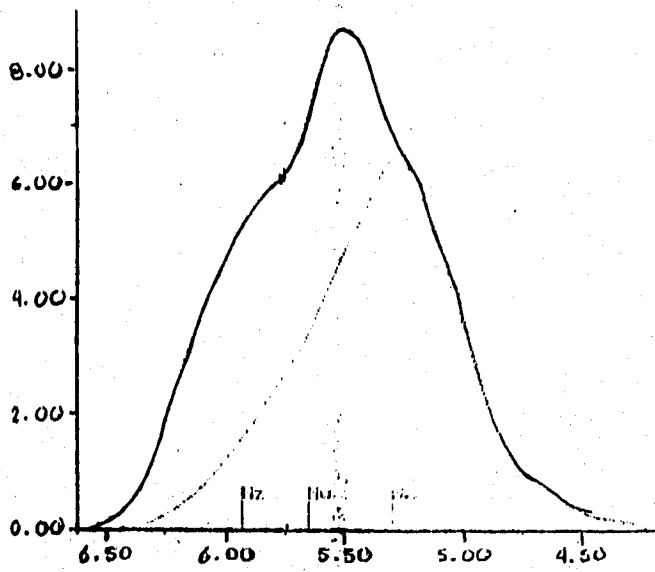


Fig. 29 - tiempo de acoplamiento = 3 min.

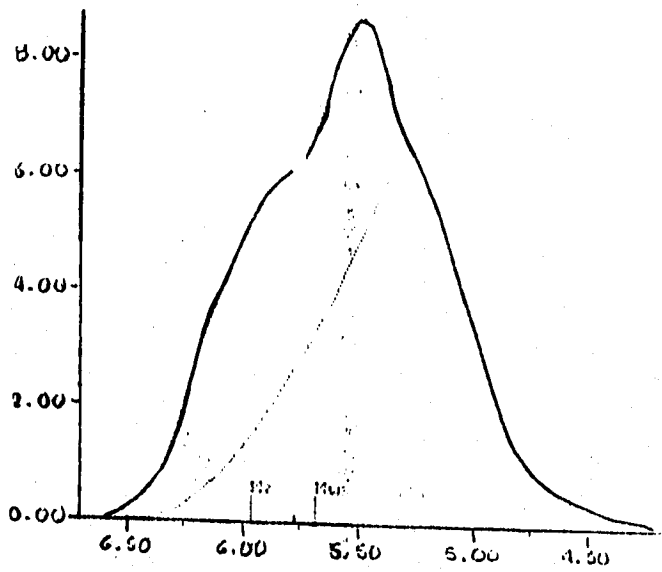


Fig. 30 - tiempo de acoplamiento = 10 min.

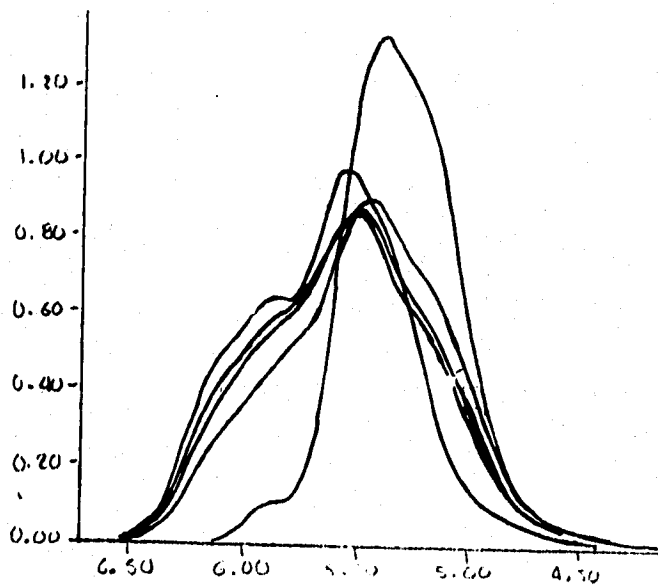


Fig. 31 - Resumen.

ANEXO 2

Se presenta un cromatograma típico de un polímero funcionalizado y acoplado con las condiciones finales propuestas. La Figura 34 corresponde al exp. 18, relativo a un SBR con 90% de butadieno polimerizado al azar, con 50% de acoplamiento y el resto funcionalizado:

