

00571  
4  
25



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN POR RMN DE  $^{13}\text{C}$  E  $^1\text{H}$  DE  
POLIBUTADIENOS Y COPOLÍMEROS DE  
BUTADIENO Y ESTIRENO AL AZAR Y EN BLOQUE  
CON MICROESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN  
CONTROLADAS, SINTETIZADOS VIA  
POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA EN SOLUCIÓN.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
**F I S I C O Q U Í M I C A**  
P R E S E N T A :  
Q. **MANUEL GUTIERREZ NAVA**

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA.



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

273033



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCIÓN

**ING. LEPOLDO SILVA GUTIÉRREZ**  
Director General de la Administración Escolar  
Presente.

**AT'N: Lic. Antonio Díaz García**  
Jefe de la Unidad de Registro e Información

Me es grato informarle que el alumno **MANUEL GUTIÉRREZ NAVA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) ante el siguiente jurado:

|                   |                                      |
|-------------------|--------------------------------------|
| Presidente:       | Dr. Joaquín Palacios Alquisira       |
| Primer Vocal      | Dr. Octavio Manero Brito (IIM)       |
| Secretario:       | Dr. M. Javier Cruz Gómez             |
| Primer Suplente:  | Dra. Judith Cardoso Martínez (UAM I) |
| Segundo Suplente: | M. en C. Marco A. Uresti Maldonado   |

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., 18 de junio de 1998.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado  
C.c.p. Coordinador de Área  
C.c.p. Departamento de Control Escolar  
C.c.p. Interesado  
\*ggm.

## DEDICATORIAS

A mis padres Manuel Gutiérrez y Mar. Trinidad J. Nava, a quienes dedico todo lo que soy, gracias por todos sus sacrificios a través de todos y cada uno de los momentos difíciles que hemos pasado..., los quiero.

A mis hermanos:

Rosario, Alejandro, Josué, Yesica, Raquel.

A mis tías:

Nene y Mich,  
Licha, donde quiera que te encuentres.

A So... y Manolo mis dos amores...

A mis amigos esperando no omitir a alguno:

Vladimir (el oso), J Manuel Rojas (el meño), J Luis Ocampo (el meco), Rodrigo Calderón (rockdrigo), Eduardo de Moraes (el piolo), Manuel García, Mayra del Angel, Luz María López (la rayita), Miriam Carrasco (la miris), Margarita Herrera, Lorena Guzmán y Teresa Jaens.

A mis amigos del CID:

Roberto Flores, Margarito Albarán, Norma Hernández, Araceli Luna y a todo el equipo de Fucho.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por lo grande que es y será siempre.

## AGREDIMIENTOS.

Quiero agradecer al Dr. Rafael Herrera N. por la confianza y el apoyo depositado en mi, para la realización de este trabajo, pero por sobre todo, gracias por su amistad Doc.

Agradezco la confianza depositada en mi, al Dr. Enrico Martínez S. de Industrias Negromex para la realización de este trabajo.

Agradezco también al Dr. Leonardo Ríos G. del CID, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A., por su apoyo para la realización de este trabajo.

A cada uno de mis sinodales, por sus comentarios y observaciones.

## ÍNDICE.

|   |     |
|---|-----|
| <b>Índice.</b>  | i.  |
| <b>Introducción.</b>  | iv. |
| <b>Objetivos.</b>   | vi. |
| <b>1) Antecedentes.</b>   |     |
| 1.1) Polimerización aniónica.   | 1.  |
| 1.1.1) Aspectos generales.  | 1.  |
| 1.1.2) Iones en medios no polares.  | 1.  |
| 1.1.3) Mecanismo de polimerización aniónica.  | 2.  |
| 1.1.4) Control de la macro y microestructura de polímeros.  | 5.  |
| 1.1.5) Sistema de homopolimerización de butadieno.  | 9.  |
| 1.1.6) Sistema de copolimerización de butadieno y estireno.   | 11. |
| 1.2) Resonancia magnética nuclear.  | 16. |
| 1.2.1) Fenómeno de resonancia magnética nuclear.  | 16. |
| 1.2.1.1) Magnetismo nuclear.  | 17. |
| 1.2.1.2) Precesión nuclear.   | 17. |
| 1.2.1.3) Niveles de energía magnética.  | 18. |
| 1.2.1.4) Equilibrio de los spines nucleares en el campo magnético $B_0$ .   | 18. |
| 1.2.1.5) Vectores de magnetización.   | 19. |
| 1.2.1.6) Relajación nuclear.  | 20. |
| 1.3) Resonancia magnética nuclear con transformada de Fourier (RMN-FT).   | 21. |
| 1.3.1) Tiempo y frecuencia.   | 21. |
| 1.3.2) Muestreo de señales.   | 22. |
| 1.3.3) Método de pulsos en espectroscopia de RMN-FT.  | 23. |
| 1.3.4) El experimento de RMN-FT por pulsos.   | 23. |
| 1.4) Caracterización de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno aniónicos, por RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ . | 25. |
| 1.4.1) Métodos de RMN para la determinación estructural de polímeros.   | 25. |
| 1.4.2) Selección del solvente.  | 26. |
| 1.4.3) Concentración del polímero.  | 28. |
| 1.4.4) Efecto nuclear Overhauser.   | 29. |
| 1.4.5) Manejo de la muestra.  | 29. |
| <b>2) Revisión bibliográfica.</b>   |     |
| 2.1) RMN de $^{13}\text{C}$ de polibutadienos.  | 30. |
| 2.2) RMN de $^{13}\text{C}$ de copolímeros de butadieno y estireno.   | 35. |
| 2.3) RMN de $^1\text{H}$ de copolímeros de butadieno y estireno.  | 41. |
| 2.4) Conclusiones de la revisión bibliográfica.   | 43. |

### 3) Desarrollo experimental.

|   |     |
|---|-----|
| 3.1) Plan de trabajo.   | 58. |
| 3.1.1) Síntesis previas.  | 59. |
| 3.1.2) Síntesis de polímeros modelo con microestructura y composición controladas.                    | 59. |
| 3.1.3) Condiciones de reacción.   | 59. |
| 3.1.4) Procedimiento de operación del reactor de polimerización.                                      | 60. |
| 3.1.4.1) Síntesis de polibutadienos.  | 60. |
| 3.1.4.2) Síntesis de copolímeros de butadieno-estireno.   | 61. |
| 3.2) Técnicas y métodos de caracterización.   | 63. |
| 3.2.1) Método de caracterización por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.        | 63. |
| 3.2.2) Condiciones espectrales para RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .                           | 65. |
| 3.2.3) Métodos de caracterización por RMN de $^{13}\text{C}$ , para polibutadienos.                   | 66. |
| 3.2.3.1) Método de relación de áreas de todo el espectro (RATE).                                      | 66. |
| 3.2.3.2) Método de relación de áreas específicas (RAE).   | 70. |
| 3.2.4) Métodos de caracterización para copolímeros de butadieno-estireno por RMN de $^{13}\text{C}$ . | 71. |
| 3.2.4.1) Método de relación de áreas de todo el espectro (RATE).                                      | 71. |
| 3.2.4.2) Método de relación de áreas específicas (RAE).   | 75. |
| 3.2.5) Método de caracterización para polibutadienos por RMN de $^1\text{H}$ .                        | 76. |
| 3.2.6) Método de caracterización para copolímeros de butadieno-estireno por RMN de $^1\text{H}$ .     | 78. |
| 3.2.7) Caracterización por Cromatografía por Permeación en Gel (GPC).                                 | 82. |
| 3.2.8) Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).                                 | 82. |

### 4) Presentación y análisis de resultados.

|  |      |
|--|------|
| 4.1) Polibutadienos modelo.  | 84.  |
| 4.1.1) Microestructura vía RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .                                       | 85.  |
| 4.1.2) Análisis de correspondencia entre RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR.                   | 94.  |
| 4.1.3) Distribución de diadas monoméricas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques. | 99.  |
| 4.1.4) Conclusiones.   | 105. |
| 4.2) Copolímeros SBR en bloque modelos con 30 % de estireno.   | 107. |
| 4.2.1) Microestructura y composición monomérica vía RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .              | 108. |
| 4.2.2) Análisis de correspondencia entre RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR.                   | 120. |
| 4.2.3) Distribución de diadas monoméricas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques. | 127. |
| 4.2.4) Conclusiones.   | 134. |
| 4.3) Copolímeros SBR al azar modelos con 30 % de estireno.   | 137. |
| 4.3.1) Microestructura y composición monomérica vía RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .              | 138. |
| 4.3.2) Análisis de correspondencia entre RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR.                   | 151. |
| 4.3.3) Distribución de diadas monoméricas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques. | 160. |
| 4.3.4) Conclusiones.   | 167. |

|  |      |
|--|------|
| 4.4) Copolímeros modelo de tipo SBR al azar con 10 % de estireno.  | 170. |
| 4.4.1) Microestructura y composición monomérica vía RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .  | 170. |
| 4.4.2) Análisis de correspondencia entre RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR.   | 182. |
| 4.4.3) Distribución de diadas monoméricas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques.   | 192. |
| 4.4.4) Conclusiones.   | 197. |
| 4.5) Distribución de pesos moleculares y Tg's.   | 200. |
| 4.5.1) Peso molecular.   | 200. |
| 4.5.2) Temperatura de transición vítrea (Tg).  | 201. |
| 4.5.3) Conclusiones.   | 204. |
| 4.6) Polímeros no-modelo (tipos INSA).   | 205. |
| 4.6.1) Comparación de los resultados del análisis por RMN con los datos reportados por De Moraes <sup>(81)</sup> para polímeros no-modelo.   | 235. |
| 4.6.2) Conclusiones.   | 236. |
| <b>5) Bibliografía.</b>  | 237. |
| <b>6) Apéndices.</b>   | 240. |
| 6.1) Apéndice A: desarrollo de las expresiones empleadas en los métodos de caracterización por RMN de $^{13}\text{C}$ para polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno modelos. | 240. |
| A-1) Caracterización de polibutadienos modelo por RMN de $^{13}\text{C}$ .   | 240. |
| A-2) Caracterización de copolímeros de butadieno-estireno por RMN de $^{13}\text{C}$ .   | 249. |
| 6.2) Apéndice B: espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR de polibutadienos modelo.   | 262. |
| 6.3) Apéndice C: espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR de copolímeros modelo SBR en bloque con 30 % de estireno.   | 268. |
| 6.4) Apéndice D: espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR de copolímeros modelo SBR al azar con 30 % de estireno.   | 273. |
| 6.5) Apéndice E: espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR de copolímeros modelo SBR al azar con 10 % de estireno.   | 279. |
| 6.6) Apéndice F: cromatogramas y termogramas de polibutadienos y copolímeros SBR modelos.  | 285. |
| 6.7) Apéndice G: espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ de polímeros no-modelo (tipo INSA).   | 289. |



# **INTRODUCCIÓN.**

## INTRODUCCIÓN.

La importancia de la obtención de homopolímeros de butadieno (BR's) y copolímeros de butadieno y estireno (SBR's) sintetizados por polimerización aniónica en solución, con macro y microestructura, así como composición controladas, reside en gran medida en que el valor de éstas determina las características mecánicas y fisicoquímicas de dichos polímeros<sup>(1-3)</sup>, las cuales a su vez determinan la utilidad de éstos en diferentes aplicaciones<sup>(1-3)</sup>. Por otra parte las características de la polimerización aniónica (polimerización viva) permiten la síntesis de este tipo de materiales con características estructurales bien definidas como son: a) polibutadienos lineales, acoplados, funcionalizados, con altos y bajos contenidos de unidades vinílicas; y b) copolímeros SBR en bloque y al azar con macro y microestructura controladas (SBR's en bloques perfectos, SBR's al azar con diferentes grados de aleatorización, SBR's acoplados y funcionalizados, etc.). En este sentido tanto la síntesis como la caracterización de este tipo de polímeros tiene una vital importancia en la optimización de sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

En la esfera de caracterización de polímeros aniónicos, se realizaron los primeros estudios del isomerismo estructural por espectroscopia de infrarrojo (IR) y Raman<sup>(4,5)</sup>; sin embargo, dichas técnicas no permitieron considerar la distribución de unidades isómericas sobre las cadenas poliméricas. Trabajos más recientes de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ <sup>(6-10)</sup> y de  $^{13}\text{C}$ <sup>(11-27)</sup>, enfocaron su atención hacia la distribución de secuencias de diadas y triadas de unidades de tipo *cis*-1,4, *trans*-1,4 y unidades-1,2 (vinílicas). Junto con el desarrollo de la espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  como una herramienta para investigar la microestructura de polibutadienos se abordó el problema de cuantificar el contenido de los diferentes tipos de unidades estructurales en dichos polímeros. Con la introducción del método de Transformada de Fourier en RMN, se mejoró notablemente la sensibilidad de la espectroscopia de RMN de alta resolución, ya que permite realizar mediciones de los núcleos de menor sensibilidad (menor abundancia natural) con una mayor rapidez, por lo que ha facilitado el desarrollo de un gran número de nuevas técnicas experimentales.

Actualmente la resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$  se emplean como técnicas conjuntas para el análisis estructural de una gran cantidad de polímeros, permitiendo obtener información acerca de aspectos tales como: microestructura, composición monomérica, distribución de diadas, etc.; de forma tal que se ha avanzado en los estudios de la relación *estructura-propiedades* de diferentes polímeros. Debido a esto la importancia de la RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  en la determinación de la estructura de diversos tipos de polímeros ha quedado claramente demostrada por la abundante literatura aparecida particularmente en los últimos años<sup>(6-27)</sup>.

No obstante, es sorprendente el hecho de que a pesar del gran desarrollo, capacidad e importancia que a adquirido dicha técnica de caracterización, en muchas de las industrias mexicanas dedicadas a la producción de polímeros, no se tenga sistematizado dicho tipo de análisis; por lo cual éste tipo de caracterización en muchos de los casos se lleva a cabo en universidades e institutos de investigación en Estados Unidos principalmente, tanto en el aspecto de la obtención de los espectros como en la interpretación de los mismos. Esto puede tener ciertas desventajas debido a que la capacidad de dicha técnica en combinación con la experiencia del personal de dichos centros, permiten obtener bastante información acerca de la síntesis de dichos polímeros, lo cual no siempre es deseable. Por lo tanto es de vital importancia desarrollar en México la habilidad en este tipo de análisis, así como en la interpretación de sus resultados. En este sentido Industrias Negromex S.A de C.V consciente de sus necesidades científico-tecnológicas, decidió apoyar un estudio sistemático del "análisis de

*microestructura y composición de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno por RMN*", con el objetivo de que en un futuro dicho tipo de análisis sea realizado dentro de dicha industria.

De aquí, que el propósito principal de este trabajo fue enfocado a establecer un procedimiento que nos permita realizar la caracterización por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  de polibutadienos y copolímeros tipo SBR (con diferentes macros y microestructuras sintetizados) vía polimerización aniónica.

## **OBJETIVOS.**

**OBJETIVOS.**

El objetivo principal de este trabajo consistió en definir un procedimiento que permita la caracterización de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno obtenidos vía polimerización aniónica en solución por resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , en términos de la microestructura (contenido de unidades *cis*-1,4, *trans*-1,4 y vinílicas), composición monomérica (contenido de estireno total), distribución de diadas, así como de la determinación del contenido de poliestireno en bloque y al azar, éstos últimos en el caso de copolímeros.

Para ello se plantearon los objetivos secundarios siguientes:

a) Aprovechar las ventajas de la polimerización aniónica en solución, para producir polímeros modelo (polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno) con características estructurales conocidas como: macroestructura, microestructura y composición controladas;

b) Variar sistemáticamente la microestructura tanto de polibutadienos como de copolímeros de butadieno-estireno modelos cambiando el contenido de N, N', N'-Tetrametiletilendiamina (TMEDA) en el sistema de reacción, ya que se ha demostrado que dicho compuesto modifica la microestructura del butadieno en la síntesis de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno vía polimerización aniónica en solución;

c) Determinar el efecto de la variación de la microestructura en polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

Una vez que se tuvieron los polímeros modelo (llamados así porque las condiciones controladas mediante las que fueron producidos permiten predecir algunas de sus características) fueron caracterizados sistemáticamente por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , y FTIR, principalmente, y en algunos casos por cromatografía de permeación en gel (GPC) y análisis térmico (DSC), para definir un procedimiento de análisis que permita decir a-posteriori; es decir, sin previo conocimiento de las condiciones de síntesis, características de los polímeros analizados, tales como: macro y microestructura, composición monomérica y distribución monomérica, entre otras. Por otra parte, para probar la bondad de dicho procedimiento, éste se aplicó en la caracterización de diferentes muestras de polímeros aniónicos (polímeros no-modelo), y los resultados obtenidos junto con la información previa de que se dispone, se utilizaron en explicar las características de dichos materiales, términos de:

a) El tipo de polímero; es decir, si se trata de un polibutadieno o de un copolímero de butadieno-estireno;

b) Determinación de la microestructura (contenido de unidades *cis*, *trans* y vinílicas) de la parte butadiénica;

c) En caso de tratarse de un copolímero de butadieno-estireno, determinar si éste es un copolímero en bloques o al azar; así como su composición monomérica; es decir, la relación *butadieno/estireno*.

d) Establecer ciertas relaciones entre estructura y resonancia para cada uno de dichos polímeros no-modelo;

e) Proponer en cada uno de los casos, un supuesto procedimiento de síntesis mediante el cual fueron preparados cada uno de dichos polímeros no-modelo; con base en los resultados a las cuestiones anteriores, así como en base a los principios y experiencia que se tiene acerca de la polimerización aniónica.

**CAPÍTULO I**  
**ANTECEDENTES.**

### 1.1) Polimerización aniónica.

En este apartado se hace la descripción de los aspectos más relevantes de la polimerización aniónica en solución, entre los que se destaca el control de la microestructura en polibutadienos (BR's) y copolímeros de butadieno-estireno (SBR's).

#### 1.1.1) Aspectos generales.

El método de polimerización aniónica en solución es uno de los muchos métodos empleados actualmente para la producción de polímeros. A primera vista el mecanismo en cadena de la polimerización aniónica es muy similar al mecanismo de polimerización por radicales, en cuanto a que una especie activa es introducida a la solución monomérica para llevar a cabo la iniciación de la reacción, posteriormente se da la reacción de propagación durante la cual más moléculas de monómero son adicionadas a los centros activos generados, después de lo cual procede la etapa de terminación, y es aquí donde se presenta la principal diferencia entre estos dos tipos de polimerización. La polimerización aniónica carece prácticamente de reacciones espontáneas de terminación, mientras que en la polimerización vía radicales libres se presentan las reacciones de terminación por combinación, transferencia de cadenas y dismutación, las cuales son inherentes al sistema. Esta diferencia hace que sea mucho más fácil predecir las características de un polímero producido vía polimerización aniónica.

Como iniciadores para la polimerización aniónica se emplean compuestos organometálicos que en general contienen un metal alcalino o alcalinotérreo <sup>(1,29,30)</sup>. La reactividad de este tipo de iniciadores esta determinada por varios factores como son: la naturaleza del contra-ion, por la presencia de agentes solvatantes en el medio de reacción, por el tipo de disolvente (polar o no polar), y por la temperatura de reacción; todos los cuales se combinan para definir la separación entre el carbanión y su contra-ion, que es la que determina la reactividad del iniciador.

Por lo tanto antes de describir con un poco más de detalle este proceso de polimerización aniónica, es necesario revisar algunos aspectos correspondientes con el comportamiento de iones en medios no acuosos.

#### 1.1.2) Iones en medios no polares.

Las fuerzas electrostáticas entre iones de cargas opuestas pueden llegar a ser bastante grandes como lo demuestran los altos puntos de fusión y ebullición de sustancias iónicas <sup>(29,30)</sup>, esto se debe a que los iones de cargas opuestas tratan de ubicarse lo más cercanamente posible unos de otros. Cuando se trabaja con iones en solución hay dos aspectos que deben considerarse: a) solventes con constantes dieléctricas relativamente grandes disminuyen las interacciones electrostáticas de los iones mejorando su solubilidad, y b) moléculas polares pueden interactuar con los iones dispersando su carga efectiva sobre un volumen mayor reduciendo de esta manera el potencial electrostático de los iones en cuestión. Este tipo de interacción es conocido como solvatación de iones. Esto es importante tenerlo presente ya que la reactividad de los iniciadores organometálicos está determinada por la distancia carbanión - contra-ion.

En una solución iónica coexisten aniones y cationes; en el caso de polimerización aniónica los cationes son usualmente iones alcalinos o iones de metales alcalinotérreos. Este tipo de cationes son completamente insolubles en hidrocarburos alifáticos, como el ciclohexano; sin embargo, estos se pueden disolver acomplejándolos con hidrocarburos aromáticos<sup>(1)</sup> tales como: estireno,  $\alpha$ -metilestireno, naftaleno y antraceno, o con compuestos a base de oxígeno y nitrógeno, tales como éteres, aminas y fosfinas. Los compuestos alquil-litiados son una excepción a esta regla, ya que éstos son solubles en hidrocarburos alifáticos debido a la naturaleza típica de los compuestos de litio.

Dichos compuestos de alquil-litio tienen propiedades especiales que resultan de las uniones de los átomos de litio, los cuales pueden participar enlazados como un "agregado" deficiente en electrones; por ejemplo el metil-litio forma agregados en forma de tetrámeros muy tensos, con los átomos de litio colocados en los vértices de un tetraedro y los grupos metilo colocados sobre la superficie del tetraedro<sup>(29)</sup>, como se muestra en la Figura 1.1. En este supuesto esquema, cada átomo de carbono forma "tres enlaces" con tres átomos adyacentes de litio con un total de dos electrones para los tres átomos de litio deficientes en electrones, sin que existan enlaces covalentes litio-litio.

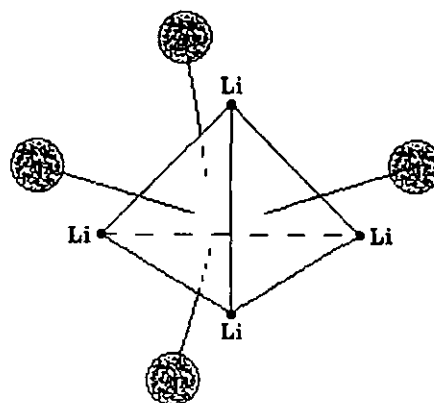


Figura 1.1, Agregado en forma de tetrámero, para el metil-litio

Cuando el par iónico de un alquilmetal se encuentran solubilizados, éste pueden coexistir en diversas formas. La forma más común es la llamada "pares en contacto", en la cual los dos iones están lo más cercanamente posible uno respecto del otro, es decir en contacto directo; además estos pares iónicos se encuentran rodeados completamente por las moléculas solvatadoras del disolvente. La separación que existe entre los iones que componen el par iónico (la manifestación de como aumenta el valor de su constante de disociación) se incrementa en los metales alcalinos de litio a cesio<sup>(29)</sup>. Otra forma en la cual es posible encontrar a los iones de un par iónico es separados por moléculas del solvente en forma de capas o "sandwiched"; en tales condiciones son llamados "iones sueltos o solvatados", y son generalmente mucho más reactivos que los pares de iones en contacto. La concentración relativa de estos pares de iones sueltos, o mejor dicho la constante de equilibrio para la interconversión de "pares de iones en contacto a pares de iones sueltos" depende de la naturaleza del medio (solvente/aditivos) y la temperatura, teniéndose que entre más polar sea el medio la constante de equilibrio será mayor, favoreciendo la presencia de iones sueltos. Una tercera forma en la cual es posible encontrar a los iones de un par iónico es la llamada "iones libres", en este caso el par iónico se encuentra completamente separado por las moléculas del solvente, éste tipos de iones son mucho más reactivos que los anteriormente mencionados.

### 1.1.3) Mecanismo de polimerización aniónica.

Al igual que todos los mecanismos de polimerización en cadena, el mecanismo de polimerización aniónica consta de tres etapas principales las cuales son conocidas como: iniciación, propagación y "terminación".

#### Etapa de iniciación.

En una típica polimerización aniónica la especie activa es algún anión fuertemente básico ( $R^-$ , carbanión), el cual como ya se mencionó en la mayoría de los casos es un derivado de algún compuesto organometálico. El primer paso del mecanismo de la polimerización aniónica involucra la adición de una primera molécula de monómero a la molécula de iniciador (Figura 1.2). Sin embargo, es un hecho no totalmente explicado que no todas las olefinas son susceptibles a una polimerización aniónica<sup>(1,29,30)</sup>. De acuerdo con la reacción de la Figura 1.2, el carbanión ( $R^-$ ) reacciona con el doble enlace formando una nueva especie de peso molecular mayor con características iónicas similares a las de su predecesor. Para que esto sea factible deben de cumplirse cualquiera de las siguientes dos condiciones: (a) que el monómero tenga una estructura en la cual sus electrones de valencia sean capaces de moverse con facilidad, o (b) que el doble enlace de la olefina este polarizado.



Monómeros aromáticos tales como el estireno o algunos de sus derivados tales como: vinilpiridina, vinilnaftalenos; y por otra parte algunos dienos, cumplen con alguno de los puntos anteriormente mencionados. Monómeros olefinicos

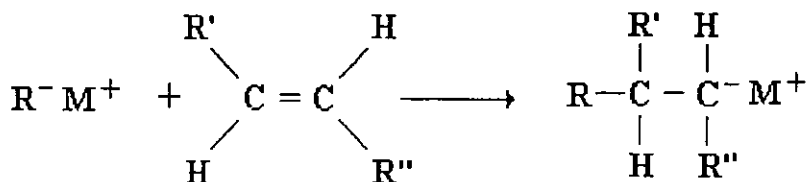


Figura 1.2, Reacción de iniciación de la polimerización aniónica.

que poseen un sustituyente adyacente al doble enlace, capaz de retirar densidad electrónica de dicho doble enlace, son fácilmente polimerizados a una velocidad asombrosa con bases relativamente débiles.

A temperaturas mayores a 25°C, ambas especies: iniciador y monómero, reaccionan cuantitativamente en cuestión de segundos. Normalmente la reacción de iniciación produce un cambio de coloración de la solución, el cual es muy evidente para el caso de la polimerización de estireno con *n*-butil-litio<sup>(1)</sup>. Como anteriormente ya se comentó, este tipo de iniciadores en disolventes no acuosos coexisten en diferentes tipos de formas iónicas, así como en pequeños agregados<sup>(2,31-33)</sup>, como consecuencia de esto, es muy probable que los nuevos iones formados (iones poliméricos) tenderán a asociarse en formas muy similares a las del iniciador.

Se ha reportado<sup>(1,29,30)</sup> que los compuestos de alquil-litio en forma de agregados no tienen la capacidad para reaccionar con dobles enlaces *carbono-carbono*; por lo que para que la

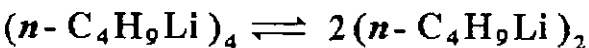
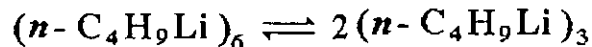


Figura 1.3, Reacciones de equilibrio de agregados de *n*-butil-litio.

polimerización ocurra es necesario que dichos agregados se disocien a especies más simples. En el caso particular del *n*-butil-litio, el cual es uno de los reactivos normalmente utilizado como iniciador de la polimerización aniónica de butadieno en disolventes hidrocarbonados, se ha reportado<sup>(2,30,31,33)</sup> la existencia de agregados de hexa, tetra y hasta unidades diméricas, presentándose un equilibrio entre cada una de éstas formas (Figura 1.3). En donde se creó que solo aquellos agregados en forma de tetrameros y unidades diméricas tienen la capacidad de reaccionar con las moléculas de monómero. Este fenómeno de agregación de los compuestos de alquil-litio se ve principalmente reflejado en el proceso de iniciación de la polimerización, de hecho existe un gran número de estudios<sup>(30,33)</sup> acerca de la cinética del proceso de iniciación en los cuales se ha reportado que las especies no agregadas son más reactivas que las agregadas.

Otra característica de la química del litio que es conveniente mencionar, es que los compuestos de alquil-litio presentan la tendencia a formar *complejos π*<sup>(29)</sup> con dobles enlaces *carbono-carbono*, los cuales constituyen posiblemente un intermediario durante el proceso de adición de las moléculas de monómero a los centros activos (Figura 1.4). Este acomplejamiento que sufre el átomo de litio, el cual implica el llenado de sus orbitales deficientes en electrones, propicia que el carbanión asociado al litio se encuentre más libre aumentando así su reactividad. Este tipo de arreglo explica el porque sistemas tales como: *compuestos alquil-litiados/solventes hidrocarbonados no-polares*, son capaces de

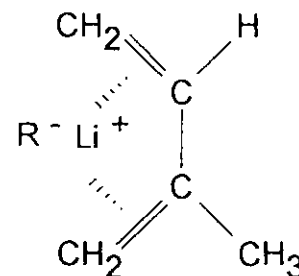


Figura 1.4, Complejo π (monómero-iniciador).

polimerizar isopreno, con más del 90 % de unidades *cis*-1,4; mientras que en la polimerización de butadieno bajo condiciones similares se obtiene una menor cantidad de unidades *cis*-1,4<sup>(3,34)</sup> (40 %).

**Etapas de propagación.**

Durante esta etapa los centros activos generados en la etapa de iniciación favorecen o propician el crecimiento de las cadenas mediante la adición de más moléculas de monómero a dichos centros (Figura 1.5), produciendo nuevos centros activos llamados "cadenas en crecimiento"; en general la reactividad de la nueva especie activa es igual o muy similar a la de su predecesora.

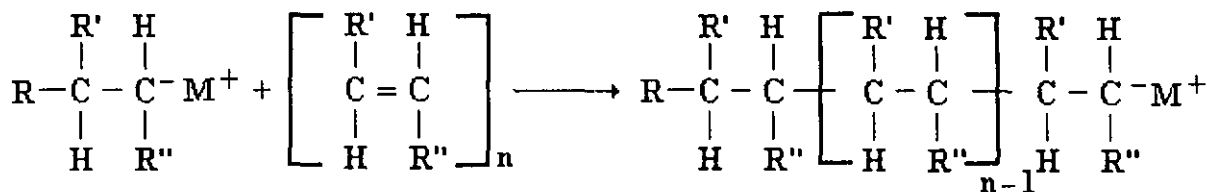


Figura 1.5, Reacción de propagación.

Estas cadenas en crecimiento las cuales son realmente pares iónicos en donde el anión tiene un peso molecular mayor al de su predecesor, es muy probable que se encuentren distribuidas en las tres formas iónicas similares a las del iniciador; es decir, "pares de iones en contacto, pares de iones sueltos o solvatados y pares de iones libres"; así también se ha reportado<sup>(30)</sup> que los iones poliméricos tienen la capacidad de formar agregados similares a los del iniciador. De manera que, dependiendo de las condiciones de equilibrio del sistema, algunas de ellas prevalecerán (o estarán en mayor proporción). Cada tipo de grupo final activo se propaga de acuerdo con su constante cinética de propagación, de manera que una cadena en crecimiento puede cambiar la naturaleza (forma) de su centro activo y consecuentemente las moléculas de monómero pueden adicionarse de forma diferente a los extremos de las cadenas dependiendo de la naturaleza de dichos centros activos.

Este proceso o etapa de propagación continuará dándose hasta el momento en el cual el (los) monómero(s) sea(n) consumido(s) totalmente.

**Etapas de terminación.**

La principal característica del proceso de polimerización aniónica es la carencia de reacciones de terminación inherentes al sistema; debido a esto, las cadenas en crecimiento permanecen activas, conservando su habilidad para crecer aún después del consumo total del monómero, razón por la cual se les conoce como "polímeros vivos".

Por lo que para desactivar a este tipo de polímeros es necesaria una terminación intencional o provocada mediante la adición de ciertas especies que tienen la capacidad de reaccionar con las cadenas vivas del polímero dando origen a una nueva especie iónica, la cual no tiene la capacidad de reiniciar el proceso de polimerización; por ejemplo la reacción con alcoholes conduce a la obtención de iones alcóxidos, los cuales no son capaces de continuar la polimerización de dobles enlaces carbono-carbono (Figura 1.6), debido a que su nucleofilicidad es menor que la de los carbaniones poliméricos.

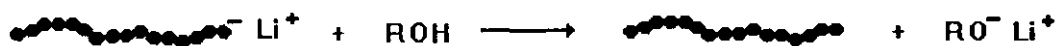


Figura 1.6, Reacción de desactivación con alcoholes.

En general las reacciones de terminación pueden ser causadas por especies que contengan átomos de hidrógeno lábiles, por ejemplo: agua, aminas, ácidos, etc.; por lo cual se debe controlar la presencia de este tipo de especies en el sistema.



Por lo que se refiere a la síntesis de polibutadienos (BR's) y copolímeros de butadieno-estireno (SBR's) aniónicos, es de suma importancia controlar la microestructura de la parte butadiénica; es decir, controlar la cantidad relativa de uniones de tipo *cis*, *trans* y vinílicas del butadieno, además de la forma en como estén acomodadas éste tipo de unidades estructurales a lo largo de las cadenas poliméricas. Para el caso de copolímeros de butadieno-estireno se debe controlar además de la microestructura de la parte butadiénica la forma en la que se unen ambos monómeros; es decir, al azar o en bloques, así como la cantidad relativa de cada uno de ellos. La precisión con la que se pueden controlar estas variables mediante una polimerización aniónica hace que los BR's y SBR's aniónicos tengan una enorme demanda en las industrias llantera, plásticos, adhesivos y asfaltos<sup>(2,36-39)</sup>.

Son varios los factores que se conjugan para determinar la microestructura de la parte butadiénica, entre estos destaca la fuerza del enlace *carbono-álcali* en la molécula de iniciador, ya que ésta determina la reactividad de éste frente al monómero. Es claro que todos aquellos factores que tiendan a modificar la fuerza de dicho enlace, tales como la presencia de algunas bases de Lewis (amínas, éteres, etc.), la temperatura, la polaridad del solvente, etc., juegan un papel importante en la modificación de la microestructura. Debido a esto, es que los iniciadores de alquil-litio pueden estar en combinación con alguna otra substancia que ayude a la modificación de la microestructura correspondiente a la parte butadiénica en el sentido deseado<sup>(1,29,33)</sup>. En este sentido, se han realizado diversos estudios<sup>(33,40)</sup> sobre el efecto que puede tener el empleo del *n*-butil-litio sobre la microestructura de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno en dos casos diferentes: a) empleando solo *n*-butil-litio, y (b) empleando *n*-butil-litio en combinación con otros compuestos que ayuden a modificar la microestructura. Observándose que cuando solo es empleado el *n*-butil-litio como iniciador en la síntesis de BR's y SBR's, a temperaturas relativamente altas (mayores a 25°C) la distribución de los tipos de uniones que constituyen la microestructura es aproximadamente 51 % *trans*, 40 % *cis* y 9 % vinilos.

Por otra parte, se tiene que en combinación con el *n*-butil-litio se han empleado<sup>(41)</sup> diferentes compuestos polares, como son amínas, éteres, etc.; específicamente la combinación de *n*-butil-litio con N, N, N', N'-Tetrametiletilendiamina (TMEDA) modifica la microestructura de polibutadienos, aumentando considerablemente el contenido de unidades vinílicas; mientras que en el caso específico de los copolímeros SBR amen de modificar la microestructura correspondiente a la parte butadiénica, favorece la incorporación de las moléculas de estireno a las cadenas vivas durante la polimerización del butadieno, dando como resultado la obtención de un copolímero con un cierto grado de aleatorización, el cual a su vez dependerá de la relación: *n*-butil-litio/TMEDA.

Para explicar este hecho, se ha considerado<sup>(33,40)</sup> que la molécula de TMEDA tiene la capacidad de acomplejar a la molécula de *n*-butil-litio a través del átomo de litio, el cual es deficiente en electrones, mediante el par de electrones libres del átomo de nitrógeno (Figura 1.9); dicho acomplejamiento provoca que el contraión asociado (carbanión) se encuentre más libre, por lo que es mucho más reactivo que el contraión del sistema compuesto con *n*-butil-litio únicamente, favoreciendo la adición tipo -1,2 (vinílica). Por otra parte se piensa<sup>(33,40)</sup> que la molécula de TMEDA tienen la capacidad de solvatar a los agregados de *n*-butil-litio provocando que los agregados se disgregen a especies más sencillas.

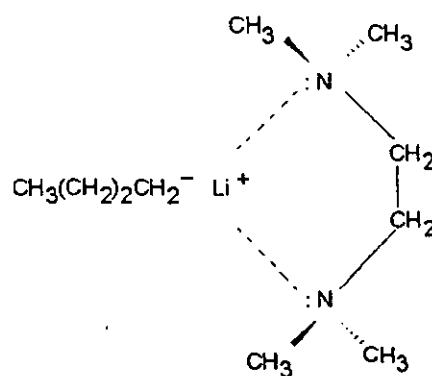


Figura 1.9, Acomplejamiento de *n*-butil-litio con TMEDA.

Sin embargo, este efecto no explica del todo por que con el incremento de ciertos aditivos (bases de Lewis) en la polimerización de ciertos monómeros dienicos (isopreno y butadieno) se incrementa el contenido de unidades vinílicas; en este sentido algunos investigadores<sup>(42-46)</sup> han propuesto diversos modelos *químico-estructurales* con el objeto de explicar la estereoespecificidad de la etapa de propagación de la polimerización de dienos conjugados. Uno de estos modelos es el planteado por M. Szwarc<sup>(46)</sup>, el cual plantea que en polimerización aniónica en solventes hidrocarbonados el enlace carbono-álcali (Carbono-Li) presenta características de un enlace relativamente “*covalente*” con una conformación tetraédrica; éste aparente carácter “*covalente*” esta definido por las condiciones no polares del medio, lo que se traduce en que la distancia entre el átomo de litio y el carbanión sea muy pequeña, tanto que pueden considerarse como iones en contacto en donde el carácter iónico de dicho enlace es relativamente pobre comparado con aquel de sí se tratara de un par iónico libre. Sin embargo, cuando se adicionan al medio de reacción agentes solvatores tal como éteres o amínas (bases de Lewis), estos aumenta la polaridad del medio, con lo cual el carácter iónico del enlace carbono-litio es mayor.

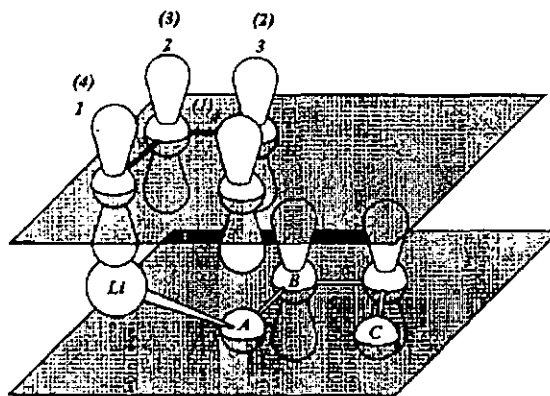


Figura 1.10, Adición tipo *cis*-1,4.

Para explicar el efecto de la dependencia de la microestructura respecto al carácter iónico del enlace carbono-álcali Szwarc, considero primero el caso en el cual el medio de reacción es no polar y en donde el enlace carbono-litio de una cadena de polibutadieno en crecimiento presenta características de un enlace relativamente “*covalente*”; en la Figura 1.10 se presenta un esquema de dicha situación propuesto por Szwarc, quién supone que bajo estas condiciones el átomo de carbono terminal de la cadena polimérica en crecimiento presenta una conformación tetraédrica con los dos átomos de carbono adyacentes formando un doble enlace carbono-carbono, y en donde en consecuencia la configuración del último segmento de la cadena del polímero esta determinada por la última adición. En dicho esquema, el enlace carbono-litio es el centro reactivo en donde se lleva a cabo el proceso de adición, y en donde la molécula de butadieno interactúa con dicho centro; dado que el medio de reacción es no polar, la interacción más probable entre el centro reactivo y la molécula de butadieno simula una reacción de adición del tipo Diel-Alder, en donde el carbono terminal “A” (carbanión) de la cadena polimérica en crecimiento interactúa con el átomo de carbono (1) de la molécula de butadieno, mientras que el átomo de carbono (4) interactúa con el átomo de litio. Simultáneamente, se da la formación de un doble enlace “*carbono-carbono*”, entre los átomos de carbono 2 y 3 de la molécula de butadieno, fijándose de esta manera la configuración de la reciente unidad atacante como *cis*-1,4.

La situación contraria a la anterior plantea Szwarc, es aquella en donde la molécula de butadieno se aproxima al centro reactivo presentando una configuración *trans*, como se representa en el esquema de la Figura 1.11. En este caso, la interacción entre la unidad monomérica y el centro activo de la cadena polimérica viva es similar a la del caso anterior, en donde el carbono 1 de la molécula de butadieno interactúa con el

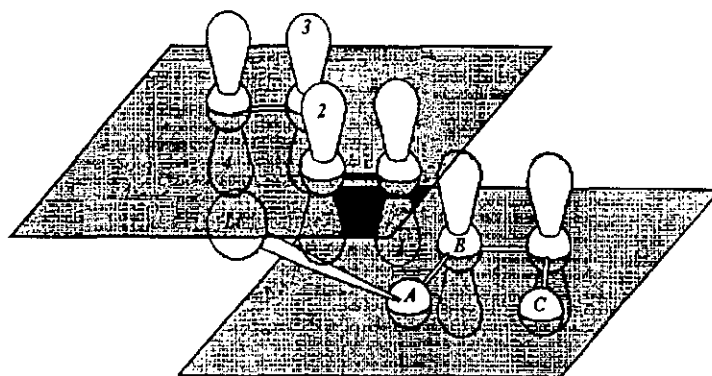


Figura 1.11, Adición tipo *trans*-1,4.

carbono A (carbanión) de la cadena en crecimiento, mientras que el carbono 4 de la molécula de butadieno interacciona con el átomo de litio; simultáneamente, se forma un doble enlace entre los carbonos 2 y 3 de la molécula de butadieno, fijándose de esta manera la configuración *trans*-1,4.

Por otra parte, Szwarc comenta que la presencia de agentes solvatores (amínicas, éteres, etc.) incrementa la polaridad del medio de reacción conduciendo a la disociación del enlace carbono-litio; es decir, el carácter iónico de dicho enlace se incrementa aumentando también la distancia entre dichos iones por lo cual pueden considerarse como iones libres o solvatados, de forma que cuando esto sucede el átomo de litio se encuentra asociado con un ion alilo, el cual se localiza entre los átomos de carbono A y C, de la última unidad monomérica en la cadena de polímero en crecimiento. Por lo que el átomo de carbono terminal de la molécula de butadieno puede acercarse interactuando ya sea con el átomo de carbono A o C, mientras que el contraión se "mueve" en el estado de transición cercano al átomo de carbono que no interactúa (B). Ya que la distribución electrónica del carbono C es mayor que la del carbono A, esto debido a que la reactividad de un carbanión secundario es mayor a la de un primario, la adición ocurre en el carbono C, es decir en la posición que da la adición -1,2 (Figura 1.12).

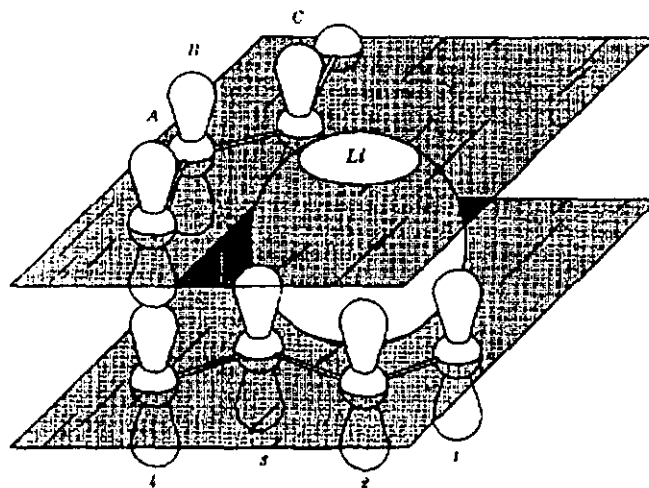


Figura 1.12, Adición tipo -1,2 (vinilos).

De esta manera M. Szwarc<sup>(46)</sup>, explica que la modificación de la microestructura es dependiente del carácter iónico del enlace carbono-litio, el cual a su vez depende de las condiciones de reacción empleadas como son: la polaridad del medio reacción y el empleo de agentes solvatores (bases de Lewis), todo lo cual determina que el carbanión asociado a este par iónico se encuentre más libre y por lo tanto sea más reactivo favoreciendo de esta manera un tipo de adición -1,2 sobre la adición tipo -1,4.

Por otra parte, estudios recientes de RMN de <sup>13</sup>C<sup>(50)</sup> han sido empleados para estudiar la etapa de propagación de las cadenas poliméricas vivas en la polimerización de butadieno con *n*-butil-litio; demostrando que cuando solo es empleado *n*-butil-litio, las moléculas de butadieno se adicionan preferentemente en forma de una adición-1,4 (*cis* y *trans*), en donde el átomo de litio se encuentra unido al carbono α de la unidad butadiénica-1,4, donde dicho enlace es un enlace σ, altamente localizado.

Además cuando son adicionados compuestos tales como una "diamina quelante" antes de dar inicio a la polimerización, provocan cambios en la estructura del polímero, los cuales se manifiestan en el espectro de RMN <sup>13</sup>C, dichos cambios sugieren la conversión del enlace carbono-litio a una especie o enlace iónico deslocalizado, lo cual ocasiona que las moléculas de butadieno se adicionen a las cadenas en crecimiento preferentemente en forma de una adición vinílica.

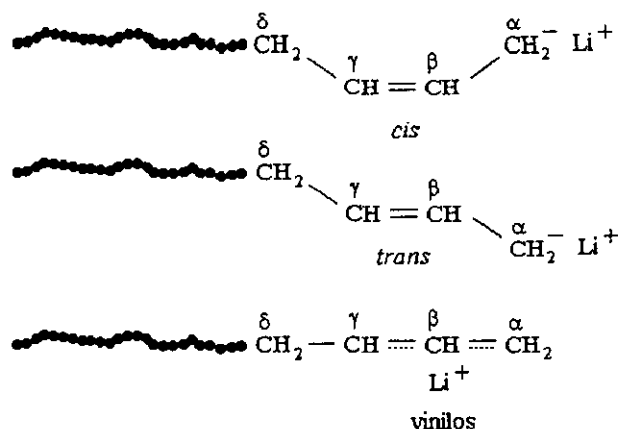


Figura 1.13.

El empleo excesivo de algunos modificadores de microestructura suele ser contraproducente, por ejemplo cuando el TMEDA es empleado en cantidades excesivas actúa como un agente desactivador<sup>(37,48,49)</sup>, esto posiblemente se deba a que la molécula de TMEDA contiene átomos de hidrogeno que son relativamente ácidos, debido al efecto inductivo del átomo de nitrógeno, el cual por ser más electronegativo que el átomo de carbono, tiende a atraer hacia él los electrones que forman el enlace químico nitrógeno-carbono, modificando la nube electrónica que rodea a los átomos de hidrogeno de los carbonos metilenos adyacentes, desprotegiendolos y haciéndolos más lábiles y susceptibles al ataque del carbanión (Figura 1.14).

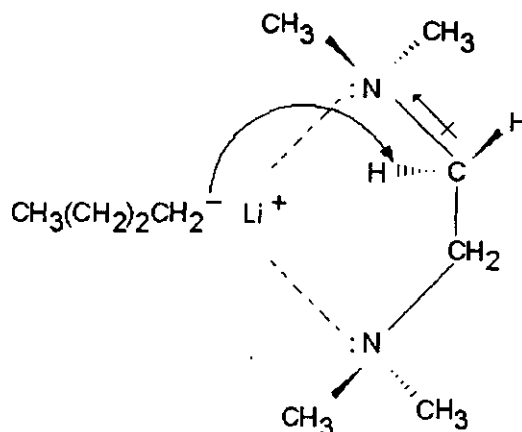


Figura 1.14, Reacción de desactivación con TMEDA.

### 1.1.5) Sistema de homopolimerización de butadieno.

En este apartado se describen aspectos relevantes del mecanismo de polimerización aniónica de butadieno.

#### Etapa de Iniciación.

A continuación se esquematizan algunas reacciones que pueden ocurrir en la etapa de iniciación de la polimerización de butadieno con *n*-butil-litio en ciclohexano. Como ya se comentó, cuando se emplea *n*-butil-litio como iniciador en un disolvente no polar, se forman agregados, los cuales como tales no tienen la capacidad para reaccionar con dobles enlaces olefinicos, por lo que es necesario su disgregación a especies menos complejas. Una vez que la disgregación a tenido lugar, se lleva a cabo la adición de la especie nucleofilica en el dieno conjugado, la cual puede ser de dos formas: (a) adición-1,2 (vinílica), y (b) adición-1,4; donde ésta última a su vez tiene dos posibilidad las cuales son adición *cis*-1,4 y adición *trans*-1,4<sup>(47)</sup>, (Figura 1.15).

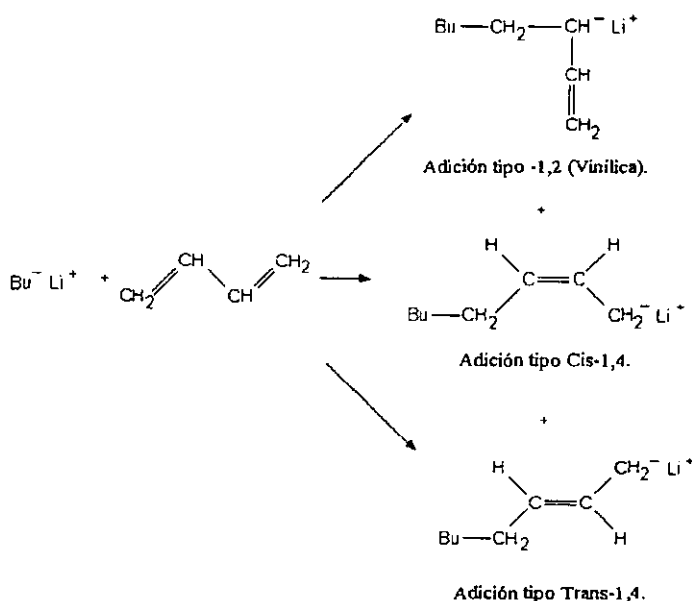


Figura 1.15, Reacciones de iniciación, para el sistema *n*-butil-litio/butadieno.

### Etapa de propagación

En la etapa de propagación los tres tipos de centros activos (*cis*, *trans* y vinílicos) generados en la etapa de iniciación crecen mediante la adición de más moléculas de monómero, por lo tanto para cada uno de estos centros activos existen las mismas tres posibilidades de adición anteriormente mencionadas, es decir uniones de tipo *cis*, *trans* y vinílicas, como se esquematiza en las Figuras 1.16, 1.17 y 1.18. El desarrollo preferencial de alguna de estas uniones estará determinada por la fuerza de enlace de la unión carbono-litio, la cual como ya se dijo, depende de la composición del sistema (solvente/aditivos) y de las condiciones de reacción, principalmente la temperatura. En este sentido, la síntesis de polibutadienos a temperaturas mayores a 25 °C en solventes hidrocarbonados favorecen la adición tipo 1-4 (*cis* y *trans*); mientras que cuando se emplean los mismos solventes en combinación con base de lewis tales como el TMEDA, se favorece la adición tipo -1,2 (vinílica).

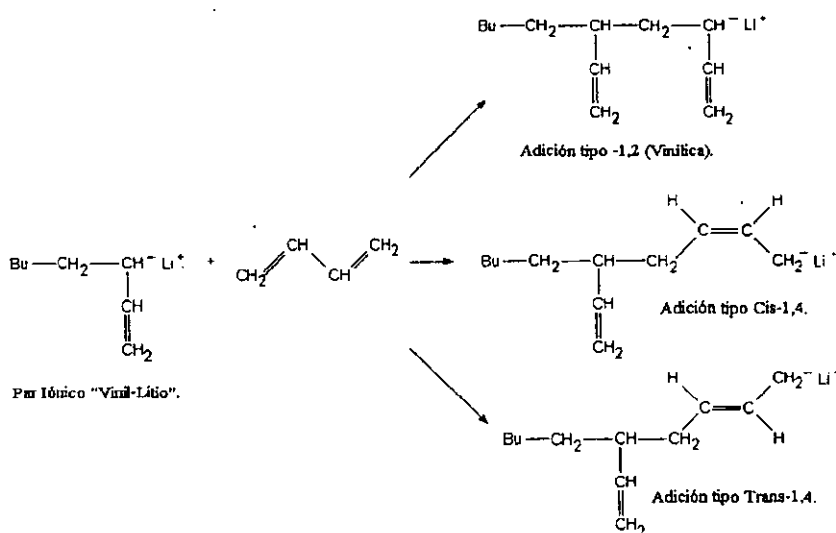


Figura 1.16, Reacción de propagación del par iónico "vinil-litio".

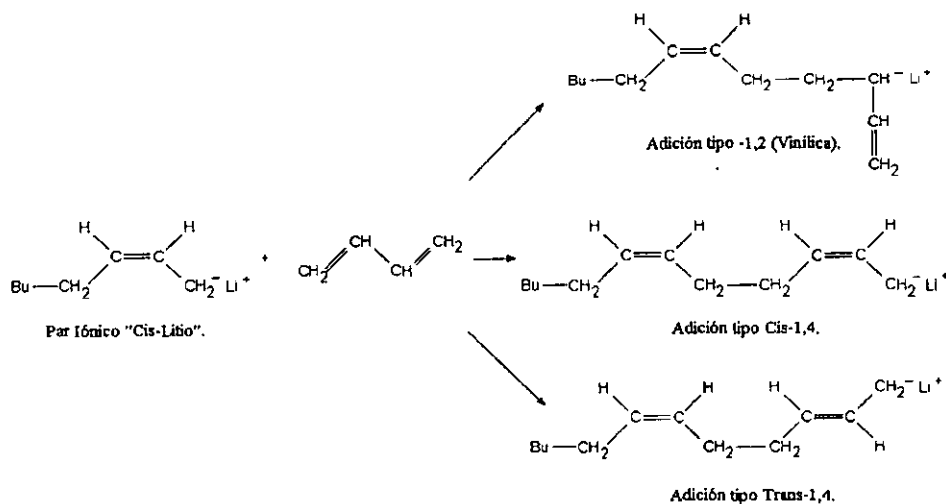


Figura 1.17, Reacción de propagación del par iónico "cis-litio".



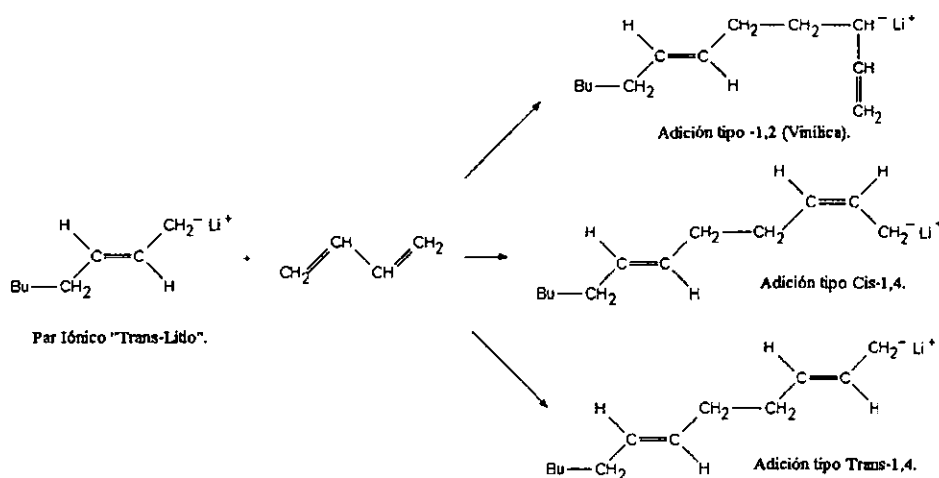


Figura 1.18, Reacción de propagación del par iónico "trans-litio".

### Etapas de terminación.

Como anteriormente ya se comentó, la principal característica del proceso de polimerización aniónica es la ausencia de una etapa inherente de terminación, por lo que para llevar a cabo la desactivación de las cadenas poliméricas vivas es necesario la adición de una sustancia que sea capaz de desactivar los carbanión; en el presente trabajo se empleó alcohol isopropílico, el cual cede su átomo de hidrógeno a la cadena polimérica activa, la cual es una base mucho más fuerte que el ion alcóxido correspondiente, por lo que se lleva a cabo la saturación del carbono del centro activo y la formación del alcóxido de litio correspondiente, el cual a pesar de tener características iónicas no es capaz de continuar la polimerización; dicha situación se esquematiza en la Figura 1.19.

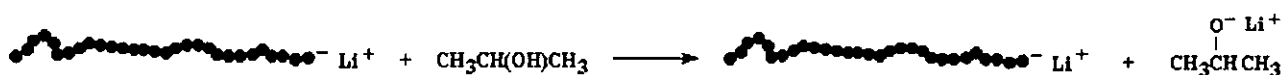
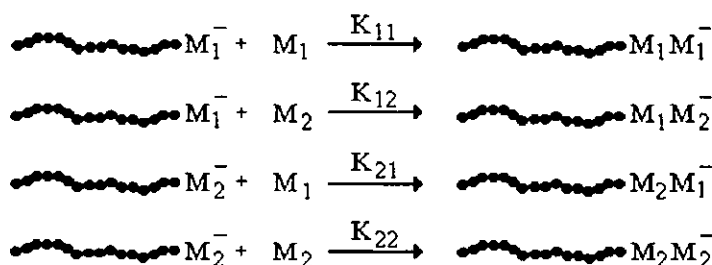


Figura 1.19, Reacción de desactivación del carbanión polimérico.

### 1.1.6) Sistema de copolimerización de butadieno y estireno.

En este apartado se describen aspectos relevantes del mecanismo de copolimerización aniónica de butadieno con estireno.

Basándose en principios similares a los del caso anterior, se puede explicar la producción de copolímeros de butadieno-estireno (SBR's). En términos generales, la distribución de los monómeros que constituyen un copolímero dependerá de la reactividad de dichos monómeros frente a los carbaniones que estén presentes en el sistema. Por ejemplo, en la hipotética copolimerización de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$ , se pueden tener las siguientes reacciones:









Reacciones de copolimerización.

A partir de estas reacciones se pueden definir las relaciones de reactividad ( $r$ ), para cada uno de los monómeros que componen el sistema, estos parámetros se utilizan para estimar la reactividad de los extremos finales de las cadenas poliméricas en crecimiento hacia los diferentes monómeros presentes en el sistema.

$$r_{M_1} = K_{11} / K_{12}$$

$$r_{M_2} = K_{22} / K_{21}$$

De manera que dependiendo del valor de  $r_{M_1}$  y  $r_{M_2}$ , se tendrá cierta preferencia por alguno de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$ , por parte de los extremos finales activos de las cadenas poliméricas vivas:

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $r \gg 1$               | Moléculas de monómero de la misma naturaleza.<br> $M_1^-$ reacciona con $M_1$  $M_2^-$ reacciona con $M_2$ |
| $r \ll 1$               | Moléculas de diferente naturaleza.<br> $M_1^-$ reacciona con $M_2$  $M_2^-$ reacciona con $M_1$ .          |
| $r = 1$                 | No hay preferencia específicas por algún tipo de monómero.  |
| $r_{M_1} = 0$           | No hay homopolimerización de $M_1$ :  $M_1^-$ reacciona con $M_2$   |
| $r_{M_2} = 0$           | No hay homopolimerización de $M_2$ :  $M_2^-$ reacciona con $M_1$   |
| $r_{M_1} r_{M_2} = 0$   | Se obtiene un copolímero alternado.   |
| $r_{M_1} r_{M_2} = 1$   | Se obtiene un copolímero al azar.   |
| $r_{M_1} r_{M_2} \gg 1$ | Se obtiene un copolímero en bloques.  |

Por lo que respecta al caso específico de la copolimerización de butadieno con estireno iniciada con *n*-butil-litio en solventes hidrocarbonados, se han reportado<sup>(51,52)</sup> coeficientes de reactividad para butadieno,  $r_{btd}$ , de 10 a 20; mientras que para estireno,  $r_{sty}$ , se reportan valores menores que 0.1. Con base en lo anterior se sabe que en la copolimerización de una mezcla de estireno y butadieno<sup>(53-55)</sup> el butadieno reacciona más rápidamente que el estireno; consecuentemente, se obtiene un copolímero de bloques graduales, en donde la secuencia de distribución puede ser visualizada como: *(butadieno)(butadieno-estireno)(estireno)*, en la cual el primer bloque es rico en butadieno con un cambio gradual en composición hasta que eventualmente el bloque llega a ser rico en estireno<sup>(56)</sup>. No obstante, la secuencia de adición de los monómeros puede ser controlada dosificando la adición de éstos al reactor; de tal manera que es posible preparar copolímeros en bloques perfectos o regular la composición en la cadena. Por otra parte, la presencia de compuestos polares (TMEDA), causa un incremento de la velocidad de incorporación del estireno en el bloque de polibutadieno, resultando en la obtención de copolímeros con diferentes grados de aleatorización dependiendo de la cantidad de dichos compuestos en el sistema<sup>(57)</sup>. En estos casos, la distribución de secuencias de monómeros se representa como: *(butadieno-estireno)(estireno)*; pero además, como ya se explicó, la presencia de compuestos polares como el TMEDA, modifican la microestructura de la parte butadiénica incrementando el contenido de unidades vinílicas.

#### Etapa de iniciación.

El tipo de reacciones de iniciación que pueden tener lugar en la copolimerización de butadieno y estireno con *n*-butil-litio en ciclohexano, dependerá de la composición del medio y de la forma en la que sean adicionados los monómeros; es decir, de si éstos son adicionados simultáneamente o secuencialmente al reactor, de forma que se pueden presentar las siguientes situaciones:

a) Cuando la adición de los monómeros sea secuencial, el tipo de reacciones de iniciación dependerán de cual de los monómeros sea adicionado en primer termino. Cuando el primer monómero adicionado sea el butadieno, las posibles reacciones de iniciación serán las mismas que para el caso del sistema de homopolimerización del butadieno (inciso 1.1.5, ver Figura 1.15); por otra parte, cuando el primer monómero adicionado sea el estireno, la reacción de iniciación vendrá acompañada de un cambio de coloración de incoloro a naranja brillante, este cambio de coloración es debido a la resonancia (deslocalización) de la carga en el anillo aromático, generando el anión "estiril"<sup>(1)</sup> (Figura 1.20).

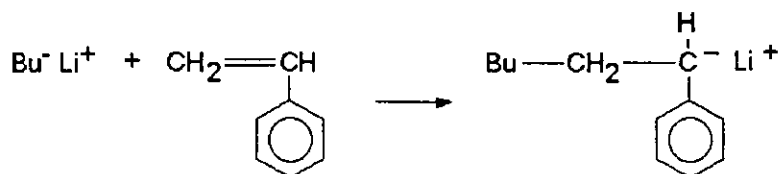


Figura 1.20, Reacción de iniciación para el sistema *n*-butil-litio/estireno.

b) Cuando la adición de monómeros se hace al mismo tiempo (adición simultánea), los posibles tipos de reacciones de iniciación dependerán de la reactividad de los diferentes monómeros (butadieno y estireno) frente al iniciador, así como de la relación monomérica del sistema. En el presente trabajo se emplearon relaciones monoméricas de butadieno/estireno de: 90/10 y 70/30; por otra parte se ha reportado<sup>(53-55)</sup> que la reactividad del butadieno frente al *n*-butil-litio es mayor que la del estireno. Por lo cual, con base en lo anterior tenemos que en nuestro sistema de copolimerización los posibles tipos de reacciones de iniciación son los mismos que para el caso del sistema de la homopolimerización de butadieno (inciso 1.1.5, Figura 1.15).

### Etapa de propagación.

Durante esta etapa se da la adición de más moléculas de monómero a los centros activos generados en la etapa de iniciación; esta etapa dependerá entre muchos otros factores, de la forma en que fueron adicionados los monómeros (secuencial o simultáneamente). En el presente trabajo se emplearon ambas formas de adición; la adición secuencial se empleó para la síntesis de SBR's en bloque, siendo en este caso el estireno el primer monómero adicionado; mientras que la adición simultánea fue utilizada para la síntesis de SBR's al azar.

Cuando se tiene una adición secuencial, en donde el primer monómero adicionado sea el estireno; durante la polimerización de éste monómero empleando *n*-butil-litio como iniciador, se tiene primeramente una adición de tipo "cabeza a cola"<sup>(1)</sup>, en donde la "cabeza" es el átomo de carbono metino (CH), el cual soporta al grupo fenilo, mientras que la "cola" es el átomo de carbono metileno (CH<sub>2</sub>) adyacente al carbono de tipo metino (Figura 1.21).

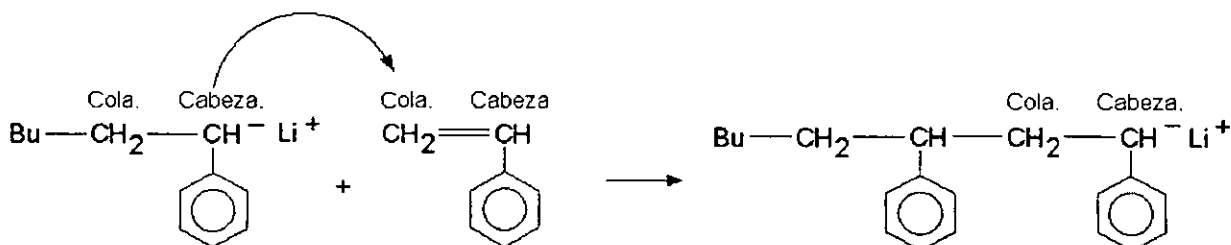


Figura 1.21, reacción de adición tipo "cabeza a cola" del estireno

Posteriormente, la reacción de propagación, continuará dándose hasta que el monómero sea consumido totalmente (Figura 1.22), después de lo cual se carga al reactor el segundo monómero (butadieno) para formar el bloque de polibutadieno; en esta segunda etapa de propagación los posibles tipos de reacciones de propagación se representan en la Figura 1.23; después de lo cual la propagación continuara hasta que el segundo monómero sea consumido totalmente, mediante las reacciones ilustradas en las Figuras 1.16, 1.17 y 1.18 (inciso 1.1.5).

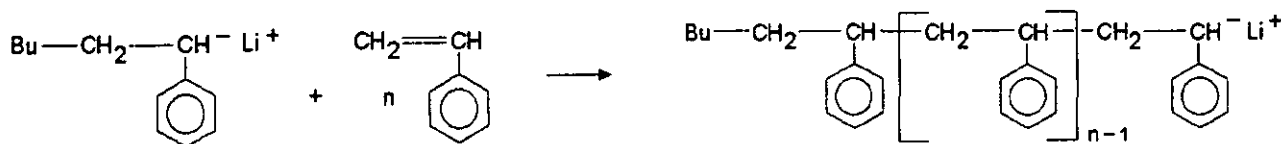


Figura 1.22, reacción de propagación del estirenil-litio con estireno.

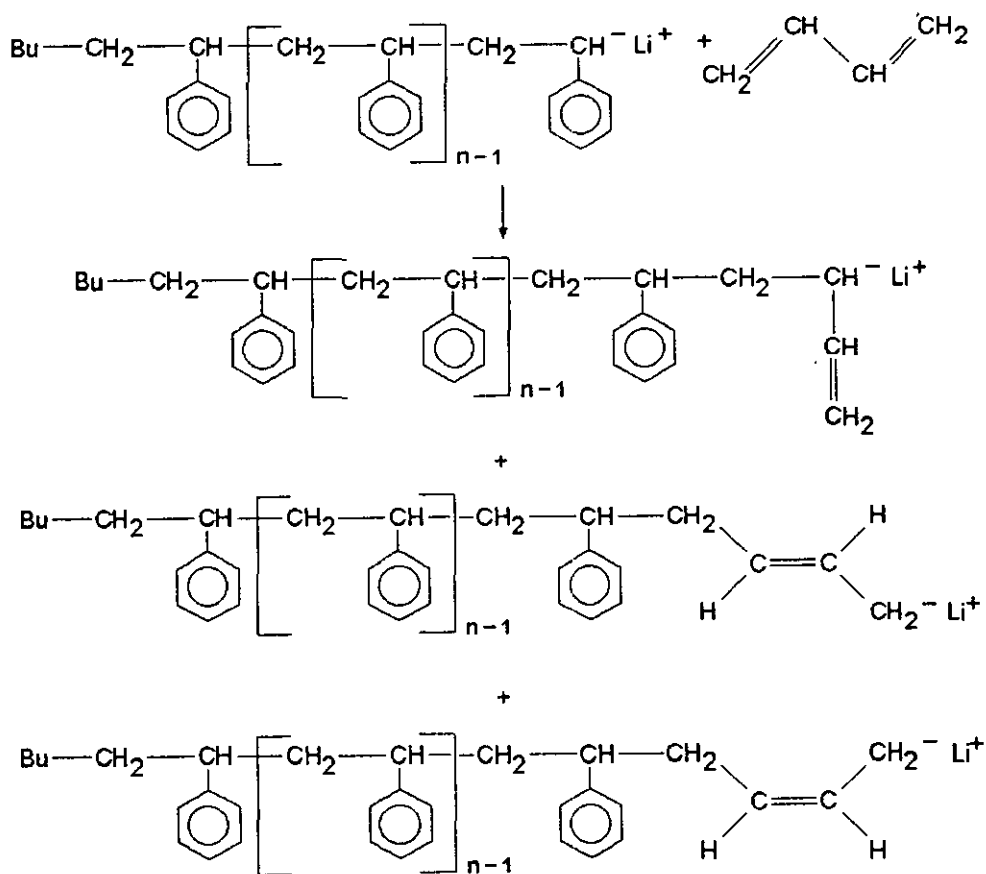


Figura 1.23, reacciones de propagación del estirenil-litio con butadieno.

Por otra parte, en la copolimerización simultánea de butadieno y estireno, el butadieno reaccionará primero que el estireno <sup>(53-55)</sup> por lo que los posibles tipos de reacciones de propagación se darán en la siguiente secuencia:

- 1) butadienil-litio + butadieno (ver Figuras 1.16, 1.17 y 1.18);
- 2) butadienil-litio + estireno (ver Figura 1.24);
- 3) estirenil-litio + butadieno (ver Figura 1.23);
- 4) estirenil-litio + estireno (ver Figura 1.22).

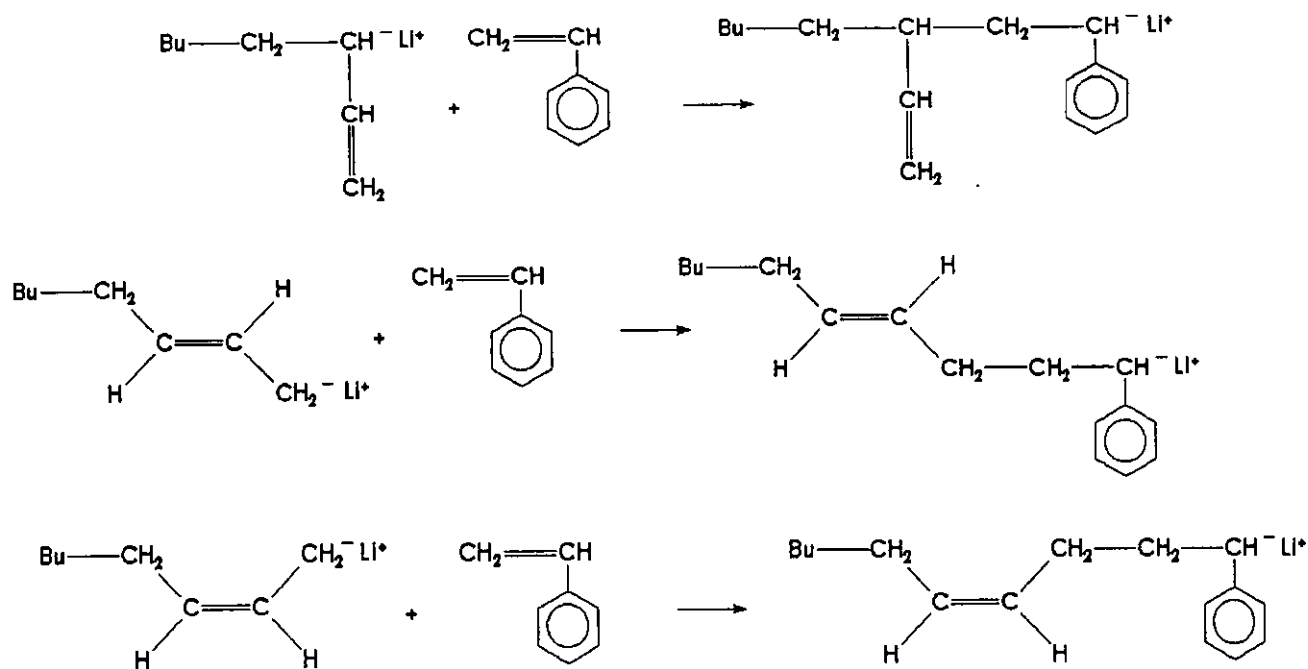


Figura 1.24, Reacciones de propagación del butadienil-litio con estireno.

