

78
24-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
POLIBUTADIENOS ESTRELLADOS Y
FUNCIONALIZADOS OBTENIDOS VIA
POLIMERIZACION ANIONICA EN SOLUCION"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
MARGARITA HERRERA ALONSO



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Jurado asignado:

Presidente

Prof. José María García Saiz

Vocal

Prof. Joaquín Palacios Alquisira

Secretario

Prof. Rafael Herrera Nájera

1er. Suplente

Prof. Rosa Luz Cornejo Rojas

2o. Suplente

Prof. Jaime Medina Oropeza

Sitio donde se desarrolló el tema:

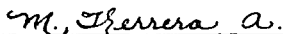
Facultad de Química, Laboratorio de Polímeros, L-213, Conjunto "E"

Asesor del Tema:



Dr. Rafael Herrera Nájera

Sustentante:



Margarita Herrera Alonso

DEDICATORIAS

Éste trabajo se lo dedico a mis papas, Margarita y Rafael, por la admiración y amor que siento por ustedes; porque lo que soy y lo que seré es gracias a su ejemplo.

A mis hermanos Rafa y Manolo, por ser, incondicionalmente, mis mejores amigos.

A Manuel por la inmensurable alegría que le ha dado a mi vida.

A mi tía Nena por su cariño.

A mi abuelita Chefa, mi abuelo Victor y mi tía Mica.

A mis abuelitos Toli y Lita a quienes quiero y extraño tanto.

A mis amigos de la Facultad de Química.

AGRADECIMIENTOS

A Industrias Negromex, S.A. y en especial al Dr. Enrico Martínez S. por el apoyo brindado para la realización de éste trabajo.

A la Q. María Elena Hernández, del departamento de Investigación y Desarrollo de Industrias Negromex, por su importantísima ayuda tanto en el análisis por cromatografía de permeación en gel como en el análisis térmico.

A los sinodales por el tiempo dedicado a la revisión de éste trabajo.

Deseo expresar mi mas sincero agradecimiento a Lorena Guzmán Robles, Teresa Jaens Contreras y Manuel Gutiérrez Nava por sus valiosos consejos, apoyo, paciencia y amistad mostrados a lo largo de éste trabajo, así como a mis demás amigos "poliméricos" Mayra del Ángel, Vladimir Escobar, José Manuel Rojas, José Luis Ocampo y Alfredo Tenorio.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a mis profesores de la Facultad de Química.

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
3. OBJETIVOS	5
4. MARCO TEÓRICO	6
4.1 <i>Generalidades</i>	6
4.2 <i>Procesos de polimerización</i>	7
4.3 <i>Monómeros</i>	9
4.4 <i>Forma</i>	10
4.5 <i>Métodos de polimerización</i>	10
4.6 <i>Polimerización viva</i>	13
4.7 <i>Polimerización aniónica</i>	15
4.8 <i>Copolimerización</i>	27
4.9 <i>Reacciones de polimerización del divinilbenceno</i>	29
4.10 <i>Polímeros ramificados en estrella</i>	30
4.11 <i>Funcionalización</i>	48
4.12 <i>Caracterización</i>	53
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	69
5.1 <i>Reactivos: función, preparación y cantidades</i>	69
5.2 <i>Equipo: descripción</i>	76
5.3 <i>Síntesis: descripción</i>	79
5.4 <i>Caracterización</i>	84
5.5 <i>Cálculos</i>	87

6. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS	89
<i>6.1 Síntesis del iniciador multiquélico</i>	91
<i>6.2 Síntesis de polibutadienos estrellados y funcionalizados de bajos pesos moleculares</i>	122
<i>6.3 Síntesis de polibutadienos estrellados y funcionalizados de altos pesos moleculares</i>	130
7. CONCLUSIONES	137
8. BIBLIOGRAFÍA	139

APÉNDICE A. Cromatogramas de la Serie A

APÉNDICE B. Cromatogramas de la Serie B

APÉNDICE C. Termogramas: Series A y B

APÉNDICE D. Espectros: Series A y B

1. RESUMEN

Las características físicas de los polímeros están determinadas, entre otros factores, por su forma. La polimerización aniónica ha probado ser un excelente método para sintetizar polímeros con formas y composiciones definidas.

En el presente trabajo se sintetizó un iniciador multiquélico (MCI), producido por la reacción de poli(butadienil)lítico con divinilbenceno comercial. Éste iniciador se caracterizó por cromatografía de permeación en gel (GPC) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con la finalidad de determinar la influencia de las variables de síntesis sobre las características del mismo. Se encontró que un aumento en la relación molar de divinilbenceno a n-butillitio producirá un incremento tanto en el grado como en la eficiencia de acoplamiento; el efecto de la presencia de N,N,N',N' tetrametiléndiamina (TMEDA) resultó favorable para la formación de dichos iniciadores debido a que evita los efectos de agregación del n-butillitio, produciendo polímeros precursores con un menor grado de polidispersidad y aumentando la eficiencia de acoplamiento del MCI; por último se encontró que la reacción de acoplamiento es relativamente rápida obteniéndose altos grados y altas eficiencias de acoplamiento a pocos minutos de iniciada la reacción.

El iniciador multiquélico fue entonces utilizado para la polimerización de butadieno, obteniendo así un polímero con forma de estrella ó estrellado, cuyo grado de acoplamiento está determinado por aquel del iniciador; dicho polímero se caracterizó por GPC para determinar su distribución de peso molecular.

Finalmente, el polímero se funcionalizó con 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB) porque ésta reacción de terminación, para SBR's lineales, ha aumentado su compatibilidad con el negro de humo, mejorando así las propiedades de resistencia al rodaje y agarre de las llantas.

La funcionalización del polímero se comprobó por análisis espectroscópico de infrarrojo, por calorimetría diferencial de barrido y por titulación química. Se encontró que la reacción de funcionalización se dará preferencialmente en aquellos polímeros con bajas eficiencias de acoplamiento.

2. INTRODUCCIÓN

La polimerización aniónica ha encontrado un amplio campo de aplicación en la síntesis de polímeros o copolímeros de formas y composiciones específicas debido a que éste tipo de polimerización carece de reacciones de terminación y transferencia de cadena.

Dado que el propósito de éste trabajo es obtener un polímero con forma de estrella cuyas ramificaciones permanezcan reactivas para poder funcionalizarlas, la síntesis por polimerización aniónica resulta ideal.

La presencia de ramas en un polímero afecta a las propiedades físicas de los mismos, principalmente porque la interpenetración de las moléculas ramificadas es mayor que aquella que presentan sus contrapartes lineales (15).

Hasta ahora la gran mayoría de los polímeros estrellados se producen por reacciones de terminación con un agente electrofílico plurifuncional, por copolimerización con un monómero bis-insaturado y por iniciación con un reactivo multiquélico. Los primeros dos métodos producen polímeros en estrella con formas definidas pero con ramificaciones inactivas; las ramificaciones del tercer método permanecen activas, sin embargo es difícil controlar el número de ramas.

Por otra parte, se ha demostrado que el uso de la 4,4'-bis(dietilamino) benzofenona como agente terminante en la polimerización aniónica de SBR's permite obtener polímeros funcionalizados lineales los cuales, al mezclarlos con compuestos llanteros, mejoran significativamente las propiedades de resistencia al rodaje y agarre de las llantas, debido a que el grupo funcional derivado de la DEAB aumenta la compatibilidad del polímero con el negro de humo.

En el presente trabajo se propone sintetizar un polímero con forma de estrella que conjunte las ventajas de los métodos anteriormente utilizados y que posea ramificaciones activas propensas a ser funcionalizadas con 4,4'-bis(dietilamino) benzofenona para, en un futuro, determinar su compatibilidad con el negro de humo.

3. OBJETIVOS

Objetivo principal

Sintetizar y caracterizar polibutadienos estrellados y funcionalizados de altos y bajos pesos moleculares, producidos vía polimerización aniónica en solución a partir de un iniciador multiquélico.

Objetivos intermedios

Preparar un iniciador multiquélico y determinar la influencia de las variables de síntesis sobre las características del mismo.

Preparar polibutadienos estrellados a partir del iniciador multiquélico y determinar el grado y la eficiencia de acoplamiento obtenidos, para entender la influencia de las variables de síntesis sobre los mismos.

Preparar polibutadienos estrellados y funcionalizados con 4,4'bis(dietilamino) benzofenona, evidenciando la ocurrencia de la reacción de funcionalización, y explicar la influencia de las variables de síntesis sobre los mismos.

4. MARCO TEÓRICO

En éste capítulo se presentan algunos conceptos básicos de polimerización con un enfoque especial hacia la polimerización aniónica en solución; se revisarán métodos de síntesis de polímeros en estrella así como algunas reacciones de funcionalización.

4.1 GENERALIDADES

Un polímero (del griego, poli: muchos; meros: partes) es una molécula relativamente grande compuesta de unidades repetitivas. Estas unidades se definen en términos de la estructura monomérica, siendo las unidades repetitivas mas pequeñas las llamadas unidades base o unidades monoméricas. Las unidades ubicadas en los extremos del polímero se denominan grupos terminales. Comúnmente se representa a un polímero encerrando a la unidad monomérica entre corchetes o paréntesis y al grupo terminal fuera de estos corchetes (1), por ejemplo:



Las propiedades fisico-químicas de los polímeros dependerán, fundamentalmente de su composición, estructura (macro y micromolecular), tamaño y condiciones ambientales en las que se utilice. A continuación se presentan algunos aspectos que se consideran importantes para definir las características de un polímero.

4.2 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Actualmente los procesos de polimerización se clasifican en dos categorías principales: polimerización por crecimiento en cadena y polimerización de crecimiento por pasos.

4.2.1 Polimerización por crecimiento en cadena

Este tipo de polimerización se da en dos pasos:

- Iniciación: producción de una especie monomérica activa;
- Propagación: adición de monómero a la especie activa, produciendo la correspondiente cadena polimérica activa.

En la mezcla reaccionante se encuentran los centros activos, a los cuales se les pueden adicionar moléculas de uno o mas monómeros. Como la polimerización ocurre en la punta de la cadena activa, el grado de polimerización (o el peso molecular) aumenta relativamente rápido, a pesar de que la cantidad de monómero sin reaccionar sea considerable; la masa de monómero disminuirá lentamente. La propagación continúa hasta que ocurre la reacción de terminación, la cual deja inactiva a la cadena polimérica creciente.

La polimerización por crecimiento en cadena se divide en polimerización aniónica, catiónica y por radicales libres de acuerdo a la naturaleza de los centros activos.

4.2.2 Polimerización de crecimiento por pasos

En éste caso, el crecimiento de la cadenas poliméricas ocurre por la reacción de los grupos funcionales del monómero, por ejemplo $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$; y solamente se puede formar la cadena polimérica si el monómero tiene dos o mas grupos funcionales.

El crecimiento de las cadenas ocurre por la reacción entre dos moléculas (monoméricas o poliméricas), haciendo que el grado de polimerización (o el peso molecular) aumente lentamente. Una vez comenzada la reacción, la cantidad de monómero sin reaccionar presente en la mezcla reaccionante es pequeña.

La reacción de polimerización de crecimiento por pasos es de naturaleza aleatoria, por lo que el peso molecular de los polímeros obtenidos por éste método generalmente es menor y con una distribución de pesos moleculares mayor que aquellos que se obtienen vía polimerización por crecimiento de cadena. En la tabla 4-1 se resumen algunas de las características principales de los tipos de polimerización mencionados.

Tabla 4-1. Características principales de los métodos de polimerización.

	Crecimiento por pasos	Crecimiento de cadena
Crecimiento	Reacción entre grupos funcionales	Adición sucesiva de monómero a un número limitado de sitios activos
Peso molecular, GP	Bajo-Moderado	Bajo-Moderado-Alto
Consumo monómero	Rápido	Lento
Aumento del peso molecular	Lento	Rápido
Iniciador	No se requiere	Sí se requiere
Mecanismo de polimerización	Se repite el mismo paso	Los mecanismos de iniciación y propagación son distintos
Terminación	No hay	Generalmente hay
Velocidad de polimerización	Disminuye al avanzar la reacción	Aumenta durante la iniciación, permanece constante hasta que se agota el monómero

La unión de una molécula a otra es el resultado de la interacción de un grupo de átomos reactivos o funcionales. La funcionalidad de una molécula se define como el número de grupos funcionales que ella posee, es decir, el número de moléculas mediante las cuales puede unirse a otra. La funcionalidad está determinada por la estructura del monómero y las condiciones de la reacción. Así, en la polimerización por crecimiento de cadena, aquellos monómeros que posean un doble enlace tendrán una funcionalidad de 2 (2).

4.3 MONÓMEROS

Los monómeros, como se mencionó anteriormente, son las partes mas pequeñas que constituyen a los polímeros. Si un polímero se prepara a partir de un solo monómero se le conoce como homopolímero, y si éste polímero es de bajo peso molecular se le llama oligómero (oligos: pocos); no existe un intervalo definido para determinar si un polímero es un oligómero, sin embargo se considera que el peso molecular máximo debe ser igual o menor a 10^4 .

Cuando un polímero está constituido por dos o mas monómeros se le llama copolímero y posee propiedades distintas a las que presentan los homopolímeros de cada uno de dichos monómeros.

Los copolímeros, de acuerdo al orden de los monómeros en el polímero (1), se clasifican de la siguiente forma:

- Copolímero alternado: es aquel en el cual las dos unidades monoméricas se encuentran en una forma ordenada.
- Copolímero al azar: es aquel en el cual las dos unidades monoméricas se distribuyen aleatoriamente.
- Copolímero en bloque: es aquel en el cual las unidades monoméricas se polimerizan formando bloques de cada una, formando la cadena principal.
- Copolímero injertado: aquel cuyo arreglo es no-lineal y consiste esencialmente de un polímero que forma la cadena principal, y otro, llamado rama, el cual emana de la cadena principal, y cuyas propiedades constitucionales y configuracionales son distintas de aquellas de la cadena principal.

4.4 FORMA

Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a su forma en **(1)**:

a) Lineales. Un polímero lineal es aquel que carece de ramas (excepto por los grupos pendientes asociados con el monómero).

b) Con ramas. Un polímero con ramas (branched polymer) está constituido por moléculas con más de una cadena principal, es decir, son no-lineales. Se caracteriza por la presencia de puntos de unión, que son átomos o grupos pequeños a partir de los cuales emanan largas cadenas. Un polímero con ramas presenta mas de dos grupos terminales. De esta forma un polímero injertado, puede ser considerado como un tipo de polímero con ramas.

Dentro de esta clasificación encontramos a los polímeros con forma de estrella, peine, escalera y semiescalera.

Un polímero ramificado con forma de estrella consiste en varias cadenas lineales unidas a una misma cadena principal o a un punto de unión **(3)**

(c) En redes (entrecruzado **(1)**)

Un polímero entrecruzado surge cuando se unen cadenas poliméricas o cuando se utilizan monómeros con una funcionalidad mayor a 1.

4.5 MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN

A los polímeros también se les clasifica de acuerdo al método que se emplea para su preparación, debido a que el método determinará las propiedades del producto.

Una polimerización se puede llevar a cabo en fase gaseosa, líquida y sólida; sin embargo las polimerizaciones a escala comercial generalmente se dan en fase líquida.

Las polimerizaciones en fase líquida se pueden dividir en cuatro técnicas de acuerdo a las características de la mezcla reaccionante. Estas son: polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión.

4.5.1 Polimerización en Solución

En la polimerización en solución, el monómero debe ser soluble en el solvente y se disuelve previamente a la reacción.

La polimerización en solución es especialmente útil cuando es necesario disipar el calor producido por la reacción de polimerización (reacción altamente exotérmica) debido a la presencia del solvente; éste último también se encarga de facilitar el contacto entre el monómero y el iniciador. La factibilidad de emplear un solvente está determinada por la solubilidad de los reactivos (monómeros e iniciador) en él. La reacción de polimerización debe ser homogénea.

La solubilidad del polímero en un solvente está determinada termodinámicamente por las siguientes consideraciones:

- Para un mezclado a temperatura y presión constantes, de dos sistemas con valores de G_1 y G_2 , se llevarán a cabo aquellos fenómenos en donde el resultado de la energía de Gibbs final se defina por:

G_m (energía de Gibbs de la mezcla)

G_1 (energía de Gibbs del sistema 1)

G_2 (energía de Gibbs del sistema 2)

$$G_m < G_1 + G_2$$

En éste caso tendremos:

$$dG_m = G_{\text{solución}} - (G_{\text{polimero}} + G_{\text{solvente}})$$

donde:

($G_{\text{solución}}$) corresponde a la energía de Gibbs del polímero disuelto (G_m)

(G_{polimero}) corresponde a la energía de Gibbs del polímero (G_1)

(G_{solvente}) corresponde a la energía de Gibbs del solvente (G_2)

Así, para que un polímero se disuelva en un solvente dado el valor de dG_m debe ser negativo.

El solvente debe ser inerte a la especie activa, de otra forma se pueden producir reacciones laterales tales como las reacciones de transferencia de cadena hacia el solvente provocando que se detenga el crecimiento de la cadena polimérica y limitando su peso molecular.

Generalmente el polímero final es soluble completamente en el solvente, pero existen casos en los que una vez que el polímero ha alcanzado un determinado grado de polimerización (DP) precipita en la mezcla reaccionante. Esto permite que el producto final tenga una composición homogénea. La solubilidad del polímero en el solvente dependerá de la relación solvente/monómero utilizada que generalmente toma valores entre 12 y 5 para pesos moleculares relativamente bajos (30,000). Esta relación (solvente/monómero) también determinará la viscosidad del producto; mientras mas baja sea aumentará la resistencia al flujo y viceversa. Una desventaja asociada al uso de una alta relación solvente/monómero es que se requiere una gran cantidad de solvente, lo cual se refleja en un elevado costo del proceso.

Este tipo de polimerización se emplea sobre todo en los casos en los cuales el polímero va a ser utilizado de manera disuelta, como en el caso de barnices y adhesivos debido que la remoción de solvente (especialmente las trazas de solvente) es difícil y costosa.

Las características del solvente dependen del tipo de polimerización.

- Para el caso de la polimerización por radicales libres el principal obstáculo del método de solución es escoger un solvente que no sufra reacciones de transferencia de cadena.

- Para la polimerización catiónica, el solvente (su polaridad y fuerza dieléctrica) determinará la velocidad de reacción por la asociación existente entre el sitio activo (catión) y su contraión (anión).

- En el caso de la polimerización aniónica, el solvente (su polaridad) determinará la velocidad de la reacción de iniciación.

4.6 POLIMERIZACIÓN VIVA

Una polimerización viva es una polimerización que procede en ausencia de los pasos de terminación o transferencia de cadena. De esta forma, se dice comúnmente que el polímero sigue "vivo", abriendo la posibilidad de continuar la polimerización al agregar mas monómero para aumentar el tamaño del polímero. Es claro que la polimerización viva pertenece a la categoría de polimerización por crecimiento de cadena.

La polimerización viva proporciona los métodos mas versátiles para la preparación de macromoléculas con estructuras bien definidas y bajo grado de heterogeneidad. Por éste método es posible preparar, en forma controlada, compuestos macromoleculares con un amplio intervalo de composiciones y parámetros; entre ellos se incluyen al peso molecular, distribución de peso molecular, composición de copolímeros, microestructura, etc.(3).

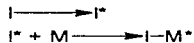
La polimerización aniónica es un ejemplo de una polimerización viva.

A continuación se enlistan las tres reacciones que caracterizan a una polimerización viva.

1. Iniciación

En el paso de iniciación ocurre la reacción entre un grupo activo y el monómero, generando una especie monomérica activa. Este grupo activo será el encargado de iniciar la polimerización y puede ser un radical libre o un ion.

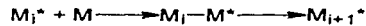
La reacción de iniciación comúnmente se representa de la siguiente forma:



donde: I es el iniciador precursor; I* es la especie iniciadora activa; M es una molécula de monómero

2. Propagación

En el paso de propagación, la especie monomérica activa (radical libre, catión o anión) reaccionará con otra molécula de monómero, haciendo crecer la cadena polimérica por una secuencia repetitiva.

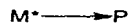


donde: M_i^* es la cadena polimérica creciente; i es el índice del grado de polimerización (DP).

3. Terminación

La reacción de propagación continuará hasta que se agote la cantidad de monómero que existe en el reactor o hasta que se le agregue un compuesto que desactive a la cadena polimérica creciente. También se puede terminar un polímero por reacciones de transferencia, las cuales se caracterizan porque las terminaciones activas de la cadena polimérica reaccionarán con un agente de transferencia destruyendo al grupo activo.

Puede ser representada de la siguiente forma:



donde: M^* es la cadena polimérica creciente; P es el polímero muerto o inactivo.

4.7 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

4.7.1 Generalidades

La polimerización aniónica es una polimerización viva en la que ocurre una adición nucleofílica de un anión (o algún centro activo que posee una carga negativa parcial o total) al monómero. Este centro activo se regenera en cada paso del proceso de polimerización.

La polimerización aniónica se representa por la siguiente ecuación (25):



en la que:

M_n^- es la cadena creciente que posee un anión o polarización negativa;

Mt^+ es el catión de un metal alcalino o alcalinotérreo

M es el monómero

En éste tipo de polimerización existe una especie que mantiene a la mezcla reaccionante eléctricamente neutra; esta especie recibe el nombre de contraión (gegenion) y en este caso es un metal alcalino o un catión de un metal alcalinotérreo.

Como se mencionó anteriormente, la polimerización aniónica es una polimerización viva y esto le atribuye ventajas y desventajas con respecto a otros tipos de polimerizaciones.

Ventajas

- El grado de heterogeneidad es bajo, es decir los polímeros obtenidos por polimerización aniónica tienen un bajo grado de polidispersidad.
- Debido a su alta reactividad y a su carácter "viviente" se pueden sintetizar (vía aniónica) estructuras macromoleculares nuevas y bien definidas (copolímeros en bloque, polímeros con grupos funcionales, polímeros con forma de estrella) (3,25).
- La estabilidad de los centros activos permite su almacenamiento en altas concentraciones para un análisis posterior.

Desventajas

- Se realizan en condiciones de atmósfera inerte o alto vacío debido a su reactividad hacia el oxígeno, bióxido de carbono y hacia la humedad (24).

En la polimerización aniónica se presentan las tres reacciones características de una polimerización "viva": iniciación, propagación y terminación (o transferencia). Estas se darán en mayor o menor medida de acuerdo a las características de los reactivos (iniciador, monómero, solvente, modificadores) y las condiciones de reacción. A continuación se estudiarán en detalle el efecto de cada una sobre las características del polímero final.

4.7.2 Iniciadores

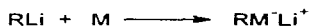
Un buen iniciador es aquel que reacciona rápidamente y cuantitativamente con el monómero. Se debe comparar su nucleofilicidad con la electroafinidad del monómero elegido. Si es muy débil la iniciación puede no ocurrir, y si por el contrario, el iniciador es muy fuerte, es probable que ocurran reacciones laterales. Los iniciadores empleados para la polimerización aniónica se dividen en dos clases:

i) Aquellos que reaccionan por ataque de un ion negativo al monómero (25,3,1).

Como el centro activo en este tipo de polimerización es un carbanión la iniciación se produce por especies que sufren una adición nucleofílica al monómero (1).

El paso de iniciación en la polimerización aniónica (la formación del centro activo) requiere compuestos de los elementos más electropositivos, por ejemplo los metales alcalinos o alcalinotérreos (3).

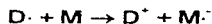
Los iniciadores más comunes para la polimerización de monómeros diénicos (M) son los compuestos organometálicos de metales alcalinos (por ejemplo n-butilitio, RLi). Estos iniciadores son solubles en solventes orgánicos como hexano o ciclohexano.



El iniciador empleado dependerá en gran medida del monómero a polimerizar. La fuerza de ésta base estará determinada por la fuerza de los grupos acarreadores de electrones unidos a la doble ligadura del monómero. Mientras mayor sea la fuerza del grupo acarreador de electrones, menor deberá ser la fuerza de la base para llevar a cabo el paso de iniciación (15,3).

ii) Aquellos que sufren transferencia de electrones.

La reacción de transferencia de carga puede presentarse por la presencia de metales alcalinos libres o por complejos de los metales alcalinos y compuestos aromáticos insaturados. Si $D\cdot$ es un donador metálico y M es el monómero, la reacción de iniciación será (1):



El iniciador utilizado en este trabajo pertenece a la primera categoría (aquellos que reaccionan por la adición de un ion negativo al monómero), por lo que convendrá desarrollar un poco más las características de este tipo de iniciador.

Los compuestos organolitados presentan propiedades características de compuestos iónicos y covalentes; el grado de ionicidad de estos compuestos tendrá una fuerte influencia sobre su reactividad. Se emplean directamente disoluciones de compuestos alquil-litados (por ejemplo el n-butillitio, tert-butillitio, sec-butillitio, etc.) como iniciadores en la polimerización aniónica. Algunas veces estas disoluciones presentan turbidez debido a la formación de alcóxidos de litio por reacciones de oxidación o hidruros de litio por reacción con humedad (3).

Los compuestos organolitados presentan asociaciones moleculares (forman especies agregadas), por lo que se encuentran en un equilibrio de agregación o de asociación en la fase sólida, en solución y hasta en la fase gaseosa (15,25,3,5,24).

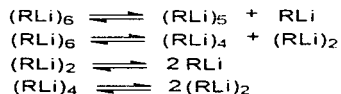
Esta agregación se debe a que los compuestos organolitados son compuestos deficientes en electrones. Los átomos de litio tienen más orbitales de baja energía que electrones y esto lleva a la formación de agregados los cuales permiten la deslocalización de los pares de electrones que forman el enlace. Así, cada átomo de litio está asociado a dos o más cadenas orgánicas.

Mientras más marcado sea el carácter iónico del enlace carbono-litio menor será el grado de agregación y mayor la velocidad de iniciación.

El grado de agregación depende del estado físico, de la naturaleza del solvente (solventes polares promueven el fenómeno de disgregación), de la concentración, de la estructura del grupo alquilo, temperatura y presencia de modificadores (3,25,18,17,24).

El grado de asociación determinará la velocidad de la reacción de iniciación.

Así, el paso determinante en la iniciación está gobernado por el equilibrio de disgregación; si el grado de agregación disminuye, aumentará la velocidad de iniciación.



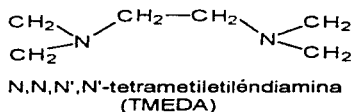
La reactividad de las especies agregadas hacia el monómero es despreciable.

Por las razones mencionadas anteriormente, es importante disminuir el grado de asociación molecular del compuesto organolitado.

Esto se logra:

- aumentando el tamaño de la parte alquímica del compuesto organolitado
- disminuyendo la concentración del compuesto organolitado
- aumentando la temperatura de reacción
- sustituyendo al solvente aromático por uno alifático.

-agregando una base de Lewis que acompleje al iniciador, por ejemplo la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) (24,25,3)



4.7.3 Monómeros

Para ser polimerizado aniónicamente, un monómero debe ser capaz de reaccionar con el sitio activo derivado de él. Es decir, la nucleofilicidad del sitio activo debe ser comparable con la electroafinidad del monómero a ser polimerizado (15).

Los monómeros susceptibles de ser polimerizados aniónicamente se dividen en dos grupos principales:

- i) Monómeros vinílicos o diénicos: La doble funcionalidad se debe a uno o más dobles enlaces.
- ii) Monómeros cíclicos: La doble funcionalidad se debe a una apertura de anillo por reacción con un nucleófilo.

Este trabajo está relacionado directamente con la polimerización de monómeros de la primera clase.

La polimerizabilidad de los monómeros diénicos o vinílicos está determinada por la reactividad del doble enlace hacia los centros carbaniónicos activos y por la ausencia de sitios reactivos hacia especies carbaniónicas que promuevan la desactivación (25).

1. La reactividad del doble enlace está relacionada con su habilidad de sufrir una adición nucleofílica por parte de los pares carbaniónicos.

La reactividad de los dobles enlaces está determinada a su vez por:

a) La reactividad del monómero

La reactividad del monómero está determinada por su estructura electrónica, es decir, por la naturaleza de los sustituyentes del doble enlace. Si los sustituyentes son acarreadores de electrones aumentarán el carácter electrofílico del doble enlace y estabilizarán al centro activo final.

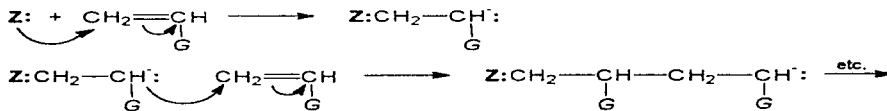
Por otra parte, la capacidad de polimerizar disminuye por efectos estéricos provocados por los sustituyentes del doble enlace.

b) La reactividad del centro activo

La reactividad del centro activo disminuirá si los monómeros tienen sustituyentes acarreadores de electrones porque éstos disminuyen la densidad electrónica del carbanión.

Hasta ahora se han mencionado dos efectos contradictorios para la polimerizabilidad aniónica, sin embargo el efecto de la estructura electrónica del monómero es más importante que el de la reactividad del centro activo.

Los sustituyentes que, por su naturaleza acarreadora de electrones son capaces de estabilizar al centro activo (al anión) son: anillos aromáticos, dobles enlaces, grupos nitro, ciano, sulfóxido, éster, y carbonilo.



donde: Z es una base; G es un grupo acarreador de electrones (6).

2. Aquellos monómeros que poseen grupos próticos no pueden ser polimerizados aniómicamente porque detienen la polimerización y reaccionan formando una nueva base, incapaz de reiniciar la polimerización. Es decir, los sustituyentes del doble enlace deben ser estables a las puntas aniónicas. Algunos ejemplos son: grupos amino, hidroxilo y carboxilo. Una forma de polimerizar estos monómeros es protegiendo al grupo prótico al convertirlo en un derivado estable y regenerándolo una vez terminada la reacción.

4.7.4 Solventes

Los solventes empleados en la polimerización aniónica se caracterizan por ser "inertes" hacia la reactividad de las puntas carbaniónicas (básicas y nucleofílicas) de las cadenas poliméricas. Para monómeros diénicos o estirénicos normalmente se emplean alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos, éteres (3) tetrahidrofurano y éteres cíclicos (5). Se excluyen los solventes halogenados, ésteres, cetonas y alcoholes; se debe evitar usar cualquier solvente que posea un protón fácilmente extraíble. La reactividad del iniciador en la polimerización aniónica también estará determinada por el solvente empleado.

Las características cinéticas de la reacción de polimerización aniónica se verán influenciadas fuertemente por la asociación que existe entre la cadena polimérica creciente (carbanión) y su contraión. Mientras mas fuerte sea esta asociación la reacción de polimerización será mas lenta, y viceversa. Esta asociación dependerá en gran medida de la fuerza de solvatación del solvente empleado. En hidrocarburos el iniciador puede existir como un agregado [1], o una especie no-asociada [2], mientras que en solventes polares es necesario considerar que están presentes como: iones libres[5], pares de contacto[3] y pares separados[4]. La diferencia entre las especies [3], [4], y [5] está íntimamente relacionada con las características del solvente empleado, de R y del contraión (3).

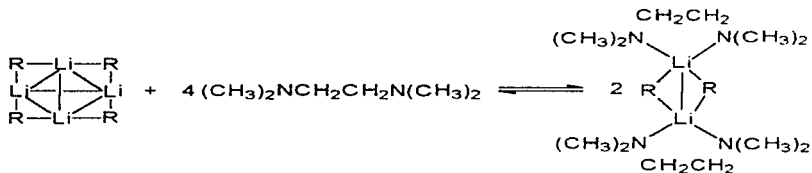


4.7.5 Modificadores (3,25,24,5)

Las aminas, los éteres y los alcóхidos son aditivos que se utilizan para modificar el comportamiento de reacción de los iniciadores organolitados (representados por RLi). Estos modificadores coordinan a los átomos de litio al llenar sus orbitales vacíos (responsables del fenómeno de agregación) promoviendo la competencia entre la reacción de agregación y la de complejación.

Langer et al. sugieren la formación de un complejo de cinco elementos entre el *n*-butillitio y la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) con una relación 1:1.

La incorporación de aditivos (como la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina) a la mezcla reaccionante promoverá un aumento en la velocidad de la reacción de iniciación por interrupción de los fenómenos de agregación. La TMEDA es capaz de efectuar la deprotonación a elevadas velocidades. A continuación se muestra la quelación efectuada por la TMEDA a un compuesto alquil-litiado tetramérico (5).



El mecanismo general de disociación de los compuestos organometálicos es:



En el caso de la polimerización en presencia de TMEDA el contraíón corresponderá al complejo formado por ésta especie y el litio.

La microestructura de los polidienos sufre un cambio dramático cuando éstos son polimerizados en presencia de pequeñas cantidades de bases de Lewis. Por ejemplo el 1,3-butadieno puede polimerizar por adición 1,4 (generando enlaces *cis* y *trans*) y por adición 1,2 (generando enlaces de tipo "vinilo"). El polibutadieno producido en ausencia de TMEDA se caracteriza por tener un alto porcentaje de enlaces 1,4-*trans* y *cis* (35% y 52% respectivamente) con respecto a los enlaces 1,2 (13%); por otra parte, al polimerizar butadieno en presencia de TMEDA con una relación molar [TMEDA]/[n-BuLi] de 2:1 aumenta la microestructura 1,2 de un 13% a un 50% produciendo un cambio significativo en la microestructura total del polímero. Éste aumento en la cantidad de vinilos se debe principalmente a la distribución de carga en la punta activa de la cadena. El porcentaje de enlaces vinilo depende también de la polaridad del solvente, de la relación molar de [TMEDA]/[n-BuLi], de la temperatura y de la presión.

4.7.6 Mecanismo general

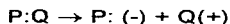
La reacción de polimerización aniónica, se divide en tres pasos.

1. Iniciación



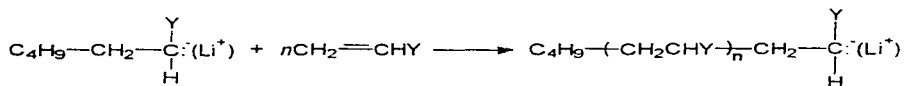
Es la producción de una especie monomérica activa por reacción del iniciador con una molécula de monómero. Procede por el ataque nucleofílico del iniciador (una molécula con una carga negativa total) a un monómero electrofílico, es decir que posea un sustituyente acarreador de electrones.

La carga negativa asociada a la molécula del iniciador se produce por la división asimétrica de electrones del compuesto neutro. Normalmente la energía requerida para esta reacción de ionización es baja y solamente uno de los iones producidos estará directamente involucrado en la reacción de polimerización, mientras que el otro siempre estará presente actuando como un contraión y manteniendo eléctricamente neutra a la mezcla reaccionante.

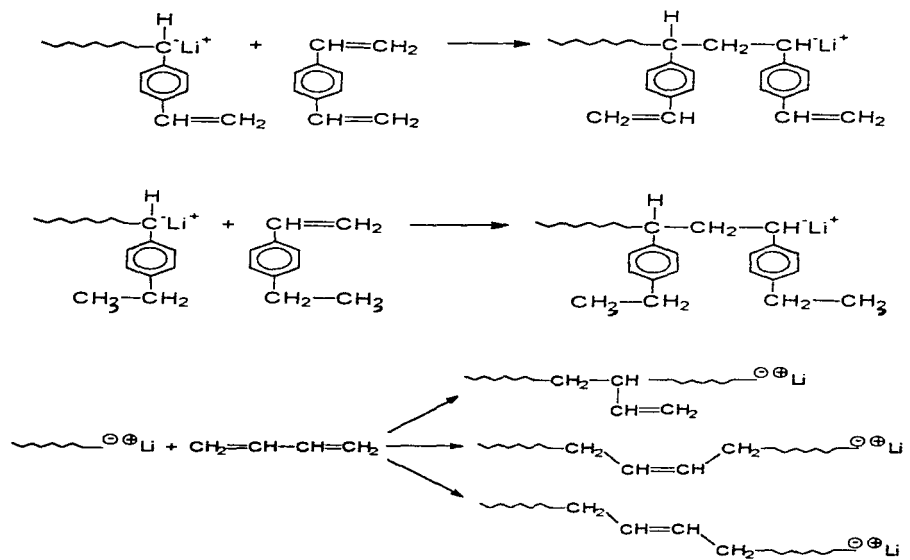


2. Propagación

El paso de propagación se refiere al crecimiento de la cadena polimérica por reacción del carbanión (monómero activo) con más monómero, haciendo crecer la cadena polimérica por una secuencia repetitiva.



La propagación de las tres especies monoméricas involucradas en éste trabajo (divinilbenceno, etilvinilbenceno y butadieno) se presentan a continuación:



3. Terminación

La terminación ocurre por agotamiento del monómero o por la adición de alguna especie desactivante, de otra forma las cadenas poliméricas seguirían vivas. La especie desactivante debe tener un protón fácilmente eliminable o ser un electrófilo para terminar eficientemente a la cadena polimérica. Esta especie desactivante puede ser cualquiera de las siguientes: oxígeno, agua y dióxido de carbono, debido a la reactividad de los carbaniones hacia ellas (3).



El desactivante también puede ser una molécula que tenga grupos funcionales determinados, con el fin de adjudicarle propiedades especiales al polímero final.

4.8 COPOLIMERIZACIÓN

Es importante definir, en términos generales a un copolímero, principalmente porque el iniciador multiquélico sintetizado en éste trabajo es en realidad un copolímero de butadieno, divinilbenceno y etilvinilbenceno. Se mencionó anteriormente que un copolímero es un polímero constituido por dos o mas monómeros. Se pueden clasificar de acuerdo al orden de los constituyentes en la molécula en:

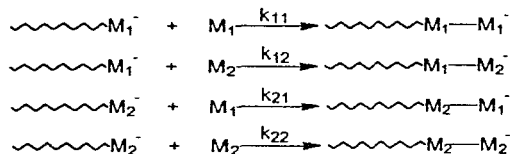
Copolímeros en bloque	AAAAABBBBB
Copolímeros al azar	AABABBBABA
Copolímeros alternados	AABBAABBA

La polimerización aniónica es el mejor método para la obtención de polímeros con estructuras bien definidas, porque la adición de las unidades monoméricas se da por un proceso controlado.

La copolimerización y las características del polímero final dependen, entre otros factores, de la reactividad de los monómeros con respecto al centro activo. En una copolimerización el carbanión del monómero 1 (M_1^-) debe ser lo suficientemente básico como para poder polimerizar al monómero 2 (M_2); de otra forma la copolimerización no se llevará a cabo.

En la síntesis de un copolímero la reactividad del monómero 1 (M_1^-) no es necesariamente aquella que presenta en su homopolimerización, sino que estará determinada por la presencia del monómero 2 (M_2).

La copolimerización de M_1 y M_2 se esquematiza de la siguiente forma:



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

La probabilidad con la que ocurra cualquiera de estas reacciones dependerá de la reactividad de $M_1^{(+)}$ hacia M_1 o de $M_1^{(+)}$ hacia M_2 , etc. y se verá reflejada en el valor de r_1 y r_2 . Los parámetros r_1 y r_2 se utilizan para estimar la reactividad en términos del monómero o del copolímero.

$r_1=0$	No hay homopolimerización de M_1 , solo reacciona $M_1^{(+)}$ con M_2
$r_1=1$	Igualmente probable que $M_1^{(+)}$ reaccione M_1 o M_2
$r_1 \gg 1$	$M_1^{(+)}$ prefiere reaccionar con M_1
$r_1 r_2 = 0$	Se obtiene un copolímero alternado
$r_1 r_2 = 1$	Se obtiene un copolímero al azar
$r_1 r_2 \gg 1$	Se obtiene un copolímero de bloques

Se han reportado datos de r_1 y r_2 para ciertas parejas de monómeros y uno de los resultados más inesperados es aquel de la copolimerización de butadieno-estireno que en solventes orgánicos (no polares).

La copolimerización está controlada por las velocidades de reacción de M_1 con M_2 y éstas a su vez, determinarán el orden de los monómeros en el copolímero y por lo tanto, su estructura. Para el sistema butadieno-estireno se ha encontrado que las velocidades de propagación siguen la tendencia: $k_{SB} \gg k_{SS} > k_{BB} > k_{BS}$, mientras que las constantes de la velocidad de homopolimerización para cada uno son: $k_{BB} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ (L/mol)}^{1/4} \text{ s}^{-1}$, $k_{SS} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ (L/mol)}^{1/2} \text{ s}^{-1}$, es decir que $k_{BB} < k_{SS}$. Es por esto que cuando el monómero menos reactivo (con una velocidad de homopolimerización menor: butadieno) se encuentre en la punta de la cadena polimérica reaccionará lentamente con el monómero más reactivo (estireno), mientras que el monómero más reactivo reaccionará rápidamente con el menos reactivo.

Se ha reportado que la copolimerización de butadieno-estireno iniciada por compuestos alquil-litiados y en presencia de un modificador polar, tal como la N,N,N',N' -tetrametiléndiamina (TMEDA) aumenta la velocidad de incorporación del estireno, produciendo un copolímero al azar.

4.9 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN DEL DIVINILBENCENO

Las reacciones de polimerización del divinilbenceno (DVB) son de naturaleza compleja; Young y Fetters las estudiaron observando el cambio en el espectro UV y visible a lo largo de la reacción (13).