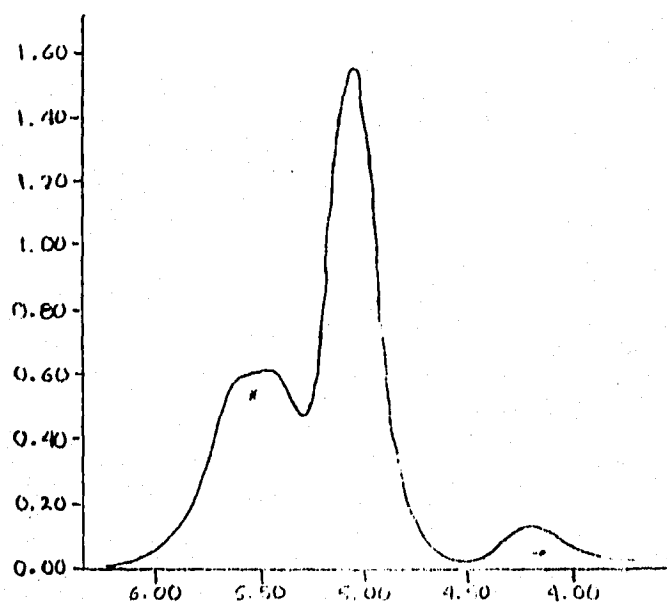


Fig. 32 - Cromatograma típico del producto final

BIBLIOGRAFÍA

1. Carberry James J. "Chemical and Catalytic Reaction Engineering". Mc Graw-Hill, New York 1976.
2. Levenspiel Octave. "Ingeniería de las Reacciones Químicas". Ediciones REPLA, México 1987.
3. Treybal Robert E. "Operaciones de Transferencia de Masa". 2a edición, Mc Graw-Hill, México 1980.
4. Dale J. Meier. "Block Copolymers - Science and Technology-". Harwood Academic Publishers, Michigan 1979.
- 5.- Morrison R. y Boyd R. "Química Orgánica". 5a edición, Addison Wesley Iberoamericana, México 1990.
- 6.- Rakoff Henry y Rose Norman C. "Química Orgánica Fundamental". Ed. Limusa, novena impresión, México 1985.
7. Streeter/Wylie, "Mecánica de los Fluidos". Mc Graw-Hill, 6a edición, México 1984.
8. Geankoplis Christie J. "Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias". C.E.C.S.A. México 1982.
9. Ibarra Montaña Emma L. "Método analítico para la determinación del grado de funcionalización en BR's y SBR's químicamente funcionalizados con anhídrido maleico ó 4,4'- Bis (N,N-dietilamino) benzofenona". Tesis, UNAM 1995.
10. Escobar Barrios Vladimir A. "Síntesis de polibutadienos y copolímeros butadieno-estireno con microestructura controlada". Tesis, UNAM 1992.
11. Chung T.C., Runtz M. *Macromolecules*, 21, 1903-1907 (1988).
12. Quirk Roderic P. *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 23-41 (1992).
13. Rempp Paul F. and Franta Emile, *Advances in Polymer Science*, 58, 1-53 (1984).
14. French David M. *Rubber Chemistry and Technology*, 40, 71-109 (1969).
15. Quirk Roderic P. *Macromolecules*, 22, 85-90 (1989).
16. Quirk Roderic P. *Journal of Polymer Science*, 26, 2031-2037 (1988).
17. Schulz D.N. and Halasa A.F. *Journal of Polymer Science*, 15, 2401-2410 (1977).
18. Quirk Roderic P. *Macromolecules*, 19, 1291-1294 (1986).

19. Quirk Roderic P. *British Polymer Journal*, 23, 47-54 (1990).
20. Ueda Kenji, Hirao Akira. *Macromolecules*, 23, 939-945 (1990).
21. Young R.N. and Fetters L.J. *Macromolecules*, 11, 899-904 (1978).
22. Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 11, 668-672 (1978).
23. Quirk Roderic P. *Macromolecules*, 19, 1291-1294 (1986).
24. Brosse J.-C. *Advances in Polymer Science*, 81, 167-193 (1987).
25. Quirk Roderic P. *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 23-41 (1992).
26. Szwarc Michael. *Makromol. Chem.*, 67, 83-96 (1993).
27. Greenhalgh R.E. *Chemical Engineering Progress*, 55, 44-48 (1959).
28. Bischoff K.B. *Ind. and Eng. Chem. Fundamentals*, 58, 18-32 (1966).
29. Fan L.T. *AIChE Journal*, 17, 689-695 (1971).
30. Rao D.P. *Chemical Engineering Science*, 25 1275-1282 (1970).
31. Alliger Glen. *Ind. and Eng. Chem. Fundamentals*, 58, 36-43 (1966).
32. Astarita Giovanni. *Ind. and Eng. Chem. Fundamentals*, 58, 18-26 (1966).
33. Trommsdorf, E. *Macromolekulare Chemie*, 1, 169-175 (1948).
34. Bellido José A. "Macromoléculas". Cuadernos del instituto de investigación en materiales 2. UNAM, México 1981.
35. Champerter Georges. "Introducción a la Química Macromolecular". Espasa-Calpe S.A., Madrid 1973.
36. Malcolm P. Stevens. "Polymer Chemistry". Mc Graw-Hill, 2a edición, New York 1990.