Estas reacciones de propagación continuaran dándose hasta que los monómeros sean consumidos en su totalidad.

**Etapas de terminación.**

Finalmente, como el proceso de polimerización aniónica en solución carece de una etapa de terminación espontanea, la desactivación de las cadenas poliméricas se efectúa mediante la adición de una substancia capaz de reaccionar con el butadienil-litio ó estirenil-litio; como ya fue comentado, en el presente trabajo se empleó alcohol isopropílico como agente desactivador; en la Figura 1.25 se esquematizan las reacciones de terminación:

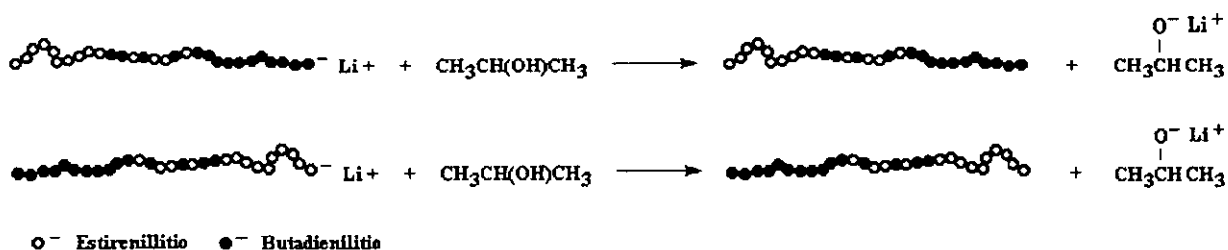


Figura 1.25, Reacciones de terminación con alcohol isopropílico.

## 1.2) Resonancia magnética nuclear.

En este apartado se hace una breve descripción de aspectos relevantes de la espectroscopia por resonancia magnética nuclear.

Cuando se analiza un espectro de RMN obtenido por onda continua (RMN-CW) puede parecer que éste presenta una buena resolución (Figura 1.26 a). Sin embargo, cuando dicho espectro es amplificado, se observa la presencia del "ruido" el cual es uno de los principales problemas en RMN, (Figura 1.26 b). Esto es debido a que los magnétos empleados en

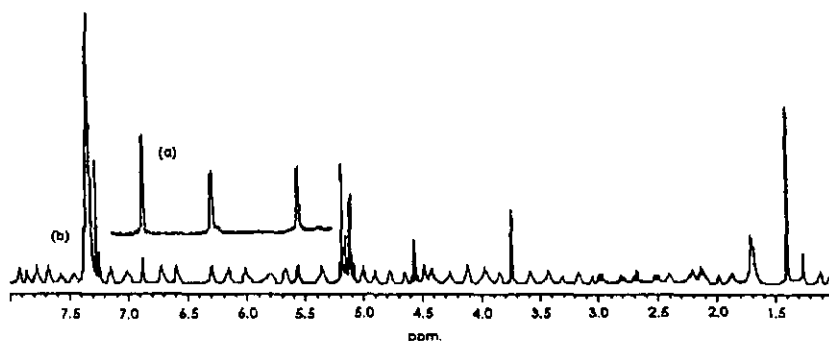


Figura 1.26. Espectro de RMN.

transiciones de onda continua, presentan una muy baja energía lo cual hace que la distribución de las poblaciones de spines en los niveles de energía sea prácticamente igual, con un ligero exceso en el nivel de menor energía; por lo cual las señales obtenidas son muy débiles y en muchos casos no son substancialmente más grandes que el inevitable ruido generado por los aparatos de resonancia.

Para minimizar este problema se procede a mejorar la relación "señal/ruido" (S/R), mediante el empleo de la RMN con transformada de Fourier, tomando ventaja del hecho de que cuando se realiza un barrido del espectro más de una vez la contribución del ruido es al azar, mientras que las contribuciones a las señales de resonancia características del material ocurren exactamente en el mismo sitio a cada tiempo, de manera que las contribuciones a las señales depende del número de barridos del espectro. Lo anterior no quiere decir que el ruido no crezca, éste crece pero lo hace más lentamente que la señal. Sobre "N" repeticiones de un experimento, las señales se incrementan "N" veces, mientras que el ruido es incrementado por un factor de  $N^{1/2}$ . Así, la relación *señal/ruido* es mejorada por un factor de  $N^{1/2}$ , probando que el ruido se incrementa como la raíz cuadrada del número de barridos (Figura 1.27).

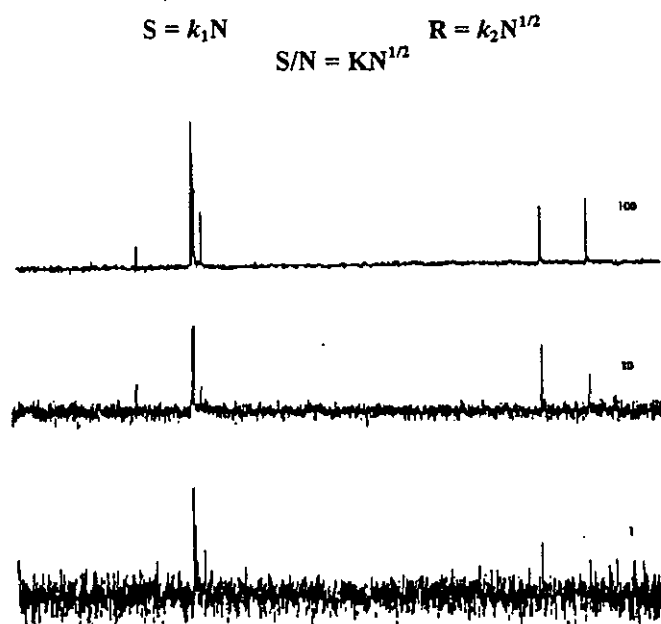


Figura 1.27. Efecto de promediación de la señal; espectro de  $^1\text{H}$  (diluido) del etilbenceno después de 1, 10 y 100 barridos (empleado un pulso de  $5^\circ$ )<sup>(58)</sup>.

### 1.2.1) Fenómeno de resonancia magnética nuclear.

En la espectroscopia por resonancia magnética nuclear se estudian experimentalmente los niveles de energía de ciertos núcleos atómicos pertenecientes a una molécula, cuando ésta es sometida a un campo magnético<sup>(58)</sup>, el cual afecta las propiedades magnéticas de dichos núcleos. Una de estas

propiedades, sino es que la más importante, es el "spin nuclear", el cual es característico de cada núcleo. Aquellos núcleos atómicos que tienen un número impar ya sea de sus protones o neutrones, poseen un spin diferente de cero, ejemplos de estos son los isótopos de carbono ( $^{13}\text{C}$ ), fósforo ( $^{31}\text{P}$ ), hidrógeno ( $^1\text{H}$ ) y sodio ( $^{23}\text{Na}$ ).

**1.2.1.1) Magnetismo nuclear.**

Cuando un núcleo es colocado en un campo magnético,  $B_0$ , dicho núcleo puede sufrir resonancia magnética nuclear solo si posee momento angular,  $\rho$ , el cual es referido como un *spin nuclear*. La componente de dicho momento angular respecto al vector direccional del campo magnético  $B_0$  se denomina  $\rho_0$ , (Figura 1.28), y esta definida por la expresión 1.1.

$$\rho_0 = m\hbar / 2\pi \quad m = \pm n/2 \quad n = 0, 1, 2 \quad (1.1)$$

Debido a que los spines nucleares tienen o presentan carga, el movimiento de esta carga crea un momento magnético,  $\mu$ , el cual tiende a alinearse cuando es expuesto a un campo magnético (Figura 1.29). La magnitud de este momento magnético está relacionada al número cuántico de spin,  $\rho$ , por la expresión siguiente:

$$\mu = \gamma\rho = \gamma \hbar I / 2\pi \quad (1.2)$$

en donde,  $\gamma$  es la relación giromagnética (rad/G-s), la cual es característica de cada tipo de núcleo, y "I" es el número cuántico de spin.

Debido a que el vector direccional de momento magnético no es orientado completamente respecto al vector direccional del campo magnético  $B_0$ , sino solo relativamente; es decir, que existe una componente del vector  $\mu$ , la cual contribuye al campo magnético  $B_0$ ; dicha componente es denominada  $\mu_0$ , (Figura 1.29) y está definido por la expresión 1.3.

$$\mu \cos \theta = \mu_0 = \gamma \hbar I / 2\pi \quad (1.3)$$

**1.2.1.2) Precesión nuclear.**

En ausencia de un campo magnético los spines nucleares generan un dipolo, y en donde la orientación de dichos dipolos es al azar. No obstante, cuando se expone un spin nuclear a un campo magnético,  $B_0$ , éste se comporta de manera muy similar a la de un giroscopio en un campo gravitacional, en cuanto a que gira al rededor del vector direccional de  $B_0$ . El eje del vector direccional del spin, el cual coincide con el vector del momento magnético  $\mu$ , precesiona al rededor del vector direccional del campo magnético  $B_0$ , con una frecuencia de precesión  $\nu_0$ , la cual es conocida como "Frecuencia de Larmor"

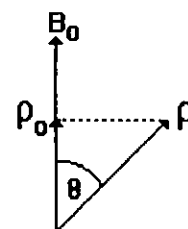


Figura 1.28, Momento angular.

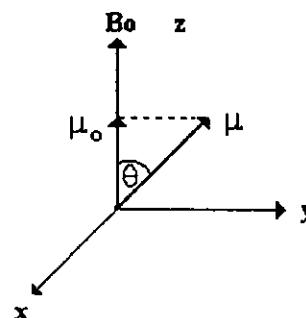
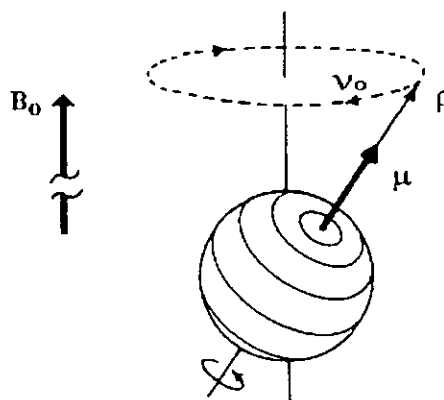


Figura 1.29, Momento magnético.



Un spin nuclear con momento angular  $\rho$ , da lugar a un momento magnético  $\mu$ . Cuando este es colocado en un campo magnético su eje de rotación precesiona al rededor de la dirección del vector de campo, de manera similar a un giroscopio.

Figura 1.30, Precesión del spin nuclear.

(Figura 1.30), la cual esta dada por la expresión 1.4, dicha expresión nos indica que la frecuencia de precesión es característica para cada tipo de núcleo, ya que la constante giromagnética  $\gamma$ , es propia de cada núcleo.

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi \quad (1.4)$$

### 1.2.1.3 Niveles de energía magnética.

De la mecánica cuántica se conoce que cuando un núcleo con número cuántico de spin  $I \neq 0$ , es colocado en un campo magnético, este puede ocupar  $2I + 1$  diferentes niveles de energía. Con base en lo anterior se tiene que para núcleos con spin  $I = 1/2$ , es posible obtener dos orientaciones con respecto al campo magnético  $B_0$ , (Figura 1.31): a) a favor del campo; y b) en contra del campo.

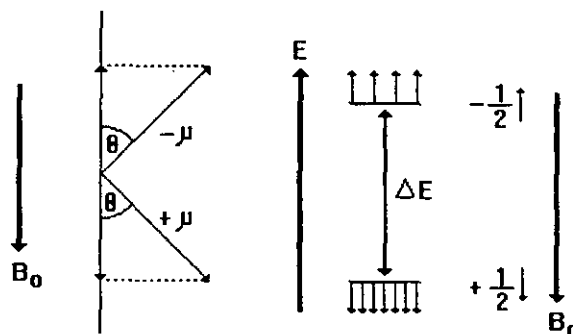


Figura 1.31, Niveles de energía.

No obstante, la precesión de los núcleos en la dirección del vector direccional del campo magnético  $B_0$ , es energéticamente favorecida, ya que la componente del vector momento magnético  $\mu_0$ , en la dirección del campo  $B_0$ , refuerza a dicho campo magnético.

### 1.2.1.4 Equilibrio de spines nucleares en el campo $B_0$ .

Como ya se comentó, un núcleo con spin  $I = 1/2$ , puede ocupar dos diferentes niveles de energía cuando éste es colocado en un campo magnético (Figura 1.32). En condiciones de equilibrio; es decir, fuera del fenómeno de resonancia, los niveles de energía están poblados de acuerdo a una distribución de Boltzmann, la cual favorece al estado de menor energía; si  $N_+$  y  $N_-$  son las poblaciones de spines nucleares en cada uno de los niveles de energía, a favor y en contra del campo magnético, respectivamente; la distribución  $N_+/N_-$ , puede ser expresada por un factor de Boltzmann (expresión 1.5):

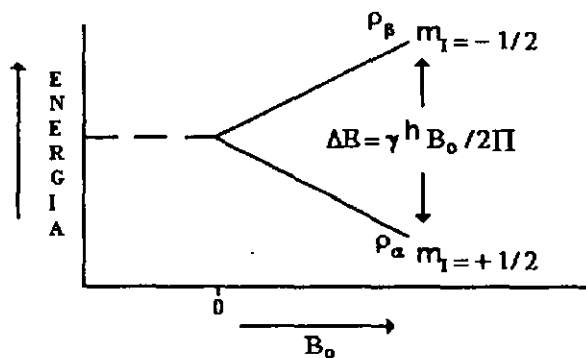


Figura 1.32, Niveles de energía.

$$N_+ / N_- = e^{\Delta E / KT} \cong 1 + (\Delta E / KT) = 1 + (2\mu_0 B_0 / KT) \quad (1.5)$$

Ya que el estado  $m_I = + 1/2$ , es de menor energía que el  $m_I = - 1/2$ , a temperatura ambiente habrá un exceso de población de spines en el estado  $m_I = + 1/2$ . Cuando se trabaja a temperatura ambiente,  $\Delta E (= 2\mu_0 B_0)$  es mucho menor que  $KT$ . Como resultado de esto, el termino  $2\mu_0 B_0 / KT$ , es muy pequeño, y por lo tanto, la relación  $N_+/N_-$ , no es mucho mayor que 1. Por ejemplo, en un campo magnético de 10,000 gaus (= 1 Tesla),  $\Delta E \ll KT$  ( $\Delta E \sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  y  $KT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ), por lo que a temperatura ambiente existe una relación de  $N_+/N_-$  igual a 1.0000066.

De manera que cuando un campo magnético secundario  $B_1$ , con una frecuencia  $\nu_1$ , irradia un conjunto de spines nucleares los cuales precesionan al rededor del campo magnético  $B_0$ , se tiene que el vector del campo secundario debe rotar en el plano de precesión con la frecuencia de Larmor  $\nu_0$ , de los núcleos observados. Como resultado de esto, los spines que originalmente precesionan en la dirección



de  $B_0$ , dejan de hacerlo hasta el momento en el cual el campo secundario es eliminado, después de lo cual los spines nucleares comienzan nuevamente a precesionar al rededor del vector direccional del campo magnético  $B_0$ , hasta alcanzar su posición de equilibrio (Figura 1.33).

Para observar el fenómeno de resonancia magnética nuclear, la muestra se coloca en un campo magnético estático  $B_0$ , posteriormente se aplica perpendicularmente al campo  $B_0$ , un campo magnético secundario  $B_1$  (de radiofrecuencia  $\nu_1$ ); normalmente  $\nu_1$ , se incrementa o disminuye lenta y continuamente durante la observación (frecuencia de barrido). Cuando el valor de  $\nu_1$  iguala la frecuencia de Larmor de los núcleos observados ( $\nu_1 = \nu_0$ ), se dice que el sistema esta en resonancia, y una señal de absorción es registrada en la bobina receptora del espectrómetro de RMN.

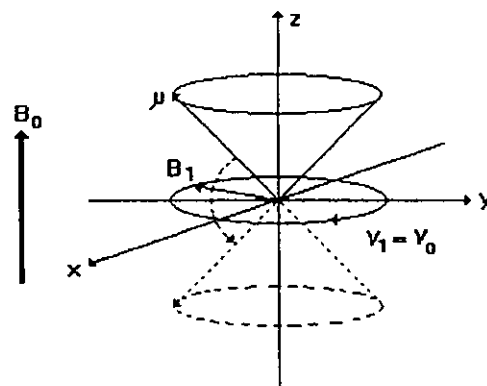


Figura 1.33, Fenómeno de resonancia.

### 1.2.1.5) Vectores de magnetización.

En espectroscopia de resonancia magnética nuclear, el estudio se realiza sobre una muestra dada la cual consta de un gran conglomerado de spines nucleares; por lo tanto, lo que realmente se estudia es la influencia de campos magnéticos en un conglomerado de spines nucleares.

Para un conglomerado de núcleos idénticos, con spin  $I = 1/2$ , se tienen dos posibles orientaciones para cada núcleo con respecto al campo  $B_0$ ; debido a que el estado de menor energía es favorecido, éste tendrá un mayor número de núcleos precesionando en la dirección del campo  $B_0$ ; dicha dirección es definida como "Z+", (Figura 1.34). Cuando se aplica el campo magnético  $B_0$ , a este gran conglomerado de núcleos, surge una red de magnetización microscópica  $M_0$  a lo largo del eje "Z+", (Figura 1.34 a). Esta orientación del vector de magnetización  $M_0$  paralelo a  $B_0$  es característica del estado de equilibrio del conjunto de spines. Posteriormente, cuando se aplica el campo magnético secundario  $B_1$ , con la frecuencia  $\nu_1$ , los vectores de momento magnético  $\mu$ , son perturbados de su posición de equilibrio y son forzados a precesionar en fase (Figura 1.34 b); por lo que ahora, el vector de magnetización resultante  $M$ , ya no es paralelo al campo  $B_0$  (Figura 1.34 b), y está compuesto de dos componentes: una llamada "Magnetización Longitudinal", a lo largo del eje z+ ( $M_z$ ); y otra componente llamada "Magnetización Transversal" en el plano x,y ( $M_{x,y}$ ).

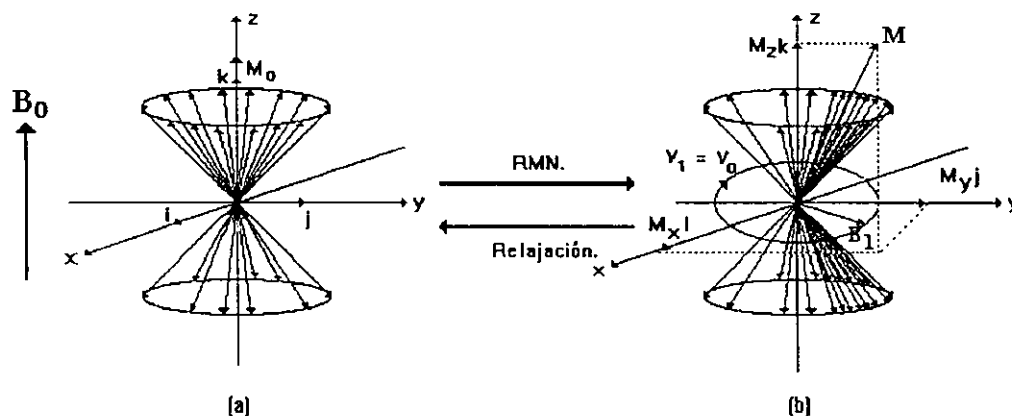


Figura 1.34, Vectores de magnetización.

Desde un punto de vista macroscópico, el vector de magnetización  $M_0$  no solamente es la suma de todas las componentes de los vectores de momento magnético individuales, sino que a su vez cada vector individual es la suma de los varios momentos magnético nucleares que tienen o presentan el mismo ambiente químico, por lo cual precesionan a la misma frecuencia de Larmor. Por otra parte, debido a la heterogeneidad ó no-homogeneidad del campo externo, la situación ideal de que todos los momentos magnéticos experimenten la misma intensidad de campo no es del todo cierta, sino que más bien el campo local varía sobre el mismo volumen ( $B_{local} = B_0 \pm \Delta B$ ). Después de la excitación los vectores individuales, con frecuencias  $\nu_i$ , forman una especie de "abanico" con la condición de resonancia  $\nu_i = \gamma B_{local}$ , por lo que aquellos vectores (momentos magnéticos) con  $B_{local} > B_0$ , rotan más rápido, y aquellos con  $B_{local} < B_0$ , rotan más lento, que aquellos en donde  $B_{local} = B_0$ , éste proceso causa que la magnetización transversal desaparezca. El efecto de la no-homogeneidad del campo, es tomado en cuenta por la introducción de un tiempo efectivo de relajación transversal denominado  $T_2^*$ , el cual contiene contribuciones tanto del proceso de relajación como de la no-homogeneidad del campo magnético.

### 1.2.1.6) Relajación nuclear.

El proceso de retorno del estado perturbado al estado de equilibrio es llamado relajación del sistema, durante éste proceso, los spines nucleares se relajan del estado excitado hasta su posición de equilibrio de dos maneras diferentes: (a) interactuando con sus alrededores "relajación spin-lattice" con una constante de velocidad de  $1/T_1$ , en donde  $T_1$  es llamado "tiempo de relajación longitudinal"; y (b) interactuando entre si mismos "relajación spin-spin" en donde los núcleos interactúan entre si, intercambiando energía con una constante de velocidad  $1/T_2$ , donde  $T_2$  es llamado el "tiempo de relajación transversal".

#### Tiempo de relajación spin - lattice.

El tiempo de relajación longitudinal  $T_1$ , es específico para cada molécula y su medio ambiente, y proporciona información acerca de la dinámica molecular de los momentos magnéticos y de las moléculas que se encuentran al rededor del núcleo en estudio. Con base en esto el  $T_1$ , es pequeño para líquidos, debido a la gran movilidad molecular; y es grande para sólidos, en donde el movimiento está muy restringido. Sin embargo cuando un sólido se calienta hasta convertirse en un líquido viscoso,  $T_1$  disminuye debido a que la energía térmica favorece la movilidad molecular. Un óptimo sería alcanzar un estado de líquido viscoso en donde  $T_1$  fuese mínimo; no obstante, un calentamiento adicional resultaría en un movimiento molecular que sería demasiado rápido para tener una eficiente transferencia de energía por lo que el valor de  $T_1$  sería nuevamente incrementado.

#### Tiempo de relajación spin - spin.

El tiempo de relajación transversal  $T_2$ , proporciona información acerca de la distribución de frecuencias de resonancia y acerca de los campos locales experimentados por los momentos magnéticos de los núcleos. Dichos campos locales están relacionados con la estructura y naturaleza química del medio ambiente del núcleo. Debido a que los campos magnéticos locales fluctúan muy rápidamente en líquidos, llegando a ser en promedio cero, debido a esto los campos locales internos son muy débiles obteniéndose grandes  $T_2$ , lo que implica la obtención de líneas de resonancia angostas. Por otra parte, los átomos en un sólido presentan prácticamente una posición fija y los campos internos son significativos y contribuyen a la rápida pérdida de coherencia. Por lo tanto el  $T_2$ , en sólidos es muy corto y las líneas de resonancia son muy anchas. Existe una contribución adicional a  $T_2$ , que no es de origen molecular; la velocidad de decaimiento de la magnetización transversal es influenciada por la no-homogeneidad del campo magnético externo. Dicha no-homogeneidad del campo magnético causa

que los núcleos de una muestra precesionan a diferentes frecuencias, lo cual conduce a una destrucción de la coherencia. El tiempo de relajación  $T_2^*$ , observado experimentalmente, es la suma del tiempo de relajación  $T_2$ , y las contribuciones debidas a la no-homogeneidad del campo magnético.

### 1.3) Resonancia magnética nuclear con transformada de fourier (RMN-FT).

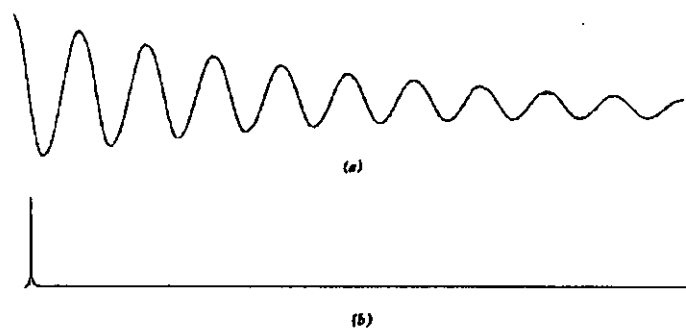
La necesidad de extraer la completa respuesta de todas las frecuencias de un sistema de spines en el menor tiempo posible, es justamente por lo que se necesita acelerar la adquisición de datos en RMN. La RMN-FT por pulsos permite obtener con relativa rapidez información de todas las frecuencias de un sistema de spines; es decir, el espectro de resonancia. En general, el procedimiento básico para la aplicación de un experimento de pulsos en RMN-FT puede ser resumido en los siguientes puntos: (1) la muestra se sujeta a una corta ráfaga de radiofrecuencia (durante un tiempo del orden de  $\mu\text{seg.}$  a  $\text{mseg.}$ ), esto estimula a la muestra, obteniéndose una respuesta que es dependiente del tiempo; (2) la respuesta de la muestra excitada en RMN se tiene que decae sobre un cierto periodo después de la aplicación del pulso, lo anterior es referido como un FID (*Free Induction Decay*); y (3) el experimento puede ser repetido subsecuentemente para mejorar la relación señal/ruido.

De manera tal que con suficientes repeticiones del experimento se puede tener toda la información de todas las frecuencias en el espectro de RMN, pero de una forma muy complicada; por lo que se tiene el problema de extraer el espectro de frecuencias (espectro de RMN) a partir de datos de RMN obtenidos en el modo de pulsos.

#### 1.3.1) Tiempo y frecuencia.

Cuando se realiza un barrido de frecuencia las señales son medidas por su amplitud en función de la frecuencia (dominio de frecuencias). Por otro lado, cuando los datos se registran después de la aplicación de un pulso de radiofrecuencia, se obtiene amplitudes como una función del tiempo (dominio del tiempo). No obstante, la naturaleza reciproca del tiempo y la frecuencia, permite establecer una relación entre ambos tipos de datos. La Transformada de Fourier permite interconvertir ambas formas de datos, y esta es la manera usual para procesar los resultados de experimentos por RMN de pulsos.

En general se puede decir que el espectro de frecuencias consiste de una serie de picos cuya intensidad representa la proporción en que se presenta cada frecuencia. Con una perfecta resolución cada pico es perfectamente fino, pero en la practica cada pico o señal esta formado de una frecuencia (Figura 1.35). En el dominio del tiempo todas las resonancias actúan juntas, de manera tal que en el dominio de la frecuencia, las oscilaciones se observan como la suma de las frecuencias contribuyentes en la proporción de sus amplitudes (Figura 1.36), por lo cual el espectro es más complejo.



a) Decaimiento de una onda senoidal (FID), correspondiente a una sola frecuencia, (b) Transformada de Fourier de la onda senoidal.

Figura 1.35

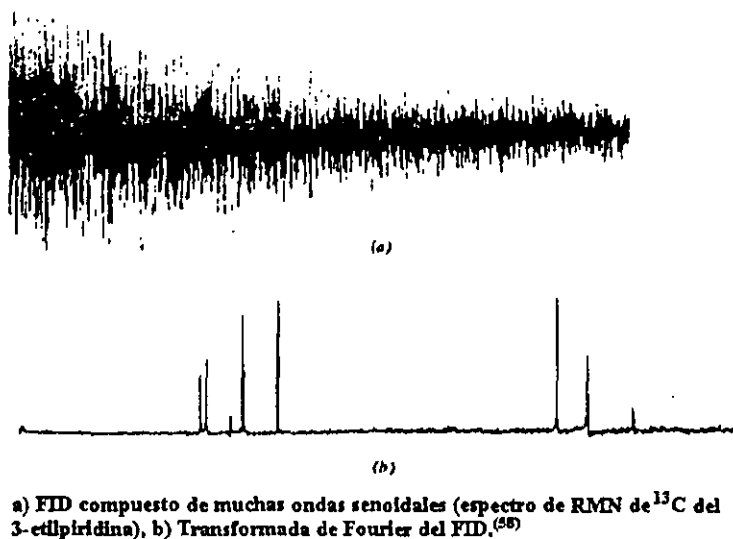


Figura 1.36

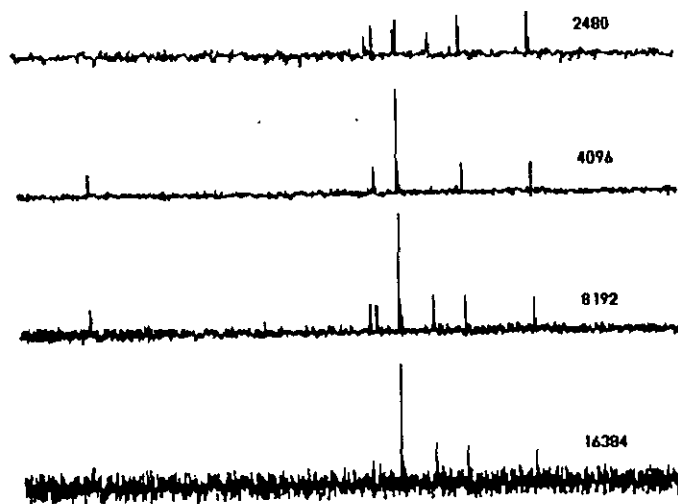
### 1.3.2) Muestreo de señales.

El tiempo requerido para hacer un muestreo; es decir, el tiempo que debe durar la adquisición o lectura de un FID, es referido como el tiempo de adquisición (AQT). En RMN-FT por pulsos, el ancho espectral es determinado por la velocidad de muestreo (rapidez con que se obtienen los datos), la frecuencia de la onda oscilatoria más grande y la resolución, ésta última determinada por el tiempo de muestreo.

La razón por la cual el tiempo de adquisición determina la resolución que se puede alcanzar es que entre más grande sea la longitud del muestreo mayor número de datos pueden ser adquiridos; sin embargo la resolución es definida como el recíproco del tiempo de adquisición (expresión 1.6).

$$\text{Resolución} = (1/\text{AQT}) \quad (1.6)$$

Por lo que según lo anterior, podríamos pensar que si el tiempo de adquisición (AQT) es lo bastante grande como para obtener una gran cantidad de datos tendríamos una muy buena resolución. Sin embargo, esto no es del todo cierto como se puede observar en la Figura 1.37, en donde se observa el efecto del tiempo muestreo de un FID durante un experimento de RMN de  $^{13}\text{C}$  con aplicación de un pulso cada 370  $\mu\text{seg.}$ ; los tiempos de adquisición (AQT) son de 0.7, 1.5, 3.0 y 6.0 seg., los cuales conducen a una adquisición de 2048, 4096, 8192 y 16384 puntos, respectivamente. A partir de la Figura 1.37, es posible observar que la resolución (relación señal/ruido) es mejorada entre los 2048 y 4096 puntos adquiridos, mientras que esta comienza a degradarse entre los 4096 y 8192 puntos adquiridos, y es substancialmente mala en el caso en el cual son adquiridos 16384 puntos. Consecuentemente con base en lo anterior, se tiene que el muestreo

Figura 1.37, Efecto del muestreo en un FID<sup>(58)</sup>.

prolongado de un FID, resulta en el muestreo de una gran cantidad de ruido. Para evitar esto es recomendable no muestrear la última parte de un FID; es decir, la cola del FID, ya que por lo regular esta es simplemente ruido, por lo cual el muestreo de esta provoca que la relación señal/ruido se degrade. Para evitar esto se realiza un relleno con ceros<sup>(58)</sup>; es decir, se agregan tantos ceros como sean necesarios para hacer que la cantidad de puntos adquiridos sea lo suficientemente grande de manera que se obtenga una buena resolución.

**1.3.3) Método de pulsos en espectroscopia RMN-FT.**

La más importante característica del experimento de RMN por pulsos, es el llamado "tiempo de evolución"  $t_1$ , durante el cual el sistema de spines evoluciona. Sin embargo, el sistema de spines tiene que ser preparado para esta evolución, para lo cual el periodo de evolución es precedido por un "tiempo de preparación". La adquisición de datos se inicia al final del periodo de evolución, y se conoce como "tiempo de adquisición o de detección". En la Figura 1.38 se representan dichas etapas del método de RMN por pulsos.

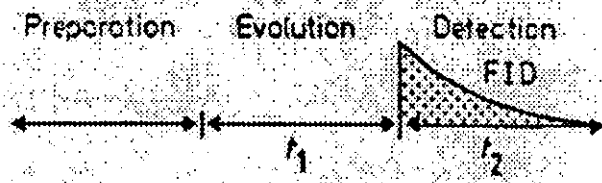


Figura 1.38, Etapas del método de pulsos.

Como ya fue mencionado, cuando un campo de radio frecuencia  $B_1$ , se aplica a un conglomerado de núcleos con spin diferente de cero, éste lleva al vector de magnetización microscópica  $M_0$  fuera del eje "z+". La duración y poder de este pulso determina la dirección del vector de magnetización. Cuando se aplica un pulso de  $90^\circ$  o  $(\pi/2)$ , el vector de magnetización  $M_0$  se desplaza hasta el eje "y+" (Figura 1.39), de esta forma la magnetización longitudinal ( $M_0$ ) se transforma así en una magnetización transversal ( $M_{x,y}$ ).

**1.3.4) El experimento de RMN-FT por pulsos.**

Debido a la no-homogeneidad del campo magnético, los diversos momentos magnéticos precesionan de manera diferente, como consecuencia de esto, el vector de magnetización transversal  $M_{x,y}$ , se divide en sus componentes (Figura 1.40), provocando que las componentes de la magnetización transversal roten sobre el plano "xy".

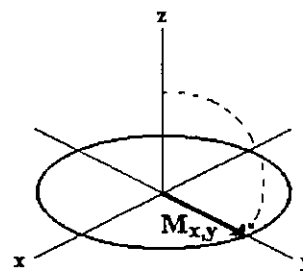


Figura 1.39, Efecto de un pulso sobre la magnetización.

Cuando se emplea un marco de referencia rotacional, el cual rota en el mismo sentido y con la misma frecuencia  $\nu_0$  que el vector rotacional del campo de radio frecuencia. Se tiene que dentro del marco rotacional aquellos vectores con frecuencias  $\nu_i > \nu_0$ , rotan en el mismo sentido que las manecillas del reloj; mientras que aquellos con frecuencias  $\nu_i < \nu_0$  rotan en sentido contrario a las manecillas del reloj, mientras que aquel vector con  $\nu_i = \nu_0$  es estática en el marco rotacional (Figura 1.41). Estos son algunos otros de los efectos que contribuyen a la pérdida de la magnetización transversal.

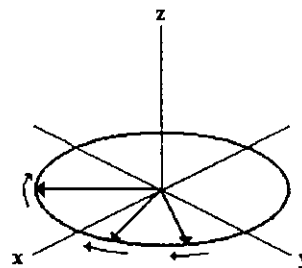


Figura 1.40, Desfazamiento de la magnetización transversal.

Figura 1.41, Marco de referencia rotacional.

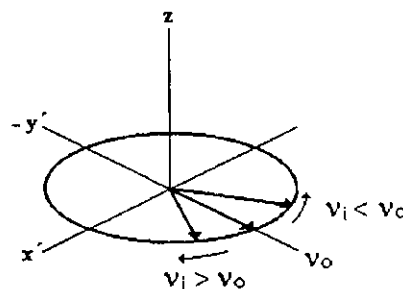


Figura 1.41, Marco de referencia rotacional.

Además cabe recordar, que cada vector esta caracterizado por los parámetros siguientes: (1) frecuencia de Larmor; (2) orientación en el marco rotacional; y (3) por su tiempo de vida media. La frecuencia de Larmor determina la posición de la señal en el espectro, es decir el desplazamiento químico; mientras que la orientación del vector determina el "desfazamiento de la señal", (Figura 1.42). En este sentido es importante que el detector del espectrómetro de RMN sea sensitivo a la fase ya que las dispersiones de las señales con errores de fase de  $90^\circ$  y  $270^\circ$ , pueden ser suprimidas. Un ajuste del detector de fase permite la selección y por lo tanto la detección de ciertas componentes de la magnetización transversal.

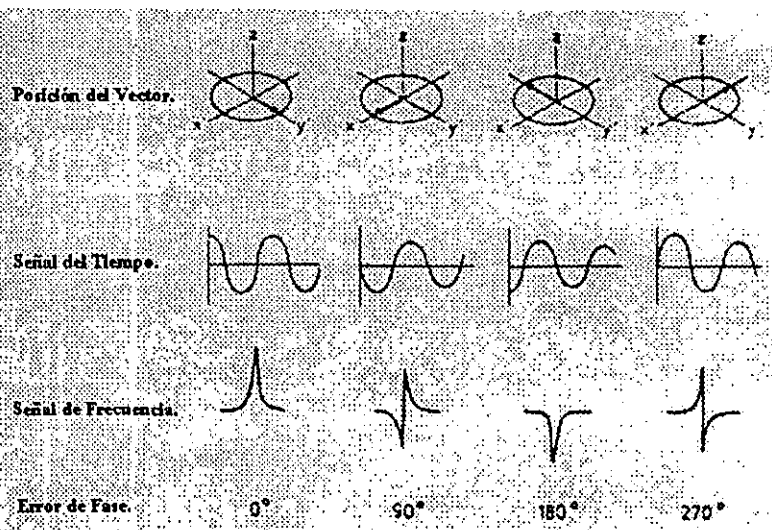


Figura 1.42, Precesión de la magnetización transversal: relación entre orientación del vector, señal del tiempo, señal de la frecuencia, y error de fase.

### Acoplamiento spin-spin.

Cuando un núcleo A experimenta un acoplamiento escalar con un núcleo vecino X, la excitación es seguida por una separación de su magnetización transversal  $M_{x,y}$  en diferentes vectores correspondientes a las diversas componentes del multiplete de spines. Esta situación es descrita en la Figura 1.43c, y 1.43d para un doblete y un triplete, respectivamente. El desacoplamiento del spin causa que los vectores de un multiplete sean estáticos (inmóviles) dentro del marco de rotación ya que sus frecuencias de Larmor llegar a ser idénticas cuando  $\nu_A = \nu_0$ . La magnetización momentánea de los vectores sobre el eje "y" es así "congelada" por la aplicación de un campo desacoplante  $B_2$ , por lo que la magnetización detectada  $\nu_A$  es la resultante de las componentes de los vectores sobre el eje "y". Esto explica la ausencia de señales múltiples (singuletes, dobletes, tripletes, etc.) en el espectro.

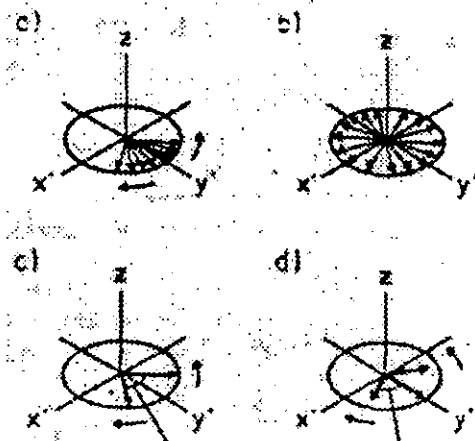


Figura 1.43, Acoplamiento del spin.

#### 1.4) Caracterización de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno aniónicos, por RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .

Se han realizado diversos estudios acerca del isómerismo estructural de BR's y SBR's por espectroscopia de infrarrojo (IR)<sup>(4,5)</sup>, pero sin que sea posible determinar la distribución de unidades isómeras. Trabajos recientes de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ <sup>(6-10)</sup> y de  $^{13}\text{C}$ <sup>(11-27)</sup> enfocaron su atención hacia la asignación de señales de resonancia para BR's y SBR's en términos de una distribución de secuencias de diadas y triadas configuracionales de unidades *cis*, *trans* y vinílicas en polibutadienos aniónicos. El uso de espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  como una herramienta para investigar la microestructura de los polibutadienos fue primeramente reportada por **Duch y Grant**<sup>(59)</sup>, ellos observaron inicialmente que la incorporación de unidades *cis* y *trans* puede ser distinguida a partir del espectro de RMN, ya que existe una diferencia de aproximadamente 5.4 ppm entre los átomos de carbono alifáticos (metilenos) de tipo *cis* y *trans*, y una diferencia de 0.7 ppm entre los carbonos (metinos) de tipo olefinicos. Posteriormente, **Mochel**<sup>(9)</sup> observó que los 1,2-polibutadienos despliegan una serie de señales (desplazamientos químicos) completamente diferentes de aquellas de los de 1,4-polibutadienos. Lo anterior refleja la sensibilidad de los desplazamientos químicos en RMN de  $^{13}\text{C}$  para analizar la microestructura de polibutadienos. En la actualidad la resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  puede ser empleada para la caracterización cuantitativa de polibutadienos, en términos de su microestructura, distribución de diadas monoméricas; y para el caso específico de copolímeros de tipo SBR, en la determinación de la composición monomérica amén de la microestructura de la parte butadiénica.

##### 1.4.1) Métodos de RMN para la determinación estructural de polímeros.

Hay un gran número de factores que deben ser tomados en cuenta cuando se pretende formular un procedimiento de cuantificación de polímeros por RMN de  $^{13}\text{C}$ , de manera tal que dicho procedimiento permita estudiar la relación entre estructura y resonancia en dichos polímeros; algunos de los factores más importantes son: efectos por solvente, traslapes espectrales, anchos de línea, asignaciones y efecto nuclear overhauser<sup>(60)</sup>.

El primer paso para el estudio por resonancia magnética nuclear de un polímero es la asignación correcta de las señales de resonancia para cada una de las características estructurales (tipos de uniones) del polímero en cuestión. Muchas asignaciones estructurales sean hecho mediante uno o más de los métodos siguientes<sup>(58)</sup>:

- a) Comparación de los desplazamientos químicos observados en la muestra de interés, respecto de aquellos observados para compuestos modelos análogos, los cuales son en general de bajo peso molecular;
- b) Cálculo de los desplazamientos químicos mediante el uso de relaciones aditivas, particularmente en el caso de  $^{13}\text{C}$ ;
- c) Síntesis de polímeros con características estructurales conocidas (polímeros modelos), para establecer relaciones entre estructura y resonancia;
- d) Síntesis de polímeros con sitios selectivamente enriquecidos con isótopos de  $^{13}\text{C}$  o deuterio;
- e) Comparación de las intensidades de secuencias estructurales obtenidas experimentalmente con aquellas calculadas a partir de modelos estadísticos;
- f) Técnicas espectrales unidimensionales, tales como experimentos selectivos de desacoplamiento de spin, para la determinación de los protones unidos a los átomos de carbono;
- g) Técnicas de dos dimensiones, NMR (2D).

Sin embargo, debido a que cada uno de estos métodos tiene sus propias limitaciones es conveniente emplear una combinación de varios de ellos, así como otras técnicas químicas y/o físicas adicionales para obtener una buena caracterización de los materiales poliméricos. La elucidación estructural del polímero depende del conocimiento de los posibles enlaces químicos y de la identificación de las señales en el espectro de RMN correspondientes a los diferentes tipos de uniones en el polímero. Algunas veces los tipos de enlaces pueden ser inferidos a partir de los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y de los acoplamientos *spin-spin* entre los núcleos. Recientemente el desarrollo de técnicas de RMN en dos dimensiones NMR (2-D)<sup>(58)</sup> ha permitido determinar el acoplamiento entre núcleos, y revelar los desplazamientos químicos de los núcleos que constituyen una molécula.

Por otra parte, como ya se mencionó, núcleos con un número de spin igual a cero ( $I = 0$ ) no pueden ser analizados mediante RMN. Hasta el momento se ha reportado<sup>(58)</sup> que hay 118 núcleos que pueden ser estudiados por RMN, pero los núcleos de interés primario para la química de los polímeros son los isótopos de: carbono ( $^{13}\text{C}$ , con spin  $I=1/2$ ), deuterio ( $^2\text{H}$ , con spin  $I=1$ ), fósforo ( $^{31}\text{P}$ , con spin  $I= 1/2$ ), hidrógeno ( $^1\text{H}$ , con spin  $I=1/2$ ), nitrógeno ( $^{14}\text{N}$ , con spin  $I = 1$ ) y silicio ( $^{29}\text{Si}$ , con spin  $I= 1/2$ ). Los dos factores que determinan la sensibilidad y utilidad de un núcleo para espectroscopia de RMN, son la abundancia natural y la relación giromagnética. Por ejemplo, la abundancia natural del isótopo  $^1\text{H}$  es aproximadamente del 99.99 % y presenta una alta relación giromagnética, lo anterior hace que el isótopo de  $^1\text{H}$  sea el núcleo más sensible para estudios de RMN; en cuanto al núcleo de  $^{13}\text{C}$ , éste exhibe una abundancia natural aproximadamente del 1.1 % y tiene una relación giromagnética igual a una cuarta parte de aquella para el isótopo de  $^1\text{H}$ , lo cual hace que sea  $1.6 \times 10^{-2}$  veces menos sensible que el átomo de  $^1\text{H}$ ; no obstante, el núcleo de  $^{13}\text{C}$  es uno de los núcleos más utilizados para la caracterización de polímeros por RMN. En la Tabla 1.1, se presentan propiedades magnéticas de algunos núcleos que son útiles para el estudio de polímeros por espectroscopia de RMN<sup>(58)</sup>.

Tabla 1.1, Propiedades magnéticas para núcleos de interés en polímeros.

| Isótopo.         | Abundancia Natural (%). | Frecuencia de Resonancia (MHz) en un campo de 10 KG (1 T). | Sensibilidad relativa a B. constante. | Momento Magnético | Spin. |
|------------------|-------------------------|--|---------------------------------------|-------------------|-------|
| $^1\text{H}$     | 99.9844                 | 42.577   | 1.000                                 | 2.79270           | 1/2   |
| $^2\text{H(D)}$  | 0.0156                  | 6.536  | 0.00964                               | 0.85738           | 1     |
| $^{13}\text{C}$  | 1.108                   | 10.705   | 0.0159                                | 0.70216           | 1/2   |
| $^{14}\text{N}$  | 99.635                  | 3.076  | 0.00101                               | 0.40357           | 1     |
| $^{15}\text{N}$  | 0.365                   | 4.315  | 0.00104                               | - 0.28304         | 1/2   |
| $^{17}\text{O}$  | 0.037                   | 5.772  | 0.0291                                | - 1.8930          | 5/2   |
| $^{19}\text{F}$  | 100                     | 40.055   | 0.834                                 | 2.62730           | 1/2   |
| $^{29}\text{Si}$ | 4.70                    | 8.460  | 0.0785                                | - 0.55477         | 1/2   |
| $^{31}\text{P}$  | 100                     | 17.235   | 0.0664                                | 1.13050           | 1/2   |
| $^{35}\text{Cl}$ | 75.4                    | 4.172  | 0.00471                               | 0.82089           | 3/2   |
| $^{37}\text{Cl}$ | 24.6                    | 3.472  | 0.00272                               | 0.68329           | 3/2   |

#### 1.4.2) Selección del solvente.

Obviamente, la muestra debe ser soluble en el solvente elegido, especialmente cuando se trabaja en RMN de  $^{13}\text{C}$ ; además, hay que tener en cuenta que el solvente usado puede influir en los resultados en varias formas. Muchas veces las señales correspondientes al solvente obscurecen regiones en el espectro; es decir, que las señales pueden ser muy anchas y ocupar grandes regiones del espectro, traslapándose con las señales de la muestra analizada. Otro aspecto a considerar es la viscosidad del solvente la cual tiene efectos sobre la resolución, ya que también afecta considerablemente el ancho de las señales.



Los solventes comúnmente empleados en espectroscopia de RMN pueden ser clasificados como: viscosos (benceno, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, piridina, tolueno y agua) y no viscosos (acetona, acetonitrilo, cloroformo, diclorometano y metanol). Los solventes no viscosos permiten obtener una alta resolución espectral, en particular la acetona tiene las más favorables propiedades. Por otra parte, algunos solventes tales como agua y metanol, presentan protones intercambiables que pueden afectar la observación de otros protones intercambiables en el soluto.

Cuando se trabaja a temperaturas superiores a la ambiente hay que tener en cuenta el punto de ebullición del solvente, así como cualquier tipo de dependencia de la solubilidad del soluto respecto a la temperatura. Además solventes que contienen grupos aromáticos como: benceno y piridina, pueden causar cambios importantes en los desplazamientos químicos del soluto; esto es particularmente importante considerarlo cuando se van a comparar espectros del mismo soluto obtenidos en solventes diferentes. Finalmente, el costo de los disolventes es otro factor que cobra importancia, ya que el precio de los disolventes deuterados varía enormemente; actualmente un gran número de compuestos total o parcialmente deuterados están disponibles comercialmente. Como se mencionó, es evidente que se debe dar una cuidadosa atención a estos factores porque de ellos puede depender el éxito de un experimento dado. En la Tabla 1.2, se presentan algunas propiedades físicas de los solventes más comúnmente empleados en espectroscopia de RMN.

**Tabla 1.2, Propiedades físicas de algunos solventes empleados en RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ .**

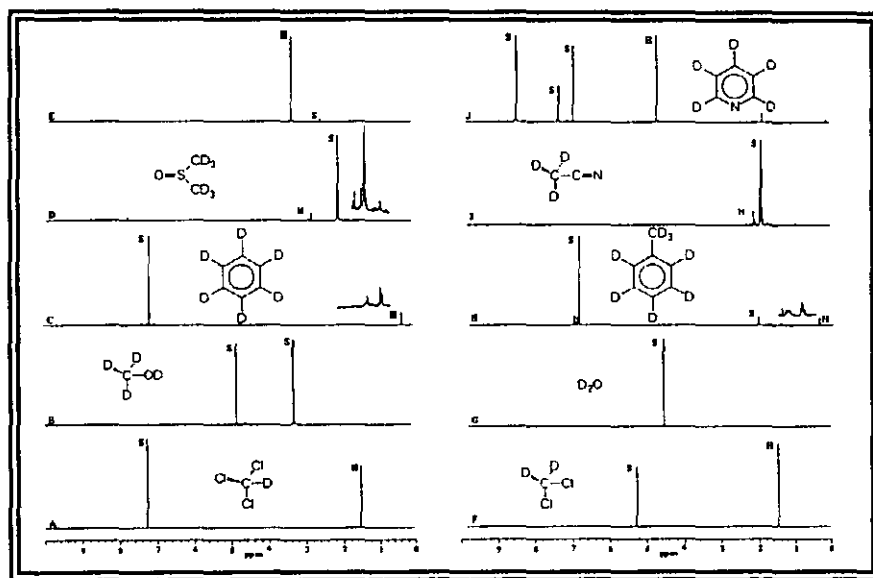
| Solvente              | P. F. °C | P. E. °C | $\gamma$ $^1\text{H}$  | $\gamma$ $^{13}\text{C}$         | Costo. |
|-----------------------|----------|----------|------------------------|----------------------------------|--------|
| Acido acético.        | 15.8     | 115.5    | 11.53, 2.03            | 178.4, 20.0                      | 34.30  |
| Acetona.              | -93.8    | 55.5     | 2.05                   | 206.0, 29.8                      | 126.6  |
| Acetonitrilo.         | ~ -48.0  | 80.7     | 1.95                   | 118.2, 1.3                       | 141.2  |
| Benceno.              | 6.8      | 79.1     | 7.16                   | 128.0                            | 128.8  |
| Cloroformo.           | -64.0    | 60.9     | 7.27                   | 77.0                             | 20.20  |
| Ciclohexano.          | ~ 6.5    | 78.0     | 1.38                   | 26.4                             | 79.80  |
| Diclorometano.        | ~ -97.0  | 40.0     | 5.32                   | 53.8                             | 224.40 |
| Dimetilformamida.     | ~ -61.0  | ~ 153.0  | 8.01, 2.91, 2.74       | 167.7, 35.2, 30.1                | 241.20 |
| Dimetilsulfóxido.     | ~ 18.0   | ~ 190.0  | 2.50                   | 39.5                             | 107    |
| Dioxano.              | ~ 12.0   | ~ 100.0  | 3.53                   | 66.5                             | 168.6  |
| Metanol.              | ~ -98.0  | 65.4     | 3.51                   | 49.0                             | 63.80  |
| Nitrobenceno.         | ~ 5.0    | ~ 210.0  | 8.11, 7.67, 7.50       | 148.6, 134.8, 129.5, 123.5       | 61     |
| Nitrometano.          | ~ -29.0  | 100.0    | 4.33                   | 62.8                             | 60.70  |
| Piridina.             | ~ -42.0  | 114.4    | 8.71, 7.55, 7.19       | 149.9, 135.5, 123.5              | 326    |
| Tetrahidrofurano.     | -106.0   | 65.0     | 3.58, 1.73             | 67.4, 25.2                       | 251.90 |
| Tolueno.              | ~ -93.0  | 110.0    | 7.09, 7.00, 6.98, 2.09 | 137.5, 128.9, 128.0, 125.2, 20.4 | 372    |
| Ac. trifluoroacético. | ~ -15.0  | 75.0     | 11.30                  | 163.8, 115.7                     | 26.30  |
| Agua.                 | 3.8      | 101.4    | 4.63                   |                                  | 62.90  |

**Nota:** La columna de costos muestra los precios en dólares, aproximados por cada 10 g de muestra.  
**Fuentes:** Aldrich catalogue Handbook of Fine Chemicals 1997, SIGMA "Reactivos y productos bioquímicos para investigación en ciencias de la vida" 1997.

En RMN de  $^1\text{H}$  es particularmente importante considerar la posición del pico o picos residuales del solvente, debido a que el ancho espectral es solo de 10 ppm; existen tres causas de interferencia de las señales del solvente sobre las señales de la muestra a analizar, y las cuales son debidas a los siguientes factores: (a) protones residuales en el solvente deuterado, (b) trazas de agua disuelta, y (c) impurezas disueltas en el solvente. Normalmente el proveedor reporta solo el nivel debido a la primera causa, pero las otras dos, y particularmente el contenido de agua, suelen ser muy problemáticos. En general, el solvente ideal es aquel que presenta una señal residual que no interfiere con las señales del

soluto. Desafortunadamente lo anterior se logra en pocos casos, por lo que se debe conocer bien la interferencia entre soluto/solvente. Cuando se conoce el desplazamiento químico de la(s) señal(es) del solvente, no debe causar sorpresa que una región del espectro sea oscurecida por estas. Dicha región puede ser relativamente grande, ya que el pico residual es generalmente un multiplete, debido al acoplamiento entre los átomos de deuterio esto en RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Por lo que se refiere al pico o señal que surge por la contaminación, éste es aun más problemático que el pico residual del solvente. Por lo general casi todos los solventes que se emplean en espectroscopia de RMN contienen trazas de agua y algunos son muy higroscópicos, por ejemplo el pico del agua en el cloroformo deuterado es usualmente más grande y ancho que el pico residual del  $\text{CHCl}_3$ , además este se encuentra en una región inconveniente del espectro (alrededor de 1.6 ppm en RMN  $^1\text{H}$ ). Debido a lo anterior es que algunos solventes tales como el dimetilsulfóxido ( $\text{DMSO}$ ); necesitan ser manipulados bajo una atmósfera inerte (nitrógeno) para evitar la contaminación por humedad. Cuando un disolvente dado contiene una cierta cantidad de agua, ésta puede ser eliminada hasta niveles aceptables por filtración directa del disolvente a través de un agente secante, dicho proceso puede ser combinado con una filtración directa en el tubo o probeta de RMN. En la Figura 1.44, se muestran algunos espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtenidos a 500 MHz para algunos de los solventes más comúnmente empleados en RMN<sup>(61)</sup>.



Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz) de solventes deuterados empleados en RMN: A, cloroformo; B, metanol; C, benceno; D, dimetilsulfóxido; E, acetónitrilo; F, diclorometano; G, agua; H, tolueno; I, acetonitrilo; J, piridina. Las señales de resonancia correspondientes a los solventes son marcadas como "S", mientras que las señales correspondientes al agua (como contaminante) son marcadas como "H"; en algunos casos son visible señales correspondientes a otro tipo de impurezas.

Figura 1.44

### 1.4.3) Concentración del polímero.

Cuando se pretende caracterizar por RMN núcleos con baja abundancia natural en polímeros, normalmente el análisis parte de la preparación de una solución altamente concentrada de la muestra del polímero en el solvente adecuado; ya que la intensidad de la señal por FID es mejorada con el aumento de la concentración<sup>(60)</sup>. Sin embargo, un factor que no es muchas veces considerado a ser de importancia en estudios cuantitativos de polímeros, es el efecto de la concentración de la solución de la muestra sobre el ancho de las señales de resonancia; ya que el ancho de las señales tiende a aumentar conforme la concentración del polímero es incrementada, lo cual provoca el efecto de traslapamiento de señales; por

lo cual, cuando se trabaja con materiales poliméricos, es recomendable realizar un previo estudio sobre la concentración adecuada de la solución, la cual genere los anchos de línea más pequeños; es decir, las líneas más angostas, con el objetivo principal de evitar traslapamiento de señales. Esto no solo favorece evitar el traslapamiento de las señales de resonancia en el espectro, sino que adicionalmente, la relación señal/ruido se ve substancialmente mejorada cuando se tienen los anchos de línea más angostos<sup>(60)</sup>.

#### 1.4.4) Efecto nuclear Overhauser.

.Debido a la baja abundancia natural del isótopo de  $^{13}\text{C}$  (0.01 %), esta causa problemas de sensibilidad en RMN, principalmente cuando se trabaja con materiales poliméricos; no obstante, ésta presenta un efecto generalmente ventajoso en el espectro de RMN<sup>(62)</sup>. La probabilidad de encontrar en una molécula un núcleo de  $^{13}\text{C}$  en una dada posición, es simplemente la abundancia natural de este 0.01, mientras que la de encontrar dos núcleos en una posición fija es  $(0.01)^2$ ; es decir,  $10^{-4}$ . De esta manera, el emplear muestras que contengan núcleos de  $^{13}\text{C}$  en abundancia natural, hace que la probabilidad de encontrar dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  acoplados en la misma molécula sea prácticamente insignificante. Consecuentemente los acoplamientos  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  normalmente no son observados, lo cual conlleva a una considerable simplicidad en el espectro. Sin embargo, grandes acoplamientos  $^{13}\text{C}$ -H tienen lugar, debido a la gran constante de acoplamiento a un enlace ( $^1J_{\text{CH}}$ ), las cuales están típicamente en el rango de 100-200 Hz. Por otra parte, dichos acoplamientos ( $^1J_{\text{CH}}$ ) se encuentran combinados con aquellos acoplamientos  $^{13}\text{C}$ -H a grandes distancias ( $^2J_{\text{CH}}$ ,  $^3J_{\text{CH}}$ ), de manera tal que el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de un típico compuesto orgánico contiene muchos multipletes extensivamente traslapados, lo cual conlleva a considerables dificultades en la asignación de señales. El extensivo acoplamiento  $^{13}\text{C}$ -H a un enlace, no solo produce espectros complejos, sino que también provoca que la sensibilidad global, la cual es ya un serio problema para  $^{13}\text{C}$ , sea seriamente reducida. A causa de la complejidad de los acoplamientos  $^{13}\text{C}$ -H y su efecto adverso sobre la sensibilidad global, es normalmente necesario aplicar técnicas de desacoplamiento de protón, para simplificar el espectro. Dichas técnicas son normalmente denotadas como  $^{13}\text{C}$ -{ $^1\text{H}$ }, en donde el núcleo externo,  $^{13}\text{C}$ , es el núcleo que es observado mientras que el núcleo entre paréntesis es simultáneamente desacoplado.

Existen dos tipos de desacoplamiento de protón, heteronuclear y homonuclear<sup>(62)</sup>; en este último, una señal individual de un protón es seleccionada y irradiada con un fuerte campo de radiofrecuencia, conllevando a la simplificación del espectro debido a la eliminación de todos los acoplamientos para aquel específico protón ( $^1J_{\text{CH}}$ ); sin embargo, el espectro es aún complicado debido a los acoplamientos del átomo de carbono con otros protones en la molécula, aunque algunos de estos pueden ahora ser reducidos en magnitud, ya que pueden ser acoplamientos a grandes distancias ( $^2J_{\text{CH}}$ ,  $^3J_{\text{CH}}$ ). Debido a esto, es requerido un método mediante el cual sea posible un efectivo y simultáneo desacoplamiento de todos los protones en una molécula.

Cuando el desacoplamiento es aplicado en la región protónica (1000 Hz a 2.4T), y éste es controlado empleando un generador de ruido con una banda bastante ancha de radiofrecuencia para cubrir completamente la región protónica; esto es igual a irradiar simultáneamente cualquier frecuencia de cualquier tipo de protón en la molécula, y consecuentemente resulta en el desacoplamiento efectivo de todos los protones en dicha molécula. Sin embargo, el desacoplamiento de los protones da lugar a dos efectos<sup>(62)</sup>: a) un incremento de la relación señal/ruido debido a la simplificación de la estructura multiplete, y b) un incremento adicional en las intensidades de las señales debido a un fenómeno conocido como *efecto nuclear overhauser* (NOE), el cual en casos favorables puede producir prácticamente un triple incremento de la relación señal/ruido, lo cual es indeseable en determinaciones cuantitativas

**CAPÍTULO II**  
**REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

### 1.4.5) Manejo de la muestra.

Espectros de alta resolución pueden obtenerse solamente cuando la solución de la muestra esta libre de partículas suspendidas, para logra esto es conveniente filtrar esta, para lo cual es recomendable emplear algodón como filtro. Una contaminación adicional de la muestra puede darse al contacto de la muestra con la piel, para evitar esto es recomendable utilizar guantes; el síntoma de contaminación por contacto con la piel, es la presencia de un doblete al rededor de 1.4 ppm y un cuarteto al rededor de 4.0 ppm, que corresponden al ácido láctico ó la alanina<sup>(61)</sup>.

### 2) Revisión bibliográfica.

En esta sección, se mencionan brevemente estudios realizados por diferentes investigadores en relación con el análisis de materiales poliméricos por RMN. Por ser de primordial importancia para el trabajo que aquí se presenta, se enfatiza el aspecto de asignación de señales de resonancia características de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno obtenidos vía polimerización aniónica en solución, por lo tanto la revisión bibliográfica se ha organizado de acuerdo a los siguientes apartados: 2.1) RMN de  $^{13}\text{C}$  de polibutadieno; 2.2) RMN de  $^{13}\text{C}$  de copolímeros de tipo SBR's y 2.3) RMN de  $^1\text{H}$  de copolímeros de tipo SBR's.

Las espectroscopias de Infrarrojo y Raman<sup>(4,5)</sup> han sido empleadas para la determinación de la microestructura de polibutadienos, la cual se ha definido en términos del contenido de unidades *cis*-1,4, *trans*-1,4 y unidades-1,2 (vinilos); no obstante, ambos métodos están basados en el empleo de polímeros que tienen una concentración relativamente alta de una de las tres clase de unidades básicas. Además se requiere de un estándar con microestructura y composición bien conocida. Por otro lado, el empleo de la RMN de  $^1\text{H}$ , proporciona información directa acerca de la relación de unidades-1,2 a unidades-1,4, es decir: [vinilos/(*cis*+*trans*)]<sup>(63-65)</sup>, sin necesidad de tener que usar estándares. En este sentido algunos investigadores<sup>(66)</sup> comentan que aún en espectrometros de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz, la resolución de las señales de resonancia tanto en la región olefínica como en la alifática es insignificante como para obtener los porcentajes de unidades *cis* y *trans*, independientemente. No obstante, la RMN de  $^1\text{H}$  ha probado ser una herramienta importante para el estudio de la microestructura de polímeros olefínicos. Por otra parte, polibutadienos con diferentes proporciones de unidades *cis*-1,4, *trans*-1,4 y unidades vinílicas, han sido estudiados por dicha técnica, obteniéndose resultados en cuanto a la relación de unidades-1,4 a unidades-1,2<sup>(67)</sup>. Sin embargo, esta técnica proporciona poca información acerca de la distribución de las varias secuencias estructurales a lo largo de las cadenas del polímero. En cuanto a la RMN de  $^{13}\text{C}$ , ésta ofrece una mayor información debido a la gran longitud del espectro (ancho espectral), que permite que las señales de resonancia se distribuyan sobre un rango más amplio de frecuencias, permitiendo una detallada asignación de las señales, la cual tiene que ser descrita tanto para la región de carbonos alifáticos<sup>(68-71)</sup> como olefínicos<sup>(69-72)</sup>, a partir de las cuales es posible obtener información estructural acerca de los polímeros.

### 2.1) RMN de $^{13}\text{C}$ de polibutadienos.

Hisaya Sato<sup>(73)</sup>, investigó la estructura de polibutadienos por RMN de  $^{13}\text{C}$ , empleando compuestos modelo de bajo peso molecular; asignando las señales de los carbonos de la región alifática de polibutadienos en términos de secuencias de diadas o triadas de unidades *cis*-1,4, *trans*-1,4 y unidades vinílicas, empleando compuestos modelos correspondientes a secuencias de diadas de cada uno de los diferentes tipos de estructuras isoméricas. Los compuestos modelos empleados en dicho estudio fueron oligómeros y dimeros de butadieno; los oligómeros fueron preparados con *n*-butil-litio, terminados con 1-bromopentano, separados por Cromatografía por Permeación en Gel (GPC) y analizados por RMN de  $^{13}\text{C}$ . En base a los desplazamientos químicos y factores de desplazamiento para

los diferentes tipos de átomos de carbono presentes en los oligómeros y dimeros, es que Hisaya Sato, asigno las señales de resonancia presentes en el espectro de  $^{13}\text{C}$  par una serie de polibutadienos. Dichas asignaciones presuponen que solamente existen efectos debido a una unidad estructural adyacente al átomo en cuestión. En la Tabla 2.1, se reportan dichas asignaciones, mientras que en la Figura 2.1, se muestran las unidades estructurales en las cuales fueron basadas las asignaciones antes mencionadas.

Tabla 2.1, Asignación de señales para polibutadienos.

| Secuencia. | Carbono. | Señal. | Desplazamiento Químico, (ppm). |             |                  |
|------------|----------|--------|--------------------------------|-------------|------------------|
|            |          |        | Calculado.                     | Observado.  | Bywater.         |
| C-v        | e        | 1      | 24.52-24.91                    | 24.98-25.10 | 24.9             |
| C-1,4      | e        | 2      | 27.44                          | 27.42-27.57 | 27.35            |
| 1,4-C      | a        |        | 27.44                          |             |                  |
| T-v        | e        | 3      | 29.96-30.22                    | 30.16       | 30.1             |
| v-v-C(m)   | a        | 4      | 31.88                          | 31.60-32.13 | 32.1             |
| 1,4-v-C    | a        | 5      | 32.67                          | 32.72       | 32.65            |
| T-1,4      | e        |        | 32.75                          |             |                  |
| 1,4-T      | a        |        | 32.75                          |             |                  |
| v-v-C(r)   | a        | 6      | 33.39                          | 33.35-33.53 | 33.35            |
| 1,4-V-1,4  | a        | 7      | 34.97-35.08                    | 33.99-34.16 | 34.15            |
| 1,4-V-v(m) | a        | 8      | 34.37-34.49                    | 34.31       | 34.40            |
| 1,4-V-v(r) | a        | 9      | 35.88-36.00                    | 35.63-36.00 | 35.75            |
| v-v-T(m)   | a        | 10     | 37.32                          | 37.24-37.48 | 37.4             |
| 1,4-v-T    | a        | 11     | 38.26                          | 38.18       | 38.1             |
| v-V-v      | b        | 12     | 38.68-39.16                    | 38.57-39.13 | 38.6             |
| v-v-T(r)   | a        | 13     | 38.82                          | 38.96-39.13 |                  |
| v-V        | a        | 14     | 39.82-41.33                    | 39.43-41.72 | 38.9, 40.2, 41.8 |
| 1,4-V-v    | b        | 15     | 40.67-41.44                    | 40.55-41.00 | 40.7             |
| v-V-1,4    | b        | 16     | 41.13-41.73                    | 41.00-41.66 | 41.4             |
| 1,4-V-1,4  | b        | 17     | 43.60-44.05                    | 43.47-43.70 | 43.5             |

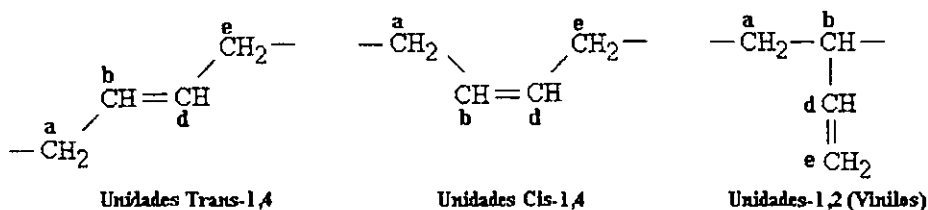


Figura 2.1, Tipos de unidades estructurales presentes en polibutadienos.

En las Figuras 2.2, 2.3 y 2.4, se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los diferentes polibutadienos analizados por Hisaya Sato: (a) polibutadieno preparado con *n*-butil-litio, (b) polibutadieno preparado con *n*-butil-litio/dietileter, y (c) polibutadieno preparado con catalizador de cobalto. Las condiciones espectrales empleadas por Hisaya Sato para la obtención de dichos espectros fueron las siguientes: los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL FX-200 de 50.1 MHz, a 35°C, con un ancho de pulso de 10µseg., y un tiempo de repetición de pulso de 3 seg.; las muestras de los polímeros fueron disueltas en cloroformo deuterado, y los desplazamientos químicos fueron referidos al tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. El análisis estructural de dichos polímeros fue realizado tomando en cuenta los desplazamientos químicos reportados en la Tabla 2.1.

En base a los resultados, Hisaya Sato concluyo que la muestra (a) contiene solo el 10 % de unidades vinílicas y presenta un espectro relativamente simple a causa de la insignificante cantidad de

polidiadas de unidades vinílicas (Figura 2.2); la muestra (b) presenta un 40 % de unidades vinílicas, con un espectro "complejo" debido a las señales correspondientes a polidiadas vinílicas, las cuales reflejan la longitud de las secuencias y la tácticidad de los grupos vinilo (Figura 2.3); finalmente, la muestra (c), contiene una insignificante cantidad de unidades *trans*-1,4 (Figura 2.4), presentando un espectro menos complejo que los casos anteriores.

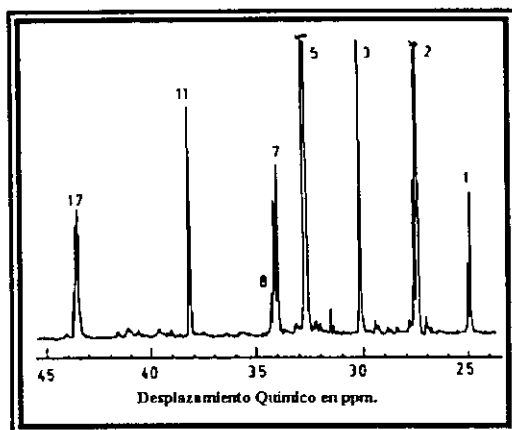


Figura 2.2, Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

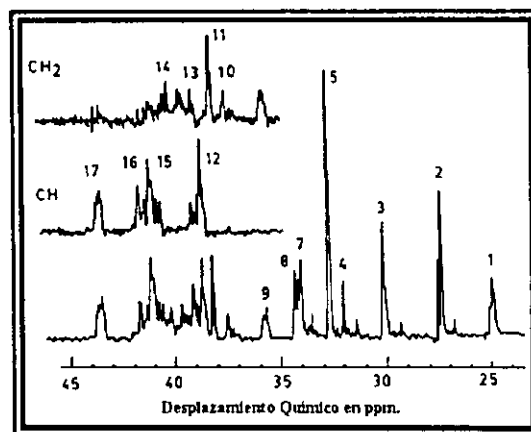


Figura 2.3, Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

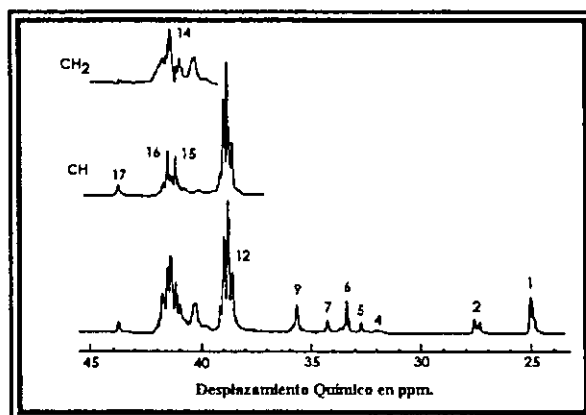


Figura 2.4, Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Geert Van de Velder<sup>(74)</sup> estudió mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  una serie polibutadienos comerciales; los cuales fueron ordenados en función de su contenido de unidades vinílicas. Las condiciones espectrales empleadas en dicho trabajo fueron las siguientes: los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  fueron obtenidos en un espectrómetro VARIAN XL-200 a 50 MHz, los polímeros fueron disueltos en cloroformo deuterado a una concentración de 9 % (w/v), y obtenidos a 25°C con desacoplamiento de protón, con un tiempo de repetición de pulso de 5 seg., con una acumulación de 200 barridos del espectro y un ancho espectral de 11,000 Hz.