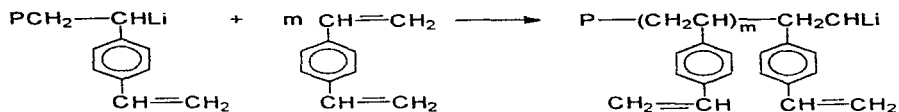
Estos autores encontraron que el *p*-DVB reacciona más rápido que el isómero meta con las cadenas diencil-litadas, sin embargo se encontró que el *m*-DVB era más efectivo que el *p*-DVB para asociarse formando estrellas (a una misma relación molar de [DVB]/[*n*-butillitio] el isómero meta dio un grado de ramificación mayor que el isómero para) (14).

Las reacciones de compuestos poliméricos organolitados con DVB pueden ser clasificadas en 3 reacciones consecutivas y simultáneas:

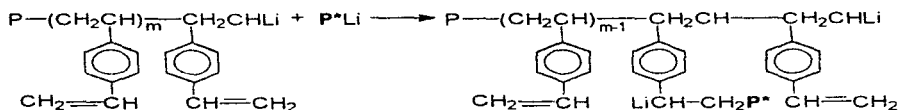
R1. Reacción entre las cadenas de poli(dienil)litio con DVB



R2. Polimerización en bloque de DVB



R3. Reacciones entre las puntas carbaniónicas y grupos vinílicos pendientes del bloque de DVB (poli(4-vinilbenceno)).



La longitud de los bloques de DVB depende de la rapidez relativa de la primera reacción ($R1$) comparada a la homopolimerización en bloque de DVB ($R2$) y a las reacciones de acoplamiento ($R3$).

Este proceso ha sido descrito como la formación de un microgel (núcleo) de DVB que sirve como punto de unión del polímero estrellado. El número de brazos de la estrella depende de la relación molar de $[DVB]/[n-BuLi]$, pero el grado de acoplamiento es una función compleja de otras variables de reacción entre las que se encuentra las características del iniciador.

4.10 POLÍMERO RAMIFICADO EN ESTRELLA

4.10.1 Generalidades

Un polímero ramificado en forma de estrella ó polímero estrellado, consiste en varias cadenas lineales unidas por medio de uno de sus extremos a un punto de unión (3).

El interés por los polímeros estrellados surge por su morfología compacta y por su elevada densidad de segmento comparada con sus contrapartes lineales del mismo peso molecular (15). La presencia de ramas en un polímero determina las propiedades físicas tales como la cristalinidad, las viscosidades de solución y de fusión (3); esto probablemente se debe a que la interpenetración de las moléculas ramificadas es mayor que aquella que presentan sus contrapartes lineales (15). Resulta difícil predecir la relación que existe entre el grado de ramificación, el comportamiento y las propiedades del polímero porque la reacción de ramificación generalmente ocurre al azar. Esto trae como consecuencia que el número y tipo de ramas se definan empleando un promedio (3). En el caso de polímeros aniónicos, es posible obtener un polímero lineal con polidispersidad relativamente baja (<1.1), que al acoplarse mediante especies tales como el $SiCl_4$ pueden producir polímeros con un grado de acoplamiento específico y una eficiencia de acoplamiento de hasta el 95%.

Los polímeros con forma de estrella ó estrellados pueden clasificarse (3,15) de acuerdo a sus características en tres categorías principales:

i) Polímeros ramificados en estrella homopoliméricos o regulares.

Son aquellos polímeros estrellados que tienen un solo punto de unión y sus f brazos ó ramas exhiben bajos grados de "heterogeneidad composicional" con respecto al peso molecular y la distribución de pesos moleculares (3,15).

ii) Polímeros estrellados de brazos disímiles. Conocidos también como Mikto-arm, son polímeros que tienen un solo punto de unión, cuyos brazos son diferentes ya sea en la composición y/o en su peso molecular.

iii) Copolímeros estrellados en bloque. Son aquellos polímeros estrellados cuyos brazos están compuestos por dos bloques poliméricos; todos los brazos son prácticamente idénticos entre sí (15).

Como ya se ha mencionado, la polimerización aniónica resulta ideal para producir polímeros o copolímeros estrellados con bajos grados de polidispersidad, precisamente porque éste tipo de polimerización carece de reacciones de terminación y de transferencia de cadena. (5,15)

La síntesis de cualquiera de estas tres clases de polímeros estrellados ramificados puede llevarse a cabo por cualquiera de los siguientes tres métodos.

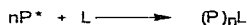
4.10.2 Métodos de brazo

2.i) Por terminación ó desactivación empleando un electrófilo polifuncional (10,12,15,19,3).

Se sintetizan polímeros lineales con un grupo carbaniónico terminal "vivo", estos polímeros constituirán los brazos, o las ramas, de la estrella.

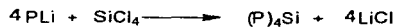
La longitud promedio del brazo está dada por el cociente molar de monómero a iniciador y posee una distribución de peso molecular estrecha.

El polímero "activo" reacciona con el electrófilo polifuncional en cantidades estequiométricas; el electrófilo comúnmente se conoce como acoplante.



El grado de acoplamiento promedio f , o el número de brazos/núcleo estará determinado por aquel del electrófilo (12, 3), como se aprecia en la siguiente tabla. La desactivación debe ser rápida, cuantitativa y libre de reacciones laterales (15).

Los acoplantes mas comunes incluyen aquellos que poseen enlaces Si-Cl. A continuación se muestra la reacción entre la cadena polimérica activa y el acoplante:

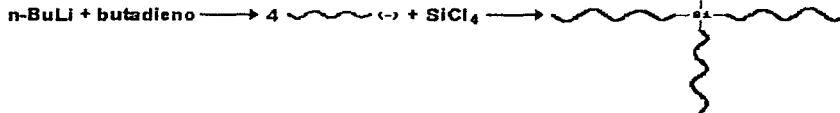


<i>Agente acoplante</i>	<i>Funcionalidad</i>
$\phi\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	2
SiCl_3CH_3	3
SiCl_4	4
Hexaclorodisilano	6
Otros acoplantes con enlaces Si-Cl	12, 18, 36

En la Figura 4-1 se esquematiza el método de preparación del polímero estrellado por terminación empleando un electrófilo polifuncional.

Figura 4-1.

Método de Brazo.
Preparación de un polímero estrellado con ramificaciones inactivas por terminación con SiCl_4



Ventajas

- El brazo se caracteriza aisladamente y posee una polidispersidad baja
- El grado de acoplamiento (o la funcionalidad) f de la estrella se conoce a priori
- El peso molecular de la rama es impuesto

Desventajas

- No se pueden funcionalizar las puntas de los brazos

2.ii) Por copolimerización de un monómero bis-insaturado (10,12,15,19,3,11).

Se sintetizan polímeros lineales "vivos" y se copolimerizan con una pequeña cantidad de monómero bis insaturado (divinilbenceno, etiléndimetacrilato). El control de la reacción de propagación es difusivo. Éste método es aplicable para monómeros diénicos, estirénicos, ésteres metacrílicos y vinilpiridinas (19).

Se genera un núcleo pequeño y entrecruzado del cual parten las f ramas empleadas para su iniciación. El valor de f dependerá de la relación molar monómero bis-insaturado/sitios activos (R), de la concentración global de monómero bis-insaturado en la mezcla reaccionante, y de la naturaleza del solvente.

La protección ejercida por los brazos precursores previenen la formación de un gel (aún a altas concentraciones de monómero bis-insaturado) asociado a enlaces intermoleculares.

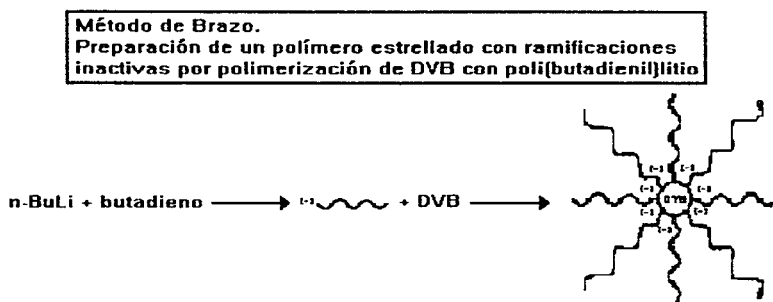
Dado que se puede caracterizar el brazo en forma separada, el valor de f se determina a partir de mediciones del peso molecular del precursor y de la estrella. Existen fluctuaciones en el valor de f de una muestra y esto trae como consecuencia un aumento en el valor de la polidispersidad de la estrella.

En la síntesis de los polímeros estrellados ramificados son de especial interés dos parámetros: el primero de ellos es el grado de acoplamiento ó número de brazos por núcleo, f ; y el segundo es la eficiencia de acoplamiento. Se ha encontrado que si la relación molar $R=[DVB]/[Li]$ es pequeña la reacción de acoplamiento compite con la reacción de formación de la estrella (14), por esta razón se dice

que al aumentar R también aumentará el porcentaje de material acoplado (13). Sin embargo, a altas R se promueve la reacción intermolecular entre dos estrellas (aumenta la concentración global de DVB) (13).

En general, al aumentar la relación molar $R=[DVB]/[Li]$ se obtiene una eficiencia de acoplamiento cuantitativa (o de formación de estrellas) y no necesariamente un mayor grado de acoplamiento, f (13). En la Figura 4-2 se esquematiza el método de preparación del polímero estrellado por copolimerización con divinilbenceno.

Figura 4-2.



Ventajas

- El brazo se caracteriza aisladamente y posee una polidispersidad baja.
- La longitud de la cadena puede ser elegida previamente

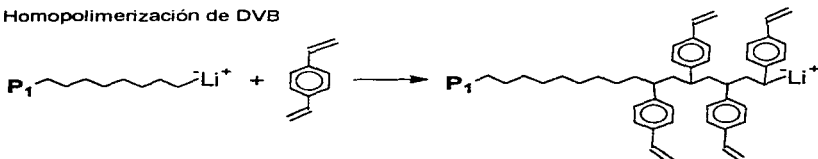
Desventajas

- El grado de acoplamiento, f , de la estrella no se conoce a priori
- No se pueden funcionalizar las puntas de los brazos
- Altos índices de polidispersidad (15)

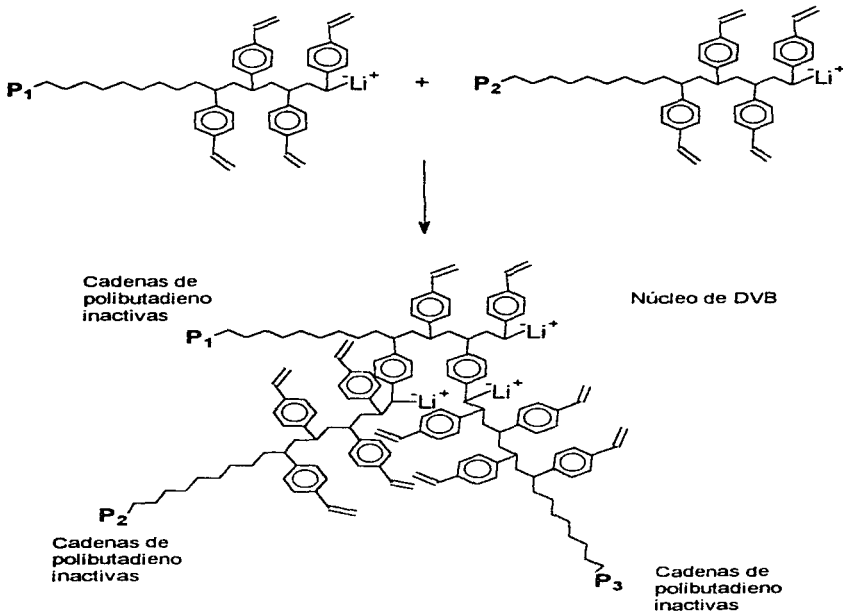
ESTRUCTURA PROBABLE 1.

Polibutadieno en estrella con ramificaciones inactivas por polimerización de divinilbenceno a partir de poli(butadienil)lito.

Homopolimerización de DVB



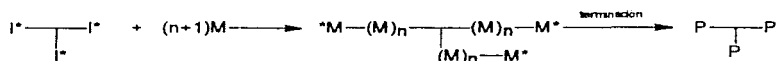
Reacción entre las puntas carbaniónicas y los grupos vinílicos pertenecientes al bloque de DVB



4.10.3 Método de núcleo (10,12,15,19,11)

3.i) Por polimerización de un monómero bis-insaturado

Se polimeriza un monómero bis-insaturado en una solución diluida (de benceno o ciclohexano), generando un núcleo entrecruzado cubierto con sitios activos (organo-metálicos), los cuales servirán como sitios de iniciación. A esta molécula multiquémica (que posee varios sitios de unión) se le agrega el monómero a polimerizar cuyas puntas permanecerán vivas. El núcleo recibe el nombre de iniciador multiquémico (MCI).

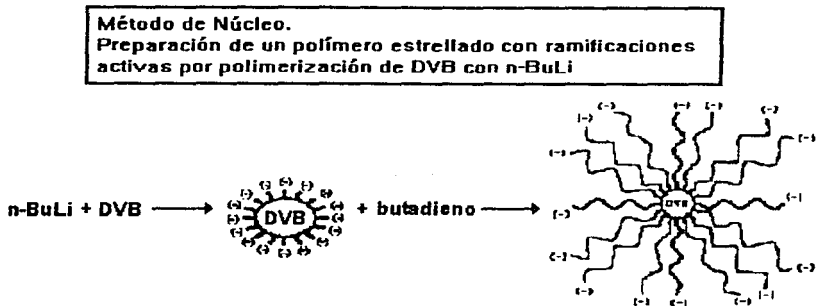


Es importante llevar a cabo esta polimerización a concentraciones diluidas de monómero bis-insaturado con la finalidad de mantener a las partículas dispersas y así restringir la agregación de los núcleos formando partículas insolubles (gel).

Se obtienen micropartículas solubles, de alto peso molecular ($>10^7$) y con un gran número de sitios activos polimerizables.

El tamaño y el grado de acoplamiento de los iniciadores (núcleos activos) dependerá de R (relación molar de monómero bis-insaturado/sitios activos) y la concentración global de monómero bis-insaturado. En la Figura 4-3 se esquematiza, en forma general, el método de preparación del polímero estrellado por polimerización de divinilbenceno.

Figura 4-3.



Ventajas

- Se pueden sintetizar cadenas de gran tamaño.
- Se pueden funcionalizar las puntas de las ramas.

Desventajas

- Altos índices de polidispersidad (12,15)

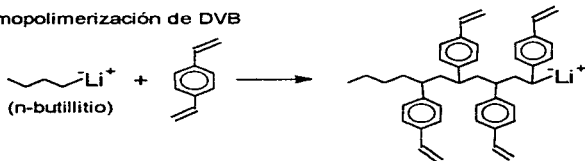
Existen semejanzas entre los métodos de copolimerización del monómero bis-insaturado (2.ii) y el de polimerización del monómero bis-insaturado (3.i). El iniciador de la polimerización del monómero bis-insaturado en el primer método es una molécula polimérica relativamente grande ($DP > 100$) lineal y activa, mientras que en el segundo método el iniciador es una molécula pequeña (por ejemplo n-butillitio).

Así, los métodos 2.ii) y 3.i) son los dos casos límite de la polimerización de divinilbenceno (DVB). De esta forma debe ser posible sintetizar una molécula estrellada partiendo de 2.ii), 3.i) o cualquier etapa intermedia (11).

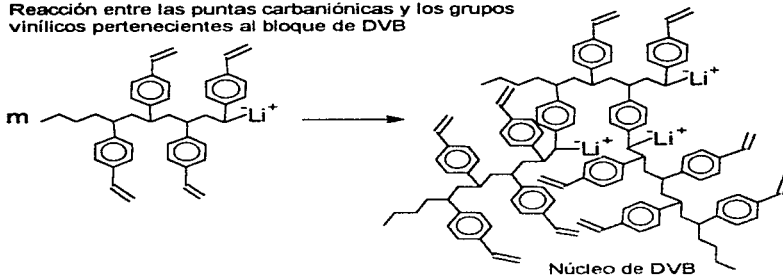
ESTRUCTURA PROBABLE 2.

Polibutadieno en estrella con ramificaciones activas por polimerización de divinilbenceno a partir de n-butilitio.

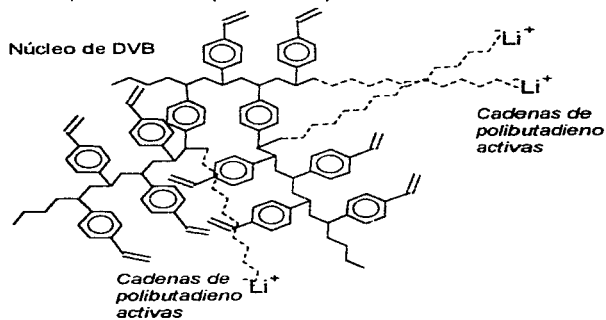
Homopolimerización de DVB



Reacción entre las puntas carbaniónicas y los grupos vinílicos pertenecientes al bloque de DVB



Polimerización del 1,3-butadieno a partir del copolimero anterior:



3.ii) Por copolimerización de un monómero bis-insaturado

Eschwey y Burchard reconocieron que la reacción de polimerización de divinilbenceno (monómero bis-insaturado) por moléculas poliméricas activas (desarrollada en el punto 2.ii) da lugar a un iniciador macromolecular y polifuncional ó multiquélico, es decir que la estrella sintetizada en 2.ii) en realidad puede ser empleada como un iniciador (3).

El núcleo de una molécula en forma de estrella con $f1$ (ramas/núcleo) debe poseer $f1$ grupos carbaniónicos (sitios activos) siempre y cuando el sistema se encuentre libre de impurezas. De esta forma es posible utilizar a estos núcleos como iniciadores multiquélicos (es decir que poseen muchos sitios activos) para la polimerización aniónica de monómeros estirénicos o diénicos (11).

El valor de $f1$ se determina a partir de mediciones del peso molecular del precursor y de la estrella. Nuevamente existen fluctuaciones en el valor de $f1$ ocasionando un aumento en el valor de la polidispersidad de la estrella.

Si $f1$ es el número de ramas de la estrella preparada por el método 2.ii) y $f2$ es el número de ramas totales de la estrella producida por el método 3ii) se pueden presentar los siguientes tres casos:

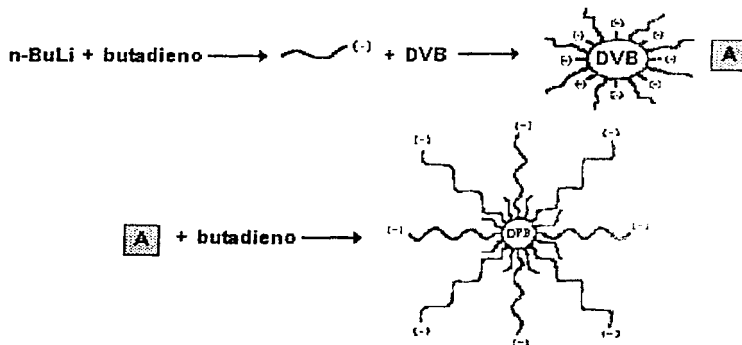
- Caso 1 $f2 > 2f1$; Dos estrellas deben estar enlazadas por rompimiento de algún doble enlace (reacción internuclear)
- Caso 2 $f2 = 2f1$; Todos los grupos carbaniónicos de la estrella 1 debieron iniciar la polimerización del monómero
- Caso 3 $f2 < 2f1$; Algunos de los grupos carbaniónicos de la estrella 1 se desactivaron

Eschwey y Burchard (11) encontraron que en la copolimerización de estireno con p -DVB en un solvente relativamente polar (tolueno/THF) $f2 \approx 2f1$.

En la Figura 4-4 se esquematiza, en forma general, el método de preparación del polímero estrellado por copolimerización de divinilbenceno.

Figura 4-4.

Método de Núcleo.
Preparación de un polímero estrellado con ramificaciones
activas por polimerización de DVB con poli(butadienil)lito



Ventajas

- Se pueden funcionalizar las puntas de los brazos
- El grado de acoplamiento del iniciador f_1 se puede conocer
- La polidispersidad del brazo precursor es estrecha

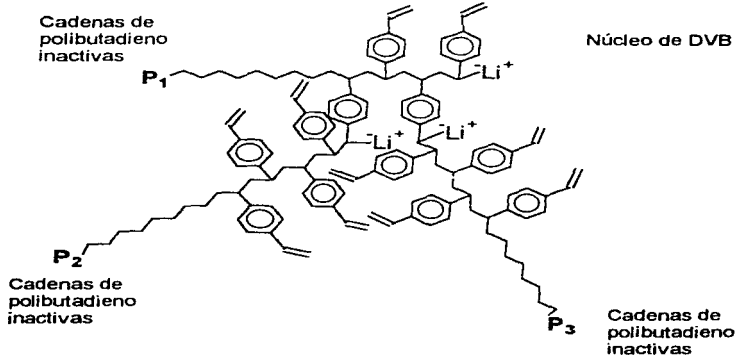
Desventajas

- El brazo final no se puede caracterizar aisladamente, pero se puede calcular su peso molecular
- El grado de acoplamiento f_2 de la estrella no se conoce a priori, y no puede ser elegida
- La distribución del peso molecular es amplia (12)

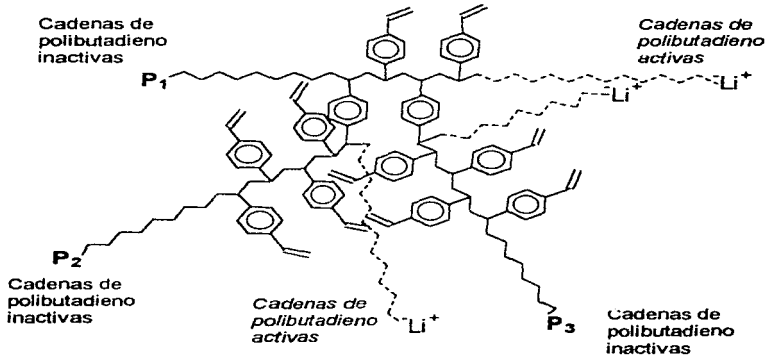
ESTRUCTURA PROBABLE 3.

Polibutadieno en estreña con ramificaciones activas por polimerización de divinilbenceno a partir de poli(butadienil)lito.

Se polimeriza DVB a partir de poli(butadienil)lito, obteniéndose la siguiente estructura; ésta reacción se presenta en forma detallada en la página 35



Se polimeriza 1,3-butadieno a partir del copolímero anterior de la siguiente forma:



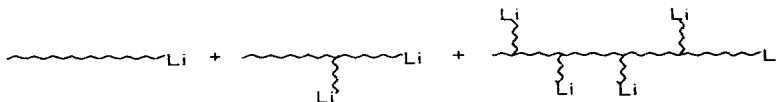
4.10.4 Método de Copolimerización (Phillips Petroleum Co.) (16)

Este método es el que emplea la Phillips Petroleum Co. para la preparación de sus polímeros ramificados en estrella, los cuales se utilizan en la preparación de copolímeros de estireno-butadieno tipo estrella (Solprene).

El método consiste en preparar un iniciador multiquélico, que no es otra cosa mas que un iniciador polifuncional, el cual será empleado para la posterior polimerización de butadieno y estireno, obteniéndose polímeros estrella de brazos disímiles.

La preparación del iniciador consiste principalmente en polimerizar butadieno y divinilbenceno (comercial), en ciclohexano, utilizando al n-butillitio como iniciador. El orden de adición de los reactivos tiene un efecto drástico en la funcionalidad del iniciador. Se cargan los monómeros y se incorpora de manera rápida y continua el iniciador, debido a que la reacción comienza rápidamente y puede producir un iniciador con una funcionalidad variable (16).

Ocurren varias reacciones simultánea y secuencialmente para dar una mezcla de compuestos poliméricos organo-litiados del tipo:



La funcionalidad del iniciador dependerá de la relación molar $R=[DVB]/[Li]$ y de la forma en la que se combinan los componentes.

Ventajas

- Se pueden funcionalizar las puntas de los brazos

Desventajas

- El brazo final no se puede caracterizar aisladamente, pero se puede calcular su peso molecular
- El grado de acoplamiento, f , de la estrella no se conoce a priori, y no puede ser elegida
- La distribución de peso molecular es amplia

En todos los métodos vistos anteriormente resulta difícil predecir las características, específicamente el tamaño y la funcionalidad, del polímero ramificado en estrella (polímero estrellado), sin embargo se conocen los factores que las determinarán:

1. La relación molar de divinilbenceno a n-butillitio, $R = [\text{DVB}]/[\text{n-butillitio}]$
2. La concentración global de DVB en la mezcla reaccionante, m_{DVB}
3. El tamaño del iniciador ó $(\text{DP})_{\text{iniciador}}$
4. El tamaño del núcleo de DVB ó $(\text{DP})_{\text{núcleo}}$

Se ha reportado (11) que para una relación molar de DVB a RLi dada, R , el número de ramificaciones aumentará con el peso molecular del núcleo ($Mw_{(\text{núcleo})}$), y que el número de ramas tiene una relación inversa con respecto al tamaño del precursor. Esto resulta razonable si se considera que al aumentar el tamaño del precursor la reacción de acoplamiento será más difícil debido a impedimentos estéricos, sin embargo es necesario que las cadena precursoras ejerzan algún efecto protector sobre los núcleos evitando aglomeraciones.

También se ha reportado (13) que al aumentar R el porcentaje de material no-acoplado disminuirá; esto se debe a que la reacción de formación de la estrella compite con la reacción de formación de dímeros, especialmente cuando la relación molar $[\text{DVB}]/[\text{RLi}]$ es baja. Sin embargo a altas R ($R > 12$) (13) y ($R > 8$) (27)

la distribución de pesos moleculares resulta amplia, fenómeno que se puede explicar por la reacción de acoplamiento intermolecular.

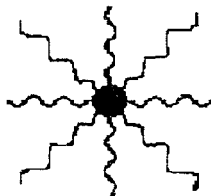
A R bajas se reporta que el consumo de divinilbenceno es rápido, prerequisite para la formación de moléculas estrelladas con una distribución de pesos moleculares estrecha (27).

Otros dos parámetros que son importantes en la formación de moléculas estrelladas son el tiempo y la temperatura de reacción. Al aumentar el tiempo de reacción el material producido tendrá un mayor grado de entrecruzamiento (13). Al igual que con el tiempo, al aumentar la temperatura de reacción el porcentaje de material no-acoplado disminuirá (13,27).

4.9.10 Cálculo del grado de acoplamiento, f

Un polímero con forma de estrella, como el que aparece en la Figura 4-1 está compuesto por un núcleo y un número determinado de ramas acopladas a él.

Figura 4-5. Polímero con forma de estrella



Los constituyentes de la estrella, específicamente el núcleo y las ramas, tendrán influencia sobre las características de la misma; ésta influencia estará determinada por la cantidad relativa de cada uno en la estrella.

Así, el peso molecular de la estrella equivaldrá a la suma de los pesos moleculares del núcleo y las ramas que partan de él:

$$Mn_{estrella} = Mn_{nucleo} + \sum iMn_{rama} \quad (1)$$

Si los brazos son de longitudes semejantes, se define a f ó el grado de acoplamiento como el número de brazos que posee un núcleo.

$$f = \frac{\sum Mn_{rama}}{Mn_{rama}} \quad (2)$$

Una forma de expresar la contribución de cada especie a la estrella es a través del peso molecular de cada una de ellas; así el cociente de los pesos moleculares estará relacionado con la contribución relativa de cada especie con respecto a la otra en la estrella.

Ésta contribución también se puede expresar en términos de la fracción masa de éstas especies, y nuevamente, el cociente de estas dos cantidades tendrá que ver con la contribución relativa de una especie con respecto a la otra.

$$\frac{\sum Mn_{rama}}{Mn_{nucleo}} = \frac{m_{BTD}}{m_{DVB}} \quad (3)$$

El cálculo del grado de acoplamiento debe hacerse con base a datos experimentales. Si el método de preparación de la estrella permite caracterizar al brazo, el análisis por cromatografía de permeación en gel aportará el peso molecular del brazo ó Mn_{rama} ; sin embargo el cálculo de f con la ecuación propuesta anteriormente requiere conocer la suma de los pesos moleculares de los brazos ó $\sum Mn_{rama}$, dato que no puede ser obtenido experimentalmente.

Al combinar las ecuaciones (1), (2) y (3) se obtendrá una ecuación para f en términos de datos obtenidos experimentalmente; el desarrollo se presenta a continuación.

De la ecuación (2), la suma de los pesos moleculares de las ramas ΣMn_{rama} se expresa en términos de f

$$\Sigma Mn_{rama} = f \cdot Mn_{rama} \quad (4)$$

La ecuación (4) se sustituye en (1) y (3), obteniéndose:

$$Mn_{estrella} = Mn_{nucleo} + f \cdot Mn_{rama} \quad (5)$$

$$Mn_{nucleo} = f \cdot Mn_{rama} \left(\frac{m_{DVB}}{m_{BTD}} \right) \quad (6)$$

La ecuación (6) se sustituye en (5) y sabiendo que en el sistema está compuesto solamente por DVB y BTD se llega a:

$$Mn_{estrella} = f \cdot Mn_{rama} \left(1 + \frac{m_{DVB}}{m_{BTD}} \right)$$

$$m_{BTD} + m_{DVB} = 1$$

$$Mn_{estrella} = \frac{f \cdot Mn_{rama}}{m_{BTD}} \quad (7)$$

Finalmente, despejando f de la ecuación (7) se obtendrá una ecuación que permite calcular el grado de acoplamiento en términos de datos obtenidos experimentalmente:

$$f = \frac{Mn_{estrella}}{Mn_{rama}} \cdot m_{BTD} \quad (8)$$

De igual forma se puede calcular el peso molecular del núcleo de DVB al sustituir la ecuación (8) en (6):

$$Mn_{\text{núcleo}} = Mn_{\text{estrella}} \cdot m_{\text{DVB}} \quad (9)$$

Al preparar un iniciador multiquético según el Método 3.ii), el cual consiste en polimerizar DVB a partir de cadenas precursoras de poli(butadienil)lítico, el peso molecular de la estrella corresponderá al peso molecular del iniciador multiquético y el peso molecular de la rama será el peso molecular del precursor, por lo tanto:

$$Mn_{\text{estrella}} = Mn_{\text{MCI}}$$

$$Mn_{\text{rama}} = Mn_{\text{Precursor}}$$

4.11 FUNCIONALIZACIÓN

4.11.1 Generalidades

Un polímero funcionalizado se caracteriza por tener grupos funcionales que le adjudican propiedades distintas al polímero no-funcionalizado.

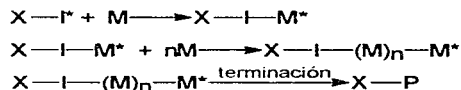
La polimerización aniónica es especialmente útil para sintetizar estos polímeros funcionalizados con estructuras definidas debido a su naturaleza "viva" (23). Es posible terminar al polímero con alguna especie electrofílica que produzca al grupo funcional deseado. A este tipo de polímeros funcionalizados se les conoce como "ω-funcionalizados" (15).

La síntesis de un polímero con una funcionalidad terminal se puede hacer por cualquiera de los dos siguientes métodos:

- i) empleando un iniciador funcional
- ii) terminando la reacción con un agente funcionalizante (desactivación inducida) (15,3,9).

4.11.2 Iniciadores funcionales

El iniciador funcional reaccionará como se muestra a continuación:



donde X-I* es el iniciador funcional; M el monómero y X-P el polímero final funcionalizado.

Dado que la mayoría de los grupos funcionales de interés comercial son inestables en presencia de las puntas carbaniónicas de los reactivos organolitados, es necesario resguardarlos utilizando algún grupo protector que sea fácilmente eliminable una vez terminada la polimerización. La ventaja de emplear éste método es que se obtendrá un 100% de funcionalización, es decir que cada

cadena de polímero (sin importar el tamaño) terminará con el grupo funcional deseado. La gran desventaja es que estos iniciadores no son fácilmente accesibles y solo algunos de ellos son solubles en hidrocarburos.

Ejemplo de un iniciador funcional que polimeriza a monómeros vinílicos: $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Li}$.

4.11.3 Funcionalización por terminación: desactivación inducida

La funcionalización por este método ocurre porque todas las cadenas poliméricas producidas mantienen su carácter activo. En la reacción mostrada a continuación se esquematiza la funcionalización por terminación, en la que P^\cdot representa al polímero activo y X-Y es el funcionalizador.



Éste es el método más común para la preparación de polímeros funcionalizados. Consiste en preparar un polímero, y hacerlo reaccionar con electrófilos, produciendo así los grupos funcionales deseados.

Desactivador funcional	Grupos terminales producidos
CO_2 ; anhídridos cíclicos	Carboxilo
Oxiranos; aldehídos	Hidroxilo
Fosgeno	Cloruro ácido
Clorodimetilvinilsilano ($\phi\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$)	Vinilsilano
Cetona (Cetona de Mischler)	t-alcohol
Dialquilclorofosfonato	Éster fosfónico

A continuación se ejemplificarán algunas reacciones de funcionalización (3,26).

Reacción *1*. Carboxilación



Reacción *2*. Sulfonación



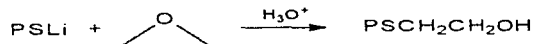
Reacción *3*. Oxidación



- Hidroxilación

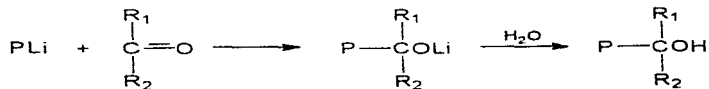
La hidroxilación se puede lograr haciendo reaccionar al polímero con óxido de etileno (Reacción *4*) o por reacción con carbonilos. En éste trabajo se funcionaliza con un carbonilo, razón por la que se desarrollará a continuación.

Reacción *4*. Hidroxilación

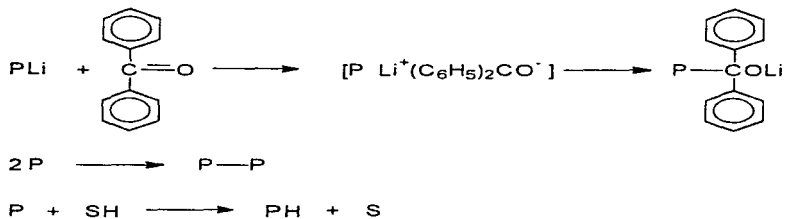


Anteriormente se creía que la reacción de compuestos organolitiados con grupos carbonilo procedía por una simple adición, como se muestra en la Reacción *5*, sin embargo se encontró (23,26) que en la mezcla reaccionante final estaban presentes no solo el polímero deseado, sino trazas de polímero no-funcionalizado y dímeros. Esto los llevó a concluir que la reacción procedía por un mecanismo de transferencia de electrones, Reacción *6*, y no una simple adición como se pensaba.

Reacción *5*. Hidroxilación: reacción por adición

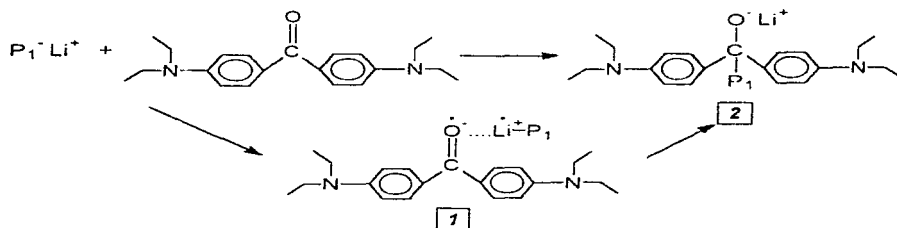


Reacción *6*. Hidroxilación: reacción por transferencia de electrones

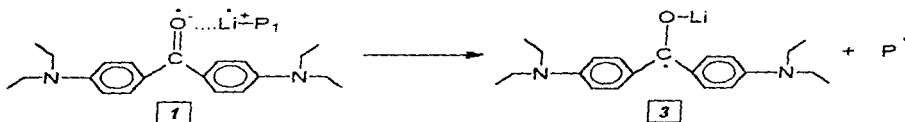


La 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB) como agente terminante en la polimerización de butadieno es sumamente útil debido a que ha demostrado mejorar significativamente las propiedades de resistencia al rodaje y agarre de las llantas en comparación con el polibutadieno no-funcionalizado (21,23).

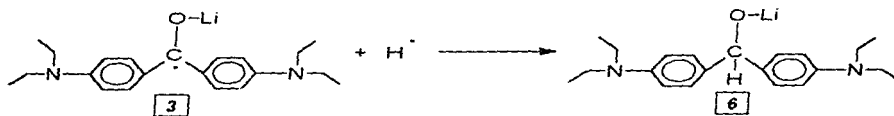
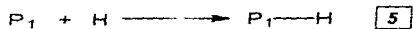
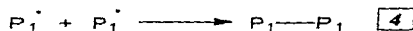
Así, la funcionalización de una cadena polimérica activa (representada por $\text{P}_1^- \text{Li}^+$) con 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB) ocurrirá por un mecanismo de transferencia de electrones (7) representado por las siguientes reacciones:



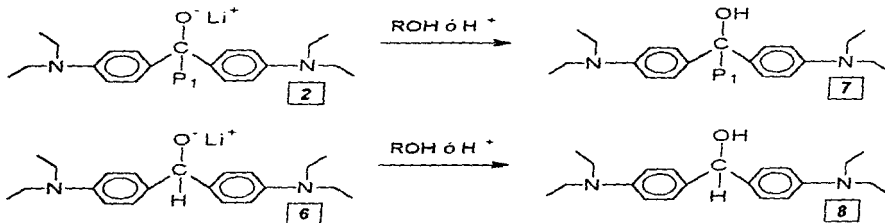
i) la combinación de la especie 1 dará la especie 2, y si no se lleva a cabo se obtienen dos radicales libres.



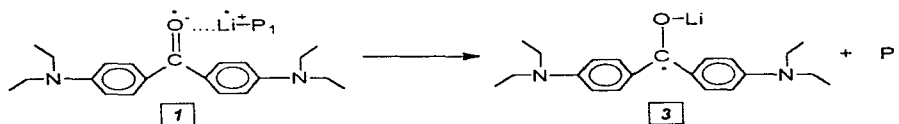
ii) si se forman los radicales libres se pueden formar las especies: 4, 5 y 6



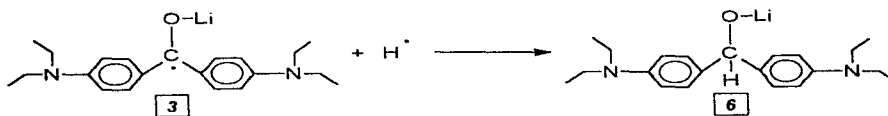
iii) al desactivar al polímero, agregando algún compuesto liberador de protones (alcohol) los sitios activos de las especies 2 y 6 se transforman en un grupo OH (especies 7 y 8).



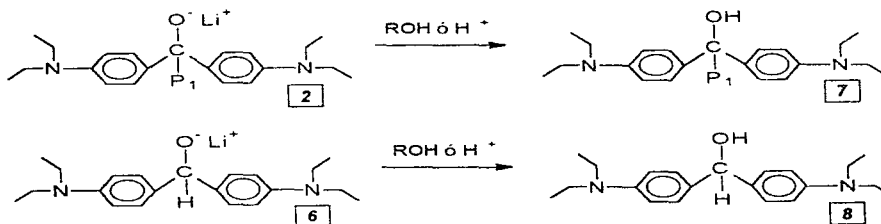
i) la combinación de la especie **1** dará la especie **2**, y si no se lleva a cabo se obtienen dos radicales libres.



ii) si se forman los radicales libres se pueden formar las especies: **4, 5 y 6**



iii) al desactivar al polímero, agregando algún compuesto liberador de protones (alcohol) los sitios activos de las especies **2** y **6** se transforman en un grupo OH (especies **7** y **8**).



4.12 CARACTERIZACIÓN

Actualmente existen muchas técnicas para caracterizar a un polímero debido a su tamaño, microestructura, forma y composición (determinación del peso molecular, técnicas espectroscópicas, análisis térmicos, etc.).

En éste trabajo la caracterización se enfocará a determinar la distribución de peso molecular, sus propiedades térmicas y, en el caso de los polímeros funcionalizados, su grado de funcionalización.

4.12.1 Peso Molecular

La característica que distingue a un polímero (macromolécula) de otras moléculas es su tamaño molecular (4). Es por esta razón que en la determinación de las características de un polímero es necesario conocer su peso molecular. Normalmente un polímero es polidisperso, es decir que tiene una distribución de pesos moleculares, en vez de uno solo. De esta forma, para poder conocer las características de un polímero polidisperso es necesario emplear un método que determine la distribución de pesos moleculares, que comúnmente se hace por fraccionación.

Se comenzará por definir cada uno de los pesos moleculares que se emplean en el área de polímeros para después pasar a su determinación.

i) Peso molecular numeral promedio (1)

El valor del peso molecular de una muestra de polímero depende en gran medida de el método de medición. Los métodos que se basan en el análisis de grupos terminales o propiedades coligativas (disminución del punto de congelación, elevación del punto de ebullición, presión osmótica) dan lugar al llamado peso molecular número promedio, porque se cuentan el número de moléculas de un peso determinado en la muestra. En estos métodos cada molécula contribuye igualmente sin importar su peso.

Así el peso total de una muestra de polímero (w) es la suma de los pesos de cada una de las especies moleculares presentes:

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$$

$$M_n = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

donde N y M son el número de moles y peso molecular respectivamente.

El peso molecular número promedio se obtiene cuando se hace un promedio en base al número de moléculas (N_i) de un tamaño particular (M_i).

ii) Por otra parte, los métodos que determinan el peso molecular basado en la masa o polarizabilidad de las especies como dispersión de luz y ultracentrifugación dan lugar al peso molecular peso promedio, representado por M_w . Mientras mayor sea la masa, será mayor la contribución al valor promedio. En estas técnicas las moléculas mas grandes contribuirán mas debido a que dispersan la luz en forma mas efectiva. En este caso la suma es de la fracción peso de cada especie multiplicada por su peso molecular.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

El cociente de M_w y M_n se conoce como índice de polidispersidad. Si $(M_w/M_n) \approx 1$ se dice que la muestra es monodispersa, es decir, todas las moléculas son iguales entre sí. En ocasiones es muy importante que la muestra sea monodispersa, especialmente en aquellos polímeros que se utilizan como estándares en la construcción de la curva de calibración de un cromatógrafo. Normalmente $M_w > M_n$.

iii) El peso molecular viscosimétrico promedio se define por la siguiente ecuación, y es otro parámetro útil en la caracterización de polímeros. Normalmente, el peso molecular viscosimétrico promedio (M_v) tiene un valor entre M_w y M_n (mas cercano al primero).

$$M_v = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

4.12.2 Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un método empleado para la determinación de pesos moleculares de una muestra polidispersa de polímero.

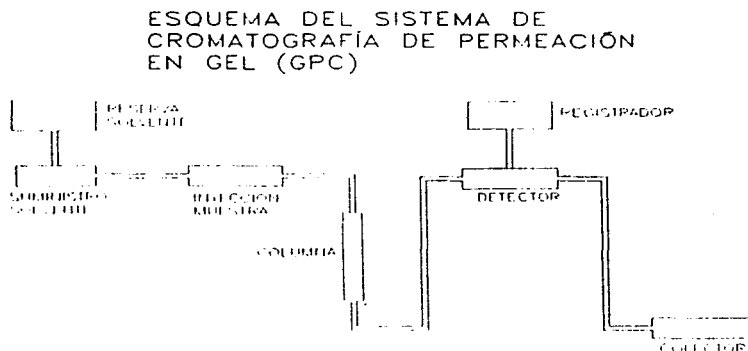
Tiene como objetivo separar moléculas cuyos tamaños varían en un amplio intervalo. La separación se da en una columna empacada con un gel o algún otro material microporoso, que sea capaz de discriminar a estas moléculas por su tamaño (4).

Esta separación implica que el tamaño o el peso molecular de un tipo de moléculas se encuentra fuera del rango de exclusión del gel empleado, mientras que el otro tipo de moléculas puede penetrar completamente los poros del gel (28), actualmente se piensa que la separación se basa en el volumen hidrodinámico de las moléculas y no propiamente en su peso molecular (1).

Así, aquellas moléculas cuyo tamaño se encuentre fuera del rango de exclusión del gel (moléculas grandes) eluirán mas rápido por la columna que las moléculas pequeñas. Estas diferencias en tiempo o volumen de elución serán pequeñas y deben ser detectables.

El sistema de cromatografía de permeación se muestra en la Figura 4-5.

Figura 4-5. Esquema del sistema de cromatografía de permeación en gel.



El método consiste en inyectar una solución diluida de la muestra polimérica polidispersa a un flujo continuo de solvente, el cual pasa a través de la columna empacada con partículas microporosas de gel. Así, la separación de las moléculas de polímero ocurre por penetración preferencial en el empaque.

Los requerimientos para un cromatograma confiable son:

1. Sistema de suministro de solvente: debe mantener el flujo a una velocidad constante
2. Empaque de la columna: apropiado para discriminar moléculas en un amplio intervalo de tamaño.
3. Sistema de inyección: debe suministrar pequeños volúmenes de la muestra disuelta sin alterar el flujo de solvente.
4. Sistema de detección: debe determinar la concentración de soluto en el solvente, y proporcionar datos cualitativos y cuantitativos de las fracciones

eluidas. Para éste propósito se emplean refractómetros diferenciales e instrumentos de absorción UV/visible (4) o IR (1), los cuales miden la absorción a una longitud de onda determinada, con la finalidad de detectar cambios de concentración en forma continua.

5. Sistema de manejo de datos

La selección del empaque de la columna dependerá de las características del solvente, del tamaño de las partículas de la muestra, y del tamaño del propio empaque. Normalmente se utilizan copolímeros entrecruzados de estireno-divinilbenceno, vidrios porosos o sílica.

El tamaño de poro del empaque debe ser elegido cuidadosamente para permitir diferenciar moléculas grandes de chicas. Existen empaques con un solo tamaño de poro y aquellos con tamaño de poro variable. El tamaño de poro de estos últimos se encuentra entre 0.5-10⁵nm, permitiendo discriminar pesos moleculares de 100 a 4⁷.

La cromatografía de permeación en gel es un método secundario para la determinación de pesos moleculares, es decir, los valores que reporta no son absolutos, por lo tanto es necesario calibrar con estándares (polímeros de peso molecular conocido) (4, 31).

Los estándares generalmente son polímeros de peso molecular entre 500-15⁶ (obtenidos por métodos absolutos) y con una distribución de peso molecular estrecha (≈ 1.05). Comúnmente se usan estándares de poliestireno, poli(metacrilato de metilo), cis-isopreno.

Métodos de calibración

i) Estándares con una distribución de peso molecular estrecha

Se determina el volumen de elución para cada polímero estándar por métodos absolutos y se hace pasar por la columna obteniendo una relación de $\log M$ contra V_e , donde M es el peso molecular y V_e es el volumen de elución. Si la calibración es lineal,

$$\log M = A - B V_e$$

ii) Calibración utilizando estándares polidispersos del mismo polímero a analizar

Se determinan M_n , M_w , M_v para el estándar y se construye una curva de calibración utilizando una muestra monodispersa. Los cálculos de M_n , M_w , M_v de la muestra polidispersa se hacen utilizando la curva de calibración inicial. Se comparan los valores calculados con aquellos previamente obtenidos (valores absolutos) y se ajustan por un método iterativo.

iii) Calibración universal.

Este método de calibración se basa en la dependencia del tamaño molecular efectivo o el volumen hidrodinámico sobre el producto de la viscosidad intrínseca de la solución $[\eta]$ y el volumen molar del soluto M , el cual es proporcional al peso molecular.

La curva de calibración universal de $\log([\eta]M)$ vs V_e se construye a partir de datos de viscosidad de la solución y mediciones de GPC para muestras de poliestireno monodispersas. La curva normalmente es lineal

$$\log([\eta]M) = C - D V_e$$

donde C y D son constantes empíricas propias del polímero estándar.

El uso de cualquiera de estos métodos de calibración debe hacerse con precaución. Si no existen estándares del polímero a analizar, los valores los pesos moleculares obtenidos del cromatograma deben ser empleados con

precaución. Existen casos para los cuales se pueden encontrar factores que relacionen al peso molecular obtenido por GPC (con un estándar distinto al polímero analizado) con el peso molecular real de la muestra. Si no es posible relacionar a estos valores, el resultado se expresa especificando la referencia.

En el caso de muestras polidispersas, los datos obtenidos se pueden utilizar directamente para calcular los valores promedio.

El cromatograma es un registro de la concentración del soluto a un tiempo (o volumen) de elución dado. Estos datos se suman para dar la curva de distribución acumulativa, la cual se normaliza para dar un peso total de 1. La diferencial de esta curva da la distribución de pesos diferenciales $W(M)$.

$$W(M) = \frac{dW_w}{dM} = \frac{dW_w}{dV} \frac{dV}{d(\log M)} \frac{d(\log M)}{dM} = \frac{dW_w}{dV} \frac{dV}{d(\log M)} \frac{1}{M}$$

donde

W_w = fracción de peso eluida hasta un volumen V (con un peso molecular menor a M)

dW_w/dV = altura del cromatograma

$d(\log M)/dV$ = gradiente de la curva de calibración en el volumen V

$d(\log M)/dM = 1/M$

Se relacionan con los valores promedio por medio de las siguientes ecuaciones:

$$Mn = \frac{1}{\int_{M1}^{Ma} \left(\frac{1}{M}\right) W(M) dM}$$

$$Mw = \frac{\int_{M1}^{Ma} M W(M) dM}{\int_{M1}^{Ma} W(M) dM}$$

$$Mz = \frac{\int_{M1}^{Ma} M^2 W(M) dM}{\int_{M1}^{Ma} W(M) dM}$$

$$Mv = \left[\frac{\int_{M1}^{Ma} M^a W(M) dM}{\int_{M1}^{Ma} W(M) dM} \right]^{1/2}$$

La distribución de pesos moleculares se presenta como una gráfica de la fracción mol, o del porcentaje (numero) de moles de un peso molecular dado $N(M)$ contra el peso molecular M , o como el peso de moléculas de un peso molecular dado $W(M)$ contra M .

4.12.3 Análisis Térmico

El análisis térmico abarca a todos aquellos métodos en los cuales se miden los cambios de alguna propiedad con la temperatura.

Cuando un vidrio amorfo se calienta aumenta su energía cinética y esta energía se traduce en movimientos moleculares de tipo rotacional y vibracional de corto alcance, manteniendo su forma cristalina. Conforme sigue aumentando la temperatura, el polímero comienza a perder su forma cristalina y adquiere la de un hule (1). La temperatura a la que se da esta transición se llama temperatura de transición vítrea y se representa por T_g . Si la temperatura sigue aumentando, el hule se funde y por lo tanto el material fluye. Esta transición está acompañada por movimientos moleculares de mayor alcance.

A continuación se mencionan algunos de los cambios de tipo macroscópico que le ocurren al polímero cuando alcanza la temperatura de transición vítrea:

- cambio en la entalpía (medido por calorimetría)
- disminución del módulo o de la rigidez (medido mecánicamente)
- cambio en el índice de refracción
- cambio en la conductividad térmica

Dado que la temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual se presenta un cambio importante en el movimiento molecular del polímero, todo aquello que restrinja el movimiento molecular provocará un aumento de la temperatura de transición. Es por esto que los polímeros entrecruzados o aquellos con sustituyentes "grandes" tendrán una T_g alta.

Los métodos que se utilizan para la medición de la temperatura de transición vítrea son:

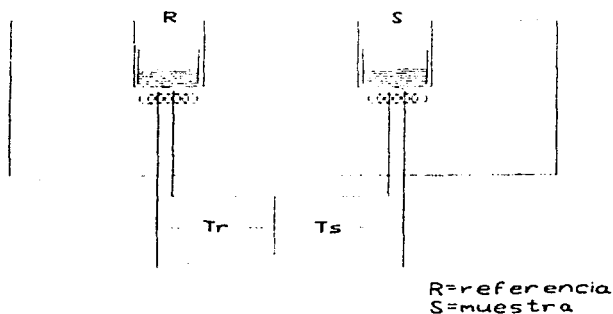
1. Calorimetría diferencial de barrido (Differential scanning calorimetry, DSC)
2. Análisis térmico diferencial (Differential thermal analysis, DTA)
3. Análisis térmico gravimétrico (Thermal gravimetric analysis, TGA)

El diagrama de un calorímetro diferencial de barrido típico se muestra en la Figura 4-6.

Características

- Este método es el preferido para la determinación de las propiedades térmicas.
- La muestra y la referencia tienen calentadores individuales para mantenerlas a la temperatura programada ($T_p(t)$).
- La referencia debe escogerse procurando que ésta no sufra alguna transición en el rango de temperatura a examinar.
- La temperatura de cada celda se mide de forma continua y se compara con el valor instantáneo de $T_p(t)$. El poder suministrado a cada celda es una función de

Figura 4-6. Esquema de un calorímetro diferencial de barrido.



la diferencia entre el valor programado y el actual. Para la muestra $W_s(T_s - T_p)$ y para la referencia es $W_r(T_r - T_p)$.

- Se grafica el poder requerido $\{W_s(T_s - T_p) - W_r(T_r - T_p)\}$ ó el flujo de calor $d\Delta Q/dt = d(Q_s - Q_r)/dt$ vs. temperatura (T_s, T_r, T_p) para encontrar la T_g .

- Cuando la muestra sufra alguna transición su temperatura será distinta de la temperatura exterior (o de la temperatura de la referencia) y se registrará una diferencia que está de acuerdo con la naturaleza termodinámica de esta transición.

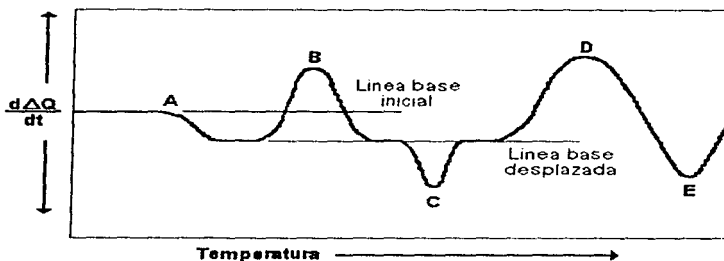
Si se ha programado un aumento en la temperatura y la transición es:

Exotérmica \therefore la diferencia será positiva ($T_s > T_r$)

Endotérmica \therefore la diferencia será negativa ($T_s < T_r$)

A continuación se muestra un análisis calorimétrico diferencial "ideal" (DSC). (A) representa la temperatura de transición vítrea, T_g ; (B) es el punto de fusión cristalino, T_m ; (C) representa el punto de cristalización; (D) entrecruzamiento; (E) es el punto de vaporización.

$d\Delta Q/dt$ es la diferencia de poder eléctrico entre la muestra y la referencia.



4.12.4 Espectrofotometría de Infrarrojo (34)

El análisis por infrarrojo puede ser utilizado para la identificación de sustancias puras o para la detección e identificación de impurezas. El espectro de infrarrojo de una muestra actúa como una especie de "huella digital" del compuesto analizado. El espectro de una mezcla es esencialmente la suma de los espectros de los compuestos individuales; sin embargo en el caso de reacciones de formación, asociación, disociación o polimerización ésta suma no se cumple.

El espectro de infrarrojo será especialmente útil cuando las impurezas contengan grupos o enlaces característicos ausentes en el compuesto puro.

Este espectro surge de los diferentes modos de vibración y rotación de una molécula. Los espectros rotacionales de las moléculas ocurren a longitudes de

onda largas ($>25\mu$), y a longitudes de onda menores a los 25μ la radiación tiene suficiente energía para causar cambios en los niveles tanto rotacional como vibracional de la molécula. La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para provocar la excitación de los electrones, pero sí hace que los átomos y los grupos de los compuestos orgánicos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen.

De acuerdo a la teoría cuántica, existen estados de energía discretos, tanto rotacional como vibracional, en los cuales puede existir una molécula. Si la molécula ha aumentado su estado energético de número cuántico J a aquel de número cuántico $J+1$, la energía involucrada en éste proceso será:

$$h\nu = \Delta E = E_{J+1} - E_J$$

y la frecuencia de la energía absorbida será:

$$\nu = h(J+1)/(4\pi^2 I)$$

El espectro puramente rotacional consistiría en líneas igualmente espaciadas, las frecuencias de las cuales son múltiplos de una frecuencia fundamental.

Antes de que una molécula pueda interactuar con energía radiante y producir un espectro de absorción rotacional, es necesario que la molécula en cuestión posea un momento dipolo permanente. Para que un modo vibracional aparezca en el espectro de infrarrojo es esencial que exista un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración. Es por esto que las moléculas como el N_2 , O_2 no absorban energía en la región de infrarrojo dado que no habrá cambio en el momento dipolar de la molécula.

El número de modos normales de vibración de una molécula no-lineal que posea más de cuatro átomos es igual a $3n-6$ donde n es el número de átomos de la molécula. Cada modo normal de vibración ocurre independientemente de los demás, y la banda de absorción para cada modo es una sola y se conoce como banda ó frecuencia fundamental.

En muchos de los modos normales de vibración de una molécula, los participantes de la vibración serán dos átomos unidos por un enlace químico. Tales modos de vibración tendrán frecuencias que dependen de las masas de los dos átomos vibrantes y de la constante de la fuerza del enlace que los mantiene unidos. Estas frecuencias son afectadas ligeramente por los átomos adyacentes a los dos en cuestión; por lo tanto estos modos vibracionales son característicos de los grupos en la molécula y útiles en la identificación de un compuesto.

En la región del infrarrojo cercano (0.7μ a 3.5μ) las bandas fuertes se deben principalmente a las vibraciones de estiramiento de grupos que contienen enlaces de hidrógeno tales como C-H, N-H y O-H.

Se obtiene mucha información del compuesto a analizar dado que la mayoría de las bandas individuales que se presentan en el espectro de infrarrojo son características de los pares específicos o grupos de átomos que constituyen a las moléculas. En la región fundamental de 2.5μ a 50μ , las bandas de absorción generalmente se deben a los grupos específicos de las moléculas.

La posición de una banda debida a un grupo varía ligeramente de acuerdo a los grupos que la rodean, sin embargo se pueden asignar regiones generales a algunos tipos de enlaces.

En los espectros de infrarrojo pueden observarse sobretonos (armónicos) de las bandas de absorción fundamentales aunque estos sobretonos presentan una intensidad muy reducida.

Los picos de absorción en el infrarrojo generalmente se miden en números de onda (cm^{-1}) o en micrones (μ). Los números de onda son unidades de frecuencia que corresponden al número de ciclos de la onda en cada centímetro; los micrones son medidas de longitud de onda ($1\mu=10^{-4}\text{cm}$).

4.12.5 Titulación química

El método mediante el cual se determinará el porcentaje de funcionalización del polímero estrellado es el de titulación ácido base.

La determinación del grado de funcionalización de los polímeros estrellados funcionalizados con 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona se basa en hacer reaccionar los grupos amino e hidroxilo (bases débiles) con ácido perclórico, en una solución de ácido acético y con violeta cristal como indicador. Este método ha sido probado previamente con DEAB y DMAB (4-dimetilaminobenzofenona) alcanzando una precisión del 98% para polibutadienos y 90% para copolímeros estireno-butadieno (8).

Es necesario recordar algunos principios básicos que ayudarán a comprender la reacción de titulación.

Existen dos teorías principales que definen a un ácido y a una base. La primera es la propuesta por Brönsted-Lowry y la segunda es de Lewis.

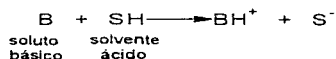
De acuerdo a la teoría de Brönsted-Lowry, un ácido es aquella especie capaz de ceder un protón, por lo que una base es aquella que acepta un protón. De acuerdo a esta teoría, la fuerza de un ácido depende de su tendencia a ceder un protón, y la fuerza de la base depende de su tendencia a aceptar un protón.

De acuerdo a la teoría de Lewis, una base es una sustancia capaz de donar un par de electrones, mientras que una base es una sustancia que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente.

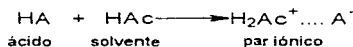
En la titulación de una base débil (grupos amino e hidroxilo) se deben elegir condiciones de manera que el equilibrio de la reacción se desplace a la derecha para obtener un punto final claro. Esto se logra:

i) Escogiendo un disolvente que no sea básico (para que la basicidad del disolvente no intervenga en la determinación del punto final o punto de equivalencia).

El ácido acético (representado por HAC) es un disolvente protogénico, es decir que tiende a donar protones a los solutos:

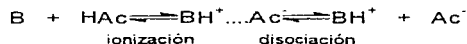


Sin embargo también presenta tendencias protofilicas manifestadas por la aceptación de protones de ácidos fuertes (proceso de ionización):



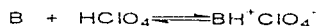
Debido a la constante dieléctrica del HAC, un ácido fuerte existirá en la forma de par iónico y no disociado en sus iones.

Por otra parte, si las bases presentes en el medio de reacción son débiles, en HAC formarán el par iónico pero no se disociarán en sus iones:



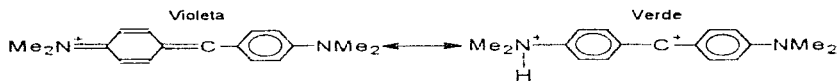
ii) Usando como titulante a un ácido tan fuerte como sea posible.

El ácido perclórico (HClO₄) es el más fuerte de los ácidos minerales mas comunes, por lo que será el titulante.



iii) Usando un indicador que permita detectar un punto final claramente.

Para determinar el punto final de una titulación ácido-base, se emplea un método potenciométrico o bien un indicador ácido-base. Los indicadores ácido-base son ácidos débiles o bases débiles que presentan cambios de coloración evidentes. Estos indicadores en general son ácidos orgánicos que tienen uno o mas protones ionizables. Las formas protonadas o desprotonadas de estas moléculas tienen diferentes colores.



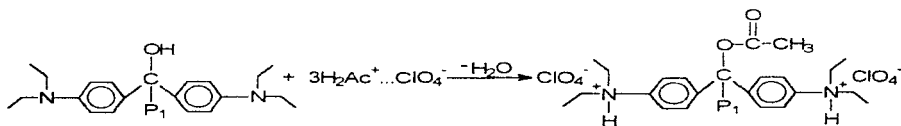
En soluciones acuosas el cambio de color de la molécula de indicador se puede emplear para "mostrar" una actividad específica de H^+ , sin embargo en ácido acético el equilibrio del indicador está determinado por la concentración del ácido fuerte libre (ácido perclórico). Un indicador ácido-base reacciona con ácido perclórico para formar el correspondiente par iónico:



Al titular un solo ácido o base, el indicador actúa como un segundo ácido o base. El indicador es más débil que el ácido principal y se introduce al sistema en una concentración menor, por consiguiente se titula después que él. El violeta cristal es un indicador utilizado en la titulación ácido-base en disoluciones no-acuosas especialmente de aminas; sin embargo la detección del punto final no es muy clara.

El disolvente elegido para solubilizar al polímero funcionalizado que no afectara las condiciones de titulación del DEAB (inerte y miscible con las sustancias presentes en la titulación) fue el benceno. El benceno (C_6H_6) es un disolvente inerte (líquido aprótico no-polar; incapaz de transferir protones) cuya constante dieléctrica es baja.

La estequiometría de la reacción de titulación de los polímeros funcionalizados con DEAB es de 3:1 con respecto al ácido perclórico y puede explicarse en función de la estructura de la especie oligomérica que tiene dos grupos amino y uno hidroxilo susceptibles de reaccionar con $HClO_4$. La reacción se presenta a continuación (8):



5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En éste capítulo se presenta el desarrollo experimental, dividido en cinco partes:

- i) Reactivos: función, preparación y cantidades
- ii) Equipo: descripción
- iii) Síntesis: descripción
- iv) Caracterización
- v) Cálculos

5.1 REACTIVOS: FUNCIÓN, PREPARACIÓN Y CANTIDADES

5.1.1 Reactivos: función

En la presente sección se describen las características principales de los materiales empleados en la síntesis de los polibutadienos estrellados y funcionalizados que se investigaron. En la Tabla 2 se mencionan, entre otras cosas, las funciones que desempeñó cada uno de ellos, así como su proveedor.

Tabla 5-1. Características y funciones de los reactivos.

Reactivo	Ciclohexano (Clx)	1,3 Butadieno (Btd)	Divinilbenceno (DVB)
Formula Molecular	C ₆ H ₆	C ₄ H ₆	C ₁₀ H ₁₀
Peso Molecular (g/gmol)	84.16	54.09	130.19
Pureza o concentración	Grado Reactivo	Grado Reactivo	65% isómeros m.p DVB 35% etilvinilbenceno
Densidad (g/ml)	0.78	0.62	0.91
Otros	-	inhibido con p-tert-butilcatecol	estabilizado con 4-ter-butilpirocatequina
Proveedor	INSA	INSA	Aldrich
Función	Solvente	Monómero 1	Monómero 2

Reactivo	n-Butillitio (n-BuLi)	4,4'-bis(dietilamino) benzofenona (DEAB)	N,N,N',N' tetrametiletilén diamina (TMEDA)
Formula Molecular	C ₄ H ₉ Li	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O	C ₆ H ₁₆ N ₂
Peso Molecular (g/gmol)	64.06	324.42	116.21
Pureza o concentración	1.2874M en ciclohexano	Grado Técnico	99%+
Densidad (g/ml)	-	-	0.77
Otros	"Pirofórico"	mp=95°C	-
Proveedor	INSA/FMC	INSA	INSA
Función	Iniciador	Funcionalizador	Modificador; acompanyante

Reactivo	2-Isopropanol	IRGANOX 1076	Butilhidroxitolueno (BHT)
Formula Molecular	C ₃ H ₈ O	C ₃₅ H ₅₂ O ₁₆	C ₁₃ H ₂₄ O
Peso Molecular (g/gmol)	60.097	530	196
Pureza o concentración	99.7%	Grado Técnico	Grado Técnico
Densidad (g/ml)	0.782	-	-
Otros	-	-	-
Proveedor	INSA	INSA	INSA
Función	Desactivante	Antioxidante	Antioxidante

Reactivo	1,10 Fenantrolina	Acido Acético (HAc)	Acido Perclórico (HClO ₄)
Formula Molecular	C ₁₂ H ₈ N ₂	C ₂ H ₄ O ₂	HClO ₄
Peso Molecular (g/gmol)	180.20	60.05	100.5
Pureza o concentración	99+%	100%	0.1M en ácido acético
Densidad (g/ml)	-	1.05	0.01
Otros	mp=115°C	-	-
Proveedor	MERCK	MERCK	MERCK
Función	Indicador para la titulación de venenos	Solvente/Titulante	Titulante

Reactivo	Violeta Cresol	Benceno	Nitrógeno (N ₂)
Formula Molecular	C ₂₅ H ₃₀ N ₃	C ₆ H ₆	N ₂
Peso Molecular (g/gmol)	372.43	78.114	28
Pureza o concentración	99%	99%	UAP
Densidad (g/ml)	-	0.878-0.879g/ml	-
Otros	mp=215°C	-	-
Proveedor	ALDRICH	J.T. BAKER	LINDE
Función	Indicador para la determinación del porcentaje de funcionalización	Solvente	Atmósfera inerte

5.1.2 Reactivos: preparación

En ésta sección se describirá la preparación de las disoluciones de algunos reactivos.

Simbología:	M _x	Molaridad de x	(moles x/L solución)
	Mol _x	Moles de x	(gmol)
	W _x	Peso de x	(g)
	V _x	Volumen de x	(ml)
	V ^{sol}	Volumen de la solución de x	(ml)

i) Disolución de divinilbenceno

1. En un matríz limpio y seco (M1) se miden 10ml de ciclohexano.
2. Se tapa el matríz M1 y se le hace circular nitrógeno para lograr una atmósfera inerte.
3. Se le agregan 0.2ml del indicador para la titulación de venenos (1,10 fenantrolina); en éste momento el ciclohexano torna amarillo.
4. Se titula con n-butillitio hasta el vire a rojo, con la finalidad de eliminar los venenos presentes (H₂O).
5. Con una jeringa graduada de 10ml se toman 10ml del divinilbenceno.

6. Se inyecta el divinilbenceno al matr az M1 el cual contiene ciclohexano y se agita. Dado que el divinilbenceno se encuentra impuro, el ciclohexano perderá el título, razón por la que se debe retitular la disolución.

7. El cálculo de la molaridad de la disolución de DVB se hace utilizando la fórmula que se presenta a continuación, sustituyendo $V_{DVB}=10\text{ml}$, ($M_{DVB}=3.5\text{molDVB/Lsol}$).

8. Para conocer el volumen de disolución de DVB que deberá ser inyectado al reactor de acuerdo a la formulación deseada es necesario especificar $R=[DVB]/[RLi]$ y conocer las moles de n-BuLi presentes en el reactor.

$$M_{DVB} = \frac{\text{Mol}_{DVB}}{V_{SOL}} = \frac{V_{DVB}(0.91\text{g/ml})}{(10\text{ml}_{CLX} + V_{DVB})(130.19\text{g/mol})} \left(\frac{1000\text{ml}_{SOL}}{1\text{L}_{SOL}} \right)$$

$$R = \frac{\text{Mol}_{DVB}}{\text{Mol}_{Li}}$$

$$V_{SOL}^{DVB} = \frac{\text{Mol}_{Li} \cdot R}{M_{DVB}} \left(\frac{1000\text{ml}_{SOL}}{1\text{L}_{SOL}} \right)$$

ii) Disolución de 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB)

1. La concentración de la disolución de DEAB que se utilizó fue de 0.25M.
2. En un matr az limpio y seco (M1) se miden 50ml de ciclohexano.
3. Se tapa el matr az M1 y se le hace circular n tr geno para tener un atmósfera inerte.
4. Se le agregan 0.2ml del indicador para la titulación de venenos; en éste momento el ciclohexano torna amarillo.
5. Se titula con n-butillitio hasta el vire a rojo, con la finalidad de eliminar los venenos presentes.
6. En otro matr az limpio y seco se pesan 3.645g de DEAB.
7. Se tapa el matr az (M2) y se le hace circular n tr geno para lograr una atmósfera inerte.
8. Con una jeringa graduada se trasvasa el ciclohexano titulado del matr az M1 al matr az M2, que contiene DEAB, hasta aforar a 50ml. Dado que el

DEAB es poco soluble en ciclohexano a temperatura ambiente es necesario calentar la disolución en un baño maría a 70°C, agitándola continuamente.

9. Una vez disuelto el DEAB se retitula la disolución (en caliente) hasta el vire a naranja. Se retitula con la finalidad de eliminar los venenos que contiene el DEAB.

Nota: La inyección de la solución de DEAB debe hacerse en caliente, de otra forma, el DEAB precipitará en la jeringa.

iii) Disolución de TMEDA

1. En un matríz limpio y seco (M1) se miden 25ml de ciclohexano.
2. Se tapa el matríz M1 y se le hace circular nitrógeno para lograr una atmósfera inerte; se le agregan 0.2ml del indicador para la titulación de venenos (el ciclohexano torna amarillo).
3. Se titula con n-butillitio hasta el vire a rojo, con la finalidad de eliminar los venenos presentes.
4. Se prepara otro matríz aforado de 25ml (M2), haciéndole circular nitrógeno para lograr una atmósfera inerte.
5. Con una jeringa graduada se trasvasan 10ml de ciclohexano al matríz M2.
6. Se miden 9.75ml de TMEDA con una jeringa graduada de 10ml y se trasvasan al matríz M2, el cual contiene ciclohexano titulado. Como el TMEDA puede tener venenos, lógicamente hará que el ciclohexano limpio pierda el título (torne amarillo).
7. Se le agrega ciclohexano titulado a la disolución que está en M2, aforando a 25ml; al final la disolución será amarilla y esto es debido a los venenos presentes en el TMEDA. La titulación de estos venenos se hará una vez que se haya inyectado TMEDA al reactor.
8. El cálculo de la concentración de la disolución final será:

$$M_{\text{TMEDA}} = \frac{(V_{\text{TMEDA}})(0.77 \text{ g ml})}{(116.21 \text{ g/gmol})(25 \text{ ml}_{\text{SOL}})}$$

5.1.3 Reactivos: cantidades

En ésta sección se describe el cálculo de las cantidades a utilizar de los reactivos principales.

Estas cantidades están determinadas por las características de:

- el tamaño de las cadenas de polibutadieno (cadenas precursoras)
- el iniciador multiquélico, específicamente, la relación molar [DVB]/[RLi]
- la funcionalización de las cadenas terminales vivas

i) Butadieno (relación solvente/monómero)

La viscosidad de la solución polimérica está fuertemente influenciada por la relación solvente/monómero utilizada. La viscosidad y la relación solvente/monómero mantienen una relación inversa, por lo que para polímeros de alto peso molecular se recomienda que la relación sea mayor a 10. Si los polímeros son de bajo peso molecular (<15,000) la relación puede ser menor.

ii) n-Butillitio (peso molecular)

El peso molecular de un polímero estará determinado por la masa de monómero y las moles de iniciador (Mol_{Li}), por lo tanto, conociendo la cantidad de monómero que se puede manejar en el reactor y el peso molecular del polímero deseado, se puede calcular el número de moles de iniciador a partir de la siguiente ecuación:

$$Mol_{INICIADOR} = \frac{W_{MONOMERO}}{Mw_{POLIMERO}}$$

iii) 2-Isopropanol

Como se mencionó anteriormente, el 2-isopropanol es un agente desactivante en la polimerización aniónica, dado su carácter de donador de protones. La terminación de la reacción se dio por adición de 2-isopropanol al polímero activo; la cantidad estará determinada por las moles de n-BuLi presentes en la muestra.

$$V_{ISOH}^{SOL} = \frac{Mol_{BuLi}}{M_{ISOH}^{SOL}} \left(\frac{1 Mol_{ISOH}}{1 Mol_{BuLi}} \right) \left(\frac{1000 ml_{SOL}}{1 L_{SOL}} \right)$$

iv) *4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB)*

La cantidad de DEAB utilizada dependerá de las moles de n-BuLi presentes en el reactor durante la reacción de funcionalización. La estequiometría del DEAB con respecto al n-BuLi, como se vio en el Marco Teórico, es 1:1.

Con el propósito de asegurar un alto grado de funcionalización comúnmente se agrega un exceso de DEAB (en una relación molar de 2:1 con respecto a las moles de Li presentes).

Así, el volumen de disolución de DEAB a inyectar se calcula como sigue:

$$\text{Mol}_{\text{DEAB}} = \text{Mol}_{\text{Li}} \left(\frac{2\text{Mol}_{\text{DEAB}}}{1\text{Mol}_{\text{Li}}} \right)$$
$$V_{\text{SOL}}^{\text{DEAB}} = \frac{\text{Mol}_{\text{DEAB}}}{M_{\text{DEAB}}} \left(\frac{1000\text{ml}_{\text{SOL}}}{1\text{L}_{\text{SOL}}} \right)$$

v) *N,N,N',N' tetrametiletiléndiamina (TMEDA)*

Con el propósito de eliminar los efectos de agregados durante la síntesis del polibutadieno precursor, se utilizó TMEDA. La cantidad de TMEDA empleada dependerá de las moles de n-BuLi presentes en el reactor y comúnmente se utiliza en una relación de 2:1 con respecto a las moles de Li (32).

Así, el volumen de TMEDA empleado será:

$$V_{\text{SOL}}^{\text{TMEDA}} = \frac{\text{Mol}_{\text{Li}}}{M_{\text{TMEDA}}} \left(\frac{2\text{Mol}_{\text{TMEDA}}}{1\text{Mol}_{\text{Li}}} \right)$$

vi) *Antioxidantes*

Para proteger al polímero durante el proceso de secado se le adicionan antioxidantes; la cantidad de empleada de ellos dependerá de la masa de monómero presente en la mezcla reaccionante.

$$V_{\text{SOL}}^{\text{AO}} = \frac{W_{\text{POLIM}}}{C_{\text{AO}}} \left(\frac{0.3\text{g}_{\text{AO}}}{100\text{g}_{\text{POLIM}}} \right)$$

5.2 EQUIPO: DESCRIPCIÓN

El sistema de polimerización aniónica que se utilizó para la síntesis de los polímeros estrellados y funcionalizados se muestra en la Figura 5-1, y consiste básicamente en un sistema de suministro y cuantificación de reactivos, dos reactores de polimerización acoplados y un baño para el intercambio térmico.

5.2.1 Suministro de reactivos

El suministro de reactivos a los reactores de polimerización se hace utilizando nitrógeno como fuerza motriz. Los reactivos se encuentran almacenados en sus respectivos contenedores (un tanque para el ciclohexano y una bala para el butadieno), los cuales tienen una línea de entrada de nitrógeno (línea de presión) y una de salida de reactivo. Estas líneas de salida llegan a columnas empacadas con alúmina activa, en las cuales se purifican los reactivos, básicamente se elimina la humedad y, para el caso del butadieno, se extrae al inhibidor (tert-butilcatecol). Una vez que los reactivos han pasado por las columnas empacadas entran a los medidores, donde se fija el volumen deseado y, otra vez, por presión, se envían a los reactores.

5.2.2 Reactores

El sistema consta de dos reactores, R1 y R2 de 500ml y de 1000ml respectivamente. R1 y R2 pueden operarse en forma semi-continua (semi-batch), es decir, una vez cargado el reactivo que va en mayor proporción, el correactivo limitante se cargará durante el curso de la reacción.

Cada reactor tiene un sistema de agitación propio, sin embargo ambos comparten el sistema de calentamiento/enfriamiento. En R1 el control de temperatura se hace con un serpentín interior el cual se alimenta del agua proveniente de un baño a temperatura constante (marca Nessler). El control de la temperatura del reactor R2 se hace con un serpentín interior y con una chaqueta de vidrio, alimentados por el mismo baño que suministra de agua a R1, como se muestra en la Figura 5-1.

Sistema de Polimerización Aniónico en Solución

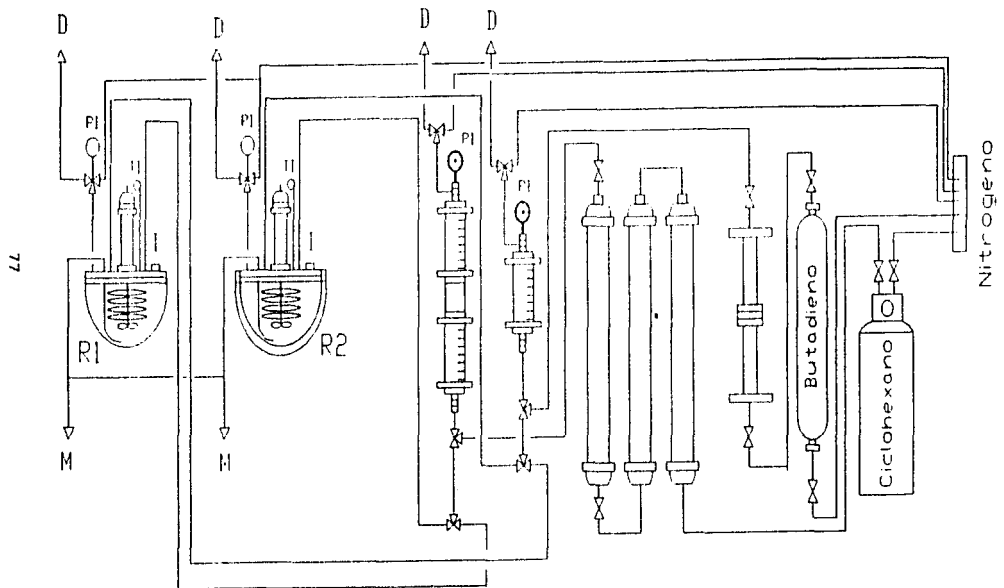


Figura 5-1. Esquema del sistema de polimerización aniónica en solución.

Así mismo, cada uno de los reactores cuenta con alimentación de ciclohexano, butadieno, y nitrógeno. Los demás reactivos (indicador, iniciador, funcionalizador, etc.) se introducen a los reactores con jeringas graduadas, vía el septum de cada uno.

El seguimiento de la reacción de polimerización (que es una reacción exotérmica) se hace con ayuda del manómetro y del termómetro. Al inicio de la reacción el aumento en la presión es ocasionado por la presencia de butadieno y por el aumento de la temperatura (propio de una reacción exotérmica); en tanto que al final de la polimerización la presión disminuye tanto por consumo del monómero como por la disminución de temperatura.

Ambos reactores, R1 y R2, cuentan con una válvula de seguridad, la cual está calibrada a 70psig para efectos de seguridad; en general la presión máxima de operación es de 30-40psig.

Los reactores tienen líneas de descarga independientes y una línea que los comunica; la ventaja que presenta ésta línea intercomunicante es que permite trasvasar el contenido del reactor R1 al reactor R2 sin riesgo de entrada de venenos al sistema.

5.2.3 Muestreo

El procedimiento de muestreo es el mismo en todos los casos. Se hace aprovechando la presión del reactor y el hecho de que el tubo buzo del reactor descarga a la atmósfera; en caso de que el polímero sea muy viscoso, el reactor se presiona con nitrógeno para permitir el muestreo.

Los recipientes en los que se recibe la muestra deben estar perfectamente limpios y secos. La muestra se recibe en un exceso de 2-isopropanol con la finalidad de desactivar a los sitios "vivos". El recipiente se tapa y se agita vigorosamente; se le adicionan antioxidantes en una cantidad determinada por la masa de monómero presente en la muestra. El recipiente de la muestra debe ser hermético y cubrirse perfectamente de la luz, para prevenir reacciones de entrecruzamiento.

5.3 SÍNTESIS: DESCRIPCIÓN

En el Marco Teórico se examinaron los parámetros que afectan a la síntesis de los polímeros estrellados (con forma de estrella) y por ende del iniciador multiquético. Se mencionaron conceptos tales como la relación molar $[DVB]/[RLi]$, el peso molecular del precursor y el tiempo de reacción.