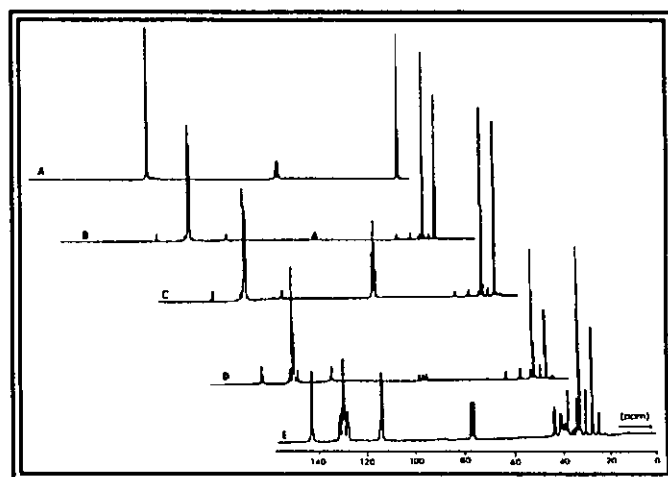


Figura 2.5, Espectros de  $^{13}\text{C}$ , de BR's colocados en orden de incremento de contenido de vinilos.

En las Figura 2.5 y 2.6, se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los cinco polímeros analizados por Geert Van de Velder. En dicho trabajo, la región espectral correspondiente a los átomos de carbono olefinicos (110-145 ppm) fue subdividida en dos partes:

a) Las señales observadas aproximadamente a 114 y 143 ppm, fueron asignadas a los dos diferentes átomos de carbono olefinicos de las unidades vinílicas: metilenos ( $\text{CH}_2$ ) y metinos ( $\text{CH}$ ), respectivamente, y presentes en cualquier tipo de secuencia estructural; dichas señales según Geert Van de Velder, presentan ciertas divisiones las cuales son debidas a las diferentes composiciones de secuencias monoméricas, así como a secuencias configuracionales; es decir "tácticidad"; lo cual es evidente en la Figura 2.5, específicamente en el espectro correspondiente al polímero (E);

b) Por otra parte Geert Van de Velder, menciona que las señales "complejas" que aparecen entre 127 y 133 ppm, las cuales se muestran en la Figura 2.6, se deben a la existencia de secuencias composicionales de los dos átomos de carbono olefinicos de tipo metino ( $\text{CH}$ ) correspondientes a unidades centrales de tipo *cis*-1,4 y *trans*-1,4, las cuales pueden estar presentes en diferentes combinaciones de homotriadas (ccc y tt), heterotriadas (ccv, tcv, etc.), y triadas aisladas simétricas y no simétricas (tct, vcv, tcv, vct, etc.).

Con base en el estudio anterior, Geert Van de Velder propuso las siguientes asignaciones para cada una de las señales en la región olefinica comprendida entre 127 y 133 ppm, mismas que se presentan en la Tabla 2.2.

Karl-Friedrich<sup>(75)</sup>, analizó por RMN de  $^{13}\text{C}$  una serie de polibutadienos (con diferentes porcentajes de unidades *cis*, *trans* y vinilos) preparados vía polimerización aniónica con *n*-butil-litio en varias mezclas de *n*-heptano/THF. Los espectros correspondientes fueron analizados en base a las señales de los carbonos olefinicos, asignando las señales de resonancia a triadas configuracionales. Los espectros fueron obtenidos con

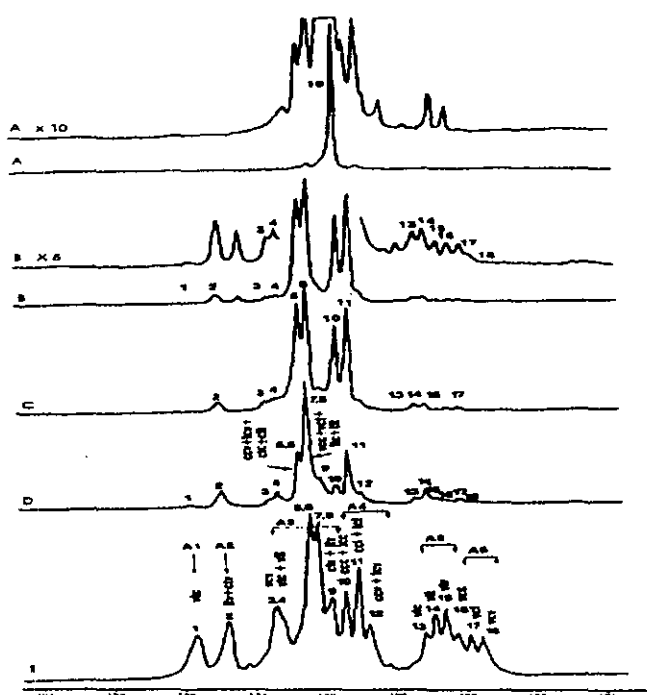


Figura 2.6, Espectros de  $^{13}\text{C}$  (región olefinica).

Tabla 2.2, Asignación de señales de  $^{13}\text{C}$  de carbono olefinicos para diferentes BR's<sup>(74)</sup>.

| Átomo de Carbono.                                  | Señal. | Asignación. | Desplazamiento Químico, (ppm). |
|--|--------|-------------|--------------------------------|
| $-\text{CH}=\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}-$ | 1      | vtr         | 131.79                         |
|  | 2      | ctv, ttv    | 131.35                         |
|  | 3      | vcv         | 130.69                         |
|  | 4      | vtt, vtc    | 130.56                         |
|  | 5      | ccv, tcv    | 130.24                         |
|  | 6      | ctc, ctt    |                                |
|  | 7      | vcc, vct    | 130.08                         |
|  | 8      | ttc, tt     |                                |
| $-\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-$ | 9      | ctv, ttv    | 129.88                         |
|  | 10     | ccc, tcc    | 129.67                         |
|  | 11     | cct, tct    | 129.48                         |
|  | 12     | ccv, tcv    | 129.34                         |
|  | 13     | vtc         | 128.51                         |
|  | 14     | vtt         | 128.37                         |
|  | 15     | vtr         | 128.23                         |
|  | 16     | vcc         | 128.08                         |
|  | 17     | vct         | 127.90                         |
|  | 18     | vcv         | 127.75                         |



desacoplamiento de protón, en un espectrómetro marca AG, CH-8117 Zürich-Fällanden Switzerland, a 67.88 MHz, con un ancho espectral de 12 KHz, un pulso de 35  $\mu$ seg., un tiempo de adquisición de 0.67 seg., un número de puntos adquiridos de FID de 16K, y un número de barridos de 8000. Las asignaciones correspondientes a las señales de los átomos de carbono olefinicos de unidades *cis*-1,4 y *trans*-1,4 (Tabla 2.4), fueron hechas en base a los parámetros empíricos de desplazamiento (Tabla 2.3), estos parámetros describen la influencia de unidades vinílicas en los desplazamientos químicos de átomos de carbono olefinicos de unidades centrales *cis*-1,4 y *trans*-1,4, relativos a las señales de sus bloques a 128.91 ppm y 129.30 ppm, respectivamente.

Tabla 2.3 Parámetros empíricos.

| Parámetros. | <i>cis</i> -1,4. | <i>trans</i> -1,4. |
|-------------|------------------|--------------------|
| $\gamma$    | -1.60            | -1.66              |
| $\gamma'$   | +0.48            | +0.48              |
| $\delta$    | +0.48            | +1.25              |
| $\delta'$   | -0.31            | -0.19              |

Tabla 2.4 Asignación de señales para polibutadienos<sup>(75)</sup>.

| Señal. | Átomo de carbono. | Secuencia.  | Desplazamiento Químico, (ppm). |
|--------|-------------------|---|--------------------------------|
| 1      | -CH=*CH-          | v <sub>1</sub> v <sub>2</sub>                                 | 131.01                         |
| 2      |                   | c <sub>1</sub> v <sub>2</sub> , t <sub>1</sub> v <sub>2</sub> | 130.55                         |
| 3      |                   | v <sub>1</sub> c <sub>2</sub>                                 | 129.87                         |
| 4      |                   | v <sub>1</sub> t <sub>2</sub> , v <sub>2</sub> t <sub>1</sub> |                                |
| 5      |                   | c <sub>1</sub> c <sub>2</sub> , t <sub>1</sub> c <sub>2</sub> | 129.41                         |
| 6      |                   | c <sub>1</sub> t <sub>2</sub> , c <sub>2</sub> t <sub>1</sub> |                                |
| 7      |                   | v <sub>1</sub> c <sub>2</sub> , v <sub>2</sub> c <sub>1</sub> | 129.30                         |
| 8      |                   | t <sub>1</sub> c <sub>2</sub> , t <sub>2</sub> c <sub>1</sub> |                                |
| 9      | -*CH=CH-          | c <sub>1</sub> v <sub>2</sub> , t <sub>1</sub> v <sub>2</sub> | 129.11                         |
| 10     |                   | c <sub>1</sub> c <sub>2</sub> , t <sub>1</sub> c <sub>2</sub> | 128.91                         |
| 11     |                   | c <sub>1</sub> t <sub>2</sub> , t <sub>1</sub> c <sub>2</sub> | 128.73                         |
| 12     |                   | c <sub>1</sub> c <sub>2</sub> , t <sub>1</sub> c <sub>2</sub> | 128.56                         |
| 13     |                   | v <sub>1</sub> t <sub>2</sub>                                 | 127.77                         |
| 14     |                   | v <sub>1</sub> t <sub>2</sub>                                 | 127.64                         |
| 15     |                   | v <sub>1</sub> v <sub>2</sub>                                 | 127.48                         |
| 16     |                   | v <sub>1</sub> c <sub>2</sub>                                 | 127.33                         |
| 17     |                   | v <sub>1</sub> c <sub>2</sub>                                 | 127.15                         |
| 18     |                   | v <sub>1</sub> v <sub>2</sub>                                 | 126.98                         |

V.D.Mochel<sup>(76)</sup> analizó por RMN de <sup>13</sup>C varios polibutadienos que fueron sintetizados vía polimerización aniónica con *n*-butil-litio como iniciador, los polímeros presentan altos contenidos de unidades vinílicas. Los espectros de <sup>13</sup>C fueron obtenidos en un espectrómetro VARIAN HA-100 y en un espectrómetro JEOL JNM-PS/PFT 100 a 25.15 MHz, mediante soluciones de los polímeros en dioxano en una concentración del 10 % (w/v); todos los desplazamientos químicos fueron referidos a tetrametilsilano. En las Figuras 2.7 (a) y 2.7 (b), se presentan dos espectros de RMN de <sup>13</sup>C correspondientes a la región olefinica de dos de los polibutadienos analizados con 95 y 10.5 % de unidades vinílicas, respectivamente. Los desplazamientos químicos fueron expresados en ppm y son referidos a tetrametilsilano (TMS). A partir de dichos espectros V.D.Mochel determinó que existe una diferencia de desplazamiento químico de aproximadamente 29.8 ppm entre los átomos de carbono olefinicos no terminal ( $\beta$ ) y terminal ( $\alpha$ ) de una

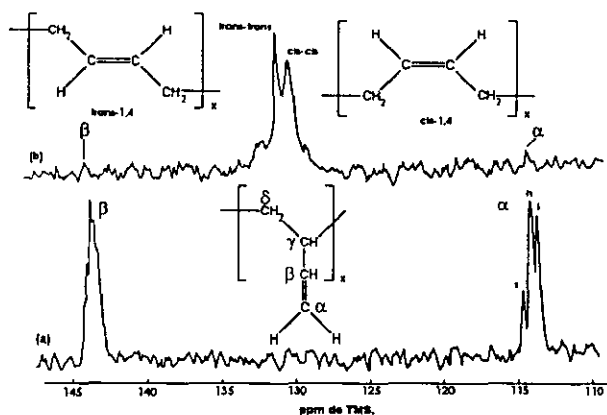


Figura 2.7, Espectro de <sup>13</sup>C (región olefinica)

unidades vinílicas. El pico correspondiente al átomo  $\alpha$  muestra la distribución de la tácticidad de triadas.

Las asignaciones de los picos que forman el pico  $\alpha$  es la siguiente: (s) sindiotáctica, (h) heterotáctica y (I) isotáctica, las cuales se verificaron mediante el análisis del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de un polibutadieno isotáctico con contenido alto de unidades vinílicas, el cual se muestra en la Figura 2.8, en donde la señal de resonancia del carbono  $\beta$  presenta una estructura más compleja la cual fue atribuida a la posible existencia de pentaedas.

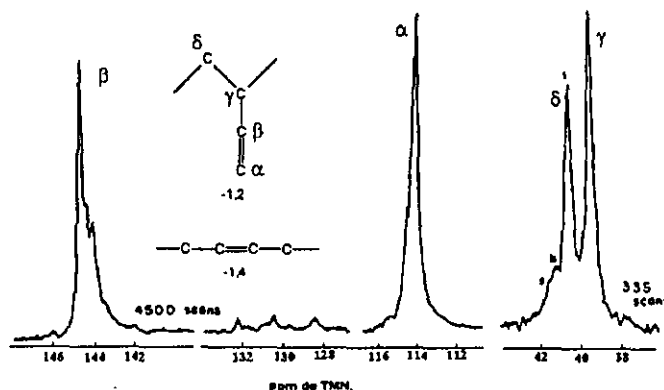


Figura 2.8, Espectro de  $^{13}\text{C}$ , de un polibutadieno isotáctico con alto contenido de vinilos.

### 2.2) RMN de $^{13}\text{C}$ de copolímeros de butadieno-estireno.

Jia Shuke<sup>(77)</sup> analizó por RMN de  $^{13}\text{C}$  copolímeros tipo SBR sintetizados vía polimerización aniónica empleando *n*-butil-litio como iniciador, asignando empíricamente las señales de resonancia de los carbonos insaturados en la región olefínica del espectro. En la Figura 2.9 se muestra el espectro de uno de dichos copolímeros. Shuke reportó que la presencia de grupos fenilo en las cadenas de SBR's tienen efecto sobre los desplazamientos químicos de los carbonos olefínicos lo cual ocasiona en algunos casos el traslape de señales en el espectro, por lo cual las asignaciones de las señales correspondientes a dichos carbonos insaturados son relativamente inciertas.

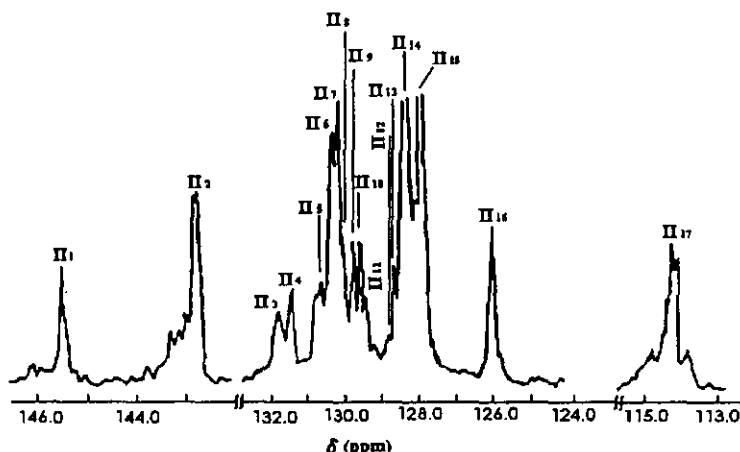


Figura 2.9, Espectro de  $^{13}\text{C}$  (región olefínica) de un SBR aniónico.

Sin embargo, Shuke empleó los parámetros de desplazamientos indicados en la Tabla 2.5 para determinar los desplazamientos químicos de los carbonos olefínicos, observando que dichos desplazamientos químicos concuerdan muy bien con aquellos determinados experimentalmente. En la Tabla 2.6, se presentan los desplazamientos químicos determinados para las señales del espectro de la Figura 2.9; mientras que en la Figura 2.10, son ilustradas diferentes unidades monoméricas con la nomenclatura empleada en la Tabla 2.6.

Tabla 2.5 Efectos de grupos vinilos en el desplazamiento químico (ppm) de carbonos insaturados.

| Parámetros. | cis.   | trans. |
|-------------|--------|--------|
| $\nu$       | - 1.60 | - 1.66 |
| $\nu'$      | + 0.48 | + 0.46 |
| $\delta$    | + 0.48 | + 1.25 |
| $\delta'$   | - 0.31 | - 0.19 |

Tabla 2.6, Asignación de señales para SBR's aniónicos.

| Señal.          | Desplazamiento Químico |            | Asignaciones.   |
|-----------------|------------------------|------------|---|
|                 | Experimental.          | Calculado. |   |
| Π <sub>1</sub>  | 146.06-144.56          |            | Sc <sub>1</sub>   |
| Π <sub>2</sub>  | 143.6-141.65           |            | Ve  |
| Π <sub>3</sub>  | 131.73-131.42          | 131.76     | VTdV, STdV, VTdS, STdS  |
| Π <sub>4</sub>  | 131.31                 | 131.30     | 1,4TdV, 1,4TdS  |
| Π <sub>5</sub>  | 130.70-130.51          | 130.62     | SCdV, VCdV, VCdS, SCdS, VTd1,4, STd1,4                          |
| Π <sub>6</sub>  | 130.34-130.20          | 130.16     | 1,4CdS, 1,4CdV, CTd1,4  |
| Π <sub>7</sub>  | 130.07                 | 130.05     | SCd1,4, VCd1,4, TTd1,4  |
| Π <sub>8</sub>  | 129.89                 | 129.86     | 1,4TdV, 1,4TdS  |
| Π <sub>9</sub>  | 129.69                 | 129.66     | 1,4CeC  |
| Π <sub>10</sub> | 129.48                 | 129.48     | 1,4CeT  |
| Π <sub>11</sub> | 129.30                 | 129.31     | 1,4CeV, 1,4CeS  |
| Π <sub>12</sub> | 128.55                 | 128.52     | STeC, VTeC  |
| Π <sub>13</sub> | 128.40                 | 128.39     | STeT, VTeT  |
| Π <sub>14</sub> | 128.16-128.04          | 128.23     | VCeC, VTeV, STeV, STeS, VTeS, Sc <sub>2</sub> , Sc <sub>6</sub> |
|                 |                        | 128.08     | SCeC  |
| Π <sub>15</sub> | 127.83                 | 127.9      | SCeT, VCeT  |
|                 |                        | 127.73     | Sc <sub>3</sub> , Sc <sub>5</sub> , SCeS, VCeS, VCeV, SCeV      |
| Π <sub>16</sub> | 125.87                 |            | Sc <sub>4</sub>   |
| Π <sub>17</sub> | 113.0-115.0            |            | Vd  |

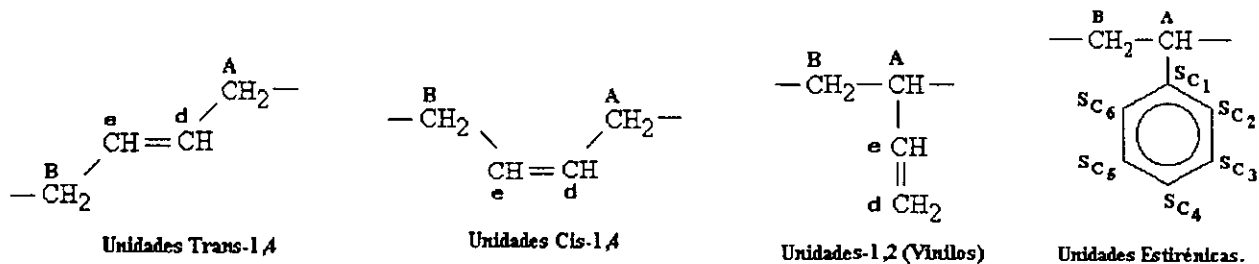


Figura 2.10, Tipos de unidades estructurales presentes en SBR's aniónicos.

Los espectros de <sup>13</sup>C fueron corridos en un espectrómetro marca SPECTROSPIN AC-80F a una temperatura de entre 20 y 30°C, a partir de soluciones de los diferentes polímeros en cloroformo deuterado en una concentración del 5 % w/v, empleando tetrametilsilano como estándar interno. Las condiciones espectrales empleadas fueron : un pulso de 80 μseg., con un tiempo de muestreo de 3.277 seg. Por otra parte, en la Figura 2.11 se muestra el espectro de RMN de <sup>13</sup>C correspondiente a la región alifática, para la misma muestra de SBR analizada en el caso anterior<sup>(77)</sup>. Las asignaciones para las señales de resonancia presentes en esta región del espectro fueron hechas por Jia Shuke<sup>(78)</sup> para lo cual empleó los parámetros empíricos reportados en la Tabla 2.7, mientras que los desplazamientos químicos de las señales observadas experimentalmente así como sus asignaciones se presentan en la Tabla 2.8.

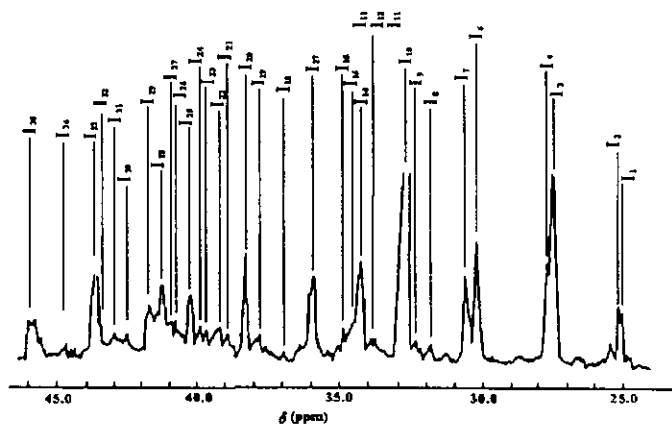



Figura 2.11, Espectro de <sup>13</sup>C (región alifática) de un SBR aniónico.

Tabla 2.7, Efecto de la distancia de diversos tipos de enlaces químicos en los desplazamientos químicos de grupos metilenos

| Estructura.  | Posición |         |          |
|--|----------|---------|----------|
|  | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ |
| Dobles enlaces <i>cis</i> .<br>—C=C—   | -2.5     | 0       | -0.5     |
| Dobles enlaces <i>trans</i> .<br>—C=C—   | +3.0     | 0       | -0.5     |
| Carbono terciario.<br>—CH—   | -2.5     | 0       | 0        |
| Grupo fenilo.<br> | +15.3    | +9.8    | -2.2     |
| Grupo vinilo.<br>—CH=CH <sub>2</sub>   | 13.5     | 8.4     | -2.4     |

Despazam. Químico polietileno 29.9ppm.

A. Segre, M. Delfini y F Conti<sup>(79)</sup> realizaron un estudio de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C de una serie de copolímeros tipo SBR en bloque y al azar, los espectros correspondientes fueron obtenidos en un espectrómetro marca JEOL PFT100, a partir de soluciones de los polímeros en cloroformo deuterado en una concentración del 10 % w/v, empleando tetrametilsilano como estándar de referencia, bajo las siguientes condiciones espectrales: un pulso de 9 seg., con un tiempo de repetición de pulso de 1.1 seg., y un número de puntos adquiridos de 8000.

En dicho estudio se muestra la posibilidad de asignar las señales de <sup>13</sup>C de SBR's en términos de triadas monoméricas; dicha asignación se basó en la comparación de las señales observadas en el espectro de <sup>13</sup>C para el SBR, con aquellas obtenidas con homopolímeros de butadieno y estireno, así como en base a los desplazamientos químicos calculados a partir de parámetros empíricos, los cuales se presentan en la Tabla 2.9.

En este estudio, A. Segre, M. y colaboradores<sup>(79)</sup> analizaron cuatro copolímeros con diferentes características, algunas de las cuales se mencionan a continuación: muestra A: copolímeros de tipo SBR en bloque; iniciador, *n*-butil-litio; muestra B: copolímero de tipo SBR al

Tabla 2.8, Asignación de las señales correspondientes a la región alifática, del espectro de <sup>13</sup>C para un SBR aniónico.

| Peak            | Chemical shift (ppm) |                | Carbon nuclei   | Assignment   |
|-----------------|----------------------|----------------|-----------------|--|
|                 | exp.                 | calc. *        |                 |  |
| f <sub>1</sub>  | 24.94 — 25.03        | 25.0           | CH <sub>2</sub> | C <sub>1</sub>   |
| f <sub>2</sub>  | 25.29                | 25.2           | CH <sub>2</sub> | C <sub>1</sub>   |
| f <sub>3</sub>  | 27.48                | 27.4           | CH <sub>2</sub> | C <sub>1</sub>   |
| f <sub>4</sub>  | 27.61                |                |                 |  |
| f <sub>5</sub>  | 29.71                | 30.5           | CH <sub>2</sub> | T <sub>1</sub>   |
| f <sub>6</sub>  | 30.12                |                |                 |  |
| f <sub>7</sub>  | 30.27                | 30.7           | CH <sub>2</sub> | T <sub>1</sub>   |
| f <sub>8</sub>  | 31.59 — 32.10        | 31.88*         | CH <sub>2</sub> | C <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> )         |
| f <sub>9</sub>  | 32.28                | 33.3           | CH <sub>2</sub> | C <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> )   |
| f <sub>10</sub> | 32.74                | 32.9           | CH <sub>2</sub> | T <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> )  |
| f <sub>11</sub> | 33.40                | 33.3           | CH <sub>2</sub> | C <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> )         |
| f <sub>12</sub> | 33.63                |                |                 |  |
| f <sub>13</sub> | 33.75                |                |                 |  |
| f <sub>14</sub> | 34.10                |                |                 |  |
| f <sub>15</sub> | 34.40                | 34.37 — 34.49* | CH <sub>2</sub> | VV <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> ) |
| f <sub>16</sub> | 34.68                | 34.7           | CH <sub>2</sub> | C <sub>1</sub>   |
| f <sub>17</sub> | 35.78 — 36.00        | 34.7           | CH <sub>2</sub> | C <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), C <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> )         |
|                 |                      | 34.7           |                 |  |
|                 |                      | 36.7           |                 |  |
|                 |                      | 35.8           |                 |  |
| f <sub>18</sub> | 37.0 — 37.44         | 37.32*         | CH <sub>2</sub> | T <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> )         |
| f <sub>19</sub> | 37.65 — 37.70        | 37.2           | CH <sub>2</sub> | SS <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> ) |
| f <sub>20</sub> | 38.13                | 38.8           | CH <sub>2</sub> | T <sub>1</sub>   |
| f <sub>21</sub> | 38.78                | 38.6           | CH              | V <sub>1</sub>   |
|                 |                      | 38.8           |                 |  |
| f <sub>22</sub> | 39.07                | 38.8           | CH <sub>2</sub> | T <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> )         |
|                 |                      | 39.0           |                 |  |
| f <sub>23</sub> | 39.33                | 40.3           | CH <sub>2</sub> | SS <sub>1</sub>  |
| f <sub>24</sub> | 39.76                | 41.2 — 41.4*   | CH <sub>2</sub> | V <sub>1</sub>   |
| f <sub>25</sub> | 40.09                | 40.2           | CH <sub>2</sub> | T <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> )         |
|                 |                      | 40.8           |                 |  |
|                 |                      | 40.6           |                 |  |
|                 |                      | 40.4           |                 |  |
|                 |                      | 41.7 — 40.7*   |                 |  |
|                 |                      | 40.66 — 41.44* |                 |  |
| f <sub>27</sub> | 40.84                | 41.7           | CH <sub>2</sub> | VV <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> ) |
| f <sub>28</sub> | 41.00 — 41.10        | 40.2           | CH <sub>2</sub> | T <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> )         |
|                 |                      | 41.7 — 41.3*   |                 |  |
| f <sub>29</sub> | 41.4 — 41.6          | 41.7           | CH <sub>2</sub> | SS <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), SS <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> ) |
|                 |                      | 41.2           |                 |  |
| f <sub>30</sub> | 42.50                | 42.3           | CH              | V <sub>1</sub>   |
|                 |                      | 42.5           |                 |  |
|                 |                      | 43.1           |                 |  |
| f <sub>31</sub> | 42.86                | 42.6           | CH <sub>2</sub> | VV <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), VV <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> ) |
| f <sub>32</sub> | 43.20                | 43.0           | CH              | T <sub>1</sub> (f <sub>1</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>2</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>3</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>4</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>5</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>6</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>7</sub> ), T <sub>1</sub> (f <sub>8</sub> )         |
|                 |                      | 43.2           |                 |  |
| f <sub>33</sub> | 43.49                | 42.9           | CH              | V <sub>1</sub>   |
| f <sub>34</sub> | 44.40 — 44.70        | 44.3           | CH <sub>2</sub> | SS <sub>1</sub>  |
| f <sub>35</sub> | 45.30 — 45.93        | 44.7           | CH              | S <sub>1</sub>   |

Tabla 2.9, Parámetros empíricos.

| Desplazamiento químico base.                                     | 29.9 ppm  |
|--|---|
| Corrección para CH <sub>2</sub>                                  | ( $\alpha = \beta = \gamma = 0$ )                     |
| Contribución debida a un grupo metino (CH), terciario y saturado | $\alpha = -2.5$<br>$\beta = 0$<br>$\gamma = 0$        |
| Contribución debida a un doble enlace <i>Cis</i>                 | $\alpha = -2.5$<br>$\beta = 0$<br>$\gamma = -0.5$     |
| Contribución debida a un doble enlace <i>Trans</i>               | $\alpha = +3.0$<br>$\beta = 0$<br>$\gamma = -0.5$     |
| Contribución debida a un grupo vinilo                            | $\alpha = +13.5$<br>$\beta = +8.4$<br>$\gamma = -2.4$ |
| Contribución debida a un grupo fenilo                            | $\alpha = +18.9$<br>$\beta = +7.9$<br>$\gamma = -2.2$ |

azar, iniciador, *n*-butil-litio/THF; muestra C: copolímero de tipo SBR en bloque, iniciador, *n*-butil-litio/THF; y muestra D: misma muestra que la C, pero con diferente composición.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondientes a los diferentes copolímeros analizados, fueron reportados de la manera siguiente: región de carbonos alifáticos (Figura 2.12); y región de carbonos olefinicos (Figura 2.13). En las Tablas 2.10 y 2.11 se reportan las asignaciones para las señales de resonancia correspondientes a la región alifática y olefinica respectivamente.

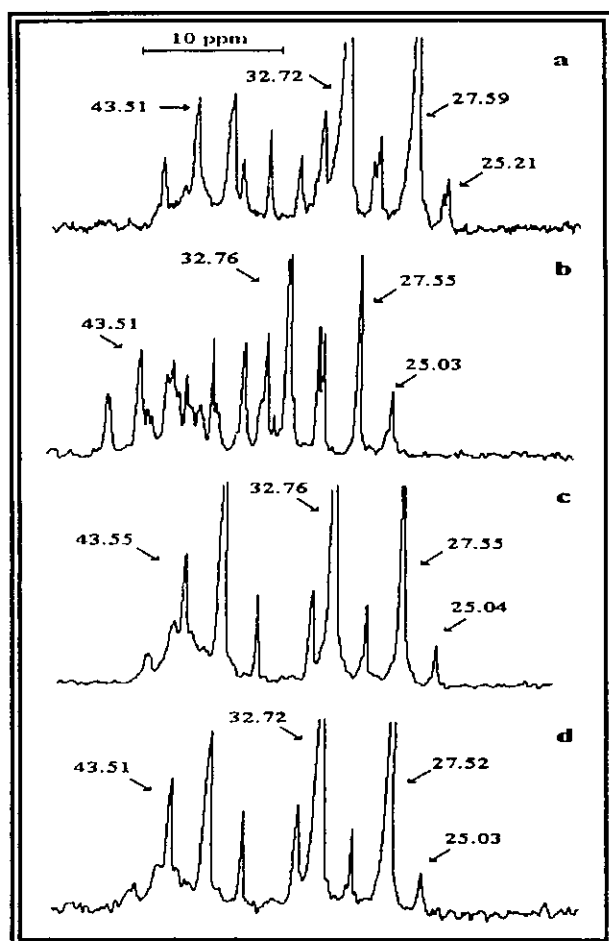


Figura 2.12, Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondiente a la región de campos magnéticos altos para las muestras: (a) A, (b) B, (c) C y (d) D.

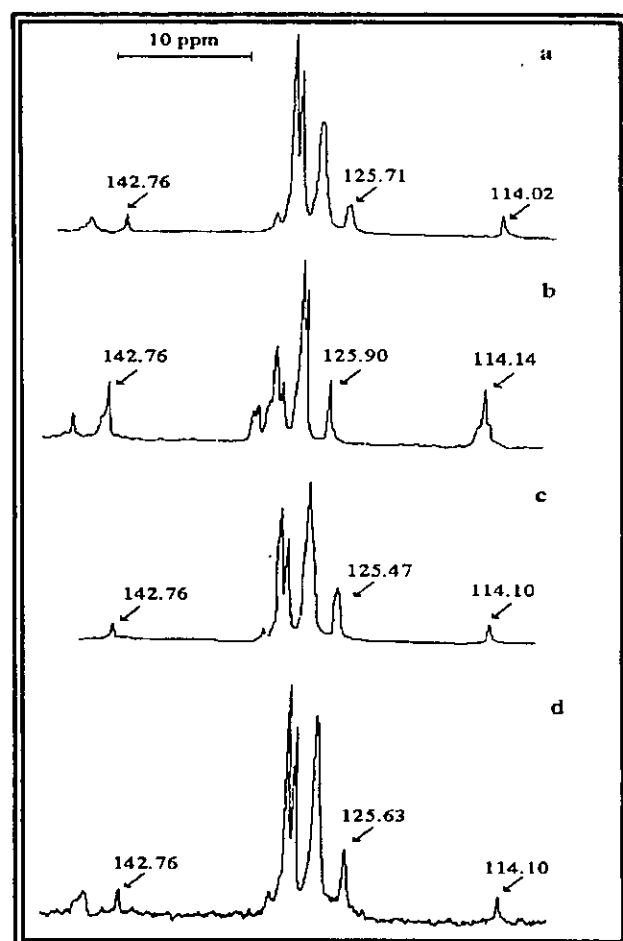


Figura 2.13, Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondiente a la región de campos magnéticos bajos para las muestras: (a) A, (b) B, (c) C y (d) D.



Tabla 2.11

| Señal | Muestra D. |            | Muestra C. |            | Muestra B. |            | Muestra A. |            | Asignaciones.  |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
|       | ppm        | Intensidad | ppm        | Intensidad | ppm        | Intensidad | ppm        | Intensidad |  |
| A     | 146.18     | 0.69       | 146.18     | 1.12       | 146.20     | 0.55       |            |            | C. quat. arom.seq. $\emptyset\emptyset\emptyset$   |
| B     | 145.75     | 1.39       | 145.79     | 1.95       | 145.70     | 1.26       |            |            | C. quat. arom.seq. $\emptyset\emptyset\emptyset$   |
| C     | 145.40     | 2.02       | 145.45     | 2.95       | 145.51     | 1.70       | 145.51     | 2.34       | C. quat. arom.seq. $\emptyset\emptyset\emptyset$ + $\emptyset$ mezclado entre unid.-1,4. |
| D     |            |            |            |            |            |            | 143.30     | 2.03       | $C_p$ entre unid-1,2 y unid.- $\emptyset$  |
| E     | 142.76     | 2.45       | 142.76     | 2.24       | 142.76     | 2.34       | 142.76     | 6.10       | $C_p$ entre unid-1,4   |
| F     |            |            |            |            |            |            | 131.77     | 3.09       | C=C  |
| G     | 131.30     | 2.34       | 131.34     | 2.17       | 131.34     | 2.64       | 131.88     | 3.64       | C=C  |
| H     |            |            |            |            |            |            | 130.53     | 4.10       | C=C  |
| I     | 130.06     | 26.00      | 130.10     | 22.26      | 130.10     | 26.72      | 130.10     | 10.33      | ttt +, 1/2ttt + 1/2-ctt + ctc  |
| L     | 129.67     | 16.99      | 129.67     | 13.75      | 129.67     | 18.43      | 129.67     | 4.85       | ccc + 1/2cct + 1/2tcc  |
| M     | 129.48     | 20.74      | 129.48     | 16.48      | 129.52     | 21.60      | 129.51     | 6.28       | tct + 1/2cct + 1/2tcc  |
| N     |            |            |            |            |            |            | 128.55     | 5.03       |  |
| O     |            |            |            |            |            |            | 128.20     | 19.63      | orto   |
| P     | 127.96     | 18.88      | 128.00     | 26.04      | 128.00     | 14.81      | 127.84     | 16.44      | meta y para  |
| Q     |            |            |            |            | 125.85     | 3.59       |            |            |  |
| R     | 125.63     | 5.91       | 125.47     | 8.44       | 125.71     | 3.74       | 125.89     | 6.65       | para   |
| S     |            |            |            |            |            |            | 114.61     | 1.64       | $C_\alpha$   |
| T     | 114.10     | 2.59       | 114.10     | 2.60       | 114.02     | 2.54       | 114.14     | 5.93       | $C_\alpha$   |
| U     |            |            |            |            |            |            | 113.71     | 1.97       | $C_\alpha$   |

2.3) RMN de <sup>1</sup>H de copolímeros de butadeno-estireno.

K. Sardelis<sup>(80)</sup>, caracterizó mediante RMN de <sup>1</sup>H una serie de SBR's en bloques graduales y aleatorizados. Los copolímeros en bloques graduales fueron sintetizados empleando *n*-butil-litio como iniciador en ciclohexano, mientras que los copolímeros con diferentes grados de aleatorización fueron sintetizados también con *n*-butil-litio/ciclohexano, pero mediante la adición de TMEDA al sistema de reacción. Los espectros de RMN <sup>1</sup>H fueron obtenidos en un espectrómetro VARIAN de 300 MHz, a temperatura ambiente (25°C) a partir de una solución del copolímero en cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>), usando como estándar de referencia interno al CHCl<sub>3</sub>, el cual presenta una señal a 7.25 ppm relativa al tetrametilsilano. Los porcentajes de estireno en bloque y al azar, así como la microestructura de la parte butadiénica en los copolímeros fueron determinados a partir de las áreas bajo cada una de las señales del espectro. Para llevar a cabo dichos cálculos Sardelis empleó las siguientes expresiones:

$$5M_1 + 3M_2 = A_a \quad (1.7)$$

$$2M_2 = A_b \quad (1.8)$$

$$2M_3 = A_t \quad (1.9)$$

$$2M_4 + M_3 = A_n \quad (1.10)$$

$$4M_4 + M_2 + 4M_1 = A_m \quad (1.11)$$

$$c + t = M_4 \quad (1.12)$$

$$(c/t) = C / (T - M_3) \quad (1.13)$$

$$(c/t) = \{ [C - 2M_1] / [T - (2M_1 + M_2)] \} \quad (1.14)$$

En donde:

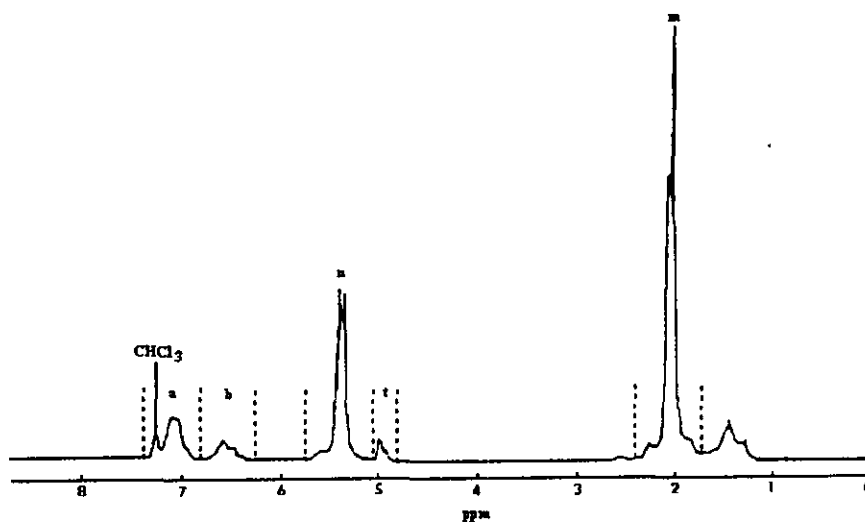
M<sub>1</sub> es el número relativo de moles de estireno al azar;

M<sub>2</sub> es el número relativo de moles de estireno en bloque;

M<sub>3</sub> es el número relativo de moles de unidades-1,2 (vinilos);

M<sub>4</sub> es el número relativo de moles de unidades-1,4 (*cis* + *trans*);

y A<sub>a</sub>, A<sub>b</sub>, A<sub>n</sub>, A<sub>t</sub> y A<sub>m</sub> son las áreas relativas bajos los picos a, b, n, t y m respectivamente, las cuales están marcados en la Figura 2.14.

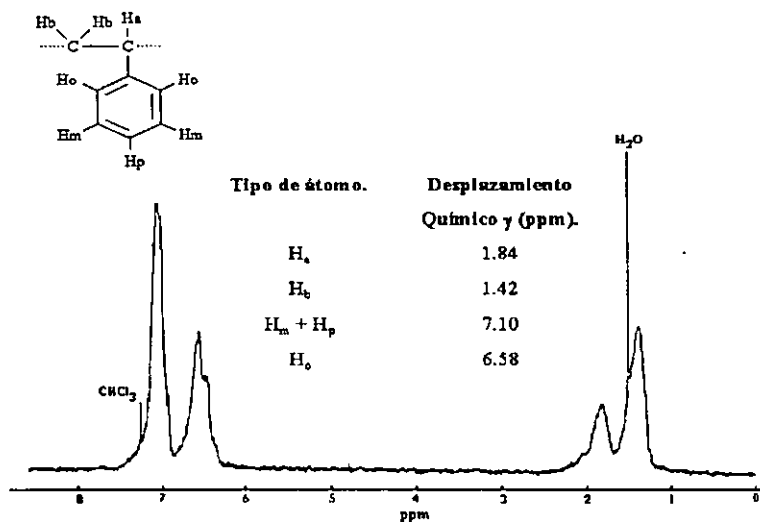


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H a 300 MHz de un SBR en bloques graduales.

Figura 2.14

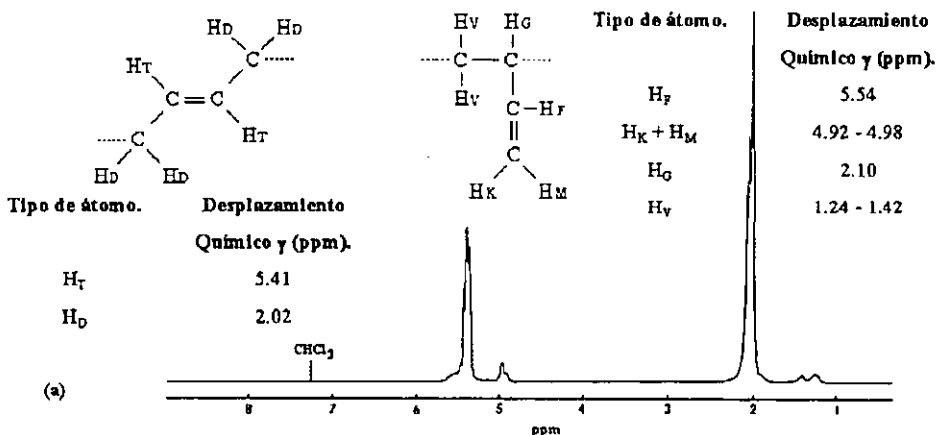
En las Figuras 2.15 y 2.16 se presentan los desplazamientos químicos para los diferentes tipos de átomos de hidrógeno en cada una de las diferentes unidades monoméricas presentes en copolímeros tipo SBR, empleados por Sardelis.



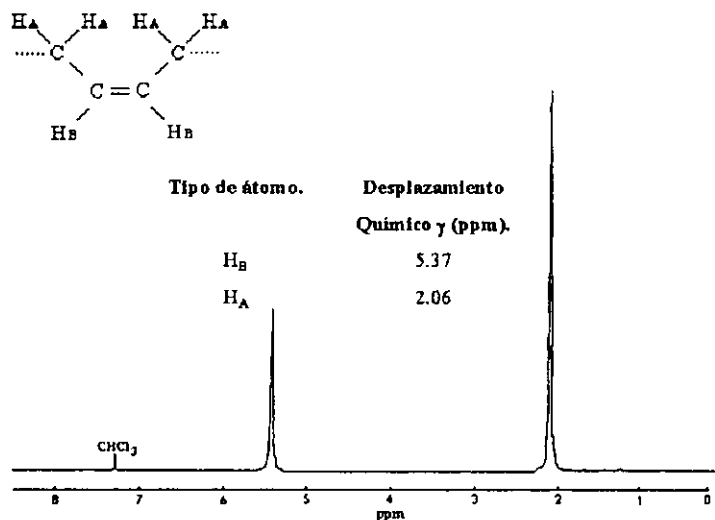


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de un poliestireno preparado por polimerización aniónica.

Figura 2.15



(a)

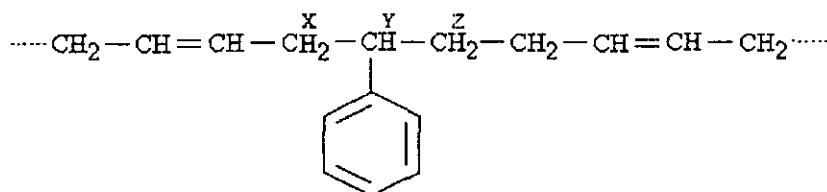


(b)

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H de dos diferentes tipos de polibutadienos: (a) polibutadieno con bajo contenido de unidades cis-1,4, y (b) polibutadieno con alto contenido de unidades cis-1,4.

Figura 2.16

Además **Sardelis**, planteó que si los desplazamientos químicos de los átomos de carbono de tipo metino (CH) y metilenos (CH<sub>2</sub>) dependen solo del efecto de una unidad adyacente, los protones marcados como H<sub>X</sub>, H<sub>Y</sub> y H<sub>Z</sub> en la Figura 2.17, pueden presentar diferentes señales en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, encontrando que los desplazamientos químicos para éstos átomos son 1.94 ppm, 2.54 ppm y 2.24 ppm respectivamente (Figura 2.14).



| Tipo de átomo. | Desplazamiento Químico<br>γ (ppm). |
|----------------|------------------------------------|
| H <sub>X</sub> | 1.94                               |
| H <sub>Y</sub> | 2.54                               |
| H <sub>Z</sub> | 2.24                               |

Figura 2.17

#### 2.4) Conclusiones de la revisión bibliográfica.

En general, la mayoría de los trabajos relacionados con la de caracterización vía RMN de materiales poliméricos (BR's y SBR's aniónicos), se basan principalmente en estudios de RMN de <sup>13</sup>C en donde la mayoría de éstos están enfocados a la asignación de las señales de resonancia correspondientes a los diferentes tipos de átomos de carbono que aparecen tanto a campos relativamente altos (región alifática, 24.5 a 47 ppm), como aquellos que aparecen a campos relativamente bajos (región olefínica, 113 a 146 ppm). Por lo que respecta a la RMN de <sup>1</sup>H aplicada a la caracterización de BR's y SBR's aniónicos, son muy pocos los trabajos realizados en comparación con aquellos de RMN de <sup>13</sup>C, esto es debido principalmente a que el ancho espectral de la ventana de <sup>1</sup>H es substancialmente más pequeña que aquella de <sup>13</sup>C (10 ppm contra 260 ppm respectivamente), por lo cual dicha técnica no proporciona información acerca de secuencias estructurales.

Como resultado del análisis de estudios enfocados hacia la asignación de señales de resonancia características de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno obtenidos vía polimerización aniónica en solución, se presentan las siguientes cuatro tablas. Las cuales son en resumen una recopilación de todas las posibles señales de <sup>13</sup>C observadas por diversos investigadores, las cuales pueden aparecer en los espectros correspondientes a BR's y SBR's aniónicos.

En las Tablas 2.12 y 2.13, se presentan las señales características de resonancia para polibutadienos tanto en la región alifática (24.5 a 46 ppm), como en la región olefínica (113 a 145 ppm) del espectro de <sup>13</sup>C, mientras que en las Tablas 2.14 y 2.15 se presentan las señales características para copolímeros de butadieno-estireno tanto en la región alifática (24.5 a 47 ppm) del espectro, como en la región olefínica (110 a 147 ppm).

Cave mencionar aquí, que los datos reportados en dichas tablas fueron la base para el desarrollo del procedimiento que se definió para la caracterización por RMN de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H de los polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno aniónicos estudiados en este trabajo.

Tabla 2.12, Asignación de señales para polibutadienos, región alifática.

| Señal.          | Unidad Estructural.<br>$\delta$ (ppm)<br>Experimental.                                  | Comentarios.   |
|-----------------|---|--|
| S <sub>1</sub>  | 24.98 - 25.10<br>C <sub>1</sub><br>C <sub>B</sub> V, VC <sub>A</sub>                    | Esta señal aparece en polibutadienos conteniendo unidades vinílicas y unidades-1,4; es debido al efecto $\gamma$ de un grupo vinilo sobre un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> .  |
| S <sub>A</sub>  | 26.9<br>C <sub>B</sub> T, TC <sub>A</sub>   | Esta señal es atribuida al efecto $\beta$ , de un doble enlace de tipo <i>trans</i> sobre un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> . Esta señal es muchas veces encubierta por la señal S <sub>2</sub> .  |
| S <sub>2</sub>  | 27.42 - 27.57<br>C <sub>B</sub> -1,4, 1,4-C <sub>A</sub>                                | Esta señal es atribuida al efecto $\beta$ , de un doble enlace de una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ) sobre el carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de otra unidad <i>cis</i> .  |
| S <sub>3</sub>  | 30.16<br>T <sub>B</sub> V, VT <sub>A</sub>  | Esta señal esta presente en homopolimeros de butadieno con unidades <i>trans</i> y vinílicas. Ausente en polibutadienos conteniendo unidades <i>cis</i> y vinílicas. Es atribuida al efecto $\gamma$ , de un grupo vinilo sobre un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> .  |
| S <sub>4</sub>  | 31.60 - 32.13<br>C <sub>4</sub> II<br>v-v-C <sub>A</sub> (m)<br>C <sub>B</sub> -v-v (m) | Esta señal esta presente en homopolimeros de butadieno conteniendo unidades vinílicas y unidades <i>cis</i> ; es atribuida a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> debido al efecto de dos unidades vinílicas adyacentes en posición <i>meso</i> .   |
| S <sub>5</sub>  | 32.67<br>C <sub>3</sub> II, C <sub>B</sub> -v-1,4<br>1,4-v-C <sub>A</sub>               | Esta señal es atribuida a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> adyacente a una unidad vinílica y a una unidad-1,4, estas dos últimas unidades entre si.   |
| S <sub>5</sub>  | 32.67<br>C <sub>3</sub> I, 1,4-v-C <sub>A</sub><br>C <sub>B</sub> -v-1,4                | Esta señal esta presente en polibutadienos en configuración <i>trans</i> , y es atribuida a los carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) centrales de dos unidades <i>trans</i> unidas entre si. Por otra parte, una porción de esta señal es debida a unidades <i>cis</i> adyacente a dos unidades, una de tipo vinilo en posición $\beta$ , y una unidad-1,4, como es observado en homopolimeros de butadieno con configuración -1,2. |
| S <sub>6</sub>  | 32.72<br>T <sub>B</sub> -1,4<br>1,4-T <sub>A</sub>                                      |  |
| S <sub>7</sub>  | 33.35 - 33.53<br>C <sub>4</sub> I, v-v-C <sub>A</sub> (r)<br>C <sub>B</sub> -v-v (r)    | Esta señal es asignada a un átomo de carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> adyacente a dos unidades vinílicas en posición <i>eritro</i> .   |
| S <sub>8</sub>  | 33.99 - 34.16<br>1,4-V <sub>A</sub> -1,4  | Esta señal esta presente en polibutadienos conteniendo unidades-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ) y unidades vinílicas. Dicha señal es asignada al carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad vinílica colocada entre dos unidades-1,4.   |
| S <sub>9</sub>  | 34.31<br>1,4-V <sub>A</sub> -v (m)  | Esta señal es observada en polibutadienos en configuración -1,2 con bajo contenidos de unidades-1,4 ( <i>cis</i> y <i>trans</i> ); dicha señal es atribuida al carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad vinílica colocada entre una unidad-1,4 y una unidad vinílica esta última en posición <i>meso</i> respecto a la unidad vinílica central.   |
| S <sub>10</sub> | 35.63 - 36.00<br>C <sub>4</sub> '<br>1,4-V <sub>A</sub> -v (r)                          | Esta señal es debida a carbonos metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad vinílica colocada entre una unidad-1,4 y una unidad vinílica, ésta última en posición <i>eritro</i> respecto a la unidad vinílica central.   |
| S <sub>11</sub> | 37.24 - 37.48<br>T <sub>A</sub> II, v-v-T <sub>A</sub> (m)<br>T <sub>B</sub> -v-v (m)   | Esta señal es atribuida a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> adyacente a dos unidades vinílicas en posición <i>meso</i> .   |

Continuación de la Tabla 2.12

|                 |  |   |
|-----------------|--|---|
| S <sub>12</sub> | 38.18<br>T <sub>3I</sub> , 1,4-v-T <sub>A</sub><br>T <sub>B-v-1,4</sub>            | Esta señal es atribuida al carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> adyacente a una unidad vinílica en posición β, y a una unidad-1,4, estas dos últimas unidas entre sí.   |
| S <sub>13</sub> | 38.57 - 39.13<br>v-V <sub>B-v</sub>  | Esta señal es principalmente debida a carbonos metino (CH) de unidades vinílicas formando bloques pequeños de dichas unidades.  |
| S <sub>14</sub> | 38.96 - 39.13<br>T <sub>4I</sub> , v-v-T <sub>A</sub> (r)<br>T <sub>B-v-v(r)</sub> | Esta señal es atribuida a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> adyacente a dos unidades vinílicas en posición <i>eritro</i> .  |
| S <sub>15</sub> | 39.43 - 41.72<br>v-V <sub>A</sub>  | Esta señal es atribuida al carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad vinílica adyacente a otra unidad vinílica en posición β.   |
| S <sub>16</sub> | 40.55 - 41.00<br>1,4-V <sub>B-v</sub>  | Esta señal es atribuida al carbono metino (CH) de una unidad vinílica colocada entre una unidad-1,4 y una unidad vinílica.  |
| S <sub>17</sub> | 41.00 - 41.66<br>v-V <sub>B-1,4</sub>  | Esta señal es atribuida al carbono metino (CH) de una unidad vinílica colocada entre una unidad vinílica y una unidad-1,4.  |
| S <sub>18</sub> | 40.55<br>1,4-V <sub>B-v</sub><br>v-V <sub>B-v</sub>                                | Esta señal es atribuida al carbono metino (CH) de una unidad vinílica colocada entre una unidad-1,4 y una unidad vinílica. Así también presenta contribuciones debidas a carbonos metinos de unidades vinílicas formando pequeños bloques de dichas unidades.                                 |
| S <sub>19</sub> | 40.75<br>1,4-V <sub>B-v</sub><br>v-V <sub>A-v</sub>                                | Esta señal es atribuida al carbono metino (CH) de una unidad vinílica colocada entre una unidad-1,4 y una unidad vinílica. Así también esta señal presenta contribuciones debidas a carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de unidades vinílicas formando pequeños bloques de dichas unidades. |
| S <sub>20</sub> | 41.64<br>v-V <sub>B-1,4</sub>  | Esta señal es atribuida al carbono metino (CH) de una unidad vinílica colocada entre una unidad vinílica y una unidad-1,4.  |
| S <sub>21</sub> | 42.45<br>v-V <sub>A-v</sub>  | Esta señal es atribuida a carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de una unidades vinílicas formando pequeños bloques.  |
| S <sub>22</sub> | 43.47 - 43.70<br>1,4-V <sub>B-1,4</sub>  | Esta señal es atribuida al carbono metino (CH) de una unidad vinílica colocadas entre dos unidades-1,4.   |

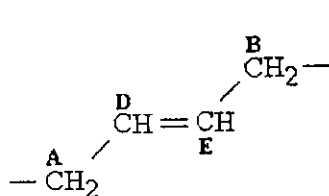
Tabla 2.13, Asignación de señales para polibutadienos, región olefínica.

| Señal.           | Desplazamiento Químico. Experimental. | Asignaciones.                        | Comentarios.  |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---|
| SI <sub>1</sub>  | 142-143.5                             | V <sub>D</sub>                       | Esta señal es asignada al carbono olefínico de tipo metino (CH) de unidades vinílicas centrales presentes en cualquier secuencia estructural.                                     |
| SI <sub>2</sub>  | 131.01-131.79                         | VT <sub>E</sub> V                    | Dicha señal es asignada a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre dos unidades vinílicas.  |
| SI <sub>3</sub>  | 130.55-131.35                         | CT <sub>E</sub> V, TT <sub>E</sub> V | Esta señal es debida a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ) y una unidad vinílica.                       |
| SI <sub>4</sub>  | 129.87-130.69                         | VC <sub>E</sub> V                    | Dicha señal es debida a un carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre dos unidades vinílicas.  |
| SI <sub>5</sub>  | 130.56                                | VT <sub>E</sub> T, VT <sub>E</sub> C | Esta señal es debida a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre una unidad vinílica y una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ).                       |
| SI <sub>6</sub>  | 129.41-130.24                         | CC <sub>E</sub> V, TC <sub>E</sub> V | Esta señal es asignada a un carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ) y una unidad vinílica.                       |
| SI <sub>7</sub>  |                                       | CT <sub>E</sub> C, CT <sub>E</sub> T | Dicha señal es atribuida a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre dos unidades <i>cis</i> , o entre una unidad <i>cis</i> y una unidad <i>trans</i> .   |
| SI <sub>8</sub>  | 129.30-130.08                         | VC <sub>E</sub> C, VC <sub>E</sub> T | Esta señal es asignada a un carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre una unidad vinílica y una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ).                       |
| SI <sub>9</sub>  |                                       | TT <sub>E</sub> C, TT <sub>E</sub> T | Dicha señal es asignada a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre dos unidades <i>trans</i> ó entre una unidad <i>trans</i> y una unidad <i>cis</i> .    |
| SI <sub>10</sub> | 129.11-129.88                         | CT <sub>D</sub> V, TT <sub>D</sub> V | Esta señal es asignada a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ) y una unidad vinílica.                     |
| SI <sub>11</sub> | 128.91-129.67                         | CC <sub>D</sub> C, TC <sub>D</sub> C | Dicha señal es asignada a carbonos de tipo metino (CH) de unidades <i>cis</i> colocadas entre dos unidades <i>cis</i> , o entre una unidad <i>trans</i> y una unidad <i>cis</i> . |
| SI <sub>12</sub> | 128.73-129.48                         | CC <sub>D</sub> T, TC <sub>D</sub> T | Esta señal es atribuida a carbonos metino (CH) de unidades <i>cis</i> colocada entre dos unidades <i>trans</i> , ó entre una unidad <i>cis</i> y una unidad <i>trans</i> .        |
| SI <sub>13</sub> | 128.56-129.34                         | CC <sub>D</sub> V, TC <sub>D</sub> V | Dicha señal es asignada a carbonos de tipo metino (CH) de unidades <i>cis</i> colocadas entre una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ) y una unidad vinílica.                 |

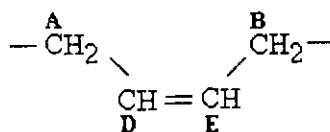
Continuación de la Tabla 2.13

|                   |               |                   |   |
|-------------------|---------------|-------------------|---|
| SII <sub>14</sub> | 127.77-128.51 | VT <sub>D</sub> C | Esta señal es atribuida a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre una unidad vinilica y una unidad <i>cis</i> .                      |
| SII <sub>15</sub> | 127.64-128.37 | VT <sub>D</sub> T | Esta señal es atribuida a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre una unidad vinilica y una unidad <i>trans</i> .                    |
| SII <sub>16</sub> | 127.48-128.23 | VT <sub>D</sub> V | Esta señal es atribuida a un carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre dos unidades vinilicas.  |
| SII <sub>17</sub> | 127.33-128.08 | VC <sub>D</sub> C | Esta señal es asignada a un carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre una unidad vinilica y una unidad <i>cis</i> .                         |
| SII <sub>18</sub> | 127.15-127.90 | VC <sub>D</sub> T | Esta señal es asignada a un carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre una unidad vinilica y una unidad <i>trans</i> .                       |
| SII <sub>19</sub> | 126.98-127.75 | VC <sub>D</sub> V | Esta señal es debida a un carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre dos unidades vinilicas.   |
| SII <sub>20</sub> | 111-115       | V <sub>E</sub>    | Esta señal es asignada al carbono olefinico de tipo metileno (CH <sub>2</sub> ) de unidades vinilicas centrales presentes en cualquier secuencia estructural. |

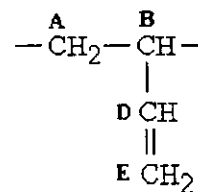
A continuación se presenta la identificación de las diferentes unidades estructurales de polibutadieno de acuerdo con la nomenclatura empleada en las Tablas 2.12 y 2.13.



Unidades Trans-1,4



Unidades Cis-1,4



Unidades-1,2 (Vinilos)

Figura 2.18, Unidades estructurales presentes en polibutadienos aniónicos.

Tabla 2.14, Asignación de señales para SBR's, región alifática.

| Señal.         | Unidad Estructural. $\delta$ (ppm) Experimental.             | Unidad Estructural. $\delta$ (ppm) Experimental.                         | Unidad Estructural. $\delta$ (ppm) Experimental.   | Comentarios.   |
|----------------|--|--|--|--|
| S <sub>1</sub> | 24.9<br><br>C <sub>B</sub> V, VC <sub>A</sub>                | 24.94 - 25.05<br><br>C <sub>1</sub><br>C <sub>B</sub> V, VC <sub>A</sub> | 25.03<br>XC <sub>B</sub> $\overleftarrow{V}$ , $\overrightarrow{V}$ C <sub>A</sub> X<br><br>X = $\overleftarrow{V}$ , $\overleftarrow{S}$ , -1,4 | Esta señal se presenta, tanto en SBR's como en polibutadienos conteniendo unidades vinílicas y unidades-1,4; es debida al efecto $\gamma$ de un grupo vinilo sobre un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> .   |
| S <sub>2</sub> | 25.2<br><br>C <sub>B</sub> S, SC <sub>A</sub>                | 25.29<br><br>C <sub>1</sub> '<br>C <sub>B</sub> S, SC <sub>A</sub>       | 25.38<br>XC <sub>B</sub> $\overleftarrow{S}$ , $\overrightarrow{S}$ C <sub>A</sub> X<br><br>X = $\overleftarrow{V}$ , $\overleftarrow{S}$ , -1,4 | Esta señal es atribuida al efecto $\gamma$ de un grupo fenilo sobre un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> . Esta asignación esta soportada por la ausencia de dicha señal en SBR's en bloques, en donde este tipo de secuencia estructural debe ser insignificante.                      |
| S <sub>A</sub> | 26.9<br><br>C <sub>B</sub> T, TC <sub>A</sub>                | 26.9<br><br>C <sub>B</sub> T, TC <sub>A</sub>                            | No existe.   | Esta señal es atribuida al efecto $\beta$ de un doble enlace de tipo <i>trans</i> sobre un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> . Esta señal es muchas veces encubierta por la señal S <sub>3</sub> .  |
| S <sub>3</sub> | 27.32 - 27.44<br><br>C <sub>B</sub> -1,4, 1,4-C <sub>A</sub> | 27.48<br><br>C <sub>B</sub> C <sub>A</sub>                               | 27.55<br>XC <sub>B</sub> C <sub>A</sub> , C <sub>B</sub> C <sub>A</sub> X<br><br>X = $\overleftarrow{V}$ , $\overleftarrow{S}$ , -1,4            | Esta señal esta presente en homopolímeros de butadieno con configuración <i>cis</i> . Todas las secuencias que contribuyen a dicha señal tienen una unidad central <i>cis</i> sobre la cual los grupos o unidades vecinas no tienen ningún efecto.   |
| S <sub>4</sub> | No existe.   | 27.61  |  |  |
| S <sub>5</sub> | No existe.   | 29.71  | No existe.   |  |
| S <sub>6</sub> | 30.1<br><br>T <sub>B</sub> V, VT <sub>A</sub>                | 30.12<br><br>T <sub>1</sub><br>T <sub>B</sub> V, VT <sub>A</sub>         | 30.15<br>XT <sub>B</sub> $\overleftarrow{V}$ , $\overrightarrow{V}$ T <sub>A</sub> X<br><br>X = $\overleftarrow{V}$ , $\overleftarrow{S}$ , -1,4 | Esta señal esta presente en homopolímeros de butadieno conteniendo unidades <i>trans</i> y unidades vinílicas. Ausente en polibutadienos conteniendo unidades <i>cis</i> y vinílicas. Es atribuida al efecto $\gamma$ de un grupo vinilo sobre un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> . |
| S <sub>7</sub> | 30.4<br><br>T <sub>B</sub> S, ST <sub>A</sub>                | 30.47<br><br>T <sub>1</sub> '<br>T <sub>B</sub> S, ST <sub>A</sub>       | 30.51<br>XT <sub>B</sub> $\overleftarrow{S}$ , $\overrightarrow{S}$ T <sub>A</sub> X<br><br>X = $\overleftarrow{V}$ , $\overleftarrow{S}$ , -1,4 | Esta señal es atribuida a un átomo de carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> debido al efecto $\gamma$ de un grupo fenilo. Esta señal esta ausente en SBR's en bloques, en donde éste tipo de secuencias estructurales debe ser insignificante.  |

Continuación de la Tabla 2.14

|                 |  |   |  |  |
|-----------------|--|---|--|--|
| S <sub>8</sub>  | 31.9 - 32.3<br>b-v-C <sub>A</sub> (m)<br>C <sub>B</sub> -v-b (m)<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno). | 31.59 - 32.10<br>C <sub>4</sub> II; C <sub>B</sub> VV(m)<br>C <sub>B</sub> VS(m)                            | No existe.   | Esta señal esta presente en homopolímeros de butadieno conteniendo unidades vinílicas y unidades <i>cis</i> ; es atribuida a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> debido al efecto de dos unidades vinílicas adyacentes en posición <i>meso</i> .   |
| S <sub>9</sub>  | No existe.   | 32.26<br>C <sub>3</sub> II, C <sub>B</sub> VI,4<br>C <sub>B</sub> SI,4                                      | No existe.   | Esta señal es asignada a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> , debido al efecto de dos unidades adyacentes, vinil/-1,4 o estireno/-1,4, unidas entre si.   |
| S <sub>10</sub> | No existe.   | No existe.  | 32.33<br>$1,4 - \overset{\rightarrow}{V}_A \overset{\leftarrow}{S} , S \overset{\rightarrow}{V}_A - 1,4$ | La asignación de dicha señal es tentativa y probablemente sea debida a carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de unidades vinílicas colocadas entre una unidad 1,4 y una unidad estirénica, esta última en posición y respecto al átomo de carbono metileno de la unidad vinílica   |
| S <sub>11</sub> | 32.7<br>T <sub>B</sub> -1,4<br>1,4-T <sub>A</sub><br>1,4-v-C <sub>A</sub><br>C <sub>B</sub> -v-1,4   | 32.74<br>T <sub>B</sub> -T <sub>A</sub><br>C <sub>3</sub> I; C <sub>B</sub> -V-1,4<br>C <sub>B</sub> -S-1,4 | 32.76<br>$X T_B T_A , T_B T_A X$<br>$X = \overset{\leftarrow}{V} , \overset{\leftarrow}{S} , -1,4$       | Esta señal esta presente en polibutadienos en configuración <i>trans</i> ; esta señal es atribuida a todas aquellas secuencias que presentan dos unidad de tipo <i>trans</i> unidas entre si, y es atribuida a los carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) centrales de estas dos unidades <i>trans</i> . Por otra parte, una porción de esta señal es debida a unidades <i>cis</i> adyacente a un grupo vinilo en posición β, como es observado en homopolímeros de butadieno con configuración -1,2. |
| S <sub>12</sub> | 33.1 - 33.9<br>b-v-C <sub>A</sub> (r)<br>C <sub>B</sub> -v-b (r)                                     | 33.40<br>C <sub>4</sub> I; C <sub>B</sub> VV (r)<br>C <sub>B</sub> VS (r)                                   | No existe.   | Esta señal presenta contribuciones debido a dos tipos de secuencias: es asignada a un átomo de carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>cis</i> adyacente a: (a) dos unidades vinílicas en posición <i>meta</i> , y (b) adyacente a una unidad vinílica y una estirénica en posición <i>eritro</i> .   |
| S <sub>13</sub> | b-s-C <sub>A</sub> (m)<br>C <sub>B</sub> -s-b (m)  | 33.65   | Existe pero presenta diferente asignación  |  |
| S <sub>14</sub> | b = v (vinilo),<br>s (estireno).   | 33.75   | No existe.   |  |



Continuación de la Tabla 2.14

|                 |  |   |   |   |
|-----------------|--|---|---|---|
| S <sub>15</sub> | No existe.   | No existe.  | $33.65$ $\overrightarrow{X} \overleftarrow{V}_A \overleftarrow{S} , \overrightarrow{S} \overleftarrow{V}_A \overleftarrow{X}$ $X = \overleftrightarrow{V} , \overleftrightarrow{S}$ $\overrightarrow{V} \overleftarrow{S}_A \overleftarrow{Y} , \overrightarrow{Y} \overleftarrow{S}_A \overleftarrow{V}$ $Y = -1,4$  | A causa de la débil intensidad de esta señal la asignación es incierta; dicha señal es atribuida a carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de la unidad central en secuencias del tipo R-VS, en donde R= C, T, V ó S.                                 |
| S <sub>16</sub> | 33.9 - 34.3<br>1,4-V <sub>A</sub> -1,4   | 34.10<br>1,4-V <sub>A</sub> -1,4  | $34.23$ $1,4 - \overrightarrow{V}_A - 1,4$ $1,4 - \overleftarrow{V}_A - 1,4$  | Esta señal esta presente en polibutadienos conteniendo unidades-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ) y unidades vinílicas. Dicha señal es asignada a los carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de unidades vinílicas colocadas entre dos unidades-1,4. |
| S <sub>17</sub> | 34.4 - 34.8<br>1,4-V <sub>A</sub> -b (m)<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno).   | 34.40<br>VV <sub>B</sub> -1,4 (m)<br>SV <sub>B</sub> -1,4 (m)   | $34.56$ $\overrightarrow{V} \overrightarrow{V}_A \overleftarrow{X} , \overleftarrow{X} \overleftarrow{V}_A \overleftarrow{V}$ $\overrightarrow{S} \overrightarrow{V}_A \overleftarrow{X} , \overleftarrow{X} \overleftarrow{V}_A \overleftarrow{S}$ $X = -1,4$  | Esta señal es observada en polibutadienos en configuración -1,2, con contenidos pequeños de unidades-1,4 ( <i>cis</i> y <i>trans</i> ). Es atribuida a carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de secuencias del tipo 1,4-/1,2-/1,2- y 1,4-/1,2-/S.   |
| S <sub>18</sub> | 34.68<br>1,4-s-C <sub>A</sub>  | 34.68<br>C' <sub>3</sub> ; C <sub>B</sub> S-1,4<br>C <sub>B</sub> V-1,4   | No existe.  | Esta señal es atribuida a carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de unidades <i>cis</i> adyacentes a unidades del tipo: S-1,4 ó V-1,4.   |
| S <sub>19</sub> | 35.4 - 36.0<br>1,4-S <sub>A</sub> -1,4<br>1,4-S <sub>A</sub> -b (m)<br>1,4-V <sub>A</sub> -b (r)<br>b-s-C <sub>A</sub> (r)<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno). | 35.78 - 36.0<br>C' <sub>4</sub> ; C <sub>B</sub> SV; C <sub>B</sub> SS<br>1,4-S <sub>A</sub> -1,4<br>VV <sub>A</sub> 1,4 (r)<br>SV <sub>A</sub> 1,4 (r) | $35.86$ $X \overleftarrow{C}_B \overleftarrow{S} , \overleftarrow{S} \overleftarrow{C}_A \overleftarrow{X}$ $X = \overleftrightarrow{V} , \overleftrightarrow{S} , -1,4$ $1,4 - \overrightarrow{S}_A - 1,4 , 1,4 - \overleftarrow{S}_A - 1,4$ $\overrightarrow{V} \overleftarrow{S}_A \overleftarrow{V} , \overrightarrow{V} \overrightarrow{S}_A \overleftarrow{V}$ $\overrightarrow{V} \overleftarrow{S}_A \overleftarrow{S} , \overrightarrow{S} \overrightarrow{S}_A \overleftarrow{V}$ | Esta señal es principalmente debida a carbonos metileno (CH <sub>2</sub> ) de unidades estirénicas colocadas entre unidades-1,4, pero probablemente otras secuencias pueden contribuir a dicha señal.   |

Continuación de la Tabla 2.14

|                 |   |   |   |  |
|-----------------|---|---|---|--|
| S <sub>20</sub> | 37.2 - 37.5<br>b-v-T <sub>A</sub> (m)<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno). | 37.0 - 37.44<br>T <sub>4</sub> II, T <sub>B</sub> VV (m)<br>T <sub>B</sub> VS (m)   | No existe.  | Esta señal es atribuida a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> adyacente a: (a) dos unidades vinílicas en posición <i>meso</i> , o (b) una unidad vinílica y una estirénica en posición <i>meso</i> .   |
| S <sub>21</sub> | 37.8<br>1,4-S <sub>A</sub> -b (r)<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno).     | 37.65 - 37.70<br>SS <sub>A</sub> 1,4 ; VS <sub>A</sub> 1,4<br>T <sub>3</sub> II, T <sub>B</sub> V1,4<br>T <sub>B</sub> S1,4 | 37.72<br>$\vec{V} \vec{S}_A^{-1,4} , 1,4 - \overleftarrow{S}_A \overleftarrow{V}$<br>$\vec{S} \vec{S}_A^{-1,4} , 1,4 - \overleftarrow{S}_A \overleftarrow{S}$                                   | Esta señal es asignada al carbonos metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad estirénica colocada entre una unidad vinílica ó estirénica y una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ). Por otra parte también presenta contribuciones debidas a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> adyacente a dos unidades de tipo: (a) vinil/-1,4, y (b) S/-1,4. |
| S <sub>22</sub> | 38.1<br>1,4-v-T <sub>A</sub>  | 38.15<br>T <sub>3</sub> I, T <sub>B</sub> V1,4<br>T <sub>B</sub> S1,4   | 37.88 y 38.19<br>$X T_B \vec{V} , \overleftarrow{V} T_A X$<br>$X = \vec{V} , \overleftarrow{S} , -1,4$  | Esta señal es atribuida al efecto β de un grupo fenilo o vinilo en una unidad <i>trans</i> .   |
| S <sub>23</sub> | 38.5 - 39.5<br>b-V <sub>B</sub> -b<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno).    | 38.78<br>VV <sub>B</sub> V<br>VV <sub>B</sub> S<br>SV <sub>B</sub> V  | 38.89 y 39.05<br>$\vec{V} \vec{V}_B \vec{V} , \overleftarrow{V} \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{V}$<br>$\vec{S} \vec{V}_B \vec{S} , \overleftarrow{S} \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{S}$ | Esta señal es principalmente debida a metinos (CH) de unidades vinílicas formando bloques pequeños de dichas unidades. Así también puede presentar contribuciones debidas a otro tipos de secuencias.  |
| S <sub>24</sub> | 38.9 - 39.1<br>b-v-T <sub>A</sub> (r)<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno). | 39.07<br>T <sub>4</sub> I; T <sub>B</sub> VS (r)<br>T <sub>B</sub> VV (r)   | 39.05<br>$\vec{S} \vec{V}_B \vec{S} , \overleftarrow{S} \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{S}$  | Esta señal es atribuida a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> adyacente a dos unidades las cuales pueden ser: V-S ó V-V, ambas en posición <i>eritro</i> . También presenta contribuciones debidas a carbonos metinos (CH) de unidades vinílicas colocadas entre dos unidades estirénicas.   |
| S <sub>25</sub> | 39.2 - 39.5<br>b-s-T <sub>A</sub> (m)<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno). | No existe.  | No existe.  | Esta señal es atribuida a un carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) de una unidad <i>trans</i> adyacente a dos unidades, las cuales pueden ser: S-V ó S-S, ambas en posición <i>meso</i> .  |
| S <sub>26</sub> | 40.1<br>1,4-s-T <sub>A</sub>  | 39.53<br>T <sub>3</sub> II; T <sub>B</sub> S1,4<br>T <sub>B</sub> V1,4  | No existe   | Esta señal es atribuida a un carbono metileno de una unidad <i>trans</i> adyacente a dos unidades, las cuales pueden ser: S/-1,4 ó V/-1,4.   |

Continuación de la Tabla 2.14

|                       |  |   |   |   |
|-----------------------|--|---|---|---|
| <p>S<sub>27</sub></p> | <p>39.0 - 46.0</p> <p>b-s-T<sub>A</sub> (r)<br/>b-V<sub>A</sub><br/>b-S<sub>A</sub><br/>b = v (vinilo),<br/>s (estireno).</p>          | <p>39.76</p> <p>1,4V<sub>A</sub>V1,4</p>  | <p>39.60</p> <p><math>\vec{V} \vec{V}_B - 1,4</math> , <math>1,4 - \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{V}</math></p>   | <p>Esta señal es atribuida a un carbono metino (CH) de una unidad vinílicas colocada entre una unidad-1,4, y una vinílica, ésta última en posición γ. Así, también contribuciones debidas a un carbono metileno (CH<sub>2</sub>) de una unidad <i>trans</i> adyacente a dos unidades: S/V, ó S/S , ambas en posición <i>eritro</i>.</p> |
| <p>S<sub>28</sub></p> | <p>No existe.</p>  | <p>40.09</p> <p>T<sub>3</sub>; T<sub>B</sub>S1,4<br/>T<sub>B</sub>V1,4<br/>1,4V<sub>A</sub>VV<br/>1,4V<sub>A</sub>VS</p>  | <p>39.83 y 40.09</p> <p><math>X T_B \vec{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} T_A X</math><br/><br/><math>X = \vec{V}</math> , <math>\overleftarrow{S}</math> , -1,4</p>   | <p>Esta señal es debida al efecto β de un grupo fenilo sobre el carbono metileno (CH<sub>2</sub>) de una unidad <i>trans</i>. También presenta contribuciones debidas a un carbono metileno (CH<sub>2</sub>) de una unidad vinílica colocada entre una unidad-1,4 y dos unidad adyacentes del tipo VV o VS.</p>                         |
| <p>S<sub>29</sub></p> | <p>40.1 - 41.6</p> <p>b-S<sub>B</sub>-b<br/>1,4-V<sub>B</sub>-b<br/>b-V<sub>B</sub>-1,4<br/><br/>b = v (vinilo),<br/>s (estireno).</p> | <p>40.66</p> <p>SS<sub>B</sub>S<br/>SS<sub>B</sub>V , VS<sub>B</sub>S<br/>VS<sub>B</sub>V<br/>VV<sub>A</sub>V1,4<br/>SV<sub>A</sub>V1,4<br/>VV<sub>B</sub>1,4<br/>SV<sub>B</sub>1,4</p> | <p>40.68</p> <p><math>\vec{S} \vec{V}_B - 1,4</math> , <math>1,4 - \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{S}</math><br/><br/><math>\vec{V} \vec{S}_B \vec{V}</math> , <math>\overleftarrow{V} \overleftarrow{S}_B \overleftarrow{V}</math><br/><br/><math>\vec{V} \vec{S}_B \vec{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{S}_B \overleftarrow{V}</math><br/><br/><math>\vec{S} \vec{S}_B \vec{V}</math> , <math>\overleftarrow{V} \overleftarrow{S}_B \overleftarrow{S}</math><br/><br/><math>\vec{S} \vec{S}_B \vec{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{S}_B \overleftarrow{S}</math></p> | <p>Esta señal es debida a átomos de carbono metinos (CH) de unidades vinílicas y estirénicas presentes en muchas secuencias.</p> <p>Así, también presenta contribuciones debidas al carbono metino (CH) de una unidad vinílica colocada entre una unida-1,4 y una vinílica o estirénica</p>   |
| <p>S<sub>30</sub></p> | <p>1,4-V<sub>B</sub>-b<br/>b-V<sub>B</sub>-1,4<br/><br/>b = v (vinilo),<br/>s (estireno).</p>  | <p>40.84</p> <p>VV<sub>A</sub>V , SV<sub>A</sub>V</p>   | <p>No existe.</p>   | <p>Esta señal es principalmente atribuida a carbonos metino (CH) de unidades vinílicas formando bloques de dichas unidades, así como a carbonos metinos de unidades vinílicas colocadas entre una unidad-1,4 y una unidad estirénica o vinílica.</p>  |

Continuación de la Tabla 2.14

|                       |  |  |   |   |
|-----------------------|--|--|---|---|
| <p>S<sub>31</sub></p> | <p>No existe.</p>  | <p>41.0 - 41.10<br/>T<sub>4</sub>, T<sub>B</sub>SV, T<sub>B</sub>SS<br/><br/>1,4VV<sub>A</sub>V<br/><br/>SV<sub>A</sub>VS, SV<sub>A</sub>VV<br/>, VV<sub>A</sub>VS</p> | <p>41.14<br/><br/>1,4 - <math>\vec{V}_B \vec{V}</math> , <math>\overleftarrow{V} \overleftarrow{V}_B</math> -1,4<br/><br/><math>\vec{V} \vec{V}_B \overleftarrow{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{V}_B \vec{V}</math><br/><br/><math>\vec{V} \vec{V}_B \vec{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{V}</math><br/><br/><math>\vec{V} \vec{V}_B \vec{V}</math> , <math>\overleftarrow{V} \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{V}</math></p>                     | <p>Esta señal esta presente en 1,2-polibutadienos con pequeñas cantidades de unidades-1,4 (<i>cis</i> y <i>trans</i>); es atribuida a carbonos metino (CH) de una unidad vinilica colocada entre una unidad-1,4 y una unidad vinilica en posición <math>\gamma</math>. También puede ser debida a carbonos metino (CH) de unidades vinilicas teniendo en posición <math>\gamma</math> un grupo fenilo. Así también puede presentar contribuciones debidas a señales de carbonos metilenos (CH<sub>2</sub>) de unidades <i>trans</i> adyacentes a dos unidades, las cuales pueden ser: (a) S/S, ó (b) S/V.</p> |
| <p>S<sub>32</sub></p> | <p>1,4-V<sub>B</sub>-b<br/><br/>b-V<sub>B</sub>-1,4<br/><br/>b = v (vinilo) ,<br/>s (estireno).</p>                              | <p>41.4 - 41.6<br/><br/>1,4V<sub>B</sub>V<br/><br/>1,4 V<sub>B</sub>S</p>  | <p>41.51<br/><br/>1,4 - <math>\vec{V}_B \vec{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{V}_B</math> -1,4<br/><br/><math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{V}_B \overleftarrow{S}</math><br/><br/><math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{S}_B</math> -1,4 , 1,4 - <math>\overleftarrow{S}_B \overleftarrow{S}</math><br/><br/>1,4 - <math>\vec{V}_A \vec{V}</math> , <math>\overleftarrow{V} \overleftarrow{V}_A</math> -1,4</p> | <p>Esta señal presenta contribuciones de carbonos metinos (CH) de unidades estirénicas y vinilicas presentes en diferentes secuencias estructurales.</p>  |
| <p>S<sub>33</sub></p> | <p>No existe.</p>  | <p>No existe.</p>  | <p>42.15<br/><br/><math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{S}_A \overleftarrow{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{S}_A \overleftarrow{S}</math></p>   | <p>Esta señal esta presente en poliestireno atáctico, como uno de los picos en los cuales las señales de CH son divididas debido a efectos de tácticidad; es atribuida a metinos (CH) de poliestireno en bloque.</p>  |
| <p>S<sub>34</sub></p> | <p>42.4 - 42.95<br/>1,4-S<sub>B</sub>-b<br/><br/>42.95 - 43.6<br/>b-S<sub>B</sub>-1,4<br/>b = v (vinilo) ,<br/>s (estireno).</p> | <p>42.50<br/>VS<sub>B</sub>1,4<br/>SS<sub>B</sub>1,4<br/>VV<sub>A</sub>S, SV<sub>A</sub>S,<br/>VV<sub>A</sub>V, SV<sub>A</sub>V</p>                                    | <p>42.62<br/><br/><math>\vec{V} \vec{S}_B</math> -1,4 , 1,4 - <math>\overleftarrow{S}_B \overleftarrow{V}</math></p>  | <p>Esta señal es debida a metinos (CH) de grupos fenilo mezclados entre una unidad vinilica (en posición <math>\gamma</math>) y una unidad-1,4. Así como de algunas otras secuencias estructurales.</p>   |
| <p>S<sub>35</sub></p> | <p>No existe.</p>  | <p>42.86<br/>1,4S<sub>A</sub>V<br/><br/>1,4V<sub>A</sub>S</p>  | <p>42.93<br/><br/>1,4 - <math>\vec{V}_A \vec{S}</math> , <math>\overleftarrow{S} \overleftarrow{V}_A</math> -1,4<br/><br/>1,4 - <math>\overleftarrow{S}_A \overleftarrow{V}</math> , <math>\overleftarrow{V} \overleftarrow{S}_A</math> -1,4</p>  | <p>Esta señal es atribuida a carbonos metilenos (CH<sub>2</sub>) de unidades vinilicas colocadas entre una unidad-1,4 y una unidad estirénica en posición <math>\beta</math>. También es debida a carbonos metilenos de unidades estirénicas colocadas entre una unidad-1,4 y una unidad vinilica, ésta última en posición <math>\beta</math>.</p>  |

Continuación de la Tabla 2.14

|                 |   |   |   |   |
|-----------------|---|---|---|---|
| S <sub>36</sub> | 42.4 - 42.95<br>1,4-S <sub>B</sub> -b<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno). | 43.20<br>1,4S <sub>B</sub> V<br>1,4S <sub>B</sub> S | No existe.  | Esta señal es atribuida a carbonos metinos (CH) de unidades estirénicas colocados entre una unidad estirénica ó vinílica, y una unidad-1,4 (en posición β)  |
| S <sub>36</sub> | 42.4 - 42.95<br>1,4-S <sub>B</sub> -b<br>b = v (vinilo),<br>s (estireno). | 43.20<br>1,4S <sub>B</sub> V<br>1,4S <sub>B</sub> S | No existe.  | Esta señal es atribuida a carbonos metinos (CH) de unidades estirénicas colocados entre una unidad estirénica ó vinílica, y una unidad-1,4 (en posición β)  |
| S <sub>37</sub> | 43.9 - 44.31<br><br>1,4-V <sub>B</sub> -1,4                               | 43.49<br><br>1,4V <sub>B</sub> 1,4                  | 43.51<br>1,4- $\vec{V}_B$ -1,4 , 1,4- $\overleftarrow{V}_B$ -1,4<br>1,4- $\vec{V}_B$ $\overleftarrow{S}$ , $\overleftarrow{S}$ $\overleftarrow{V}_B$ -1,4<br>1,4- $\vec{S}_B$ $\vec{V}$ , $\overleftarrow{V}$ $\overleftarrow{S}_B$ -1,4<br>1,4- $\vec{S}_B$ $\overleftarrow{S}$ , $\overleftarrow{S}_B$ $\overleftarrow{S}$ -1,4<br>$\vec{V}$ $\overleftarrow{S}_B$ $\overleftarrow{V}$ , $\overleftarrow{V}$ $\overleftarrow{S}_B$ $\overleftarrow{V}$<br>$\overleftarrow{S}$ $\overleftarrow{S}_B$ $\overleftarrow{V}$ , $\overleftarrow{V}$ $\overleftarrow{S}_B$ $\overleftarrow{S}$ | Esta señal esta presente en 1,4-polibutadienos con bajos porcentajes de unidades-1,2. Es atribuida principalmente a carbonos metinos (CH) de unidades vinílicas mezcladas entre unidades-1,4. También presenta contribuciones de carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de unidades vinílicas en secuencias del tipo: -1,4/-1,2/VóS. Así como de algunos otras secuencias estructurales. |
| S <sub>38</sub> | No existe.  | 44.4 - 44.7<br>SS <sub>A</sub> S                    | 44.26<br>$\overrightarrow{S}$ $\overrightarrow{S}_A$ $\overrightarrow{S}$ , $\overleftarrow{S}$ $\overleftarrow{S}_A$ $\overleftarrow{S}$   | Esta señal esta presente en poliestireno atáctico, y es atribuida a carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de poliestireno en bloque.  |
| S <sub>39</sub> | 45.3 - 45.8<br><br>1,4-S <sub>B</sub> -1,4                                | 45.50 - 45.93<br><br>1,4-S <sub>B</sub> -1,4        | 45.82 y 45.92<br>1,4- $\vec{S}_B$ -1,4 , 1,4- $\overleftarrow{S}_B$ -1,4<br>$\vec{V}$ $\overrightarrow{S}_A$ $\overrightarrow{S}$ , $\overleftarrow{S}$ $\overleftarrow{S}_A$ $\overleftarrow{V}$<br>$\overrightarrow{S}$ $\overrightarrow{S}_A$ $\overrightarrow{S}$ , $\overleftarrow{S}$ $\overleftarrow{S}_A$ $\overleftarrow{S}$<br>1,4- $\vec{S}_B$ $\overleftarrow{V}$ , $\overleftarrow{V}$ $\overleftarrow{S}_B$ -1,4  | Esta señal es debida principalmente a carbonos metinos (CH) de unidades estirénicas colocadas entre unidades-1,4; así como también presenta contribuciones de algunos carbonos de tipo metinos (CH) y metilenos (CH <sub>2</sub> ) de unidades estirénicas presentes en otras secuencias estructurales.   |
| S <sub>40</sub> | No existe   | No existe.  | 46.22<br>$\overrightarrow{S}$ $\overrightarrow{S}_A$ $\overrightarrow{S}$ , $\overleftarrow{S}$ $\overleftarrow{S}_A$ $\overleftarrow{S}$   | Esta señal esta presente en poliestireno atáctico y es atribuida a carbonos metilenos (CH <sub>2</sub> ) de poliestireno en bloque.   |

Tabla 2.15, Asignación de señales para SBR's, región olefínica.

| Señal.           | Desplazamiento Químico |         | Secuencia Estructural.                 | Comentarios.  |
|------------------|------------------------|---------|--|---|
|                  | Exper.                 | Calcul. |  |   |
| SII <sub>1</sub> | 146.06-144.56          |         | Sc <sub>1</sub>                        | Esta señal es asignada al átomo de carbono sustituido del anillo aromático de todas las unidades estirénicas presentes en cualquier secuencia estructural.  |
| SII <sub>2</sub> | 143.6-141.65           |         | Ve                                     | Esta señal es asignada al átomo de carbono metino (CH) el cual soporta al doble enlace de una unidad vinílica presente en cualquier secuencia estructural.  |
| SII <sub>3</sub> | 131.73-131.42          | 131.76  | VTdV, STdV, VTdS, STdS                 | Esta señal es asignada a un átomo de carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> central, rodeada por unidades vinílicas y estirénicas formando diferentes secuencias estructurales.                     |
| SII <sub>4</sub> | 131.31                 | 131.30  | 1,4TdV, 1,4TdS                         | Esta señal es asignada a un átomo de carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre una unidad-1,4 y una unidad vinílica ó estirénica.   |
| SII <sub>5</sub> | 130.70-130.51          | 130.62  | SCdV, VCdV, VCdS, SCdS, VTd1,4, STd1,4 | Esta señal es asignada a átomos de carbono metinos (CH) de unidades <i>cis</i> y <i>trans</i> colocadas entre unidades vinílicas, estirénicas y -1,4, formando diferentes secuencias estructurales.         |
| SII <sub>6</sub> | 130.34-130.20          | 130.16  | 1,4CdS, 1,4CdV, CTd1,4                 | Esta señal es asignada a átomos de carbono metinos (CH) de unidades-1,4 ( <i>cis</i> y <i>trans</i> ) colocadas entre unidades vinílicas, estirénicas y -1,4, formando diferentes secuencias estructurales. |
| SII <sub>7</sub> | 130.07                 | 130.05  | SCd1,4, VCd1,4, TTd1,4                 | Esta señal es asignada a átomos de carbono metino (CH) de unidades-1,4 ( <i>cis</i> y <i>trans</i> ) presentes en diferentes secuencias estructurales.  |
| SII <sub>8</sub> | 129.89                 | 129.86  | 1,4TdV, 1,4TdS                         | Esta señal es asignada a átomos de carbono metino(CH) de unidades <i>trans</i> las cuales están colocadas entre una unidad-1,4 y una vinílica ó estirénica.   |
| SII <sub>9</sub> | 129.69                 | 129.66  | 1,4CeC                                 | Esta señal es asignada a un átomo de carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre una unidad-1,4 y una <i>cis</i> .  |

Continuación de la Tabla 2.15

|                  |               |                  |  |   |
|------------------|---------------|------------------|--|---|
| SI <sub>10</sub> | 129.48        | 129.48           | 1,4CeT   | Esta señal es asignada a un átomo de carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre una unidad-1,4 ( <i>cis</i> o <i>trans</i> ) y una unidad <i>trans</i> .   |
| SI <sub>11</sub> | 129.30        | 129.31           | 1,4CeV, 1,4CeS   | Esta señal es asignada a un átomo de carbono metino (CH) de una unidad <i>cis</i> colocada entre una unidad-1,4 y una unidad vinílica ó estirénica.   |
| SI <sub>12</sub> | 128.55        | 128.52           | STeC, VTeC   | Dicha señal es asignada a un átomo de carbono metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre una unidad vinílica o estirénica, y una unidad <i>cis</i> .   |
| SI <sub>13</sub> | 128.40        | 128.39           | STeT, VTeT   | Dicha señal es asignada a carbonos de tipo metino (CH) de una unidad <i>trans</i> colocada entre una unidad vinílica ó estirénica y una unidad <i>trans</i> .   |
| SI <sub>14</sub> | 128.16-128.04 | 128.23<br>128.08 | VCeC, VTeV, STeV, STeS, VTeS, Sc <sub>2</sub> , Sc <sub>6</sub><br>SCeC  | Esta señal es asignada a átomos de carbono metino (CH) de unidades <i>cis</i> y <i>trans</i> presentes en diferentes secuencias. Así como también presenta contribuciones debidas a los carbonos metino (CH) en posición <i>orto</i> respecto al carbono substituido en unidades estirénicas, presentes en cualquier secuencia estructural. |
| SI <sub>15</sub> | 127.83        | 127.9<br>127.73  | SCeT, VCeT<br>Sc <sub>3</sub> , Sc <sub>5</sub> , SCeS, VCeS, VCeV, SCeV | Esta señal es asignada a átomos de carbono metino (CH) de unidades <i>cis</i> presentes en diferentes secuencias. Así como también presenta contribuciones debidas a los carbonos metino (CH) en posición <i>meta</i> respecto al carbono substituido en unidades estirénicas presentes en cualquier secuencia estructural.                 |
| SI <sub>16</sub> | 125.87        |                  | Sc <sub>4</sub>  | Esta señal es asignada al carbono en posición <i>para</i> respecto al carbono substituido del anillo aromático en unidades estirénicas presentes en cualquier secuencia estructural.  |
| SI <sub>17</sub> | 113.0-115.0   |                  | Vd   | Dicha señal es asignada al átomo de carbono metileno (CH <sub>2</sub> ) el cual soporta al doble enlace de una unidad vinílica en cualquier secuencia estructural.  |

En la Figura 2.19, se presentan las diferentes unidades estructurales presentes en SBR's aniónicos con la nomenclatura empleada en las Tablas 2.14 y 2.15.

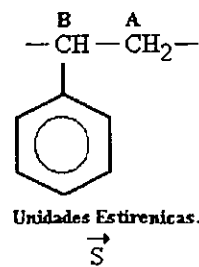
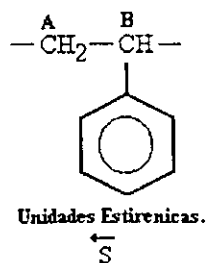
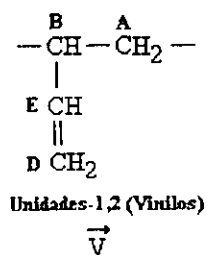
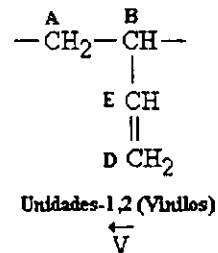
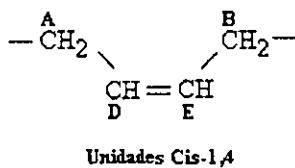
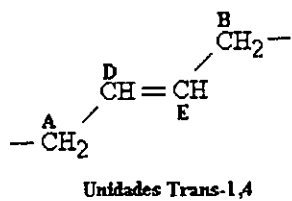


Figura 2.19, Unidades estructurales presentes en SBR's aniónicos.



**CAPÍTULO III**  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

### 3) Desarrollo experimental.

En este apartado se describe el trabajo que se realizó para la síntesis y caracterización de polibutadienos y copolímeros SBR (polímeros modelo). La descripción se divide en dos partes: en la primera parte se describen los materiales, equipo, condiciones y procedimientos de síntesis de dichos polímeros modelo; en la segunda parte se describen los métodos que se utilizaron para la caracterización de dichos polímeros modelo y de otros polímeros (polímeros no-modelo tipo INSA) obtenidos también por polimerización aniónica, y de los cuales se tenía información parcial ya que éstos no habían sido caracterizados por RMN.

#### 3.1) Plan de trabajo.

Con el propósito de desarrollar un procedimiento por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , que permita la caracterización de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno aniónicos, en términos de su microestructura, composición monomérica y distribución de diadas principalmente, así como de algunas otras variables tales como sus longitudes promedio y números promedio de bloques; se trabajó de acuerdo al siguiente plan de trabajo:

El plan de trabajo consistió de los siguientes puntos:

- 1) Determinación del contenido de venenos en cada uno de los reactivos empleados;
- 2) Síntesis de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno, con microestructura y composición controlada vía polimerización aniónica, con el objeto de contar con material polimérico de características bien definidas particularmente su microestructura y composición; y a los cuales se les llamó "polímeros modelo";
- 3) Caracterización de los polímeros modelo por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  (determinación de microestructura, composición monomérica, distribución de diadas, contenido de estireno al azar y en bloque);
- 4) Determinación de la microestructura mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR), para contrastar estos resultados con aquellos obtenidos mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ;
- 5) Caracterización de algunos polímeros modelos por cromatografía de permeación en gel (GPC), y calorimetría diferencial de barrido (DSC);
- 6) Una vez sistematizado el procedimiento de caracterización por RMN, se procedió a la aplicación de dicho procedimiento a la caracterización de una serie de polímeros aniónicos<sup>(81)</sup> que no habían sido analizados por esta técnica.

Todos los polímeros modelo (polibutadienos y copolímeros SBR) fueron sintetizados mediante un proceso por polimerización aniónica, para lo cual fueron empleados los reactivos que se indican en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1, Materias primas.

| Reactivos.                               | Función.                           |
|--|------------------------------------|
| Ciclohexano.                             | Disolvente.                        |
| Butadieno y/o Estireno.                  | Monómeros.                         |
| Nitrógeno.                               | Atmósfera inerte y gas acarreador. |
| <i>n</i> -Butil-litio ( <i>n</i> -BuLi). | Iniciador.                         |
| N,N,N',N'-Tetrametiletildiamina (TMEDA). | Modificador de la microestructura. |
| Alcohol isopropílico.                    | Agente desactivador.               |
| 2,6-Diterbutil-4metilfenol (BHT).        | Antioxidante.                      |

A continuación se describen con más detalle cada uno de los experimentos llevados a cabo en la síntesis y caracterización de los polímeros antes referidos, así como el equipo y materiales empleados en dichos trabajo.

### 3.1.1) Síntesis previas.

Antes de proceder con la síntesis de los polímeros modelo, se llevó a cabo la síntesis de dos polímeros: (a) un polibutadieno, y (b) un copolímero de butadieno-estireno.

Durante dichas síntesis fue empleado el método de titulación de venenos<sup>(82)</sup> (cualquier sustancia capaz de impedir el proceso de polimerización), con el objeto de conocer la cantidad de éstos en cada uno de los diferentes reactivos empleados en el proceso de síntesis. Una vez obtenida dicha información, se procedió con la síntesis de los polímeros modelo, pero sin titular los venenos, esto con el objeto de suprimir el uso del indicador<sup>(82)</sup>, para evitar las posibles interferencias que pudieran ocasionar las señales de resonancia correspondientes a éste sobre las señales de resonancia de los polímeros modelo.

### 3.1.2) Síntesis de polímeros modelo con microestructura y composición controlada.

Previo a la adición del disolvente y monómero(s) al reactor de polimerización, estos materiales fueron pasados a través de columnas empacadas con alúmina y maya molecular # 3, con el objeto de eliminar la mayor cantidad de impurezas presentes en dichos compuestos, tales como trazas de agua, inhibidor de la polimerización térmica (*t*-butilcatecol), etc., los cuales promueven la desactivación del proceso de polimerización.

### Modificación de microestructura.

La modificación de la microestructura de la parte butadiénica se llevo a cabo variando la cantidad de TMEDA en relación con la cantidad de iniciador, en este sentido se estudiaron los efectos sobre la microestructura de tres diferentes relaciones molares de *n*-BuLi:TMEDA: 1:0, 1:1 y 1:2. En cuanto a la composición monomérica, se estudiaron dos diferentes relaciones en masa *butadieno/estireno*: 70/30 y 90/10.

Tabla 3.2, Condiciones de síntesis.

| Muestra. | Tipo de Polímero. | Relación Monomérica (Btd/Sty) en masa. | Relación ( <i>n</i> -BuLi:TMEDA). |
|----------|-------------------|--|-----------------------------------|
| M-0095   | BR lineal         | 100/0                                  | 1 : 0                             |
| M-0097   | BR lineal         | 100/0                                  | 1 : 1                             |
| M-0099   | BR lineal         | 100/0                                  | 1 : 2                             |
| M-0102   | SBR en Bloques.   | 70/30                                  | 1 : 0                             |
| M-0104   | SBR en Bloques.   | 70/30                                  | 1 : 1                             |
| M-0105   | SBR en Bloques.   | 70/30                                  | 1 : 2                             |
| M-0106   | SBR al Azar.      | 70/30                                  | 1 : 0                             |
| M-0108   | SBR al Azar.      | 70/30                                  | 1 : 1                             |
| M-0109   | SBR al Azar.      | 70/30                                  | 1 : 2                             |
| M-0121   | SBR al Azar.      | 90/10                                  | 1 : 0                             |
| M-0123   | SBR al Azar.      | 90/10                                  | 1 : 1                             |
| M-0124   | SBR al Azar.      | 90/10                                  | 1 : 2                             |

En la Tabla 3.2, se presenta el resumen de los polímeros modelo sintetizados, indicando su clave de identificación, el tipo de polímero, el peso molecular teórico, la composición monomérica teórica, así como la relación *n*-BuLi:TMEDA empleada.

### 3.1.3) Condiciones de reacción.

A continuación se describen las condiciones de reacción empleadas en la síntesis de los polímeros modelos. Se trabajó procurando mantener el peso molecular constante al rededor de 100, 000 g/mol; esto se logró manteniendo constantes la cantidad de monómero e iniciador en función de la cantidad de venenos, previamente determinados. Lo anterior esta basado en el hecho de que en polimerización aniónica el peso molecular de cualquier polímero deseado es simplemente la relación estequiométrica entre los gramos de monómero y moles de iniciador (expresión 3.1):

$$\text{Peso Molecular} = \frac{\text{Gramos de Monómero}}{\text{Moles de Iniciador}} \quad (3.1)$$

En la Tabla 3.3 se resumen las condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de cada uno de los diferentes polímeros modelo.

Tabla 3.3, Condiciones de reacción para polímeros modelo.

| Concepto.                                     | Polibutadienos  | SBR en Bloque<br>(30% de estireno) | SBR al Azar<br>(30% de estireno) | SBR al Azar<br>(10% de estireno) |
|---|-----------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Relación Solvente/Monómero.                   | 10/1 en masa.   | 10/1 en masa.                      | 10/1 en masa.                    | 10/1 en masa.                    |
| Relación Butadieno/Estireno.                  | 100/0           | 70/30                              | 70/30                            | 90/10                            |
| Cantidad de Ciclohexano.                      | 1000 ml.        | 2000 ml.                           | 2000 ml.                         | 2000 ml.                         |
| Adición de monómeros.                         | Total.          | Secuencial.                        | Simultánea.                      | Simultánea.                      |
| Cantidad de Butadieno.                        | 130 ml.         | 175 ml.                            | 175 ml.                          | 225 ml.                          |
| Cantidad de Estireno.                         |                 | 50 ml.                             | 50 ml.                           | 20 ml.                           |
| Cantidad de TMEDA.                            | **              | **                                 | **                               | **                               |
| Cantidad de iniciador.                        | 05 ml, [1.79 M] | 0.9 ml, [1.79 M].                  | 0.9 ml, [1.79 M].                | 0.9 ml, [1.79 M].                |
| Tiempo de reacción para la parte estirénica   |                 | 30 min.                            | 30 min.                          | 10 min.                          |
| Tiempo de reacción para la parte butadiénica. | 40 min.         | 40 min.                            | 40 min.                          | 40 min.                          |
| Tiempo de reacción total.                     | 40 min.         | 70 min.                            | 70 min.                          | 50 min.                          |
| Temperatura inicial.                          | 70°C            | 70°C                               | 70°C                             | 70°C                             |
| Temperatura pico.                             | 92°C            | 102°C                              | 105°C                            | 105°C                            |

\*\* , como anteriormente se mencionó, fueron empleadas tres diferentes relaciones de *n*-BuLi:TMEDA: 1:0, 1:1 y 1:2; en donde cada una de estas implica la síntesis de un polímero.

### 3.1.4) Procedimiento de operación del reactor de polimerización.

A continuación se describen los procedimientos de síntesis para los diferentes tipos de polímeros modelo, enfatizando aspectos relevantes de la carga de reactivos al reactor, así como de la descarga y protección de los polímeros.

#### 3.1.4.1) Síntesis de polibutadienos.

El procedimiento empleado para la síntesis de los polibutadienos modelo fue el siguiente:

1. Se enjuagó el reactor con ciclohexano durante aproximadamente 5 minutos, después de lo cual el disolvente fue desechado, colocando una atmósfera inerte (nitrógeno) dentro del reactor; haciendo circular este gas durante 3 minutos aproximadamente;
2. Se adicionó el disolvente (ciclohexano) requerido para llevar a cabo la síntesis. El cual como ya se comentó, fue purificado haciéndolo circular a través de columnas empacadas con alúmina;
3. Se adicionó el modificador (TMEDA) en la relación requerida, después de lo cual se agitó la mezcla durante aproximadamente 2 minutos;
4. Se adicionó el monómero (butadieno), el cual fue también purificado previamente, haciéndolo circular a través de las columnas empacadas con alúmina y malla molecular # 3;
5. Se adicionó el iniciador (*n*-BuLi) en la cantidad requerida para dar inicio a la polimerización;
6. Después de que el monómero fue consumido en su "totalidad", para lo cual se utilizó el criterio de la temperatura; es decir, debido a que durante la polimerización se genera calor, la temperatura se incrementó hasta un cierto valor después del cual esta disminuyó hasta alcanzar un valor asintótico, en este momento se daba por concluida la polimerización, con lo cual se procedió a retirar el polímero a través del tubo de descarga (tubo buzo), utilizando nitrógeno a presión. El polímero se recibió en una solución de alcohol isopropílico (2 M) en exceso respecto a la cantidad de iniciador, con el objeto de que todas las cadenas poliméricas activas fuesen desactivadas rápidamente.

7. Una vez que el polímero fue desactivado, se adicionó el agente protector: 2,6-Diterbutil-4-metilfenol (BHT), el cual impide la degradación del polímero durante largos periodos de almacenamiento.

#### **3.1.4.2) Síntesis de copolímeros de butadieno-estireno.**

Para el caso de la síntesis de copolímeros de tipo SBR, se aplicó un procedimiento similar al caso de los polibutadienos, pero con algunas variantes que se comentan a continuación:

Los pasos 1, 2 y 3, son los mismos que en el caso del procedimiento para polibutadienos; una vez cumplidos dichos pasos se procedió de la siguiente manera:

4. La adición de los monómeros dependió de sí el copolímero deseado era en bloques o al azar:

##### **4.1. Copolímeros en bloque:**

a) Primeramente se adicionó el estireno, el cual fue previamente purificado en columnas rellenas de alúmina;

b) Se adicionó la cantidad de iniciador requerida para dar inicio a la polimerización del estireno;

c) Una vez que el estireno polimerizó, se adicionó el butadieno, el cual también fue purificado en columnas empacadas con alúmina y de malla molecular ;

d) Una vez que el butadieno polimerizó, el polímero se retiró de acuerdo a lo indicado en los pasos 6 y 7 descritos en el procedimiento de síntesis para polibutadienos (inciso 3.1.4.1).

##### **4.2. Copolímeros al azar:**

a) Una vez que el disolvente y el modificador fueron adicionados en la cantidad requerida (pasos 1, 2 y 3 del procedimiento para la síntesis de polibutadienos), ambos monómeros: estireno y butadieno, fueron adicionados al reactor en forma simultáneamente;

b) Posteriormente a la adición de monómeros, se adicionó la cantidad de iniciador requerida para dar inicio a la copolimerización;

c) Una vez que los monómeros reaccionaron totalmente, el copolímero fue retirado del reactor, desactivándolo y protegiéndolo como se indicó en los pasos 6 y 7 del procedimiento de síntesis para polibutadienos.

En la Figura 3.1, se presenta un esquema del sistema de reactores empleado durante la síntesis de los polímeros modelo:

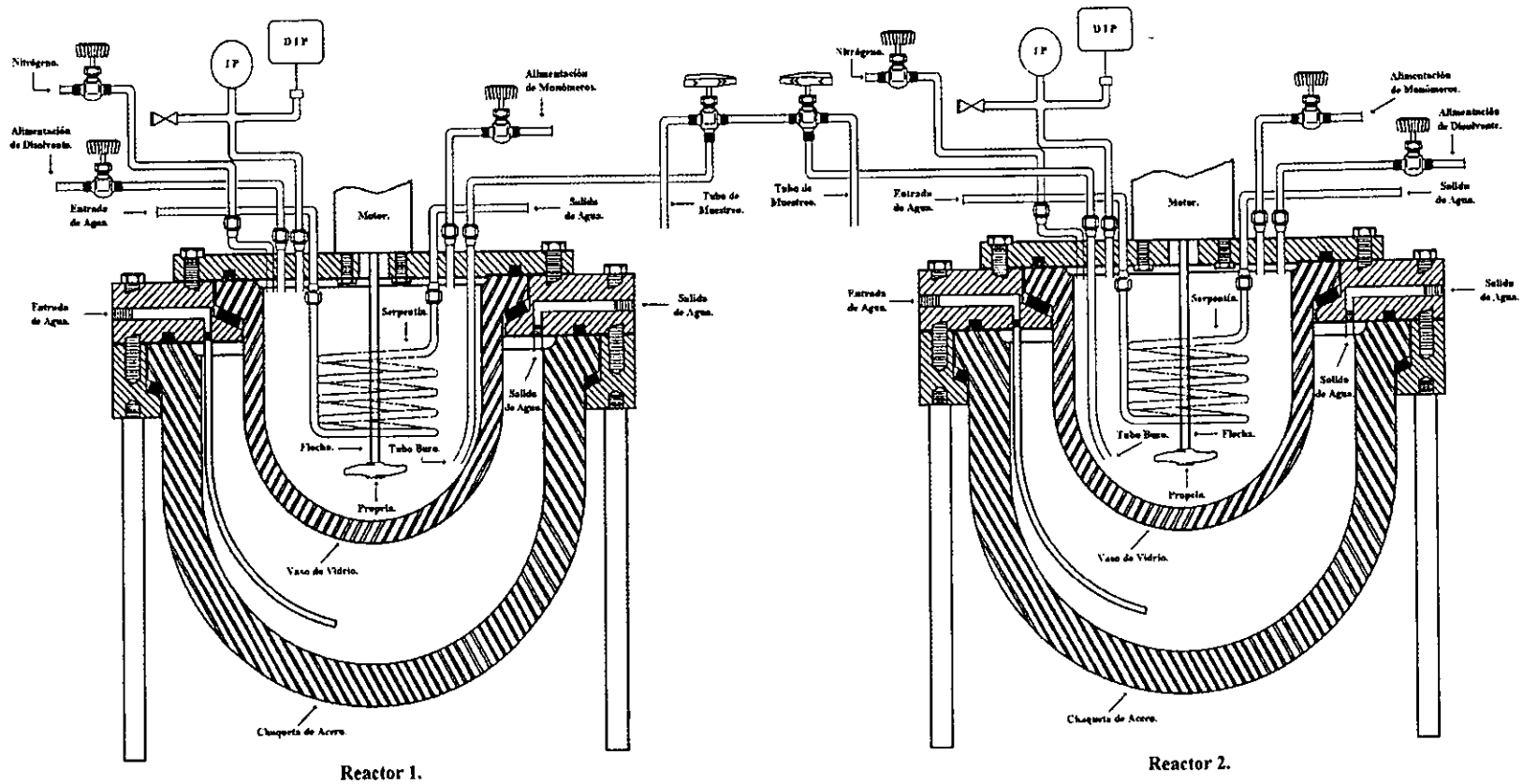


Figura 3.1, Reactores de polimerización aniónica.

Dicho sistema consta de dos reactores de vidrio enchaquetados Reactor 1 y Reactor 2, de 1.5 y 4.0 litros de capacidad, respectivamente. Cada reactor cuenta con dos baños de calentamiento de agua, uno para la chaqueta y otro para el serpentín, así como un sistema de agitación accionado por un motor eléctrico de velocidad variable. Dichos reactores forman parte de un sistema que consta de una zona de almacenamiento de monómeros y disolvente; una zona de purificación de los mismos, en la cual se localizan las columnas empacadas con alúmina y malla molecular; así como de una zona de dosificación volumétrica de reactivos que permite cargar a los reactores cantidades deseadas de solvente y monómeros. Debido a la naturaleza de la polimerización aniónica, el sistema debe estar libre de humedad y oxígeno, por lo que se procura mantenerlo hermético y con atmósfera inerte, utilizando nitrógeno a presión para transportar los diferentes materiales.

### 3.2) Técnicas y métodos de caracterización.

A continuación se describen las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales poliméricos en estudio.

#### 3.2.1) Método de caracterización por espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR).

El análisis de los polímeros en solución por espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR) se realizó en un espectrómetro NICOLET 20SXB. Los polímeros fueron disueltos en disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) hasta una concentración aproximada de 25mg/ml; determinándose los porcentajes de transmitancia correspondientes a los enlaces vinílicos ( $910\text{ cm}^{-1}$ ), *trans* ( $966\text{ cm}^{-1}$ ) y estirénicos ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), según el caso. Los espectros se obtuvieron mediante un número de barridos del espectro de 32, con un tiempo por barrido de aproximadamente 30 seg.

La microestructura y composición de los polímeros modelo se determinaron tomando como referencia los polímeros de microestructura y composición conocidas (polímeros estándares) siguientes:

- a) Polibutadieno con una microestructura: 51% *trans*, 39.9% *cis* y 9.1% vinilos;
- b) Copolímero tipo SBR con microestructura y composición siguientes: 51% *trans*, 40.5% *cis*, 8.5% vinilos y 31% de estireno.

#### Método de cuantificación por FTIR.

El método de cuantificación por FTIR, mediante el cual fue realizada la caracterización de los polímeros modelo en términos de su microestructura y composición, es el siguiente:

1. Primeramente se obtuvieron los espectros de infrarrojo empleando las condiciones anteriormente descritas, en el modo de *transmitancia* para cada uno de los polímeros modelo;
2. El cálculo de la microestructura y la composición monomérica; la primera en términos del contenido de unidades *cis*, *trans* y vinilos, en la parte butadiénica; y la segunda en términos del contenido de estireno total para el caso de copolímeros; fueron obtenidos a partir de los espectros de IR de los polímeros modelo correspondientes con base a los de los polímeros de referencia (polímeros estándar); así como de un procedimiento de cálculo, el cual esta basado en los porcentajes de transmitancia de los picos (señales) de interés de cada espectro; dicho procedimiento se describe a continuación:

#### Procedimiento de cálculo para determinación de microestructura y composición monomérica, de BR's y SBR's.

- 1) Una vez obtenidos los espectros de IR de todos los materiales, incluidos los de referencia, se trazó la línea base del pico en cuestión (línea A y/o línea A'), como se esquematiza en la Figura 3.2;
- 2) En la máxima intensidad se trazó una perpendicular a la línea base tomando como inicio dicha intensidad, con esto se generan los punto B y C (y/o C'), Figura 2.2;
- 3) En la intersección con la línea base y la máxima intensidad (puntos B, C y/o C'), éstos se extrapolan al % de transmitancia, obteniéndose los valores de I y I<sub>o</sub> (y/o I<sub>o</sub>') respectivamente, para cada uno de los diferentes tipos de unidades estructurales;
- 4) Una vez determinados los valores de I y I<sub>o</sub> para los estándares, se procedió a determinar los factores de transmitancia para cada tipo de unidad estructural (*cis*, *trans*, vinílicas y estirénicas), de acuerdo con las siguientes expresiones:

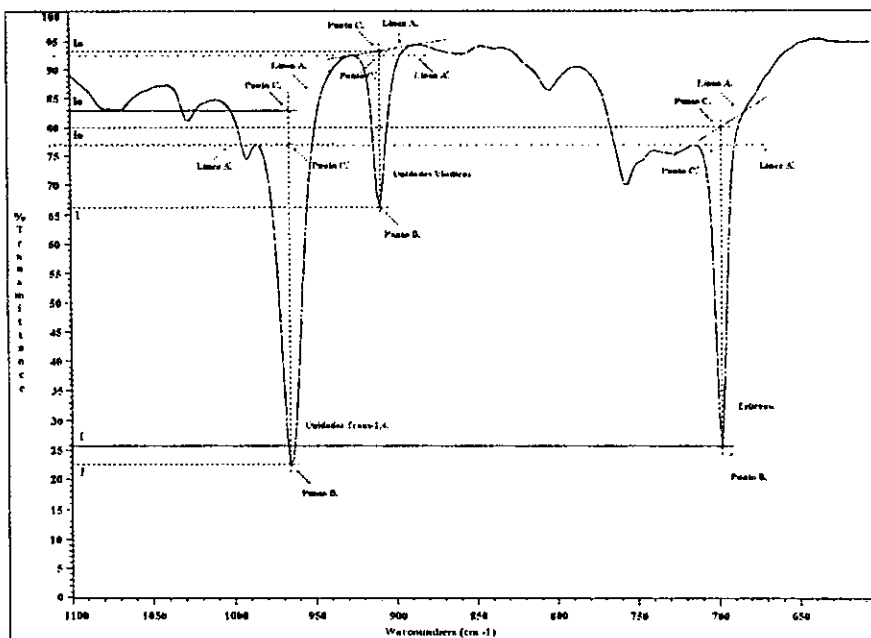


Figura 3.2, espectro de FTIR.

$$\text{Factor de Vinilos} = \frac{(\text{Valor del Estandar}) (W \text{ muestra}) (\text{Parte de Butadieno})}{\text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right)} \quad (3.2)$$

$$\text{Factor de Trans} = \frac{(\text{Valor del Estandar}) (W \text{ muestra}) (\text{Parte de Butadieno})}{\text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right)} \quad (3.3)$$

$$\text{Factor de Estireno} = \frac{(\text{Valor del Estandar}) (W \text{ muestra})}{\text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right)} \quad (3.4)$$

En donde W, es el peso de la muestra (cantidad de muestra) empleado en la preparación de la solución analizada, y las "partes de butadieno" son determinadas mediante la siguiente expresión:

$$\text{Parte de Butadieno} = \frac{100 - \text{Cantidad de Estireno}}{100} \quad (3.5)$$

Una vez determinados dichos factores de transmitancia, se procedió a la determinación de los porcentajes de las unidades estructurales, mediante el empleo de las siguientes expresiones:

$$\% \text{ de Vinilos} = \frac{(\text{Factor de Vinilos}) \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right)}{(W \text{ muestra}) (\text{Parte de Butadieno})} \quad (3.6)$$

$$\% \text{ de Trans} = \frac{(\text{Factor de Trans}) \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right)}{(W \text{ muestra}) (\text{Parte de Butadieno})} \quad (3.7)$$

$$\% \text{ de Cis} = 100 - (\% \text{ Trans} + \% \text{ Vinilos}) \quad (3.8)$$

$$\% \text{ de Estireno} = \frac{(\text{Factor de Estireno}) \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right)}{(W \text{ muestra})} \quad (3.9)$$



### 3.2.2) Condiciones espectrales para RMN de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .

El análisis de los polímeros por RMN de  $^{13}\text{C}$  como de  $^1\text{H}$  se hizo utilizando dos espectrómetros de resonancia magnética nuclear, uno marca BRUKER AC300 y otro de marca BRUKER AC500; las condiciones espectrales para la obtención de dichos espectros se ajustaron dependiendo de si se trabajaba en RMN de  $^{13}\text{C}$  o RMN de  $^1\text{H}$ . A continuación se describen dichas condiciones en términos de: el pulso de radiofrecuencia, tiempo de repetición de pulso, ancho espectral, número de barridos.

#### Condiciones espectrales para RMN de $^{13}\text{C}$ .

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de todas las muestras fueron obtenidos en un espectrómetro marca BRUKER AC300 a 75.47 MHz; a una temperatura de 30°C; en soluciones de los polímeros en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), con una concentración de aproximadamente 10 % w/v. Los desplazamientos químicos para los diferentes tipos de carbonos fueron determinados a partir del desplazamiento químico del cloroformo deuterado, el cual es de 77.0 ppm relativas a tetrametilsilano (TMS). El ancho espectral fue de 17.857 KHz (236 ppm); con un pulso de 2.1  $\mu\text{s}$  (pulso de 45°); un número de puntos adquiridos de 16K (16,000); con una velocidad de repetición de pulso de 1.099 segundos; y un número de barridos del espectro de 4000. Por otra parte, los espectros de algunas muestras (M-0099 y M-0104) fueron obtenidos en un espectrómetro marca BRUKER AC500, a 75.47 MHz, en condiciones de temperatura y concentración idénticas a las anteriores, pero en este caso se adiciono a la solución del polímero una pequeña cantidad de acetilacetato de cromo [ $\text{Cr}(\text{OAcAc})_3$ ]; se empleó un pulso de 30°; el ancho espectral fue de 17.857 KHz (236 ppm); con un número de puntos adquiridos de 20K (20,000); un tiempo de repetición de pulso de 10 segundos; un número de barridos del espectro de 512; y con una relación señal a ruido de aproximadamente 160:1.

#### Condiciones espectrales para RMN de $^1\text{H}$ .

Para los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , estos fueron también corridos en los espectrómetros BRUKER AC300 y AC500. Los polímeros analizados en el espectrómetro AC300 fueron obtenidos a 300 MHz; a partir de soluciones de los polímeros en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) en una concentración de aproximadamente 5 % w/v; a una temperatura de 30°C. Los desplazamientos químicos para los diferentes tipos de átomos de hidrógeno fueron determinados a partir del desplazamiento del cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), el cual es de 7.26 ppm relativas a TMS. El ancho espectral fue de 3400 Hz (11.3 ppm); con un pulso de 7.9  $\mu\text{s}$  (pulso de 90°); un número de puntos adquiridos de 16K (16,000); con una velocidad de repetición de 10.3 segundos; y un número de barridos del espectro de 4000. Por lo que respecta a las muestras tratadas en el espectrómetro AC500, los espectros fueron obtenidos a 500 MHz; en condiciones de temperatura y concentración similares a las del caso anterior; el ancho fue de 5733 Hz (19 ppm); con un pulso de 6.6  $\mu\text{s}$ ; un número de puntos adquiridos de 32K (32,000); con una velocidad de repetición de pulso de 10 segundos; y un número de barridos del espectro de 4000.

A continuación se describen los métodos de cuantificación empleados en la caracterización por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  de los diferentes polímeros modelo. Es oportuno enfatizar que para el caso de  $^{13}\text{C}$ , es posible calcular la microestructura y composición monomérica de los polímeros de interés utilizando dos relaciones de áreas diferentes, por lo que se les designaron como: a) *método de relación de áreas de todo el espectro*, RATE; y b) *método de relación de áreas específicas*, RAE. En el apéndice A se presenta una explicación más detallada de la derivación de las ecuaciones que se utilizaron en cada uno de dichos métodos.

### 3.2.3) Métodos de caracterización para polibutadieno por RMN de $^{13}\text{C}$ .

#### 3.2.3.1) Método de relación de áreas de todo el espectro (RATE).

En el presente trabajo se procedió a la caracterización de los polibutadienos modelo por RMN en términos de: la microestructura, la distribución de diadas, las longitudes promedio y números promedio de secuencias estructurales; para ello se emplearon una serie de ecuaciones basadas en una relación de áreas de las señales de resonancia del espectro. No obstante, cabe mencionar que dichas ecuaciones están basadas en los trabajos presentados por **Katritzky**<sup>(83)</sup> y **Chen Xiaonong**<sup>(84)</sup>; en donde, dichos investigadores plantearon una serie de ecuaciones con el objeto de caracterizar una serie de copolímeros de butadieno-estireno sintetizados vía polimerización aniónica en términos de su microestructura, composición, distribución de diadas, así como de longitudes promedio y números promedio de bloques. El desarrollo de dichas ecuaciones fue basado en dos aspectos: a) En una relación de intensidades de las señales de resonancia, y b) En la asignación de 26 y 35 señales de resonancia en la región alifática del espectro (24 a 47 ppm).

Aprovechando la similitud que existe entre la copolimerización aniónica de butadieno y estireno, con la homopolimerización de butadieno, en cuanto a que en ambos casos ocurre la adición de las unidades butadiénicas en sus tres formas estructurales posibles (*cis*, *trans* y vinilos), se propone el desarrollo de una serie de ecuaciones similares, las cuales nos permitan caracterizar polibutadienos aniónicos en términos de: su microestructura, distribución de diadas, longitudes promedio y números promedio de bloques. Sin embargo, a diferencia de las ecuaciones planteadas por **Katritzky**<sup>(83)</sup> y **Chen Xiaonong**<sup>(84)</sup>, en el presente trabajo el desarrollo de las ecuaciones empleadas fue basado en dos aspectos: a) una relaciones de las áreas de cada una de las señales de resonancia, y b) en la asignación de 22 señales en la región alifática del espectro (24 a 47 ppm). Lo anterior a su vez esta basado en el hecho de que en resonancia magnética nuclear tanto las intensidades como las áreas de cada una de las señales son directamente proporcionales al número de átomos que las originan<sup>(58,61)</sup>.

Por otra parte, para evitar dificultades debidas al traslape de señales, fueron tomadas en cuenta las dos condiciones planteada por **Chen Xiaonong**<sup>(84)</sup>:

- La concentración de la diada  $D_A D_B$ , es igual a aquella de la diada  $D_B D_A$ , para dos unidades monoméricas A, B cualquiera que sean estas;
- El valor del *efecto nuclear overhauser* (NOE) de carbonos alifáticos de tipo metileno ( $\text{CH}_2$ ), es el mismo que para carbonos alifáticos de tipo metino (CH).

El primer paso para el análisis cuantitativo de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los diferentes polibutadienos modelo fue la asignación adecuada de las señales que aparecen en cada uno de dichos espectros; esto se realizó en función de los desplazamientos químicos de cada una de las diferentes secuencias estructurales (diadas y/o triadas), reportados en las Tablas 2.12 y 2.13 (inciso 2.4).

Dado que el área de cualquier señal en RMN es directamente proporcional al número de átomos que la originan, la cantidad relativa de dichos átomos puede ser representada mediante porcentajes molares, de manera que una vez concluida la asignación de todas las señales se procedió a determinar las fracciones mol que representan las áreas de cada una de las señales de resonancia que aparecen en la región alifática del espectro (24.5 a 47 ppm) mediante el empleo de la expresión 3.10; en donde  $X_{S_i}$  es la fracción mol correspondiente a la señal  $i$ -ésima;  $A_{S_i}$ , es el área correspondiente a la señal  $i$ -ésima en la región alifática del espectro, y  $\sum A_{S_i}$ , es la suma total de las áreas

$$X_{S_i} = \frac{A_{S_i}}{\sum_{i=1}^{i=40} A_{S_i}} \quad (3.10)$$

correspondientes a todas las señales presentes en la región alifática del espectro.

A partir de dichas fracciones mol, así como de la correcta asignación de las señales de resonancia fue posible realizar el planteamiento de las diferentes ecuaciones que permiten realizar el análisis cuantitativo de los diferentes polibutadienos aniónicos en términos de las variables anteriormente mencionadas.

### Microestructura.

La microestructura (contenido de unidades *cis*, *trans* y vinilos) de los polibutadienos modelos se determinó mediante las siguientes expresiones:

$$\text{Fracción Mol Total Vinilos} = 0.5 \left( \sum_{i=8}^{i=10} X_{S_i} + X_{S_{13}} + \sum_{i=15}^{i=22} X_{S_i} \right) \quad (3.11)$$

$$\text{Fracción Mol Total Cis} = 0.5 \left( 2X_{S_1} + X_{S_A} + X_{S_2} \right) \quad (3.12)$$

$$\text{Fracción Mol Total Trans} = 0.5 \left( X_{S_A} + \sum_{i=3}^{i=7} X_{S_i} + X_{S_{11}} + X_{S_{12}} + X_{S_{14}} - X_{S_1} \right) \quad (3.13)$$

No obstante, para el caso de las unidades vinílicas es posible hacer otras dos determinaciones, utilizando para ello las expresiones siguientes:

$$X_{S_{II_i}} = \frac{A_{S_{II_i}}}{\sum_{i=1}^{i=20} A_{S_{II_i}}} \quad (3.14)$$

$$X_{S_{II_{20}}} = \frac{A_{S_{II_{20}}}}{\sum_{i=1}^{i=20} A_{S_{II_i}}} \quad (3.15)$$

en donde:  $X_{S_{II_i}}$ , es la fracción mol correspondiente a la señal  $i$ -ésima presente en la región olefínica del espectro;  $A_{S_{II_i}}$ , es el área correspondiente a dicha señal  $i$ -ésima; y  $\sum A_{S_{II_i}}$ , es la suma total de las áreas correspondientes a todas las señales presentes en dicha región del espectro (Tabla 2).

Finalmente, para calcular el porcentaje real o total de cada una de las unidades estructurales se empleó la siguiente expresión:

$$\% \text{ Real de la unidad } X = \frac{\text{Fracción Mol total de la Unidad } X}{\sum \text{Fracción Mol Total de cada Unidad}} \times 100 \quad (3.16)$$

en donde  $X$ , es la unidad estructural de interés (*cis*, *trans* y/o vinilos).

### Distribución de diadas.

La distribución de las diferentes diadas monoméricas que pueden formarse a partir de las diferentes unidades estructurales [*cis* (C), *trans* (T) y vinilos (V)] en polibutadienos, fue determinada a partir del empleo de las siguientes expresiones:

$$VC = X_{S_1} = \frac{A_{S_1}}{\sum_{i=1}^{i=21} A_{S_i}} \quad (3.17)$$

$$VT = X_{S_3} = \frac{A_{S_3}}{\sum_{i=1}^{i=21} A_{S_i}} \quad (3.18)$$

$$CV = VC \quad (3.19)$$

$$TV = VT \quad (3.20)$$

$$VV = 0.5 (X_{S_4} + X_{S_7} + X_{S_9} + X_{S_{10}} + X_{S_{11}} + \sum_{i=13}^{i=21} X_{S_i}) \quad (3.21)$$

$$CC = \frac{0.5 (X_{S_2} + X_{S_A})^2}{\left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\}} \quad (3.22)$$

$$TT = \frac{0.5 \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right)^2}{\left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\}} \quad (3.23)$$

$$CT = TC = \frac{0.5 \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) (X_{S_2} + X_{S_A})}{\left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\}} \quad (3.24)$$

### Longitud promedio de bloques.

En la polimerización de butadieno por solución aniónica, las moléculas de butadieno se adicionan a los centros activos en cualquiera de sus tres formas estructurales posibles: *cis*, *trans* y vinílicas; por lo tanto, es posible que se formen bloques de dichas unidades, ya sea de un solo tipo de éstas, o de las posibles combinaciones que puedan darse entre ellas. Katritzky<sup>(52)</sup> y Chen Xiaonong<sup>(53)</sup> reportan que en cualquier tipo de polímero consistente de las unidades estructurales A, B, C, ..., Z; las longitudes promedio de los bloques que pueden formarse a partir de dichas unidades, pueden ser obtenidas a partir de la distribución de diadas en el polímero mediante las expresiones siguientes:

$$L_A = \left( 1 + \frac{AA}{AB + AC + \dots + AX} \right) \quad (3.25)$$

$$L_{A,B} = 1 + \left( \frac{AA + 2AB + BB}{AC + \dots + AX + BC + \dots + BX} \right) \quad (3.26)$$

Con base en dichas expresiones fue posible derivar las expresiones para la determinación de las longitudes promedio de los bloques de unidades *cis* [ $L_{(C)}$ ], *trans* [ $L_{(T)}$ ], vinilo [ $L_{(V)}$ ], *cis-trans* [ $L_{(C,T)}$ ], *cis*-vinil [ $L_{(C,V)}$ ] y *trans*-vinil [ $L_{(T,V)}$ ], las cuales se presentan a continuación:

$$L_c = \left( 1 + \frac{CC}{CT + CV} \right) \quad (3.27) \quad L_\tau = \left( 1 + \frac{TT}{CT + TV} \right) \quad (3.28)$$

$$L_v = \left( 1 + \frac{VV}{VC + VT} \right) \quad (3.29) \quad L_{c,\tau} = 1 + \left( \frac{CC + TT + 2CT}{CV + TV} \right) \quad (3.30)$$

$$L_{c,v} = 1 + \left( \frac{CC + VV + 2CV}{TV + CT} \right) \quad (3.31) \quad L_{\tau,v} = 1 + \left( \frac{TT + VV + 2TV}{CV + CT} \right) \quad (3.32)$$

en donde: CC, TT, CT, VC, VT y VV representan la concentración (fracción mol) de las diadas monoméricas correspondientes.

**Número promedio de bloques.**

Este concepto ó término se refiere como su nombre lo dice, al número promedio de veces que se puede tener un cierto tipo de bloque a lo largo de las cadenas poliméricas. **Katritzky**<sup>(83)</sup> y **Chen Xiaonong**<sup>(84)</sup> reportan que a partir de los porcentajes relativos de las diferentes unidades estructurales, y de las longitudes promedio de bloques, es posible determinar el número promedio de cada uno de los diferentes tipos de bloques en el polímero, para lo cual proponen el empleo de las expresiones siguientes:

$$N_A = \left( \frac{\% A}{L_A} \right) \quad (3.33)$$

$$N_{A,B} = \left( \frac{\% A + \% B}{L_{A,B}} \right) \quad (3.34)$$

Con base en dichas expresiones fue posible derivar las expresiones para la determinación de los números promedio de los bloques de unidades *cis* [ $N_{(C)}$ ], *trans* [ $N_{(T)}$ ], vinilo [ $N_{(V)}$ ], *cis-trans* [ $N_{(C,T)}$ ], *cis-vinil* [ $N_{(C,V)}$ ] y *trans-vinil* [ $N_{(T,V)}$ ], presentes en polibutadienos:

$$N_C = \left( \frac{\% C}{L_C} \right) \quad (3.35)$$

$$N_T = \left( \frac{\% T}{L_T} \right) \quad (3.36)$$

$$N_V = \left( \frac{\% V}{L_V} \right) \quad (3.37)$$

$$N_{C,T} = \left( \frac{\% C + \% T}{L_{C,T}} \right) \quad (3.38)$$

$$N_{C,V} = \left( \frac{\% C + \% V}{L_{C,V}} \right) \quad (3.39)$$

$$N_{T,V} = \left( \frac{\% T + \% V}{L_{T,V}} \right) \quad (3.40)$$

donde: % C, % T y % V, son las fracciones mol totales para cada una de las diferentes unidades estructurales presentes en los polibutadienos.

**Tendencias de la polimerización.**

**Chen Xiaonong**<sup>(84)</sup> explicó la tendencia de dos monómeros (butadieno y estireno) a distribuirse en las cadenas poliméricas de un copolímero mediante un parámetro que definió como: *el valor absoluto de la diferencia entre el número promedio de los bloques de unidades estructurales diferentes ( $N_{A,B}$ ), y los números promedio de los bloques de unidades estructurales iguales ( $N_A$  y  $N_B$ ), de manera tal que entre mayor es el valor de la diferencia de dicho parámetro, mayor es la tendencia hacia producir la mezcla del bloque A-B*, (expresión 3.41).

$$\left| N_{A,B} - N_A - N_B \right| \quad (3.41)$$

Aprovechando la similitud que existe entre la copolimerización aniónica de los monómeros butadieno y estireno, con la homopolimerización de butadieno, en cuanto a que en ambos casos ocurre la adición ordenada (una a una) de las diferentes estructuras, se propone la determinación de la tendencia a la formación de bloques compuestos de unidades CT, CV y TV utilizando expresiones desarrolladas a partir de la expresión 3.41 (ecuaciones 3.42 a 3.44).

$$\left| N_{C,T} - N_C - N_T \right| \quad (3.42)$$

$$\left| N_{C,V} - N_C - N_V \right| \quad (3.43)$$

$$\left| N_{T,V} - N_T - N_V \right| \quad (3.44)$$

### 3.2.3.2) Método de relación de áreas específicas (RAE).

Este método consiste en la determinación de la microestructura mediante las áreas correspondientes a las señales específicas para las unidades *cis*, *trans* y vinílicas. Las cuales para el caso de las unidades *cis* y *trans* son aquellas señales reportadas en la Tabla 2.12 como: S<sub>2</sub> y S<sub>6</sub>; mientras que para el caso de las unidades vinílicas se cuenta con dos señales específicas: S<sub>II1</sub> y S<sub>II20</sub>, en la región olefínica del espectro (Tabla 2.13); las expresiones empleadas para la determinación de la microestructura mediante este método fueron las siguientes:

$$A_{cis} = \frac{A_{S_2}}{2} \quad (3.45)$$

$$A_{trans} = \frac{A_{S_6}}{2} \quad (3.46)$$

$$A_{vinilos \{S_{II_1}\}} = A_{vinilos \{S_{II_1}\}} \quad (3.47)$$

$$A_{vinilos \{S_{II_{20}}\}} = A_{vinilos \{S_{II_{20}}\}} \quad (3.48)$$

Una vez obtenidas las correspondientes áreas específicas para cada una de las unidades estructurales, el cálculo de la microestructura se realizó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Real de la unidad X} = \frac{\text{Area específica de la unidad X}}{\sum \text{Areas específicas de todas las unidades}} \times 100 \quad (3.49)$$

en donde: X es la unidad deseada (*cis*, *trans* o vinilos).

### 3.2.4) Métodos de caracterización para copolímeros de butadieno-estireno por RMN de $^{13}\text{C}$ .

#### 3.2.4.1) Método de relación de áreas de todo el espectro (RATE).

Para llevar a cabo la caracterización de los copolímeros modelo SBR, en términos de su microestructura, composición monomérica, distribución de diadas, longitudes promedio y números promedio de secuencias estructurales, fue necesario el planteamiento de una nueva serie de expresiones, las cuales al igual que en el caso anterior (polibutadienos), están basadas en una relación de áreas de las señales correspondientes a la región alifática del espectro de  $^{13}\text{C}$ , la cual en este caso comprende aproximadamente de 24.5 a 47 ppm. Cabe mencionar que dichas expresiones están basadas en los trabajos presentados por **Katritzky**<sup>(83)</sup> y **Chen Xiaonong**<sup>(84)</sup>, en donde, dichos investigadores emplearon una serie de expresiones las cuales están basadas principalmente en dos aspectos: a) en una relación de intensidades de las señales de resonancia, y b) en dichos trabajos sólo se presentan asignaciones sobre 26 y 35 señales de resonancia de la región alifática del espectro, respectivamente. A diferencia de dichas expresiones, en el presente trabajo las expresiones empleadas están basadas en una relación de las áreas de cada una de las señales de resonancia, así como en la asignación sobre 40 señales en la región alifática del espectro; esto a su vez está basado en el hecho de que en resonancia magnética nuclear las áreas de cada una de las señales son directamente proporcionales al número de átomos que las originan<sup>(58,61)</sup>. Además, para evitar dificultades debidas al traslape de señales, fueron tomadas en cuenta las dos condiciones planteada por **Chen Xiaonong**<sup>(84)</sup> (ver inciso 3.2.3)

Al igual que en el caso de polibutadienos (inciso 3.2.3), el primer paso para el análisis cuantitativo de los espectros de  $^{13}\text{C}$  de los diferentes SBR's fue la asignación adecuada de las señales de resonancia; lo cual se realizó en función de los desplazamientos químicos de cada una de las diferentes secuencias estructurales (diadas y triadas) reportados en las Tablas 2.14 y 2.15. Posteriormente se procedió a determinar las fracciones mol que representan las áreas de cada una de las señales de resonancia presentes en la región alifática del espectro, para lo cual se empleó la expresión 3.10. Es a partir de dichas fracciones mol que es posible realizar el análisis cuantitativo de los diferentes parámetros para los copolímeros modelo: microestructura, composición monomérica, distribución de diadas, así como longitudes promedio y números promedio de bloques.

#### Microestructura y composición monomérica.

Las expresiones empleada son las siguientes:

$$\text{Fracción Mol Total } \textit{Cis} = 0.5(2X_{S_1} + 2X_{S_2} + X_{S_3} + X_{S_4} + X_{S_A}) \quad (3.50)$$

$$\text{Fracción Mol Total } \textit{Trans} = 0.5(2X_{S_6} + 2X_{S_7} + \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + X_{S_{11}} + \sum_{i=12}^{i=14} X_{S_i} + X_{S_A} - X_{S_1}) \quad (3.51)$$

Por lo que respecta al contenido de unidades vinílicas y estirénicas, éste es obtenido conjuntamente cuando se trabaja con las señales de la región alifática del espectro mediante la siguiente expresión:

$$\text{Fracción Mol Total (V+S)} = 0.5 \left\{ \sum_{i=13}^{i=24} X_{S_i} + \sum_{i=26}^{i=40} X_{S_i} - (X_{S_2} + X_{S_6} + X_{S_7}) \right\} \quad (3.52)$$

No obstante, existe la posibilidad de obtener los porcentajes relativos de dicha unidades independientemente utilizando para ello las señales asignadas a este tipo de unidades en la región olefínica del espectro (Tabla 2.15, inciso 2.4), para lo cual se determinan las fracciones mol de las señales correspondientes mediante el empleo de las siguientes expresiones:

Unidades estirénicas:

$$X_{S\Pi_1} = \frac{A_{S\Pi_1}}{\sum_{i=1}^{17} A_{S\Pi_i}} \quad (3.53)$$

$$X_{S\Pi_{16}} = \frac{A_{S\Pi_{16}}}{\sum_{i=1}^{17} A_{S\Pi_i}} \quad (3.54)$$

Unidades vinílicas:

$$X_{S\Pi_2} = \frac{A_{S\Pi_2}}{\sum_{i=1}^{17} A_{S\Pi_i}} \quad (3.55)$$

$$X_{S\Pi_{17}} = \frac{A_{S\Pi_{17}}}{\sum_{i=1}^{17} A_{S\Pi_i}} \quad (3.56)$$

en donde:  $X_{S\Pi_i}$ , es la fracción mol correspondiente a la señal  $i$ -ésima presente en la región olefinica;  $A_{S\Pi_i}$ , es el área correspondiente a dicha señal  $i$ -ésima; y  $\sum A_{S\Pi_i}$ , es la suma total de las áreas de todas las señales presentes en dicha región del espectro.

Con base en las cuatro expresiones anteriores, los porcentajes relativos de unidades vinílicas y estirénicas son determinados independientemente uno del otro, mediante las siguientes expresiones:

$$\% V = \% (V+S) \left( \frac{X_{S\Pi_2}}{X_{S\Pi_1} + X_{S\Pi_2}} \right) \quad (3.57)$$

$$\% S = \% (V+S) \left( \frac{X_{S\Pi_1}}{X_{S\Pi_1} + X_{S\Pi_2}} \right) \quad (3.58)$$

$$\% V = \% (V+S) \left( \frac{X_{S\Pi_{17}}}{X_{S\Pi_{16}} + X_{S\Pi_{17}}} \right) \quad (3.59)$$

$$\% S = \% (V+S) \left( \frac{X_{S\Pi_{16}}}{X_{S\Pi_{16}} + X_{S\Pi_{17}}} \right) \quad (3.60)$$

Finalmente, para calcular los porcentajes totales ó reales de cada una de las diferentes unidades estructurales de la parte butadiénica (*cis*, *trans* y vinilos), se empleó la siguiente expresión:

$$\% \text{ Real de la unidad X} = \frac{\text{Fracción Mol total de la Unidad X}}{\sum \text{Fracción Mol Total de cada Unidad}} \times 100 \quad (3.61)$$

en donde: X es la unidad estructural de interés (*cis*, *trans* y/o vinilos).

Por lo que se refiere a la composición monomérica; es decir, el porcentaje de estireno total, éste se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ de Estireno total} = \frac{\% \text{ Relativo de Estireno}}{\sum \% \text{ Relativos de todas las unidades}} \times 100. \quad (3.62)$$

Debido a que es posible determinar dos fracciones mol totales para unidades vinílicas y dos para estirénicas a partir de señales diferentes, la substitución de una pareja de dichos datos (una correspondiente a unidades vinílicas y una a estirénicas) en la expresión anterior generará una serie de resultados diferentes, de manera que se tendrán dos series de resultados.