Los experimentos realizados para investigar el efecto de éstos parámetros sobre el grado de acoplamiento, la eficiencia de acoplamiento y el grado de funcionalización se exponen a continuación.

5.3.1 Serie A

El objetivo de la Serie A es sintetizar polímeros estrellados y funcionalizados de bajo peso molecular ($<20,000$). Ésta serie está enfocada principalmente a la determinación de la influencia de la relación molar $[\text{divinilbenceno}]/[n\text{-butilitio}]$, R, y del peso molecular del precursor sobre las características del iniciador multiquético.

La descripción de los experimentos que constituyen ésta serie se divide en tres secciones secuenciales:

- i) síntesis del precursor y del iniciador multiquético
- ii) producción de polímeros estrellados de bajo peso molecular
- iii) funcionalización de los polímeros de bajo peso molecular

En la Tabla 5-2 se presentan las características generales de los experimentos hechos para sintetizar los polímeros de bajo peso molecular. En la primera columna se muestra el nombre de la prueba, en la segunda la relación molar $[DVB]/[RLi]$ que caracterizará al sistema y en la última columna aparece el peso molecular esperado de las cadenas precursoras.

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

Tabla 5-2. Síntesis de polímeros de bajo peso molecular, Serie A.

Prueba	$R=[DVB]/[RLi]$	Peso molecular del precursor; (DP) _{precursor}
Rama 1-1	0.27	500 ; (9)
Rama 1-2	0.27	1500 ; (27)
Rama 1-3	0.27	3000 ; (55)
Rama 2-1	1	500 ; (9)
Rama 2-2	1	1500 ; (27)
Rama 2-3	1	3000 ; (55)
Rama 3-2	3	1500 ; (27)
Rama 3-3	3	3000 ; (55)

i) Síntesis del precursor y del MCl: Pruebas Rama 1-1... Rama 3-3

A continuación se presenta el procedimiento general de preparación de los iniciadores multiquélicos utilizados en la síntesis de polímeros de bajo peso molecular. Las únicas diferencias entre los iniciadores de las pruebas enlistadas anteriormente es, en unos casos, el peso molecular del precursor, y en otros, la relación molar $[DVB]/[RLi]$. En la Tabla 5-3, que se encuentra al final de ésta sección, se resumen las cantidades de los reactivos que se utilizan en la preparación del precursor y del MCl de ésta serie.

1. Se adicionan 550ml de ciclohexano y 5, 15 o 30ml de butadieno (dependiendo del peso molecular del precursor) al reactor R1; se neutralizan los venenos y se inicia la polimerización de butadieno (formación del precursor) al inyectar el n-BuLi activo (5.0ml en todos los casos); en éste momento la mezcla reaccionante es amarilla.
2. A 1hr de iniciada la reacción, o una vez que la presión y temperatura hayan regresado a su valor original, se toma la primera muestra (Rama *-*.1). Después de éste tiempo se adiciona un volumen determinado de la solución de DVB, volumen que dependerá del valor de R que se esté investigando (ver Reactivos: cantidades, DVB); la reacción de acoplamiento procede por 2hr y se toma la segunda muestra (Rama *-*.2). La mezcla reaccionante es roja debido a la polimerización del DVB; ésta segunda muestra corresponde al iniciador multiquélico.

Tabla 5-3. Cantidades de los reactivos utilizados en la síntesis de los iniciadores multiquélicos (MCI) de la Serie A.

Prueba	Ciclohexano (ml)	Butadieno (ml)	R	DVB, 3.495M (ml)	n-BuLi, 1.2874M (ml)
Rama 1-1	550	5	0.27	0.50	5.0
Rama 1-2	550	15	0.27	0.50	5.0
Rama 1-3	550	30	0.27	0.50	5.0
Rama 2-1	550	5	1	1.85	5.0
Rama 2-2	550	15	1	1.85	5.0
Rama 2-3	550	30	1	1.85	5.0
Rama 3-2	550	15	2.98	5.50	5.0
Rama 3-3	550	30	2.98	5.50	5.0

ii) Producción de polibutadieno estrellado de bajo peso molecular

3. Una vez sintetizado el MCI se polimerizará a partir de él, alimentando 40ml de butadieno (primera adición) al reactor donde se sintetizó el MCI. A 1hr de la primera adición de butadieno se toma la tercera muestra (Rama *-*.3); la mezcla reaccionante nuevamente torna amarilla, color característico de la polimerización de butadieno. Se vuelven a alimentar 40ml de butadieno y se polimeriza por 1hr; ésta segunda adición de butadieno tiene como finalidad aumentar el tamaño de las ramas del polímero estrellado; se toma la cuarta muestra (Rama *-*.4) la cual corresponde al polibutadieno estrellado de bajo peso molecular, la solución permanece amarilla.

iii) Funcionalización del polibutadieno estrellado de bajo peso molecular

4. Se funcionalizan las puntas de los brazos del polibutadieno activo con la solución de DEAB. Después de 1hr de funcionalización se toma la quinta y última muestra (Rama *-*.5); ésta muestra corresponde al polibutadieno estrellado funcionalizado. La mezcla reaccionante torna verde y luego rojo oscuro, colores característicos de la funcionalización de polibutadieno con DEAB.

5.3.2 Serie B

El objetivo de la Serie B es sintetizar polímeros estrellados (con forma de estrella) y funcionalizados de alto peso molecular (>20,000). Ésta serie tiene por objetivo principal determinar el efecto del tiempo de acoplamiento y de la presencia de TMEDA sobre las características del iniciador multiquélico.

Al igual que en la serie anterior, la descripción de los experimentos se divide en tres secciones:

- i) síntesis del precursor y del iniciador multiquélico
- ii) producción de polímeros estrellados de alto peso molecular
- iii) funcionalización de los polímeros de alto peso molecular

Así, las diferencias entre ésta serie y la Serie A son :

- el tiempo de duración de la reacción de acoplamiento
- la polimerización del precursor en presencia de TMEDA con el objetivo de prevenir la formación de agregados
- el peso molecular del polímero final

En la Tabla 5-4 se presentan las características generales de los experimentos hechos para sintetizar los polímeros de alto peso molecular.

En la primera columna aparece el nombre de la prueba, en la segunda la relación molar [DVB]/[RLi] que caracterizará al sistema, en la tercera el peso molecular esperado de las cadenas precursoras y en la última columna la presencia del modificador (TMEDA).

Tabla 5-4. Síntesis de polímeros de alto peso molecular

Prueba	$R=[DVB]/[RLi]$	Peso molecular del precursor; (DP) _{Precur}	Modificador
SC3-3	3.12	3000 ; (55)	-
CC3-3	3.12	3000 ; (55)	TMEDA
SC4-3	5.00	3000 ; (55)	-
CC4-3	5.00	3000 ; (55)	TMEDA

i) Síntesis del precursor y del MCI: Pruebas SC3-3...CC4-3

1. La preparación del MCI se hace siguiendo el mismo procedimiento que en la Serie A, sin embargo, en éste caso la reacción de acoplamiento con DVB procede por 5hr en vez de 2hr. En el caso de las pruebas hechas en presencia de modificador, el TMEDA se cargará al reactor antes del butadieno. Dado que le peso molecular esperado del precursor es de 3000 en todos los casos, siempre se preparará con 30ml de butadieno. Se siguió el curso de la reacción tomando muestras a los 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 300min después de la alimentación de DVB.

La Tabla 5-5 resumen las cantidades de los reactivos utilizados en la preparación del precursor y del iniciador multiquélico de ésta serie.

Tabla 5-5. Cantidades de los reactivos utilizados en la síntesis de los iniciadores multiquélicos de la Serie B.

Prueba	Ciclohexano (ml)	Butadieno (ml)	R	DVB, 3.495M (ml)	n-BuLi, 1.2874M (ml)
SC3-3	550	30	3.12	0.50	5.0
CC3-3	550	30	3.12	0.50	5.0
SC4-3	550	30	5	1.85	5.0
CC4-3	550	30	5	1.85	5.0

ii) Producción de polibutadieno estrellado de alto peso molecular

2. Se alimenta un volumen determinado del MCI al reactor R2, el cual contiene 600ml de ciclohexano titulado. Una vez que el MCI se encuentra en R2 se cargan 80ml de butadieno y comienza la polimerización.

3. Agotado el monómero (la presión regresa a su valor original) se toma la décima muestra (SC/CC*-*.10) que corresponde al polibutadieno estrellado de alto peso molecular.

iii) Funcionalización del polibutadieno estrellado de alto peso molecular

4. Al igual que en la serie pasada, se funcionalizan las puntas de los brazos de la estrella con la solución de DEAB; después de 1hr de funcionalización se toma la última muestra (SC/CC*-.11).

5.4 CARACTERIZACIÓN

Los precursores, los iniciadores multiquélicos y los polímeros estrellados se caracterizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC), para determinar la distribución de pesos moleculares, el peso molecular numeral promedio (Mn), el peso molecular peso promedio (Mw), la polidispersidad de la muestra y la eficiencia de acoplamiento; por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para observar el efecto de la funcionalización sobre las propiedades térmicas de los materiales, especialmente la temperatura de transición vítrea (Tg); por espectroscopía de infrarrojo (IR) para determinar la presencia de los grupos funcionales derivados del DEAB en el polímero; y por titulación química para determinar el grado de funcionalización.

Los análisis de GPC y DSC fueron hechos en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Industrias Negromex en Altamira, Tamaulipas; el de IR fue hecho en el laboratorio de espectrofotometría de la USAI (Ciudad Universitaria, UNAM).

Análisis por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

i) Preparación de las muestras

El polímero disuelto en ciclohexano se seca a vacío por espacio de 5hr a 70°C.

ii) Procedimiento

La determinación de la distribución de pesos moleculares se hizo empleando un estándar de poliestireno, por lo que los pesos moleculares resultantes del análisis deberán referirse a éste estándar.

Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido

i) Preparación de las muestras

El polímero disuelto en ciclohexano se seca a vacío por espacio de 5hr a 70°C.

Análisis por Espectroscopía Infrarrojo (IR)

El análisis espectrosópico se hizo siguiendo una técnica conocida, que consiste básicamente en barrer una solución de concentración conocida del polímero con radiación en la región del infrarrojo, para obtener el espectro correspondiente, el cual será característico de los principales componentes de la solución. Se analizan los espectros correspondientes al polímero funcionalizado y al no-funcionalizado para determinar las diferencias entre ellos.

i) Preparación de las muestras

Polímero no-funcionalizado. Se seca a vacío por espacio de 5hr a 70°C.

Polímero funcionalizado. Dado que la reacción de funcionalización se hizo con exceso de DEAB, es necesario purificar la muestra con el propósito de que en el análisis de grupos funcionales únicamente aparezcan las señales de aquellos grupos que hayan reaccionado con las cadenas vivas de polímero y se hayan adicionado a él.

La purificación se hace precipitando al polímero en metanol, desechando la fase líquida y redisolviéndolo en ciclohexano; éste proceso se repite varias veces (de 4 a 8 veces) hasta asegurarse que el polímero se encuentra libre de DEAB. En trabajos previos (33) se demostró que de 3-4 lavados eran suficientes para eliminar los residuos de DEAB.

ii) Procedimiento

1. Se pesan 0.160g del polímero no-funcionalizado en un matrás aforado de 10ml.
2. El polímero se disuelve en 10ml de disulfuro de carbono (CS₂) agitando continuamente. La solución se inyecta a una celda de KBr, la cual debe estar perfectamente limpia y seca.

3. La celda se introduce en el espectrofotómetro y se determinan los picos característicos de los grupos funcionales que se encuentren en un rango de 2000-450 cm^{-1} .

4. Se repite el mismo procedimiento para el polímero funcionalizado con la finalidad de determinar las diferencias entre ambos espectros.

Análisis por Titulación Química

Como se mencionó en el Marco Teórico, el análisis por titulación química, que en realidad es una titulación ácido-base, se fundamenta en la reacción del ácido perclórico (titulante) con los grupos básicos pertenecientes al DEAB. El análisis permite la cuantificación de éstos grupos para el cálculo del grado de funcionalización.

i) Preparación de las muestras

La muestra del polímero funcionalizado se prepara siguiendo el mismo procedimiento que para el análisis espectroscópico.

ii) Procedimiento

1. Se pesan 0.1g de polímero funcionalizado limpio, en un matríz perfectamente seco (M1).
2. El polímero se disuelve en 5ml de benceno (agitando continuamente); una vez disuelto, se le agregan 2.5ml de ácido acético, se agita.
3. A la solución de polímero contenida en el matríz M1 se le agregan 3 gotas de violeta de cresol (indicador) y una pastilla de agitación. El matríz se tapa y se le hace circular nitrógeno para tener una atmósfera inerte.
4. La titulación se hará empleando un agitador magnético. El suministro del titulante (HClO_4) se hará con una jeringa de 0.25ml y se hará a una velocidad de 1gota/30seg. La solución comienza morada y en el punto de equivalencia tornará verde. El volumen inyectado de titulante al primer vire será V_{HClO_4} .

5. Con el propósito de corroborar el dato, éste proceso se repite una vez mas para el mismo polímero.
6. El porcentaje de funcionalización se calcula con base a las moles de iniciador (RLi) y a la masa de polímero presentes en la mezcla reaccionante cuando se inyectó el DEAB (ver: Cálculos).

5.5 CÁLCULOS

5.5.1 Grado de acoplamiento

El grado de acoplamiento del iniciador multiquético (MCI), f , se calcula con la fórmula a la que se llegó en el Marco Teórico (Polímeros ramificados en estrella), que es la fórmula que se utiliza en los casos en los que el núcleo de la estrella es polimérico. A continuación también se presenta la fórmula con la que se calcula el peso molecular del núcleo.

$$f = \frac{Mn_{ESTRELLA} (m_{BTD})}{Mn_{RAMA}}$$

$$Mn_{NUCLEO} = Mn_{ESTRELLA} (m_{DVB})$$

Es necesario recordar que el iniciador multiquético que se sintetiza en éste trabajo es una molécula estrellada (con forma de estrella), producida por la polimerización de DVB a partir de cadenas activas de polibutadieno, por lo que las ramas son en éste caso las cadenas precursoras y la estrella es propiamente el MCI.

de ésta forma:

$Mn_{ESTRELLA}$	es el peso molecular numeral promedio de la estrella (MCI)
Mn_{RAMA}	es el peso molecular numeral promedio del precursor
Mn_{NUCLEO}	es el peso molecular numeral promedio del núcleo de DVB
m_{BTD}	es la fracción peso de butadieno en la mezcla reaccionante
m_{DVB}	es la fracción peso de DVB en la mezcla reaccionante

Las cantidades a partir de las cuales se calculará f y $Mn_{\text{NÚCLEO}}$ son conocidas por la formulación y determinadas por el análisis de GPC.

5.5.2 Porcentaje de Funcionalización

El porcentaje de funcionalización se calcula en base a las siguientes ecuaciones:

$$Mo_{\text{DEAB}}^{100\%} = (Mo_{\text{Li}}) \left(\frac{1 Mo_{\text{DEAB}}}{1 Mo_{\text{Li}}} \right)$$

$$Mo_{\text{DEAB}}^{X\%} = (V_{\text{HClO}_4}) (M_{\text{HClO}_4}) \left(\frac{1 \text{L}}{1000 \text{ml}} \right) \left(\frac{1 Mo_{\text{DEAB}}}{3 Mo_{\text{HClO}_4}} \right)$$

$$X\% \text{Func} = \left(\frac{Mo_{\text{DEAB}}^{X\%}}{W_{\text{POLIMERO}}^{X\%}} \right) \left(\frac{W_{\text{POLIMERO}}^{100\%}}{Mo_{\text{DEAB}}^{100\%}} \right) (100)$$

donde:

X%Func porcentaje de funcionalización del polímero analizado

M_{HClO_4} molaridad del ácido perclórico (dato)

los datos correspondientes a la mezcla reaccionante son:

Mo_{Li} moles de Li en la mezcla reaccionante al funcionalizar (dato)

$W_{\text{POLIMERO}}^{100\%}$ masa de polímero en la mezcla reaccionante (dato)

los datos correspondientes a la muestra de polímero analizada son:

$W_{\text{POLIMERO}}^{X\%}$ masa de la muestra de polímero analizada (dato)

V_{HClO_4} volumen de titulante (HClO_4) consumido hasta la equivalencia (determinado en la titulación)

6. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS

La presentación de los resultados de la síntesis de los polímeros estrellados y funcionalizados se dividirá en secciones en las cuales se examina la influencia de las variables de síntesis sobre las características de dichos polímeros.

Las variables de las síntesis fueron:

- i) La relación molar: $R=[DVB]/[RLi]$
- ii) El peso molecular del polibutadieno precursor, $Mn_{Precursor}$
- iii) La duración de la reacción de acoplamiento
- iv) Presencia de modificador (TMEDA) ó la relación molar $[TMEDA]/[RLi]$

Se discutirán los siguientes aspectos:

6.1 Síntesis del iniciador multiquélico (MCI)

6.1.1 Análisis del polibutadieno precursor

6.1.2 Análisis del iniciador multiquélico: grado de acoplamiento

- Efecto del peso molecular del precursor sobre el grado de acoplamiento
- Efecto de la relación molar de DVB a n-BuLi sobre el grado de acoplamiento
- Efecto del tiempo de reacción sobre el grado de acoplamiento
- Efecto de la presencia del modificador sobre el grado de acoplamiento

6.1.3 Análisis del iniciador multiquélico: eficiencia de acoplamiento

- Efecto de la relación molar de DVB a n-BuLi sobre la eficiencia de acoplamiento
- Efecto del tiempo sobre la eficiencia de acoplamiento
- Efecto de la presencia del modificador sobre la eficiencia de acoplamiento

6.1.4 Análisis del iniciador multiquélico por calorimetría diferencial de barrido

6.2 Síntesis de polibutadienos estrellados y funcionalizados de bajo peso molecular

6.2.1 Análisis del polibutadieno estrellado de bajo peso molecular por cromatografía de permeación en gel

6.2.2 Análisis del polibutadieno estrellado de bajo peso molecular funcionalizado por espectroscopia de infrarrojo y por titulación química

6.3 Síntesis de polibutadienos estrellados y funcionalizados de alto peso molecular

6.3.1 Análisis del polibutadieno estrellado de alto peso molecular por cromatografía de permeación en gel

6.3.2 Análisis del polibutadieno estrellado funcionalizado de alto peso molecular por espectroscopia de infrarrojo, por titulación química y por calorimetría diferencial de barrido

POLIBUTADIENOS ESTRELLADOS Y FUNCIONALIZADOS

6.1 SÍNTESIS DEL INICIADOR MULTICUÁLICO

En la Tabla 6-1 se resumen las características generales de los iniciadores multicuállicos que conforman las Series A y B. En ésta sección se pretende examinar la influencia de la relación molar [DVB]/[n-BuLi], el peso molecular del precursor, la presencia de modificador (TMEDA) y el tiempo de duración de la reacción de acoplamiento sobre las características del polímero estrellado y funcionalizado.

Los iniciadores multicuállicos de las pruebas Rama 1-1...Rama 3-3 fueron preparados siguiendo la metodología detallada en el punto 5.3.1 del Desarrollo Experimental; los iniciadores de las pruebas SC3-3 y SC4-3 se prepararon según la metodología del punto 5.3.2 del Desarrollo Experimental (en ausencia de TMEDA); los iniciadores de las pruebas CC3-3 y CC4-3 se hicieron en presencia de TMEDA, según en procedimiento de la sección 5.3.2 del Desarrollo Experimental.

Tabla 6-1. Síntesis del iniciador multicuállico

Prueba	R	Peso molecular del precursor (teórico)
Rama 1-1	0.4	500
Rama 1-2	0.4	1500
Rama 1-3	0.4	3000
Rama 2-1	1.2	500
Rama 2-2	1.2	1500
Rama 2-3	1.2	3000
Rama 3-2	2.98	1500
Rama 3-3	2.98	3000
SC3-3	3.12	3000
CC3-3	3.12	3000
SC4-3	5	3000
CC4-3	5	3000

En la Tabla 6-2 se presenta la formulación de cada uno de los iniciadores multiquéricos de las Series A y B; la preparación de las disoluciones de DVB y TMEDA se especificó en el Desarrollo Experimental.

Tabla 6-2. Formulación de los MCI, Series A y B.

Prueba	Ciclohexano (ml)	Butadieno (ml)	R	DVB, 3.495M (ml)	n-BuLi, 1.2874M (ml)	TMEDA, 2.5841M (ml)
Rama 1-1	550	5	0.4	0.50	5.0	-
Rama 1-2	550	15	0.4	0.50	5.0	-
Rama 1-3	550	30	0.4	0.50	5.0	-
Rama 2-1	550	5	1.2	1.85	5.0	-
Rama 2-2	550	15	1.2	1.85	5.0	-
Rama 2-3	550	30	1.2	1.85	5.0	-
Rama 3-2	550	15	2.98	5.50	5.0	-
Rama 3-3	550	30	2.98	5.50	5.0	-
SC3-3	550	30	3.12	5.52	5.0	-
CC3-3	550	30	3.12	5.52	5.0	5.0
SC4-3	550	30	5	8.84	5.0	-
CC4-3	550	30	5	8.84	5.0	5.0

6.1.1 Análisis del precursor

En ésta sección se analizan los resultados del polibutadieno precursor.

En la Tabla 6-3 se presentan los resultados del polibutadieno precursor de cada uno de los iniciadores multiquéricos de las Series A y B. Estos resultados fueron obtenidos del análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC); los cromatogramas de dichos precursores se presentan tanto en el Apéndice A como en el Apéndice B.

La primera columna de la Tabla 6-3 corresponde a la clave de la prueba, la segunda corresponde al peso molecular esperado (teórico), el cual fue calculado utilizando la fórmula presentada en el Desarrollo Experimental que se basa en la masa de monómero y las moles de n-BuLi suministradas; en la tercera columna se presenta el peso molecular esperado del análisis de GPC. Se ha observado (35) que el peso molecular del polibutadieno lineal determinado por GPC a partir de estándares de poliestireno corresponde aproximadamente al doble del peso molecular teórico correspondiente ($Mw_{GPC}^{Teórico} = 2Mw_{Teórico}$).

Tabla 6-3. Resultados generales del precursor.

Prueba	$Mw_{Teórico}$	$Mw_{GPC}^{Teórico}$	Mw_{GPC}	Mn_{GPC}	Mp_{GPC}	I.P.
Rama 1-1	500	1000	7841	6071	8883	1.291
Rama 1-2	1500	3000	6512	4375	7797	1.488
Rama 1-3	3000	6000	8850	7353	9910	1.203
Rama 2-1	500	1000	8423	6832	9197	1.233
Rama 2-2	1500	3000	7438	6094	8000	1.220
Rama 2-3	3000	6000	9942	8045	11064	1.236
Rama 3-2	1500	3000	8557	6995	9527	1.223
Rama 3-3	3000	6000	8792	7251	9764	1.212
SC3-3	3000	6000	9512	7763	10576	1.225
CC3-3*	3000	6000	5746	4804	6189	1.196
SC4-3	3000	6000	8834	6482	9865	1.363
CC4-3*	3000	6000	5062	4410	5093	1.148

* Hechos en presencia de TMEDA

I.P. es el índice de polidispersidad

Como se puede inferir de la Tabla 6-3, el precursor en todos los casos es una molécula lineal de polibutadieno de relativamente bajo peso molecular. Se observa de los datos anteriormente tabulados y de los cromatogramas (Apéndices A y B), que en los casos en los que la reacción de polimerización se hizo en ausencia de TMEDA las cadenas precursoras presentan una alta polidispersidad (> 1.2) y que el peso molecular experimental (Mw_{GPC} , Mn_{GPC} y Mp_{GPC}) difiere bastante del esperado ($Mw_{GPC}^{Teórico}$), especialmente en los casos de los polímeros mas pequeños.

Por otra parte, los precursores hechos con TMEDA son poco polidispersos (<1.2) y el análisis por cromatografía de permeación revela que el peso molecular experimental es muy cercano al esperado.

Las diferencias entre las características de los precursores pueden ser consecuencia los factores que a continuación se mencionan.

1. Formación de especies agregadas (fenómeno de asociación).

Como se detalló en el Capítulo 3, la formación de agregados (hexámeros en el caso del n-butillitio en ciclohexano) depende fuertemente de la concentración de iniciador presente en la mezcla reaccionante. La reacción de asociación aparentemente es mas rápida que aquella de iniciación y, dado que el n-butillitio únicamente reacciona al encontrarse disgregado, la reacción de iniciación tardará mucho mas de lo habitual en llevarse a cabo. Experimentalmente, la reacción de iniciación se caracteriza por un aumento en la temperatura del sistema.

En el caso de la síntesis de los polímeros precursores hechos en ausencia de TMEDA, se observó que la reacción de polimerización tardó mucho mas de lo habitual en iniciarse; la lentitud de ésta reacción asociada al valor de polidispersidad llevó a pensar que en la mezcla reaccionante el n-butillitio existía en forma de agregados.

Los resultados de los polímeros precursores hechos en ausencia de TMEDA revelan que la formación de especies agregadas o asociadas no solo dependerá de la concentración de n-BuLi, sino también de la cantidad de monómero presente; por esto la diferencia entre los pesos moleculares esperados y experimentales resulta mayor en los casos en los que hay menos butadieno.

Por otra parte, la síntesis de los polímeros precursores hechos en presencia de TMEDA se caracterizó por una rápida disminución de la presión del reactor, lo cual indica un rápido consumo de monómero; la polidispersidad de dichos polímeros resultó ser baja y el peso molecular experimental cercano al esperado.

Dado que el equilibrio n-BuLi agregado/n-BuLi disgregado no se desplaza hacia la especie disgregada al mismo tiempo para todas las especies agregadas, solamente algunas moléculas de n-BuLi quedan disponibles para iniciar la polimerización del butadieno, dando lugar a polímeros de pesos moleculares mayores a los esperados. El análisis por GPC, resumido en la Tabla 6-3, revela que esto no ocurre para los precursores sintetizados con TMEDA puesto que el peso molecular experimental es muy cercano al esperado.

Éstos resultados confirman la presencia de especies agregadas.

El TMEDA, como se explicó en el Desarrollo Experimental, es un acomplejante del n-BuLi, es decir que promueve la disociación de la ligadura C-Li por efectos de complejación del contraión, Li^+ . Esta disociación de la ligadura se traduce en un aumento de la velocidad de iniciación, previniendo la formación de agregados; por ésta razón la polidispersidad de los polímeros preparados en presencia de TMEDA disminuye y su peso molecular es más cercano al valor esperado.

2. Velocidad de suministro de iniciador.

Otra causa de un alto índice de polidispersidad puede ser la velocidad de adición del iniciador; si el suministro de iniciador es lento, puede ocurrir que algunas cadenas crezcan más rápido que otras, produciendo polímeros cuyos tamaños varían en un amplio intervalo.

Ésta segunda hipótesis se descarta debido a que la alimentación de n-butililitio al reactor se hizo rápidamente (en un período de 5-10seg) con ayuda de una jeringa.

6.1.2 Análisis del Iniciador Multiquélico:

Grado de acoplamiento, f

En ésta sección se analizan los resultados de los iniciadores multiquélicos de las Series A y B, específicamente enfocados a la determinación de la influencia de las variables de síntesis sobre el grado de acoplamiento, *f*:

De antemano se sabe que los parámetros que determinan al grado de acoplamiento son: la relación molar de [DVB]/[RLi] (3,11,13), la duración de la reacción de acoplamiento y el peso molecular del precursor (11).

Se comenzará por presentar los resultados generales de los iniciadores multiquélicos para luego analizar, por separado, el efecto de cada una de las siguientes variables de síntesis sobre dichos resultados:

- $Mn_{\text{Precursor}}$
- relación molar [DVB]/[n-BuLi], R
- duración de la reacción de acoplamiento
- relación molar [TMEDA]/[n-BuLi]

Los cromatogramas de los iniciadores multiquélicos de ambas series demuestran que dichos materiales son polímeros bimodales; los cromatogramas de la Serie A (Pruebas: Rama 1-1...Rama 3-3) se presentan en el Apéndice A, mientras que aquellos correspondientes a la Serie B (SC3-3, CC3-3, SC4-3 y CC4-3) se hallan en el Apéndice B. La moda de la especie de menor peso molecular corresponde al polibutadieno precursor y aquella de mayor peso molecular se asocia con el iniciador multiquélico (MCI).

Aprovechando que el sistema de manejo de datos del cromatograma permite caracterizar cada moda, en algunos casos se determinaron las particularidades de la moda correspondiente al MCI. En las Tablas 6-4A, 6-4B y 6-4C se resumen las características de dichos iniciadores multiquélicos.

Tabla 6-4A. Rama 1-1...Rama 3-3: Resultados generales de los iniciadores multiuquelicos obtenidos por GPC

Duración de la reacción de acoplamiento = 2hr (120min)

[TMEDA]/[n-BuLi] = 0

Prueba	Mn _{MCl}	MW _{MCl}	Mp _{MCl}	Polidispersidad
Rama 1-1	-	-	29062	-
Rama 1-2	-	-	21981	-
Rama 1-3	40832	43231	41374	1.058
Rama 2-1	50788	55303	56712	1.089
Rama 2-2	44501	49191	49445	1.105
Rama 2-3	72530	79399	79976	1.095
Rama 3-2	69826	78469	76066	1.123
Rama 3-3	71474	77791	77387	1.088

Se debe tener presente que la reacción de acoplamiento, para los iniciadores presentados en la Tabla 6-4A duró 2hr (120min), a diferencia de los iniciadores de las pruebas mostradas en las Tablas 6-4B y 6-4C cuyo periodo de acoplamiento fue de 5hr (300min); la duración de ésta última reacción se hizo con la finalidad de investigar el efecto del tiempo sobre el grado y la eficiencia de acoplamiento. Así mismo, las pruebas de la tablas 6-4A y 6-4B son semejantes entre sí, pero difieren de aquellas presentadas en la Tabla 6-4C en cuanto a que las últimas fueron hechas en presencia de TMEDA.

En las Tablas 6-4B y 6-4C se presentan los pesos moleculares máximos, obtenidos del análisis por GPC, de las pruebas SC3-3, SC4-3, CC3-3 y CC4-3 a diferentes tiempos; el peso molecular se leyó directamente de los datos que dan origen al cromatograma. En las pruebas SC3-3 y CC3-3 se siguió el curso de la reacción tomando muestras a los 15, 30, 90, 120, 180, 240 y 300min después del suministro de DVB al reactor; en las pruebas SC4-3 y CC4-3 solo se muestreo a los 15 y 300min después del suministro de DVB.

Tabla 6-4B. SC3-3, SC4-3: Resultados generales de los iniciadores multiquelicos

Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr (300min)

[TMEDA]/[n-BuLi] = 0

Prueba	R	Duración de la reacción de acoplamiento (min)	(Mp) _{MCI}	%Acoplamiento
SC3-3	3.12	15	83100	46%
		30	84760	52%
		60	85466	53%
		90	87578	56%
		120	87578	56%
		180	87578	56%
		240	86193	55%
SC4-3	5	300	87663	55%
		15	73673*	62%
		300	79386*	70%

Los números marcados con un asterisco (*) corresponden al peso molecular numeral promedio, M_{nMCI} .

Tabla 6-4C. CC3-3, CC4-3: Resultados generales de los iniciadores multiquelicos

Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr (300min)

[TMEDA]/[n-BuLi] = 2

Prueba	R	Duración de la reacción de acoplamiento (min)	(Mp) _{MCI}	%Acoplamiento
CC3-3	3.12	15	28760	67%
		30	29053	69%
		60	29348	68%
		90	29645	68%
		120	29053	67%
		180	28760	69%
		240	29348	71%
CC4-3	5	300	29348	70%
		15	29441*	79%
		300	32405*	82%

Los números marcados con un asterisco (*) corresponden al peso molecular numeral promedio, M_{nMCI} .

Tabla 6-4B. SC3-3, SC4-3: Resultados generales de los iniciadores multiquélicos

Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr (300min)

[TMEDA]/[n-BuLi] = 0

Prueba	R	Duración de la reacción de acoplamiento (min)	(Mp) _{MCI}	%Acoplamiento
SC3-3	3.12	15	83100	46%
		30	84760	52%
		60	85466	53%
		90	87578	56%
		120	87578	56%
		180	87578	56%
		240	86193	55%
		300	87663	55%
SC4-3	5	15	73673*	62%
		300	79386*	70%

Los números marcados con un asterisco (*) corresponden al peso molecular numeral promedio, M_{nMCI} .

Tabla 6-4C. CC3-3, CC4-3: Resultados generales de los iniciadores multiquélicos

Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr (300min)

[TMEDA]/[n-BuLi] = 2

Prueba	R	Duración de la reacción de acoplamiento (min)	(Mp) _{MCI}	%Acoplamiento
CC3-3	3.12	15	28760	67%
		30	29053	69%
		60	29348	68%
		90	29645	68%
		120	29053	67%
		180	28760	69%
		240	29348	71%
		300	29348	70%
CC4-3	5	15	29441*	79%
		300	32405*	82%

Los números marcados con un asterisco (*) corresponden al peso molecular numeral promedio, M_{nMCI} .

Una vez conocidos el peso molecular del precursor, el peso molecular del iniciador multiquélico y la composición del sistema se calcula el grado de acoplamiento, f , mediante la siguiente fórmula, presentada en el Desarrollo Experimental.

$$f = \frac{Mn_{MCI}}{Mn_{Precursor}} (m_{BD})$$

La eficiencia de acoplamiento ó el porcentaje de cadenas precursoras acopladas se lee directamente de los datos del cromatograma y corresponde al por ciento del área total perteneciente al iniciador multiquélico. En el Apéndice A se presenta un ejemplo de la determinación de la eficiencia de acoplamiento.

En las Tablas 6-5A, 6-5B y 6-5C se resumen las características de los iniciadores multiquélicos, en términos de la relación molar de DVB a n-BuLi, R; el peso molecular del polibutadieno precursor, $Mn_{Precursor}$; el peso molecular del iniciador multiquélico, Mn_{MCI} ; la fracción masa de butadieno en el MCI, m_{BD} ; el grado de acoplamiento, f y la eficiencia de acoplamiento ó %acoplamiento.

Tabla 6-5A. Rama 1-1...Rama 3-3: Resultados de los iniciadores multiquélicos

Duración de la reacción de acoplamiento = 2hr

[TMEDA]/[n-BuLi] = 0

Prueba	R	Mn _{Precurdor}	Mn _{MCI}	m _{BTD}	f	%Acoplamiento
Rama 1-1	0.4	6071	29062*	0.900	4.31**	15%
Rama 1-2	0.4	4375	21981*	0.964	4.84**	12%
Rama 1-3	0.4	7353	40832	0.982	5.45	11%
Rama 2-1	1.2	6832	50788	0.756	5.62	23%
Rama 2-2	1.2	6094	44501	0.903	6.59	37%
Rama 2-3	1.2	8045	72530	0.949	8.55	32%
Rama 3-2	2.98	6995	69826	0.788	7.87	29%
Rama 3-3	2.98	7251	71474	0.882	8.69	47%

Los números marcados con un asterisco (*) corresponden al M_{pMCI} y fueron leídos directamente del cromatograma bimodal del iniciador. Los valores marcados con dos asteriscos (**) corresponden al grado de acoplamiento calculado con base al peso molecular máximo del iniciador.

Tabla 6-5B. SC3-3 y SC4-3: Resultados de los iniciadores multiquélicos

Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr

[TMEDA]/[n-BuLi] = 0

Prueba	R	Tiempo (min)	Mn _{Precurdor}	Mn _{MCI}	m _{BTD}	f	%Acoplam.
SC3-3	3.12	15	7763	83100*	0.829	8.87**	46%
		30	7763	74760*	0.829	9.05**	52%
		60	7763	85466*	0.829	9.12**	53%
		90	7763	87578*	0.829	9.35**	56%
		120	7763	87578*	0.829	9.35**	56%
		180	7763	87578*	0.829	9.35**	56%
		240	7763	86193*	0.829	9.20**	55%
		300	7763	87663*	0.829	9.36**	55%
SC4-3	5	15	6482	73673	0.823	9.35	62%
		300	6482	79386	0.823	10.07	70%

Los números marcados con un asterisco (*) corresponden al M_{pMCI} y fueron leídos directamente del cromatograma bimodal del iniciador. Los valores marcados con dos asteriscos (**) corresponden al grado de acoplamiento calculado con base al peso molecular máximo del iniciador.

Tabla 6-5C. CC3-3 y CC4-3: Resultados de los iniciadores multiquéricos

Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr

[TMEDA]/[n-BuLi] = 2

Prueba	R	Tiempo (min)	Mn _{Precurdor}	Mp _{MCI}	m _{BTD}	f	%Acoplam.
CC3-3	3.12	15	4804	28760*	0.829	4.96**	67%
		30	4804	29053*	0.829	5.01**	69%
		60	4804	29348*	0.829	5.06**	68%
		90	4804	29645*	0.829	5.12**	68%
		120	4804	29053*	0.829	5.01**	67%
		180	4804	28760*	0.829	4.96**	69%
		240	4804	29348*	0.829	5.06**	71%
		300	4804	29348*	0.829	5.06**	70%
CC4-3	5	15	4410	29441	0.823	5.49	79%
		300	4410	32405	0.823	6.05	82%

Los números marcados con un asterisco (*) corresponden al Mp_{MCI} y fueron leídos directamente del cromatograma bimodal del iniciador. Los valores marcados con dos asteriscos (**) corresponden al grado de acoplamiento calculado con base al peso molecular máximo del iniciador.

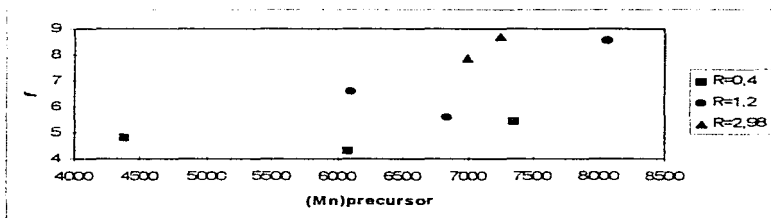
- Efecto del $Mn_{\text{precursor}}$ sobre f

A continuación se analiza el efecto del peso molecular del polibutadieno precursor sobre el grado de acoplamiento.

El efecto del $Mn_{\text{precursor}}$ sobre f se halla comparando pruebas cuyas demás variables de síntesis permanezcan constantes, esencialmente que tengan la misma R. En la Tabla 6-6 se presentan los datos mas importantes de las pruebas a comparar.

Tabla 6-6. Efecto del $Mn_{\text{precursor}}$ sobre f
(Datos tomados de la Tabla 6-5A).

Prueba	R	$(Mn)_{\text{precursor}}$	f
Rama 1-1	0.4	6071	4.31
Rama 1-2	0.4	4375	4.84
Rama 1-3	0.4	7353	5.45
Rama 2-1	1.2	6832	5.62
Rama 2-1	1.2	6094	6.59
Rama 2-3	1.2	8045	8.55
Rama 3-2	2.98	6995	7.87
Rama 3-3	2.98	7251	8.69



Gráfica 6-6. Efecto del peso molecular numeral del precursor, $Mn_{\text{precursor}}$, sobre el grado de acoplamiento, f , a diferentes relaciones molares de n-BuLi a DVB, R.

En su trabajo de 1975, Eschwey y Burchard (11) encuentran una relación inversa entre el grado de acoplamiento y el peso molecular de la cadena precursora para el sistema p-DVB/poli(estiril)litio. Esto lo atribuyen a que un aumento en el tamaño del precursor hará mas difícil la reacción de entrecruzamiento debido a impedimentos estéricos, es decir que les será mas difícil a las cadenas activas llegar a los sitios atacables, propiamente los grupos vinilo que se encuentran en el núcleo de la estrella.

Como se puede observar de la gráfica anterior, la tendencia del sistema DVB/poli(butadienil)litio es distinta a la que encontraron éstos autores. Aparentemente la tendencia presenta un mínimo para cada R y en todos los casos, el precursor de mayor tamaño presenta un mayor grado de acoplamiento. Estas diferencias se atribuyen a la naturaleza de la punta carbaniónica.

La reacción entre el DVB y poli(butadienil)litio es mucho mas lenta que la de homopolimerización de DVB, y es a su vez mucho más difícil que aquella entre DVB y poli(estiril)litio. Es por ésta razón que el núcleo de DVB será de mayor tamaño cuando la punta de la cadena activa sea diénica en vez de estirénica (3).

Así resulta claro que cuando el núcleo se forma con un precursor estirénico es más pequeño y el número de ramas que partan de él dependerá fuertemente del tamaño de las mismas. Un precursor grande provocará un bajo grado de acoplamiento debido más al tamaño del núcleo que al de la cadena precursora.

En el caso del sistema DVB/poli(butadienil)litio el tamaño del núcleo es "grande", facilitando el ataque a los grupos vinílicos por parte de las cadenas activas. Un aumento en el tamaño del núcleo se traduce en un aumento del grado de acoplamiento f , manteniendo las demás variables de síntesis constantes. En realidad, en el sistema DVB/poli(butadienil)litio el peso molecular del precursor no tendrá una influencia tan determinante como en el sistema DVB/poli(estiril)litio debido a que el núcleo, en el primer caso, es más grande.

- Efecto de R sobre f

Para investigar el efecto de la relación molar de n-BuLi a DVB, R, sobre el grado de acoplamiento del iniciador multiquético, *f*, es importante que permanezca constante el peso molecular del precursor.

La formación de agregados de n-BuLi, como se discutió anteriormente, resultó desventajoso en la síntesis del precursor dado que los pesos moleculares de los mismos variaban notablemente de los valores esperados, razón por la que se decidió comparar iniciadores cuyos precursores variaran en un $\pm 15\%$ con respecto al peso molecular numeral promedio, $Mn_{\text{Precursor}}$. Por ejemplo, el peso molecular del precursor de la prueba Rama 1-1 es 6071; para que otro precursor sea comparable con éste, su peso molecular se debe encontrar en el intervalo de $\pm 15\%$ ó $6981 > Mn_{\text{Precursor}} > 5160$.

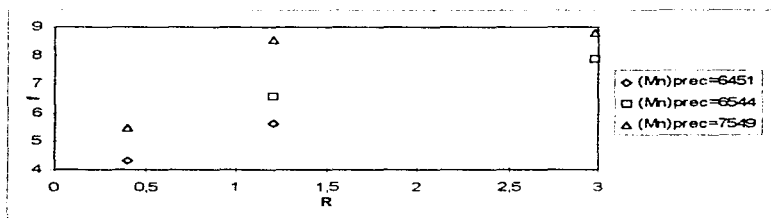
En la tabla presentada a continuación se resumen algunas características de los iniciadores que se han comparado para observar el efecto de R sobre el grado de acoplamiento, *f*. En la primera columna se muestra el peso molecular numeral promedio de los precursores de cada MCI; en la segunda columna se muestra el valor del peso molecular promedio del precursor que corresponde a la media aritmética de los pesos moleculares de los precursores comparables; en la tercera columna se presenta la relación molar de n-BuLi a DVB característica del MCI; y la cuarta columna corresponde al grado de acoplamiento de cada MCI, el cual fue calculado anteriormente (ver Tablas 6-5A y 6-5B).

Tabla 6-7. Efecto de R sobre f

Duración de la reacción de acoplamiento = 2hr

[TMEDA]/[n-BuLi] = 0

Prueba	Mn _{Precurzor}	Mn _{Precurzor}	R	f
Rama 1-1	6071	6451	0.4	4.31
Rama 2-1	6832	6451	1.2	5.62
Rama 2-2	6094	6544	0.4	6.59
Rama 3-2	6995	6544	1.2	7.87
Rama 1-3	7353	7549	0.4	5.45
Rama 2-3	8045	7549	1.2	8.55
Rama 3-3	7251	7549	2.98	8.69



Gráfica 6-7. Efecto de la relación molar de n-BuLi a DVB, R, sobre el grado de acoplamiento, f, a diferentes pesos moleculares del precursor, Mn_{Precurzor}.

Independientemente del peso molecular del precursor se puede decir que se observa un relación directamente proporcional entre el grado de acoplamiento y R, como se muestra en la Gráfica 6-7. Ésta tendencia, la cual se había reportado en trabajos previos (3,32), puede explicarse en términos de la cantidad relativa de DVB.

La reacción entre las cadenas activas de polibutadieno y DVB, como se mencionó anteriormente, es una reacción relativamente difícil en comparación con aquella de homopolimerización de DVB, por lo que, un aumento en la cantidad de DVB presente en el sistema producirá bloques de DVB de mayor tamaño, aumentando

a su vez el tamaño del núcleo del iniciador multiquético. Un aumento en el tamaño del núcleo implica un aumento en la cantidad de grupos vinilo (pertenecientes al DVB) disponibles a reaccionar con el poli(butadienil)lítico. El incremento en la cantidad de éstos grupos favorece la reacción de acoplamiento, hecho que se traduce en un aumento tanto en la eficiencia como en el grado de acoplamiento.

Resulta interesante que las dos últimas pruebas presentadas en la Tabla 6-7 se caractericen por poseer grados de acoplamiento similares (Rama 2-3 y Rama 3-3); éstas pruebas se diferencian principalmente por el contenido de DVB (consecuencia de la diferencia en los valores de R). Si se refiere a la Tabla 6-5A se verá que la gran diferencia entre éstas pruebas es en realidad la eficiencia de acoplamiento; un aumento en la relación molar de n-BuLi a DVB aparentemente tendrá una influencia más marcada sobre la eficiencia que sobre el grado de acoplamiento (13).

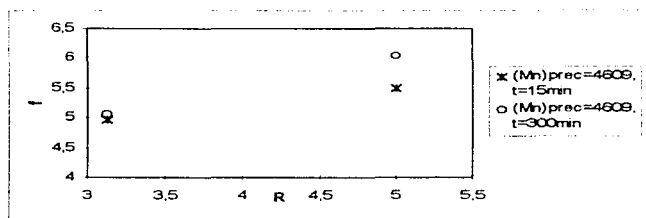
Independientemente de la duración de la reacción de acoplamiento, los iniciadores preparados en presencia de TMEDA (pruebas CC3-3 y CC4-3) también muestran una relación proporcional entre el grado de acoplamiento y R ó la relación molar de DVB a n-BuLi, como se observa claramente en la Gráfica 6-8. En la Tabla 6-8 se muestran las características principales de dichos iniciadores; nuevamente, $M_{n\text{Precursor}}$ es la media aritmética de los pesos moleculares numerales de los iniciadores comparables; en la cuarta columna se muestra la duración de la reacción de acoplamiento.

Tabla 6-8. Efecto de R sobre f

Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr

$[TMEDA]/[n-BuLi] = 2$

Prueba	$Mn_{Precursor}$	$\overline{Mn}_{Precursor}$	Tiempo de acoplamiento (min)	R	f
CC3-3	4804	4609	15	3.12	4.96
CC4-3	4410	4609	15	5	5.49
CC3-3	4804	4609	300	3.12	5.06
CC4-3	4410	4609	300	5	6.05



Gráfica 6-8. Efecto de la relación molar de $n-BuLi$ a DVB, R , sobre el grado de acoplamiento, f , a diferentes tiempos y a un mismo peso molecular del precursor, $\overline{Mn}_{Precursor}$, para iniciadores multiquélicos preparados en presencia de TMEDA.

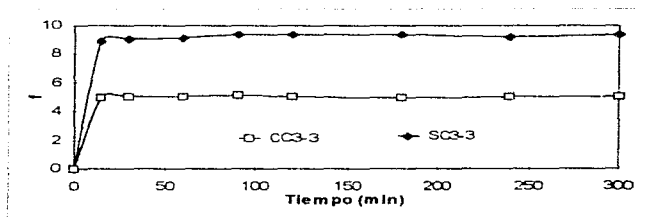
Posiblemente, un aumento en R ó en la cantidad de DVB presente en el sistema favorezca la reacción entre el poli(butadienil)lítico y el DVB aumentando así la cantidad de estrellas y no necesariamente el número de ramas que las conforman.

- Efecto del tiempo sobre el grado de acoplamiento

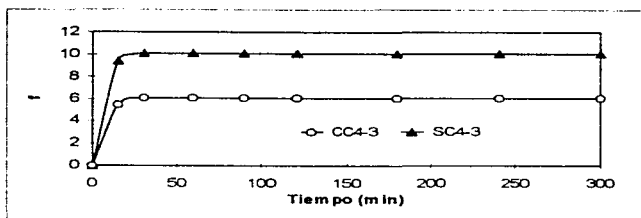
El principal propósito de extender la reacción de acoplamiento por 5hr fue el de investigar hasta qué grado puede aumentar la eficiencia de acoplamiento. Se decidió seguir el curso de la reacción de acoplamiento tomando muestras a los 15, 30, 90, 120, 180, 240 y 300min después del suministro de DVB al reactor, para observar el efecto del tiempo de reacción sobre el grado y la eficiencia de acoplamiento.

De las tablas presentadas anteriormente (específicamente las Tabla 6-5B y 6-5C), se observa que el tiempo no tendrá una influencia determinante sobre el grado de acoplamiento. En general se observa que a tiempos cortos (15min) el grado de acoplamiento de las pruebas SC3-3, SC4-3, CC3-3 y CC4-3 habrá alcanzado un 95%, 93%, 98% y 91% del valor máximo, siendo el valor máximo aquel alcanzado a las 5hr de reacción.

Los resultados del grado de acoplamiento demuestran que dicha reacción es bastante rápida, tanto que 15min son suficientes para alcanzar un alto grado de acoplamiento.



Gráfica 6-9. Efecto de la duración de la reacción de acoplamiento sobre el grado de acoplamiento, f , para las pruebas CC3-3 y SC3-3 preparadas con y sin TMEDA, respectivamente, $R=3.12$.



Gráfica 6-10. Efecto de la duración de la reacción de acoplamiento sobre el grado de acoplamiento, f , para las pruebas CC4-3 y SC4-3, preparadas con y sin TMEDA, respectivamente, $R=5$.

Al comparar los grados de acoplamiento de los iniciadores multiuéricos analizados en ésta sección (SC3-3 vs. CC3-3 y SC4-3 vs. CC4-3) resulta extraño que aquellas pruebas hechas en presencia de TMEDA presenten grados de acoplamiento menores que sus contrapartes preparadas en ausencia de dicho modificador; el efecto del TMEDA sobre el grado de acoplamiento, f , se desarrollará a continuación.

- Efecto de la presencia de modificador ó de la relación molar $[TMEDA]/[n-BuLi]$ sobre el grado de acoplamiento.

Se podría pensar que las diferencias entre los grados de acoplamiento de las reacciones SC3-3 y CC3-3 (así mismo para SC4-3 y CC4-3), expuestas en la Tabla 6-11 ó graficadas en 6-9 y 6-10, se deben a la presencia de TMEDA.

Tabla 6-11. Efecto de la presencia de TMEDA sobre el grado y la eficiencia de acoplamiento (datos tomados de las Tablas 6-5B y 6-5C).

Prueba	R	$[TMEDA]/[n-BuLi]$	Tiempo de acoplamiento (min)	f	%Acoplamiento
SC3-3	3.12	0	15	8.87	46%
CC3-3	3.12	2	15	4.96	67%
SC3-3	3.12	0	300	9.36	55%
CC3-3	3.12	2	300	5.06	70%
SC4-3	5	0	15	9.35	62%
CC4-3	5	2	15	5.49	79%
SC4-3	5	0	300	10.07	70%
CC4-3	5	2	300	6.05	82%

En realidad la presencia del TMEDA es la causa de las diferencias pero la influencia de dicho modificador no resulta tan evidente.

El TMEDA es un agente acomplejante para el n-butillitio, un modificador de la microestructura del polibutadieno y un aleatorizante en la copolimerización del sistema butadieno-estireno debido a que acelera la velocidad de incorporación de estireno al poli(butadienil)lito; por éstas razones el TMEDA debe afectar en alguna forma a la síntesis del MCl.

Como se concluyó en análisis pasados, el n-butillitio se encuentra en estado de agregación durante la producción del precursor debido a que la formación de las especies agregadas aparentemente es una reacción más rápida que la de iniciación, efecto que se refleja en el alto peso molecular y la alta polidispersidad del precursor. El uso de TMEDA resulta favorable para prevenir la reacción de

agregación, debido a que disgrega al n-butillitio haciéndolo reactivo; esto a su vez se traduce en una disminución de la polidispersidad de la muestra (comparar polidispersidad de precursores de la Tabla 6-4).

Por otra parte, se ha comprobado que el TMEDA acelera la velocidad de incorporación de estireno a las cadenas de poli(butadienil)litio (23). Ésta característica del TMEDA aparentemente resulta favorable para la síntesis del MCI debido a que acelera la reacción del precursor con el DVB, la cual se suponía difícil para éste sistema. Si la dificultad de ésta reacción disminuye, se producirán más estrellas, las cuales se caracterizarán por tener un núcleo de menor tamaño. La disminución de tamaño del núcleo se reflejará en una disminución de el grado de acoplamiento, f , y en un aumento de la eficiencia de acoplamiento (ver Tablas 6-5B y 6-5C).

El TMEDA también es un modificador de la microestructura del polibutadieno; cuando la polimerización del 1,3-butadieno en ciclohexano a 70°C se lleva a cabo en presencia de TMEDA en una relación molar $[\text{TMEDA}]/[\text{n-BuLi}]=2$, el contenido de enlaces vinilo aumenta de un 13% a un 50%. Si los precursores son principalmente cadenas lineales con muchos grupos pendientes (vinilos), probablemente la formación de la estrella ó bien, la reacción de acoplamiento, será más difícil debido al impedimento estérico causado por la presencia de dichos grupos.

Para comprobar éstas teorías acerca de la influencia del TMEDA se necesita tener varias muestras que únicamente se distingan por la presencia del modificador, es decir que tanto la $R=[\text{DVB}]/[\text{RLi}]$ como el peso molecular del precursor deberán ser los mismos para todas.

Los resultados de la distribución de peso molecular para las pruebas SC3-3/CC3-3 y SC4-3/CC4-3 muestran que no son comparables debido a que la diferencia del $(M_n)_{\text{Precursor}}$ entre ellas rebasa el límite del 15%.

6.1.3 Análisis del Iniciador Multiquélico:

Eficiencia de acoplamiento

En ésta sección se analizan los resultados del iniciador multiquélico enfocados a la determinación de la influencia de las variables de síntesis sobre la eficiencia de acoplamiento.

En éste caso se analizará la influencia de la siguientes variables de síntesis sobre las características del MCI:

- relación molar [DVB]/[n-BuLi], R
- duración de la reacción de acoplamiento
- relación molar [TMEDA]/[n-BuLi]

Los resultados de los iniciadores multiquélicos se presentaron anteriormente en las Tablas 6-5A, 6-5B y 6-5C.

- Efecto de R sobre la eficiencia de acoplamiento

Estrictamente el factor que determinará la eficiencia de acoplamiento es la composición de isómeros del DVB comercial (23,14). Se ha observado que el isómero *meta* es mas eficiente para acoplar (dada una R el isómero *meta* dio un mayor grado de acoplamiento debido a que la velocidad de homopolimerización de éste isómero es mayor que aquella que presenta el isómero *para*), sin embargo el isómero *para* reacciona mucho mas rápido.

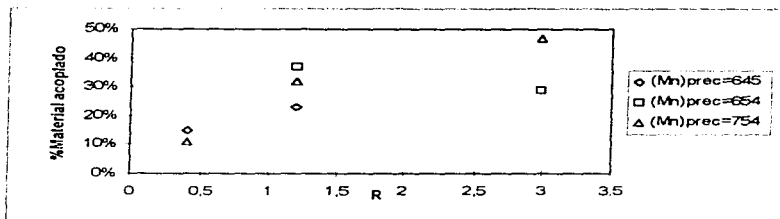
La eficiencia de acoplamiento, que corresponde al porcentaje del área total asociada al iniciador multiquélico, se determina directamente de los datos del análisis por GPC; dicho porcentaje se puede leer directamente de la tabla de valores que dan origen al cromatograma (en el Apéndice A se ejemplifica ésta determinación).

Martin et. al. (13) determinaron que en la copolimerización de poli(isoprenil)lito y poli(butadienil)lito con DVB, un aumento en R produce un aumento en la eficiencia de acoplamiento; éstos autores concluyen que un aumento de R se traduce en un aumento tanto del número de estrellas (eficiencia de acoplamiento) como del número de ramas que forman dichas estrellas (grado de acoplamiento, f), siendo mayor el efecto sobre el número de estrellas; también concluyen que valores bajos de R propician solamente diacoplamiento de las cadenas activas.

El análisis de la influencia de R sobre la eficiencia de acoplamiento se hace manteniendo las demás variables de síntesis constantes, en las Tablas 6-12 y 6-13 se presentan las características de los iniciadores multiquélicos comparables; los datos del peso molecular del precursor, de R y de la eficiencia de acoplamiento (%acoplamiento) se obtuvieron de las Tablas 6-5A y 6-5C. Nuevamente, el peso molecular promedio de los precursores, $Mn_{\text{Precursor}}$, corresponde a la media aritmética de los pesos moleculares de los precursores comparables.

Tabla 6-12. Efecto de R sobre la eficiencia de acoplamiento
Duración de la reacción de acoplamiento = 2hr
[TMEDA]/[n-BuLi] = 0

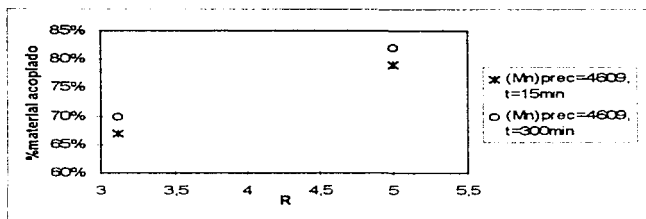
Prueba	$Mn_{\text{Precursor}}$	$\overline{Mn}_{\text{Precursor}}$	R	Eficiencia de Acoplamiento
Rama 1-1	6071	6451	0.4	15%
Rama 2-1	6832	6451	1.2	23%
Rama 2-2	6094	6544	1.2	37%
Rama 3-2	6995	6544	2.98	29%
Rama 1-3	7353	7549	0.4	11%
Rama 2-3	8045	7549	1.2	32%
Rama 3-3	7251	7549	2.98	47%



Gráfica 6-12. Efecto de la relación molar de n-BuLi a DVB, R, sobre la eficiencia de acoplamiento ó porcentaje de material acoplado, a diferentes pesos moleculares del precursor, $Mn_{Precursor}$ para iniciadores preparados en ausencia de TMEDA.

Tabla 6-13. Efecto de R sobre la eficiencia de acoplamiento
Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr
 $[TMEDA]/[n-BuLi] = 2$

Prueba	$Mn_{Precursor}$	$\overline{Mn}_{Precursor}$	Tiempo de acoplamiento (min)	R	%Acoplamiento
CC3-3	4804	4609	15	3.12	67%
CC4-3	4410	4609	15	5	79%
CC3-3	4804	4609	300	3.12	70%
CC4-3	4410	4609	300	5	82%



Gráfica 6-13. Efecto de la relación molar de n-BuLi a DVB, R, sobre la eficiencia de acoplamiento ó porcentaje de material acoplado a $Mn_{Precursor}=4609$ y a diferentes tiempos para iniciadores preparados en presencia de TMEDA.

Se observa de los datos presentados en las Tablas 6-12 y 6-13, que independientemente de la presencia o no de modificador en el sistema, existe una relación directamente proporcional entre la eficiencia de acoplamiento (porcentaje de material acoplado) y la cantidad relativa de DVB/n-BuLi, R.

El único dato que no concuerda con ésta tendencia corresponde a la prueba Rama 3-2 cuya eficiencia de acoplamiento resulta menor a una R mayor; se esperaría que éste valor fuese mayor al 37% correspondiente a la prueba Rama 2-2 que se realizó en las mismas condiciones pero con una R menor.

- Efecto de la presencia de modificador ó la relación molar [TMEDA]/[n-BuLi] sobre la eficiencia de acoplamiento.

Al comparar las Tablas 6-12 y 6-13, resulta claro que aquellas pruebas hechas en presencia de TMEDA muestran una eficiencia de acoplamiento mucho mayor que las hechas en ausencia del modificador. Como se mencionó anteriormente, la presencia de TMEDA aparentemente facilitará la reacción entre el polímero precursor activo (poli(butadienil)lítico) y el DVB, esto se traduce en una

disminución del tamaño del bloque de DVB formado al homopolimerizarse, reduciendo así el tamaño del núcleo de la estrella y aumentando a su vez el número de estrellas ó eficiencia de acoplamiento.

De la Tabla 6-14 se observa que, independientemente de las características del precursor, para el sistema bajo estudio, un aumento en la cantidad de DVB provoca un aumento en la eficiencia de acoplamiento y un incremento en el grado de acoplamiento, f . El aumento de R implica que hay mas DVB presente en el sistema. Se podría dar el caso en que un aumento en R produjera un incremento en la eficiencia de acoplamiento pero no en f , es decir que aumentarían el número de estrellas pero no el número de ramas que las forman.

Tabla 6-14. Resumen del efecto de R sobre el grado y la eficiencia de acoplamiento

Duración de la reacción de acoplamiento = 2hr

[TMEDA]/[n-BuLi] = 0

Prueba	R	f	%Acoplamiento
Rama 1-1	0.4	4.31**	15%
Rama 1-2	0.4	4.84**	12%
Rama 1-3	0.4	5.45	11%
Rama 2-1	1.2	5.62	23%
Rama 2-2	1.2	6.59	37%
Rama 2-3	1.2	8.55	32%
Rama 3-2	2.98	7.87	29%
Rama 3-3	2.98	8.69	47%

Los números marcados con dos asteriscos (**) corresponden al grado de acoplamiento calculado con M_{pMCI} .

Tabla 6-15. Resumen del efecto de R sobre el grado y la eficiencia de acoplamiento

Duración de la reacción de acoplamiento = 5hr

[TMEDA]/[n-BuLi] = 2

Prueba	Tiempo (min)	R	f	%Acoplamiento
CC3-3	15	3.12	4.96**	67%
CC4-3	15	5	5.49	79%
CC3-3	300	3.12	5.06**	70%
CC4-3	300	5	6.05	82%

Los números marcados con dos asteriscos (**) corresponden al grado de acoplamiento calculado con Mp_{MCl} .

En la prueba Rama 3-3 se decidió prolongar la reacción de acoplamiento 1hr más (3hr en vez de 2hr) para observar el efecto del tiempo de reacción sobre el grado y la eficiencia de acoplamiento. Los resultados que se encontraron se presentan en la Tabla 6-16.

Tabla 6-16. Efecto del tiempo de la reacción de acoplamiento sobre el grado y la eficiencia de acoplamiento.

Prueba	R	$Mn_{Precursor}$	Mn_{MCl}	X_{BTD}	f	%Acoplamiento
Rama 3-3	2.98	7251	71474	0.947	9.34	47%
Rama 3-3 +1hr	2.98	7251	71279	0.947	9.31	54%

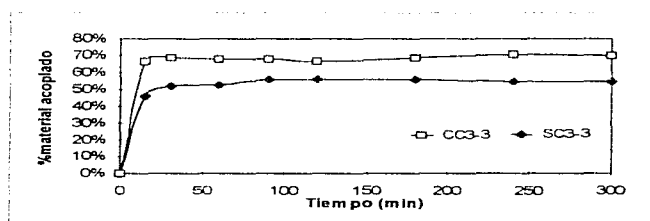
Estos resultados muestran que para un mayor tiempo de acoplamiento, aumenta la eficiencia de acoplamiento; debido a esto se decidió analizar el efecto de la duración de la reacción de acoplamiento sobre el grado y la eficiencia de acoplamiento.

- Efecto del tiempo sobre la eficiencia de acoplamiento

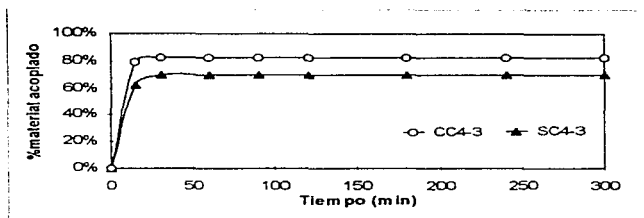
La relación entre la duración de la reacción de acoplamiento y la eficiencia de acoplamiento muestra la misma tendencia que se observó para el grado de acoplamiento. En general, a los 15min de iniciada la reacción de acoplamiento, las pruebas SC3-3, SC4-3, CC3-3 y CC4-3 habrán alcanzado un 83%, 89%, 95% y 96% del valor máximo, siendo éste el alcanzado a las 5hr de reacción.

Es importante señalar que aquellas pruebas hechas en presencia de TMEDA llegan más rápido al porcentaje de acoplamiento máximo. Nuevamente, esto se debe a que el TMEDA facilita la reacción de reacción del polibutadieno vivo con DVB, sin embargo el grado de acoplamiento de éstos polímeros estará limitado por la microestructura del polibutadieno (preferencialmente 1,2 ó vinilos).

A continuación se presentan dos gráficas en las que se observa claramente el efecto del tiempo sobre la eficiencia de acoplamiento; es claro que a los 50min de iniciada la reacción el porcentaje de material acoplado habrá alcanzado el valor máximo haciendo innecesario que la reacción de acoplamiento dure tanto tiempo.



Gráfica 6-17. Efecto del tiempo de la reacción de acoplamiento sobre la eficiencia de acoplamiento para las pruebas CC3-3 y SC3-3 (R=3.12)



Gráfica 6-18. Efecto del tiempo de la reacción de acoplamiento sobre la eficiencia de acoplamiento para las pruebas CC4-3 y SC4-3 ($R=5$)

En resumen, los efectos de las variables de síntesis sobre f y la eficiencia de acoplamiento permiten concluir que, en el rango de condiciones investigadas, un aumento en R producirá un aumento tanto en el grado como en la eficiencia de acoplamiento. Por lo tanto, la producción de iniciadores multiquélicos deberá llevarse a cabo con valores de $R > 5$ ya que éste tipo de moléculas estrelladas se utilizarán como iniciadores para la polimerización de butadieno, con la finalidad de producir polímeros estrellados y, opcionalmente, funcionalizados.

Es claro que, la funcionalidad del iniciador f , que determina el número de ramas que poseerá el polímero final, y la eficiencia de acoplamiento que determina el número de estrellas que tiene la distribución polimérica son parámetros determinantes de las características del polímero final. Estas razones llevan a la conclusión de que un aumento en la relación molar $[DVB]/[RLi]$ es lo mejor para obtener un iniciador homogéneo y que a su vez posea alta funcionalidad.

6.1.4 Análisis del iniciador multiquérico por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El seguimiento de la formación del iniciador multiquérico se hizo también por calorimetría diferencial de barrido (DSC); en el Apéndice C se presentan los termogramas correspondientes a la formación del iniciador multiquérico de la prueba CC3-3, hecha en presencia de TMEDA.

En los termogramas se presenta el cálculo de la temperatura de transición vítrea de la muestra (T_g), que es la temperatura a la cual se presenta un cambio importante en el movimiento molecular del polímero. Se debe tener presente que entre los factores que afectan a la T_g se encuentran los constituyentes del polímero y la microestructura del mismo. Como se mencionó en el Marco Teórico, todo aquello que restrinja el movimiento molecular provocará un aumento en la T_g .

La temperatura de transición vítrea del polibutadieno preparado en solución de ciclohexano con un iniciador monofuncional (n-BuLi) y a una temperatura por encima de los 0°C, está alrededor de los -90°C (32); sin embargo en presencia de TMEDA, sustancia que se caracteriza por ser un modificador de la microestructura del polibutadieno, se producen polímeros con un mayor contenido de vinilos y una T_g que depende del contenido de dicho enlace.

Conociendo la influencia del TMEDA sobre la microestructura del polibutadieno se puede explicar el valor de T_g de la muestra CC3-3, polibutadieno lineal cuya temperatura de transición vítrea fue de, $T_g = -43.92$. Dado que el contenido de vinilos en el polímero es mayor, la flexibilidad de la estructura del mismo disminuye, restringiendo el movimiento molecular y provocando un aumento en la T_g . En trabajos anteriores se ha encontrado una relación entre el porcentaje de vinilos de un polímero y la temperatura de transición vítrea; a partir de ésta relación, la T_g de la muestra CC3-3 (-43.92°C) correspondería a un polibutadieno con un contenido de vinilos del 85% (32).

Por otra parte, se desconoce el valor de la temperatura de transición vítrea del divinilbenceno, sin embargo se sabe que éste tiene una forma parecida al estireno, el cual presenta transición vítrea a los +100°C. Es probable que la Tg del DVB sea mayor a los 100°C dado que posee dos grupos vinilos, los cuales limitan aún más el movimiento molecular de esta especie en comparación con el poliestireno. Si la Tg del DVB es mayor que los 100°C, es posible afirmar que un copolímero de butadieno-DVB (en cualquier proporción) tendrá una Tg mayor a la del polibutadieno y menor que la del DVB. La proporción en la que se encuentre el DVB determinará el aumento en Tg. Así se explica que la Tg del iniciador multiquético, presentada en el segundo termograma (a los 15min de reacción) haya aumentado, en comparación con aquella del polibutadieno ($Tg^{\text{Polibutadieno}} (-43.92^{\circ}\text{C}) < Tg^{\text{MCI}} (-38.73^{\circ}\text{C})$). El tercer termograma corresponde a la muestra tomada a la media hora de la reacción con DVB, la cual es prácticamente igual a la Tg del iniciador a los 15min. La diferencia entre ambas, mas que representar el avance de la reacción de acoplamiento (ver %Acoplamiento en la Tabla 6-5C), se debe al error intrínseco de éste tipo de prueba. Es importante aclarar que a los 15min de haberse iniciado la reacción de acoplamiento se alcanzó un 98% del grado de acoplamiento final y un 97% de la eficiencia de acoplamiento final, es decir, que la reacción de acoplamiento prácticamente había llegado a su fin. Entonces, el aumento en la Tg del iniciador multiquético se debe a dos factores; el primero de ellos es la presencia de DVB y el segundo sería la formación del MCI.

6.2 SÍNTESIS DE POLIBUTADIENOS ESTRELLADOS Y FUNCIONALIZADOS DE BAJO PESO MOLECULAR

Los detalles de la síntesis fueron presentados en el punto 5.3.1 del Desarrollo Experimental, sin embargo, es conveniente recordar que el proceso de preparación de los polímeros estrellados y funcionalizados estuvo constituido por las siguientes etapas secuenciales:

1) Síntesis del iniciador multiquético (MCI), la cual consistió de las siguientes etapas:

1.1) Formación del precursor lineal: polimerización de butadieno con n-BuLi

1.2) Formación del MCI: polimerización de DVB con poli(butadienil)litio.

2) Formación del polibutadieno estrellado: polimerización de butadieno a partir del MCI.

3) Formación del polibutadieno estrellado y funcionalizado: funcionalización de las cadenas vivas del polímero obtenido a partir del MCI, con DEAB.

A continuación se analizarán por separado las características de los polímeros y los polímeros funcionalizados.

La caracterización de los polímeros estrellados funcionalizados y no funcionalizados se presenta en términos de: i) pesos moleculares (GPC) y ii) análisis químico (titulación química).

6.2.1 Polibutadieno Estrellado

Una vez hecho el análisis del iniciador multiquético se demostró que dicho iniciador está constituido principalmente por cuatro especies:

i) La primera de ellas es un núcleo de DVB rodeado por sitios activos (enlaces C-Li) y cadenas poliméricas inactivas (propiedades el MCI).

ii) La segunda especie activa presente son las cadenas de poli(butadienil)litio, ó las cadenas precursoras activas que no se acoplaron al MCI.

iii) La tercera especie la constituyen las cadenas lineales y núcleos del MCI que hayan sido desactivadas por los venenos del sistema.

iv) La cuarta especie son los aglomerados de n-BuLi.

Es claro que lo ideal sería tener únicamente al MCI activo; sin embargo bajo las condiciones de síntesis utilizadas fue prácticamente imposible alcanzar dicha condición ideal.

La existencia de éstas especies debe tenerse presente, ya que al iniciador multiquélico le será relativamente difícil polimerizar butadieno debido a los impedimentos estéricos ejercidos por las cadenas precursoras. Éstos impedimentos serán menores para el caso las cadenas poliméricas lineales activas y las moléculas de n-BuLi disgregadas, resultando en iniciadores mas eficientes. Por ésta razón es necesario acoplar la mayor parte de las cadenas lineales activas (precursoras) presentes en la mezcla reaccionante y disgregar los asociados de n-BuLi para obtener, en un alto porcentaje, un polímero estrellado cuyo núcleo permanezca "vivo".

En la última página del Apéndice A se encuentran los cromatogramas correspondientes a cada una de las etapas de formación del polímero estrellado; el análisis por GPC de dicho polímero revela la posible existencia de dos especies. La primera de ellas, el hombro predominante, posiblemente es polibutadieno lineal producido por reacción entre el monómero y los precursores activos. La segunda especie ($\log MW=4.8$) puede ser el polímero producido a partir del MCI, propiamente el polímero estrellado.

Es lógico que la primera especie se encuentre en mayor proporción dada la baja eficiencia de acoplamiento del iniciador multiquélico (12%), concluyendo que el polímero estará compuesto, en su mayoría, por cadenas lineales, facilitando así la reacción de funcionalización.

El cromatograma del polímero estrellado de ésta prueba hace pensar que no es práctico analizar aquellos polímeros que presenten baja eficiencia de acoplamiento (11-40%).

6.2.2 Polibutadieno Estrellado Funcionalizado

El polímero estrellado funcionalizado, como se mencionó anteriormente, se obtuvo al hacer reaccionar al polímero estrellado con una solución de DEAB en ciclohexano. A continuación se analizan los resultados de la funcionalización en polímeros de bajo peso molecular.

El porcentaje de funcionalización se determinó en base a una titulación química (ácido-base) y el análisis espectroscópico (infrarrojo) se hizo para corroborar cualitativamente la funcionalización del polibutadieno.

- Análisis por titulación ácido-base

En la Tabla 6-19 se presentan los resultados del grado de funcionalización, determinado por el método de titulación ácido-base. El cálculo del porcentaje de funcionalización se hizo con la fórmula presentada en el apartado 5.5.2 del Desarrollo Experimental y el porcentaje de funcionalización que se reporta es la media aritmética de los dos análisis hechos para cada prueba.

Es conveniente enfatizar que, con el propósito de eliminar el DEAB que no reaccionó, los polímeros funcionalizados fueron sometidos a un proceso de lavado (precipitación↔disolución) que se repitió, aproximadamente 5 veces, para asegurar que los grupos funcionales derivados de la DEAB que se presentan en los análisis espectroscópicos y químicos son propios de la reacción entre el DEAB y el polibutadieno.

Tabla 6-19. Efecto de R sobre el porcentaje de funcionalización.

Prueba	R	Porcentaje de Funcionalización Promedio
Rama 1-1	0.4	63.15
Rama 1-2	0.4	61.33
Rama 1-3	0.4	65.52
Rama 2-1	1.2	39.93
Rama 2-2	1.2	44.49
Rama 2-3	1.2	49.73
Rama 3-2	2.98	48.49

Los resultados presentados en la tabla anterior muestran que el porcentaje de funcionalización aumenta conforme disminuye la relación molar $[DVB]/[RLi]$; esto se puede explicar en términos de la cantidad de material acoplado y de la facilidad de la reacción de funcionalización.

A menores relaciones ($R=0.4$) el porcentaje de material acoplado es mínimo (explicado anteriormente) así, la mezcla reaccionante, considerada como el iniciador multiquérico, estará compuesto realmente por una gran fracción de cadenas lineales de polibutadieno activas (precursores) y una pequeña fracción del iniciador multiquérico (núcleo de DVB rodeado por sitios activos y precursores inactivos). Al polimerizar butadieno a partir de dicha mezcla se obtendrá principalmente un polímero lineal; por lo tanto, es posible afirmar que la funcionalización será prácticamente de moléculas lineales.

Al aumentar R aumentarán tanto el grado de acoplamiento, f , como la cantidad de iniciador multiquérico presente en el iniciador; es decir, se obtendrá un polímero con una menor proporción de cadenas lineales. En éste caso, la DEAB reaccionará con una mayor cantidad de polímero estrellado, y el porcentaje de funcionalización disminuirá porque ahora la reacción de funcionalización es más difícil debido a los impedimentos estéricos causados por las ramificaciones.

Es importante mencionar que la dificultad de la reacción de funcionalización a altas R no solo se reflejó en una disminución del grado de funcionalización, sino que también se caracterizó por la precipitación de la mezcla reaccionante. Cuando la reacción de funcionalización se llevó a cabo a relaciones de solvente/monómero altas (>10) el medio de reacción no precipitó; esto es porque las moléculas estrelladas seguramente se van a encontrar más dispersas, lo cual facilita la reacción de las puntas activas con la DEAB. Otro factor que debería facilitar la reacción de acoplamiento es el tamaño de las ramas activas; teóricamente, mientras más largas sean éstas, menor será el impedimento estérico.

Otra evidencia de la reacción de funcionalización es el cambio de coloración de la mezcla reaccionante. Al inyectar el funcionalizador, el polímero, que antes era

amarillo, torna verde y luego rojo. Estos colores se deben a las aminas y los anillos aromáticos y por lo tanto son característicos de la reacción entre el polímero activo y la DEAB.

- Análisis espectroscópico por IR

Los polibutadienos estrellados funcionalizados disueltos en disulfuro de carbono pueden ser analizados vía espectroscopia IR para identificar los grupos característicos de las moléculas que los constituyen. La principal diferencia entre los polímeros estrellados y los polímeros estrellados funcionalizados son los grupos funcionales derivados de la reacción del polímero vivo con DEAB. Los espectros de los polibutadienos estrellados de bajo peso molecular se presentan en el Apéndice D.

Para identificar las diferencias entre los espectros se comenzará por describir brevemente las características del espectro correspondiente al polímero estrellado.

Los picos localizados en los 910 cm^{-1} y 966 cm^{-1} de frecuencia se asocian a las distintas formas de polimerización del 1,3-butadieno; corresponden a los enlaces de tipo vinilo y *trans*, respectivamente. El 1,3-butadieno también polimeriza formando enlaces *cis*, sin embargo el pico característico de éste enlace comúnmente es poco notorio y probablemente se encuentra sobrepuesto por aquel que se presenta a los 728 cm^{-1} , característico del grupo fenilo causado por el divinilbenceno (DVB) y etilvinilbenceno (EVB) presentes en el polímero.

Resulta lógico que los picos de los enlaces vinilo y *trans* (910 cm^{-1} y 966 cm^{-1}) sean predominantes debido a que el butadieno es el principal componente de los polímeros estrellados.

En los 1350 cm^{-1} se encuentra el pico correspondiente al grupo metilo perteneciente al n-BuLi y al etilvinilbenceno (EVB).

Los picos localizados en los 1655cm^{-1} y 1639cm^{-1} son característicos de los dienos (dobles enlaces conjugados).

En la tabla que se muestra a continuación se resumen los picos característicos mas importantes de ésta muestra.

Tabla 6-20. Asignación de picos del polibutadieno no-funcionalizado

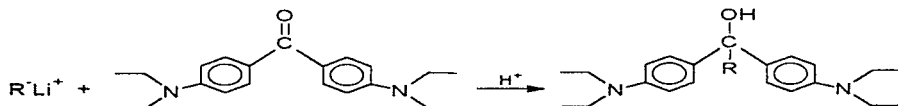
Frecuencia (cm^{-1})	Funcionalidad	Grupo
728	C=C	Fenilo y enlace <i>cis</i> del polibutadieno
910	-CH=CH ₂	Vinitos
966	C=C	Enlace <i>trans</i> del polibutadieno
1350	C=C	Metilo
1639	C=C	Dienos
1655	C=C	Dienos

El espectro del polibutadieno estrellado funcionalizado presenta los mismos picos que su antecesor (el no-funcionalizado), sin embargo, al observar los espectros resulta claro que existen diferencias entre ambos.

La aparición de los picos localizados en los 1246cm^{-1} de frecuencia es debido a la presencia de una amina terciaria cuyo intervalo de aparición varía de los $1342\text{-}1230\text{cm}^{-1}$ de acuerdo a la naturaleza de los sustituyentes. Ésta amina es un grupo característico de la DEAB cuya estructura se muestra a continuación.



El pico que aparece en el espectro del polímero funcionalizado, localizado a los 1199cm^{-1} es característico del grupo hidroxilo (enlace C-O) y se debe a la reacción de funcionalización del polímero activo con DEAB, la cual se muestra a continuación.



Éste pico comúnmente se encuentra entre los $1205\text{-}1124\text{cm}^{-1}$ y, nuevamente, su posición en el espectro estará determinada por los sustituyentes del carbono. La aparición del pico correspondiente al enlace C-O es de suma importancia debido a que es el que confirma la ocurrencia de la reacción de funcionalización.

El otro pico que aparece en el espectro del polímero funcionalizado se encuentra en los 1610cm^{-1} de frecuencia y se asocia al carbonilo (C=O). El intervalo en el cual puede aparecer éste pico abarca desde los 1540cm^{-1} hasta los 1870cm^{-1} . La aparición de éste pico es consecuencia de los residuos de DEAB en la muestra (se debe recordar que la reacción de funcionalización se hizo en exceso de dicho funcionalizador).

El crecimiento del pico distintivo del grupo metilo ($\text{CH}_3 \sim 1350\text{cm}^{-1}$) se debe a la reacción de funcionalización dado que cada molécula de DEAB tendrá cuatro grupos metilo asociados a la misma.

A continuación se resumen los picos característicos del polímero estrellado funcionalizado.

Tabla 6-21. Asignación de picos del polibutadieno funcionalizado

Frecuencia (cm^{-1})	Funcionalidad	Grupo
728	C=C	Fenilo y enlace <i>cis</i> del polibutadieno
910	-CH=CH ₂	Vinilos
966	C=C	Enlace <i>trans</i> del polibutadieno
1199	C-O	Hidroxilo
1246	C-N	Amina terciaria
1350	-CH ₃	Metilo
1610	C=O	Carbonilo
1639	C=C	Dienos
1655	C=C	Dienos

Nuevos picos

En conclusión, el análisis por infrarrojo, al igual que el de titulación química confirman el hecho de que la reacción del polibutadieno estrellado activo con 4,4'-bis-dietilamino(benzofenona) se ha llevado a cabo, produciéndose un polibutadieno estrellado funcionalizado.