**Distribución de diadas.**

La distribución de las diferentes diadas monoméricas que pueden formarse a partir de las diferentes unidades estructurales *cis* (C), *trans* (T), vinílicas (V) y estirénicas (S) en copolímeros de butadieno-estireno, fue determinada con base en las expresiones siguientes:

$$VC = X_{S_1} = \frac{A_{S_1}}{\sum_{i=1}^{i=40} A_{S_i}} \quad (3.63)$$

$$SC = X_{S_2} = \frac{A_{S_2}}{\sum_{i=1}^{i=40} A_{S_i}} \quad (3.64)$$

$$VT = X_{S_6} = \frac{A_{S_6}}{\sum_{i=1}^{i=40} A_{S_i}} \quad (3.65)$$

$$ST = X_{S_7} = \frac{A_{S_7}}{\sum_{i=1}^{i=40} A_{S_i}} \quad (3.66)$$

$$CV = VC \quad (3.67)$$

$$CS = SC \quad (3.68)$$

$$TV = VT \quad (3.69)$$

$$TS = ST \quad (3.70)$$

Por lo que se refiere a la cantidad relativa de las diadas VS (vinil-estireno), SV (estireno-vinil), VV (vinil-vinil) y SS (estireno-estireno) no es posible determinarlas independientemente debido al traslape de las señales correspondientes; sin embargo, la fracción mol total para este conjunto de diadas si puede ser obtenida mediante la siguiente expresión:

$$X_{SW} = X_{(VS+SV+VV+SS)} = 0.5 \left[ X_{S_{15}} + \sum_{i=17}^{i=24} X_{S_i} + \sum_{i=26}^{i=36} X_{S_i} + X_{S_{38}} + X_{S_{40}} - (X_{S_2} + X_{S_6} + X_{S_7} + X_{S_{39}}) \right] \quad (3.71)$$

Para el caso de las diadas CC (*cis-cis*), TT (*trans-trans*) y CT (*cis-trans* o *trans-cis*) se emplearon las siguientes tres expresiones:

$$CC = \frac{0.5 (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4})^2}{\left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) + (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\}} \quad (3.72)$$

$$TT = \frac{0.5 \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right)^2}{\left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) + (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\}} \quad (3.73)$$

$$CT = TC = \frac{0.5 \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4})}{\left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) + (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\}} \quad (3.74)$$

**Longitud promedio de bloques.**

En la copolimerización de butadieno con estireno por solución aniónica las moléculas de butadieno se adicionan a los centros activos en cualquiera de sus tres formas estructurales posibles: *cis*, *trans* y vinílicas; mientras que el estireno en la forma conocida como estirénica; por lo tanto, es posible

que se formen bloques de dichas unidades, ya sea de un solo tipo de éstas, o de las posibles combinaciones que puedan darse entre ellas; por lo tanto las expresiones para determinar las longitudes promedio de los diferentes tipos de bloques que pueden formarse en SBR's aniónicos, pueden ser derivadas a partir de las expresiones 3.25, 3.26; planteadas por Katritzky<sup>(52)</sup> y Chen Xiaonong<sup>(53)</sup>.

Sobre la base de dichas expresiones fue posible derivar nuevas expresiones para la determinación de las longitudes promedio de los bloques de unidades *cis* [ $L_{(C)}$ ], *trans* [ $L_{(T)}$ ], *cis-trans* [ $L_{(C,T)}$ ], vinil-estireno [ $L_{(V,S)}$ ], las cuales se presentan a continuación:

$$L_c = \left(1 + \frac{CC}{CT + CS + CV}\right) \quad (3.75) \quad L_T = \left(1 + \frac{TT}{CT + TS + TV}\right) \quad (3.76)$$

$$L_{c,T} = 1 + \left(\frac{CC + TT + 2CT}{CS + CV + TV + TS}\right) \quad (3.77) \quad L_{v,s} = 1 + \left(\frac{SV + VS + SS + VV}{CS + TS + CV + TV}\right) \quad (3.78)$$

Debido a que las fracciones mol para las diadas VV, SS, VS y SV, no pueden ser obtenidos independientemente debido al traslape de las señales correspondientes, las longitudes promedio de bloques  $L_{(S)}$ ,  $L_{(V)}$ ,  $L_{(C,V)}$ ,  $L_{(C,S)}$ ,  $L_{(V,T)}$  y  $L_{(T,S)}$ , no fueron determinadas. Sin embargo, las longitudes para bloques formados a partir de mezclas de dichas unidades:  $L_{C,(V,S)}$  y  $L_{T,(V,S)}$ , fue posible determinarlas, dichas longitudes representan las longitudes promedio de mezclas de bloques de unidades *cis* ó *trans* unidas con unidades vinílicas y/o estirénicas, para lo cual se emplearon las siguientes expresiones:

$$L_{c,(v,s)} = 1 + \left(\frac{CC + 2CV + 2CS + SK}{CT + TV + TS}\right) \quad (3.79)$$

$$L_{T,(v,s)} = 1 + \left(\frac{TT + 2TV + 2TS + SK}{CT + CV + CS}\right) \quad (3.80)$$

#### Número promedio de bloques.

En este caso las expresiones empleadas para la determinación de los números promedio de bloques de unidades *cis* [ $N_{(C)}$ ], *trans* [ $N_{(T)}$ ], vinilo [ $N_{(V)}$ ], *cis-trans* [ $N_{(C,T)}$ ] y vinil-estireno [ $N_{(V,S)}$ ], fueron determinados a partir de las expresiones (3.33 y 3.34) propuestas por Katritzky<sup>(83)</sup> y Chen Xiaonong<sup>(84)</sup>, en este sentido las expresiones que fueron empleadas en dicho trabajo son las siguientes:

$$N_c = \left(\frac{\% C}{L_c}\right) \quad (3.81) \quad N_T = \left(\frac{\% T}{L_T}\right) \quad (3.82)$$

$$N_{c,T} = \left(\frac{\% C + \% T}{L_{c,T}}\right) \quad (3.83) \quad N_{v,s} = \left(\frac{\% V + \% S}{L_{v,s}}\right) \quad (3.84)$$

Ya que los porcentajes para las diadas VV, SS, VS y SV, no fue posible obtenerlos independientemente debido al traslape de las señales correspondientes, los números promedio de los bloques de unidades estirénicas [ $N_{(S)}$ ], vinílicas [ $N_{(V)}$ ], *cis*-vinil [ $N_{(C,V)}$ ], *cis*-estireno [ $N_{(C,S)}$ ], *trans*-vinil [ $N_{(T,V)}$ ] y *trans*-estireno [ $N_{(T,S)}$ ], no pueden ser obtenidos; sin embargo, los números promedio para bloques formados a partir de mezclas de unidades *cis* o *trans* con unidades vinílicas y/o estirénicas  $N_{C,(V,S)}$  y  $N_{T,(V,S)}$ , pueden ser generados. Para lo cual se emplearon las dos expresiones siguientes:

$$N_{c,(v,s)} = \left(\frac{\% C + \% S + \% V}{L_{c,(v,s)}}\right) \quad (3.85) \quad N_{T,(v,s)} = \left(\frac{\% T + \% S + \% V}{L_{T,(v,s)}}\right) \quad (3.86)$$

**Tendencias de la copolimerización.**

**Chen Xiaonong**<sup>(84)</sup> explicó la tendencia de los monómeros butadieno y estireno, a distribuirse en las cadenas poliméricas durante la copolimerización de dichos monómeros vía polimerización aniónica, mediante un parámetro que definió como: *el valor absoluto de la diferencia entre el número promedio de los bloques de unidades estructurales diferentes ( $N_{A,B}$ ), y los números promedio de los bloques de unidades estructurales iguales ( $N_A$  y  $N_B$ ), de manera tal que entre mayor es el valor de la diferencia de dicho parámetro, mayor es la tendencia hacia producir la mezcla del bloque A-B*, (expresión 3.41). Aprovechando dicha expresión, en el presente trabajo se derivaron expresiones para determinar las tendencias de la copolimerización de butadieno con estireno, para formar bloques de mezclas de unidades *cis* y *trans* con unidades vinilo y/o estireno.

$$|N_{c(v,s)} - N_c - N_{v,s}| \quad (3.87)$$

$$|N_{t(v,s)} - N_t - N_{v,s}| \quad (3.88)$$

**3.2.4.2) Método de relación de áreas específicas (RAE).**

Este método consiste en la determinación de la microestructura y composición monomérica de copolímeros de tipo SBR mediante las áreas correspondientes a las señales específicas para las unidades *cis*, *trans*, vinílicas y estirénica. Las cuales para el caso de las unidades *cis* y *trans* son aquellas señales reportadas en la Tabla 2.14 como  $S_3$  y  $S_{11}$ , respectivamente; mientras que para el caso de las unidades vinílicas y estirénicas se cuenta con dos señales específicas en cada caso:  $S_{II_2}$  y  $S_{II_{17}}$ ; y  $S_{II_1}$  y  $S_{II_{16}}$ , respectivamente, en la región olefínica del espectro (Tabla 2.15); las expresiones empleadas en la determinación de la microestructura y composición mediante este método fueron las siguientes:

$$A_{cis} = \frac{AS_2}{2} \quad (3.89)$$

$$A_{trans} = \frac{AS_6}{2} \quad (3.90)$$

$$A_{vinilos} \{S_{II_2}\} = A_{vinilos} \{S_{II_2}\} \quad (3.91)$$

$$A_{vinilos} \{S_{II_{17}}\} = A_{vinilos} \{S_{II_{17}}\} \quad (3.92)$$

$$A_{estireno} \{S_{II_1}\} = A_{estireno} \{S_{II_1}\} \quad (3.93)$$

$$A_{estireno} \{S_{II_{16}}\} = A_{estireno} \{S_{II_{16}}\} \quad (3.94)$$

Una vez obtenidas las áreas específicas correspondientes a cada una de las unidades estructurales, el cálculo de la microestructura se realizó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Real de la unidad X} = \frac{\text{Area específica de la unidad X}}{\sum \text{Areas específicas de todas las unidades}} \times 100 \quad (3.95)$$

en donde: X es la unidad deseada (*cis*, *trans* o vinilos).

Por lo que se refiere a la composición monomérica; es decir, el contenido total de estireno, se empleó la siguiente expresión:

$$\% \text{ de Estireno total} = \frac{\text{Area específica de Estireno}}{\sum \text{Areas específicas de todas las unidades}} \times 100 \quad (3.96)$$

### 3.2.5) Método de caracterización para polibutadienos por RMN de $^1\text{H}$ .

Al igual que en los métodos por RMN  $^{13}\text{C}$ , en este caso, la microestructura fue determinada a partir de las áreas bajo las señales de resonancia, sin embargo, a diferencia de aquellos, el espectro de  $^1\text{H}$  permite solamente determinar la microestructura (contenido de unidades *cis*, *trans* y vinilos), ya que es prácticamente imposible determinar la distribución de diadas monoméricas debido al tamaño extremadamente pequeño de la ventana espectral de  $^1\text{H}$  (10 ppm), comparado con la ventana de  $^{13}\text{C}$  (200 ppm). El cálculo de la microestructura se realizó mediante el empleo de las siguientes expresiones:

$$4M_4 + M_1 = Z_A \quad (3.97)$$

$$8M_4 + M_1 = Z_C \quad (3.99)$$

$$(cis/trans) = [C^*/(T^*-M_1)] \quad (3.101)$$

$$2M_1 = Z_B \quad (3.98)$$

$$M_4 = cis + trans \quad (3.100)$$

$$(cis/trans) = [(C^*-M_1)/T^*] \quad (3.102)$$

En donde:  $M_1$ , es el número relativo de moles de unidades-1,2 (vinilos);  $M_4$ , es el número relativo de moles de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), y  $Z_A$ ,  $Z_A'$ ,  $Z_A''$ ,  $Z_B$ ,  $Z_C$ ,  $Z_C'$  y  $Z_C''$ , son las diferentes zonas en las cuales fue dividido el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , (Figura 3.3); mientras que  $C^*$  y  $T^*$ , son dos variables cuyo valor dependió de que región del espectro se empleó, teniéndose que cuando se empleó las señales de resonancia correspondientes a los átomos de hidrógeno olefinicos (región olefinica)  $C^* = Z_A''$  y  $T^* = Z_A'$ ; mientras que cuando se emplearon las señales de resonancia correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos (región alifática)  $C^* = Z_C'$  y  $T^* = Z_C''$ .

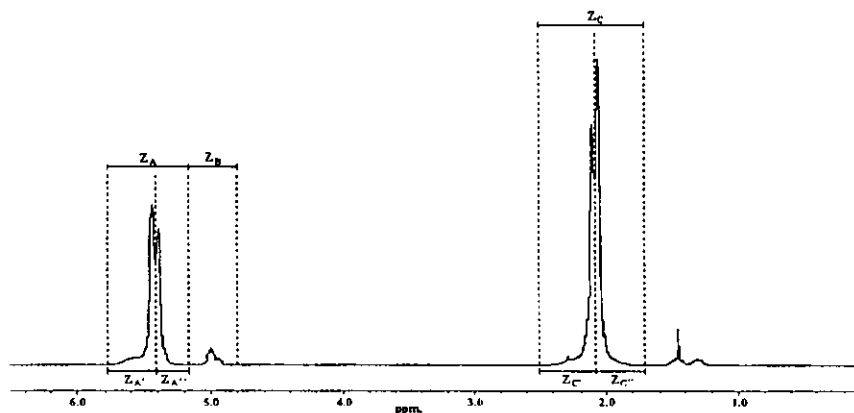
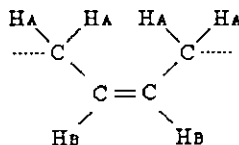


Figura 3.3, Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , de un polibutadieno con bajo contenido de vinilos.

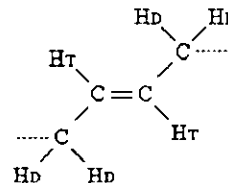
A continuación se presentan los desplazamientos químicos de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno presentes en las distintas unidades estructurales que puede tener el polibutadieno:

Unidades *cis*-1,4.



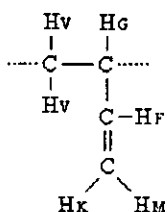
| Tipo de átomo de Hidrógeno. | Desplazamiento Químico $\gamma$ (ppm). |
|-----------------------------|--|
| $H_B$                       | 5.37                                   |
| $H_A$                       | 2.06                                   |

Unidades *trans*-1,4.



| Tipo de átomo de Hidrógeno. | Desplazamiento Químico $\gamma$ (ppm). |
|-----------------------------|--|
| $H_T$                       | 5.41                                   |
| $H_D$                       | 2.02                                   |

Unidades-1,2 (vinilos):



| Tipo de átomo de Hidrógeno.     | Desplazamiento Químico $\gamma$ (ppm). |
|---------------------------------|--|
| H <sub>F</sub>                  | 5.54                                   |
| H <sub>K</sub> + H <sub>M</sub> | 4.92 - 4.98                            |
| H <sub>G</sub>                  | 2.10                                   |
| H <sub>V</sub>                  | 1.24 - 1.42                            |

Como ya se mencionó, la microestructura fue determinada a partir de las áreas que representan a las señales de resonancia del espectro, para lo cual fue necesario dividir el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en zonas (Figuras 3.3); de manera que fue posible realizar diferentes combinaciones entre dichas zonas lográndose obtener la microestructura del polímero mediante el empleo de casi todas las señales del espectro. Para lograr esto, fue necesario hacer una diferenciación entre las zonas y combinaciones de dichas zonas, para lo cual se planteó la siguiente nomenclatura:

Las diferentes zonas en las cuales fue dividido el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , son indicadas a continuación:

La zona  $Z_A$ , incluye las señales de resonancia de los átomos marcados como H<sub>F</sub>, H<sub>T</sub> y H<sub>B</sub>; dicha área comprende la región espectral de aproximadamente 5.2 a 5.8 ppm;

La zona  $Z_B$ , incluye las señales de resonancias de los átomos marcados como H<sub>K</sub> y H<sub>M</sub>; dicha área comprende la región espectral de aproximadamente 4.8 a 5.2 ppm;

La zona  $Z_C$ , incluye las señales de resonancia de los átomos marcados como H<sub>A</sub>, H<sub>D</sub> y H<sub>G</sub>; dicha área comprende la región espectral de aproximadamente 1.9 a 2.15;

La zona  $Z_A'$ , incluye las señales de resonancia de los átomos marcados como H<sub>F</sub> y H<sub>T</sub>; dicha área comprende la región espectral de aproximadamente 5.4 a 5.8 ppm;

La zona  $Z_A$ , incluye la señal de resonancia de los átomos marcado como H<sub>B</sub>; dicha zona comprende la región espectral de aproximadamente 5.2 a 5.4 ppm;

La zona  $Z_C'$ , incluye las señales de resonancia de los átomos marcados como H<sub>A</sub> y H<sub>G</sub>; dicha áreas comprende la región espectral de aproximadamente 2.04 a 2.15 ppm;

La zona  $Z_C''$ , incluye la señal de resonancia del átomos marcado como H<sub>D</sub>; dicha zona comprende la región espectral de aproximadamente 1.9 a 2.04 ppm;

Por otra parte, las diferentes combinaciones entre las zonas en las cuales fue dividido el espectro, fueron nombradas como "regiones", para lo cual fue empleada una nueva nomenclatura:

RO (región olefinica) esta constituida por las zonas  $Z_A$  y  $Z_B$ ;

RO\* (región olefinica\*) esta constituida por las zonas  $Z_A'$ ,  $Z_A''$  y  $Z_B$ , en el espectro amplificado;

RO\*\* (región olefinica\*\*) esta constituida por las áreas de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno marcados como H<sub>T</sub>, H<sub>B</sub>, H<sub>K</sub> y H<sub>M</sub>;

RO\*\*\* (región olefinica\*\*\*) esta constituida por las áreas de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno marcados como H<sub>F</sub>, H<sub>T</sub>, H<sub>B</sub>;

RO\*\*\*\* (región olefinica\*\*\*\*) el calculo esta basado en la ampliación de la región alifática, y esta constituida por las áreas de los átomos marcados como H<sub>T</sub>, H<sub>B</sub>, H<sub>K</sub> y H<sub>M</sub>;

RA (región alifática) esta constituida por las zonas  $Z_C$  y  $Z_B$ ;

RA\* (región alifática) esta constituida por las zonas  $Z_C'$ ,  $Z_C''$  y  $Z_B$ , en el espectro amplificado;

RA\*\* (región alifática\*\*) el calculo esta basado en la ampliación de la región alifática, y esta constituida por las áreas de los átomos marcados como H<sub>A</sub>, H<sub>D</sub>, H<sub>K</sub> y H<sub>M</sub>;

En general, se obtuvieron dos series de resultados a partir del conjunto de expresiones (3.97 a 3.102) descritas anteriormente: (a) la primera serie de resultados se obtuvo a partir de la región olefinica del espectro mediante el empleo de las expresiones 3.97 y 3.98; y (b) la segunda serie se obtuvo a partir de la región alifática del espectro mediante el empleo de las expresiones 3.98 y 3.99.

En cuanto a los porcentajes de unidades *cis* y *trans*, algunos investigadores<sup>(63-66)</sup> han mencionado que éstos no es posible obtenerlos independientemente uno del otro a partir del tratamiento cuantitativo de los datos del espectro de RMN  $^1\text{H}$  incluso a 400 MHz; sin embargo, en el presente trabajo demostramos que si es posible obtener dichos contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente uno del otro, incluso a 300 MHz. En este sentido, dichos porcentajes fueron determinados a partir de la amplificación de las señales correspondientes a dichas unidades, tanto de la región olefinica como de la región alifática del espectro, así como por integración electrónica de las mismas. Las expresiones 3.100 y 3.101 fueron empleadas en la región olefinica; mientras que la 3.100 y 3.102 se emplearon en la región alifática.

### 3.2.6) Método de caracterización para copolímeros de butadieno-estireno por RMN de $^1\text{H}$ .

Como ya se comentó, la RMN de  $^1\text{H}$  puede ser empleada como una técnica cuantitativa en el análisis estructural de diferentes tipos de polímeros, entre los cuales se encuentran los copolímeros de butadieno-estireno sintetizados vía solución aniónica<sup>(80)</sup>. Mediante ésta técnica, en el presente trabajo se realizó la caracterización de SBR's en términos de su la microestructura de la parte butadiénica (contenidos de unidades *cis*, *trans* y vinilos), composición monomérica (contenido de estireno total) y contenidos de estireno al azar y en bloque. Para esto se emplearon las expresiones planteadas por K Sardelist<sup>(80)</sup>:

$$5M_1 + 3M_2 = Z_a \quad (3.103) \quad 2M_2 = Z_b \quad (3.104)$$

$$2M_3 = Z_t \quad (3.105) \quad 2M_4 + M_3 = Z_n \quad (3.106)$$

$$4M_4 + M_2 + 4M_1 = Z_m \quad (3.107) \quad c + t = M_4 \quad (3.108)$$

$$(c/t) = [C / (T - M_3)] \quad (3.109) \quad (c/t) = \{ [C - 2M_1] / T - (2M_1 + M_2) \} \quad (3.110)$$

En donde:  $M_1$ , es el número relativo de moles de estireno al azar;  $M_2$ , es el número relativo de moles de estireno en bloque;  $M_3$ , es el número relativo de unidades-1,2 (vinílicas);  $M_4$ , es el número relativo de unidades-1,4 (*cis* + *trans*); y  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_t$ ,  $Z_n$  y  $Z_m$  son las zonas relativas bajo las señales a, b, t, n y m respectivamente (Figura 3.4).

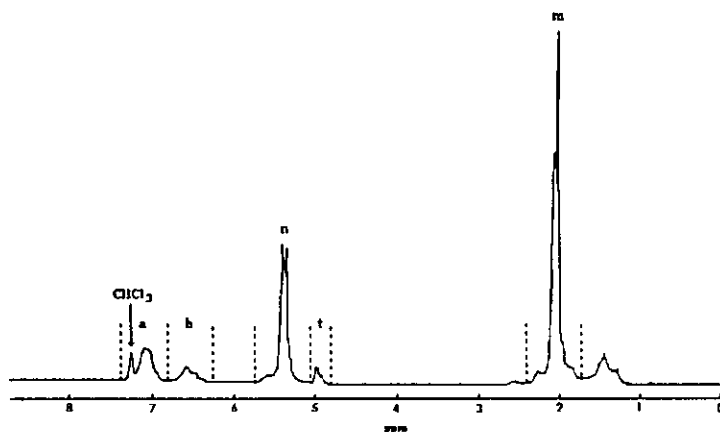
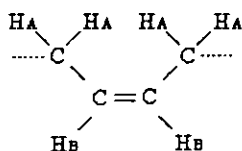


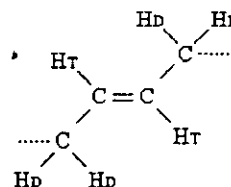
Figura 3.4, Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de un copolímero de tipo SBR al azar.

A continuación se presenta los desplazamientos químicos correspondientes a los diferentes tipos de átomos de hidrogeno de unidades monoméricas que puede tener el copolímero de tipo SBR:

Unidades *cis*-1,4.

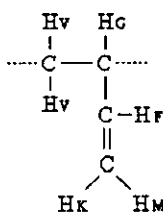
| Tipo de átomo de Hidrógeno. | Desplazamiento Químico $\gamma$ (ppm). |
|-----------------------------|--|
| H <sub>B</sub>              | 5.37                                   |
| H <sub>A</sub>              | 2.06                                   |

**ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA**

Unidades *trans*-1,4.

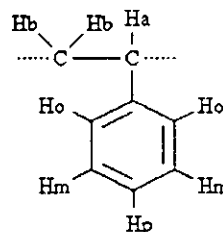
| Tipo de átomo de Hidrógeno. | Desplazamiento Químico $\gamma$ (ppm). |
|-----------------------------|--|
| H <sub>Tr</sub>             | 5.41                                   |
| H <sub>D</sub>              | 2.02                                   |

Unidades-1,2 (vinilos):



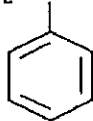
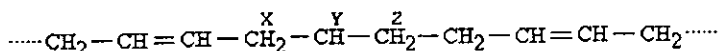
| Tipo de átomo de Hidrógeno.     | Desplazamiento Químico $\gamma$ (ppm). |
|---------------------------------|--|
| H <sub>F</sub>                  | 5.54                                   |
| H <sub>K</sub> + H <sub>M</sub> | 4.92 - 4.98                            |
| H <sub>G</sub>                  | 2.10                                   |
| H <sub>V</sub>                  | 1.24 - 1.42                            |

Unidades estirénicas.



| Tipo de átomo de Hidrógeno.     | Desplazamiento Químico $\gamma$ (ppm). |
|---------------------------------|--|
| H <sub>a</sub>                  | 1.84                                   |
| H <sub>b</sub>                  | 1.42                                   |
| H <sub>m</sub> + H <sub>p</sub> | 7.10                                   |
| H <sub>o</sub>                  | 6.58                                   |

Unidades estirénicas al azar (mezcladas entre unidades-1,4).



| Tipo de átomo de Hidrógeno. | Desplazamiento Químico $\gamma$ (ppm). |
|-----------------------------|--|
| H <sub>X</sub>              | 1.94                                   |
| H <sub>Y</sub>              | 2.54                                   |
| H <sub>Z</sub>              | 2.24                                   |

Al igual que en el caso de polibutadienos, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para copolímeros SBR fue dividido en zonas, las cuales en algunos casos comprenden varias señales, debido a esto, fue posible hacer diferentes combinaciones entre dichas zonas, de manera que la microestructura y composición monoméricas, se determinaron mediante el empleo de casi todas las señales del espectro. Para lo cual fue necesario hacer una diferenciación entre las diferentes zonas, y combinaciones de éstas, empleando la siguiente nomenclatura:

La zona Z<sub>a</sub>, incluye las señales de resonancia asignadas a los átomos marcados como H<sub>m</sub> y H<sub>p</sub>, que son los átomos de hidrógeno en posición *meta* y *para* en el anillo aromático del estireno, respectivamente, dicha zona abarca la región espectral de aproximadamente 6.9 a 7.3 ppm;

La zona  $Z_b$ , incluye la señal de resonancia asignada al átomo marcado como  $H_o$ , el cual corresponde a los átomos en posición *orto* en el anillo aromático del estireno, dicha zona abarca la región espectral de aproximadamente 6.3 a 6.9 ppm;

La zona  $Z_c$ , incluye las señales de resonancia de los átomos marcados como:  $H_F$  [átomos de hidrógeno olefinicos adyacente al doble enlace de unidades vinílicas; es decir, el átomo de hidrógeno soportado por el carbono de tipo metino (CH) que soporta el doble enlace], y a los átomos marcados como  $H_T$  y  $H_B$ , [átomos de hidrógeno olefinicos de unidades *trans* y unidades *cis*, en el butadieno respectivamente]; dicha zona abarca la región espectral de aproximadamente 5.1 a 5.7 ppm;

La zona  $Z_d$ , incluye las señales de resonancias de los átomos marcados como  $H_K$  y  $H_M$ , [átomos de hidrógeno olefinicos correspondientes al metileno ( $CH_2$ ) que soporta al doble enlace de unidades vinílicas en el butadieno], dicha zona abarca la región espectral de aproximadamente 4.6 a 5.1 ppm;

La zona  $Z_e$ , es la porción del espectro comprendida aproximadamente entre 1.70 y 2.40 ppm. Dicha zona incluye las señales de resonancia a 2.02 y 2.06 ppm, las cuales son debidas a los átomos de hidrógeno de los metilenos ( $CH_2$ ) marcados como:  $H_A$  y  $H_D$  de las unidades *cis* y *trans*, respectivamente; así también dicha zona contiene pequeñas señales de resonancia a 2.24 ppm correspondientes a los átomos de hidrógeno soportados por el metileno ( $CH_2$ ) de unidades de estireno al azar mezcladas entre unidades-1,4 de butadieno, los cuales han sido marcados como:  $H_Z$ ; también dentro de dicha zona se encuentran las señales de resonancia siguientes: a 2.10 ppm, se tiene la señal de resonancia correspondiente al átomo de hidrógeno soportado por el carbono alifático de tipo metino (CH) de unidades vinílicas, el cual a sido marcado como:  $H_G$ ; por otra parte, a 1.94 ppm, se encuentra la señal correspondiente a los átomos de hidrógeno soportados por el carbono alifático de tipo metileno ( $CH_2$ ) de unidades-1,4 de butadieno las cuales se encuentran unidas a unidades estirénicas, y el cual a sido marcado como:  $H_X$ ; por último, a 1.84 ppm, se encuentra la señal de resonancia correspondiente al átomo de hidrógeno soportado por el carbono alifático de tipo metino (CH) unido al anillo aromático en secuencias de estireno en bloque, dicho átomo a sido marcado como:  $H_a$ .

Como ya fue comentado, el cálculo de la microestructura se realizó mediante una relación de las áreas de las señales de resonancia. Debido a que el espectro de resonancia fue dividido por zonas (Figura 3.4), fue posible realizar diferentes combinaciones entre dichas zonas. De esta manera, se obtuvo la información deseada mediante el empleo de casi todas las señales del espectro. Para llevar a cabo esto, fue necesario establecer cierta nomenclatura que nos permitiera diferenciar entre las posibles combinaciones de zonas, dicha nomenclatura es la siguiente:

RO (Región Olefinica) esta constituida de las zonas  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_t$  y  $Z_n$ ;

RO\* (Región Olefinica\*) el calculo es con base en la amplificación de la zona olefinica;

RO\*\* (Región Olefinica\*\*) esta constituida de las áreas de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno marcados como:  $H_m$ ,  $H_p$ ,  $H_o$ ,  $H_F$ ,  $H_T$  y  $H_B$ ;

RO\*\*\* (Región Olefinica) esta constituida de las áreas de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno marcados como:  $H_m$ ,  $H_p$ ,  $H_o$ ,  $H_K$ ,  $H_M$ ,  $H_T$  y  $H_B$ ;

RA (Región Alifática) la cual esta constituida de las zonas  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_t$  y  $Z_m$ ;

RAC (Región Alifática Corregida) la cual esta constituida de las zonas  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_t$  y  $Z_m$ ;

RAC\* (Región Alifática Corregida\*) el calculo es con base en la amplificación de la zona alifática;

RA\*\* (Región Alifática\*\*) esta constituida de las zonas  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_m$ , así como del área de la señal



correspondiente al átomo de hidrógeno marcado como  $H_F$  ;

RAC\*\*\* (Región Alifática Corregida\*\*\*) esta constituida de las zonas  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $Z_1$  así como del área de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno marcado como  $H_F$  .

En general, en el presente trabajo se obtuvieron dos series de resultados: (a) la primera serie fue obtenida a partir de la región olefínica del espectro mediante el empleo de las expresiones 3.103, 3.104, 3.105 y 3.106; y (b) la segunda serie fue obtenida a partir de la región alifática del espectro mediante el empleo de las expresiones 3.103, 3.104, 3.105 y 3.107. Los contenidos de unidades *cis* y *trans* fueron determinados independientemente a partir de la amplificación de las señales correspondientes tanto a la región olefínica como a la alifática del espectro, así como por integración electrónica de las áreas de dichas señales. A partir de dichas amplificaciones el cálculo de las unidades correspondientes se realizó de la siguiente manera: a) las expresiones 3.108 y 3.109 fueron empleadas cuando se trabajó con las señales de la región olefínica, y b) las expresiones 3.108 y 3.110 fueron empleadas cuando se trabajó con las señales de la región alifática. Sin embargo, cuando se trabaja con la región alifática, la ecuación 3.107 planteada por **K Sardelist**<sup>(80)</sup> no fue correctamente planteada por él, ya que la zona  $Z_m$ , en realidad esta compuesta de: *4 moles de unidades-1,4; 1 mol de unidades-1,2; 1 mol de unidades estirénicas en bloque y 1 mol de unidades estirénicas al azar*; y no como él la planteó: *compuesta de 4 moles de unidades-1,4, 1 mol de unidades estirénicas en bloque y 4 moles de unidades estirénicas al azar*. El razonamiento anterior fue basado en los desplazamientos químicos reportados para los diferentes tipos de átomos de hidrógeno presentes en dichos copolímeros, y los cuales fueron reportados con anterioridad. Como consecuencia de esto, fue posible replantear la expresión 3.107, obteniéndose una nueva expresión la cual tomó en cuenta dichas consideraciones (expresión 3.111):

$$4M_4 + M_3 + M_2 + 2M_1 = A_e \quad (3.111)$$

Como una segunda consecuencia del replanteamiento de la expresión 3.107, la expresión 3.110 fue modificada por cuestiones similares, por lo que ahora ésta toma la forma de :

$$(c/t) = [(C - M_3 - 2M_1) / (T - M_2)] \quad (3.112)$$

Mediante el empleo de las ecuaciones 3.111 y 3.112 fue obtenida una tercera serie de resultados a la cual se le llamó, región alifática corregida (RAC), y en donde los resultados obtenidos mediante estas nuevas expresiones fueron comparados con aquellos determinados por las expresiones planteadas por **K Sardelist**<sup>(80)</sup>, con el objeto de determinar las desviaciones de los resultados obtenidos por ambos conjuntos de expresiones, respecto a aquellos determinados mediante las expresiones.

### 3.2.7) Caracterización por Cromatografía por Permeación en Gel (GPC).

La distribución de pesos moleculares, así como los valores de  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_p$  y  $P_d$ , se determinaron mediante Cromatografía por Permeación en Gel (GPC) en un aparato modelo Waster Power Line WISP 700. Las muestras se disolvieron a una concentración aproximada de 0.4 % en peso en tetrahidrofurano (THF), después de lo cual fueron filtradas a través de filtros millipore ( $\sim 0.22 \mu\text{m}$ ) para evitar la posible presencia de microgeles los cuales pudiesen obstruir las columnas. Las corridas se hicieron a  $35^\circ\text{C}$  con un flujo de THF de 1 ml/min. Empleando un tren de columnas de 500,  $10^3$ ,  $10^4$  y  $10^6$  angstroms. El índice de refracción (DRI-410) y los resultados fueron reportados respecto a estándares de poliestireno.

### 3.2.8) Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los polímeros termoplásticos muestran una secuencia característica de cambios conforme estos son calentados. A bajas temperaturas son sólidos vítreos, pero conforme se calientan, alcanzan un punto en el cual el polímero cambia del estado vítreo al elastomérico o viscoelástico; a este cambio se le conoce como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )<sup>(85-88)</sup>. La temperatura de transición vítrea es característica de cada polímero; de hecho, la  $T_g$  depende: del tipo de átomos de los cuales estén constituidas las cadenas del polímeros, del tipo de sustituyentes de la cadena e incluso de la disposición espacial de dichos sustituyentes. En general, la utilidad práctica de los polímeros dependen en gran medida de sus propiedades tales como su(s) temperatura(s) de transición vítrea, peso molecular, macro y microestructura, etc.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determinó mediante Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) en un aparato modelo Du Pont 2100, en atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de barrido de calentamiento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto. La cantidad de muestra empleada en dicho análisis fue de 10 a 30 mg. El rango de barrido fue de:  $-130$  a  $+130^\circ\text{C}$ ; las temperaturas bajo cero fueron alcanzadas mediante el empleo de nitrógeno líquido. Como ha sido establecido<sup>(89)</sup> el valor de  $T_g$  reportado corresponde al punto de inflexión del cambio de pendiente de la línea base del termograma. En la Figura 3.5 se muestra esquemáticamente la forma en que se calculó la(s)  $T_g$  (s) de cada muestra.

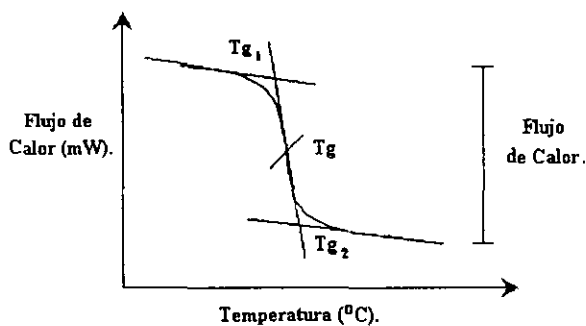


Figura 3.5, esquema de un termograma.

**CAPÍTULO IV**  
**PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE**  
**RESULTADOS.**

#### 4) Presentación y análisis de resultados.

En este capítulo se hace una presentación y análisis de los resultados obtenidos a partir del trabajo experimental anteriormente descrito.

Dado que el objetivo principal de este trabajo, consistió en definir un procedimiento que permita realizar la caracterización por resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno obtenidos vía polimerización aniónica en solución; el cual permita decir a-posteriori; es decir, sin previo conocimiento de las condiciones de síntesis, características de los polímeros analizados, tales como: microestructura, composición monomérica y distribución de diadas. Por lo que para probar la bondad de dicho procedimiento de análisis, éste se aplicó en la caracterización de diferentes muestras de polímeros aniónicos (polímeros modelo y polímeros no-modelo). Los resultados obtenidos junto con la información previa de que se dispone, se utilizaron en explicar las características de dichos polímeros; consecuentemente se analizan primero los polímeros modelo, por ser estos de los que se tiene mayor información y es con base a sus resultados que se estructuró (o definió) un método de análisis por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  para este tipo de polímeros. Una vez realizado lo anterior, se estudiaron los polímeros no-modelo (polímeros tipo INSA), de la misma naturaleza que los polímeros modelo, pero de los cuales se tiene menor información acerca de la forma en la cual fueron sintetizados, esto con el objeto de probar la bondad de la caracterización propuesta por RMN. Así, el orden en que se presentan y discuten los resultados del trabajo realizado es el siguiente:

- 4.1) Polibutadienos modelo.
- 4.2) Copolímeros de butadieno-estireno en bloque con 30 % de estireno.
- 4.3) Copolímeros de butadieno-estireno al azar con 30 % de estireno.
- 4.4) Copolímeros de butadieno y estireno al azar con 10 % de estireno.
- 4.5) Caracterización de algunos polímeros modelo por GPC y DSC.
- 4.6) Polímeros no-modelo tipo INSA.

## 4.1) Polibutadienos Modelo.

En la Tabla 4.1.1, se reportan las fracciones mol de las señales de resonancia ( $S_1$  a  $S_{20}$ ) correspondientes a la región alifática del espectro (24.5 a 46 ppm); así como las correspondientes a las señales asignadas a unidades vinílicas:  $SII_1$  y  $SII_{20}$ , en la región olefínica del espectro (110 a 145 ppm); los espectros de RMN de  $^{13}C$  correspondientes se presentan en el apéndice B. A partir de dichos datos se determinó la microestructura, distribución de diadas, longitudes promedio y números promedio de bloques, para cada uno de los diferentes polibutadienos modelo, como se indicó en el inciso 3.2.3.1.

Tabla 4.1.1, % Fracciones mol (Polibutadienos modelos).

| Señal.     | Muestra. |        |        |
|------------|----------|--------|--------|
|            | M-0095   | M-0097 | M-0099 |
| $S_1$      | 2.67     | 6.38   | 5.28   |
| $S_2$      | 32.37    | 7.05   | 3.04   |
| $S_3$      | 6.81     | 11.39  | 9.66   |
| $S_4$      |          |        | 1.01   |
| $S_5$      |          | 1.59   | 1.85   |
| $S_6$      | 41.65    | 10.93  | 5.41   |
| $S_7$      |          | 1.47   | 2.03   |
| $S_8$      | 3.11     | 13.36  | 6.26   |
| $S_9$      | 4.11     | *      | 4.00   |
| $S_{10}$   |          | 2.93   | 4.18   |
| $S_{11}$   |          | 2.21   | 3.32   |
| $S_{12}$   | 3.56     | 6.68   | 3.95   |
| $S_{13}$   |          | 2.48   | 7.32   |
| $S_{14}$   |          | 3.62   | 6.38   |
| $S_{15}$   |          | 4.07   | 5.39   |
| $S_{16}$   |          | 1.72   | 3.60   |
| $S_{17}$   |          | 10.38  | 2.97   |
| $S_{18}$   |          | *      | 2.66   |
| $S_{19}$   |          | *      | 11.30  |
| $S_{20}$   |          | 3.45   | 3.27   |
| $S_{21}$   |          |        | 1.52   |
| $S_{22}$   | 5.71     | 9.65   | 5.62   |
| $SII_1$    | 4.38     | 20.81  | 28.38  |
| $SII_{20}$ | 3.56     | 22.56  | 31.52  |

(\*) algunas señales no fue posible integrarlas por separado, en esos caso, se integraron conjuntamente, tal fue el caso de los siguientes conjuntos de señales:  $S_8$  y  $S_9$ ;  $S_{17}$ ,  $S_{18}$  y  $S_{19}$ ;

$SII_1$  y  $SII_{20}$  son las fracciones mol de las señales correspondientes a vinilos en la región olefínica del espectro.

Las casillas en obscuro indican que la señal en cuestión no aparece en el espectro de  $^{13}C$  correspondiente.

4.1.1) Microestructura vía RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ .Microestructura por RMN de  $^{13}\text{C}$  vía método RATE.

En la Tabla 4.1.2 y Gráficas 4.1.1 a 4.1.3, se presentan los resultados de microestructura obtenidos mediante el método de "relación de áreas de todo el espectro" (RATE) como se indicó en el inciso 3.2.3.1, para cada uno de los polibutadienos modelos, indicando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  empleada en la síntesis de cada uno de estos polímeros. Como se puede observar de la Tabla 4.1.2, son reportados tres valores para cada una de las diferentes unidades estructurales, porque como ya se dijo, en cada uno de los espectros de  $^{13}\text{C}$  es posible determinar tres valores independientes para el caso de las unidades vinílicas: uno de estos V, obtenido a partir de la relación de áreas de las señales correspondientes a la región alifática del espectro (24.5 a 46 ppm). Y los otros dos:  $V(\text{SII}_1)$  y  $V(\text{SII}_{20})$ , a partir de las señales asignadas a las unidades vinílicas en la región olefínica del espectro (110 y 145 ppm).

Tabla 4.1.2, Microestructura vía método RATE.

| Unidad Estructural.             | Muestra M-0095 (1:0) |       |       |
|---------------------------------|----------------------|-------|-------|
| % Cis-1,4.                      | 37.71                | 40.03 | 39.35 |
| % Trans-1,4.                    | 49.36                | 52.40 | 51.51 |
| % Vinilos.                      | 12.93                |       |       |
| % Vinilos (SII <sub>1</sub> ).  |                      | 7.565 |       |
| % Vinilos (SII <sub>20</sub> ). |                      |       | 9.14  |
| Unidad Estructural.             | Muestra M-0097 (1:1) |       |       |
| % Cis-1,4.                      | 19.81                | 21.31 | 20.54 |
| % Trans-1,4.                    | 31.52                | 33.91 | 32.68 |
| % Vinilos.                      | 48.67                |       |       |
| % Vinilos (SII <sub>1</sub> ).  |                      | 44.78 |       |
| % Vinilos (SII <sub>20</sub> ). |                      |       | 46.78 |
| Unidad Estructural.             | Muestra M-0099 (1:2) |       |       |
| % Cis-1,4.                      | 13.61                | 12.96 | 13.79 |
| % Trans-1,4.                    | 28.32                | 26.98 | 28.70 |
| % Vinilos.                      | 58.07                |       |       |
| % Vinilos (SII <sub>1</sub> ).  |                      | 60.05 |       |
| % Vinilos (SII <sub>20</sub> ). |                      |       | 57.51 |

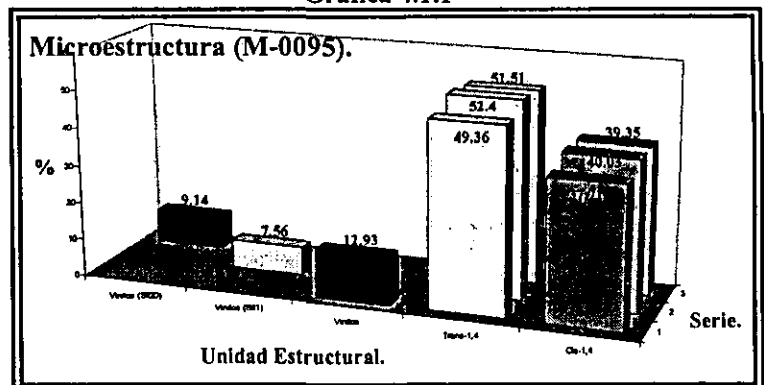
De dicha tabla se puede observar lo siguiente:

1) Para el polibutadieno en el cual no se empleó TMEDA (muestra M-0095) el contenido de unidades vinílicas es menor que el contenido de unidades *cis* y *trans*, además el contenido de unidades *trans* ( $51 \pm 1.5\%$ ) es aproximadamente un 10 % mayor que el contenido de unidades *cis* ( $39\% \pm 1.5$ );

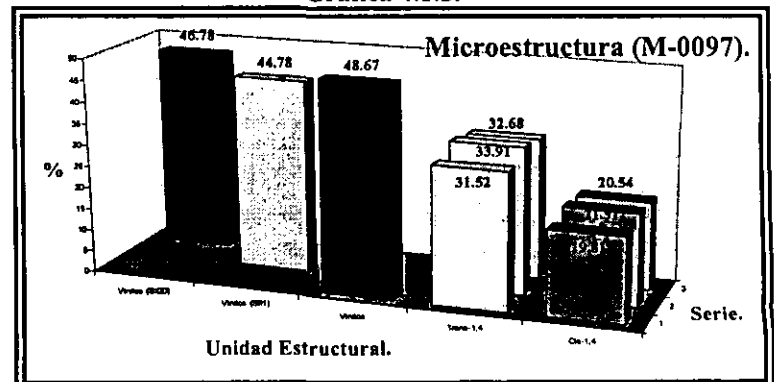
2) Cuando el contenido de vinilos es pequeño (muestra M-0095), las diferencias entre los valores obtenidos mediante las tres señales V,  $V(\text{SII}_1)$  y  $V(\text{SII}_{20})$  son importantes ( $\pm 4$  a  $6\%$ ); en cambio, conforme aumenta el contenido de vinilos (muestras, M-0097 y M-0099) las diferencias entre éstas posibilidades de calcular los vinilos son relativamente menores ( $\pm 2$  a  $4\%$ );

3) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es de 1:1 (muestra M-0097), el contenido de vinilos se ve incrementado en comparación con el obtenido para la muestra M-0095, por  $\sim 36\%$ ; incrementándose aún más cuando la relación de  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es de 1:2

Gráfica 4.1.1



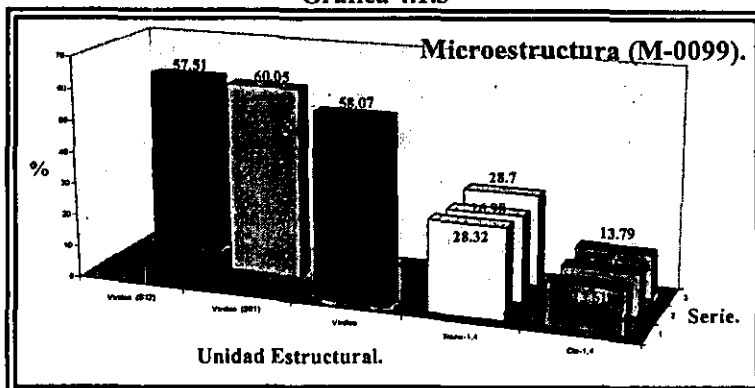
Gráfica 4.1.2.



(muestra M-0099) presentándose un incremento del 12 % adicional al 36 % del caso anterior;

Gráfica 4.1.3

4) Conforme el contenido de TMEDA es incrementado en la relación molar *n*-BuLi:TMEDA desde 1:0 a 1:2, el contenido de vinilos tiende a aumentar de ~10 % (muestras M-0095) hasta ~58.5 ± 1.5 % (muestras, M-0099), mientras que los contenidos de unidades *cis* y *trans* tienden a disminuir de 39 ± 1.5 % y 51 ± 1.5 %, respectivamente (muestra M-0095), a un 13.5 ± 0.5 % y 28 ± 1 %, respectivamente (muestra M-0099).



**Microestructura por RMN de <sup>13</sup>C vía método RAE.**

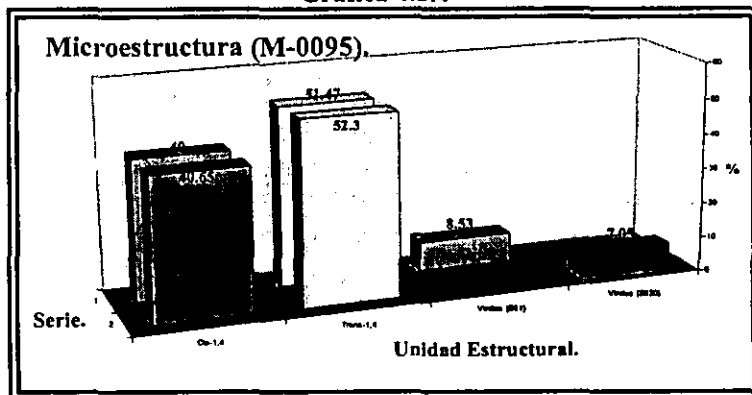
En la Tabla 4.1.3 y Gráficas 4.1.4 a 4.1.6 se presentan los resultados de microestructura para los polibutadienos modelo obtenidos mediante el método de "relación de áreas específicas" (RAE), indicando entre paréntesis la relación *n*-BuLi:TMEDA empleada en la síntesis de dichos polímeros; en dicha tabla son reportados dos valores para cada una de las diferentes unidades estructurales debido a que se tienen dos señales específicas [V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)] para unidades vinílicas presentes en la región olefinica del espectro de <sup>13</sup>C, apareciendo dichas señales aproximadamente a 143 y 113 ppm, respectivamente; ver espectros correspondientes en apéndice B.

Tabla 4.1.3, Microestructura vía método RAE.

| Unidad Estructural.            | Muestra M-0095 (1:0). |        |
|--------------------------------|-----------------------|--------|
| % <i>Cis</i> -1,4              | 40.0                  | 40.65  |
| % <i>Trans</i> -1,4            | 51.47                 | 52.3   |
| % Vinilos (SII <sub>1</sub> )  | 8.53                  |        |
| % Vinilos (SII <sub>20</sub> ) |                       | 7.05   |
| Unidad Estructural.            | Muestra M-0097 (1:1). |        |
| % <i>Cis</i> -1,4              | 16.74                 | 17.52  |
| % <i>Trans</i> -1,4            | 25.96                 | 27.17  |
| % Vinilos (SII <sub>1</sub> )  | 57.3                  |        |
| % Vinilos (SII <sub>20</sub> ) |                       | 55.31  |
| Unidad Estructural.            | Muestra M-0099 (1:2). |        |
| % <i>Cis</i> -1,4              | 7.63                  | 8.284  |
| % <i>Trans</i> -1,4            | 13.58                 | 14.733 |
| % Vinilos (SII <sub>1</sub> )  | 78.79                 |        |
| % Vinilos (SII <sub>20</sub> ) |                       | 76.98  |

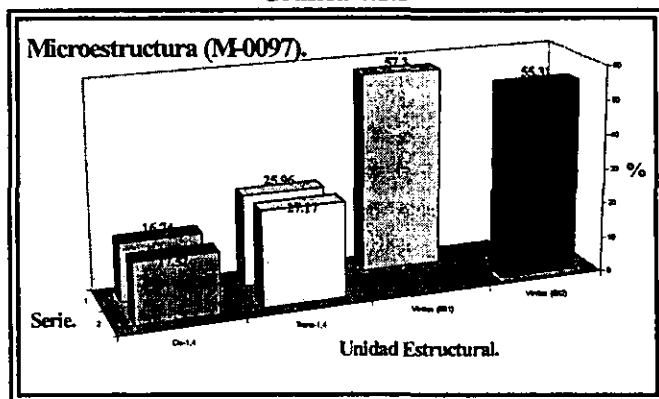
A partir de las Gráficas 4.1.4 a 4.1.6, puede observarse que los resultados de microestructura obtenidos mediante el método RAE, presentan una tendencia muy similar a aquellos obtenidos por el método RATE; es decir, que en ambos casos se observó un incremento del contenido de unidades vinílicas y una disminución del correspondiente a unidades-1,4 (*cis* y *trans*) conforme se aumentó el contenido de TMEDA en la síntesis de dicho polímero. Sin embargo, también se puede observar que el método RAE, y particularmente para aquellos casos en los cuales la relación *n*-BuLi:TMEDA fue 1:1 y 1:2, se predice un contenido de unidades vinílicas mayor al que se obtiene mediante el método RATE, por aproximadamente un 10 y 20 % más, respectivamente. Así también se puede observar que para el caso

Gráfica 4.1.4

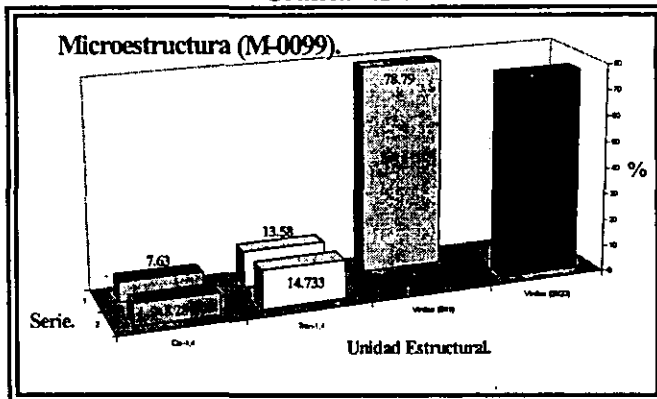


en donde la relación *n*-BuLi:TMEDA fue  $\geq 1:1$  (muestras M-0097 y M-0099) los contenidos de unidades *cis* y *trans* son menores que aquellos obtenidos por el método RATE, por aproximadamente un 3 y 6 %, respectivamente para el caso de la muestra M-0097, y por 5 y 14 %, respectivamente, para la muestra M-0099.

Gráfica 4.1.5



Gráfica 4.1.6



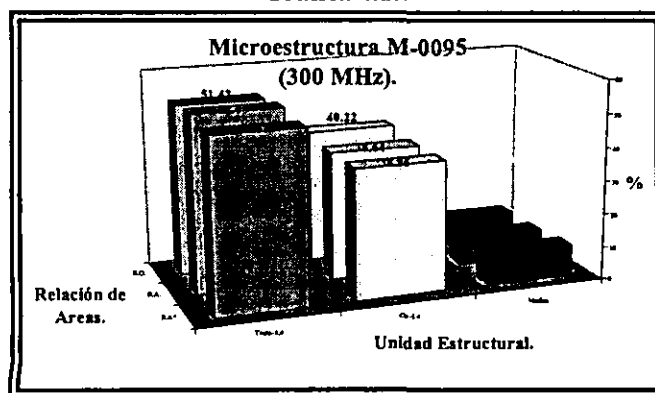
**Microestructura por RMN de <sup>1</sup>H.**

En las Tablas 4.1.4 a 4.1.6 y Gráficas 4.1.7 a 4.1.12, se presentan los resultados de microestructura de los polibutadienos modelo obtenidos mediante RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz); presentándose diversos valores, de acuerdo con las diferentes posibilidades de cálculo que permiten cada uno de sus espectros; la microestructura de dichos polibutadienos fue determinada a partir de las áreas que representan las señales de resonancia del espectro, para lo cual fue necesario dividir el espectro de RMN de <sup>1</sup>H en zonas, a partir de las cuales fue posible realizar diferentes combinaciones. Los espectros correspondientes pueden ser consultados en el apéndice B.

Tabla 4.1.4, Microestructura por RMN de <sup>1</sup>H (muestra M-0095).

| Unidad Estructural. | Muestra M-0095 (300 MHz). |       |       | Muestra M-0095 (500 MHz). |        |       |        |       |
|---------------------|---------------------------|-------|-------|---------------------------|--------|-------|--------|-------|
|                     | RO                        | RA    | RA*   | RO                        | RO*    | RO**  | RA     | RA*   |
| % Cis-1,4           | 40.22                     | 38.64 | 38.85 | 42.22                     | 41.09  | 41.76 | 37.745 | 35.34 |
| % Trans-1,4         | 51.42                     | 52.99 | 51.67 | 49.27                     | 48.875 | 49.66 | 53.956 | 52.13 |
| % Vinilos           | 8.36                      | 8.37  | 9.48  | 8.51                      | 10.025 | 8.58  | 8.3    | 12.52 |

Gráfica 4.1.7



Gráfica 4.1.8

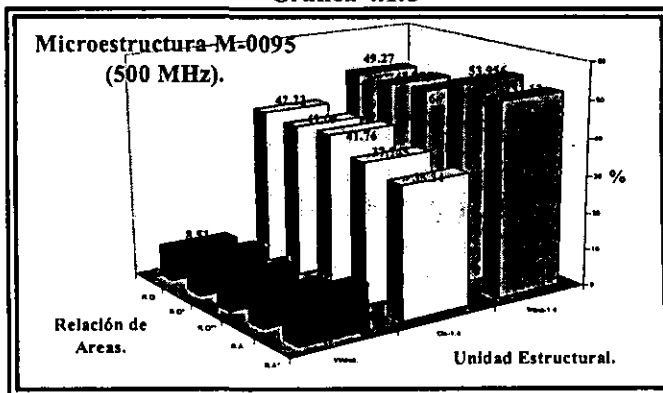
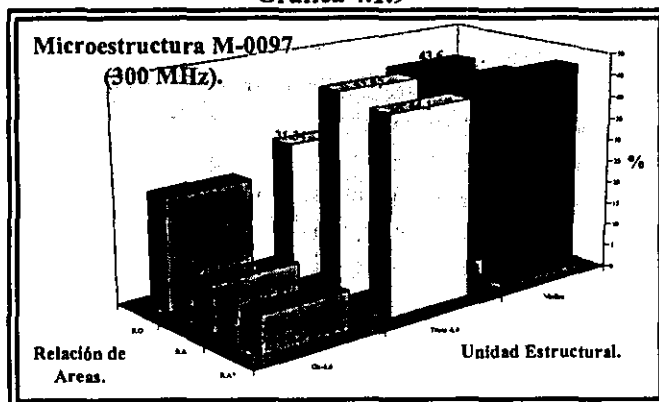




Tabla 4.1.5, Microestructura por RMN de <sup>1</sup>H (muestra M-0097).

| Unidad Estructural. | Muestra M-0097 (300 MHz). |        |       |       |       |
|---------------------|---------------------------|--------|-------|-------|-------|
|                     | RO                        | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| % Cis-1,4           | 25.07                     | 26.02  | 24.18 | 24.44 | 19.65 |
| % Trans-1,4         | 31.34                     | 36.344 | 33.77 | 31.97 | 33.10 |
| % Vinilos           | 43.6                      | 37.635 | 42.05 | 43.6  | 47.25 |
| Unidad Estructural. | Muestra M-0097 (500 MHz). |        |       |       |       |
|                     | RO                        | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| % Cis-1,4           | 22.87                     | 24.22  | 21.67 | 20.6  | 23.09 |
| % Trans-1,4         | 32.74                     | 33.55  | 36.28 | 36.03 | 33.4  |
| % Vinilos           | 44.39                     | 42.23  | 42.05 | 43.37 | 43.51 |

Gráfica 4.1.9



Gráfica 4.1.10

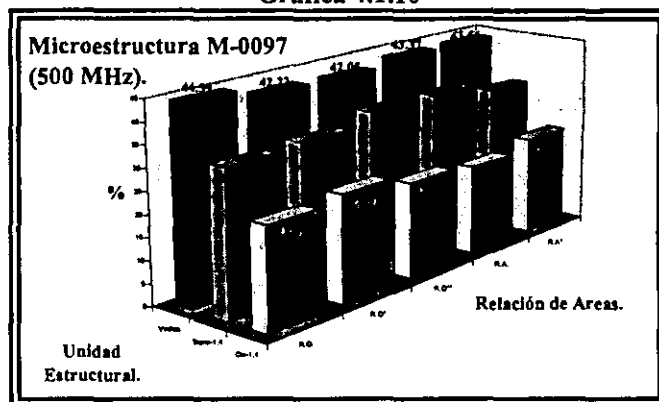
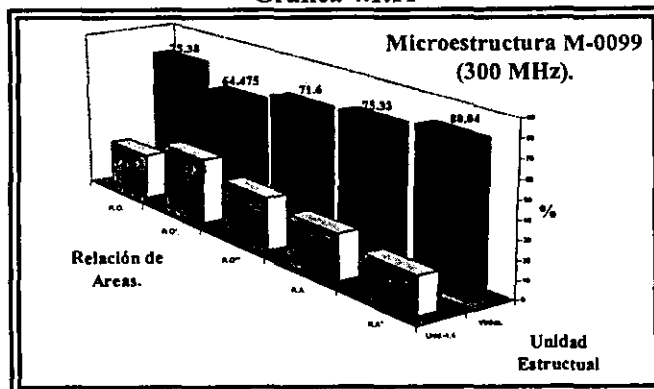


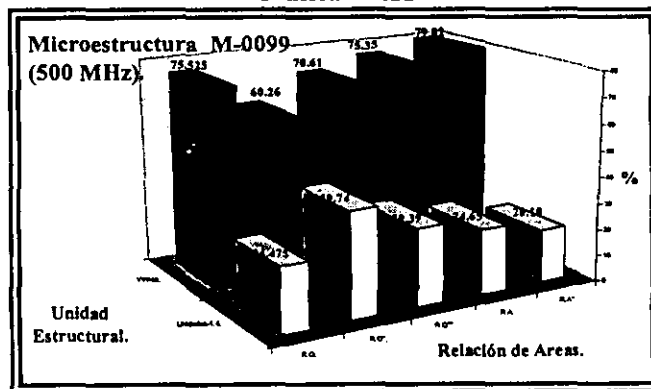
Tabla 4.1.6, Microestructura por RMN de <sup>1</sup>H (muestra M-0099).

| Unidad Estructural. | Muestra M-0099 (300 MHz). |        |       |       |       |
|---------------------|---------------------------|--------|-------|-------|-------|
|                     | RO                        | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| % Vinilos           | 75.38                     | 64.475 | 71.60 | 75.33 | 80.04 |
| % Unidades-1,4      | 24.62                     | 35.525 | 28.40 | 24.67 | 19.96 |
| Unidad Estructural. | Muestra M-0099 (500 MHz). |        |       |       |       |
|                     | RO                        | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| % Vinilos           | 75.525                    | 60.26  | 70.61 | 75.35 | 79.82 |
| % Unidades-1,4      | 24.475                    | 39.74  | 29.39 | 24.65 | 20.18 |

Gráfica 4.1.11



Gráfica 4.1.12



De las Tabla 4.1.4 a 4.1.6 y Gráficas 4.1.7 a 4.1.12, se tienen las siguientes observaciones:

1) Los resultados de microestructura obtenidos por RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz) presentan una tendencia muy similar a la observada con el análisis vía RMN de <sup>13</sup>C; es decir, que conforme se

incrementa la cantidad de TMEDA en la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$ , la microestructura de las cadenas poliméricas se ve modificada, observándose un incremento del contenido de unidades vinílicas a expensas de la disminución del contenido de unidades-1,4;

2) Cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es 1:2 (muestra M-0099), los contenidos de unidades vinílicas obtenidos mediante las relaciones de áreas marcadas como RO, RO\*\*, RA y RA\* son similares a los valores observados por RMN de  $^{13}\text{C}$ -RAE (Tabla 4.1.3);

3) Otro aspecto que puede ser observado, es que cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es 1:2 (muestra M-0099), los contenidos de unidades *cis* y *trans* obtenidos a partir de las regiones alifática y olefínica del espectro no pueden ser calculados independientemente uno del otro.

#### Análisis de resultados microestructura.

Antes de proceder a analizar el efecto del TMEDA sobre la microestructura de los polibutadienos, es necesario aclarar el por qué de las diferencias que existen respecto de los valores que se obtuvieron para el caso de las unidades vinílicas con las señales V, V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>); y las cuales son las causantes de que se obtengan tres valores de microestructura para cada una de las diferentes unidades estructurales presentes en polibutadienos (*cis*, *trans* y vinilos). Primeramente hay que tener en cuenta que para el caso de la señal V, la fracción mol que se reporta es debida a las contribuciones de todas las señales correspondientes a los átomos de carbono alifáticos (metinos, CH, y metilenos, CH<sub>2</sub>) de unidades vinílicas (Tabla 2.12, inciso 2.4), mientras que para el caso de las señales V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>), las fracciones mol correspondientes son debidas a las contribuciones de las señales correspondientes a los átomos de carbono olefínicos (metinos, CH, y metilenos, CH<sub>2</sub>, respectivamente) de unidades vinílicas (Tablas 2.13, inciso 2.4).

V. D. Mochel<sup>(76)</sup> sugiere basándose en un modelo molecular de la estructura de unidades vinílicas (Figura 4.1.1), que el carbono  $\alpha$ , presenta una mayor movilidad que el carbono  $\beta$ , por lo cual la señal de resonancia V(SII<sub>20</sub>), asignada al carbono  $\alpha$  presente una mayor resolución hacia la distribución de la tácticidad de unidades vinílicas, cuando el contenido de dichas unidades es mayor al contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*). La mayor movilidad del carbono  $\alpha$  sobre el carbono  $\beta$  nos indica que el carbono  $\alpha$  posiblemente presenta tiempos de relajación relativamente menores al del carbono  $\beta$ . Por otra parte, a pesar de que el desacoplamiento heteronuclear de protón no se realizó a lo largo de todo el experimento de RMN, sino solamente en la etapa de adquisición del FID. Hay que tener en cuenta que este desacoplamiento heteronuclear da origen a dos situaciones<sup>(62)</sup>: a) un incremento de la relación *señal/ruido* debido a la simplificación de la estructura múltiple, y b) un incremento adicional en las intensidades de las señales de  $^{13}\text{C}$  debido a un fenómeno conocido como *efecto nuclear overhauser* (NOE), el cual en casos favorables puede producir prácticamente un triple incremento de la relación *señal/ruido*.

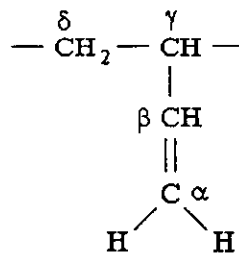


Figura 4.1.1, Estructura vinílicas.

Adicionalmente, hay que tener en cuenta que el valor del NOE, varía dependiendo del tipo de átomo de carbono, particularmente de carbonos protonados versus no-protonados en sistemas con altas restricciones de movimiento molecular<sup>(62)</sup>. Por lo que debido a esto es que es factible que el valor del NOE para el carbono  $\alpha$  sea diferente que el del carbono  $\beta$  (Figura 4.1.1); por lo cual, el factor con el cual se incrementa cada una de las señales correspondientes a estos tipos de carbonos debe ser relativamente diferente, observándose por tanto intensidades relativamente diferentes para cada uno de estos tipos de átomos de carbono, a pesar de que estos pertenecen a la misma unidad estructural (vinilos).

Por lo que se refiere al efecto del TMEDA sobre la microestructura de los polibutadienos, el cual como se observó a partir de los resultados obtenidos mediante ambos métodos de relaciones de áreas (RATE y RAE) es el de un incremento del contenido de unidades vinílicas y una disminución del de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), éste puede ser explicado considerando el efecto del TMEDA sobre el átomo de litio; el cual como ya fue explicado (inciso 1.1.4) es el de un acomplejamiento del átomo de litio asociado a los centros activos (iniciador y cadenas poliméricas en crecimiento) por la molécula de TMEDA, lo cual favorece la disociación de los agregados de litio a especies más simples, además de que la presencia de este tipo de compuestos incrementan la polaridad del medio de reacción conduciendo a la disociación del enlace carbon-litio<sup>(80)</sup>; es decir, que el carácter iónico de dicho enlace se incrementa aumentando también la distancia entre dichos iones, por lo cual pueden considerarse como iones libres o solvatados, de forma que cuando esto sucede el átomo de litio se encuentra asociado con un ion alilo como lo menciona M. Szwarc<sup>(46)</sup>, ésta asociación con el ion alilo, hace que la adición de la molécula de butadieno subsecuente, se lleve a cabo preferentemente en la posición que da origen a la adición-1,2 (vinílica), favoreciendo el incremento de éste tipo de unidades en los polibutadienos.

En cuanto a las observaciones planteadas para el caso del método RAE, éstas pueden ser explicada tomando en cuenta diversos aspectos: primeramente, la sensibilidad de la RMN de <sup>13</sup>C de alta resolución permite determinar la presencia de unidades *cis*, *trans* y vinílicas no solamente en los casos en donde este tipo de unidades estructurales tiendan a formar bloques relativamente grandes, sino también de aquellas adiciones en forma de diadas, triadas, etc.<sup>(72-75)</sup>; por lo tanto, se debe tomar en cuenta que el método RAE, solo considera aquellas áreas correspondientes a las señales específicas para cada una de las diferentes unidades estructurales presentes en polibutadienos (*cis*, *trans* y vinilos), las cuales son marcadas en los espectros correspondientes a los diferentes polibutadienos (apéndice B) como: S<sub>2</sub> y S<sub>6</sub>, para el caso de unidades *cis* y *trans*, respectivamente (Tabla 2.12); estas señales aparecen en la región alifática del espectro aproximadamente a 27.5 y 32.6 ppm, respectivamente; mientras que para el caso de unidades vinílicas se tienen dos señales las cuales han sido marcadas en los espectros como SII<sub>1</sub> y SII<sub>20</sub>, dichas señales se hacen presentes en la región olefínica del espectro aproximadamente a 143 y 113 ppm, respectivamente (Tabla 2.13).

Dado que el método RAE, esta basado solamente en el empleo de esas cuatro señales para la determinación de la microestructura mediante una relación de áreas correspondientes a cada una de estas señales como se explicó en el inciso 3.2.3.2. Hay que tener en cuenta que para el caso de las señales correspondientes a las unidades vinílicas, estas toman en cuenta las contribuciones debidas a este tipo de unidades en cualquier tipo de secuencia estructural en el polímero (Tabla 2.13); es decir, desde aquellas que forman bloques de dichas unidades, hasta aquellas que se encuentran mezcladas con unidades-1,4 formando diferentes secuencias estructurales. Por otra parte, para el caso de las señales correspondientes a unidades *cis* y *trans*, estas solo toman en cuenta las contribuciones debidas a secuencias del tipo CC-1,4 y TT-1,4 respectivamente (Tabla 2.12), sin considerar aquellas unidades *cis* y/o *trans*, las cuales pueden estar mezcladas con unidades vinílicas formando diferentes secuencias estructurales, debido a esto es que mediante el empleo de estas señales específicas no se tiene una medida exacta del contenido total de unidades *cis* y *trans* en el polímero.

Si analizamos con detalle cada uno de los espectros de RMN <sup>13</sup>C correspondientes a los diferentes polibutadienos (Figura 4.1.2), se puede observar que cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095, Figura 4.1.2 a), el espectro correspondiente a la región alifática podríamos considerar que es relativamente simple, dado que prácticamente no aparecen señales las cuales sean debidas a unidades *cis* y/o *trans* formando secuencias estructurales diferentes a aquellas consideradas por las dos señales específicas (S<sub>2</sub> y S<sub>6</sub>), por lo que en este caso en particular, el contenido total de dichas unidades en la

muestra de polímero estará dado prácticamente por las fracciones mol que representan las áreas de las señales específicas, ya que las contribuciones debidas a otro tipo de secuencias estructurales en las cuales participen dichas unidades, y las cuales no son tomadas en cuenta por estas dos señales, pero las cuales pueden considerarse como despreciables en dicho caso. Sin embargo, se observa que conforme se incrementa el contenido de TMEDA, el espectro de  $^{13}\text{C}$  se hace más complejo debido al incremento del contenido de unidades vinílicas (espectros de muestras M-0097 y M-0099, Figura 4.12 b y c, respectivamente), lo cual provoca la aparición de una gran cantidad de señales correspondientes a diferentes tipos de polidiadas vinílicas en dicha región del espectro. Debido a esto, es que la probabilidad de que existan uniones en donde las unidades *cis* y/o *trans* formen secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las dos señales específicas es mucho mayor que en el caso de la muestra M-0095, por lo cual los contenidos totales de unidades *cis* y *trans* en las muestras de polímero, ya no estarán reflejados en las dos señales específicas ( $S_2$  y  $S_6$ ), sino que ahora estará compuesto tanto por las fracciones mol que representan las áreas de dichas señales específicas, así como por las fracciones mol de aquellas nuevas señales que sean debidas a, o presenten contribuciones de, éste tipo de unidades estructurales presentes en otro tipo de secuencias estructurales (*algunas de estas señales son las marcadas en la Tabla 2.12 como:  $S_1$ ,  $S_A$ ,  $S_4$ ,  $S_5$  y  $S_7$ , para el caso de unidades *cis*; y  $S_3$ ,  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  y  $S_{14}$ , para el caso de unidades *trans**). Debido a lo anterior, es que las áreas específicas correspondientes a unidades *cis* y *trans* en el caso de las muestras M-0097 y M-0099, no son las correctas ya que hace falta considerar las contribuciones debidas a otro tipo de secuencias en las cuales participen dichas unidades estructurales, como resultado de esto el área específica correspondiente a unidades vinílicas esta sobre valuada, de tal forma que esto se ve reflejado en un incremento sobre el valor "real" del contenido de unidades vinílicas en el polímero.

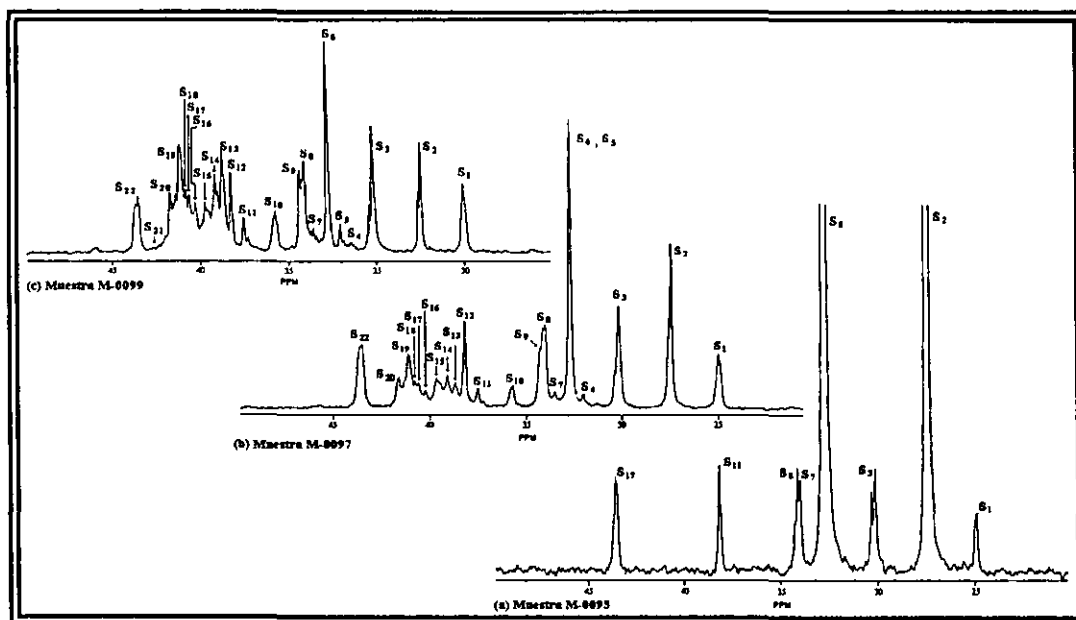


Figura 4.1.2; Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (región alifática), BR's modelos:  
(a) *n*-BuLi:TMEDA de 1:0; (b) *n*-BuLi:TMEDA de 1:1; (c). *n*-BuLi:TMEDA de 1:2.

Para explicar los resultados y observaciones planteadas en el caso de RMN de  $^1\text{H}$ , debe tenerse en cuenta que el ancho espectral de RMN de  $^1\text{H}$  es de solo 10 ppm comparado con las 200 ppm de RMN de  $^{13}\text{C}$ , lo cual se convierte en un problema cuando el espectro es "complejo", como en el caso del polibutadieno preparado con la mayor cantidad de TMEDA (muestra M-0099), lo cual es claramente observado si se comparan los espectros correspondientes a los polibutadienos modelo preparados con relaciones molares *n*-BuLi:TMEDA de 1:0 y 1:2 (Figura 4.1.3 a y b, respectivamente),

Lo anterior es atribuido al hecho de que el TMEDA tienen la capacidad de incrementar la velocidad de reacción de la adición-1,2 (vinílica)<sup>(33, 40)</sup>, por lo que en cierto sentido actúa como un aleatorizante de los diferentes tipos de enlaces o unidades estructurales que se forman en las cadenas de polibutadieno (*cis*, *trans* y vinilos).

Es claro a partir del espectro correspondiente al polibutadieno preparado con la mayor cantidad de TMEDA (muestra M-0099) que las señales correspondientes tanto a los átomos de hidrógeno alifáticos (2.06 y 2.02, ppm) como olefínicos (5.37 y 5.41 ppm) de unidades *cis* y *trans* son menos intensas y más anchas respecto de aquellas del caso en donde no se utilizó TMEDA (muestra M-0095), lo cual favorece el traslapamiento de las mismas y hace mucho más difícil la identificación de cada una de estas señales; por lo tanto, es posible que los valores relativamente altos de unidades vinílicas observan en los casos de las muestras M-0097 y M-0099, se deban al traslape de las señales en el espectro.

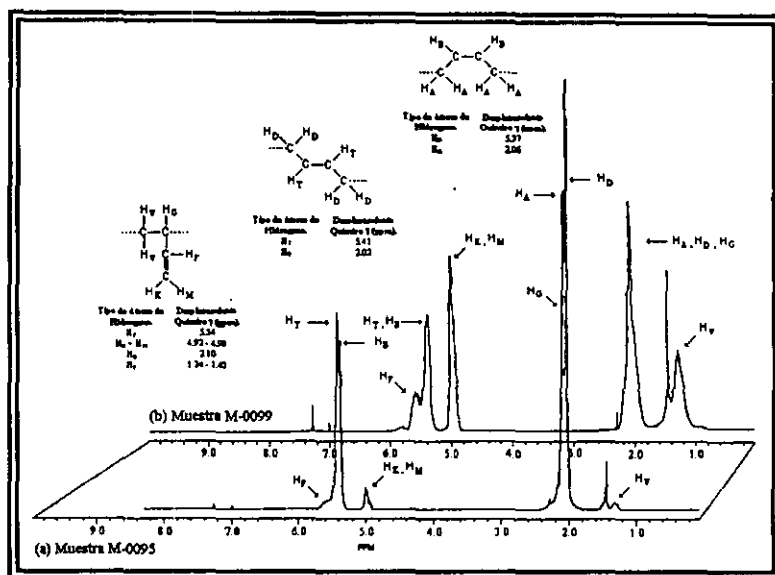


Figura 4.1.3, Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) de polibutadienos: (a) *n*-BuLi:TMEDA de 1:0; y (b) *n*-BuLi:TMEDA de 1:2.

Por otra parte el hecho de que tanto el contenido de unidades *cis* como de unidades *trans* no sea posible determinarlo independientemente uno del otro cuando se emplea la mayor cantidad de TMEDA (muestra M-0099) es debido a que las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos ( $-\text{CH}_2-$ ) de unidades *cis* y *trans* (2.06 y 2.02 ppm, respectivamente), así como las señales de los átomos de hidrógeno olefínicos ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) en unidades *cis* y *trans* (5.37 y 5.41 ppm, respectivamente) se traslapan entre sí, haciendo imposible la integración de las áreas correspondientes a cada una de las señales por separado (ver espectros correspondientes a la muestra M-0099 en el apéndice B). Este efecto de traslapamiento de las señales, es debido a que el TMEDA favorece la aleatorización de las diferentes unidades estructurales, por lo cual los átomos de hidrógeno correspondientes a cada una de las diferentes unidades estructurales presentan desplazamientos químicos diferentes (los átomos de hidrógeno ya no presentan la misma equivalencia química y magnética) como efecto de la influencia de diferentes unidades estructurales adyacentes a la unidad en cuestión. En las Figuras 4.1.4 y 4.1.5, se presentan los espectros amplificados, correspondientes a las señales de RMN de  $^1\text{H}$  (300 y 500 MHz) de los átomos de hidrógeno alifáticos y olefínicos de unidades *cis* y *trans*. A partir de dichos espectros se pueden observar aspectos tales como:

a) Conforme el TMEDA se incrementa en la relación molar *n*-BuLi:TMEDA durante la síntesis vía polimerización aniónica de polibutadienos modelo, las señales de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos y olefínicos de unidades *cis* y *trans*, tienden a ensancharse hasta tal grado que se traslapan entre sí, haciendo imposible la integración de dichas señales independientemente;

b) Algunos investigadores<sup>(63-66)</sup> mencionan que mediante RMN de  $^1\text{H}$  aún a 400 MHz, es imposible realizar la determinación del contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente. Por lo

que dicha técnica solo puede proporcionar información acerca de la relación de unidades-1,2 a unidades-1,4: [vinilos /(*cis* + *trans*)]. En el presente trabajo nosotros demostramos que mediante el empleo de dicha técnica, si es posible realizar la determinación del contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente una de la otra, a partir de la amplificación de las señales correspondientes a dichas unidades tanto en la región alifática (1.9 a 2.4 ppm) como olefínica (5.2 a 5.9 ppm) del espectro, y de la integración electrónica de dichas señales, incluso a 300 MHz. No obstante, en este caso de polibutadienos con microestructura controlada, y sintetizados vía polimerización aniónica, existe o se presenta una limitante en cuanto a la factibilidad de la determinación del contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente, la cual es evidente a partir de los espectros de las Figuras 4.1.4 y 4.1.5; dicha limitante es la siguiente: *solo es posible determinar mediante RMN de <sup>1</sup>H (300 y/o 500 MHz) el contenido de unidades cis y trans independientemente, cuando se empleen relaciones molares de n-BuLi:TMEDA ≤ 1:1, obteniéndose resultado similares a los de RMN de <sup>13</sup>C-RATE;*

c) En el presente trabajo, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H fueron obtenidos a 300 y 500 MHz, realizando en ambos casos la amplificación e integración electrónica de las señales correspondiente a unidades *cis* y *trans*. Observándose que en ambos caso fueron obtenidos los contenidos de dichas unidades independientemente solo cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA fue ≤ 1:1. No obstante, a partir del análisis de dichos espectros, resulta claro que aquellos obtenidos a 500 MHz, presentan una mejor resolución respecto a los obtenidos a 300 MHz, lo cual es debido a la mayor frecuencia del campo magnético estático (Bo) utilizado (500 MHz), el cual provoca que la distribución de las poblaciones de spines en el momento de ser colocados en dicho campo magnético durante el experimento de RMN favorezca al estado de mayor energía (estado excitado) debido a lo cual la intensidad de las señales de resonancia será mayor;

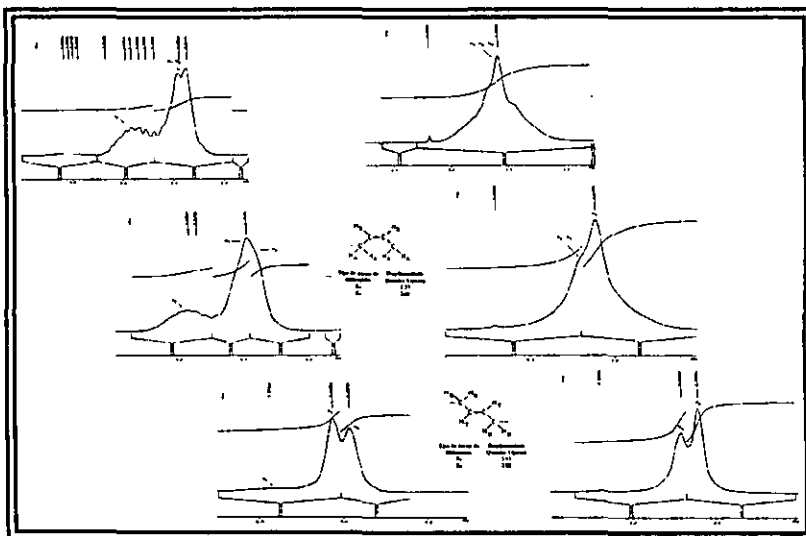


Figura 4.1.4, Espectros de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz), amplificación de las señales de unidades *cis* y *trans* en las regiones alifática y olefínica.

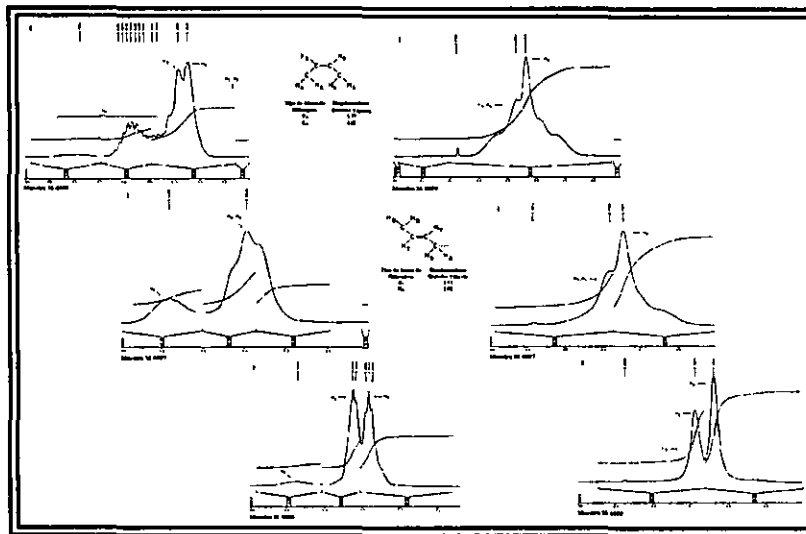


Figura 4.1.5, Espectros de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz), amplificación de las señales de unidades *cis* y *trans* en las regiones alifática y olefínica.

d) Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es de 1:2, ya no es posible realizar la integración de las señales correspondientes a unidades *cis* y *trans* a partir de la amplificación de dichas regiones del espectro, debido al grado de traslapamiento entre dichas señales.

**4.1.2) Análisis de correspondencia entre RMN de <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H y FTIR.**

En este apartado, se hace una análisis de correspondencia entre los resultados de microestructura obtenidos mediante RMN de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H respecto de aquellos determinados mediante FTIR. Antes de proceder con la presentación y análisis de dichos resultados, es conveniente enfatizar que se desconoce el contenido real de las diferentes unidades estructurales en cada uno de los polibutadienos modelo, por lo que la evaluación de los métodos RMN y FTIR, no se puede hacer en términos absolutos. Sin embargo, conociendo las condiciones de reacción bajo las cuales fueron preparados dichos polímeros, y la información publicada <sup>(37,41,48,49)</sup> de los efectos del TMEDA sobre la microestructura de BR's, se tiene una idea clara de las características que pueden esperarse en cada uno de los BR's modelo. Por lo tanto, la efectividad de RMN <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H y FTIR para determinar la microestructura de BR's se califica en términos de la descripción que se puede hacer (calidad y cantidad de la información que se puede obtener) con cada uno de ellos.

**Unidades vinílicas (RMN <sup>13</sup>C contra FTIR).**

En la Tabla 4.1.7 se reportan los porcentajes de unidades vinílicas de los diferentes polibutadienos modelo determinados vía RMN de <sup>13</sup>C empleando los métodos RATE y RAE así como también los porcentajes determinados vía FTIR.

De dicha tabla se puede observar lo siguiente:

1) Los porcentajes de vinilos calculados por FTIR y RATE-V tiene o presenta la misma tendencia, siendo en general mayor el valor de RATE-V por 4 a 6 %, esto dentro de cada una de las diferentes muestras de polibutadienos modelo;

2) Los valores de RATE-[V, V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)] son similares entre si, dentro de cada una de las muestras de polibutadienos modelo, y difieren de aquellos de FTIR, desde 1 hasta 6 %;

3) Los valores de RAE-[V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)], presentan una mayor similitud con los obtenidos por FTIR, respecto de aquellos obtenidos por RATE-[V, V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)] cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095);

4) Los valores de RAE-[V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)], son similares entre si y difieren de los obtenidos por RATE-[V, V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)] y FTIR por 12 a 26 %, específicamente a concentraciones altas de TMEDA (muestras M-0097 y M-0099);

5) Los valores de RAE-[V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)], son muy similares entre si, y difieren de aquellos obtenidos por FTIR cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095), por 0 a 1.5 %;

6) Los resultados de FTIR-[RA1, RA2 y RA3] son muy similares entre si.

Tabla 4.1.7, Porcentajes de vinilos

| Técnica.                    | Muestra M-0095 (1:0). |                       |                        |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
|                             | % de Vinilos.         |                       |                        |
|                             | V                     | V (SII <sub>1</sub> ) | V (SII <sub>20</sub> ) |
| RMN <sup>13</sup> C (RATE). | 12.93                 | 7.57                  | 9.14                   |
| RMN <sup>13</sup> C (RAE).  |                       | 8.53                  | 7.05                   |
|                             | RA1                   | RA2                   | RA3                    |
| FTIR.                       | 8.53                  | 8.43                  | 8.49                   |

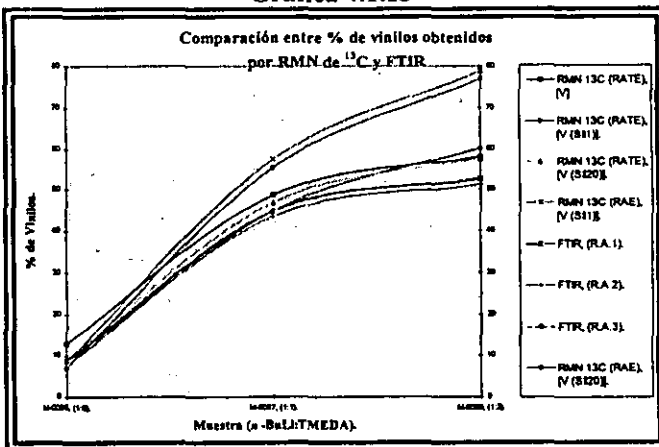
  

| Técnica.                    | Muestra M-0097 (1:1). |                       |                        |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
|                             | V                     | V (SII <sub>1</sub> ) | V (SII <sub>20</sub> ) |
| RMN <sup>13</sup> C (RATE). | 48.67                 | 44.78                 | 46.78                  |
| RMN <sup>13</sup> C (RAE).  |                       | 57.30                 | 55.31                  |
|                             | RA1                   | RA2                   | RA3                    |
| FTIR.                       | 44.75                 | 43.48                 | 44.57                  |

| Técnica.                    | Muestra M-0099 (1:2). |                       |                        |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
|                             | V                     | V (SII <sub>1</sub> ) | V (SII <sub>20</sub> ) |
| RMN <sup>13</sup> C (RATE). | 58.07                 | 60.06                 | 57.51                  |
| RMN <sup>13</sup> C (RAE).  |                       | 78.79                 | 76.98                  |
|                             | RA1                   | RA2                   | RA3                    |
| FTIR.                       | 52.59                 | 51.28                 | 52.72                  |

Gráfica 4.1.13



A partir de la Gráfica 4.1.13, se observa que los contenidos de unidades vinílicas determinados por RMN de <sup>13</sup>C presentan tendencias las cuales difieren de forma diferente de aquellas que describen

los porcentajes obtenidos por FTIR, de pendiendo de que método de relación de áreas se empleó para su cálculo: RATE o RAE; observándose en general, que cuando no se emplea TMEDA durante la síntesis de polibutadienos (muestra M-0095), los porcentajes determinados mediante ambos métodos de relaciones de áreas RATE y RAE, presentan una muy buena correspondencia con aquellos determinados mediante FTIR, o viceversa, ya que los resultados son muy similares entre si; sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA (muestra M-0097 y M-0099) los porcentajes determinados mediante el método RAE presentan una tendencia la cual se desvía considerablemente de aquellas que describen los métodos RATE y FTIR; en cuyo caso se considera que las diferencias entre estos dos últimos métodos son más pequeñas ( $\pm 1$  y  $6$  %, respectivamente) que las del método RAE ( $\pm 13$  y  $26$  %, respectivamente)

**Unidades vinílicas (RMN <sup>1</sup>H contra FTIR).**

En la Tabla 4.1.8 se presentan los porcentajes de unidades vinílicas calculados vía RMN de <sup>1</sup>H a 300 y 500 MHz, junto con aquellos calculados vía FTIR. En dicha tabla se presentan cinco valores de acuerdo con las diferentes posibilidades de cálculo que permiten cada uno de sus espectros como se explicó en el inciso 3.2.5. De dicha tabla se pueden observar los siguientes aspectos:

1) Cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095), los porcentajes obtenidos mediante los métodos RO y RA (300 y 500 MHz) y RO\*\* (500 MHz) son prácticamente idénticos a aquellos obtenidos por FTIR ya que en ambos casos estos coinciden en un porcentaje de  $8.4 \pm 0.1$  %;

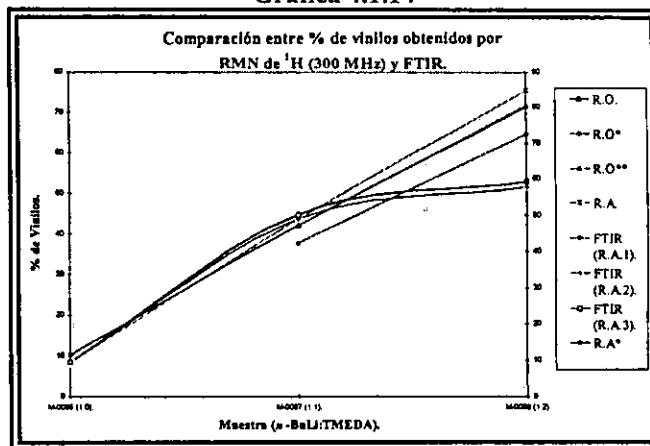
2) Cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es 1:1 (muestra M-0097), se tienen que solo aquellos porcentajes determinados mediante los métodos RO, RO\*\* y RA (300 y 500 MHz), y RO\* y RA\* (500 MHz); coinciden con aquellos de FTIR; ya que en el primer caso los diversos métodos coinciden en un porcentaje del 42-44 %, mientras que en el caso de FTIR en un 43-44 %;

3) Cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es 1:2 (muestra M-0099), se tiene que los porcentajes obtenidos por RMN de <sup>1</sup>H mediante los diversos métodos difieren considerablemente de aquellos de FTIR, ya que mientras en FTIR se tienen un porcentaje de aproximadamente 52 %; mediante RMN de <sup>1</sup>H se tienen porcentajes mayores al 70 % en la mayoría de los casos, coincidiendo con aquellos determinados mediante RMN <sup>13</sup>C-RAE.

Tabla 4.1.8, Porcentajes de vinilos vía RMN <sup>1</sup>H.

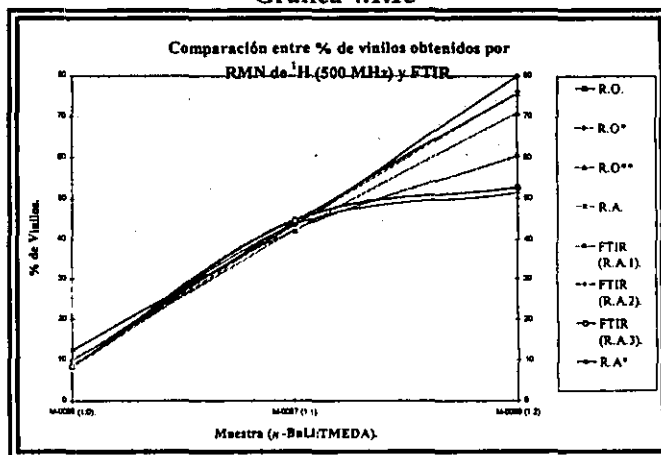
| Técnica. % de Vinilos, muestra M-0095 (1:0). |        |        |       |       |       |
|--|--------|--------|-------|-------|-------|
| RMN <sup>1</sup> H                           | RO     | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| 300 MHz.                                     | 8.36   |        |       | 8.37  | 11.48 |
| 500 MHz.                                     | 8.51   | 10.025 | 8.58  | 8.30  | 12.52 |
|  | RA1    |        | RA2   |       | RA3   |
| FTIR.  | 8.53   |        | 8.43  |       | 8.49  |
| Técnica. % de Vinilos, muestra M-0097 (1:1). |        |        |       |       |       |
| RMN <sup>1</sup> H                           | RO     | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| 300 MHz.                                     | 43.60  | 37.635 | 42.05 | 43.60 | 47.25 |
| 500 MHz.                                     | 44.39  | 42.23  | 42.05 | 43.37 | 43.51 |
|  | RA1    |        | RA2   |       | RA3   |
| FTIR.  | 44.75  |        | 43.48 |       | 44.57 |
| Técnica. % de Vinilos, muestra M-0099 (1:2). |        |        |       |       |       |
| RMN <sup>1</sup> H                           | RO     | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| 300 MHz.                                     | 75.38  | 64.475 | 71.60 | 75.33 | 80.04 |
| 500 MHz.                                     | 75.525 | 60.26  | 70.61 | 75.35 | 79.82 |
|  | RA1    |        | RA2   |       | RA3   |
| FTIR.  | 52.59  |        | 51.28 |       | 52.72 |

Gráfica 4.1.14





Gráfica 4.1.15



Por otra parte, de las Gráficas 4.1.14 y 4.1.15 se puede observar que en los casos de los polímeros producidos con una relación molar de  $n\text{-BuLi:TMEDA} \leq 1/1$  no hay diferencias importantes entre las diferentes posibilidades de RMN de  $^1\text{H}$  y FTIR; sin embargo, cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es de 1:2 se presentan diferencias entre todas las posibilidades de RMN de  $^1\text{H}$  y FTIR, siendo esta última la que arroja los resultados menores.

Además se puede observar que para el caso de la muestra M-0095, no fue posible determinar los porcentajes de unidades vinílicas mediante las relaciones de áreas marcadas como  $\text{RO}^*$  y  $\text{RO}^{**}$ , esto debido a que en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  correspondiente a dicha muestra (apéndice B), el área correspondiente a la señal de los átomos de hidrógeno marcados como  $\text{H}_F$  no fue posible integrarla por separado de la señal correspondiente a los átomos marcados como  $\text{H}_T$ . Debido a esto es que en la Gráfica 4.1.18 se observa que para el caso de las tendencias presentadas por las relaciones de áreas  $\text{RO}^*$  y  $\text{RO}^{**}$  no fue posible determinarlas en todo el rango de concentración de TMEDA estudiado.

#### Unidades *trans*-1,4 (RMN $^{13}\text{C}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.1.9, se presentan los porcentajes de unidades *trans* determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  empleando ambos métodos de relaciones de áreas: RATE y RAE, junto con aquellos calculados mediante FTIR, para cada uno de los polibutadienos modelo. Mientras que en la Gráfica 4.1.16, se presentan las tendencias que describen dichos porcentajes en función del contenido de TMEDA en la síntesis de dichos polímeros.

De la Tabla 4.1.9, se observa lo siguiente:

1) Los contenidos de unidades *trans* calculados por FTIR, RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[ $\text{T}(\text{SII}_1)$  y  $\text{T}(\text{SII}_{20})$ ] y RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[ $\text{T}(\text{SII}_1)$  y  $\text{T}(\text{SII}_{20})$ ] coinciden en un porcentaje de unidades *trans* del  $51 \pm 2\%$  para el caso del polímero producido sin TMEDA (muestra M-0095);

2) Conforme el contenido de TMEDA aumenta y con ello la disminución de unidades *trans* (muestras M-0097), se aprecian diferencias entre los valores que se obtienen con cada método; teniéndose que los contenidos de unidades *trans* calculados por FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[ $\text{T}$ ,  $\text{T}(\text{SII}_1)$  y  $\text{T}(\text{SII}_{20})$ ] coinciden en un porcentaje de unidades *trans* del  $32 \pm 1\%$ , mientras que para el caso de los porcentajes determinados mediante RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[ $\text{T}(\text{SII}_1)$  y  $\text{T}(\text{SII}_{20})$ ] estos se encuentran un 6 % por debajo de los anteriores;

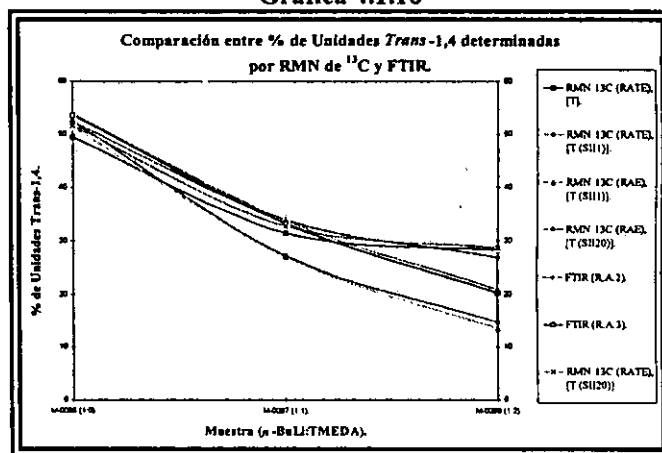
3) Cuando es empleada una relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  de 1:2, los porcentajes determinados RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[ $\text{T}$ ,  $\text{T}(\text{SII}_1)$  y  $\text{T}(\text{SII}_{20})$ ] y RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[ $\text{T}(\text{SII}_1)$  y  $\text{T}(\text{SII}_{20})$ ] presentan una diferencia de  $\pm 7\%$  unidades respecto del porcentaje obtenido mediante FTIR (20 %);

Tabla 4.1.9  
Porcentajes de unidades *trans*, RMN  $^{13}\text{C}$ .

| Técnica.                    | Muestra M-0095 (1:0).            |                       |                        |
|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|
|                             | % de Unidades <i>Trans</i> -1,4. |                       |                        |
|                             | T                                | T (SII <sub>1</sub> ) | T (SII <sub>20</sub> ) |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 49.36                            | 52.40                 | 51.51                  |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |                                  | 51.47                 | 52.30                  |
|                             | RA1                              | RA2                   | RA3                    |
| FTIR.                       |                                  | 53.88                 | 53.60                  |
| Técnica.                    | Muestra M-0097 (1:1).            |                       |                        |
|                             | T                                | T (SII <sub>1</sub> ) | T (SII <sub>20</sub> ) |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 31.52                            | 33.91                 | 32.68                  |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |                                  | 26.97                 | 27.17                  |
|                             | RA1                              | RA2                   | RA3                    |
| FTIR.                       |                                  | 33.74                 | 33.20                  |
| Técnica.                    | Muestra M-0099 (1:2).            |                       |                        |
|                             | T                                | T (SII <sub>1</sub> ) | T (SII <sub>20</sub> ) |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 28.32                            | 26.98                 | 28.70                  |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |                                  | 13.58                 | 14.73                  |
|                             | RA1                              | RA2                   | RA3                    |
| FTIR.                       |                                  | 20.89                 | 20.22                  |

Por lo que se refiere a la Gráfica 4.1.20, se puede observar para el caso del polímero producido sin TMEDA (muestra M-0095) los métodos RATE y RAE, coinciden en un porcentaje de unidades *trans* del  $51 \pm 2$  %; sin embargo, conforme el contenido de TMEDA aumenta (muestra M-0097) y con ello la disminución de unidades *trans*, se aprecian diferencias entre los valores (tendencias) que se obtienen con cada método; observándose que la correspondencia entre los valores para los FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE, es mucho mejor que aquella del método RAE. No obstante, cuando se emplea una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:2 (muestra M-0099) se observa que los porcentajes determinados mediante los métodos RATE y RAE, presentan la misma desviación ( $\sim \pm 7\%$ ) respecto de aquellos de FTIR.

Gráfica 4.1.16



#### Unidades *trans*-1,4 (RMN de $^1\text{H}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.1.10 son presentados los porcentajes de unidades *trans* calculados vía RMN de  $^1\text{H}$  a 300 y 500 MHz, junto con aquellos calculados por FTIR. De dicha tabla se pueden observar los siguientes aspectos:

1) Cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095) los porcentajes determinados mediante los métodos RO (300 MHz), RA y RA\* (300 y 500 MHz), [51 a 53 %], son muy similares aquellos de FTIR (53 %);

2) Cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es 1:1, los porcentajes determinados mediante los métodos RO, RA (300 y 500 MHz); RO\*\* y RA (300 MHz); y RO\* (500 MHz), coinciden con aquellos de FTIR; ya que en los primeros casos se coincide en porcentaje del 31 a 33 %; mientras que en el segundo caso del 33 %.

3) Los resultados obtenidos vía RMN de  $^1\text{H}$  para los casos en donde la relación *n*-BuLi:TMEDA fue  $\leq 1:1$  coinciden con aquellos obtenidos vía RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE;

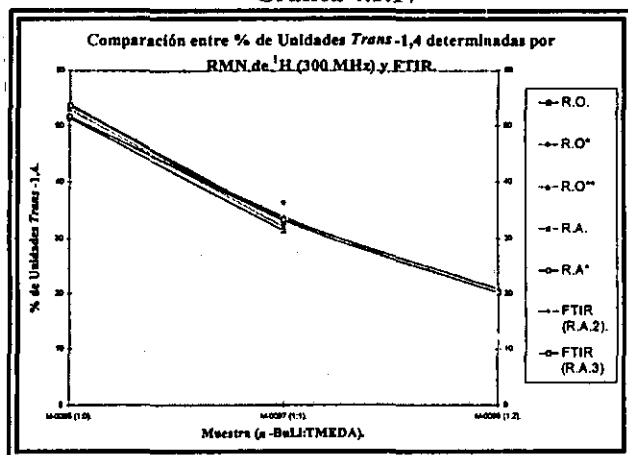
4) Cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA fue de 1:2, los porcentajes de unidades *trans*-1,4, no fue posible obtenerlos independientemente del contenido de unidades *cis*-1,4.

Tabla 4.1.10, Porcentajes de unidades *trans*-1,4, por RMN  $^1\text{H}$ .

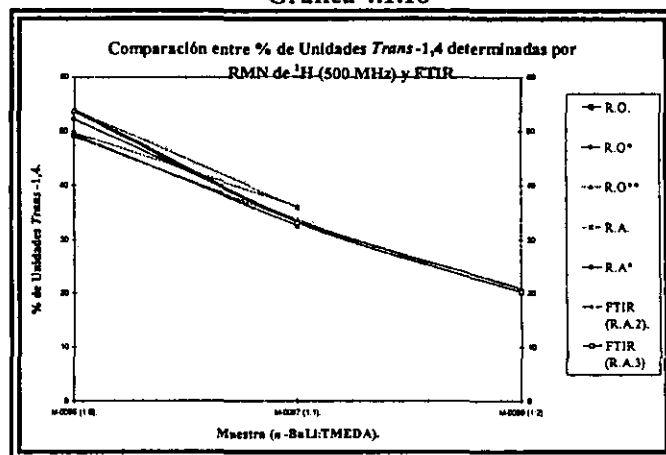
| Técnica.                   | Muestra M-0095 (1:0).            |        |       |       |       |
|----------------------------|----------------------------------|--------|-------|-------|-------|
|                            | % de Unidades <i>Trans</i> -1,4. |        |       |       |       |
|                            | RO                               | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| RMN $^1\text{H}$ (300 MHz) | 51.42                            |        |       | 52.99 | 51.67 |
| RMN $^1\text{H}$ (500 MHz) | 49.27                            | 48.875 | 49.66 | 53.96 | 52.13 |
|                            | RA1                              |        | RA2   |       | RA3   |
| FTIR.                      |                                  |        | 53.88 |       | 53.60 |
| Técnica.                   | Muestra M-0097 (1:1).            |        |       |       |       |
|                            | % de Unidades <i>Trans</i> -1,4. |        |       |       |       |
|                            | RO                               | RO*    | RO**  | RA    | RA*   |
| RMN $^1\text{H}$ (300 MHz) | 31.34                            | 36.34  | 33.77 | 31.97 | 33.10 |
| RMN $^1\text{H}$ (500 MHz) | 32.74                            | 33.55  | 36.28 | 36.03 | 33.40 |
|                            | RA1                              |        | RA2   |       | RA3   |
| FTIR.                      |                                  |        | 33.74 |       | 33.20 |

Por otra parte en las Gráficas 4.1.17 y 4.1.18 se presentan las tendencias de dichos porcentajes en función del contenido de TMEDA empleado en la síntesis de los polibutadienos; en ellas se puede ver que en los casos de los polímeros producidos con una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA  $\leq 1/1$  no hay diferencias importantes entre las diferentes posibilidades de RMN de  $^1\text{H}$  y FTIR, observándose una tendencia muy similar entre ambos conjuntos de datos.

Gráfica 4.1.17



Gráfica 4.1.18



### Análisis de la correspondencia entre RMN ( $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ ) y FTIR.

Las diferencias entre los porcentajes de unidades vinílicas obtenidos mediante las diferentes posibilidades [V, V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)] en cada una de los métodos empleados (RATE y RAE) pueden ser debidas como ya se comentó anteriormente, a los efectos secundarios debidos al desacoplamiento heteronuclear de protón, los cuales provocan un incremento adicional en las intensidades de las señales de  $^{13}\text{C}$  debido al *efecto nuclear overhauser* (NOE)<sup>(62)</sup> cuyo valor varía dependiendo del tipo de átomo de carbono; por lo que debido a esto, es que es factible que el valor del NOE sea diferente para átomos de carbono metinos (CH) versus carbonos metilenos (CH<sub>2</sub>), debido a la diferente movilidad de cada uno de estos; por lo cual, el factor con el cual se incrementa cada una de las señales correspondientes a estos tipos de carbonos debe ser diferente, observándose por tanto intensidades relativamente diferentes para cada uno de estos tipos de átomos de carbono, a pesar de que éstos pertenezcan a la misma unidad estructural (vinilos).

Las tendencias que describen los resultados (porcentajes de unidades vinílicas y *trans*-1,4) obtenidos por el método RAE, cuando se emplean relaciones molares *n*-BuLi:TMEDA  $\geq 1:1$ ; pueden encontrar su explicación en los siguientes aspectos. Para el caso de unidades vinílicas, dicha tendencia es la de dar resultados mayores a aquellos determinados por los métodos RATE y FTIR (los cuales dan resultados sino idénticos al menos si muy similares entre si); mientras que para el caso de unidades *trans*-1,4, es la de dar resultados menores a aquellos de RATE y FTIR; dichas tendencias pueden ser debido como ya fue comentado, a que el método RAE no toma en cuenta las contribuciones de aquellas señales de resonancia las cuales son debidas a unidades-1,4 (*cis* y *trans*) en secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las señales específicas (S<sub>2</sub> y S<sub>6</sub>) correspondientes a dichas unidades, respectivamente (Tabla 2.12). Por otra parte, del análisis de los espectros de  $^{13}\text{C}$  correspondientes se observa que las intensidades de dichas señales tienden a disminuir considerablemente con el aumento del TMEDA, (espectro de  $^{13}\text{C}$ , muestras M-0097 y M-0099, Figuras 4.1.2 b y c), por lo cual éstas ya no reflejan el contenido total de unidades-1,4 en los polímeros (como es el caso de éstas en la muestra M-0095, Figura 4.1.2 a), debido a lo cual la fracción mol total correspondiente a las señales de unidades vinílicas es sobrevaluada, obteniéndose por tanto porcentajes de dichas unidades mayores a los determinados por los métodos RATE y FTIR; mientras que para el caso de unidades *trans*-1,4 la fracción mol no es la total, sino parcial, por lo cual se obtienen valores menores a los obtenidos mediante los métodos RATE y FTIR.

### 4.1.3) Distribución de diadas, longitudes promedio y números promedio de bloques.

En este apartado se presenta un análisis de los resultados de distribución de diadas, longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB), obtenidos vía el método RATE, en función del contenido de TMEDA empleado durante la síntesis de dichos polibutadienos.

#### Distribución de diadas.

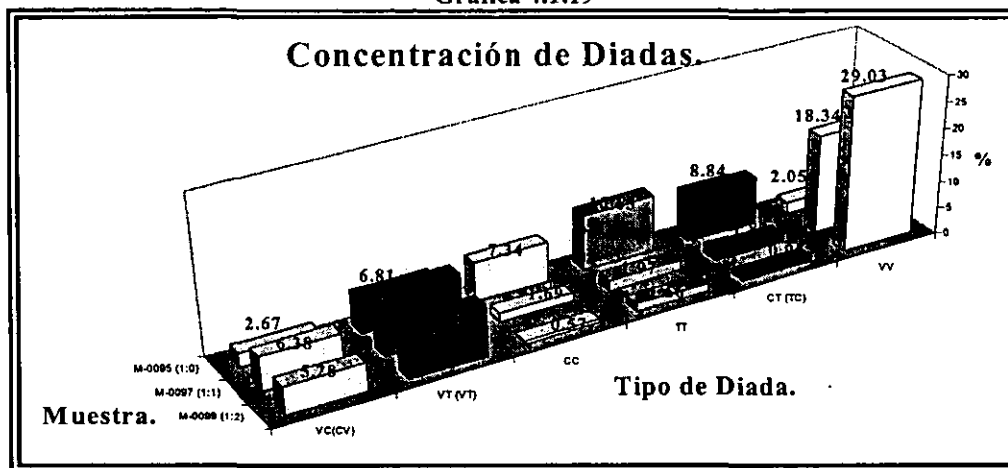
Una de las ventajas del análisis de polibutadienos aniónicos por el método RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE, es que dicho método permite no sólo cuantificar la cantidad relativa de los diferentes tipos de enlaces (*cis*, *trans* y vinilos), sino que además permite estimar la distribución de dichos enlaces sobre las cadenas poliméricas. La sensibilidad que se puede alcanzar en RMN de  $^{13}\text{C}$ , permite estimar la cantidad relativa de pares de moléculas (diadas) de butadieno que están unidas, como son: *cis-trans* (CT), *cis-vinil* (CV), *trans-vinil* (TV), etc.

En la Tabla 4.1.11 y Gráfica 4.1.19, se reporta la distribución de diadas monoméricas obtenida por RMN de  $^{13}\text{C}$  mediante el método RATE, como se indico en el inciso 3.2.3.1.

Tabla 4.1.11, Concentración de diadas (% de fracción mol).

| Muestra<br>( <i>n</i> -BuLi:TMEDA) | Tipo de Diada. |        |      |       |        |       |
|------------------------------------|----------------|--------|------|-------|--------|-------|
|                                    | VC(CV)         | VT(VT) | CC   | TT    | CT(TC) | VV    |
| M-0095 (1:0)                       | 2.67           | 6.81   | 7.34 | 10.65 | 8.84   | 2.05  |
| M-0097 (1:1)                       | 6.38           | 11.39  | 1.69 | 1.97  | 1.83   | 18.34 |
| M-0099 (1:2)                       | 5.28           | 9.66   | 0.57 | 1.56  | 0.95   | 29.03 |

Gráfica 4.1.19



La gráfica anterior nos permite observar que conforme se aumenta la cantidad de TMEDA en la formulación de los polibutadienos modelo, la concentración de las diferentes diadas monoméricas que pueden formarse varía de la siguiente manera:

1) La concentración de las diadas formadas a base solo de unidades-1,4 (CC, TT y CT) tiende a disminuir considerablemente;

2) La concentración de las diadas vinil-vinil (VV) tiende a incrementarse considerablemente desde 2.05 hasta 29.03 %;

3) La concentración de las diadas formadas a base de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4 (VC y VT) tiende a aumentar cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA varía de 1:0 a 1:1 (muestras M-0095 y M-0097); sin embargo, esta disminuye con un incremento adicional de TMEDA (en una relación 1:2, muestra M-0099).

**Análisis de resultados distribución de diadas.**

Las variaciones en las concentraciones de los diferentes tipos de diadas monoméricas, pueden explicarse tomando en cuenta como ya se comentó (inciso 1.1.4), que la presencia del TMEDA durante la síntesis de polibutadienos vía polimerización aniónica, acompleja al átomo de litio asociado a los centros activos (iniciador ó cadenas poliméricas) alterando el grado de agregación de éstos e incrementando la reactividad del carbanión asociado, con lo cual la microestructura de las cadenas poliméricas es modificada favoreciéndose la adición -1,2 (vinílica) sobre la adición -1,4 (*cis* y/o *trans*). Debido a dicho favorecimiento de la adición -1,2, es que el contenido de diadas formadas a base de: unidades vinílicas (VV), y mezcla de unidades vinílicas con unidades-1,4 (VC y VT) tiende a aumentar. Más aún, los resultados indican que hay un desarrollo preferencial de la adición-1,2, no solamente en cuanto a que aumenta la cantidad relativa del enlace vinílico, sino que además posiblemente se favorece la adición repetida de enlaces -1,2 (formación de bloques de vinilos). No obstante hay que tener en cuenta que un incremento del contenido de unidades vinílicas se da a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), observándose que entre mayor sea el contenido de unidades vinílicas menor será el de unidades-1,4. Esto explica el porque de la disminución del contenido de diadas formadas a base de unidades-1,4 (CC, TT y CT).

Por lo que se refiere al contenido de las diadas formadas a partir de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4, el incremento del contenido de dichas diadas cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA varía de 1:0 a 1:1, se debe al aumento del contenido de unidades vinílicas en el polímero, con lo cual la probabilidad de que se den este tipo de uniones (V-1,4) se ve favorecida. Sin embargo, cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA varía de 1:1 a 1:2, se presenta una disminución del contenido de dichas diadas, lo cual se debe a que bajo tales concentraciones de TMEDA el contenido de unidades-1,4 es mucho menor, con lo cual la probabilidad de que se den este tipo de uniones es menor respecto a la de los casos anteriores.

**Longitudes promedio de bloques.**

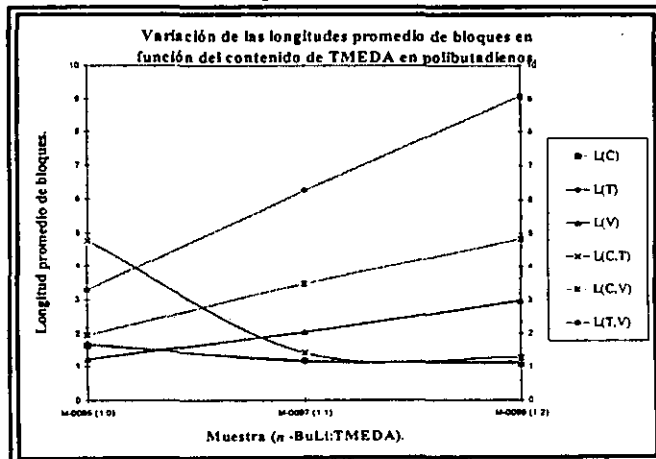
En la polimerización de butadieno por solución aniónica con *n*-butil-litio en ausencia y presencia de TMEDA, las moléculas de butadieno se adicionan una a una a los centros activos (cadenas poliméricas) y lo hacen en cualquiera de sus tres formas estructurales posibles: *cis*, *trans* y vinílicas; por lo tanto, es posible que se formen bloques de diferentes tamaños (longitudes) de dichas unidades, ya sea de un solo tipo de éstas, o de las posibles combinaciones que puedan darse entre ellas. En la Tabla 4.1.12, se reportan las longitudes promedio de los bloques que pueden formarse a partir de las unidades estructurales presentes en los polibutadienos modelo, y las cuales fueron calculadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el inciso 3.2.3.1.

En la Gráfica 4.1.20 se presenta la variación de dichas longitudes promedio en función de la cantidad de TMEDA utilizada en la formulación de los polibutadienos modelo; y en donde las líneas que se presentan en dicha gráfica no representan

Tabla 4.1.12

| LPB         | Muestra.        |                 |                 |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|             | M-0095<br>(1:0) | M-0097<br>(1:1) | M-0099<br>(1:2) |
| $L_{(V)}$   | 1.64            | 1.21            | 1.09            |
| $L_{(T)}$   | 1.68            | 1.15            | 1.15            |
| $L_{(V)}$   | 1.22            | 2.03            | 2.97            |
| $L_{(C,T)}$ | 4.76            | 1.41            | 1.27            |
| $L_{(C,V)}$ | 1.94            | 3.48            | 4.83            |
| $L_{(T,V)}$ | 3.29            | 6.25            | 9.08            |

Gráfica 4.1.20



ningún modelo matemático; sino que se trazaron para visualizar mejor la relación que guardan las variables ahí representadas. A partir de dicha gráfica se puede observar en general, que un aumento en el contenido de TMEDA en la síntesis de los polibutadienos modelo se tradujo en una disminución de las longitudes promedio de los bloques de unidades *cis* [ $L_{(C)}$ ], *trans* [ $L_{(T)}$ ] y *cis-trans* [ $L_{(C,T)}$ ], y en particular esta última; presentándose por otra parte, un aumento en las longitudes de los bloques de unidades vinilo [ $L_{(V)}$ ], *cis*-vinil [ $L_{(C,V)}$ ] y *trans*-vinil [ $L_{(T,V)}$ ].

**Número promedio de bloques.**

Antes de analizar dichos resultados, es conveniente recordar que éste termino se refiere al número de veces que se puede tener un cierto tipo de bloque a lo largo de las cadenas poliméricas.

En la Tabla 4.1.13 se reportan los números promedio de los posibles tipos bloques que pueden formarse en polibutadienos a partir de las diferentes unidades estructurales; mientras que en la Gráfica 4.1.21 se presenta la variación de dichos números promedio de bloques en función de la cantidad de TMEDA utilizada en la síntesis de los polibutadienos modelo; y en donde como ya se comentó, las líneas que se presentan en dicha gráfica no representan ningún modelo matemático; sino que se trazaron para visualizar mejor la relación que guardan las variables ahí representadas.

De la Gráfica 4.1.21, se puede observar que un aumento del contenido de TMEDA en la síntesis de polibutadienos ocasiona que los números promedio de bloques de unidades *cis* [ $N_{(C)}$ ], *trans* [ $N_{(T)}$ ], *cis*-vinil [ $N_{(C,V)}$ ], y *trans*-vinil [ $N_{(T,V)}$ ], disminuyan; mientras que los números promedio de los bloques de unidades *cis-trans* [ $N_{(C,T)}$ ] y vinilos [ $N_{(V)}$ ] aumentan hasta un punto después del cual disminuyen ligeramente.

**Tendencias de la polimerización.**

En la Tabla 4.1.14 y Gráfica 4.1.22, se muestran las posibles tendencias de la polimerización hacia la formación de bloques de mezclas de unidades *cis-trans* [ $N_{(C,T)}$ ], *cis*-vinil [ $N_{(C,V)}$ ] y *trans*-vinil [ $N_{(T,V)}$ ], en función del contenido de TMEDA en la síntesis de polibutadienos, indicando entre paréntesis la relación *n*-BuLi:TMEDA, y en donde dichas tendencias fueron calculadas de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 3.2.3.1.

Tabla 4.1.13

| NPB         | Muestra.        |                 |                 |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|             | M-0095<br>(1:0) | M-0097<br>(1:1) | M-0099<br>(1:2) |
| $N_{(C)}$   | 11.51           | 8.21            | 6.23            |
| $N_{(T)}$   | 14.69           | 13.71           | 12.34           |
| $N_{(V)}$   | 5.31            | 11.98           | 9.77            |
| $N_{(C,T)}$ | 9.14            | 18.17           | 16.51           |
| $N_{(C,V)}$ | 13.04           | 9.84            | 7.42            |
| $N_{(T,V)}$ | 9.47            | 6.42            | 4.76            |

Gráfica 4.1.21

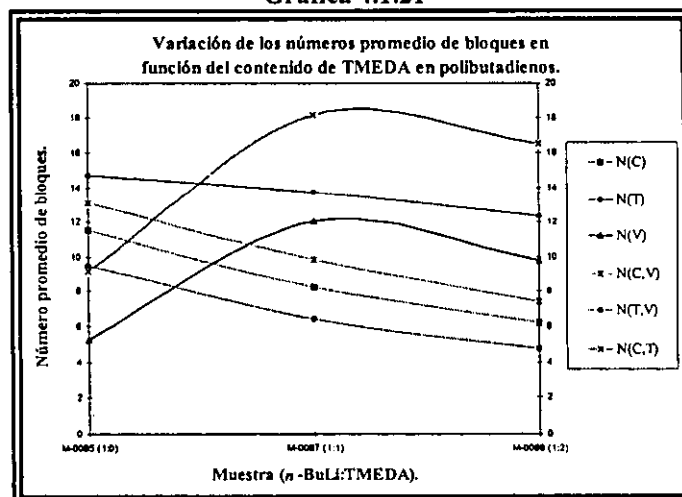
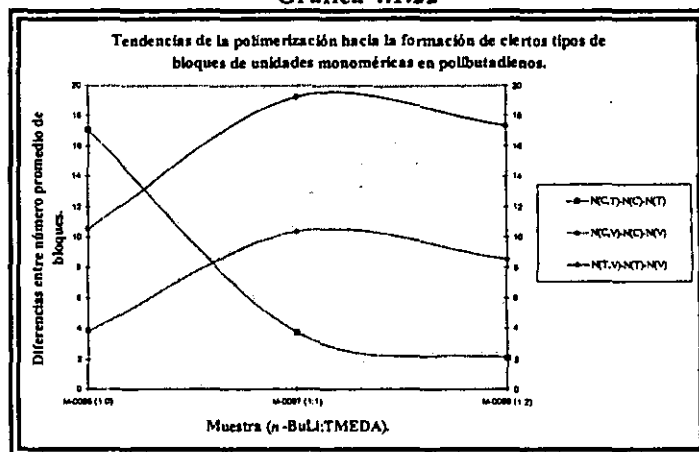


Tabla 4.1.14

| Tendencia de la Polimerización.   | Muestra.        |                 |                 |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                   | M-0095<br>(1:0) | M-0097<br>(1:1) | M-0099<br>(1:2) |
| $ N_{(C,T)} - N_{(C)} - N_{(T)} $ | 17.06           | 3.75            | 2.06            |
| $ N_{(C,V)} - N_{(C)} - N_{(V)} $ | 3.78            | 10.35           | 8.58            |
| $ N_{(T,V)} - N_{(T)} - N_{(V)} $ | 10.53           | 19.27           | 17.35           |

Gráfica 4.1.22



### Análisis de resultados "longitudes promedio y números promedio de bloques".

Como ya se explicó, la presencia de TMEDA durante la síntesis de polibutadienos vía polimerización aniónica con *n*-butil-litio como iniciador, acompleja al átomo de litio asociado a los centros activos (iniciador ó cadenas poliméricas) alterando la reactividad del carbanión, modificando la microestructura de las cadenas poliméricas favoreciendo la adición -1,2 (vinílica) sobre la adición 1,4 (*cis* y/o *trans*). Esto se observó en los límites investigados de la concentración de TMEDA. Más aún, los resultados de distribución de diadas indican que al parecer hay un desarrollo preferencial de la adición-1,2, no solamente en cuanto a que aumenta la cantidad relativa del enlace vinílico, sino que además favorece la adición repetida de enlaces -1,2 (formación de bloques de vinilos). Esto último permite explicar el porque un aumento en el contenido de TMEDA se tradujo en un aumento de las longitudes promedio de los bloques que contienen enlaces vinílicos:  $L_{(V)}$ ,  $L_{(C,V)}$ ,  $L_{(T,V)}$ ; y una disminución en las que no contienen este tipo de enlace:  $L_{(T)}$ ,  $L_{(C)}$ ,  $L_{(T,C)}$ .

Para explicar los resultados de los números promedio, debe tenerse en cuenta que éste termino se refiere al número de veces que se puede tener un cierto tipo de bloque a lo largo de las cadenas poliméricas; por lo tanto, al incrementarse la probabilidad de la adición repetida de unidades vinílicas, debiéramos esperar que aumentara el  $N_{(V)}$ , debido a que existe la suficiente cantidad de éste tipo de unidades para formar bloques; sin embargo, como se puede observar en la Gráfica 4.1.21, el  $N_{(V)}$  no siempre aumenta sino que éste se incrementa hasta un punto después del cual disminuye ligeramente, esto indica que existe un favorecimiento hacia la formación de bloques relativamente grandes de unidades vinílicas. No obstante, hay que tener en cuenta que a pesar del alto contenido de unidades vinílicas también existen unidades-1,4 (*cis* y *trans*), las cuales al entrar a formar parte de las cadenas poliméricas impiden que los bloques de unidades vinílicas sean demasiado grandes; la disminución de  $N_{(C)}$ ,  $N_{(T)}$ ,  $N_{(C,V)}$  y  $N_{(T,V)}$ , así como el comportamiento de la  $N_{(C,T)}$  se puede explicar considerando como ya se dijo, que la presencia del TMEDA favorece el desarrollo preferencial de la adición -1,2.

A continuación se da una explicación más detallada acerca de los comportamientos observados tanto para las longitudes como los números promedio:

Para el caso de las tendencias que presentan los números promedio de bloques:  $N_{(C)}$  y  $N_{(T)}$ , las cuales son la de disminuir conforme se incrementa el contenido de TMEDA, se tiene que dichas tendencias concuerdan con aquellas observadas para las longitudes promedio, en donde también se presenta una disminución. Con base a dichas tendencias se puede plantear que cuando no se emplea TMEDA en la síntesis de polibutadienos modelo (muestra M-0095) las cadenas poliméricas tienden a formar una cantidad relativamente grande de bloques formados con base a unidades-1,4 (*cis* y *trans*),

así mismo este tipo de bloques tienden a presentar longitudes relativamente grande debido al alto contenido de dichas unidades en el polímero. Sin embargo, conforme se incrementa la cantidad de TMEDA (muestras M-0097 y M-0099) las longitudes promedio y números promedio de dichos bloques tienden a disminuir, lo cual es debido a que con el incremento del TMEDA se favorece la formación de unidades vinílicas respecto de las unidades-1,4; por lo tanto, la probabilidad de que se den uniones secuenciales de unidades *cis* o *trans* disminuye, de manera tal que los bloques de este tipo de unidades tienden a formarse en una menor cantidad presentando una menor longitud.

Para el caso de las tendencias presentadas por los números promedio de bloques de unidades *cis*-vinil [ $N_{(C,V)}$ ] y *trans*-vinil [ $N_{(T,V)}$ ], las cuales son las de disminuir conforme se incrementa el contenido de TMEDA; se tiene que dichas tendencias difieren de aquellas observadas para el caso de las longitudes promedio del mismo tipo de bloques, en cuyo caso se observó un incremento de las longitudes conforme se incrementó el contenido de TMEDA. Lo anterior puede ser explicado si tomamos en cuenta que cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095), las cadenas poliméricas tienden a formar una gran cantidad de bloques "muy pequeños" (longitudes pequeñas) de este tipo de unidades (en comparación con aquellos bloques formados a base de unidades-1,4) y en donde más aún, es muy probable que este tipo de uniones (CV y TV) no formen bloques, sino que posiblemente se encuentre como diadas aisladas a lo largo de las cadenas poliméricas debido al bajo contenido de unidades vinílicas en el polímero (8 a 9 %, ver Tablas 4.1.2 y 4.1.4). Sin embargo, conforme el contenido de TMEDA se incrementa (muestra M-0097 y M-0099), la probabilidad de que se den uniones de éste tipo (CV y VT) es mayor, por lo cual las longitudes promedio de dichos bloques tienden a aumentar (debido a que los bloques tienden ahora bajo tales condiciones a estar formados o compuestos de una mayor cantidad de dichas unidades); presentándose por otra parte, una disminución de los números promedio de dichos bloques; es decir, que prefieren formarse pocos bloques pero de mayores longitudes.

Por lo que se refiere a la tendencia presentada por el número promedio de bloques de unidades *cis-trans* [ $N_{(C,T)}$ ], la cual es la de incrementarse hasta un punto después del cual disminuye ligeramente conforme se incrementa el contenido de TMEDA, se tiene que ésta difiere de aquella observada en el caso de la longitud promedio en donde se observó una disminución de esta conforme se aumentó el contenido de TMEDA. Lo anterior puede tener explicación con base a lo siguiente: cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095), posiblemente las cadenas poliméricas tiendan a formar pocos bloques de dichas unidades pero en donde la longitud de estos es relativamente grande (debido al alto contenido de diadas CT, ver Tabla 4.1.19); sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA (muestra M-0097), tanto la longitud como el número promedio presentan tendencias contrarias; es decir, que mientras el número promedio se incrementa, la longitud promedio disminuye; lo anterior no lleva a pesar que bajo tales condiciones las cadenas poliméricas tienden a estar formadas de una mayor cantidad de bloques de este tipo de unidades estructurales, pero en donde las longitudes promedio de éstos son relativamente más pequeñas comparadas con aquellas del caso anterior (muestra M-0095); lo cual puede ser explicado tomando en cuenta que el TMEDA favorece el incremento del contenido de unidades vinílicas lo cual favorece la formación de bloques de este tipo de unidades, los cuales al formarse a lo largo de las cadenas poliméricas pueden dividir o fraccionar a los bloques de unidades *cis-trans*, incrementándose de esta forma el número promedio y disminuyendo la longitud promedio de bloques de unidades CT. No obstante, cuando el contenido de TMEDA es incrementado aún más (muestra M-0099), se observa que el número promedio tiende a disminuir ligeramente, mientras que la longitud promedio continua disminuyendo, esto puede explicarse tomando en cuenta que con el incremento adicional de TMEDA el contenido de unidades vinílicas es mayor que en el caso anterior (ver microestructura, Tabla 4.1.2), por otra parte hay que tener en cuenta que el incremento de unidades vinílicas se da a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), de hecho



se puede observar a partir de los resultados de microestructura de  $^{13}\text{C}$  (Tabla 4.1.2) que el contenido de unidades *cis* y *trans* en este caso (muestra M-0099) es menor que en el caso anterior (muestra M-0097), por lo cual con base en esto es probable que bajo tales condiciones las cadenas poliméricas tiendan a estar formadas de una menor cantidad de bloques de unidades *cis-trans*, debido al bajo contenido de dichas unidades.

Para el caso de la tendencia presentada por el número promedio de bloques de unidades vinilo [ $N_{(v)}$ ], la cual es la de incrementarse hasta un punto después del cual disminuye ligeramente conforme se incrementa el contenido de TMEDA, se tiene que dicha tendencia difiere de forma relativa de aquella observada en el caso de la longitud promedio, en cuyo caso se observó un incremento de ésta conforme se aumentó el contenido de TMEDA. Esto podría ser explicado considerando que cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095), el contenido de vinilos (8 a 9 %, Tablas 4.1.2 y 4.1.4) es menor comparado con el de unidades *cis* y *trans* (aprox. 40 y 51 %, respectivamente), lo cual nos lleva a pesar que bajo estas condiciones este tipo de unidades se encuentren formando bloques de longitudes extremadamente pequeñas o muy probablemente como diadas aisladas. No obstante, conforme se incrementó el contenido de TMEDA (muestra M-0097) se observó que tanto el número promedio como la longitud promedio de este tipo de bloques se incrementan, lo cual es debido a que con el incremento del TMEDA se incrementa el contenido de unidades vinílicas (como lo demostraron en su momento los resultados de microestructura, Tablas 4.1.2 y 4.1.5), por lo que la probabilidad de que se den uniones del tipo "vinil-vinil" es mayor (como lo demuestran los resultados de distribución de diadas, Gráfica 4.1.19); ahora, la cantidad de TMEDA es tal en este caso que aún existe la posibilidad de que se den uniones de tipo *cis* y/o *trans*, las cuales en el momento de incorporarse a las cadenas poliméricas dividen o fraccionan a los bloques de unidades vinílicas impidiendo la formación de grandes bloques de dichas unidades; sin embargo, cuando el contenido de TMEDA se incrementa aun más (muestra M-0099), el  $N_{(v)}$  disminuye mientras que la  $L_{(v)}$  continua incrementándose debido a que con el nuevo incremento de TMEDA se favorece aun más el incremento de unidades vinílicas (ver microestructura, Tablas 4.1.2 y 4.1.6), por lo que la probabilidad de formar bloques de dichas unidades es aún mayor; no obstante, hay que tener en cuenta que debido a éste incremento adicional de unidades vinílicas, se da una disminución adicional del contenido de unidades-1,4 respecto al contenido del caso anterior (muestra M-0097), por lo cual la cantidad de unidades-1,4 las cuales pueden fraccionar o dividir a los bloques de unidades vinílicas en el momento de formar parte de las cadenas poliméricas es menor, de manera tal que bajo estas condiciones los bloques de unidades vinílicas tienden a ser más grandes presentándose en una menor cantidad.

#### 4.1.4) Conclusiones.

- El mejor método para determinar la microestructura (contenido de unidades *cis*, *trans* y vinílicas) de polibutadienos por RMN de  $^{13}\text{C}$ , es el denominado “relación de áreas de todo el espectro” (RATE).
- Por el método RATE es posible determinar la distribución de diadas monoméricas sobre las cadenas poliméricas, lo cual mediante el método RAE es imposible de realizar.
- Los resultados del análisis de correspondencia apoyan la conclusión de que el mejor método para la determinación de la microestructura de polibutadienos es el RATE, debido a que los resultados obtenidos mediante dicho método son muy similares a los determinados mediante una técnica analítica diferentes (FTIR).
- Cuando no se emplea TMEDA en la síntesis de polibutadienos, el método RAE es tan efectivo como el método RATE para la determinación de la microestructura mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ ; sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA el método RAE deja de ser efectivo en la determinación de dicha microestructura.
- Independientemente del método de cálculo, el incremento del contenido de TMEDA, se traduce en incremento del contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4.
- La RMN de  $^1\text{H}$  (300 y 500 MHz), es una técnica efectiva para determinar la microestructura de polibutadienos, específicamente el contenido de vinilos cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA sea  $\leq 1:1$ , ya que cuando ésta es mayor (1:2), los porcentajes determinados tienden a ser substancialmente más grande que aquellos determinados mediante los métodos RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE, y FTIR, y similares a aquellos determinados por el método RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE, debido al traslape de las señales en el espectro; por otra parte las relaciones marcadas como **RO**, **RO\*\*** y **RA**, resultaron ser las más apropiadas para realizar el cálculo del contenido de vinilos, ya que los resultados que se obtuvieron mediante ellas son muy similares a aquellos obtenidos mediante los métodos RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE, y FTIR.
- La RMN de  $^1\text{H}$  (300 y 500 MHz), es una técnica efectiva para determinar el contenido de dichas unidades *trans*-1,4, independientemente del contenido de unidades *cis*, cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA sea  $\leq 1:1$ , ya que cuando ésta mayor (1:2), los contenidos de ambas unidades (*cis* y *trans*) no pueden ser determinados independientemente debido al traslape de las señales correspondientes; por otra parte, las relaciones marcadas como: **RO**, **RO\*\***, **RA** y **RA\***, resultaron ser las más adecuadas para realizar el cálculo del contenido de unidades *trans*, ya que los resultados que se obtuvieron mediante éstas son muy similares a aquellos obtenidos mediante los métodos RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE, y FTIR.
- Mediante el empleo de TMEDA en combinación con el *n*-butil-litio durante la síntesis de polibutadienos vía polimerización aniónica en solución, es posible modificar la microestructura de las cadenas poliméricas en dichos polímeros, presentándose un incremento del contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del de unidades-1,4.
- El TMEDA afecta la distribución de las diferentes unidades estructurales (*cis*, *trans* y vinilos) sobre las cadenas del polímero, favoreciéndose la formación de enlaces (diadas) a base de unidades

vinílicas y de unidades vinílicas con unidades-1,4; mientras que la formación de diadas a base de unidades-1,4 tiende a disminuir.

- Conforme se incrementa el contenido de TMEDA en la síntesis de polibutadienos, las longitudes y números promedio de los diferentes tipos de bloques que pueden formarse, varían de forma diferente dependiendo del tipo de unidades estructurales de las cuales estén formados cada uno de los diferentes tipos de bloques.

- El análisis de las longitudes promedio y números promedio de bloques en función de la cantidad de TMEDA empleada en la síntesis de polibutadienos, proporcionan una idea de las posibles tendencias de la polimerización hacia la formación o no formación de ciertos tipos de bloques.

- El incremento del contenido de TMEDA durante la síntesis de polibutadienos vía polimerización aniónica, favorece la aleatorización de las cadenas poliméricas de dicho tipo de polímeros.

- A partir del estudio por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  de polibutadienos modelos sintetizados vía polimerización aniónica en solución con microestructura controlada, fue posible establecer ciertas relaciones entre *estructura-resonancia* para cada uno de los diferentes casos estudiados:

#### **Relaciones estructura-resonancia.**

- ◆ Se observó, que la complejidad de los espectros de  $^{13}\text{C}$ , se ve incrementada con el aumento del contenido de TMEDA, dicha complejidad es asociada con el grado de aleatorización de las cadenas poliméricas, teniéndose que un alto grado de complejidad del espectro implica un alto grado de aleatorización de dichas cadenas y por consecuencia del polímero.

- ◆ Las intensidades relativa de las señales de resonancia:  $S_2$  y  $S_6$ , en la región alifática del espectro de  $^{13}\text{C}$  son asociadas a diversos aspectos como:

- ◆ Cuando no se emplea TMEDA dichas señales presentan una mayor intensidad respecto a las del resto de las señales, lo cual indica por una parte un contenido bajo de unidades vinílicas respecto al de unidades-1,4; mientras que por otra parte, nos indica que en el polibutadieno las cadenas poliméricas están constituidas a base de bloques de unidades-1,4, principalmente;

- ◆ Cuando el contenido de TMEDA es incrementado, la intensidad de dichas señales tiende a disminuir hasta el punto en el cual su intensidad es muy similar a las del resto de las señales, lo cual nos indica un contenido de unidades vinílicas relativamente alto respecto al de unidades-1,4; por otra parte, nos indica que las cadenas poliméricas tienden ahora a estar compuestas de bloques de: unidades vinílicas y de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4, principalmente.

- ◆ Las señales  $S_{II_1}$  y  $S_{II_{20}}$  presentes en el espectro de  $^{13}\text{C}$  a 114 y 143 ppm, respectivamente; y las cuales corresponden a los carbonos olefinicos de tipo metino (CH) y metilenos ( $\text{CH}_2$ ) en unidades vinílicas, muestran la tácticidad de la distribución de unidades vinílicas

- ◆ El ensanchamiento y traslapamiento de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos (2.06 y 2.02 ppm) y olefinicos (5.37 y 5.41 ppm) de unidades-1,4 (*cis* y *trans*, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , el cual tiende a presentarse en mayor grado conforme se incrementa el contenido de TMEDA, indica un alto contenido de vinilos así como un alto grado de aleatorización del polibutadieno.

## 4.2) Copolímeros SBR en bloque modelos con 30 % de estireno del 30 %.

En la Tabla 4.2.1, son reportadas las fracciones mol que representan cada una de las áreas de las señales de resonancia ( $S_1$  a  $S_{40}$ ) que aparecen en la región alifática (24.5 a 47 ppm), así como las correspondientes a unidades vinílicas ( $SII_2$  y  $SII_{17}$ ), y unidades estirénicas ( $SII_1$  y  $SII_{16}$ ) en la región olefinica (110 a 147 ppm) de cada uno de los espectros de  $^{13}C$  correspondientes a los copolímeros modelo SBR en bloque; los espectros correspondientes se presentan en el apéndice C. A partir de dichos datos (fracciones mol) se hizo la determinación de la microestructura, composición monomérica, distribución de diadas, así como las longitudes promedio y números promedio de bloques, para cada uno de los diferentes copolímeros SBR's en bloque modelos, como se indico en el inciso 3.2.4.1.

Tabla 4.2.1, Copolímeros SBR en bloque modelos, % de Fracciones mol.

| Señal.   | Muestra. |        |        |
|----------|----------|--------|--------|
|          | M-0102   | M-0104 | M-0105 |
| $S_1$    | 1.87     | 5.48   | 5.10   |
| $S_2$    |          | 0.165  |        |
| $S_3$    | 22.84    | 5.24   | 2.72   |
| $S_4$    | *        | *      | *      |
| $S_5$    |          |        |        |
| $S_6$    | 6.29     | 8.955  | 8.58   |
| $S_7$    |          | 0.845  |        |
| $S_8$    |          | 0.91   | 1.08   |
| $S_9$    |          |        | 2.10   |
| $S_{10}$ |          |        |        |
| $S_{11}$ | 29.79    | 9.20   | 4.77   |
| $S_{12}$ | 2.26     | 0.12   | 1.87   |
| $S_{13}$ | *        | 0.651  | *      |
| $S_{14}$ | *        | 0.12   | *      |
| $S_{15}$ |          |        |        |
| $S_{16}$ | 4.24     | 11.72  | 5.50   |
| $S_{17}$ |          | *      | 3.58   |
| $S_{18}$ |          |        |        |
| $S_{19}$ | 0.45     | 3.42   | 3.42   |
| $S_{20}$ |          | 0.28   | 1.04   |
| $S_{21}$ |          | 1.64   | 2.91   |
| $S_{22}$ | 3.44     | 5.48   | 3.71   |

| Señal.     | Muestra. |        |        |
|------------|----------|--------|--------|
|            | M-0102   | M-0104 | M-0105 |
| $S_{23}$   |          | 3.10   | 6.04   |
| $S_{24}$   |          | 3.62   | 5.83   |
| $S_{25}$   |          | 2.51   |        |
| $S_{26}$   |          | 3.72   | 4.32   |
| $S_{27}$   |          | 6.43   |        |
| $S_{28}$   | 11.37    | 2.96   |        |
| $S_{29}$   |          | 3.82   | 8.63   |
| $S_{30}$   |          | 5.95   | 3.10   |
| $S_{31}$   | 4.65     | 3.01   | 6.50   |
| $S_{32}$   | *        | 2.34   | 5.92   |
| $S_{33}$   | *        |        | 1.73   |
| $S_{34}$   | *        |        | 1.51   |
| $S_{35}$   | *        |        |        |
| $S_{36}$   | *        | 7.90   |        |
| $S_{37}$   | 8.49     | 8.56   | 7.20   |
| $S_{38}$   | 2.42     | 0.33   | 1.12   |
| $S_{39}$   | 1.49     | 1.97   | 1.69   |
| $S_{40}$   | 0.39     | 0.067  |        |
| $SII_2$    | 3.52     | 14.62  | 20.48  |
| $SII_{17}$ | 3.3      | 14.403 | 20.52  |
| $SII_1$    | 11.8     | 8.30   | 12.18  |
| $SII_{16}$ | 12.02    | 8.9    | 12.14  |

(\*) algunas señales no pudieron integrarse por separado, en esos casos, se integraron conjuntamente, tal es el caso de los siguientes conjuntos de señales:  $S_3$  y  $S_4$ ;  $S_{12}$ ,  $S_{13}$  y  $S_{14}$ ;  $S_{16}$  y  $S_{17}$ ;  $S_{33}$  a  $S_{36}$ .