6.3 SÍNTESIS DE POLIBUTADIENOS ESTRELLADOS Y FUNCIONALIZADOS DE ALTO PESO MOLECULAR

La preparación de éstos polímeros se describió en el Desarrollo Experimental. A continuación se analizan las características de los polímeros así como las de los polímeros funcionalizados.

Los iniciadores que se utilizaron para preparar los polibutadienos estrellados de altos pesos moleculares son: SC3-3, SC4-3, CC3-3 y CC4-3 y constituyen la Serie B. Se recordará que los primeros dos (SC3-3 y SC4-3) fueron preparados en ausencia de TMEDA y los últimos dos se prepararon con una relación molar $[\text{TMEDA}]/[\text{n-BuLi}]=2$.

6.3.1 Polímero Estrellado

Al igual que en la serie anterior, el iniciador es una mezcla de cuatro especies activas. La primera especie son las cadenas lineales de poli(butadienil)lítico (precursores) que no se acoplaron al núcleo de DVB; la segunda especie es el iniciador multiquélico (MCI) o un núcleo de DVB rodeado por sitios activos y cadenas inactivas (precursores); la tercera especie son las cadenas lineales e iniciadores multiquélicos que han sido desactivadas por venenos; la cuarta y última especie la constituyen los aglomerados de n-BuLi, presentes solamente en aquellas pruebas hechas en ausencia de TMEDA. La diferencia entre los iniciadores de la Serie A y aquellos de ésta Serie B, es la proporción de cada una de éstas especies. Como se analizó anteriormente, la proporción en la que se encuentra el iniciador multiquélico (MCI) está determinada principalmente por la relación molar $[\text{DVB}]/[\text{RLi}]$; en ésta Serie B, el MCI se encuentra en mayor proporción en comparación con la serie pasada (ver porciento de acoplamiento). Por otra parte, se supone que la reactividad del MCI será menor que aquella de los precursores activos debido principalmente a los impedimentos estéricos ejercidos por los precursores inactivos que rodean al núcleo de DVB. Estas dos

particularidades del iniciador determinarán las características del polímero obtenido a partir de él.

En el Apéndice B se presentan los cromatogramas de los polímeros correspondientes a las pruebas SC3-3 y SC4-3. No fue posible hacer el análisis de la distribución de pesos moleculares por GPC de las dos pruebas restantes (CC3-3 y CC4-3) debido a que resultaron insolubles en THF, posiblemente por su alta eficiencia de acoplamiento.

Los datos obtenidos de los cromatogramas indican que ambas muestras son polidispersas (SC3-3 I.P.=1.826, SC4-3 I.P.=2.365).

En ambos cromatogramas se distinguen los siguientes hombros (de izquierda a derecha):

- El primer hombro corresponde a una pequeña fracción de precursores inactivos.
- El segundo hombro corresponde a una mezcla de polímero lineal (por polimerización de las cadenas precursoras) y polímero estrellado 1 (por polimerización de 1,3-butadieno a partir del MCI).
- El tercer hombro corresponde al polímero estrellado 2 (por polimerización de 1,3-butadieno a partir del MCI).

El polímero estrellado 2 es de peso molecular mayor que el polímero estrellado 1. Para entender éstas asignaciones se debe recordar la forma en la que fueron preparados éstos polímeros: una vez sintetizado el iniciador (en realidad MCI+precursores activos) fue trasvasado al reactor (R2), luego se alimentó butadieno y comenzó la polimerización. El butadieno que se alimentó al reactor (R2) no se tituló previamente con n-BuLi, por lo que se puede asegurar que contenía impurezas. Éstas impurezas (humedad) desactivaron a algunas cadenas de poli(butadienil)lítico al reaccionar con ellas. Ésta desactivación se ve reflejada como el primer hombro del cromatograma, confirmando el hecho de que las cadenas lineales son mas reactivas que las estrelladas.

El segundo hombro no se puede asignar a una sola especie dado que ambas, el MCI y los precursores, crecerán de acuerdo a su reactividad frente al otro. Si bien

es cierto que el precursor es mas reactivo, también es cierto que el MCl posee mas sitios polimerizables, por lo tanto, es mas propenso a iniciar la polimerización del monómero.

El tercer hombro no puede corresponder al polibutadieno lineal debido a que el peso molecular de este polímero tendría que ser mayor que 10 veces el peso molecular del precursor. Sería mas lógico asociar éste último hombro a las moléculas del MCl que polimerizaron más monómero.

Es importante mencionar que, en los casos en los que se polimerizó al precursor en ausencia de TMEDA existen aglomerados de n-BuLi (hexámeros); dado que en la síntesis de polibutadienos estrellados de bajo peso molecular no cambió la concentración de n-BuLi en ciclohexano probablemente éstas especies no se disgregaron. El método de preparación de polímeros estrellados de altos pesos moleculares implicó trasvasar un volumen conocido de iniciador al otro reactor de polimerización, cambiando así la concentración de los aglomerados en ciclohexano y promoviendo su disociación. Si esto ocurre es probable que las moléculas de n-BuLi disgregadas iniciaran la polimerización de monómero, por lo que el polímero final será una mezcla de moléculas lineales vivas de distintos tamaños, moléculas lineales muertas, moléculas estrelladas vivas y moléculas estrelladas muertas.

Existen diferencias entre los polímeros obtenidos a partir de los iniciadores producidos en las pruebas SC3-3 y SC4-3. El tercer hombro de la prueba SC4-3 es mas pronunciado que aquel de la prueba SC3-3. Esto se debe a que la eficiencia de acoplamiento de SC4-3 es mayor que aquella de SC3-3.

Un aumento en el porcentaje de material acoplado traerá consigo un aumento en la cantidad de monómero polimerizado a partir de un iniciador multiquélico dando como resultado un aumento en el porcentaje de material estrellado.

- Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Anteriormente se determinó la Tg correspondiente al iniciador (en realidad MCI+precursores activos) de la prueba CC3-3 y se relacionó éste valor con la Tg de sus componentes (DVB y butadieno). La Tg^{Iniciador} estaba influenciada principalmente por la Tg del butadieno dado que es el componente que se encuentra en mayor proporción; los termogramas se presentan en el Apéndice C. Se decidió determinar la Tg del polímero producido a partir del iniciador, en principio para compararla con la Tg^{Iniciador} y luego para compárala con la Tg del polímero funcionalizado y determinar algún cambio entre ellas.

Al comparar las temperaturas de transición vítrea resulta claro que la Tg del polímero es mayor a la del iniciador (Tg^{Iniciador} = -38.73°C; Tg^{Polímero} = -34.90°C). Si el factor determinante de la Tg fuese la composición de la mezcla, éste valor resulta extraño porque se supone que la Tg debe disminuir dado el aumento de butadieno en el sistema. Así mismo, se sabe que el parámetro determinante del valor de Tg es la facilidad de movimiento molecular.

En teoría, las cadenas que ahora emanan de los núcleos de DVB son más, de mayor tamaño y posiblemente con un mayor contenido de enlaces tipo "vinilo" (causados por la presencia de TMEDA) provocando un aumento en la dificultad de movimiento molecular lo que se traduce en un aumento de la Tg.

Experimentalmente el aumento en la Tg de ésta prueba es mínimo (aproximadamente de 4°C) y poco representativo del cambio en la estructura molecular.

6.3.2 Polibutadieno Estrellado Funcionalizado

- Análisis por titulación ácido-base

El polímero obtenido anteriormente se funcionalizó con una solución de 4,4'-bis(dietilamino) benzofenona. A continuación se presenta una tabla de resultados del porcentaje de funcionalización (obtenido por titulación química) promedio para la Serie B.

Tabla 5. Efecto de R sobre el porcentaje de funcionalización.

Prueba	R	Porcentaje de Funcionalización Promedio
SC3-3	3.12	65.20
CC3-3	3.12	60.23
SC4-3	5	50.57
CC4-3	5	48.12

El grado de funcionalización fue determinado por el método analítico y se observa que, al igual que en la serie pasada, un aumento en R provocará una disminución en el porcentaje de funcionalización.

- Análisis espectroscópico por IR

Los polímeros estrellados funcionalizados y no-funcionalizados de altos pesos moleculares se analizaron por espectroscopia de IR para identificar las diferencias entre ambas muestras y así corroborar la ocurrencia de la reacción de funcionalización con DEAB. Dichos espectros se presentan en el apéndice D.

El espectro de la muestra SC3-3 es semejante a los espectros de la Serie A (Pruebas: Rama 1-1...Rama 3-3); en él se identifica el pico característico del grupo fenilo localizado a los 728cm^{-1} ; los picos asociados a las polimerizaciones de tipo vinilo y *trans* del 1,3-butadieno (910cm^{-1} y 966cm^{-1} respectivamente); el pico del grupo metilo localizado a los 1350cm^{-1} y por último aquellos característicos de los dienos que se encuentran en los 1639cm^{-1} y 1659cm^{-1} .

En la Tabla 6-13 se resumen éstas asignaciones.

Tabla 6-13. SC3-3: Asignación de picos del polibutadieno no-funcionalizado

Frecuencia (cm^{-1})	Funcionalidad	Grupo
728	C=C	Fenilo y enlace <i>cis</i> del polibutadieno
910	-CH=CH ₂	Vinilos
966	C=C	Enlace <i>trans</i> del polibutadieno
1350	CH ₃ -	Metilo
1639	C=C	Dienos
1659	C=C	Dienos

La diferencia mas evidente entre los espectros de los polimeros funcionalizados y no-funcionalizados es la aparición del pico localizado a los 1264cm^{-1} , característico de una amina terciaria. El pico del grupo hidroxilo (1199cm^{-1}) es menos notorio en ésta prueba que en aquellas de la Serie A, debido probablemente al gran peso molecular del polímero.

La aparición de éstos picos confirman la ocurrencia de la reacción de funcionalización.

Tabla 6-14. SC3-3: Asignación de picos del polibutadieno funcionalizado

Frecuencia (cm^{-1})	Funcionalidad	Grupo
728	C=C	Fenilo y enlace <i>cis</i> del polibutadieno
910	-CH=CH ₂	Vinilos
966	C=C	Enlace <i>trans</i> del polibutadieno
1199	C-O	Hidroxilo
1264	C-N	Amina terciaria
1350	CH ₃ -	Metilo
1639	C=C	Dienos
1659	C=C	Dienos

Nuevos picos

Resulta claro que el espectro del polímero estrellado no-funcionalizado de la prueba CC4-3 (ver Apéndice D) es distinto a aquellos analizados anteriormente; ésta diferencia se debe al hecho de que en ésta prueba se polimerizó en presencia de TMEDA. La funcionalización de CC4-3 resulta casi imperceptible por el análisis de IR, por lo que la afirmación de que ésta reacción ha ocurrido solo se podrá hacer por el análisis químico de titulación.

- Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se determinaron las Tg's de los polímeros funcionalizados y no-funcionalizados para observar el efecto sobre las propiedades de flujo provocado por la adición del funcionalizante (DEAB) al polímero; los termogramas de las muestras analizadas (CC3-3 y SC4-3) se presentan en el Apéndice C.

El cambio de las Tg's de ambos polímeros (pruebas CC3-3 y SC4-3) es realmente muy pequeño. Esto quiere decir que la influencia del DEAB sobre la temperatura de flujo del polímero (Tg) no es significativa, debido, probablemente a dos razones. La primera de ellas tiene que ver con el tamaño de la molécula de DEAB, la cual comparada con la del polímero, es realmente despreciable y por lo tanto, no provocará cambio en él. La segunda razón se relaciona con el grado de funcionalización; quizá un mayor grado de funcionalización (>60%) se refleje en algún cambio significativo en la Tg del polímero funcionalizado.

7. CONCLUSIONES

Se sintetizó un iniciador y se empleó para la polimerización del 1,3-butadieno. En todos los casos, el iniciador estuvo formado por una fracción de iniciador multiquélico (MCI) y otra de cadenas precursoras activas. La fracción de cada una de estas especies depende principalmente de R que es la relación molar de DVB a PLi, donde P es una cadena de polibutadieno lineal de cualquier tamaño.

Se determinó la influencia de las variables de síntesis (R, $Mn_{Precursor}$, tiempo de acoplamiento y presencia de TMEDA) sobre las características del iniciador multiquélico, concluyendo que la variable mas importante es R.

Se encontró que la reacción de acoplamiento es rápida, independientemente del valor de R, obteniéndose una alta eficiencia de acoplamiento y un alto grado de acoplamiento a los 60 min de iniciada la reacción.

El iniciador empleado para la polimerización de butadieno produjo una mezcla de polímeros lineales y estrellados (con forma de estrella); la proporción de cada uno estará determinada por la fracción de iniciador multiquélico en la mezcla iniciadora. Las cadenas precursoras activas resultaron ser mas reactivas que el iniciador multiquélico.

Los polímeros resultantes se funcionalizaron con 4,4'-bis(dietilamino) benzofenona (DEAB) y se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y titulación química. Éstos análisis permiten concluir que los polímeros mayoritariamente lineales serán mas susceptibles a funcionalizarse que los estrellados, y que la reacción de funcionalización de los polímeros estrellados se favorecerá a diluciones grandes, donde las ramificaciones activas se encuentren más dispersas.

Los polímeros de altos pesos moleculares se analizaron también por espectroscopía de infrarrojo y por titulación química y se concluyó que el primer análisis no arroja buenos resultados dado que el tamaño de la DEAB es tan pequeño en comparación con aquel del polímero que su presencia resulta imperceptible. El efecto de la funcionalización de éstos polímeros con DEAB se examinó también por calorimetría diferencial de barrido y se concluyó que la funcionalización no tiene una influencia determinante sobre las propiedades de flujo del polímero, debido al "bajo" grado de funcionalización y al tamaño relativo de la molécula de DEAB en comparación con aquel del polímero.

Este trabajo permite afirmar que se obtendrá un polímero mayoritariamente estrellado, es decir con una alta eficiencia de acoplamiento y alto grado de acoplamiento, aumentando el valor de R y polimerizando en presencia de TMEDA. Así mismo la reacción de funcionalización de estos polímeros será mas fácil a bajas concentraciones (relación solvente/monómero mayores a 10).

8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Stevens M.P., "Polymer Chemistry. An Introduction"
2da. ed., Oxford University Press, USA, 1990.
- (2) Saunders K.J. "Organic Polymer Chemistry",
1ra. ed., Chapman and Hall, Gran Bretaña, 1973.
- (3) Quirk R.P., Hsieh H.L. "Anionic Polymerization. Principles and Practical Applications", 1ra. ed., Marcel Dekker Inc., USA, 1996.
- (4) Campbell D., White J.R. "Polymer Characterization. Physical Techniques"
1ra. ed, Chapman and Hall, Gran Bretaña, 1989.
- (5) Carey F., Sundberg R. "Advanced Organic Chemistry. Part:A, B"
3ra. ed, Plenum Press, USA, 1990.
- (6) Morrison R., Boyd R. "Organic Chemistry"
2da. de, Allyn & Bacon Inc., Boston, 1966.
- (7) Guzmán L. "Reactividad de n-BuLi y benzofenonas y síntesis de polímeros funcionalizados", Tesis Licenciatura, FES Cuautitlán, UNAM, 1996.
- (8) Ibarra E.L., "Método analítico para la determinación del grado de funcionalización en BR's y SBR's químicamente funcionalizados con Anhídrido maléico o 4,4'-bis(N,N-dietilamino) benzofenona", Tesis Licenciatura, FES Cuautitlán, UNAM, 1996.
- (9) Gupta S.K., Kumar A., "Reaction Engineering of Step Growth Polymerization"
1ra ed., Plenum Press, Nueva York, 1987.
- (10) Eschwey H., Hallensleben M., Burchard W. *Makromol.Chem.*,**173**,235-239 (1973).
- (11) Eschwey H., Burchard W. *Polymer*,**16**,180-184 (1975) .
- (12) Tsitsilianis C., Lutz P., Graff S., Lamps J., Rempp P. *Macromol.*,**24**, 5897-5902 (1991).

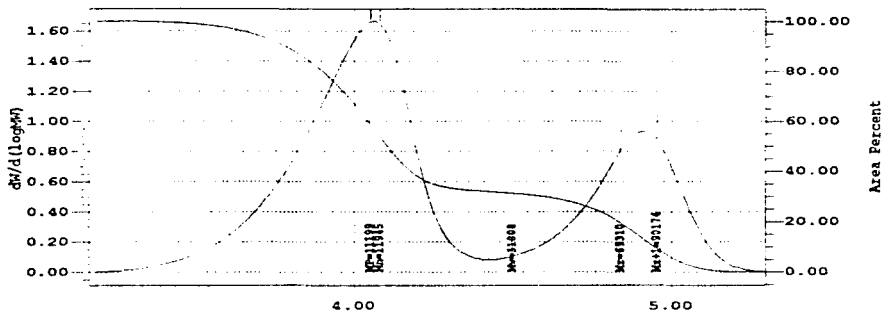
- (13) Martin M., Ward T., McGrath J., *Macromol.*,**35**, 557-580 (1981).
- (14) Young R., Fetters L. *Macromol.*,**11**,899-904 (1978).
- (15) Rempp P., Lutz P., Franta E. *J.Macromol.Sci.-Chem.*, **A31**,891-909 (1994).
- (16) Farrar R. *Phillips Petroleum Co.*, Reporte 7752-77, (1977).
- (17) Ogle C.A., Johnson H.C., Wang X.L., Strickler F.H., Bucca D., Gordon B. *Macromol.*,**55**,243-246 (1996)
- (18) Mark, Bikales "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"
- (19) Lutz P., Rempp P. *Makromol.Chem.*,**189**,1051-1060 (1988).
- (20) Rempp P., Lutz P., *Polymer*,**40**,282-289 (1986) .
- (21) Kawanaka T., Yosioka A., Nagata N., Watanabe H. Nippon Zeon Co. Ltd., *American Chem.Soc.-Rubber Division*, Paper 118, (1989).
- (22) Akelah A., Moet A., "Functionalized Polymers and their Applications" 1ra. ed., Chapman and Hall, Gran Bretaña, 1990.
- (23) Quirk R.P., Takizawa T., Lizarraga G., Zhu L.F., *J. Appl. Polym. Sci.-Polym.Symp.*,**50**,23-41 (1992).
- (24) Odian G., "Principles of Polymerization", 3ra. ed., John Wiley and Sons, USA, 1991
- (25) Fontanille M., *Rubber Chem. Tech.*,**40**,318-329 (1986).
- (26) Quirk R.P., Yin J., Guo S., Hu X.W., Summers G.J., Rim J., Zhu L.F. Ma J.J.,Takizawa T.,Lynch T.,*Rubber Chem. Tech.*,**64**,648-660 (1991).
- (27) Quack G., Fetters L.J., Hadjichristidis N., Young R., *Ind.Eng.Chem. Prod.Res.Dev.- ACS*,**19**, 587-592 (1980).
- (28) Determann H. "Gel chromatography, gel filtration, gel permeation and molecular sieves". 1ra. ed., Springer Verlag, 1968.
- (29) Worsfold D.J., *Macromol.*,**3**, 514-517 (1970).
- (30) Okay O., Funke W., *Macromol.*,**23**, 2623-2628 (1990).
- (31) Bi L.K., Fetters L.J.,*Macromol.*,**9**, 514-517 (1976).

- (32) Camacho J.L., "Síntesis y Caracterización de polibutadienos con microestructura controlada", Tesis Maestría, Fac. Química, UNAM, 1993.
- (33) Jaens T. "Síntesis y Carcterización de polibutadienos funcionalizados con un grupo carboxílico terminal", Tesis Licenciatura, FES Cuautitlán, UNAM, 1995.
- (34) Willard H.H., Merritt L.L., Dean J.A., "Instrumental Methods of Analysis", 3ra. ed., D.Van Nostrand Company, Inc., USA, 1958.
- (35) de Moraes E., "Relación estructura-propiedad de homopolímeros y copolímeros de estireno y/o butadieno, caracterizados mediante cromatografía por permeación en gel y temperatura de transición vítrea", Tesis Licenciatura, FES Cuautitlán, UNAM, 1996.

APÉNDICE A

CROMATOGRAMAS DE LA SERIE A

DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ACOPLAMIENTO



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

Mp: 11199 Mn: 11945 Mw: 31808 Mz: 69310 Mz+1: 90174
 Polydispersity: 2.662812 Mz/Mw: 2.179001 Mz+1/Mw: 2.834930
 Dist Name: TVR232

Slice Table showing 100 of 444 slices

#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d(logM)	Area	Cumulative % (%)
1	26.238	128656	0.190836	183	1.000
2	26.413	118092	0.339256	328	2.000
3	26.529	111533	0.458206	445	3.000
4	26.619	106692	0.558001	544	4.000
5	26.695	102757	0.644632	631	5.000
6	26.762	99370	0.713487	701	6.000
7	26.823	96384	0.776624	766	7.000
8	26.890	93673	0.825679	817	8.000
9	26.934	91175	0.866558	860	9.000
10	26.985	88839	0.898197	895	10.000
11	27.035	86618	0.915272	915	11.000
12	27.084	84491	0.929352	932	12.000
13	27.132	82434	0.935778	941	13.000
14	27.180	80427	0.934245	943	14.000
15	27.229	78457	0.924281	936	15.000
16	27.277	76508	0.910447	925	16.000
17	27.327	74564	0.895177	904	17.000
18	27.376	72613	0.879111	879	18.000
19	27.431	70645	0.862848	846	19.000
20	27.486	68644	0.787356	813	20.000
21	27.544	66588	0.740722	768	21.000
22	27.605	64459	0.690864	720	22.000

PORCENTAJE DEL AREA
TOTAL ASOCIADA AL MCI

Slice Table showing 100 of 444 slices

#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d (logM)	Area	Cumulative % (%)
23	27.671	62238	0.636382	667	23.000
24	27.743	59894	0.577733	609	24.000
25	27.823	57388	0.514112	546	25.000
26	27.912	54678	0.447520	479	26.000
27	28.014	51713	0.387476	418	27.000
28	28.134	48409	0.322345	352	28.000
29	28.280	44607	0.250814	278	29.000
30	28.466	40135	0.191536	216	30.000
31	28.726	34514	0.126760	147	31.000
32	29.120	27229	0.083163	101	32.000
33	29.490	21578	0.138284	175	33.000
34	29.672	19158	0.258235	334	34.000
35	29.778	17871	0.394795	518	35.000
36	29.850	17026	0.529798	701	36.000
37	29.906	16396	0.654900	872	37.000
38	29.952	15889	0.772713	1035	38.000
39	29.992	15464	0.878422	1183	39.000
40	30.027	15094	0.978443	1324	40.000
41	30.059	14766	1.069774	1453	41.000
42	30.089	14469	1.151174	1569	42.000
43	30.116	14197	1.227552	1679	43.000
44	30.142	13945	1.296128	1779	44.000
45	30.166	13708	1.358261	1870	45.000
46	30.190	13485	1.409446	1946	46.000
47	30.212	13273	1.456408	2017	47.000
48	30.234	13070	1.499283	2082	48.000
49	30.255	12875	1.536224	2139	48.000
50	30.276	12687	1.567054	2188	50.000
51	30.296	12505	1.593832	2232	51.000
52	30.316	12328	1.618458	2272	52.000
53	30.336	12155	1.631822	2297	53.000
54	30.356	11986	1.647823	2325	54.000
55	30.375	11821	1.658238	2345	55.000
56	30.394	11658	1.665272	2361	56.000
57	30.413	11499	1.666516	2369	57.000
58	30.433	11341	1.666067	2374	58.000
59	30.452	11185	1.662160	2375	59.000
60	30.471	11030	1.654825	2370	60.000
61	30.490	10877	1.646504	2364	61.000
62	30.509	10725	1.635940	2355	62.000
63	30.529	10574	1.621435	2340	63.000
64	30.548	10423	1.603797	2320	64.000
65	30.568	10273	1.586064	2301	65.000
66	30.588	10123	1.564569	2275	66.000
67	30.608	9973	1.540651	2246	67.000
68	30.628	9823	1.517015	2218	68.000
69	30.648	9673	1.489973	2184	69.000
70	30.670	9523	1.464685	2153	70.000
71	30.692	9371	1.433878	2114	71.000

PORCENTAJE DEL ÁREA TOTAL
ASOCIADA AL PRECURSOR

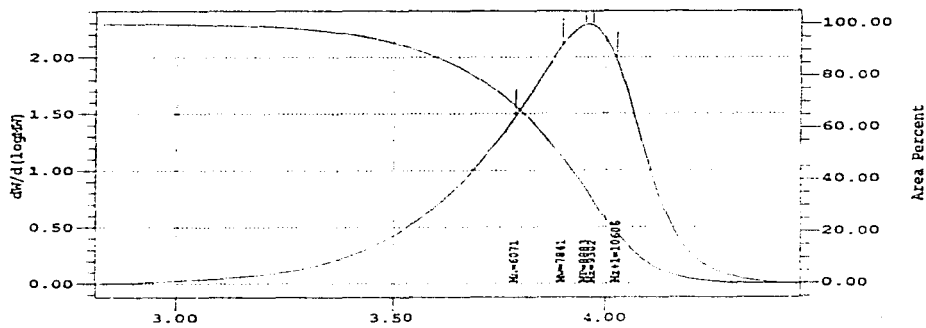
Slice Table showing 100 of 444 slices

#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d(logM)	Area	Cumulative (%)
72	30.713	9219	1.405472	2078	72.000
73	30.736	9066	1.372844	2036	73.000
74	30.758	8912	1.339728	1993	74.000
75	30.782	8757	1.306797	1950	75.000
76	30.805	8601	1.271392	1903	76.000
77	30.830	8443	1.234681	1854	77.000
78	30.855	8283	1.196711	1803	78.000
79	30.881	8121	1.159186	1752	79.000
80	30.907	7956	1.119558	1698	80.000
81	30.935	7789	1.074283	1636	81.000
82	30.963	7619	1.035262	1582	82.000
83	30.993	7446	0.991211	1521	83.000
84	31.023	7269	0.947596	1460	84.000
85	31.056	7088	0.903340	1398	85.000
86	31.089	6902	0.853620	1327	86.000
87	31.125	6711	0.807667	1262	87.000
88	31.162	6514	0.757533	1189	88.000
89	31.202	6309	0.707306	1116	89.000
90	31.245	6096	0.656187	1042	90.000
91	31.291	5874	0.603417	964	91.000
92	31.341	5640	0.548548	882	92.000
93	31.396	5392	0.493267	799	93.000
94	31.457	5127	0.436704	713	94.000
95	31.526	4839	0.375610	619	95.000
96	31.607	4520	0.317302	529	96.000
97	31.705	4158	0.251014	424	97.000
98	31.832	3724	0.180632	311	98.000
99	32.023	3147	0.104947	185	99.000
100	32.735	1611	0.000000	2	100.000

Cromatogramas de la Serie A

Prueba: Rama 1-1

PRECURSOR

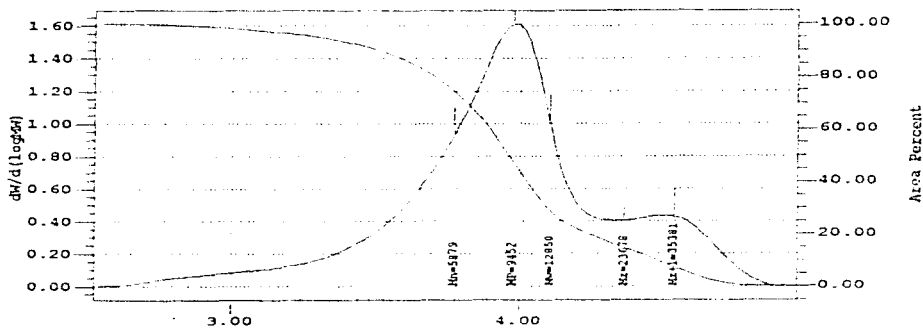


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 8883 Mn: 6071 Mw: 7841 Mz: 9302 Mz+1: 10606
Polydispersity: 1.291574 Mz/Mw: 1.186324 Mz+1/Mw: 1.352595
Dist Name: TV11

Prueba: Rama 1-1

INICIADOR MULTIQUÉLICO



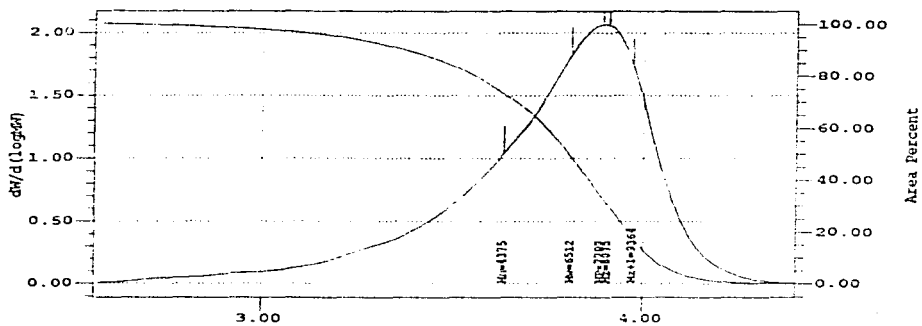
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 9452 Mn: 5879 Mw: 12850 Mz: 23678 Mz+1: 35381
Polydispersity: 2.185636 Mz/Mw: 1.842691 Mz+1/Mw: 2.753474
Dist Name: TV12

Cromatogramas de la Serie A

Prueba: Rama 1-2

PRECURSOR

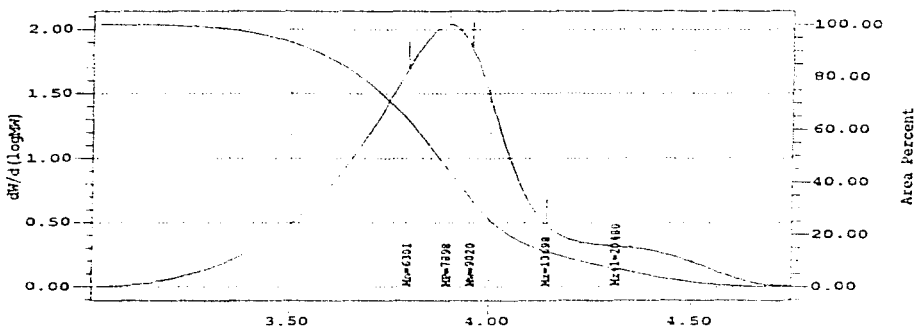


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 7797 Mn: 4375 Mw: 6512 Mz: 8075 Mz+1: 9364
 Polydispersity: 1.488456 Mz/Mw: 1.240030 Mz+1/Mw: 1.437996
 Dist Name: TVR121

Prueba: Rama 1-2

INICIADOR MULTICUÉLICO



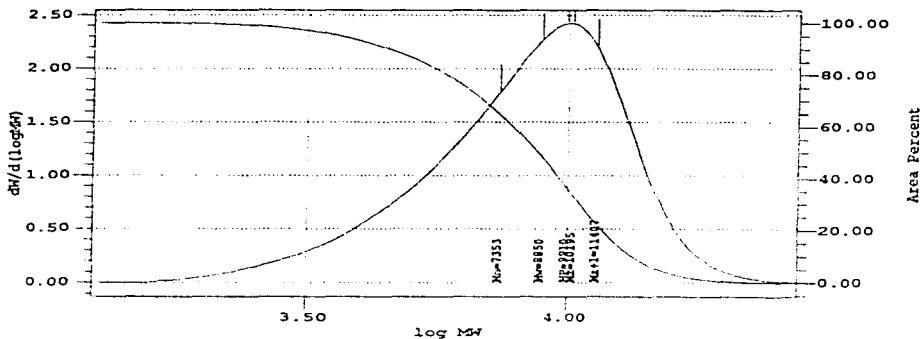
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 7898 Mn: 6301 Mw: 9020 Mz: 13698 Mz+1: 20480
 Polydispersity: 1.431490 Mz/Mw: 1.518561 Mz+1/Mw: 2.270473
 Dist Name: TVR122

Cromatogramas de la Serie A

Prueba: Rama 1-3

PRECURSOR

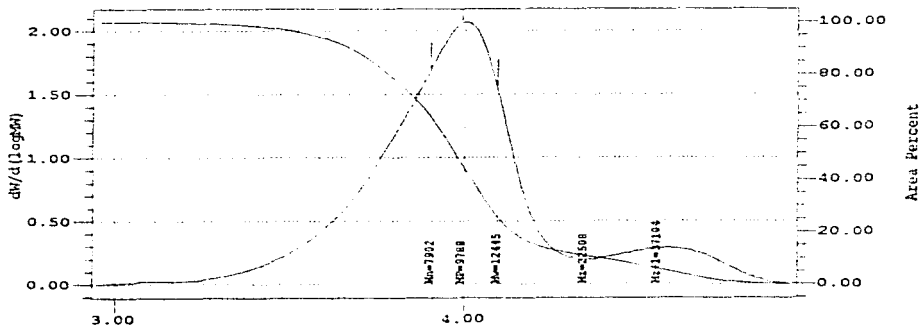


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 9910 Mn: 7353 Mw: 8850 Mz: 10195 Mz+1: 11407
Polydispersity: 1.203652 Mz/Mw: 1.151990 Mz+1/Mw: 1.288875
Dist Name: TVR131

Prueba: Rama 1-3

INICIADOR MULTQUÉLICO



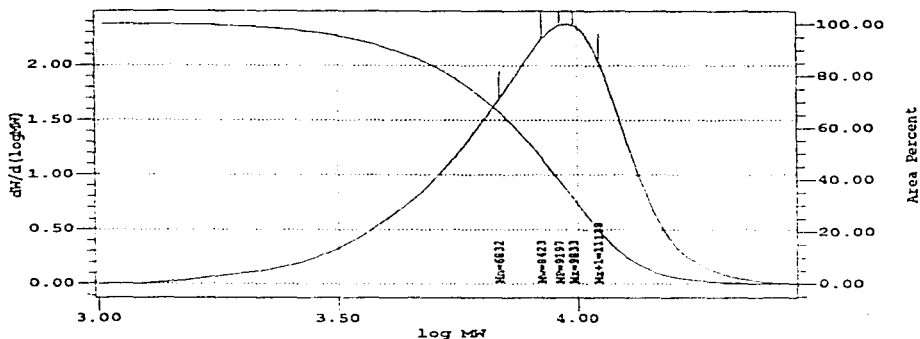
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 9788 Mn: 7902 Mw: 12445 Mz: 22508 Mz+1: 37104
Polydispersity: 1.574854 Mz/Mw: 1.808670 Mz+1/Mw: 2.981501
Dist Name: TVR132

Cromatogramas de la Serie A

Prueba: Rama 2-1

PRECURSOR

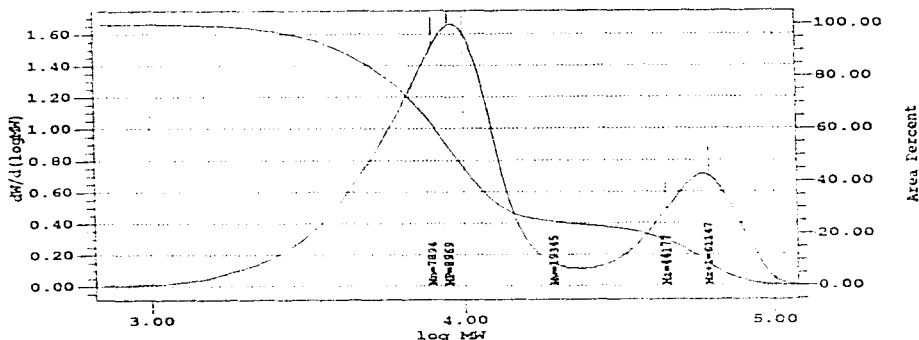


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 9197 Mn: 6832 Mw: 8423 Mz: 9833 Mz+1: 11138
Polydispersity: 1.232994 Mz/Mw: 1.167374 Mz+1/Mw: 1.322330
Dist Name: TVR211

Prueba: Rama 2-1

INICIADOR MULTIQUELICO



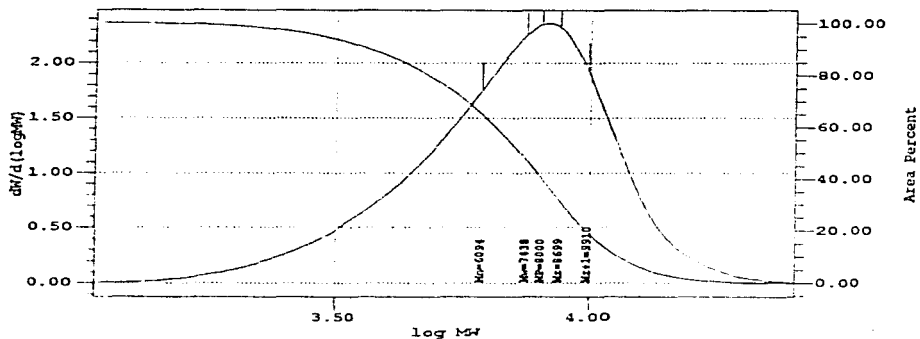
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 8969 Mn: 7894 Mw: 19345 Mz: 44177 Mz+1: 61147
Polydispersity: 2.450495 Mz/Mw: 2.283640 Mz+1/Mw: 3.160885
Dist Name: TVR 212

Cromatogramas de la Serie A

Prueba: Rama 2-2

PRECURSOR

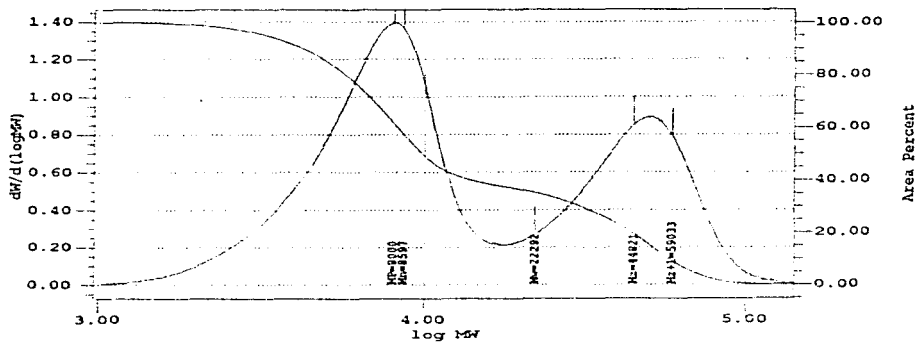


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 8000 Mn: 6094 Mw: 7438 Mz: 8699 Mz+1: 9910
 Polydispersity: 1.220527 Mz/Mw: 1.169546 Mz+1/Mw: 1.332348
Dist Name: TVR221C

Prueba: Rama 2-2

INICIADOR MULTQUÉLICO



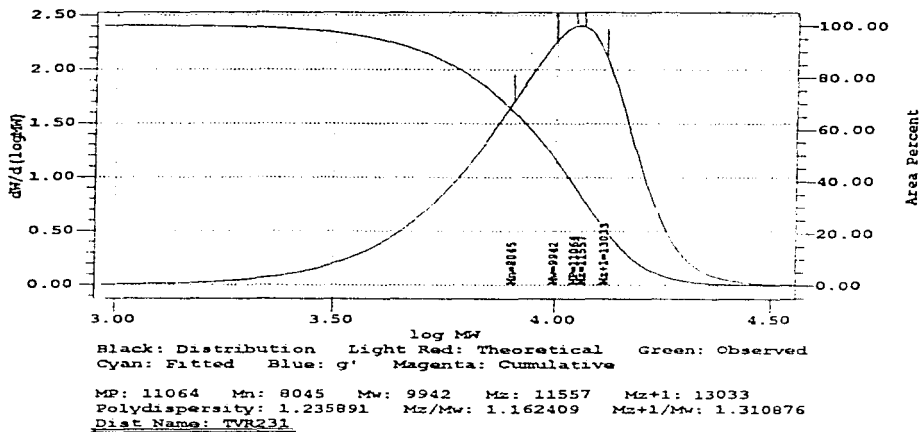
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 8000 Mn: 8597 Mw: 22292 Mz: 44821 Mz+1: 59033
 Polydispersity: 2.592922 Mz/Mw: 2.010591 Mz+1/Mw: 2.648157
Dist Name: TVR222C