$SII_2$  y  $SII_{17}$ , representan las fracciones mol de las señales correspondientes a vinilos en la región olefinica del espectro; y  $SII_1$  y  $SII_{16}$ , representan las fracciones mol de las señales correspondientes a estireno en la región olefinica del espectro.

Las casillas en obscuro indican que la señal en cuestión no aparece en el espectro.

4.2.1) Microestructura y composición monomérica vía RMN de  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$ .Microestructura y composición monomérica por RMN  $^{13}\text{C}$  vía método RATE.

En la Tabla 4.2.2 y Gráficas 4.2.1 a 4.2.3, se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica obtenidos mediante el método RATE (inciso 3.2.4.1), indicando entre paréntesis la relación molar  $n\text{-BuLi}:\text{TMEDA}$  empleada en la síntesis de cada uno de los copolímeros modelo correspondientes a esta serie.

En dicha tabla son reportados dos valores para cada una de las diferentes unidades estructurales, porque como ya se dijo, en cada uno de los espectros de  $^{13}\text{C}$  es posible determinar dos señales para unidades vinílicas ( $\text{SII}_2$  y  $\text{SII}_{17}$ ) y dos para estirénicas ( $\text{SII}_1$  y  $\text{SII}_{16}$ ) en la región olefínica del espectro (Tabla 2.15, inciso 2.4), de manera que la relación de las fracciones mol que representan las áreas de dos de estas señales (una correspondiente a unidades vinílicas y una a estirénicas) con aquellas correspondientes a unidades *cis* y *trans*, generan un valor diferente del contenido de dichas unidades estructurales.

Tabla 4.2.2, Microestructura método RATE.

| Unidad Estructural.        | Muestra M-0102 (1:0) |       |
|----------------------------|----------------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4.         | 34.80                | 35.00 |
| % <i>Trans</i> -1,4.       | 55.98                | 56.31 |
| % V ( $\text{SII}_2$ ).    | 9.22                 |       |
| % S ( $\text{SII}_1$ ).    | 23.60                |       |
| % V ( $\text{SII}_{17}$ ). |                      | 8.69  |
| % S ( $\text{SII}_{16}$ ). |                      | 24.04 |
| Unidad Estructural.        | Muestra M-0104 (1:1) |       |
| % <i>Cis</i> -1,4.         | 20.85                | 21.16 |
| % <i>Trans</i> -1,4.       | 31.54                | 32.01 |
| % V ( $\text{SII}_2$ ).    | 47.61                |       |
| % S ( $\text{SII}_1$ ).    | 21.28                |       |
| % V ( $\text{SII}_{17}$ ). |                      | 46.83 |
| % S ( $\text{SII}_{16}$ ). |                      | 22.43 |
| Unidad Estructural.        | Muestra M-0105 (1:2) |       |
| % <i>Cis</i> -1,4.         | 17.05                | 17.04 |
| % <i>Trans</i> -1,4.       | 28.88                | 28.85 |
| % V ( $\text{SII}_2$ ).    | 54.06                |       |
| % S ( $\text{SII}_1$ ).    | 24.33                |       |
| % V ( $\text{SII}_{17}$ ). |                      | 54.11 |
| % S ( $\text{SII}_{16}$ ). |                      | 24.25 |

De la Tabla 4.2.2 y Gráficas 4.2.1 a 4.2.3 se puede observar lo siguiente:

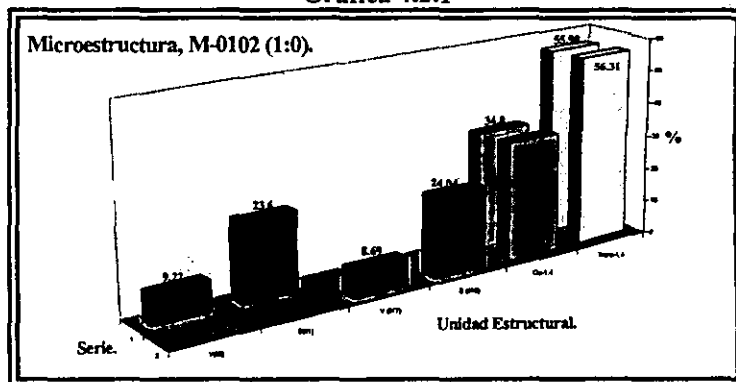
1) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0102) el contenido de unidades vinílicas es bajo en comparación con el contenido de unidades *cis* y *trans*, además el contenido de unidades *trans* (56 %) es un 21 % mayor que el contenido de unidades *cis* (35 %);

2) Las diferencias entre los porcentajes de vinilos determinados mediante las señales  $\text{V}(\text{SII}_2)$  y  $\text{V}(\text{SII}_{17})$ , son prácticamente insignificantes en todo el rango de concentración de TMEDA estudiado, presentándose una diferencia de  $\pm 0.5$  %;

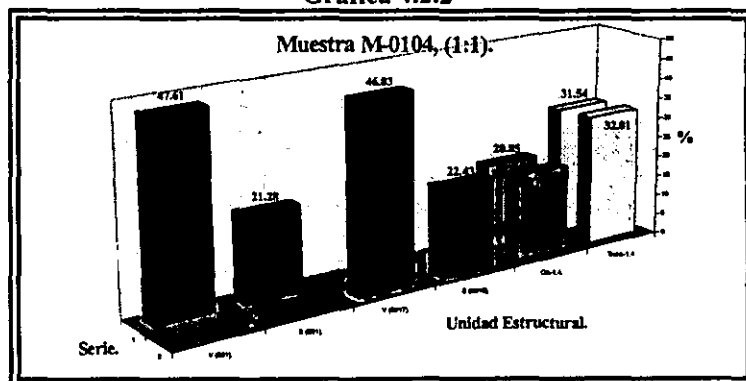
3) Las diferencias entre los porcentajes de estireno determinados mediante las señales  $\text{S}(\text{SII}_1)$  y  $\text{S}(\text{SII}_{16})$ , son prácticamente insignificantes en todo el rango de concentración de TMEDA en estudio, presentándose una diferencia de  $\pm 0.5$  %;

4) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi}:\text{TMEDA}$  es de 1:1 (muestra M-0104), el contenido de vinilos se ve incrementado en comparación con el obtenido para la muestra M-0102, por  $\sim 38$  %; incrementándose aún más cuando la relación de  $n\text{-BuLi}:\text{TMEDA}$  es

Gráfica 4.2.1

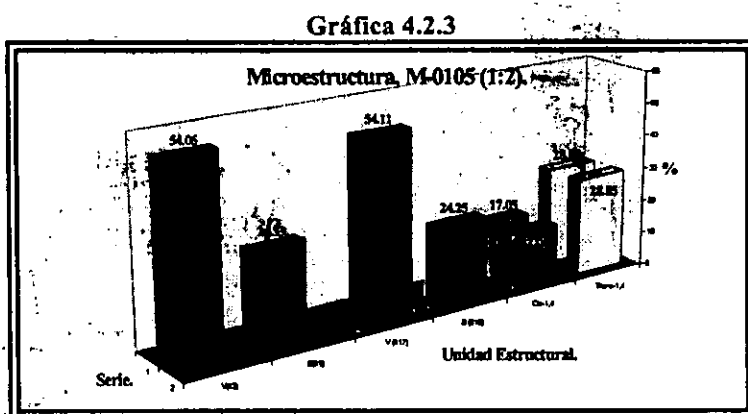


Gráfica 4.2.2



de 1:2 (muestra M-0105), presentándose un incremento del 6.5 % adicional al 38 % del caso anterior;

5) Conforme el contenido de TMEDA es incrementado en la relación molar *n*-BuLi:TMEDA desde 1:0 a 1:2, el contenido de vinilos tiende a aumentar de ~9 % (muestras M-0102) hasta ~54 % (muestras, M-0105), mientras que los contenidos de unidades *cis* y *trans* tienden a disminuir de 35 % y 56 %, respectivamente (muestra M-0102), a 17 % y 29 %, respectivamente (muestra M-0105).



Por lo que respecta a la composición monomérica, expresada en términos del contenido de estireno total, se tienen las siguientes observaciones:

- 1) Se obtienen valores similares con ambas posibilidades de cálculo: S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>16</sub>);
- 2) En los tres casos (M-0102, M-0104 y M-0105) los porcentajes calculados son menores que el valor teórico (30 %).

#### Microestructura y composición monomérica por RMN de <sup>13</sup>C vía método RAE.

En la Tabla 4.2.3 y Gráficas 4.2.4 a 4.2.6 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica para cada uno de los copolímeros modelos, obtenidos mediante el método RAE, como se indicó en el inciso 3.2.2.4.2. Indicando entre paréntesis la relación molar *n*-BuLi:TMEDA empleada en la síntesis de dichos copolímeros; en dicha tabla son reportados dos valores para cada una de las diferentes unidades estructurales, debido a que en la región olefínica (110 a 147 ppm) de los espectros de <sup>13</sup>C correspondientes (apéndice C), se cuenta con dos señales específicas para unidades vinílicas [SII<sub>2</sub> y SII<sub>17</sub>] y dos para estirénicas [SII<sub>1</sub> y SII<sub>16</sub>], (Tabla 2.15, inciso 2.4).

Tabla 4.2.3, Microestructura método RAE.

| Unidad Estructural.       | Muestra M-0102 (1:0) |       |
|---------------------------|----------------------|-------|
| % Cis-1,4.                | 40.07                | 39.44 |
| % Trans-1,4.              | 52.26                | 51.45 |
| % V (SII <sub>2</sub> ).  | 7.67                 |       |
| % S (SII <sub>17</sub> ). | 20.48                |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 9.11  |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 24.89 |
| Unidad Estructural.       | Muestra M-0104 (1:1) |       |
| % Cis-1,4.                | 13.19                | 13.27 |
| % Trans-1,4.              | 23.17                | 23.31 |
| % V (SII <sub>2</sub> ).  | 63.99                |       |
| % S (SII <sub>17</sub> ). | 18.43                |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 63.42 |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 18.89 |
| Unidad Estructural.       | Muestra M-0105 (1:2) |       |
| % Cis-1,4.                | 9.10                 | 8.23  |
| % Trans-1,4.              | 15.95                | 14.42 |
| % V (SII <sub>2</sub> ).  | 74.94                |       |
| % S (SII <sub>17</sub> ). | 30.83                |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 77.35 |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 31.39 |

De las Gráficas 4.2.4 a 4.2.6, pueden observarse los siguiente aspectos:

1) Los resultados de microestructura obtenidos mediante el método de RAE, presentan una tendencia similar a aquellos obtenidos por el método RATE; es decir, que en ambos casos se observó un incremento del contenido de unidades vinílicas conforme se incrementó el contenido de TMEDA en la síntesis de dichos copolímeros;

2) Para los casos en los cuales la relación molar *n*-BuLi:TMEDA fue 1:1 y 1:2 (muestras M-0104 y M-0105) se obtienen porcentajes de unidades vinílicas mayores a los que se obtuvieron vía el método RATE, por aproximadamente un 16.5 y 22 % más, respectivamente.

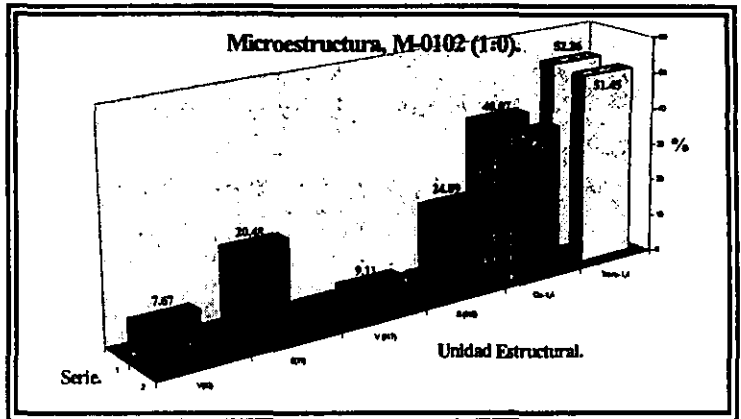
Por lo que respecta a la composición monomérica, se tienen las siguientes observaciones:

1) En el caso de la muestra M-0102, existe una diferencia de  $\pm 4.4 \%$ , entre los porcentajes de estireno calculados mediante las señales  $S(\Pi_1)$  y  $S(\Pi_{1c})$ ;

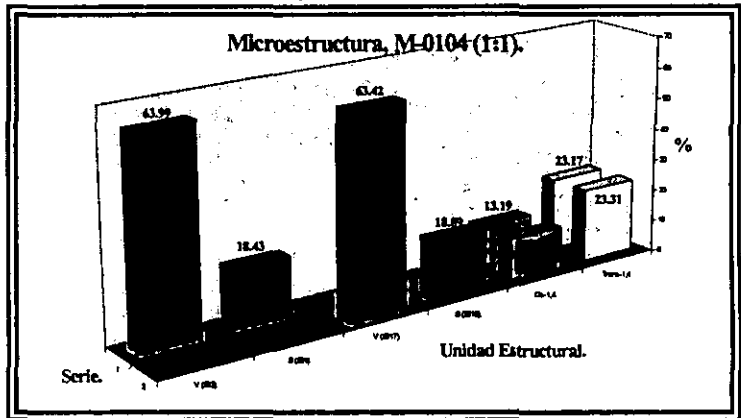
2) En los casos correspondientes a las muestras M-0102 y M-0104, los porcentajes de estireno determinados son menores al valor teórico (30 %); mientras que en el caso de la muestra M-0105 coincide con el valor teórico;

3) Para el caso de la muestra M-0102 los porcentajes determinados mediante las dos posibilidades son muy similares a los calculados por el método RATE; mientras que para los otros dos (M-0104 y M-0105) los porcentajes difieren de aquellos calculados por el método RATE.

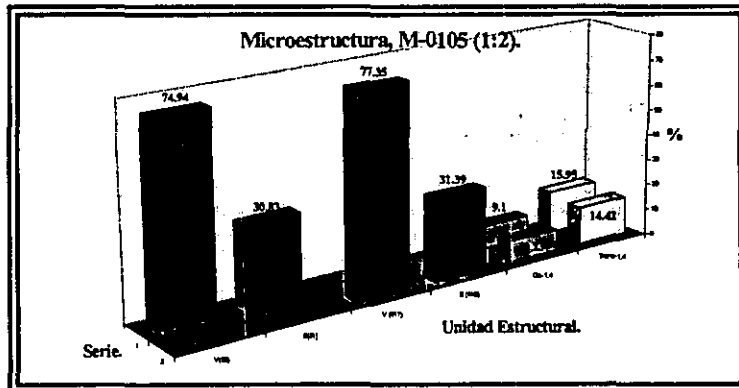
Gráfica 4.2.4



Gráfica 4.2.5



Gráfica 4.2.6



**Microestructura y composición monomérica vía RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz).**

En las Tablas 4.2.4 a 4.2.6 y Gráficas 4.2.7 a 4.2.12, se presentan los resultados de microestructura y composición de los copolímeros SBR en bloque modelos obtenidos por RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz); presentándose seis valores de acuerdo con las diferentes posibilidades de cálculo que permiten cada uno de sus espectros como se explicó en el inciso 3.2.6; los espectros correspondientes se presentan en el apéndice C.

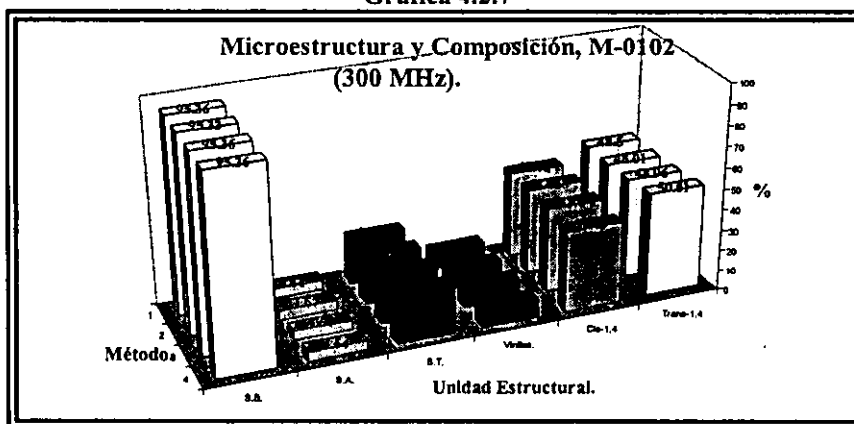
**Tabla 4.2.4, Microestructura por RMN <sup>1</sup>H (muestra M-0102).**

| Unidad Estructural | Muestra M-0102 (300 MHz) |       |      |       |       |       |
|--------------------|--------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
|                    | RO                       | RO*   | RO** | RO*** | RA    | RAC   |
| % Cis-1,4          | 42.08                    | 42.28 |      |       | 41.60 | 39.89 |
| % Trans-1,4        | 48.50                    | 48.01 |      |       | 48.96 | 50.51 |
| % Vinilos          | 9.42                     | 9.51  |      |       | 9.44  | 9.6   |
| % Est. Total       | 23.37                    | 23.53 |      |       | 23.40 | 23.70 |
| % Est. al Azar     | 4.64                     | 4.67  |      |       | 4.64  | 4.64  |
| % Est. en Bloque   | 95.36                    | 95.33 |      |       | 95.36 | 95.36 |

| Unidad Estructural | Muestra M-0102 (500 MHz) |       |       |       |       |       |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | RO                       | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| % Cis-1,4          | 44.28                    | 44.04 | 46.4  | 43.98 | 39.16 | 37.05 |
| % Trans-1,4        | 46.65                    | 46.4  | 43.51 | 46.9  | 51.95 | 52.65 |
| % Vinilos          | 9.07                     | 9.56  | 10.09 | 9.12  | 8.89  | 10.3  |
| % Est. Total       | 24.07                    | 25.04 | 23.97 | 24.16 | 23.69 | 26.45 |
| % Est. al Azar     | 3.44                     | 3.44  | 3.44  | 3.44  | 3.44  | 3.44  |
| % Est. en Bloque   | 96.56                    | 96.56 | 96.56 | 96.56 | 96.56 | 96.56 |

**Gráfica 4.2.7**



**Gráfica 4.2.8**

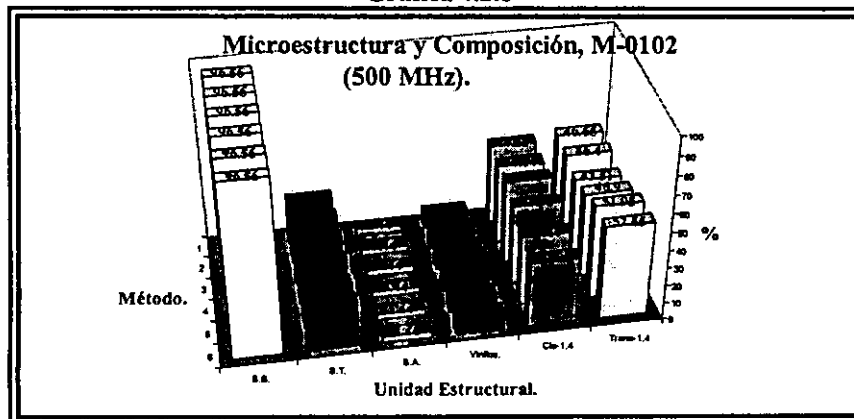




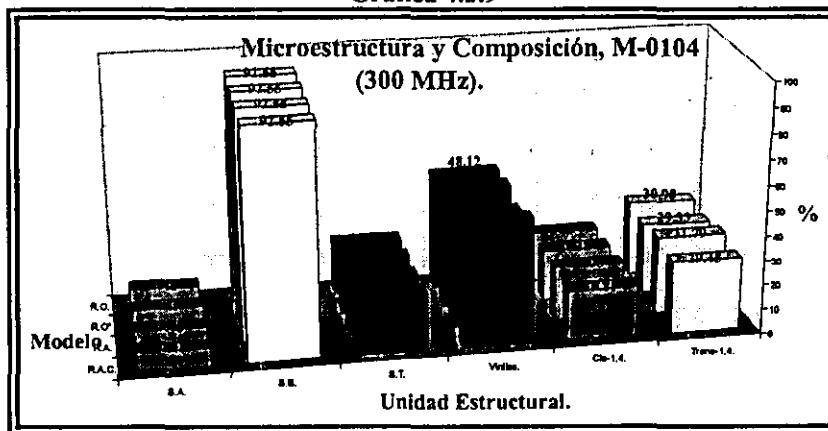
Tabla 4.2.5, Microestructura por RMN <sup>1</sup>H (muestra M-0104).

| Unidad Estructural.  | Muestra M-0104 (300 MHz) |       |      |       |       |       |
|----------------------|--------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
|                      | RO                       | RO*   | RO** | RO*** | RA    | RAC   |
| % <i>Cis</i> -1,4.   | 20.90                    | 21.18 |      |       | 22.05 | 19.81 |
| % <i>Trans</i> -1,4. | 30.98                    | 29.33 |      |       | 31.79 | 29.45 |
| % Vinilos.           | 48.12                    | 49.49 |      |       | 46.16 | 50.74 |
| % Est. Total.        | 22.2                     | 22.6  |      |       | 23.2  | 23.6  |
| % Est. al Azar.      | 7.45                     | 7.45  |      |       | 7.45  | 7.45  |
| % Est. en Bloque.    | 92.55                    | 92.55 |      |       | 92.55 | 92.55 |

| Unidad Estructural.  | Muestra M-0104 (500 MHz) |       |       |       |       |       |
|----------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                      | RO                       | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| % <i>Cis</i> -1,4.   | 19.06                    | 20.99 | 15.78 | 19.17 | 17.89 | 19.20 |
| % <i>Trans</i> -1,4. | 29.81                    | 29.81 | 31.65 | 30.27 | 31.96 | 29.63 |
| % Vinilos.           | 51.13                    | 49.20 | 52.57 | 50.56 | 50.15 | 51.17 |
| % Est. Total.        | 22.72                    | 22.07 | 21.12 | 23.88 | 23.61 | 23.8  |
| % Est. al Azar.      | 7.25                     | 7.25  | 7.25  | 7.25  | 7.25  | 7.25  |
| % Est. en Bloque.    | 92.75                    | 92.75 | 92.75 | 92.75 | 92.75 | 92.75 |

Gráfica 4.2.9



Gráfica 4.2.10

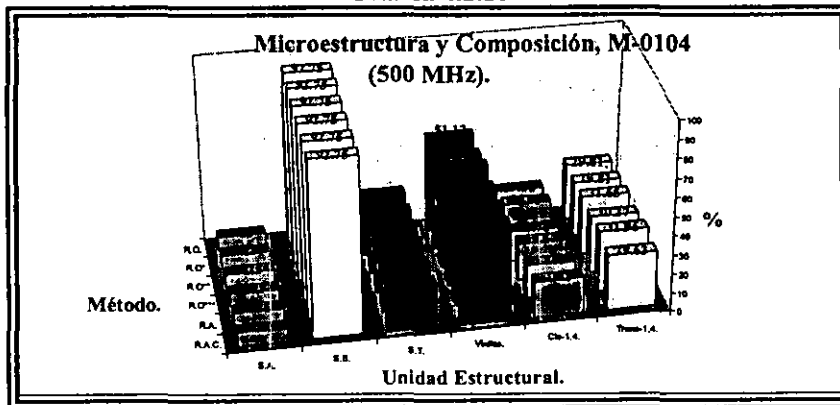


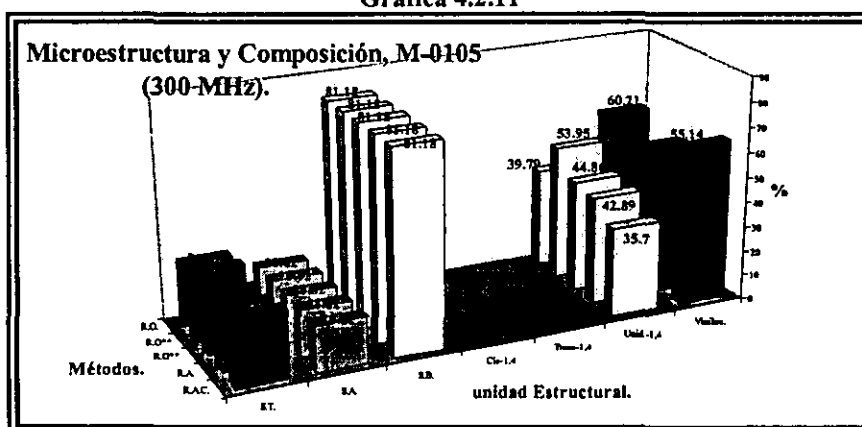
Tabla 4.2.6, Microestructura por RMN <sup>1</sup>H (muestra M-0105).

| Unidad Estructural. | Muestra M-0105 (300 MHz) |      |       |       |       |       |
|---------------------|--------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
|                     | RO                       | ROA* | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| % Vinilos.          | 60.21                    |      | 46.05 | 55.14 | 57.1  | 64.3  |
| % Est. Total.       | 25.71                    |      | 27.59 | 24.06 | 24.71 | 26.98 |
| % Est. al Azar.     | 18.82                    |      | 18.82 | 18.82 | 18.82 | 18.82 |
| % Est. en Bloque.   | 81.18                    |      | 81.18 | 81.18 | 81.18 | 81.18 |
| % Unidades-1,4.     | 39.79                    |      | 53.95 | 44.86 | 42.89 | 35.7  |

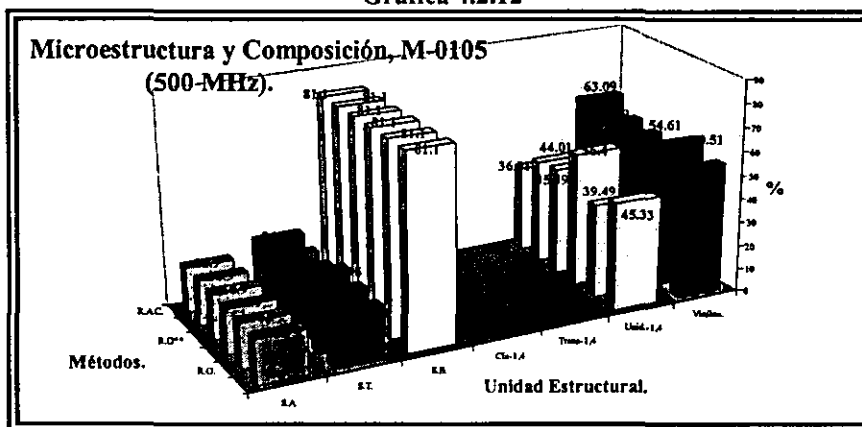
  

| Unidad Estructural. | Muestra M-0105 (500 MHz) |       |       |       |       |       |
|---------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     | RO                       | ROA*  | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| % Vinilos.          | 60.51                    | 54.67 | 43.6  | 54.61 | 55.99 | 63.09 |
| % Est. Total.       | 23.81                    | 22.45 | 25.95 | 22    | 22.43 | 24.58 |
| % Est. al Azar.     | 18.9                     | 18.9  | 18.9  | 18.9  | 18.9  | 18.9  |
| % Est. en Bloque.   | 81.1                     | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 81.1  |
| % Unidades-1,4.     | 39.49                    | 45.33 | 56.4  | 45.39 | 44.01 | 36.91 |

Gráfica 4.2.11



Gráfica 4.2.12



De las Tablas 4.2.4 a 4.2.6 y Gráficas 4.2.7 a 4.2.12 se puede observar lo siguiente:

1) Los resultados de microestructura obtenidos por RMN de <sup>1</sup>H a 300 y 500 MHz presentan una tendencia muy similar a la observada con el análisis vía RMN de <sup>13</sup>C; es decir, que conforme se incrementa la cantidad de TMEDA en la relación *n*-BuLi:TMEDA, la microestructura de las cadenas poliméricas se ve modificada, presentándose un incremento del contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*);

2) Para el caso de la muestra M-0102, se observa que los porcentajes de unidades *cis* y *trans* determinados mediante las seis posibilidades son muy similares a los determinados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE, ya que con respecto al método RATE difieren por aproximadamente un 6 %;

3) Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es 1:1 (muestra M-0104) los porcentajes determinados mediante los métodos RA (300 MHz); RO, RO\* (300 y 500 MHz); RO\*\*\* y RAC (500 MHz), son similares a aquellos determinados mediante RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE;

4) Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es 1:2 (muestras M-0105), los porcentajes determinados mediante los métodos RO\*\*\* (300 y 500 MHz); y ROA\* y RA (500 MHz), son similares a aquellos determinados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE;

5) Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es 1:2 (muestra M-0105), no es posible determinar los contenidos de unidades *cis* y *trans* independientemente uno del otro;

Por lo que respecta a la composición monomérica, se tienen las siguientes observaciones:

1) Se obtienen valores similares con las seis posibilidades de cálculo RO, RO\*, RO\*\*, RO\*\*\* RA y RAC, en cada una de las muestras;

2) En los tres casos (muestras M-0102, M-0104 y M-0105) los porcentajes determinados son menores que el valor teórico (30 %), y muy similares a aquellos determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE;

3) A diferencia de RMN de  $^{13}\text{C}$  en donde solamente es posible determinar el contenido de estireno total; mediante RMN de  $^1\text{H}$  es posible determinar además del contenido de estireno total, los contenidos de estireno al azar y en bloque;

4) Conforme se incrementa el contenido de TMEDA, se observa que el contenido de estireno al azar se incrementa desde un  $4 \pm 0.5$  % (muestra M-0102), hasta un 7 % (muestra M-0104) cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es 1:1; incrementándose aún más (19 %) cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es 1:2 (muestra M-0105).

#### Análisis de resultados microestructura y composición.

Antes de proceder con el análisis de los resultados, es necesario aclarar él porque de las diferencias de los valores que se obtuvieron para el caso de las unidades vinílicas [señales V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] y estirénicas [señales S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)]; las cuales son las causantes de que se obtengan dos valores de microestructura para cada una de las diferentes unidades estructurales.

Primeramente hay que tener en cuenta que para el caso de las señales V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>), éstas son debidas a las contribuciones de las señales correspondientes a los átomos de carbono olefinicos de tipo metino (CH) y metilenos (CH<sub>2</sub>) en unidades vinílicas; mientras que las señales S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>), son debidas al carbono substituido del anillo aromático en el estireno, y al carbono en posición *para* respecto al carbono substituido, respectivamente (Tabla 2.15, inciso 2.4).

Para el caso específico de los porcentajes determinados mediante las señales correspondientes a unidades vinílicas [V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)], V. D. Mochel<sup>(76)</sup> sugiere que dichas diferencias pueden ser debidas a la diferente movilidad que presentan los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  (Figura 4.2.1); siendo el carbono  $\alpha$  el que presenta una mayor movilidad, la cual se ve reflejada en la señal asigna a dicho carbono, V(SII<sub>17</sub>), la cual presente una mayor resolución hacia la distribución de la tácticidad de triadas de unidades vinílicas.

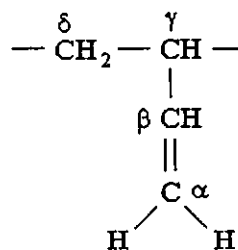


Figura 4.2.1, Estructura vinílica.

Con base en lo anterior, podemos suponer que para el caso de los porcentajes determinados mediante las señales correspondientes a unidades estirénicas [S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>16</sub>)]; el carbono substituido del anillo aromático (C<sub>1</sub>) presenta una mayor movilidad que la del carbono C<sub>4</sub> (Figura 4.2.2), lo cual se ve reflejado en las señales correspondientes; por lo cual podemos pensar que debido a la mayor movilidad del C<sub>1</sub> respecto de la del carbono C<sub>4</sub>; el carbono C<sub>1</sub>, presenta tiempos de relajación relativamente más cortos que los correspondientes al carbono C<sub>4</sub>, lo cual provoca que la intensidad de la señal [S(SII<sub>16</sub>)] correspondiente al carbono C<sub>1</sub>, presente una mayor resolución hacia la tácticidad de secuencias de estireno.

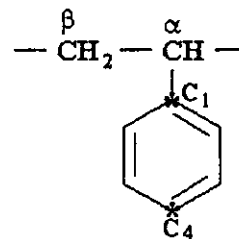


Figura 4.2.2, Estructura estirénica.

Por otra parte, dichas diferencias pueden ser también debidas a los efectos secundarios del desacoplamiento heteronuclear de protón; es decir, al *efecto nuclear overhauser* (NOE), debido a lo cual las señales en el espectro de <sup>13</sup>C, sufren un incremento adicional en sus intensidades, cuyo valor varía dependiendo del tipo de átomo de carbono<sup>(62)</sup>; por lo que debido a esto, es que es factible que el valor del NOE para los carbonos α y C<sub>4</sub> sean diferentes de aquellos para los carbonos β y C<sub>1</sub>, respectivamente, con lo cual, el factor con el cual se incrementa cada una de las señales correspondientes a estos tipos de carbonos debe ser diferente, observándose por tanto intensidades y áreas relativamente diferentes para cada una de dichas señales.

#### Microestructura RMN <sup>13</sup>C:

En cuanto al efecto del TMEDA sobre la microestructura de SBR's en bloque modelos, el cual como se observó a partir de los resultados obtenidos mediante los métodos RATE y RAE, es un efecto similar al observado en el caso de los polibutadienos modelo (inciso 4.1). Dicho efecto es el de la modificación de la microestructura correspondiente a la parte polibutadiénica, en donde se presentan dos aspectos: a) un incremento del contenido de unidades vinílicas, y b) una disminución del contenido de unidades-1,4. Esto como ya se comentó (inciso 1.4), es debido al efecto de acomplejamiento del TMEDA sobre el átomo de litio asociado a los centros activos (iniciador y cadenas poliméricas vivas); dicho acomplejamiento favorece la disociación de los agregados de litio a especies más simples o sencillas, además de que la presencia de este tipo de compuestos incrementan la polaridad del medio de reacción conduciendo a la disociación del enlace carbon-litio<sup>(60)</sup>; es decir, que el carácter iónico de dicho enlace se incrementa, de forma que cuando esto sucede el átomo de litio se encuentra asociado con un ion alilo como lo menciona M. Szwarc<sup>(46)</sup>, ésta asociación con el ion alilo, hace que la adición de la molécula de butadieno subsecuente, se lleve a cabo preferentemente en la posición que da origen a la adición-1,2 (vinílica), favoreciendo el incremento de éste tipo de unidades, y modificando de esta forma la microestructura de la parte butadiénica en los SBR's en bloques.

En cuanto a la microestructura obtenida vía el método RAE, debe tenerse en cuenta que dicho método solo toma en cuenta aquellas "señales específicas" para cada una de las diferentes unidades estructurales presentes en SBR's en bloque. Estas señales son marcadas en los espectros de <sup>13</sup>C correspondientes como: S<sub>3</sub> y S<sub>11</sub>, para el caso de unidades *cis* y *trans*, respectivamente, en la región alifática del espectro (Tabla 2.14, inciso 2.4); mientras que para el caso de unidades vinílicas son marcadas como SII<sub>2</sub> y SII<sub>17</sub> en la región olefínica del espectro (Tablas 2.15, inciso 2.4). Como ya se comentó en el inciso 3.2.2.4.2, el cálculo de la microestructura mediante este método (RAE), está basado solamente en tres de estas cuatro señales; es decir, de la relación entre las señales correspondientes a unidades *cis* y *trans* (S<sub>3</sub> y S<sub>11</sub>) y una u otra de las señales correspondientes a unidades vinílicas (SII<sub>2</sub> ó SII<sub>17</sub>); sin embargo, hay que tener en cuenta que las señales específicas

correspondientes a unidades *cis* y *trans* solo toman en cuenta las contribuciones debidas a secuencias del tipo CC-1,4 y TT-1,4 respectivamente (Tabla 2.14), sin tomar en cuenta aquellas unidades *cis* o *trans* que puedan estar mezcladas con unidades vinílicas o estirénicas formando diferentes secuencias estructurales a las consideradas por dichas señales específicas.

Si analizamos los espectros de  $^{13}\text{C}$  correspondientes a los SBR's en bloque (Figura 4.2.3), puede observarse claramente que cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0102) el espectro de  $^{13}\text{C}$  en la región alifática (Figura 4.2.3 a) es relativamente simple, dado que no aparecen prácticamente señales debidas a unidades *cis* y/o *trans*, en donde éstas se encuentren formando secuencias estructurales diferentes a aquellas consideradas por las dos señales específicas ( $S_3$  y  $S_{11}$ ). No obstante, conforme se incrementa el contenido de TMEDA, los espectros se hacen más "complejos", debido al incremento del contenido de unidades vinílicas (como se puede observar en los espectros de  $^{13}\text{C}$  correspondientes a las muestras M-0104 y M-0105, Figuras 4.2.3 b y c, respectivamente) lo cual ocasiona la aparición de un gran número de señales de resonancia en dicha región del espectro, por lo que la probabilidad de que se den uniones en donde las unidades *cis* y/o *trans* formen secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las dos señales específicas es mayor; por lo tanto, en estos caso el contenido total de uniones *cis* y *trans* en las muestras del copolímero, no estará representado en su totalidad por las dos señales específicas ( $S_3$  y  $S_{11}$ ), sino que ahora éste estará compuesto tanto de las contribuciones de dichas señales como de aquellas debidas a nuevas señales que sean debidas a unidades *cis* y *trans* en otro tipo de secuencias estructurales. Algunas de dichas señales son las marcadas en la Tabla 2.14 (inciso 2.4) como:  $S_1, S_2, S_A, S_B, S_9, S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{18}$  y  $S_{19}$ , para el caso de unidades *cis*; y  $S_6, S_7, S_{20}, S_{21}, S_{22}, S_{24}, S_{25}, S_{26}, S_{27}, S_{28}$  y  $S_{31}$ , para el caso de unidades *trans*. Lo anterior explica, por que las áreas específicas de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  de unidades *cis* y *trans*, mediante el método RAE no son las correctas, ya que hace falta considerar las contribuciones debidas a otro tipo de secuencias en las cuales participen dichas unidades estructurales, como resultado de esto el área específica correspondiente a las unidades vinílicas esta sobre valuada, de tal forma que esto se ve reflejado en un incremento sobre el valor "real" del contenido de unidades vinílicas.

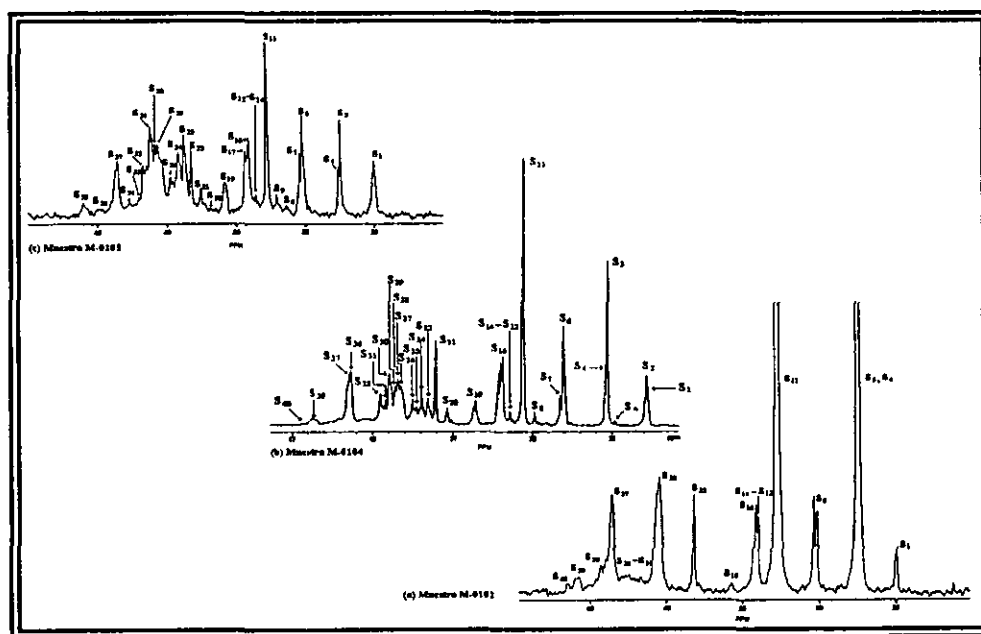


Figura 4.2.3; Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (región alifática), SBR's en bloque modelos: (a) *n*-BuLi:TMEDA de 1:0; (b) *n*-BuLi:TMEDA de 1:1; (c) *n*-BuLi:TMEDA de 1:2.



señales de RMN de  $^1\text{H}$  (300 y 500 MHz) de los átomos de hidrógeno alifáticos ( $\text{CH}_2$ ) y olefinicos ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) de unidades *cis* y *trans*. A partir de dichos espectros se pueden observar aspectos tales como:

a) Conforme el TMEDA se incrementa en la relación molar *n*-BuLi:TMEDA durante la síntesis vía polimerización aniónica de SBR's en bloque modelo, las señales de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos y olefinicos de unidades *cis* y *trans*, tienden a ensarcharse hasta tal grado que se traslapan entre si, haciendo imposible la integración de dichas señales independientemente, lo cual se presenta cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es de 1:2.

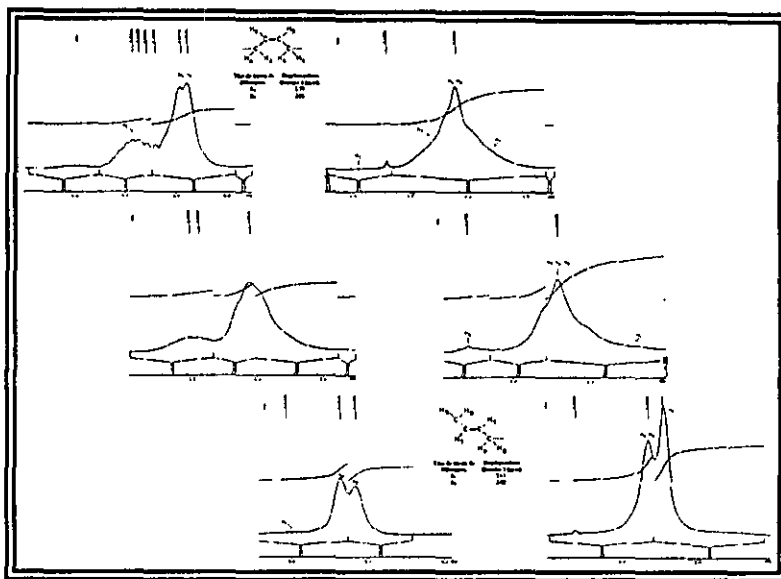


Figura 4.2.5, Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz), amplificación de las señales de unidades *cis* y *trans* en las regiones alifática y olefínica.

b) Como ya se mencionó, algunos investigadores<sup>(63-66)</sup> mencionan que mediante RMN de  $^1\text{H}$  aún a 400 MHz, es imposible realizar la determinación del contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente, por lo que dicha técnica solo puede proporcionar información acerca de la relación de unidades vinílicas a unidades-1,4. No obstante, en este trabajo en donde se realizó la caracterización de SBR's en bloque mediante RMN de  $^1\text{H}$ , fue posible determinar el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente empleando incluso un espectrómetro de RMN a 300 MHz, obteniéndose resultados similares a los obtenidos mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE. Lo anterior fue posible realizarlo, a partir de realizar la amplificación de las señales correspondientes a dichas unidades tanto en la región alifática (1.9 a 2.4 ppm) como olefínica (5.2 a 5.9 ppm) del espectro, y de la integración electrónica de dichas señales. Sin embargo, en este caso de SBR's en bloque con microestructura y composición controladas, sintetizados vía polimerización aniónica, se presenta la misma limitante que en el caso anterior de polibutadienos (inciso 4.1); es decir, *solo es posible determinar mediante RMN de  $^1\text{H}$  (300 y/o 500 MHz) el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente, cuando se empleen relaciones molares de *n*-BuLi:TMEDA  $\leq 1:1$ , obteniéndose resultado similares a los de RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE.*

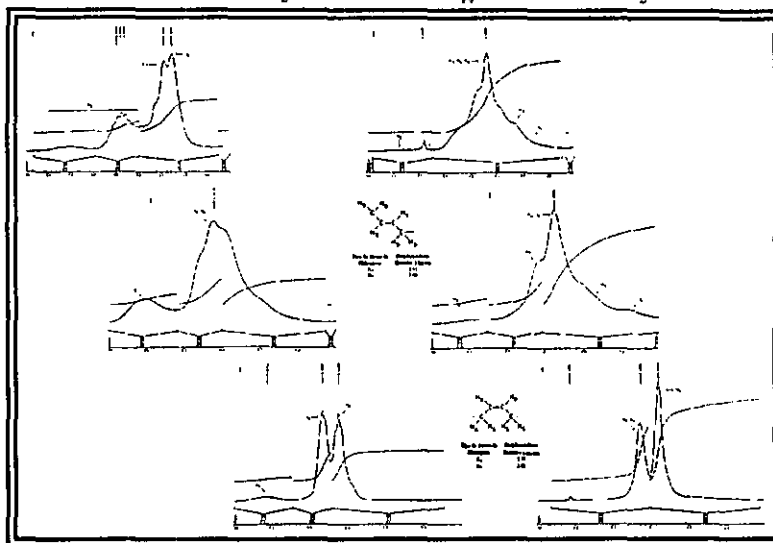


Figura 4.2.6, Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz), amplificación de las señales de unidades *cis* y *trans* en las regiones alifática y olefínica.

c) En el presente trabajo, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  fueron obtenidos a 300 y 500 MHz, realizando en ambos casos la amplificación e integración electrónica de las señales correspondiente a unidades *cis* y *trans*. Observándose que en ambos caso fueron obtenidos los contenidos de dichas

unidades independientemente, solamente cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  fue  $\leq 1:1$ . No obstante, a partir del análisis de dichos espectros, resulta claro que aquellos obtenidos a 500 MHz, presentan una mejor resolución respecto a los obtenidos a 300 MHz, lo cual es debido a la mayor frecuencia del campo magnético estático ( $B_0$ ) utilizado (500 MHz), el cual provoca que la distribución de las poblaciones de spines en el momento de ser excitados por el campo magnético secundario ( $B_1$ ) durante el experimento de RMN, favorezcan al estado de mayor energía (estado excitado) debido a lo cual la intensidad de las señales de resonancia será mayor. Lo anterior nos lleva a sugerir que en análisis subsecuentes de SBR's o BR's por RMN de  $^1\text{H}$ , los espectros de resonancia sean obtenidos preferentemente a 500 MHz.

### **Composición Monomérica:**

#### **Método RATE:**

Por lo que respecta a la composición monomérica obtenida por el método RATE, la obtención de porcentajes menores al valor teórico (30 %), pueden ser debidas a que el tiempo que se dio (30 minutos, en todos los casos) para que la polimerización del estireno tuviese lugar, no fue el suficiente para hacer que todo el estireno reaccionara adecuadamente, quedando por tanto estireno sin reaccionar, por lo cual los porcentajes obtenidos fueron menor que el valor teórico.

#### **Método RAE:**

Por lo que se refiere a las observaciones planteadas en este caso, estas pueden ser explicadas con base a los siguientes puntos:

a) Como ya se mencionó, en el caso de la muestra M-0102 en la cual no se empleó TMEDA, ambos métodos RATE y RAE, proporcionan porcentajes de estireno prácticamente iguales debido a la simpleza del espectro (apéndice C), por lo cual las señales específicas de unidades *cis* y *trans* ( $S_3$  y  $S_{11}$ ) representan prácticamente el contenido total de dichas unidades en el copolímero, ya que las contribuciones debidas a estas unidades en otro tipo de secuencias estructurales son prácticamente insignificantes, por lo cual las señales correspondientes tanto a unidades estirénicas como vinílicas no se encuentran sobrevaluadas;

b) Para el caso de la muestra M-0104 debería esperarse que los porcentajes de estireno determinados mediante el método RAE, fuesen mayores que los del método RATE, debido a la mayor complejidad del espectro dado que se empleó TMEDA; sin embargo, a pesar de la mayor complejidad de dicho espectro, la cual es evidente si se compara con el espectro de la muestra M-0102, los contenidos de estireno RAE, no son mayores a los de RATE, de manera que posiblemente el bajo contenido de estireno se deba a que el experimento de RMN no fue debidamente aplicado; es decir, que durante el experimento de RMN no se dio el tiempo adecuado para que la muestra se relajara adecuadamente después de la aplicación del pulso de radio frecuencia.

c) Caso contrario al anterior es el de la muestra M-0105, en donde se observa el efecto de no tomar en cuenta aquellas señales correspondientes a unidades *cis* y *trans* formando secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las señales específicas; de manera tal que el porcentaje determinado resulta ser mucho mayor al determinado por el método RATE, e incluso mayor que el valor teórico.

#### **RMN $^1\text{H}$ :**

En este caso, los contenidos de estireno total, fueron muy similares a aquellos determinados mediante el método  $^{13}\text{C}$ -RATE, sin embargo, dichos porcentajes fueron menores que el porcentaje teórico (30 %). Por otra parte, se observó que el contenido de estireno al azar aumentó conforme se incrementó el contenido de TMEDA, lo cual nos lleva a plantear los siguientes aspectos:

a) Se supone que los copolímeros analizados en esta serie, fueron preparados mediante un método de síntesis que permite la obtención de copolímeros SBR en bloques "perfectos", lo cual



implicaría la ausencia de estireno al azar; sin embargo, esto no fue así ya que el contenido de estireno al azar se incrementó con el aumento del contenido de TMEDA; esto nos lleva a suponer que el tiempo (30 minutos) que se dio para que la polimerización del estireno tuviese lugar, no fue el suficiente para lograr que todo el estireno reaccionara adecuadamente, quedando por tanto estireno sin reaccionar (libre) cuando se realizó la adición del segundo monómero (butadieno) para la formación del bloque de polibutadieno;

b) Cuando se polimeriza una mezcla de butadieno y estireno, vía polimerización aniónica empleando *n*-butil-litio como iniciador, se tienen que el butadieno reacciona más rápidamente que el estireno<sup>(53-55)</sup>, consecuentemente, se obtiene un copolímero en bloques “graduales”, en donde la secuencia de distribución de dichos monómeros puede ser visualizada como: *(butadieno)(butadieno-estireno)(estireno)*, en dicha secuencia el primer bloque es rico en butadieno con un cambio gradual en composición hasta que eventualmente el bloque llega a ser rico en estireno<sup>(56)</sup>. En este caso el tamaño de la zona de transición (zona al azar) es considerada como “muy pequeña” en comparación con los bloques de butadieno y estireno, como podría ser el caso de la muestra M-0102, esto claro consideran que en realidad el estireno no reaccionó totalmente antes de la adición del butadieno. No obstante, la secuencia de distribución en dicho tipo de copolímeros puede ser controlada, de manera tal que pueden obtenerse copolímeros con diferentes grados de aleatorización<sup>(57)</sup>; en este sentido cuando se emplea al *n*-butil-litio en presencia de TMEDA, se obtienen copolímeros con diferentes grados de aleatorización cuya distribución puede ser visualizada como: *(butadieno-estireno)(estireno)*, en donde el grado de aleatorización depende principalmente de la relación *n*-BuLi:TMEDA. Lo anterior, explica el porque del incremento del contenido de estireno al azar en las muestra M-0104 y M-0105.

Por otra parte, se tienen que el TMEDA favorece la velocidad de incorporación de las moléculas de estireno a los centros activos (cadenas vivas) durante la polimerización del butadieno<sup>(41)</sup>, lo cual nos llevar a pensar que entre mayor sea el contenido de TMEDA en la relación *n*-BuLi:TMEDA, mayor será la velocidad de incorporación del estireno lográndose la adición de todo el estireno presente en un menor tiempo; sin embargo los resultados de contenido total de estireno obtenidos para las muestras de copolímeros SBR analizados, nos indican que no es así, ya que el contenido de estireno total fue prácticamente el mismo para los casos con y sin TMEDA. Helary y Fontanille<sup>(90)</sup> tienen reportado que el TMEDA puede incrementar o disminuir la velocidad de polimerización del poli(estirénil)-litio vía polimerización aniónica, dependiendo de la concentración del compuesto de “organo-litio”. Ellos mencionan que cuando se emplean relaciones molares de *n*-BuLi:TMEDA  $\geq 1$ , la velocidad de polimerización del estireno vía polimerización aniónica disminuye. Lo anterior, puede explicar el porque el contenido de estireno total, no se incrementó con el aumento del contenido del TMEDA.

#### 4.2.2) Análisis de correspondencia entre RMN de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H, y FTIR.

Al igual que en el caso de los polibutadienos modelo (inciso 4.1), en este caso de SBR's en bloque, también se desconoce el contenido real de las diferentes unidades estructurales, por lo que la evaluación de los métodos RMN y FTIR no se realizó en términos absolutos. Sin embargo, conociendo las condiciones de reacción bajo las cuales fueron preparados dichos copolímeros, y la información publicada<sup>(37,41,48,49)</sup> de los efectos del TMEDA sobre la microestructura de SBR's aniónicos, se tiene una idea clara de las características que pueden esperarse en cada uno de esos copolímeros modelo. Por lo tanto, la bondad de RMN de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H y FTIR para determinar la microestructura y composición de SBR's en bloque se califica en términos de la descripción que se puede hacer (calidad y cantidad de la información que se puede obtener) con cada uno de ellos.

**Unidades vinílicas (RMN de  $^{13}\text{C}$  contra FTIR).**

En la Tabla 4.2.7 y Gráfica 4.2.13 se reportan los porcentajes de unidades vinílicas de los diferentes copolímeros SBR en bloque modelos determinados vía RMN de  $^{13}\text{C}$  empleando los métodos RATE y RAE así como también los porcentajes determinados vía FTIR. De dicha tabla, se puede observar lo siguiente:

1) Los valores de RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-V(SII<sub>2</sub>) y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-V(SII<sub>17</sub>) son similares entre sí, en cada una de las muestras de copolímeros modelo, y difieren de aquellos obtenidos por FTIR: para M-0102 difieren por 1%, para M-0104 por 2 a 3 %, y para M-0105 por 1 %;

2) Los valores de RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] son muy similares a los obtenidos mediante FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0102);

3) A concentraciones relativamente altas de TMEDA (muestras M-0104 y M-0105) los valores de RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)], son similares entre sí y difieren de los obtenidos por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)] y FTIR por un 20 %;

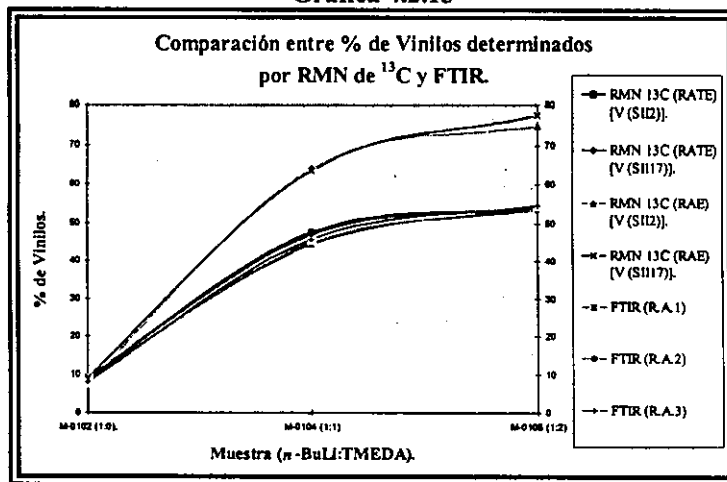
4) Los resultados de FTIR-RA1, FTIR-RA2 y FTIR-RA3 son muy similares entre sí.

A partir de la Gráfica 4.2.13, se observa que los contenidos de unidades vinílicas en SBR's en bloque, determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  presentan tendencias las cuales difieren de forma diferente de aquellas que describen los porcentajes obtenidos por FTIR dependiendo de que método de relación de áreas se empleó para su cálculo, RATE o RAE; observándose en general, que cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0102), los porcentajes determinados mediante ambos métodos de relaciones de áreas RATE y RAE, presentan una muy buena correspondencia con aquellos determinados mediante FTIR, ya que los resultados obtenidos si no idénticos, al menos son muy similares entre sí. Sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA (muestras M-0104 y M-0105) los porcentajes determinados mediante el método RAE presentan una tendencia que difiere de aquella que describen los resultados obtenidos por los métodos RATE y FTIR; y en donde se considera que las tendencias entre los resultados obtenidos mediante estos dos últimos métodos son mínimas.

Tabla 4.2.7

| Técnica.                    | Muestra M-0102 (1:0).  |                         |       |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------|-------|
|                             | % de Vinilos.          |                         |       |
|                             | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 9.22                   | 8.69                    |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  | 7.67                   | 9.11                    |       |
|                             | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       | 8.66                   | 8.01                    | 8.02  |
| Técnica.                    | Muestra M-0104 (1:1).  |                         |       |
|                             | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 47.61                  | 46.83                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  | 63.99                  | 63.42                   |       |
|                             | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       | 44.24                  | 44.80                   | 45.71 |
| Técnica.                    | Muestra M-0105 (1:2).  |                         |       |
|                             | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 54.06                  | 54.11                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  | 74.94                  | 77.35                   |       |
|                             | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       | 54.08                  | 53.36                   | 54.64 |

Gráfica 4.2.13



**Unidades vinílicas (RMN de <sup>1</sup>H contra FTIR).**

En la Tabla 4.2.8 se presentan los porcentajes de unidades vinílicas calculados vía RMN de <sup>1</sup>H a 300 y 500 MHz, junto con aquellos calculados vía FTIR. En dicha tabla se presentan seis valores, de acuerdo con las diferentes posibilidades de cálculo que permiten cada uno de sus espectros como se explicó en el inciso 3.2.6. DE dicha tabla se pueden observar los siguientes aspectos:

1) Para el caso de la muestra M-0102 (sin TMEDA), os porcentajes determinados vía RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz) mediante las seis diferentes posibilidades de cálculo, son muy similares entre sí, presentando diferencias de ± 1 %, además de que son muy similares a los obtenidos mediante los métodos RATE, RAE y FTIR para la misma muestra;

2) Para los caso de las muestra M-0102 y M-0104, los porcentajes determinados a 300 MHz vía RO\*\* y RO\*\*\* no fue posible determinarlos debido a que en el espectro correspondiente (apéndice C) las áreas correspondientes a las señales de los átomos de hidrógeno marcados como H<sub>F</sub> y H<sub>T</sub> no fue posible integrarlas por separado;

3) Para el caso de la muestra M-0104, solo los porcentajes determinados mediante los métodos RO, RO\* y RA (300 MHz) son similares a los obtenidos mediante <sup>13</sup>C-RATE y FTIR; ya que el resto de estos difieren por ± 2 a 4 %;

4) Para el caso de la muestra M-0105 solo aquellos porcentajes determinados vía los métodos RO\*\* (300 y 500 MHz), ROA\* y RA (500 MHz) son similares a los obtenidos por los métodos <sup>13</sup>C-RATE y FTIR, ya que el resto de estos difieren de aquellos por hasta un ± 10 %.

De las Gráficas 4.2.14 y 4.2.15, se puede ver que en los casos de los SBR's producidos con una relación n-BuLi:TMEDA < 1:1 no hay diferencias importantes entre las diferentes posibilidades de cálculo; sin embargo, cuando la relación n-BuLi:TMEDA ≥ 1:1 se presentan diferencias entre dichas posibilidades de cálculo.

Tabla 4.2.8

| Muestra M-0102 (% de Vinilos). |      |      |       |       |      |      |
|--------------------------------|------|------|-------|-------|------|------|
| Técnica.                       | RO   | RO*  | RO**  | RO*** | RA   | RAC  |
| RMN <sup>1</sup> H             |      |      |       |       |      |      |
| 300 MHz                        | 9.42 | 9.51 |       |       | 9.44 | 9.6  |
| 500 MHz                        | 9.07 | 9.56 | 10.09 | 9.12  | 8.89 | 10.3 |
| FTIR.                          | RA1  |      | RA2   |       | RA3  |      |
|                                | 8.66 |      | 8.01  |       | 8.02 |      |

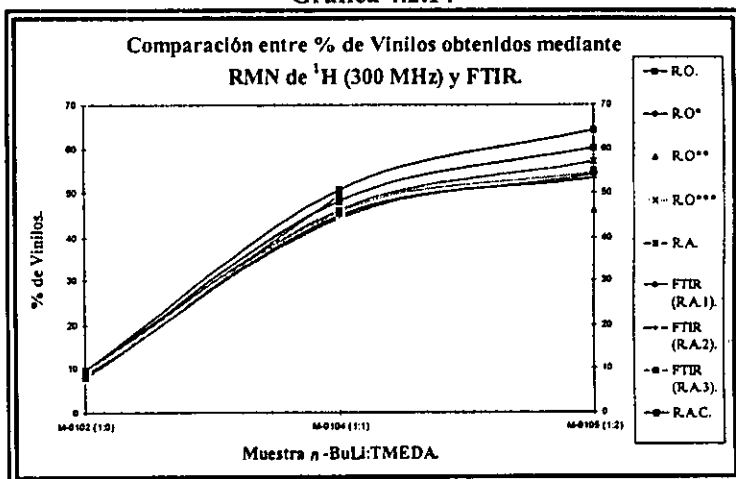
  

| Muestra M-0104 (% de Vinilos). |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| RMN <sup>1</sup> H             | RO    | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| 300 MHz                        | 48.12 | 49.49 |       |       | 46.16 | 50.74 |
| 500 MHz                        | 51.13 | 49.20 | 52.57 | 50.56 | 50.15 | 51.17 |
| FTIR.                          | RA1   |       | RA2   |       | RA3   |       |
|                                | 44.24 |       | 44.80 |       | 45.71 |       |

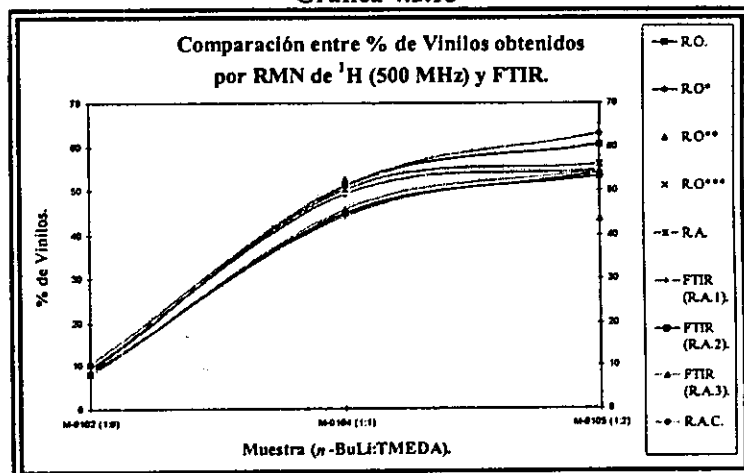
  

| Muestra M-0105 (% de Vinilos). |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| RMN <sup>1</sup> H             | RO    | ROA*  | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| 300 MHz                        | 60.21 |       | 46.05 | 55.14 | 57.1  | 64.3  |
| 500 MHz                        | 60.51 | 54.67 | 43.60 | 54.61 | 55.99 | 63.09 |
| FTIR.                          | RA1   |       | RA2   |       | RA3   |       |
|                                | 54.08 |       | 53.36 |       | 54.64 |       |

Gráfica 4.2.14



Gráfica 4.2.15



**Unidades *trans*-1,4 (RMN de  $^{13}\text{C}$  contra FTIR).**

En la Tabla 4.2.9 se presentan los porcentajes de unidades *trans* determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  empleando ambos métodos de relaciones de áreas, RATE y RAE, junto con aquellos calculados mediante FTIR, para cada uno de SBR's en bloque modelos. Mientras que en la Gráfica 4.2.16 se presentan las tendencias que describen dichos porcentajes en función del contenido de TMEDA durante la síntesis de dichos copolímeros. De la Tabla 4.2.9 se puede observar lo siguiente:

1) Los contenidos de unidades *trans* calculados por FTIR, RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] y RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] difieren en cuanto al porcentaje de unidades *trans* para el caso del copolímero producido sin TMEDA (muestra M-0102), ya que para el caso RATE, se presenta un porcentaje del 56 %, para RAE del 52 % y para FTIR del 45 %;

2) Conforme el contenido de TMEDA aumenta y con ello la disminución de unidades *trans* (muestras M-0104), se aprecian diferencias entre los porcentajes obtenidos con cada método; teniéndose que aquellos calculados por FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] coinciden en un porcentaje del  $31 \pm 1$  %; mientras que aquellos obtenidos por RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)], se encuentran un 8 % por debajo de aquellos de FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)];

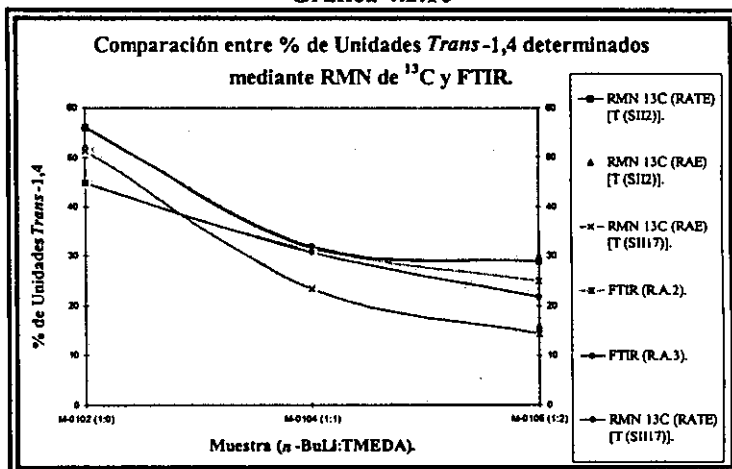
3) Cuando es empleada una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de 1:2, los porcentajes determinados RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] y RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] presentan diferencias respecto de los obtenidos vía FTIR por 4 y 10 %, respectivamente;

En la Gráfica 4.2.16 se puede observar para el caso del copolímero producido sin TMEDA (muestra M-0102) diferencias respecto a los contenidos de unidades *trans* obtenidos por los diferentes métodos RATE (56 %), RAE (52 %) y FTIR (45 %); observándose que la diferencia entre los métodos RATE y RAE es solo del 4 %, mientras que la diferencia entre RATE y RAE respecto de FTIR es del 11 y 7 % respectivamente; sin embargo, conforme el contenido de TMEDA aumenta (muestra M-0104) y con ello la disminución de unidades *trans*, se aprecian diferencias entre los valores (tendencias) que se obtienen con cada método; observándose que la correspondencia entre FTIR y RATE, es mucho mejor que con RAE. No obstante, cuando se emplea una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:2 (muestra M-0105) los porcentajes determinados mediante los métodos RATE y RAE, presentan la misma desviación ( $\sim \pm 7\%$ ) respecto de FTIR.

Tabla 4.2.9

| Técnica.                    |  | Muestra M-0102 (1:0).            |                         |       |
|-----------------------------|--|----------------------------------|-------------------------|-------|
|                             |  | % de Unidades <i>Trans</i> -1,4. |                         |       |
|                             |  | T (SII <sub>2</sub> ).           | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 55.98                            | 56.31                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 52.26                            | 51.45                   |       |
|                             |  | RA1                              | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       |  |                                  | 44.71                   | 44.78 |
| Técnica.                    |  | Muestra M-0104 (1:1).            |                         |       |
|                             |  | T (SII <sub>2</sub> ).           | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 31.54                            | 32.01                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 23.17                            | 23.31                   |       |
|                             |  | RA1                              | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       |  |                                  | 31.17                   | 30.77 |
| Técnica.                    |  | Muestra M-0105 (1:2).            |                         |       |
|                             |  | T (SII <sub>2</sub> ).           | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 28.88                            | 28.85                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 15.95                            | 14.42                   |       |
|                             |  | RA1                              | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       |  |                                  | 24.94                   | 21.83 |

Gráfica 4.2.16



Unidades *trans*-1,4 (RMN de  $^1\text{H}$  contra FTIR).

En la Tabla 4.2.10 se presentan los porcentajes de unidades *trans* calculados vía RMN de  $^1\text{H}$  a 300 y 500 MHz, junto con aquellos calculados por FTIR. De dicha tabla, se pueden observar los siguientes aspectos:

1) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0102) los porcentajes determinados a 300 y 500 MHz mediante las seis diferentes posibilidades, son muy similares entre sí, coincidiendo en un porcentaje del  $47 \pm 1 \%$ , el cual difiere por  $\pm 2 \%$  respecto de los porcentajes obtenidos vía FTIR, a excepción de los casos RA y RAC (500 MHz) en donde se determinó un porcentaje del 52 %;

2) Para los caso de las muestras M-0102 y M-0104 los porcentajes determinados a 300 MHz vía los métodos RO\*\* y RO\*\*\* no fue posible determinarlos debido a que en los espectros correspondientes (apéndice C), las áreas correspondientes a las señales de los átomos de hidrógeno marcados como  $\text{H}_F$  y  $\text{H}_T$  no fue posible integrarlas por separado;

3) Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es 1:1 los porcentajes determinados mediante las seis posibilidades de cálculo coinciden en un porcentaje de unidades *trans* del  $30 \pm 1 \%$ , el cual es muy similar al determinado mediante FTIR (31 %); sin embargo, cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es  $> 1:1$  (muestra M-0105) no se reportan porcentajes de unidades *trans*, debido a que no es posible determinarlos independientemente del contenido de unidades *cis*.

Por otra parte, en las Gráficas 4.2.17 y 4.2.18, se puede ver que en los casos de los copolímeros producidos con una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA  $\leq 1/1$  no hay diferencias importantes entre las diferentes posibilidades de RMN de  $^1\text{H}$  y FTIR observándose tendencias similares entre ambos conjuntos de datos, a excepción de los casos RA y RAC (500 MHz) en donde se determinó un porcentaje mayor de unidades *trans* (52 %); por

Tabla 4.2.10

| Técnica.         | Muestra M-0102 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |       |       |       |       |
|------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| RMN $^1\text{H}$ | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| 300 MHz.         | 48.50   | 48.01 |       |       | 48.96 | 50.51 |
| 500 MHz          | 46.65   | 46.40 | 46.40 | 46.90 | 51.95 | 52.65 |
| FTIR.            | RA1   |       | RA2   |       | RA3   |       |
|                  |   |       | 44.71 |       | 44.78 |       |

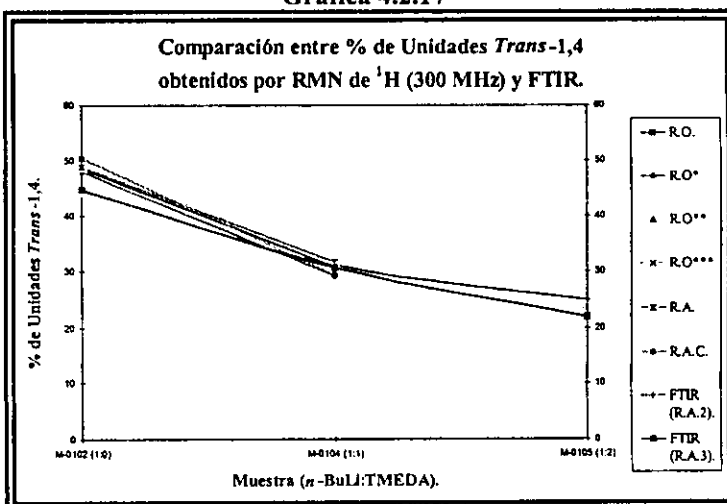
  

| Técnica.         | Muestra M-0104 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |       |       |       |       |
|------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| RMN $^1\text{H}$ | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| 300 MHz.         | 30.98   | 29.33 |       |       | 31.79 | 29.45 |
| 500 MHz          | 29.81   | 29.81 | 31.65 | 30.27 | 31.96 | 29.63 |
| FTIR.            | RA1   |       | RA2   |       | RA3   |       |
|                  |   |       | 31.17 |       | 30.77 |       |

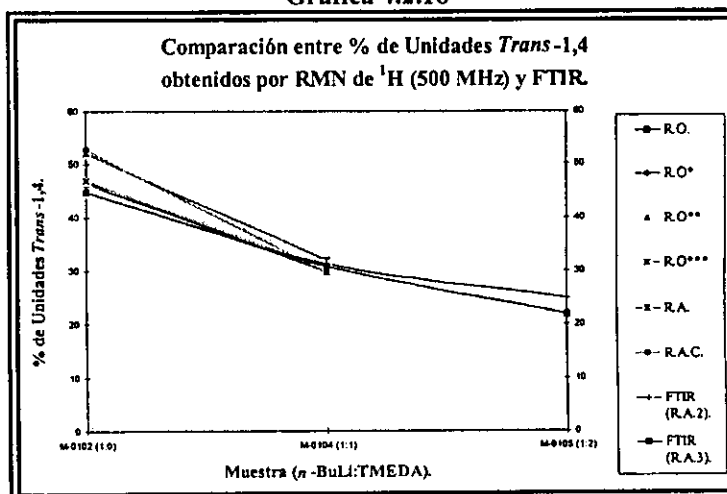
  

| Técnica. | Muestra M-0105 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |     |     |     |       |
|----------|---|-------|-----|-----|-----|-------|
| FTIR.    | RA1   | RA2   | RA3 | RA4 | RA5 | RA6   |
|          |   | 24.94 |     |     |     | 21.83 |

Gráfica 4.2.17



Gráfica 4.2.18



otra parte, cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es de 1:2 (muestra M-0105) no fue posible determinar el contenido de unidades *trans* independientemente del contenido de unidades *cis*; por lo cual las tendencias en el rango de una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:1 a 1:2 no fue posible estudiarlas.