Cromatogramas de la Serie A

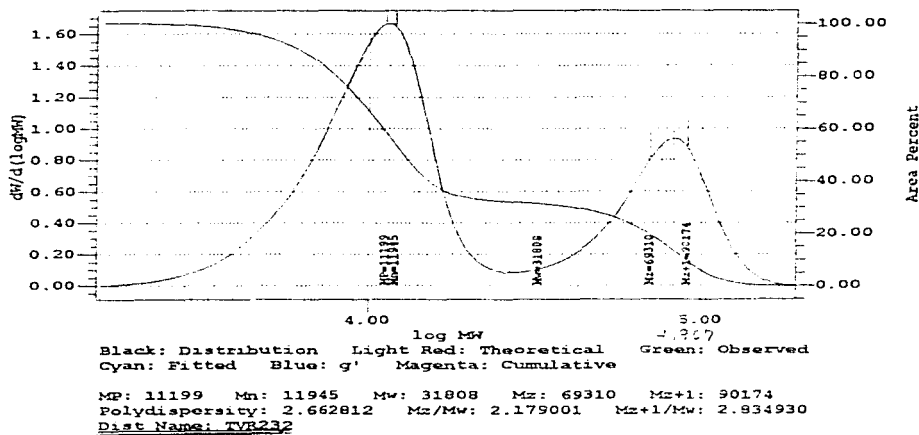
Prueba: Rama 2-3

PRECURSOR



Prueba: Rama 2-3

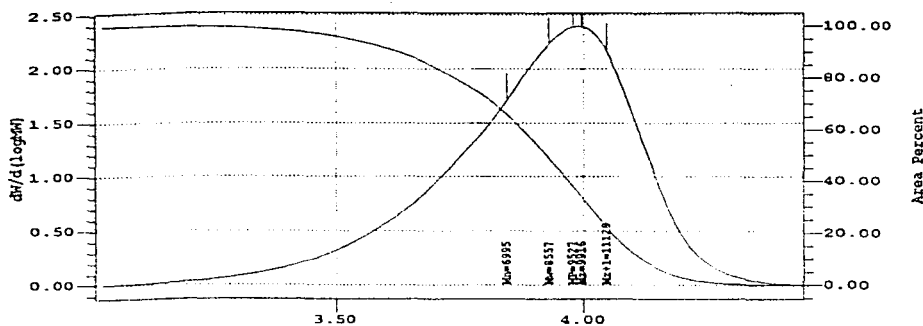
INICIADOR MULTIQUÉLICO



Cromatogramas de la Serie A

Prueba: Rama 3-2

PRECURSOR

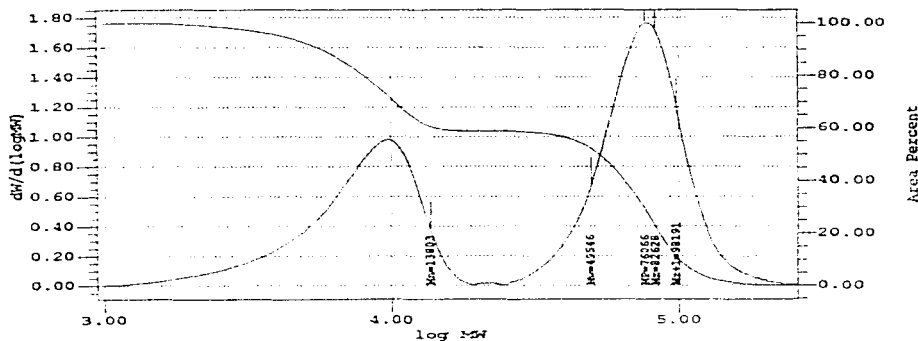


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 9527 Mn: 6995 Mw: 8557 Mz: 9916 Mz+1: 11129
 Polydispersity: 1.223273 Mz/Mw: 1.158882 Mz+1/Mw: 1.300637
Dist Name: RAMA 3 21

Prueba: Rama 3-2

INICIADOR MULTIQUELICO



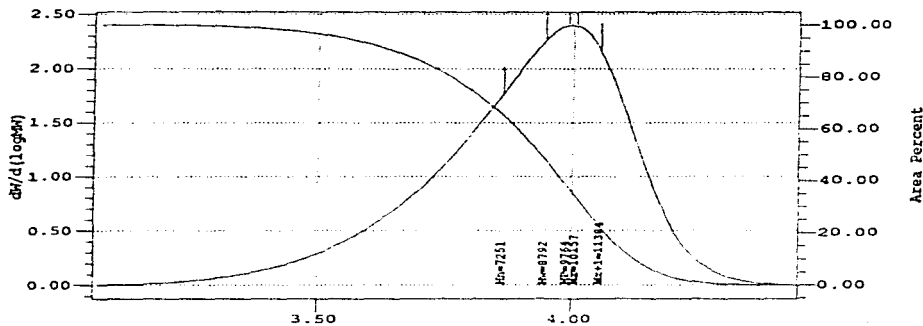
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 76066 Mn: 13803 Mw: 49546 Mz: 82628 Mz+1: 98191
 Polydispersity: 3.589478 Mz/Mw: 1.667703 Mz+1/Mw: 1.981814
Dist Name: RAMA 3 22

Cromatogramas de la Serie A

Prueba: Rama 3-3

PRECURSOR

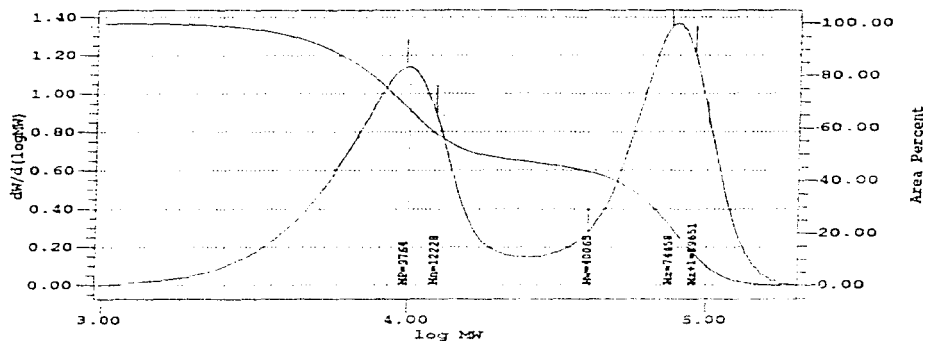


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 9764 Mn: 7251 Mw: 8792 Mz: 10157 Mz+1: 11384
 Polydispersity: 1.212510 Mz/Mw: 1.155258 Mz+1/Mw: 1.294891
Dist Name: RAMA 3 31

Prueba: Rama 3-3

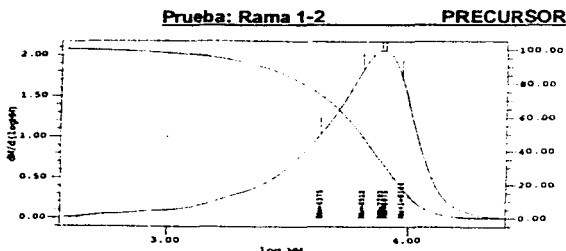
INICIADOR MULTIQUELICO



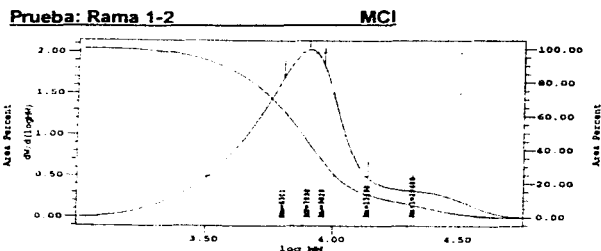
Black: Distributaon Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 9764 Mn: 12228 Mw: 4065 Mz: 74458 Mz+1: 89651
 Polydispersity: 3.276436 Mz/Mw: 1.858427 Mz+1/Mw: 2.237642
Dist Name: RAMA 3 32

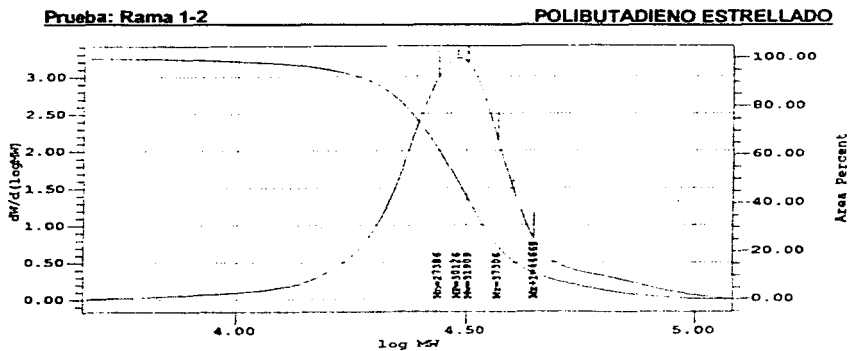
FORMACIÓN DEL POLIBUTADIENO ESTRELLADO



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative
 MW: 7797 Mn: 4375 Mw: 6512 Mz: 8075 Mw+1: 9364
 Polydispersity: 1.488456 Mw/Mn: 1.240030 Mw+1/Mw: 1.437996
 Dist Name: TVR121



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative
 MW: 7898 Mn: 6301 Mw: 9020 Mz: 11698 Mw+1: 20480
 Polydispersity: 1.431690 Mw/Mn: 1.418561 Mw+1/Mw: 2.270473
 Dist Name: TVR122



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative
 MW: 30126 Mn: 27386 Mw: 31909 Mz: 37306 Mw+1: 44668
 Polydispersity: 1.165164 Mw/Mn: 1.169137 Mw+1/Mw: 1.399857
 Dist Name: TVR124

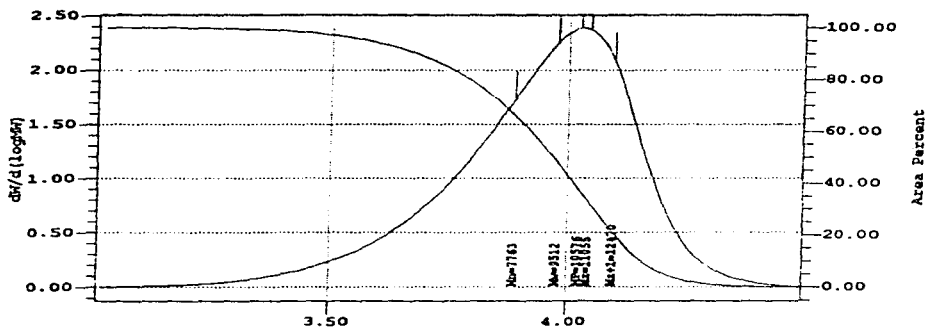
APÉNDICE B

CROMATOGRAMAS DE LA SERIE B

Cromatogramas de la Serie B

Prueba: SC3-3

PRECURSOR

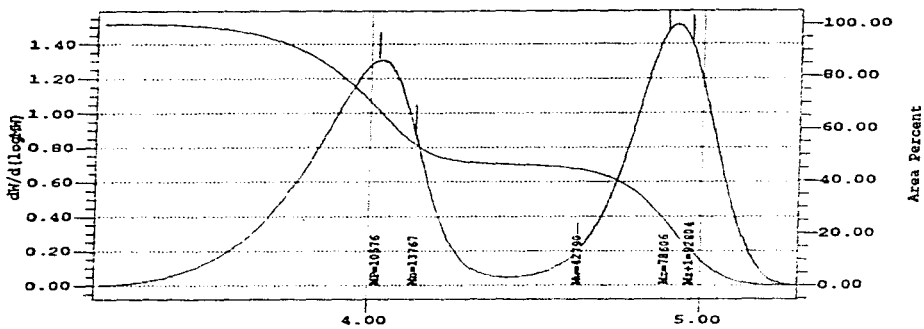


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 10576 Mn: 7763 Mw: 9512 Mz: 11055 Mz+1: 12470
 Polydispersity: 1.225280 Mz/Mw: 1.162201 Mz+1/Mw: 1.310924
Dist Name: SC3 3 1

Prueba: SC3-3

INICIADOR MULTICUÉLICO (15min)



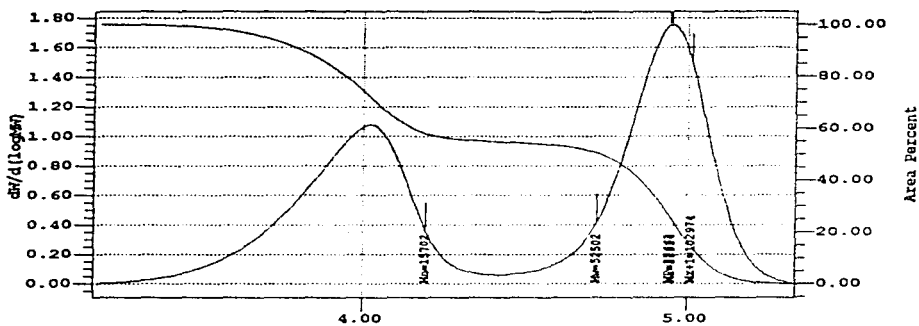
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 10576 Mn: 13767 Mw: 42790 Mz: 78606 Mz+1: 92804
 Polydispersity: 3.108102 Mz/Mw: 1.837018 Mz+1/Mw: 2.169847
Dist Name: SC3 3 2

Cromatogramas de la Serie B

Prueba: SC3-3

INICIADOR MULTICUÉLICO (5hr)

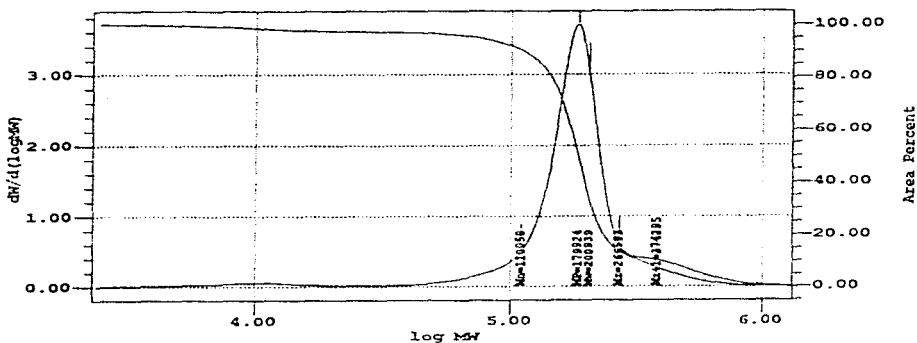


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 87663 Mn: 15702 Mw: 52502 Mz: 88954 Mz+1: 102974
 Polydispersity: 3.343749 Mz/Mw: 1.694303 Mz+1/Mw: 1.961323
Dist Name: SC3 3 g

Prueba: SC3-3

POLÍMERO DE ALTO PESO MOLECULAR



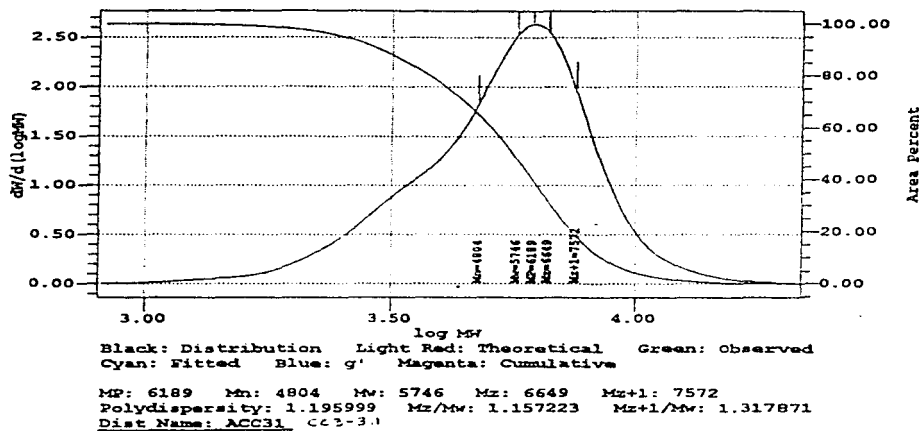
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 179924 Mn: 110058 Mw: 200939 Mz: 266593 Mz+1: 374295
 Polydispersity: 1.825754 Mz/Mw: 1.326737 Mz+1/Mw: 1.862731
Dist Name: SC3 3 10 REFET

Cromatogramas de la Serie B

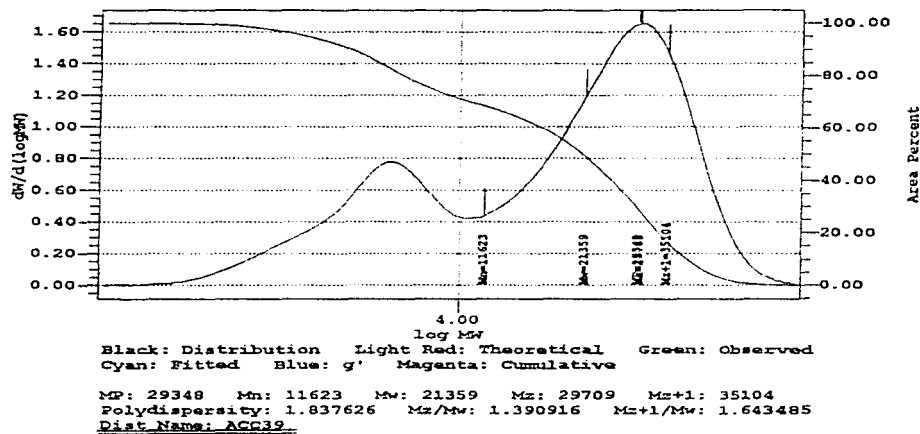
Prueba: CC3-3

PRECURSOR



Prueba: CC3-3

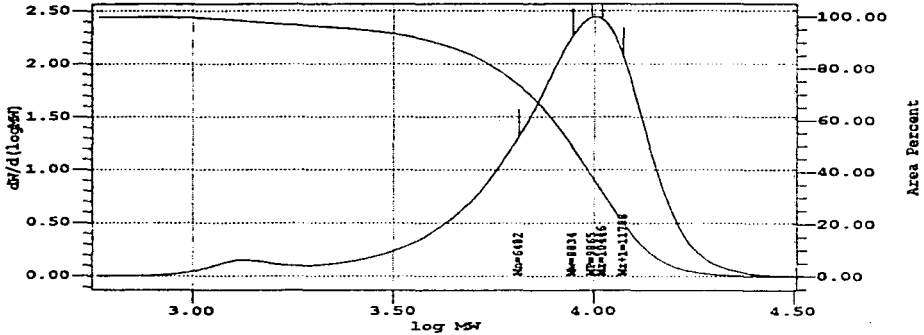
INICIADOR MULTQUÉLICO (15min)



Cromatogramas de la Serie B

Prueba: SC4-3

PRECURSOR

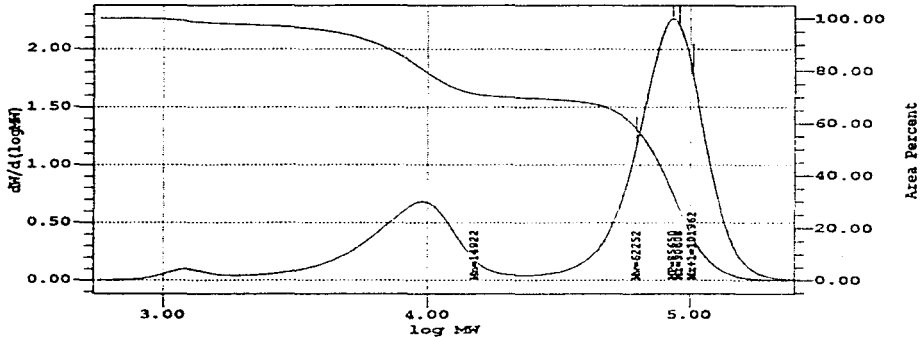


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 9865 Mn: 6482 Mw: 8834 Mz: 10446 Mz+1: 11788
Polydispersity: 1.362893 Mz/Mw: 1.182478 Mz+1/Mw: 1.334325
Dist Name: SC431

Prueba: SC4-3

INICIADOR MULTIQUÉLICO (5hr)



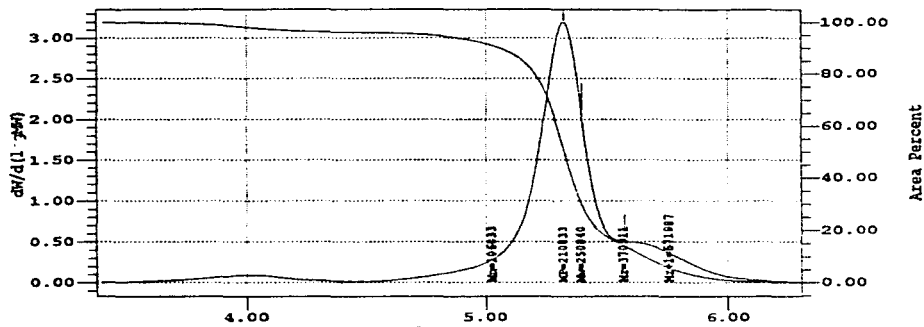
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 85650 Mn: 14922 Mw: 62252 Mz: 90608 Mz+1: 101962
Polydispersity: 4.171920 Mz/Mw: 1.455512 Mz+1/Mw: 1.637892
Dist Name: SC346

Cromatogramas de la Serie B

Prueba: SC4-3

POLIMERO DE ALTO PESO MOLECULAR



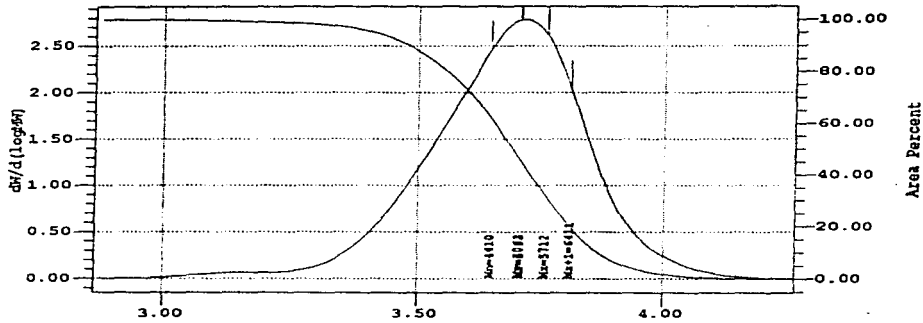
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 210833 Mn: 106033 Mw: 250840 Mz: 370911 Mz+1: 571987
Polydispersity: 2.365679 Mz/Mw: 1.478677 Mz+1/Mw: 2.280289
Dist Name: SC347

Cromatogramas de la Serie B

Prueba: CC4-3

PRECURSOR

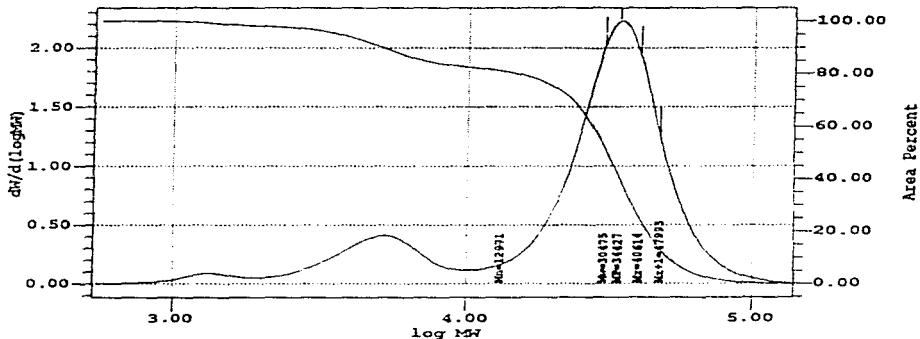


Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 5093 Mn: 4410 Mw: 5062 Mz: 5712 Mz+1: 6411
Polydispersity: 1.147814 Mz/Mw: 1.128351 Mz+1/Mw: 1.266486
Dist Name: CC41

Prueba: CC4-3

INICIADOR MULTIQUÉLICO (5hr)



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

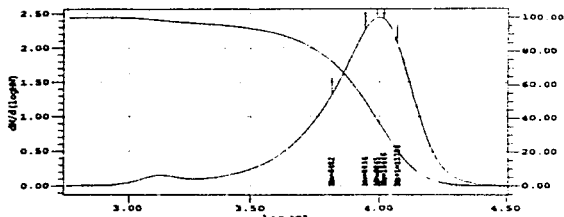
MP: 34427 Mn: 12971 Mw: 30475 Mz: 40614 Mz+1: 47993
Polydispersity: 2.349465 Mz/Mw: 1.332699 Mz+1/Mw: 1.574825
Dist Name: CC46

FORMACIÓN DEL POLIBUTADIENO ESTRELLADO

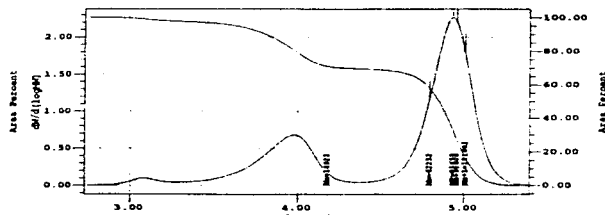
Prueba: SC4-3

PRECURSOR Prueba: SC4-3

MCI



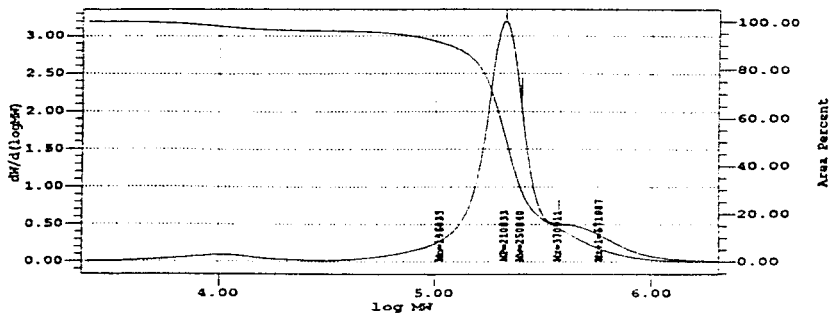
Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative
MP: 8965 Mm: 6482 Mw: 8936 Mz: 10446 Mw+1: 11788
Polydispersity: 1.362893 Mw/Mn: 1.192478 Mw+1/Mz: 1.336325
Dist Name: SC431



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative
MP: 85450 Mm: 14922 Mw: 62282 Mz: 90408 Mw+1: 101962
Polydispersity: 4.171820 Mw/Mn: 1.455512 Mw+1/Mz: 1.437892
Dist Name: SC346

Prueba: SC4-3

POLIBUTADIENO ESTRELLADO



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative
MP: 210833 Mm: 106033 Mw: 250840 Mz: 370911 Mw+1: 571987
Polydispersity: 2.365679 Mw/Mn: 1.478677 Mw+1/Mz: 2.280289
Dist Name: SC347

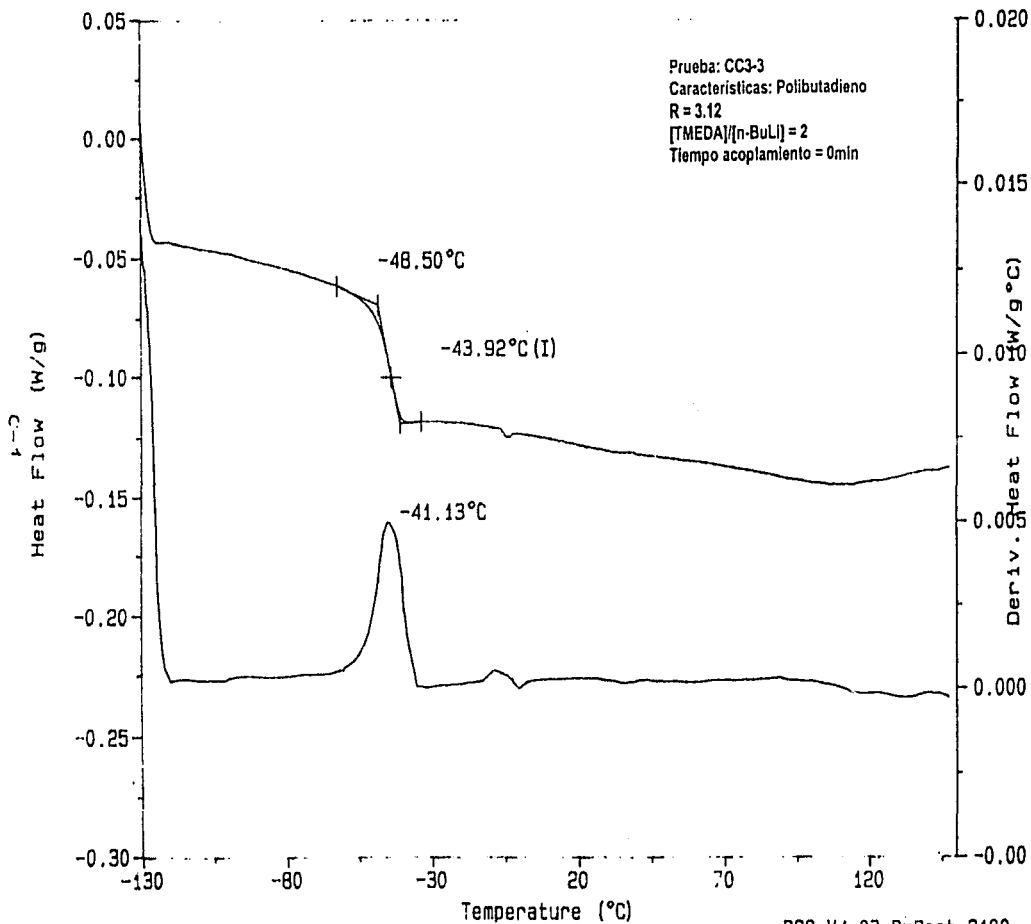
APÉNDICE C

TERMOGRAMAS: SERIES A Y B

Sample: CC31
Size: 26.5000 mg
Method: SBA_Transicion

DSC

File: CC31.001
Operator: M E H P
Run Date: 9-May-97 10:48

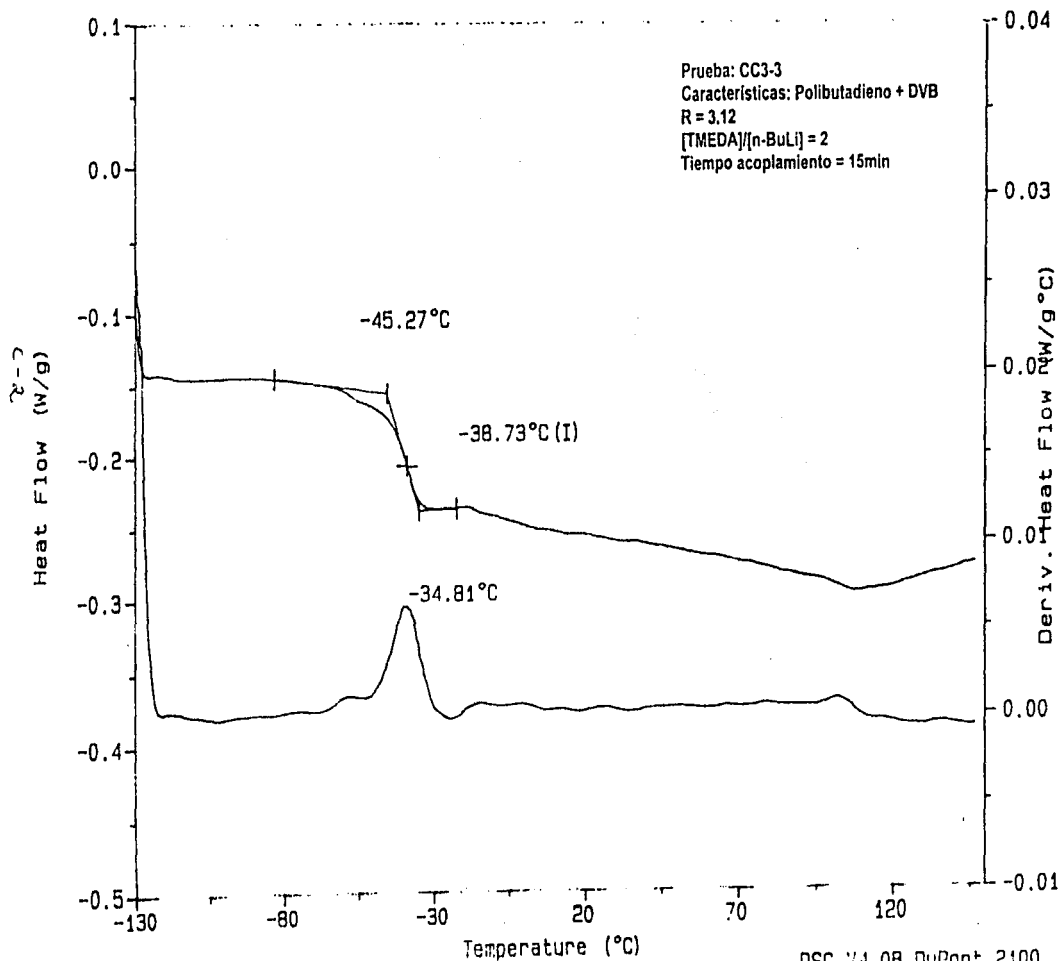


DSC V4.0B DuPont 2100

Sample: CC32
Size: 24.8000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

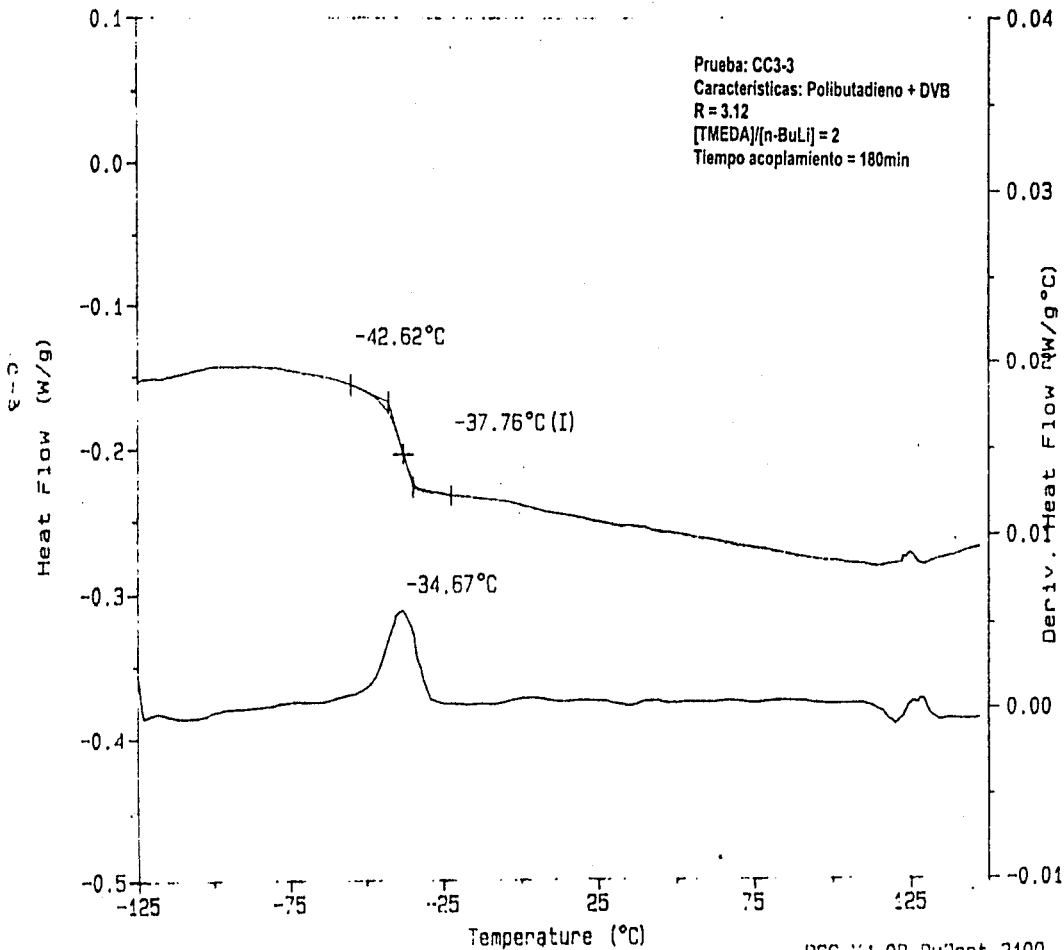
File: CC32.001
Operator: M E H P
Run Date: 9-May-97 12:00



Sample: CC33
Size: 17.8000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

File: CC33.001
Operator: M E H P
Run Date: 9-May-97 13:11

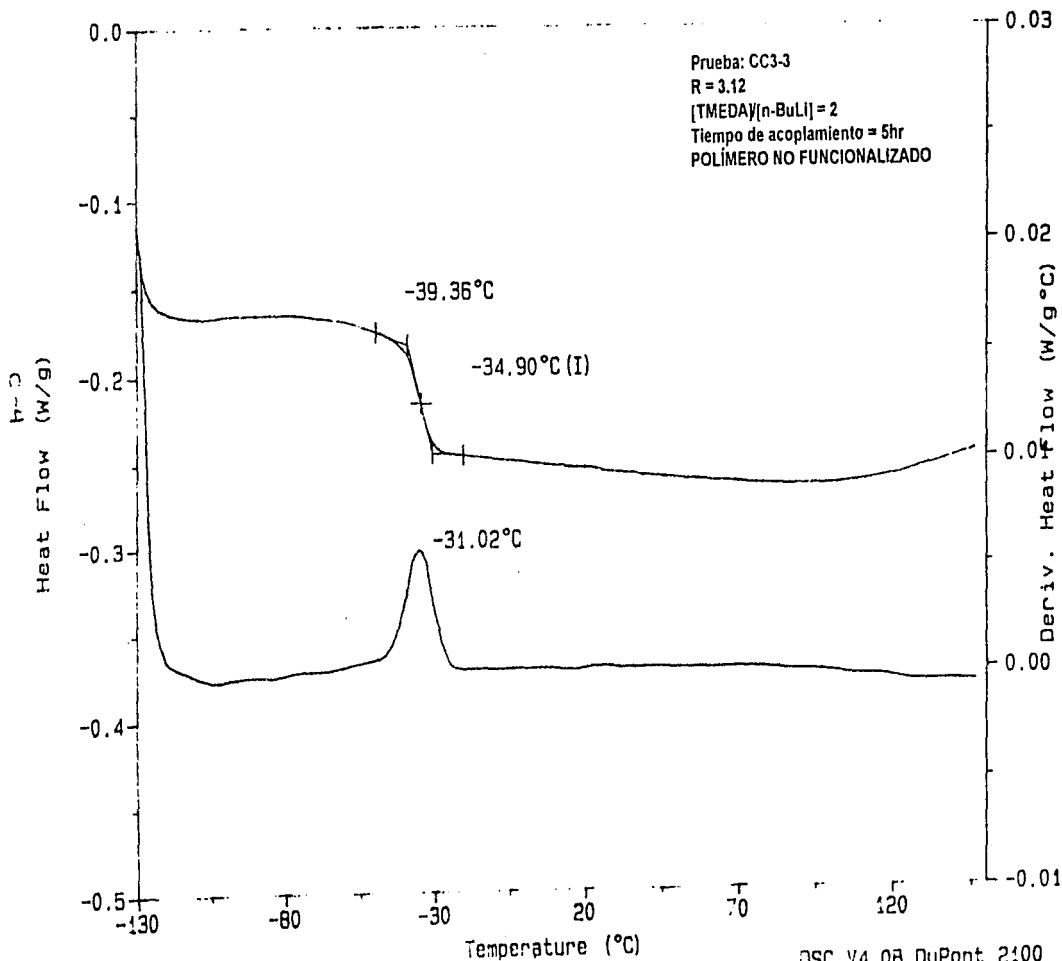


DSC 174.0B DuPont 2100

Sample: CC3310
Size: 24.8000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

File: CC3310.11
Operator: M E H P
Run Date: 7-May-97 13:42

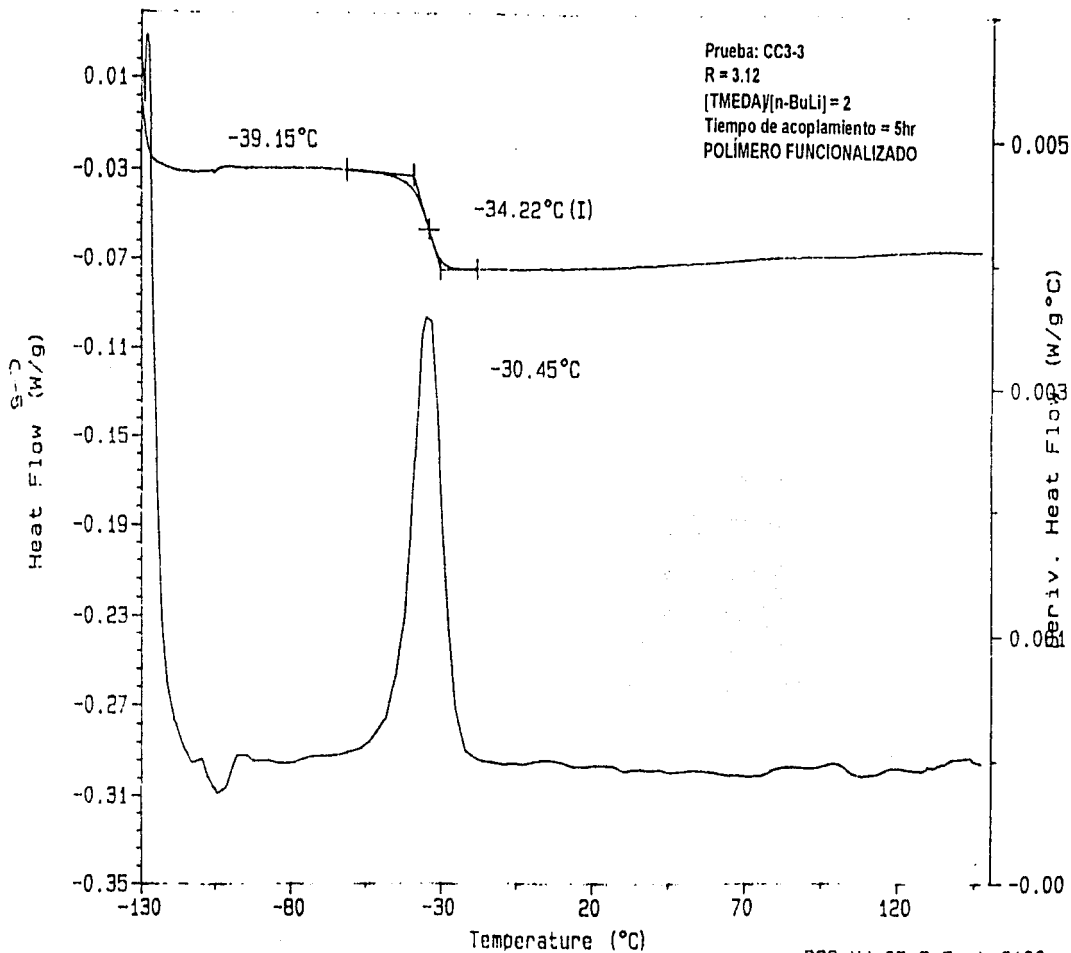


DSC V4.0B DuPont 2100

Sample: CC311
Size: 14.2000 mg
Method: SBA_Transicion

DSC

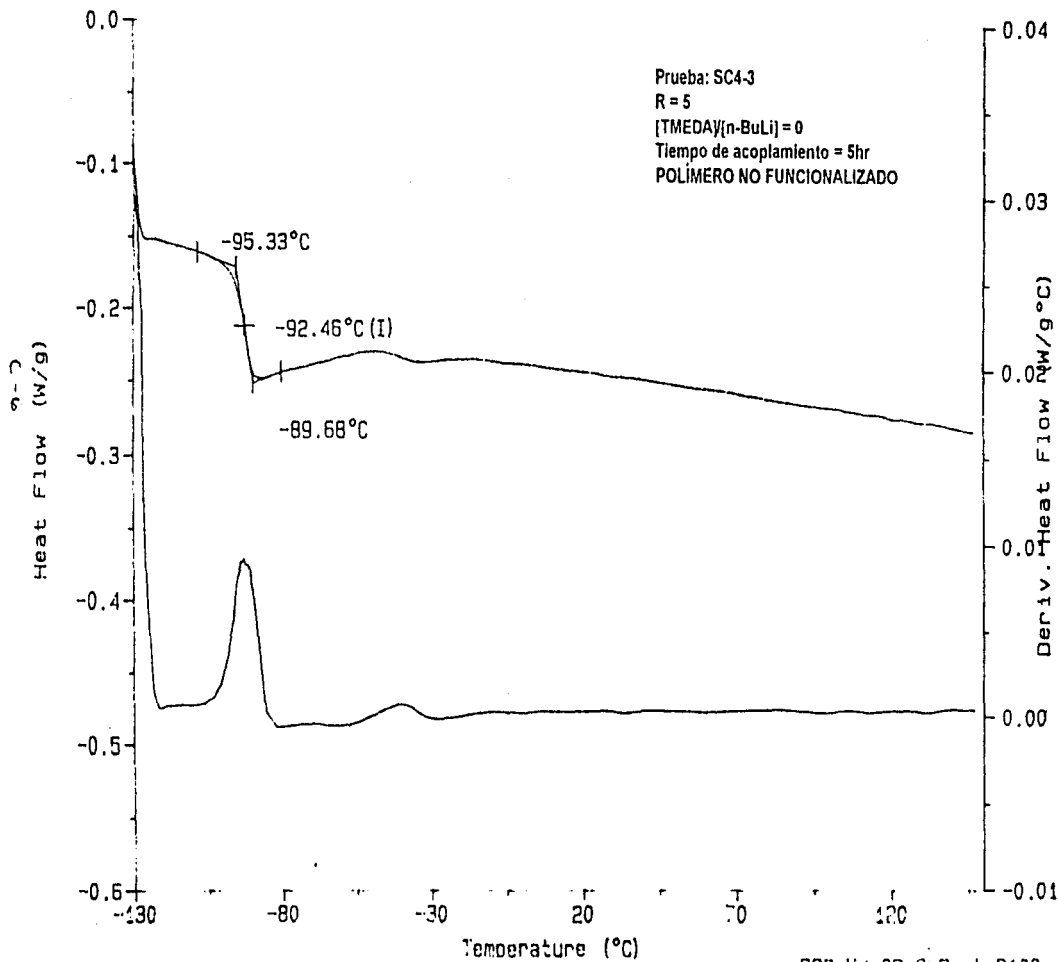
File: CC311.12
Operator: M E H P
Run Date: 7-May-97 14:54



Sample: SC437
Size: 15.3000 mg
Method: SBA_Transicion

DSC

File: SC437.001
Operator: M. F. H. P.
Run Date: 19-May-97 13:58

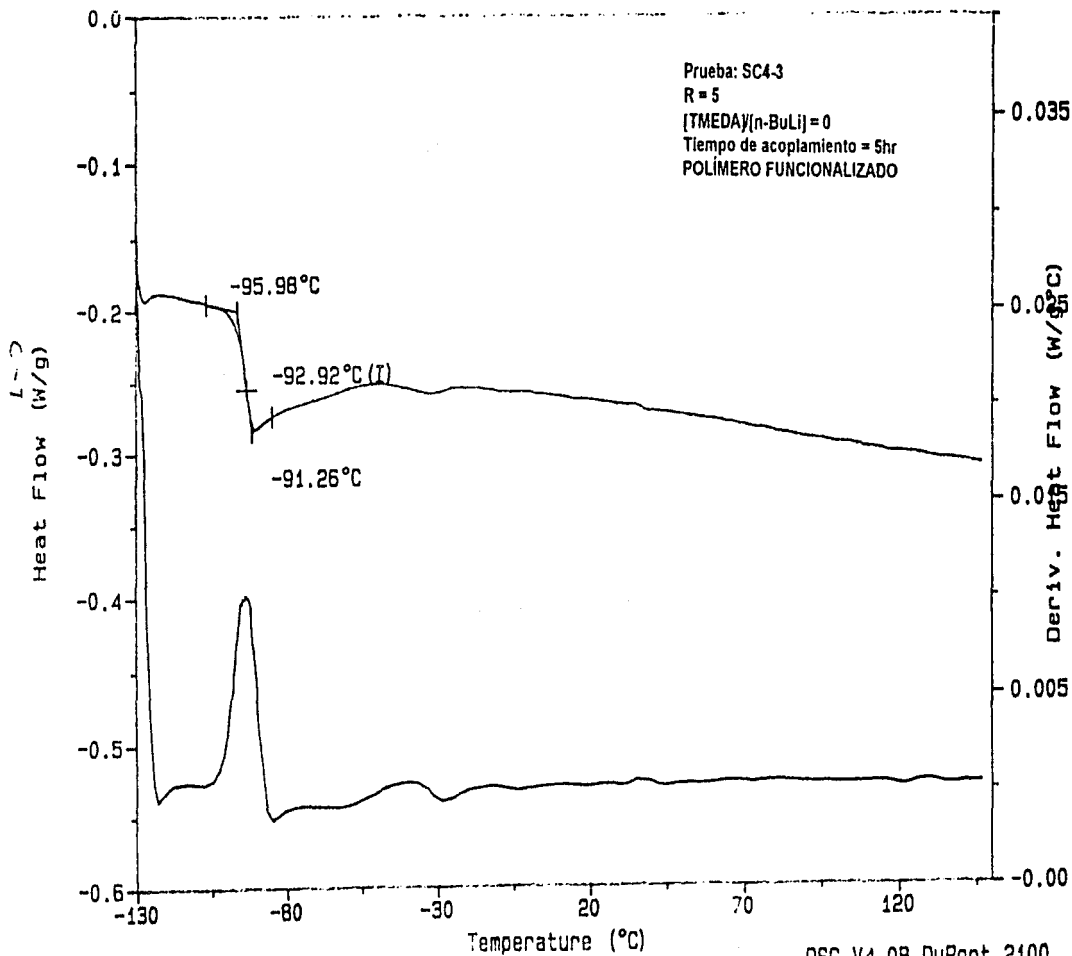


DSC V4.0B DuPont 2100

Sample: SC438
Size: 13.3000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

File: SC438.002
Operator: M E H P
Run Date: 20-May-97 08:58

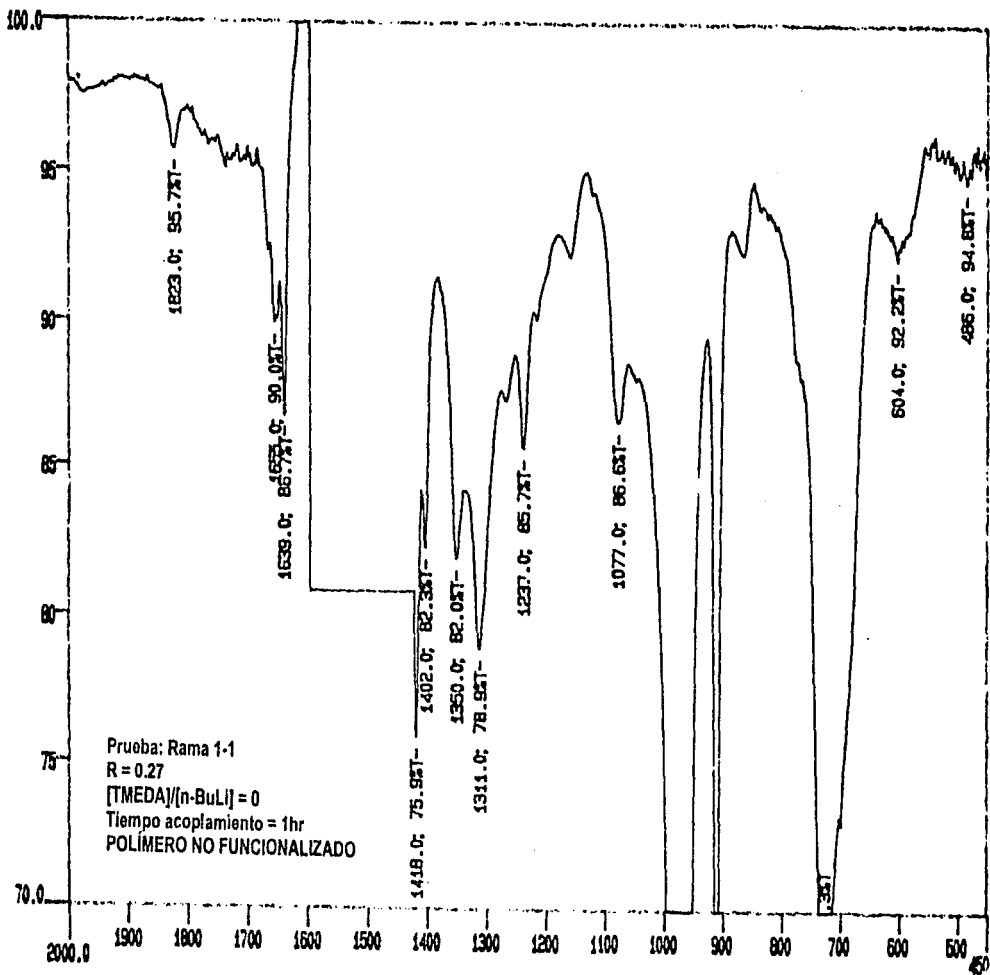


DSC V4.08 DuPont 2100

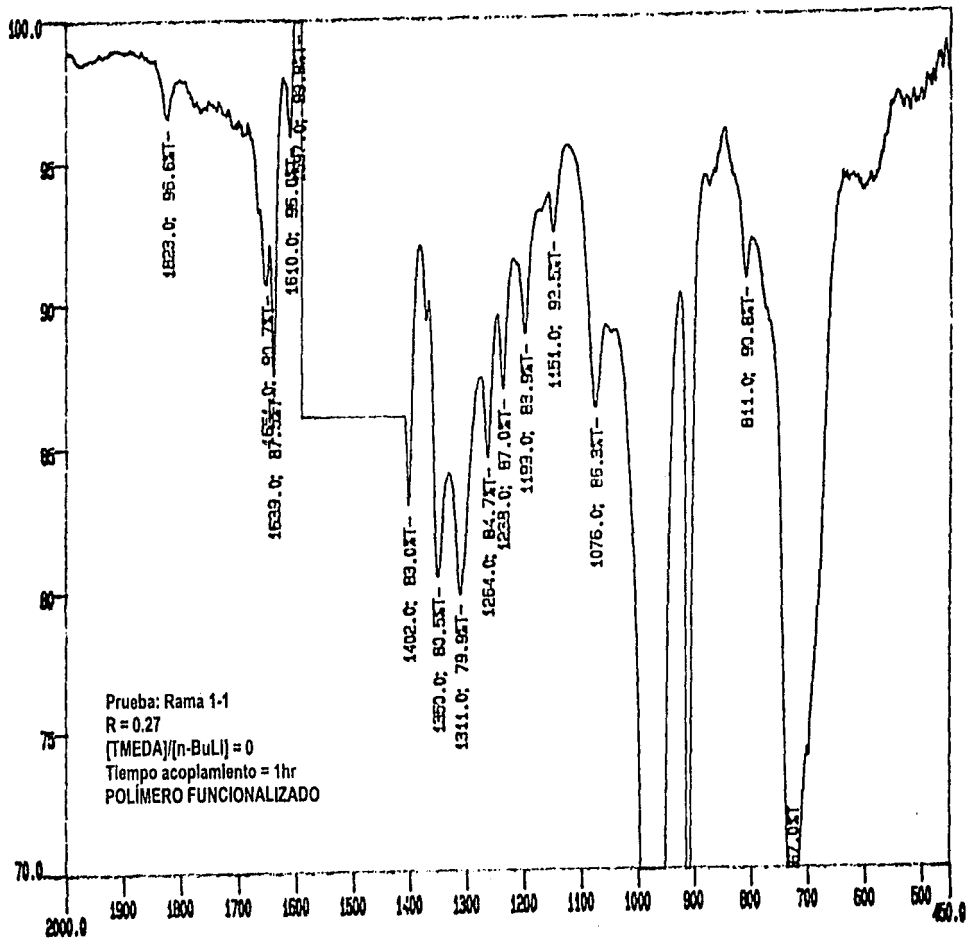
APÉNDICE D

ESPECTROS (IR): SERIES A Y B

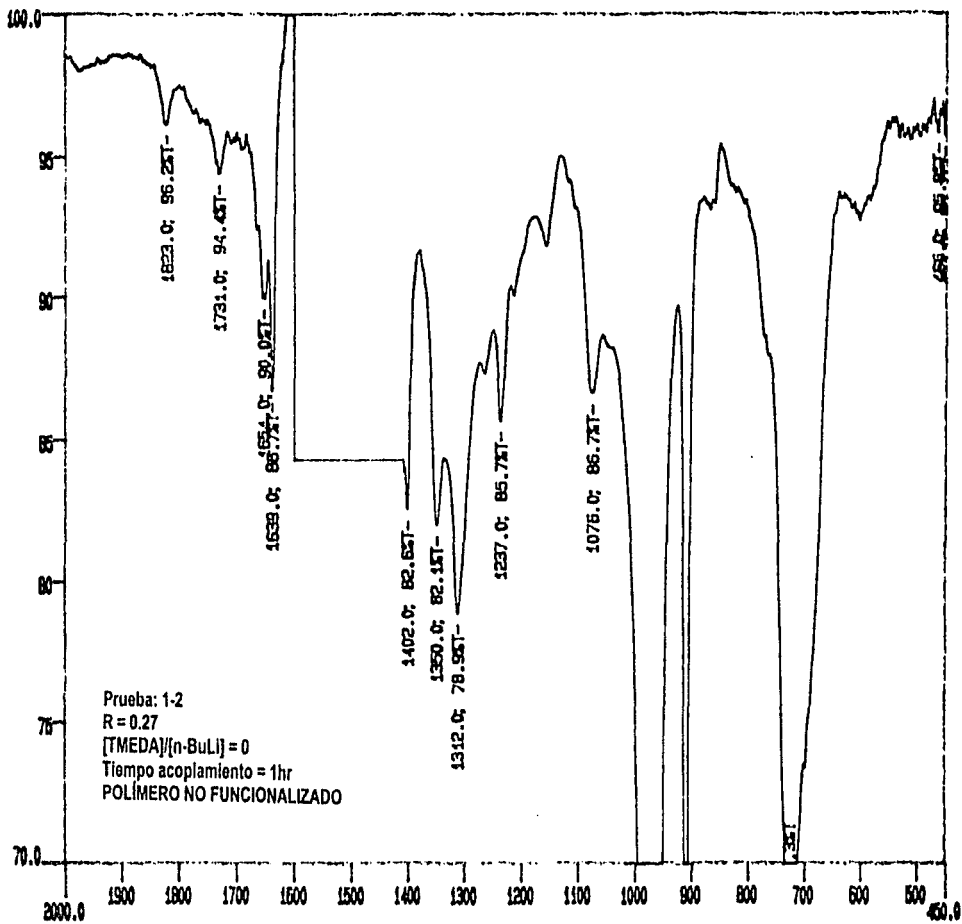
D-1
E



D-1

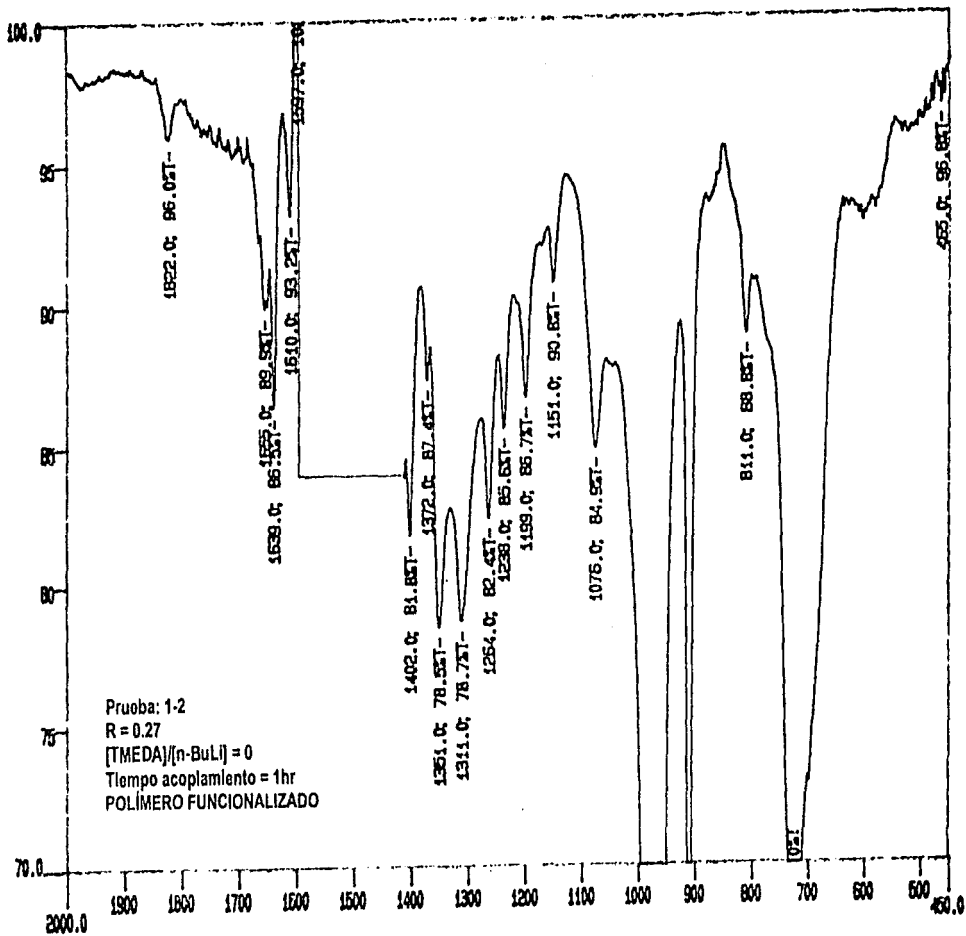


D-3



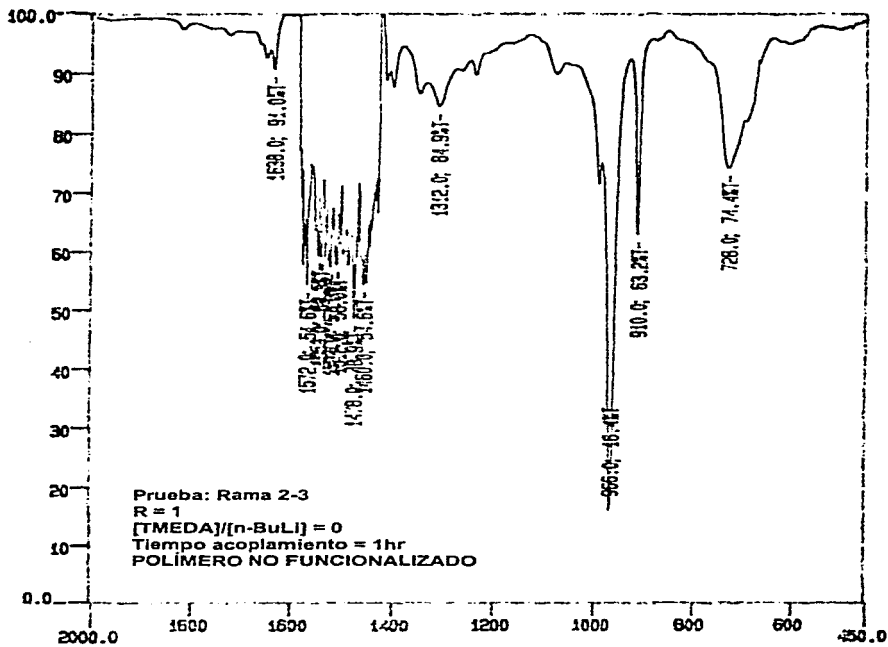
CH-1

H-D
5



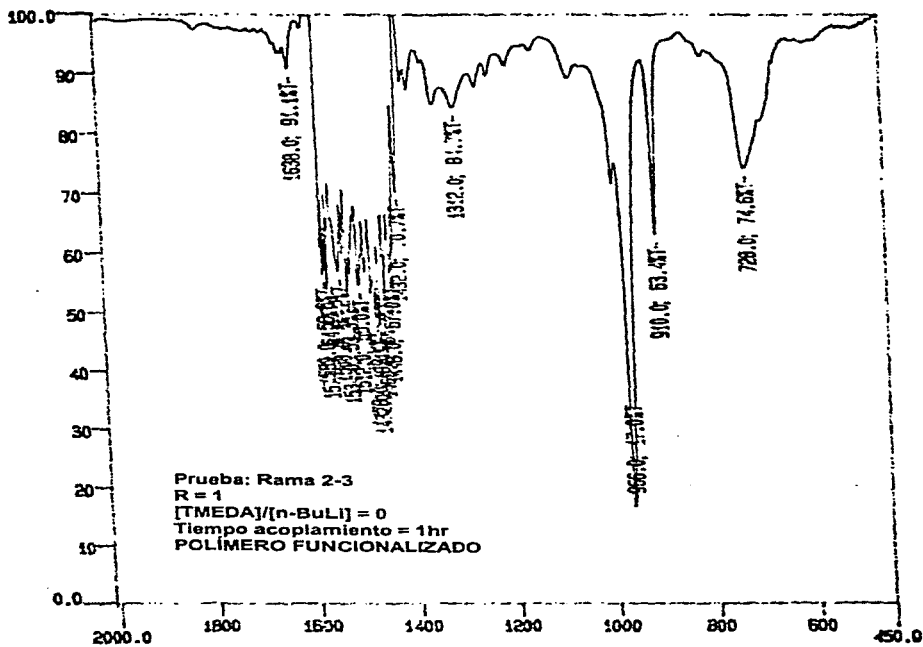
CH-1

21



CM-1

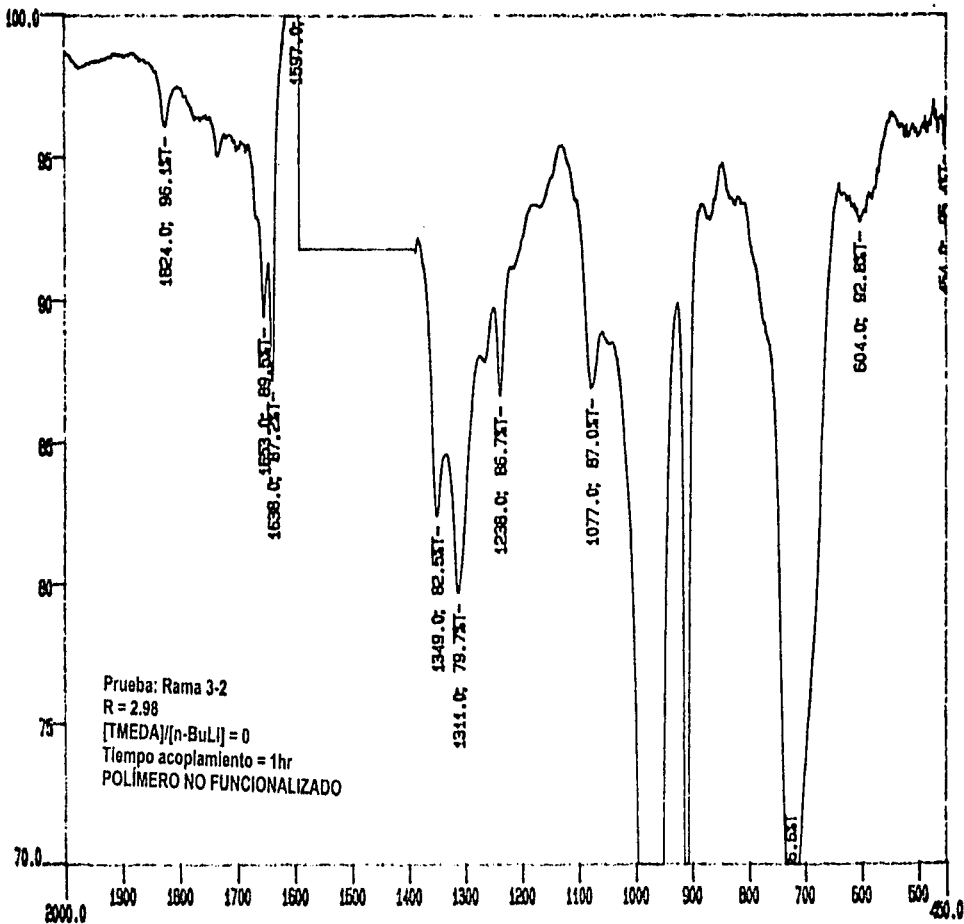
IT



CM-1

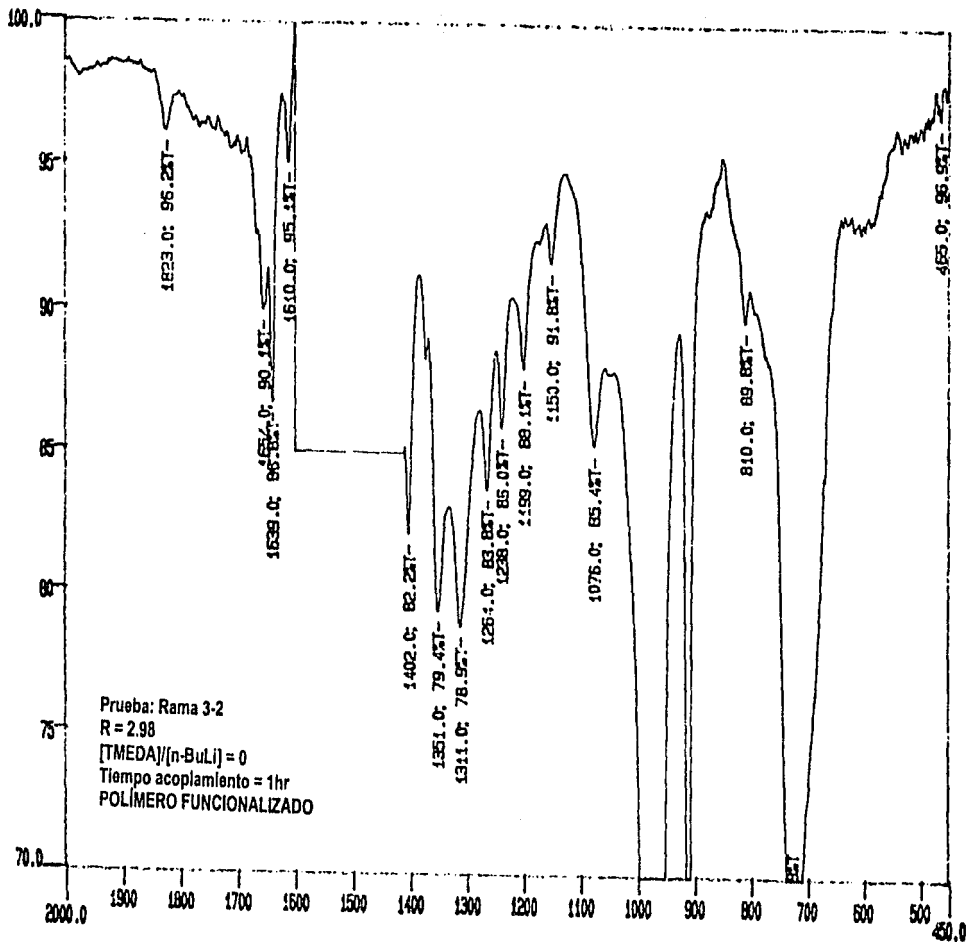
D-6

L-0
BT



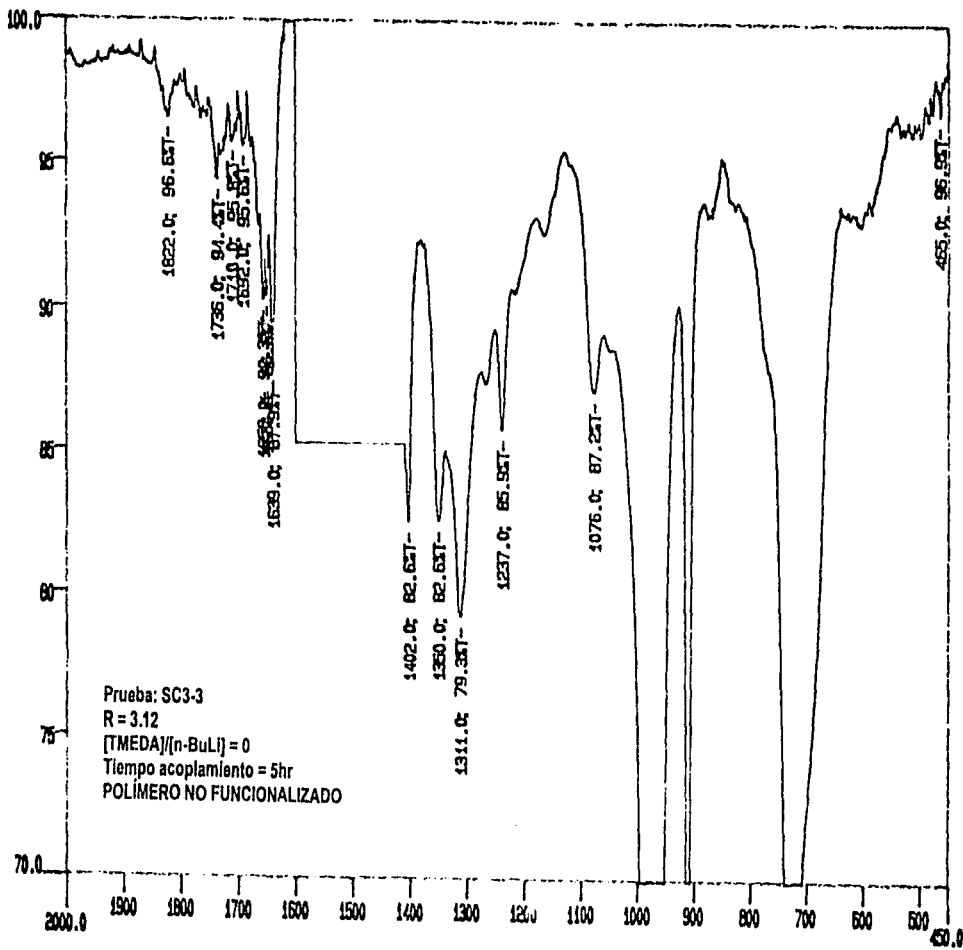
0-1

8-D
BT



9-1

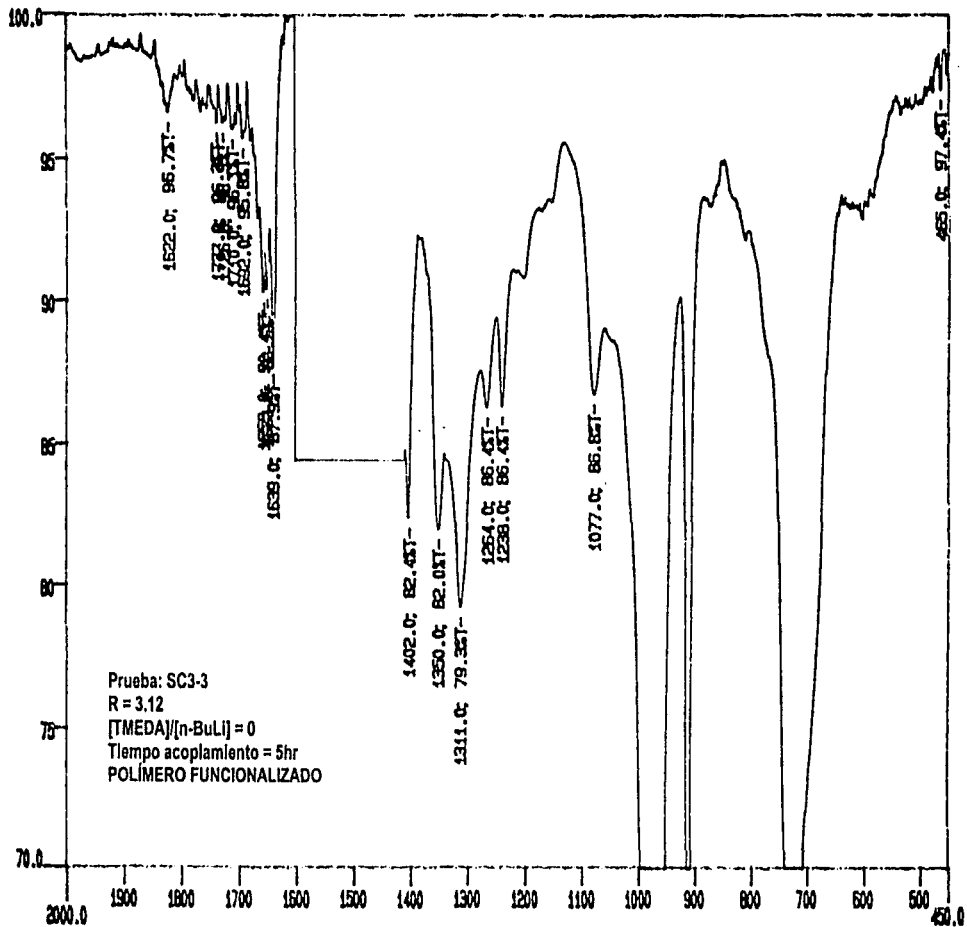
b-d
M



9.1

D-10

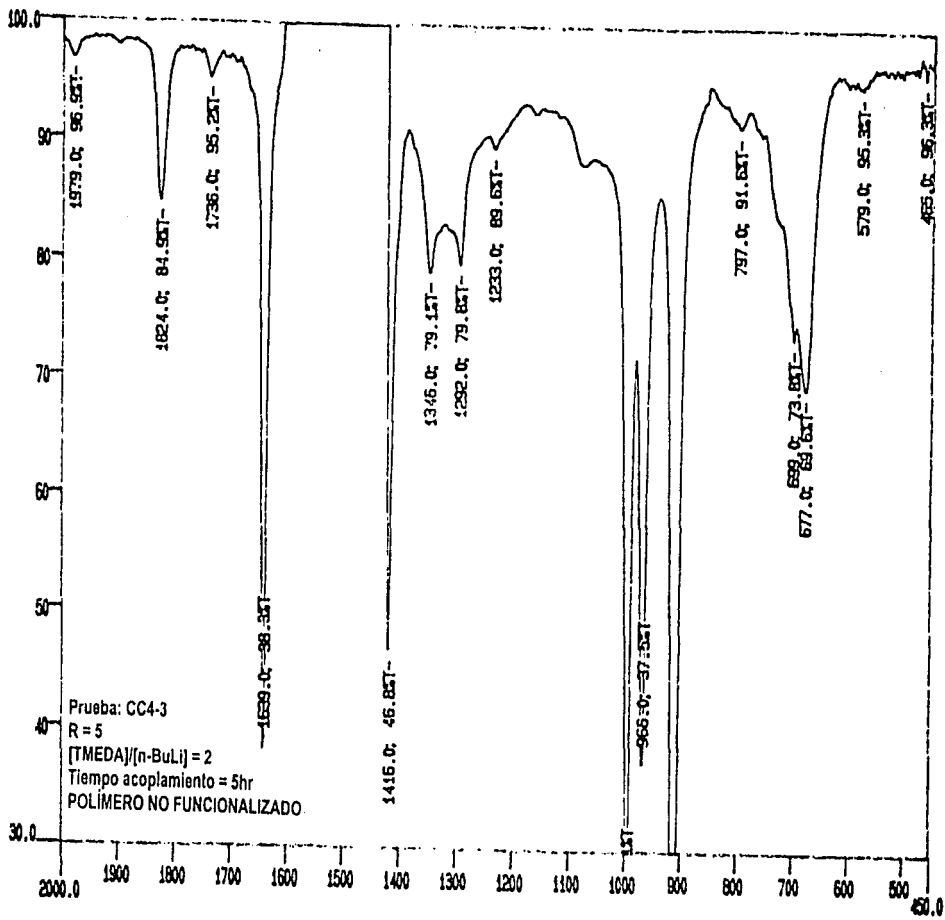
F1



CH-1

D-11

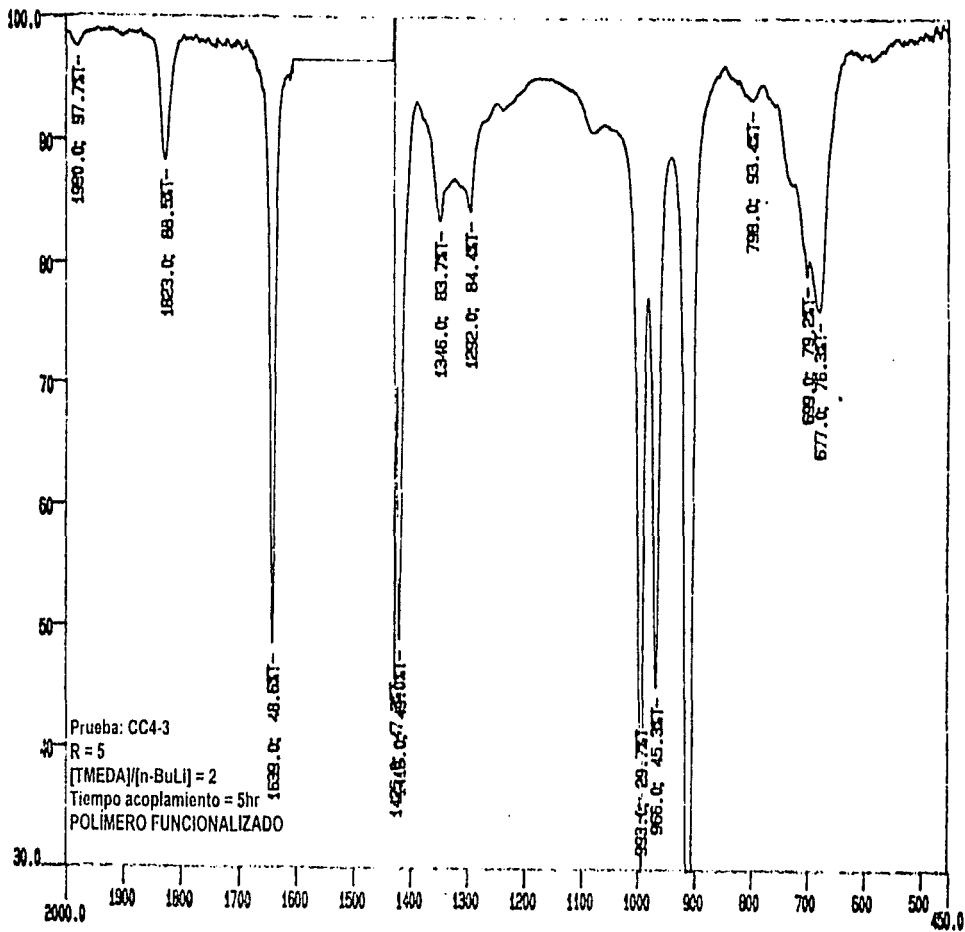
17



CF-1

D-12

11



CH-1