### Estireno total (RMN de $^{13}\text{C}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.2.11 se presentan los porcentajes de estireno total determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  empleando ambos métodos de relaciones de áreas, RATE y RAE, junto con aquellos calculados mediante FTIR, para cada uno de los copolímeros SBR en bloque modelos. De dicha tabla, se puede observar lo siguiente:

1) En los tres casos (muestras M-0102, M-0104 y M-0105) los porcentajes determinados son menores que el valor teórico (30 %).

2) Para los tres casos, los porcentajes determinados mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] coinciden en un  $23 \pm 1.5$  %;

3) En los tres casos, los porcentajes determinados mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] son diferentes: obteniéndose un  $22.5 \pm 2.5$  % para M-0102, 18 % para M-0104 y 31 % para M-0105;

4) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0102), los porcentajes calculados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] y RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-S(SII<sub>6</sub>) coinciden en un porcentaje del 24 %, a excepción del calculado por el método RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-S(SII<sub>1</sub>) el cual es del 20 %, mientras que el porcentaje de estireno determinado vía FTIR es del 34 %;

5) Para el caso de la muestra M-0102 los porcentajes determinados mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] y RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-S(SII<sub>6</sub>) difieren del porcentaje obtenidos vía FTIR por 10 %;

6) Para el caso de la muestra M-0104, los porcentajes de estireno calculados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] difieren de aquellos determinados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)], ya que en el primer caso se tiene un porcentaje del 22 % y en el segundo del 18 %, y estos a su vez difieren respecto del porcentaje obtenido vía FTIR el cual es del  $26 \pm 1$  %;

7) Para el caso de la muestra M-0105, los porcentajes de estireno calculados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] difieren de aquellos determinados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] ya que en el primer caso se tiene un porcentaje del 24 % y en el segundo del 31 %, y estos a su vez difieren respecto del porcentaje obtenido vía FTIR el cual es del  $27 \pm 1.5$  %;

### Estireno total (RMN de $^1\text{H}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.2.12 se presentan los porcentajes de estireno total calculados vía RMN de  $^1\text{H}$  a 300 y 500 MHz, junto con aquellos calculados por FTIR. De dicha tabla, se puede observar lo siguiente:

1) Todos los porcentajes obtenidos (300 y 500 MHz) están por debajo del valor teórico (30 %);

2) Los porcentajes obtenidos por FTIR para el caso de las muestras M-0104 y M-0105 son menor al valor teórico; mientras que el de la muestra M-0102 es mayor;

Tabla 4.2.11

| Técnica.                    |  | Muestra M-0102 (1:0).  |                       |       |
|-----------------------------|--|------------------------|-----------------------|-------|
|                             |  | % de Estireno.         |                       |       |
|                             |  | S (SII <sub>1</sub> ). | S(SII <sub>6</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 23.60                  | 24.04                 |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 20.48                  | 24.89                 |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                   | RA3   |
| FTIR.                       |  | 34.72                  | 34.60                 | 34.42 |
| Técnica.                    |  | Muestra M-0104 (1:1).  |                       |       |
|                             |  | S (SII <sub>1</sub> ). | S(SII <sub>6</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 21.28                  | 22.43                 |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 18.43                  | 18.89                 |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                   | RA3   |
| FTIR.                       |  | 27.67                  | 25.81                 | 25.90 |
| Técnica.                    |  | Muestra M-0105 (1:2).  |                       |       |
|                             |  | S (SII <sub>1</sub> ). | S(SII <sub>6</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 24.33                  | 24.25                 |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 30.83                  | 31.39                 |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                   | RA3   |
| FTIR.                       |  | 28.41                  | 25.89                 | 25.60 |

3) En los casos de los copolímeros producidos con una relación molar de  $n\text{-BuLi:TMEDA} \leq 1/1$  no hay diferencias importantes entre las diferentes posibilidades de cálculo; ya que para el caso de la muestra M-0102 todos coinciden en un porcentaje del  $24 \pm 1 \%$ ; para la muestra M-0104 en un  $22 \pm 1 \%$ . Por otra parte, para la muestra M-0105 se obtienen porcentajes diferentes mediante las seis posibilidades de cálculo los cuales varían entre 22 y 27 %;

4) Los porcentajes determinados vía FTIR difieren de aquellos determinados mediante RMN de  $^1\text{H}$ : para el caso de la muestra M-0102 por FTIR se tiene un 34 % y por  $^1\text{H}$  un  $24 \pm 1 \%$ ; para la muestra M-0104 un  $26 \pm 1 \%$  por FTIR y  $22 \pm 1 \%$  por  $^1\text{H}$ ; y para la muestra M-0105 del  $27 \pm 1 \%$  por FTIR y de 22 a 27 % por  $^1\text{H}$ ;

5) Para el caso de la muestra M-0105 los porcentajes determinados mediante los métodos de cálculo RO, RO\*\*\* y RA (300 MHz); y RO\*\* y RAC (500 MHz), son muy similares a los obtenidos mediante FTIR (25-26 %)

Tabla 4.2.12

| RMN $^1\text{H}$ | % Estireno total, muestra M-0102. |       |       |       |       |       |
|------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  | RO                                | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| 300 MHz.         | 23.37                             | 23.53 |       |       | 23.40 | 23.70 |
| 500 MHz.         | 24.07                             | 25.04 | 23.97 | 24.16 | 23.69 | 26.45 |
| FTIR             | RA1                               |       | RA2   |       | RA3   |       |
|                  | 34.72                             |       | 34.60 |       | 34.42 |       |
|                  | % Estireno total, muestra M-0104. |       |       |       |       |       |
|                  | RO                                | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| 300 MHz.         | 22.2                              | 22.6  |       |       | 23.2  | 23.6  |
| 500 MHz.         | 22.72                             | 22.07 | 21.12 | 23.88 | 23.61 | 23.8  |
| FTIR             | RA1                               |       | RA2   |       | RA3   |       |
|                  | 27.67                             |       | 25.81 |       | 25.90 |       |
|                  | % Estireno total, muestra M-0105. |       |       |       |       |       |
|                  | RO                                | ROA*  | RO**  | RO*** | RA    | RAC   |
| 300 MHz.         | 25.71                             |       | 27.59 | 24.06 | 24.71 | 26.98 |
| 500 MHz.         | 23.81                             | 22.45 | 25.95 | 22.00 | 22.43 | 24.58 |
| FTIR             | RA1                               |       | RA2   |       | RA3   |       |
|                  | 28.41                             |       | 25.89 |       | 25.60 |       |

#### Análisis de la correspondencia entre RMN ( $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ ) y FTIR".

Las diferencias que se presentan entre los porcentajes de unidades vinílicas y *trans*-1,4, obtenidos a partir del empleo de las señales correspondientes [ $V(\text{SiI}_2)$  y  $V(\text{SiI}_{17})$ ;  $T(\text{SiI}_2)$  y  $T(\text{SiI}_{17})$ , respectivamente], mediante los métodos RATE y RAE; éstas como ya se comentó en el caso de los polibutadienos modelo (inciso 4.1), se deban a las diferencias en el efecto nuclear overhauser<sup>(62)</sup>, cuyo valor varía dependiendo del tipo de átomo de carbono; por lo que es factible que el valor del NOE para el carbono olefínico de tipo metinos (CH) sea diferente que el del carbono olefínico de tipo metileno ( $\text{CH}_2$ ) en unidades vinílicas debido a la diferente movilidad de cada uno de estos tipos de carbonos<sup>(76)</sup>; así también es muy probable que dichas diferencias sean debidas a que el método RAE no toma en cuenta las contribuciones de aquellas señales de resonancia las cuales son debidas a unidades-1,4 (*cis* y *trans*) formando secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las dos señales específicas  $S_3$  y  $S_{11}$ , correspondientes a unidades *cis* y *trans*, respectivamente (Tabla 2.14, inciso 2.4). Este tipo de señales tienden considerablemente a incrementarse con el aumento del TMEDA, como se puede apreciar a partir de los espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (región alifática) correspondientes a las muestras M-0104 y M-0105 (Figura 4.2.3 b y c, respectivamente), con lo cual el espectro se vuelve más complejo.

Para explicar los resultados y observaciones planteadas en el caso de RMN de  $^1\text{H}$ , debemos recordar que el ancho de la ventana espectral de  $^1\text{H}$  es de 10 ppm, mientras que la ventana de  $^{13}\text{C}$  es de 200 ppm, esto impide que en RMN de  $^1\text{H}$  exista o se de una distribución de las señales de resonancia similar a la que se observa en los espectro de  $^{13}\text{C}$ , lo cual es muy evidente cuando se emplea el mayor contenido de TMEDA (muestra M-0105); por lo cual es de suponer que aquellos porcentajes que son mayores a los obtenidos por RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE, sean debidos al efecto de traslapamiento de las señales como efecto del TMEDA, él cual tienen la capacidad de incrementar la velocidad de reacción de las adiciones-1,2 (vinílica)<sup>(33, 40)</sup> y estirénicas<sup>(41)</sup>, por lo que en cierto sentido actúa como un

aleatorizante de los diferentes tipos de enlaces o unidades estructurales que se forman en las cadenas de SBR's.

### Estireno $^{13}\text{C}$ :

En cuanto a los porcentajes de estireno obtenidos mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  (métodos RATE y RAE), las observaciones planteadas pueden ser explicadas con base a los siguientes aspectos:

1) Aquellos porcentajes de estireno, los cuales son menores al valor teórico (30 %) pueden ser atribuidos como ya se explicó, a que el tiempo que se dio (30 minutos) para que la polimerización del bloque estirénico tuviese lugar, no fue al suficiente para hacer que todo el estireno reaccionara adecuadamente, quedando por tanto estireno sin reaccionar;

2) En el caso específico de la muestra M-0102 (sin TMEDA), ambos métodos RATE y RAE dan porcentajes de estireno muy similares, lo cual es debido a la simpleza del espectro (Figura 4.2.4 a), por lo cual las señales específicas correspondientes a unidades *cis* y *trans* ( $S_3$  y  $S_{11}$ , respectivamente), representan el contenido total de dichas unidades en el copolímero, ya que las contribuciones debidas a este tipo de unidades en otro tipo de secuencias estructurales son prácticamente insignificantes, por lo cual las señales correspondientes a las unidades estirénicas no se encuentran sobrevaluadas;

3) Por lo que respecta a la muestra M-0104, debería esperarse que los porcentajes determinados mediante el método RAE fuesen mayores que los del método RATE, debido a la mayor complejidad del espectro (Figura 4.2.4 b), dado que se empleó TMEDA; sin embargo, a pesar de la mayor complejidad de dicho espectro, la cual es evidente si se compara con el espectro de la muestra M-0102 (Figura 4.2.4 a), debiéramos esperar que la presencia de señales correspondieran a unidades *cis* y *trans*, en secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las señales específicas ( $S_3$  y  $S_{11}$ , Tabla 2.14), implicaría que dichas señales específicas no representan el contenido total de dichas unidades (*cis* y *trans*) en el copolímero. De manera que las señales correspondientes a unidades vinílicas ( $\text{SI}_{2,7}$  y  $\text{SI}_{1,6}$ ) y estirénicas ( $\text{SI}_{1,7}$  y  $\text{SI}_{1,6}$ ) están sobrevaluadas, obteniéndose resultados de dichas unidades mayores al los contenidos "reales"; no obstante, para el caso de la muestra M-0104 esto no es así, dado que se obtienen porcentajes de estireno incluso menores que los obtenidos mediante el método RATE, de manera que posiblemente el bajo contenido de estireno se deba a cualquiera de los siguientes dos aspectos: a) que no se adicionó la cantidad correcta de estireno durante la síntesis, o b) que durante el experimento de RMN no se dio el tiempo adecuado para que la muestra (específicamente la parte estirénica) se relajara adecuadamente después de la aplicación del pulso de radio frecuencia;

4) Caso contrario al anterior es el de la muestra M-0105 en donde se observa el efecto de no tomar en cuenta las señales correspondientes a unidades *cis* y *trans*, en secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las señales específicas ( $S_3$  y  $S_{11}$ ); de manera que el porcentaje determinado es mucho mayor al determinado por el método RATE, e incluso mayor que el teórico.

### 4.2.3) Distribución de diadas, longitudes promedio y números promedio de bloques.

En este apartado se presenta un análisis de la distribución de diadas monoméricas así como de las variaciones en longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques, en función del incremento del contenido de TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR en bloque modelos.

#### Distribución de diadas.

Una de las ventajas del análisis de copolímeros SBR aniónicos por RMN de  $^{13}\text{C}$ , es que permite no sólo cuantificar la cantidad relativa de los diferentes tipos de unidades estructurales (*cis*, *trans*, vinílicas y estirénicas), sino que además permite estimar la distribución de dichos enlaces en las cadena poliméricas. En este sentido, la sensibilidad que se puede alcanzar en RMN de  $^{13}\text{C}$ , permite estimar la cantidad relativa de pares de moléculas (diadas) de butadieno, estireno y butadieno-estireno, que están



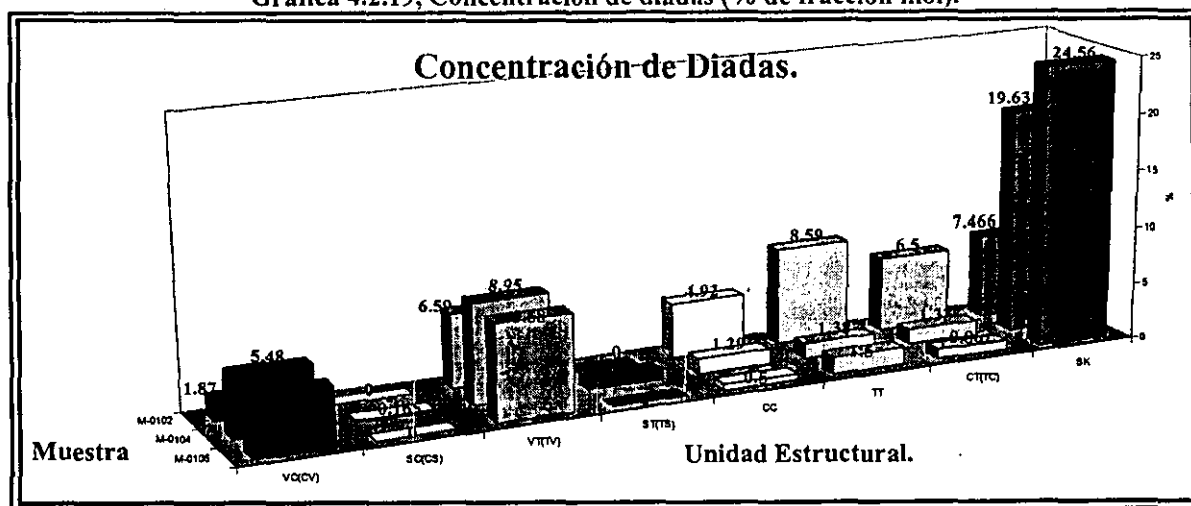
unidas, como son: *cis-cis* (CC), *trans-trans* (TT), *cis-trans* (CT), *cis-vinil* (CV), *trans-vinil* (TV), *vinil-vinil* (VV), *estireno-estireno* (SS), *estireno-vinil* (SV), *cis-estireno* (CS) y *trans-estireno* (TS). En la Tabla 4.2.13 y Gráfica 4.2.19, se reporta la distribución de diadas monoméricas obtenida por RMN de  $^{13}\text{C}$  mediante el método RATE, como se indicó en el inciso 3.2.4.1.

Tabla 4.2.13, Concentración de diadas (% de Fracción mol).

| Muestra<br>( <i>n</i> -BuLi:TMEDA). | Tipo de Diada. |        |        |        |      |      |        |       |
|-------------------------------------|----------------|--------|--------|--------|------|------|--------|-------|
|                                     | VC(CV)         | SC(CS) | VT(TV) | ST(TS) | CC   | TT   | CT(TC) | SK    |
| M-0102 (1:0).                       | 1.87           |        | 6.29   |        | 4.92 | 8.59 | 6.50   | 7.47  |
| M-0104 (1:1).                       | 5.48           | 0.165  | 8.95   | 0.84   | 1.29 | 1.38 | 1.33   | 19.63 |
| M-0105 (1.2).                       | 5.10           |        | 8.58   |        | 0.50 | 1.50 | 0.86   | 24.56 |

En dicha tabla, se tiene que para el caso de la diada marcada como SK, la cual representa la suma total del contenido de las diadas: *estireno-vinil* (SV), *vinil-estireno* (VS), *vinil-vinil* (VV) y *estireno-estireno* (SS), las cuales no es posible determinar independientemente debido al traslape de las señales correspondientes en el espectro de  $^{13}\text{C}$ . Por otra parte se puede observar que la concentración correspondiente a las diadas SC y ST, para el caso de las muestras M-0102 y M-0105 no son reportadas, esto debido a que en los espectro de  $^{13}\text{C}$  correspondiente (apéndice C), las señales asignadas a este tipo de diadas no se hacen presentes, lo cual es un posible indicador de que los copolímeros presentan una macroestructura en forma de dibloques; es decir, un bloque rico en estireno y otro rico en butadieno; no obstante, esto no es del todo cierto, ya que habría que considerar si se dan, o no, uniones del tipo *vinil-estireno*, las desafortunadamente no es posible determinadas debido al traslape de las señales correspondientes. No obstante, para el caso de la muestra M-0104, se determinó un pequeño porcentaje de dichas diadas.

Gráfica 4.2.19, Concentración de diadas (% de fracción mol).



La gráfica anterior nos permite observar que conforme se aumenta el contenido de TMEDA en la relación molar *n*-BuLi:TMEDA, durante la síntesis de copolímeros SBR en bloque, la concentración de las diferentes diadas monoméricas que pueden formarse a partir de las diferentes unidades estructurales (*cis*, *trans*, *vinílicas* y *estirénicas*), varían de la siguiente manera:

1) Para el caso de la diada marcada como SK, la concentración de esta se incrementa considerablemente;

2) Las concentraciones de las diadas formadas a partir de unidades *vinílicas* y unidades-1,4 (VC y VT) tienden a incrementarse cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA varía de 1:0 a 1:1; sin

embargo, cuando dicha relación es de 1:2, se presenta una disminución de la concentración de este tipo de diadas;

3) La concentración de las diadas formadas a base solo de unidades-1,4 (CC, TT y CT) tiende a disminuir considerablemente.

#### Análisis de resultados distribución de diadas.

Las variaciones en las concentraciones de los diferentes tipos de diadas monoméricas, pueden explicarse tomando en cuenta como ya se comentó (inciso 1.1.4), que la presencia del TMEDA durante la síntesis de SBR's vía polimerización aniónica, acompleja al átomo de litio asociado a los centros activos (iniciador ó cadenas poliméricas) alterando el grado de agregación de éstos e incrementando la reactividad del carbanión asociado, con lo cual la microestructura de las cadenas poliméricas es modificada (ver resultados de microestructura, Tablas 4.2.2 a 4.2.6), favoreciéndose la adición-1,2 (vinílica) sobre la adición-1,4 (*cis* y/o *trans*). De manera que el incremento de las unidades vinílicas favorece la formación de aquellas diadas formadas a base de: unidades vinílicas (VV), y mezcla de unidades vinílicas con unidades-1,4 (VC y VT). No obstante hay que tener en cuenta que un incremento del contenido de unidades vinílicas se da a costa de la disminución del de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), observándose que entre mayor sea el contenido de unidades vinílicas menor será el de unidades-1,4. Esto explica el porque de la disminución del contenido de las diadas VC y VT, cuando se emplean concentraciones altas de TMEDA, así como la disminución de diadas formadas a partir de unidades-1,4 (CC, TT y CT).

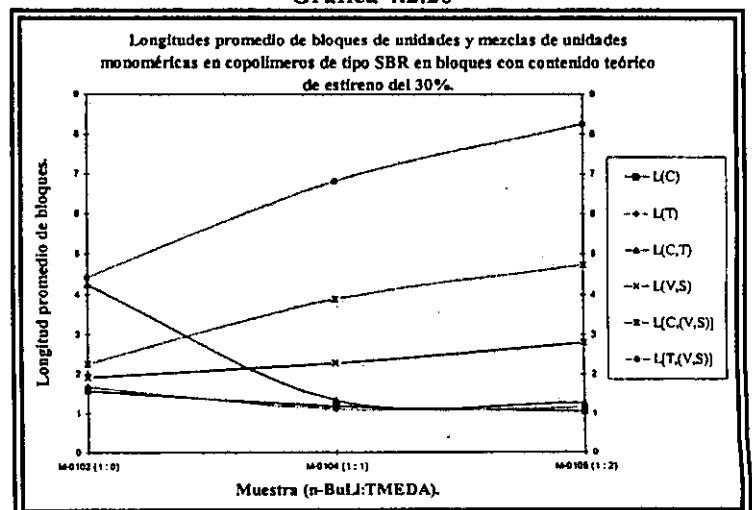
#### Longitudes promedio de bloques.

En la copolimerización de butadieno con estireno por solución polimerización aniónica, las moléculas de ambos monómeros se adicionan una a una a los centros activos (cadenas poliméricas), y lo hacen en cualquiera de sus diferentes formas: para el caso del butadieno en las tres formas estructurales conocidas como: *cis*, *trans* y vinílicas; mientras que para el caso del estireno en la forma conocida como unión estirénica. Por lo tanto, es posible que se formen bloques de diferentes tamaños o longitudes de dichas unidades, ya sea de un solo tipo de estas, o de las posibles combinaciones que puedan darse entre ellas. En la Tabla 4.2.14, se reportan las longitudes promedio (LPB) de los bloques que pueden formarse a partir de las unidades estructurales presentes en los SBR's en bloque, calculadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el inciso 3.2.4.1. Mientras que en la Gráfica 4.2.20, se presenta la variación de dichas longitudes promedio en función de la cantidad de TMEDA utilizada en la formulación de dichos copolímeros; y en donde las líneas que se presentan en dicha gráfica no representan ningún modelo matemático; sino que se trazaron para visualizar mejor la relación que guardan las variables ahí representadas. A partir de dicha gráfica se puede observar, que un aumento en el contenido de TMEDA en la síntesis de SBR's en bloque aniónicos, se tradujo en una disminución de

Tabla 4.2.14

| LPB             | Muestra.     |              |              |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|
|                 | M-0102 (1:0) | M-0104 (1:1) | M-0105 (1:2) |
| $L_{(C)}$       | 1.59         | 1.18         | 1.08         |
| $L_{(T)}$       | 1.67         | 1.12         | 1.16         |
| $L_{(C,T)}$     | 4.25         | 1.34         | 1.27         |
| $L_{(V,S)}$     | 1.91         | 2.27         | 2.80         |
| $L_{(C,(V,S))}$ | 2.26         | 3.89         | 4.73         |
| $L_{(T,(V,S))}$ | 4.42         | 6.82         | 8.25         |

Gráfica 4.2.20



las longitudes promedio de los bloques de unidades *cis* [ $L_{(C)}$ ], *trans* [ $L_{(T)}$ ] y *cis-trans* [ $L_{(C,T)}$  ó [ $L_{(T,C)}$ ], y en particular esta última; presentándose por otra parte, un aumento en las longitudes de los bloques de unidades vinilo-estireno [ $L_{(v,s)}$ ], *cis*-vinilo o estireno [ $L_{[C,(v,s)]}$ ] y *trans*-vinilo o estireno [ $L_{[T,(v,s)]}$ ].

**Número promedio de bloques.**

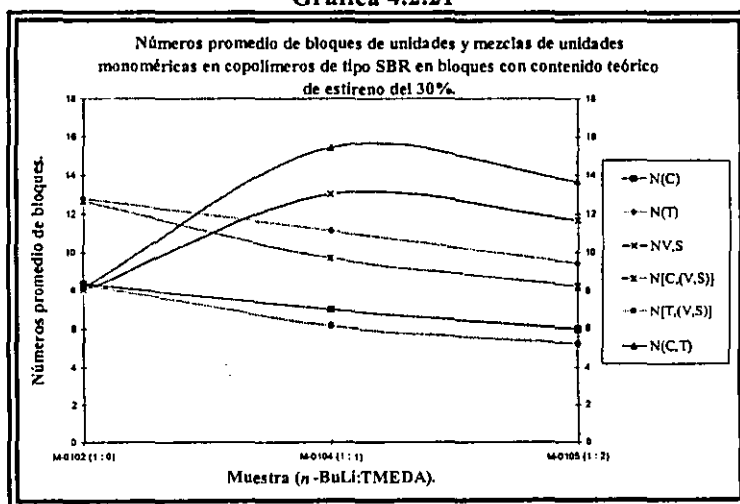
Para explicar los resultados de los números promedio (NPB), es conveniente recordar que éste termino se refiere al número de veces que se puede tener un cierto tipo de bloque a lo largo de las cadenas poliméricas. En la Tabla 4.2.15, se reportan los números promedio de los bloques que pueden formarse a partir de las diferentes unidades estructurales en los copolímeros SBR en bloque modelos; mientras que en la Gráfica 4.2.21, se presenta la variación de dichos números promedio de bloques en función de la cantidad de TMEDA utilizada durante la síntesis de dichos copolímeros; y en donde al igual que en el caso anterior, las líneas que se presentan en dicha gráfica no representan ningún modelo matemático; sino que se trazaron para visualizar mejor la relación que guardan las variables ahí representadas.

Tabla 4.2.15

| NPB             | Muestra.     |              |              |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|
|                 | M-0102 (1:0) | M-0104 (1:1) | M-0105 (1:2) |
| $N_{(C)}$       | 8.37         | 6.98         | 5.96         |
| $N_{(T)}$       | 12.79        | 11.13        | 9.44         |
| $N_{(C,T)}$     | 8.16         | 15.45        | 13.68        |
| $N_{(v,s)}$     | 8.00         | 13.04        | 11.66        |
| $N_{[C,(v,s)]}$ | 12.66        | 9.73         | 8.25         |
| $N_{[T,(v,s)]}$ | 8.30         | 6.18         | 5.28         |

Gráfica 4.2.21

A partir de dicha gráfica se puede observar que un aumento del contenido de TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR en bloque ocasiona que los números promedio de bloques de unidades *cis* [ $N_{(C)}$ ], *trans* [ $N_{(T)}$ ], *cis*-vinil o estireno [ $N_{[C,(v,s)]}$ ] y *trans*-vinil o estireno [ $N_{[T,(v,s)]}$ ] disminuyan, mientras que los números promedio de los bloques de unidades *cis-trans* [ $N_{(C,T)}$ ] y vinilo-estireno [ $N_{(v,s)}$ ] aumentan hasta un punto después del cual disminuyen ligeramente.



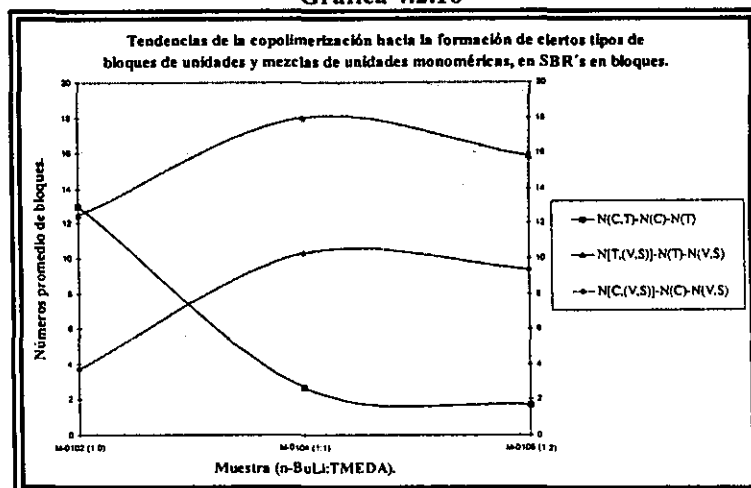
**Tendencias de la copolimerización.**

Por otra parte en la Tabla 4.2.10 y Gráfica 4.2.16, se muestran las posibles tendencias de la polimerización hacia la formación de bloques de mezclas de unidades *cis-trans* [ $N_{(C,T)}$ ], *cis*-vinilo estireno [ $N_{[C,(v,s)]}$ ] y *trans*-vinil o estireno [ $N_{[T,(v,s)]}$ ], en función del contenido de TMEDA en la formulación de síntesis de copolímeros SBR en bloque, en donde dichas tendencias fueron calculadas de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 3.2.4.1.

Tabla 4.2.10

| Tendencias de la Copolimerización.      | Muestra.     |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
|   | M-0102 (1:0) | M-0104 (1:1) | M-0105 (1:2) |
| $(N_{(C,T)} - N_{(C)} - N_{(T)})$       | 13           | 2.66         | 1.72         |
| $(N_{[C,(v,s)]} - N_{(C)} - N_{(v,s)})$ | 3.71         | 10.29        | 9.37         |
| $(N_{[T,(v,s)]} - N_{(T)} - N_{(v,s)})$ | 12.49        | 17.99        | 15.82        |

Gráfica 4.2.16



### Análisis de resultados longitudes promedio y números promedio de bloques.

Como ya se explicó, la presencia de TMEDA durante la síntesis de SBR's en bloque por polimerización aniónica, acompleja al átomo de litio asociado a los centros activos (iniciador ó cadenas poliméricas) alterando la reactividad del carbanión, y modificando la microestructura de las cadenas poliméricas; favoreciéndose la adición-1,2 (vinílica) sobre la adición-1,4 (*cis* y/o *trans*). Esto se observó en los límites investigados de la concentración de TMEDA. Más aún, los resultados de microestructura y distribución de diadas, indican que al parecer hay un desarrollo preferencial de la adición-1,2, no solamente en cuanto a que aumenta la cantidad relativa del enlace vinílico, sino que además se favorece la adición repetida de enlaces-1,2 (formación de bloques). Esto último permite explicar porque un aumento en el contenido de TMEDA se tradujo en un aumento de las LPB de aquellos bloques que contienen enlaces vinílicos:  $L_{(V,S)}$ ,  $L_{[C,(V,S)]}$ ,  $L_{[T,(V,S)]}$ ; y una disminución en las que no contienen este tipo de enlace:  $L_{(T)}$ ,  $L_{(C)}$ ,  $L_{(T,C)}$ . Por otra parte, para explicar los resultados de números promedio, debemos considerar que al incrementarse la probabilidad de la adición repetida de unidades vinílicas, debiéramos esperar que aumentaran los números promedio de los bloques que contienen dichas unidades:  $N_{(V,S)}$ ,  $N_{[C,(V,S)]}$ ,  $N_{[T,(V,S)]}$ , debido a que existe la suficiente cantidad de dichas unidades para formar bloques; sin embargo, como se puede observar en la Gráfica 4.2.21, el  $N_{(V,S)}$ , no siempre aumenta sino que este se incrementa hasta un punto después del cual disminuye ligeramente; mientras que el  $N_{[C,(V,S)]}$  y  $N_{[T,(V,S)]}$ , tienden a disminuir. Por otra parte, hay que tener en cuenta que también existen unidades-1,4 (*cis* y *trans*), las cuales al entrar a formar parte de las cadenas poliméricas, impiden que los bloques formados a partir de unidades vinílicas sean demasiado grandes; la disminución de  $N_{(C)}$ ,  $N_{(T)}$ ,  $N_{[C,(V,S)]}$  y  $N_{[T,(V,S)]}$ , así como el comportamiento de  $N_{(C,T)}$ , se pueden explicar considerando como ya se dijo, que la presencia del TMEDA favorece el desarrollo preferencial de la adición-1,2.

A continuación se da una explicación más detallada acerca de los comportamientos observados tanto para las LPB como para los NPB; no obstante, cave mencionar que en algunos casos ( $N_{(C)}$ ,  $N_{(T)}$  y  $N_{(C,T)}$ ) la explicación y análisis de sus comportamientos son similares al análisis presentando en el caso de los polibutadienos (inciso 4.1.3); sin embargo, dado que se trata de materiales diferentes, en el presente caso se hará el análisis correspondiente:

Para el caso de la tendencia de  $N_{(C)}$  y  $N_{(T)}$ , la cual es la de disminuir conforme se incrementa el contenido de TMEDA, se tiene que este efecto concuerda con aquel observado para las LPB, en cuyo caso se presentó también una disminución. Dichos comportamientos, nos llevan a plantear los

siguientes aspectos: cuando no se emplea TMEDA durante la síntesis de SBR's en bloque (muestra M-0102) las cadenas poliméricas es muy probable que tiendan a estar formadas de un número relativamente grande de bloques de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), los cuales tienden a presentar longitudes relativamente grande, debido al alto contenido de dichas unidades en el copolímero; sin embargo, conforme se incrementa la cantidad de TMEDA (muestras M-0104 y M-0105) las LPB y NPB tienden a disminuir; esto posiblemente se deba a que con el incremento adicional de TMEDA se favorece la formación de unidades vinílicas respecto de la de unidades-1,4; por lo tanto, la probabilidad de que se den uniones secuenciales de unidades-1,4 disminuye, de manera tal que los bloques de este tipo de unidades tienden a formarse en una menor cantidad y presentando una menor longitud. Lo anterior concuerda con la tendencia observada en el caso de la distribución de diadas (Gráfica 4.2.19) en donde se presenta una disminución del contenido de diadas formadas con base a unidades-1,4 (CC, TT y CT) como efecto del incremento del contenido de TMEDA.

Para el caso de la tendencia presentada por  $N_{(C,T)}$ , la cual es la de incrementarse hasta un punto después del cual disminuye ligeramente conforme se incrementa el contenido de TMEDA, se tiene que dicha tendencia difiere de aquella observada para el caso de la LPB, en cuyo caso se observó una disminución. Lo anterior puede tener explicación con base a que cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0102) posiblemente las cadenas poliméricas tiendan a formar pocos bloques de dichas unidades pero en donde la LPB de estos es relativamente grande debido al alto contenido de uniones de este tipo (*cis-trans*) como lo demuestran los resultados de distribución de diadas (Gráfica 4.2.19). Sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA (muestra M-0104), tanto la LPB como el NPB de este tipo de bloques presentan tendencia opuestas; es decir, que mientras el NPB aumenta, la LPB disminuye, lo cual nos da a pensar que bajo tales condiciones las cadenas poliméricas tienden a formar una mayor cantidad de bloques de este tipo de unidades estructurales pero de LPB relativamente más pequeñas comparadas con las del caso anterior (muestra M-0102), esto debido a que con la presencia del TMEDA se está favoreciendo el incrementando del contenido de unidades vinílicas, las cuales al entrar a formar parte de las cadenas poliméricas pueden dividir o fraccionar a los bloques de unidades *cis-trans*, incrementándose por tanto el NPB, y disminuyendo su LPB. No obstante, cuando el contenido de TMEDA es incrementado aún más (muestra M-0105), se observa que el NPB tiende ahora a disminuir ligeramente, mientras que la LPB continúa disminuyendo, esto puede tener explicación con base a las siguientes consideraciones: primeramente hay que tener en cuenta que con el incremento adicional de TMEDA el contenido de unidades vinílicas es mayor que en los casos anteriores (M-0102 y M-0104) como lo demostraron los resultados de microestructura (Tabla 4.2.2, 4.2.4 a 4.2.6); por otra parte, hay que tener en cuenta que el incremento de unidades vinílicas se da a costa de la disminución del de unidades-1,4, por lo cual es muy probable que bajo estas condiciones las cadenas poliméricas tiendan a formar una menor cantidad de bloques de este tipo de unidades estructurales debido al alto contenido de unidades vinílicas.

En cuanto a la tendencia que presenta el  $N_{(V,S)}$ , esta se puede explicar considerando que con el incremento de la cantidad de TMEDA se ve incrementado el contenido de unidades vinílicas, por lo cual la probabilidad de que se den uniones del tipo vinil-estireno es mayor; sin embargo, hay que tener en cuenta que debido al proceso de síntesis empleado para este tipo de copolímeros (SBR en bloque), en donde la adición de monómeros al sistema fue hecha secuencialmente; es decir, que primero se adicionó el estireno el cual en teoría se dejó polimerizar totalmente antes de la adición del butadieno, por lo cual este tipo de uniones vinil-estireno solo pueden darse en la zona de transición; es decir, en el momento en el cual ambos monómeros estén presentes frente a los centros activos (cadenas poliméricas en crecimiento) en cantidades relativamente similares; no obstante, debido a las condiciones de síntesis empleada para este tipo de copolímeros en bloque, dicha zona de transición debiese ser (zona al azar) muy pequeña. Sin embargo, los resultados de composición monomérica (Tabla 4.2.2) nos llevaron a

plantear que muy probablemente no se dio el tiempo suficiente para que el estireno reaccionara totalmente antes de adicionar el butadieno; por lo cual en el momento en que se adicionó éste, es muy probable que aún existía una pequeña cantidad de estireno sin reaccionar, por lo cual fue posible que este tipo de uniones vinil-estireno tuviesen lugar; teniéndose que cuando no se empleo TMEDA (muestra M-0102) se observó que tanto el NPB como la LPB para este tipo de uniones (vinil-estireno) son relativamente pequeños debido al bajo contenido de unidades vinílicas (8 a 9 % Tablas 4.2.2 a 4.2.4) así como al bajo contenido de estireno al azar (3.6 a 4.6 %, Tabla 4.2.4); sin embargo, se observa que el NPB tiende a aumentar conforme el contenido de TMEDA es incrementado (muestra M-0104), esto debido a que tanto el contenido de unidades vinílicas como el de estireno al azar se incrementaron, con lo cual aumentó la probabilidad de que se diesen uniones vinil-estireno, de manera que los bloques de dichas unidades tienden a estar compuestos de una mayor cantidad de dichas unidades. No obstante, cuando el contenido de TMEDA es incrementado aún más (muestra M-0105) se observa que el NPB tiende a disminuir ligeramente, mientras que la LPB continua incrementándose, esto puede deberse a que en este caso la cantidad de TMEDA es tal que el contenido o mejor dicho la probabilidad de tener uniones del tipo *trans* o *cis* es mucho menor, favoreciéndose la formaciones de uniones vinil-estireno de manera que los bloques de dichas unidades tiendan a formarse preferentemente en menor número a lo largo de una cadena polimérica pero presentando una mayor longitud.

Por lo que respecta a las tendencias para el caso de los bloques formados de uniones *cis*-(vinil o estireno),  $N_{[C,(V,S)]}$  y *trans*-(vinil o estireno)  $N_{[T,(V,S)]}$ ; estas pueden deberse a diferentes aspectos: primeramente; cuando no es adicionado TMEDA (muestra M-0102) el contenido de unidades vinílicas es bajo (~8 a 9 %, ver Tablas 4.2.2 a 4.2.4), por lo que las uniones de tipo *cis*-vinil o *trans*-vinil, son relativamente pocas, como lo indican los resultados de distribución de diadas (Gráfica 4.2.19), lo que implica que las LPB sean relativamente pequeñas; no obstante, debido a que la cantidad de dicho tipo de uniones es relativamente pequeña, es muy probable que éstas se encuentren muy distribuidas a lo largo de las cadenas poliméricas; es decir, formando muchos bloques de longitudes extremadamente pequeñas o incluso como diadas aisladas. Una cuestión relativamente similar puede ser planteada para el caso de uniones *cis*-estireno y *trans*-estireno debido al bajo contenido de estireno al azar, el cual según resultados de microestructura es de ~3 a 4 % (Tablas 4.2.4). No obstante, cuando el contenido de TMEDA es incrementado (muestra M-0104) la probabilidad de que se den uniones del tipo *cis*-vinil y/o *trans*-vinil, se ve relativamente favorecida, por lo cual los bloques de estas unidades tienden a formarse en una menor cantidad pero presentando una mayor longitud a lo largo de las cadenas poliméricas. Dicho efecto se ve mayormente favorecido cuando el contenido de TMEDA es aún mayor (M-0105). Por otra parte, para el caso de uniones *cis*-estireno y *trans*-estireno, hay que tener en cuenta que a pesar de que con el incremento del TMEDA se favorece el contenido de estireno al azar, también se ve disminuido el contenido de unidades-1,4, por lo cual probabilidad de que se den uniones de este tipo (*cis*-estireno y *trans*-estireno) es relativamente favorecida. No obstante, debido a las condiciones de síntesis empleadas para este tipo de copolímeros SBR en bloque, favorecen que se den en mayor número uniones del tipo *cis*-vinil y *trans*-vinil, en lugar de uniones *cis*-estireno y *trans*-estireno, como lo demuestra la ausencia de las señales de resonancia debidas a este último tipo de uniones en los espectros de  $^{13}\text{C}$  (apéndice C).

#### 4.2.4) Conclusiones.

● El mejor método para determinar la microestructura y composición monomérica de copolímeros SBR's en bloque modelos, resultó ser el RATE, lo cual se ve favorecido por el hecho de que los resultados de RMN de  $^1\text{H}$  son muy similares a aquellos determinados por el método RATE.

● El método RAE es igualmente efectivo que el método RATE para la determinación de microestructura y composición monomérica, cuando no se emplea TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR en bloque.

● Los resultados del análisis de correspondencia, favorecen las conclusiones anteriores, debido a que los resultados de microestructura y composición determinados mediante el método RATE presentan una mejor correspondencia con aquellos determinados mediante una técnica analítica diferente como FTIR, lo cual querría decir que mediante técnicas analíticas diferentes aplicadas a la caracterización de copolímeros SBR en bloque (determinación de microestructura y composición) se obtienen valores muy similares. Esto nos demuestra la capacidad de ambas técnicas en la caracterización de este tipo de polímeros.

● Independientemente de la buena correspondencia entre los resultados de RATE y FTIR, hay que tener en cuenta que para el caso específico de FTIR, la determinación de la microestructura y composición se realizó con base a una muestra estándar; es decir, a partir de una muestra de un material muy similar al analizado y el cual previamente fue caracterizado mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  para la determinación de su microestructura y composición; esto nos habla del poder y la importancia de la RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  en la caracterización de materiales poliméricos.

● Mediante el método RATE es posible determinar la distribución de diadas monoméricas, debido a que es posible realizar una relación entre las diferentes señales del espectro, lo cual mediante el método RAE es imposible de realizar.

● La presencia de TMEDA durante la síntesis de copolímeros SBR en bloque vía polimerización aniónica, modifica la microestructura de las cadenas poliméricas, específicamente la correspondiente a la parte polibutadiénica, incrementándose el contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*); por otra parte, favorece la adición de las moléculas de estireno a los centros activos durante la polimerización del butadieno (esto siempre y cuando exista estireno "libre" durante la polimerización del butadieno) aumentando el tamaño de la zona de transición (zona al azar) e incrementándose el grado de aleatorización del copolímero.

● En este caso específico de copolímeros SBR en bloque, teóricamente no debiera presentarse contenido alguno de estireno al azar; sin embargo, debido a que al parecer el tiempo que se dio para que la polimerización del estireno tuviese lugar no fue el suficiente para lograr que todo el estireno reaccionara adecuadamente, por lo cual quedó estireno sin reaccionar, el cual durante la polimerización del segundo monómero (butadieno) entró a formar parte de las cadenas poliméricas vivas, incrementándose el contenido de estireno al azar.

● Cuando se sintetizan copolímeros SBR en bloque por polimerización aniónica, al parecer es necesario dar un tiempo mayor a 30 minutos para que la polimerización del estireno sea la adecuada, después de lo cual se procede con la polimerización del segundo bloque (polibutadieno).

● La presencia de TMEDA durante la síntesis de copolímeros SBR en bloque afecta la distribución de las unidades monoméricas a lo largo de las cadenas poliméricas, teniéndose que cuando no se emplea TMEDA en la síntesis de dichos copolímeros las cadenas poliméricas tienden a estar preferentemente compuestas de dos tipos de bloques: uno rico en estireno y otro rico en butadieno, en donde este último está compuesto principalmente de bloques de unidades 1,4; sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA la parte butadiénica tiende a estar preferentemente compuesta de bloques compuestos de unidades vinílicas, así como de bloques de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4. Por otra parte, en caso de existir estireno libre durante la polimerización del butadieno es posible que se de la formación de bloques de unidades vinílicas con estirénicas.

● El TMEDA favorece el incremento del grado de aleatorización del copolímero; teniéndose que cuando no se emplea TMEDA el copolímero presenta una macroestructura prácticamente en bloques perfectos con una muy pequeña zona de transición (al azar); no obstante, conforme el TMEDA es incrementado, el grado de aleatorización también se ve incrementado aumentando el tamaño de dicha zona de transición, esto siempre y cuando exista estireno libre en el sistema durante la polimerización del butadieno.

● El incremento del TMEDA favorece la formación de bloques de unidades vinil-estireno, *cis*-(vinil y/o estireno) y *trans*-(vinil y/o estireno), disminuyendo por otra parte la formación de bloques de unidades *cis-cis*, *trans-trans* y *cis-trans*.

● A diferencia de RMN de  $^{13}\text{C}$  en donde solo es posible determinar el contenido de estireno total, mediante RMN de  $^1\text{H}$  es posible determinar además del contenido total de estireno, los contenidos de estireno al azar y en bloques.

● A diferencia de estudios realizados por diversos investigadores, los cuales mencionan que mediante RMN de  $^1\text{H}$  (incluso a 400 MHz) es imposible determinar independientemente el contenido de unidades *cis* y *trans* en SBR aniónicos; en el presente trabajo, el cual está basado en la síntesis de copolímeros tipo SBR con macro y microestructura controladas por polimerización aniónica, fue posible hacer la determinación de los contenidos de unidades *cis* y *trans* independientemente a 300 y 500 MHz, únicamente en aquellos casos en donde la relación molar *n*-BuLi:TMEDA fue  $\leq 1:1$ .

● Cuando se pretenden determinar por RMN de  $^1\text{H}$  el contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) en copolímeros SBR en bloque, es posible realizar mediante el empleo de cualquiera de las seis posibilidades de cálculo marcadas como RO, RO\*, RO\*\*, RO\*\*\*, RA y RAC, siempre y cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA sea  $\leq 1:1$ .

● Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es  $\geq 1:1$ , es imposible determinar por RMN de  $^1\text{H}$  los contenidos de unidades *cis* y *trans* independientemente, debido al traslapamiento de las señales correspondientes en el espectro.

● Cuando se pretende determinar el contenido de unidades vinílicas por RMN de  $^1\text{H}$  en SBR en bloque sintetizados por polimerización aniónica sin TMEDA, cualquiera de las seis diferentes posibilidades de cálculo (RO, RO\*, RO\*\*, RO\*\*\*, RA y RAC) a 300 y/o 500 MHz, son adecuadas para dicha determinación, obteniéndose resultados similares a aquellos determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ -(RATE, RAE) y FTIR.



● Cuando se tienen copolímeros SBR en bloque aniónicos, sintetizados con una relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es  $\geq 1:1$ , solo aquellos métodos de cálculo marcados como RO\*, RO\*\* y RA, son adecuados para la determinación del contenido de unidades vinílicas.

● A partir del estudio por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  de copolímeros SBR modelos sintetizados vía polimerización aniónica en solución con microestructura y composición controladas, fue posible establecer ciertas relaciones entre estructura y resonancia para cada uno de los diferentes casos estudiados:

#### Relaciones estructura-resonancia:

◆ La ausencia de las señales de resonancia marcadas como  $S_2$  y  $S_7$ , en la región alifática de los espectros de  $^{13}\text{C}$ , las cuales son asignadas a las diadas **estireno-*cis*** (SC) y **estireno-*trans*** (ST), respectivamente, indican que el copolímero en sí, presenta una muy probable macroestructura en forma de un dibloques; es decir, un bloque de poliestireno y uno de polibutadieno.

◆ La complejidad de los espectros de  $^{13}\text{C}$ , la cual se ve incrementada con el aumento del contenido de TMEDA, y la cual es asociada con el grado de aleatorización de las cadenas poliméricas. Teniéndose que un alto grado de complejidad del espectro indica un alto grado de aleatorización de las cadenas poliméricas.

◆ La intensidad relativa de las señales de resonancia marcadas en la región alifática de los espectros de  $^{13}\text{C}$  como:  $S_3$  y  $S_{11}$ , la cual dependiendo de su intensidad son asociadas a diversos aspectos tales como:

a) La sola presencia de dichas señales indicada la existencia de un bloque de polibutadieno:

b) Cuando no se emplea TMEDA dichas señales presentan una gran intensidad respecto a las del resto de las señales, lo cual indica por una parte un contenido bajo de unidades vinílicas respecto al de unidades-1,4, mientras que por otra parte indica que las cadenas poliméricas dentro del bloque de polibutadieno están constituidas principalmente de bloques de unidades-1,4;

c) Cuando el contenido de TMEDA es incrementado, la intensidad de dichas señales tiene a disminuir hasta el punto en el cual su intensidad es muy similar a las del resto de las señales, lo cual indica por una parte, un incremento gradual de unidades vinílicas a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4, así como que las cadenas poliméricas dentro del bloque de polibutadieno tienden ahora a estar compuestas de bloques de unidades vinílicas y de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4, principalmente.

◆ El ensanchamiento y traslapamiento de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos y olefínicos de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ ; el cual tiende a presentarse en mayor grado conforme se incrementa el contenido de TMEDA, indica un alto contenido de vinilos así como un alto grado de aleatorización de las cadenas poliméricas en el bloque de polibutadieno.

◆ La disminución de la intensidad de la señal marcada como  $H_o$  (6.58 ppm) y el incremento de la intensidad de las señales marcadas como  $H_x$ ,  $H_y$  y  $H_z$  (a 1.94, 2.54 y 2.24 ppm, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  conforme se incrementa el contenido de TMEDA, indican la disminución del contenido de estireno en bloque y el incremento del contenido de estireno al azar, respectivamente.

## 4.3) Copolímeros SBR's al azar modelos con 30 % de estireno.

En esta sección se presentan los resultados del análisis por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , de materiales preparados polimerizando simultáneamente butadieno con estireno en ausencia y presencia de TMEDA; con lo cual se espera que la distribución monomérica sea mayoritariamente al azar; en la Tabla 4.3.1, son reportadas las fracciones mol que representan cada una de las áreas de las señales de resonancia ( $S_1$  a  $S_{40}$ ) que aparecen en la región alifática del espectro de  $^{13}\text{C}$ , así como las correspondientes a las dos señales asignadas a unidades vinílicas ( $\text{SII}_2$  y  $\text{SII}_{17}$ ), y las dos señales de unidades estirénicas ( $\text{SII}_1$  y  $\text{SII}_{16}$ ) en la región olefínica de cada uno de los espectros de  $^{13}\text{C}$  correspondientes a dichos copolímeros. A partir de dichas fracciones mol se realizó la determinación de la microestructura, composición monomérica, distribución de diadas, así como las longitudes promedio y números promedio de bloques, para cada uno de los copolímeros de esta serie, como se indicó en el inciso 3.2.4.1. Los espectros correspondientes a estos copolímeros se presentan en el apéndice D

Tabla 4.3.1, Copolímeros SBR al azar modelos, % de Fracciones mol.

| Señal.   | Muestra. |        |        |
|----------|----------|--------|--------|
|          | M-0106   | M-0108 | M-0109 |
| $S_1$    | 2.26     | 3.88   | 4.25   |
| $S_2$    | 1.25     | 2.18   | 1.42   |
| $S_3$    |          | 4.62   | 1.87   |
| $S_4$    | 25.83    | 6.68   | 3.32   |
| $S_5$    | *        | *      | *      |
| $S_6$    |          |        |        |
| $S_7$    | 4.07     | 6.36   | 6.30   |
| $S_8$    | 2.79     | 4.21   | 3.92   |
| $S_9$    |          |        | 0.72   |
| $S_{10}$ |          | 1.85   | 1.81   |
| $S_{11}$ | 33.42    | 10.67  | 10.99  |
| $S_{12}$ |          | 1.12   | 1.11   |
| $S_{13}$ |          | *      | *      |
| $S_{14}$ |          | *      | *      |
| $S_{15}$ |          |        |        |
| $S_{16}$ | 2.68     | 3.92   | 7.96   |
| $S_{17}$ | 3.13     | 4.91   | *      |
| $S_{18}$ | 0.71     | 1.32   | 1.26   |
| $S_{19}$ | 1.96     | 6.45   | 6.48   |
| $S_{20}$ |          | 1.76   | 2.90   |
| $S_{21}$ |          | 0.96   | 1.37   |
| $S_{22}$ | 3.23     | 4.62   | 3.17   |

| Señal.            | Muestra. |        |        |
|-------------------|----------|--------|--------|
|                   | M-0106   | M-0108 | M-0109 |
| $S_{23}$          |          | 1.22   | 4.31   |
| $S_{24}$          |          | 2.40   | 5.75   |
| $S_{25}$          |          |        |        |
| $S_{26}$          |          | 2.52   | 2.95   |
| $S_{27}$          |          | 0.0    | 0.0    |
| $S_{28}$          | 2.03     | 3.82   | 4.22   |
| $S_{29}$          | 4.23     | 2.24   | 2.20   |
| $S_{30}$          |          | *      | 1.33   |
| $S_{31}$          | 0.76     | 3.73   | 6.48   |
| $S_{32}$          | 0.84     | 3.99   | 6.54   |
| $S_{33}$          |          | 3.00   | 4.29   |
| $S_{34}$          |          | *      | *      |
| $S_{35}$          | 1.55     |        |        |
| $S_{36}$          |          |        |        |
| $S_{37}$          | 6.64     | 7.70   | 5.57   |
| $S_{38}$          |          |        | 0.23   |
| $S_{39}$          | 2.62     | 3.83   | 2.73   |
| $S_{40}$          |          |        |        |
| $\text{SII}_2$    | 2.22     | 9.31   | 19.08  |
| $\text{SII}_{17}$ | 2.67     | 10.28  | 20.54  |
| $\text{SII}_1$    | 7.45     | 11.20  | 12.10  |
| $\text{SII}_{16}$ | 9.73     | 12.23  | 12.39  |

(\*) Algunas señales no pudieron integrarse por separado, en esos casos, se integraron conjuntamente, tal es el caso de los siguientes conjuntos de señales:  $S_3$  y  $S_4$ ;  $S_{12}$ ,  $S_{13}$  y  $S_{14}$ ;  $S_{16}$  y  $S_{17}$ ;  $S_{31}$  a  $S_{36}$ ;  $S_{29}$  y  $S_{30}$ ;  $S_{33}$  y  $S_{34}$

$\text{SII}_2$  y  $\text{SII}_{17}$ , son las fracciones mol de las señales correspondientes a vinilos en la región olefínica del espectro; y  $\text{SII}_1$  y  $\text{SII}_{16}$ , son las fracciones mol de las señales correspondientes a estireno en la región olefínica del espectro;

Las casillas en obscuro indican que la señal en cuestión no aparece en el espectro.

4.3.1) Microestructura y composición monomérica vía RMN de  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$ .Microestructura y composición monomérica por RMN de  $^{13}\text{C}$  vía método RATE.

En la Tabla 4.3.2 y Gráficas 4.3.1 a 4.3.3, se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica obtenidos mediante el método RATE (inciso 3.2.4.1), indicando entre paréntesis la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  empleada en la síntesis de cada uno de los copolímeros modelo correspondientes a esta serie. De dicha tabla, se pueden observar los siguientes aspectos:

1) Para el copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0106) el contenido de unidades vinílicas es bajo en comparación con el contenido de unidades *cis* y *trans*, además el contenido de unidades *trans* (53 %) es aproximadamente un 14 % mayor que el contenido de unidades *cis* (39 %);

2) Las diferencias entre los porcentajes de vinilos determinados mediante las señales  $\text{V}(\text{SII}_2)$  y  $\text{V}(\text{SII}_{17})$  son prácticamente insignificantes para el caso del SBR sintetizado sin TMEDA,  $\pm 0.5\%$ ; sin embargo, conforme se incrementa el TMEDA dichas diferencias se acentúan, teniéndose que para el caso en donde la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  fue 1:1 (muestra M-0108) la diferencia entre ambas formas de cálculo es de  $\pm 4\%$ ; mientras que para el caso en donde la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  fue 1:2 (muestra M-0109) la diferencia es de  $\pm 8\%$ ;

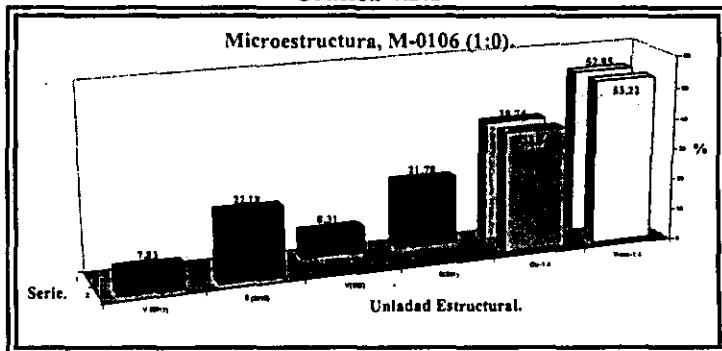
3) A diferencia de los resultados de microestructura obtenidos para el caso de los SBR's en bloque modelos (inciso 4.2), en donde se observó que las diferencias entre los porcentajes obtenidos para las diferentes unidades estructurales (*cis*, *trans* y vinilos) obtenidos mediante las dos formas de cálculo posibles [RATE- $\text{V}(\text{SII}_2)$  y RATE- $\text{V}(\text{SII}_{17})$ ] son muy pequeñas ( $\pm 0.5\%$ , e incluso menores,  $0.01\%$ ) cuando se emplean relaciones molares de  $n\text{-BuLi:TMEDA} \geq 1:1$ ; sin embargo, en el caso en cuestión de SBR's al azar se observan diferencias mucho más grandes para los casos en los cuales se emplean las mismas relaciones  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  (muestras M-0108 y M-0109), y en donde las diferencias varían entre  $\pm 4$  y  $\pm 8\%$ , respectivamente;

Tabla 4.3.2.

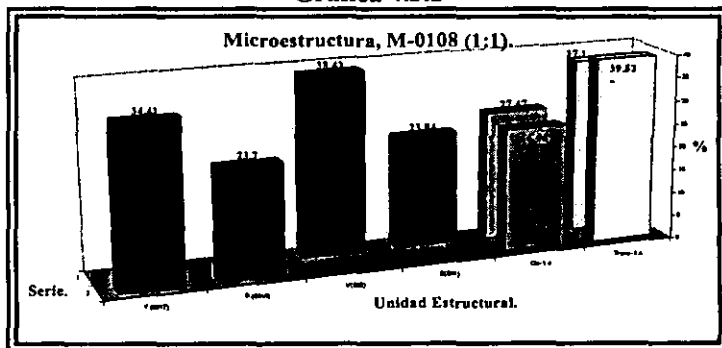
## Microestructura y composición método RATE.

| Unidad Estructural.        | Muestra M-0106 (1:0) |       |
|----------------------------|----------------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4.         | 38.74                | 38.95 |
| % <i>Trans</i> -1,4.       | 52.95                | 53.22 |
| % V ( $\text{SII}_2$ ).    | 8.31                 |       |
| % S ( $\text{SII}_1$ ).    | 21.78                |       |
| % V ( $\text{SII}_{17}$ ). |                      | 7.83  |
| % S ( $\text{SII}_{16}$ ). |                      | 22.18 |
| Unidad Estructural.        | Muestra M-0108 (1:1) |       |
| % <i>Cis</i> -1,4.         | 24.47                | 26.06 |
| % <i>Trans</i> -1,4.       | 37.10                | 39.52 |
| % V ( $\text{SII}_2$ ).    | 38.43                |       |
| % S ( $\text{SII}_1$ ).    | 23.84                |       |
| % V ( $\text{SII}_{17}$ ). |                      | 34.41 |
| % S ( $\text{SII}_{16}$ ). |                      | 23.70 |
| Unidad Estructural.        | Muestra M-0109 (1:2) |       |
| % <i>Cis</i> -1,4.         | 18.40                | 17.38 |
| % <i>Trans</i> -1,4.       | 25.51                | 34.37 |
| % V ( $\text{SII}_2$ ).    | 56.09                |       |
| % S ( $\text{SII}_1$ ).    | 21.01                |       |
| % V ( $\text{SII}_{17}$ ). |                      | 48.25 |
| % S ( $\text{SII}_{16}$ ). |                      | 21.53 |

Gráfica 4.3.1



Gráfica 4.3.2



4) Las diferencias entre los porcentajes de estireno determinados mediante las señales  $S(SII_1)$  y  $S(SII_{16})$ , son prácticamente insignificantes ( $\pm 0.5\%$ ) en todo el rango de concentración de TMEDA estudiado;

5) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es de 1:1 (muestra M-0108), el contenido de vinilos se ve incrementado en comparación con el obtenido para la muestra M-0106 ( $\sim 8\%$ ),

por  $\sim 28\%$ ; incrementándose aún más cuando la relación de  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es de 1:2 (muestra M-0109) presentándose un incremento del 16% adicional al 28% del caso anterior;

6) Conforme el TMEDA es incrementado en la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  desde 1:0 a 1:2 el contenido de vinilos tiende a aumentar de  $\sim 8\%$  (muestras M-0106) hasta  $\sim 52 \pm 4\%$  (muestras M-0109), mientras que los contenidos de unidades *cis* y *trans* tienden a disminuir desde un 39% y 53%, respectivamente (muestra M-0106), hasta 18% y  $29 \pm 4\%$ , respectivamente (muestra M-0109).

Por lo que se refiere a la composición monomérica (expresada en términos del contenido de estireno total) se tienen las siguientes observaciones:

1) En los tres casos (muestras M-0106, M-0108 y M-0109) se tienen porcentajes de estireno similares con ambas posibilidades de cálculo:  $S(SII_1)$  y  $S(SII_{16})$ ;

2) En los tres casos los porcentajes determinados son menores que el porcentaje teórico (30%): 22% para M-0106, 23% para M-0108 y 21% para M-0109

#### Microestructura y composición monomérica por RMN de $^{13}\text{C}$ vía método RAE.

En la Tabla 4.3.3 y Gráficas 4.3.4 a 4.3.6 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica, obtenidos mediante el método RAE. De dicha tabla se pueden observar los siguiente aspectos:

1) Al igual que en el caso de polibutadienos (inciso 4.1) y SBR's en bloque (inciso 4.2), los resultados de microestructura para este caso de SBR's al azar obtenidos mediante el método de RAE, presentan la misma tendencia que aquellos obtenidos por el método RATE; en el sentido de que ambos conjuntos de datos indican que existe un incremento del contenido de unidades vinílicas conforme se incrementó el contenido de TMEDA en la síntesis de dichos polímeros;

2) Para los casos en los cuales la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  fue de 1:1 y 1:2 (muestras M-0108 y M-0109) se obtienen porcentajes de unidades vinílicas mayores a los que se obtuvieron por el método RATE por:  $\sim 7 \pm 3\%$  y  $16 \pm 3\%$  respectivamente, además de que dichas diferencias son menores que aquellas que se presentaron en el caso de SBR's en bloque (16 y 22% respectivamente).

Gráfica 4.3.3

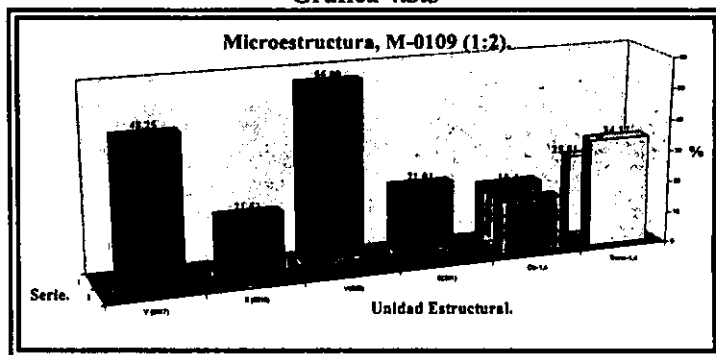


Tabla 4.3.3.  
Microestructura y composición método RAE.

| Unidad Estructural:       | Muestra M-0106 (1:0) |       |
|---------------------------|----------------------|-------|
| % Cis-1,4.                | 40.7                 | 39.44 |
| % Trans-1,4.              | 52.26                | 51.45 |
| % V (SII <sub>1</sub> ).  | 7.67                 |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 20.48                |       |
| % V (SII <sub>7</sub> ).  |                      | 9.11  |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 24.89 |
| Unidad Estructural.       | Muestra M-0108 (1:1) |       |
| % Cis-1,4.                | 26.63                | 25.51 |
| % Trans-1,4.              | 31.59                | 30.26 |
| % V (SII <sub>1</sub> ).  | 41.78                |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 33.47                |       |
| % V (SII <sub>7</sub> ).  |                      | 44.23 |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 34.47 |
| Unidad Estructural.       | Muestra M-0109 (1:2) |       |
| % Cis-1,4.                | 14.15                | 13.01 |
| % Trans-1,4.              | 18.26                | 16.80 |
| % V (SII <sub>1</sub> ).  | 67.59                |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 33.05                |       |
| % V (SII <sub>7</sub> ).  |                      | 70.19 |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 32.31 |

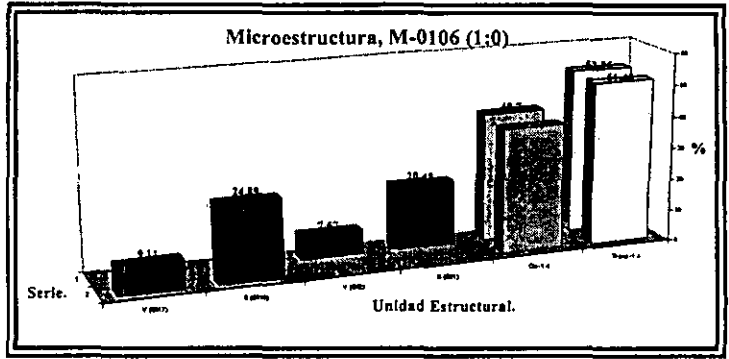
Por lo que se refiere a la composición monomérica (contenido de estireno) se tienen las siguientes observaciones:

1) En el caso de la muestra M-0106, existe una diferencia del  $\pm 4.4\%$  entre los porcentajes de estireno calculados mediante las posibilidades  $S(SII_1)$  y  $S(SII_{16})$ ;

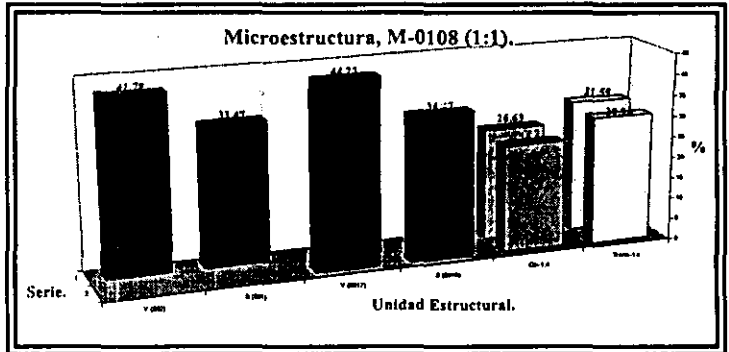
2) Los porcentajes de estireno para el caso de la muestras M-0106 (20 a 24 %) son menores al porcentaje teórico (30 %); mientras que para los casos de las muestras M-0108 y M-0109, éstos son incluso mayores (33 a 34 %) al valor teórico;

3) Para el caso de la muestra M-0106 los porcentajes determinados (20 y 24 %) mediante las dos posibilidades son muy similares a los calculados por el método RATE (21 a 22 %); mientras que para los casos M-0108 (34 %) y M-0109 (33 %) son mayores a los calculados por el método RATE (23 y 21 %, respectivamente).

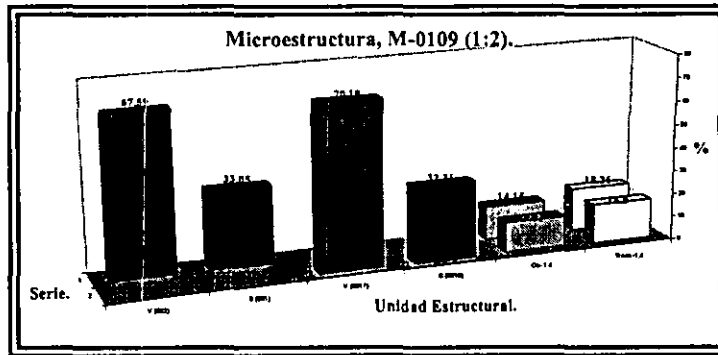
Gráfica 4.3.4



Gráfica 4.3.5



Gráfica 4.3.6



**Microestructura y composición monomérica vía RMN de <sup>1</sup>H.**

En las Tablas 4.3.4 a 4.3.6 y Gráficas 4.3.7 a 4.3.12, se presentan los resultados de microestructura y composición de los copolímeros modelo SBR al azar obtenidos mediante RMN de <sup>1</sup>H a 300 y 500 MHz; presentándose diversos valores de acuerdo con las diferentes posibilidades de cálculo que permiten cada uno de sus espectros como se explicó en el inciso 3.2.6.

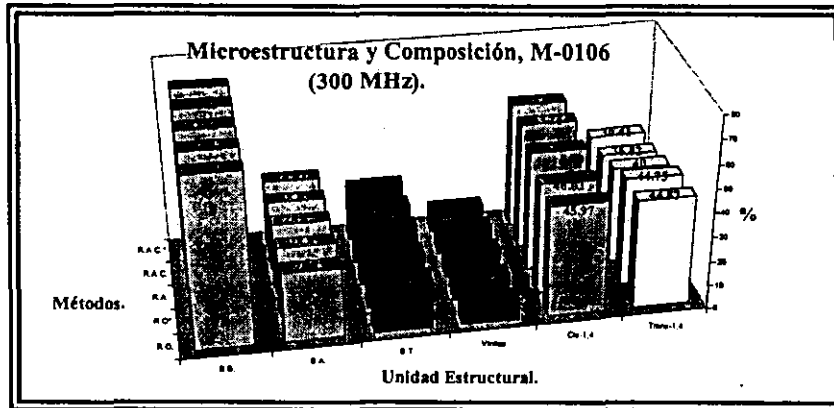
Tabla 4.3.4

| Unidad Estructural | Muestra M-0106 (300 MHz) |       |      |       |       |       |      |       |
|--------------------|--------------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|
|                    | RO                       | RO*   | RO** | RO*** | RA    | RAC   | RA** | RAC*  |
| % Cis-1,4.         | 44.83                    | 44.75 |      |       | 40.00 | 36.82 |      | 36.41 |
| % Trans-1,4.       | 45.97                    | 46.03 |      |       | 49.90 | 53.26 |      | 53.60 |
| % Vinilos.         | 9.2                      | 9.22  |      |       | 10.10 | 9.92  |      | 9.99  |
| % Est. Total.      | 21.47                    | 21.49 |      |       | 23.08 | 22.76 |      | 22.88 |
| % Est. al Azar.    | 28.87                    | 28.87 |      |       | 28.87 | 28.87 |      | 28.87 |
| % Est. en Bloque.  | 71.13                    | 71.13 |      |       | 71.13 | 71.13 |      | 71.13 |

| Unidad Estructural | Muestra M-0106 (500 MHz) |       |       |       |       |       |       |        |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                    | RO                       | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| % Cis-1,4.         | 41.66                    | 41.66 | 40.26 | 41.07 | 36.1  | 33.13 | 35.35 | 32.11  |
| % Trans-1,4.       | 49.49                    | 49.49 | 49.0  | 50.0  | 54.51 | 57.65 | 53.38 | 56.77  |
| % Vinilos.         | 8.85                     | 8.85  | 10.74 | 8.94  | 9.39  | 9.22  | 11.27 | 11.13  |
| % Est. Total.      | 21.65                    | 21.65 | 21.48 | 21.82 | 22.68 | 22.35 | 22.31 | 22.08  |
| % Est. al Azar.    | 28.91                    | 28.91 | 28.91 | 28.91 | 28.91 | 28.91 | 28.91 | 28.91  |
| % Est. en Bloque.  | 71.09                    | 71.09 | 71.09 | 71.09 | 71.09 | 71.09 | 71.09 | 71.09  |

Gráfica 4.3.7



Gráfica 4.3.8

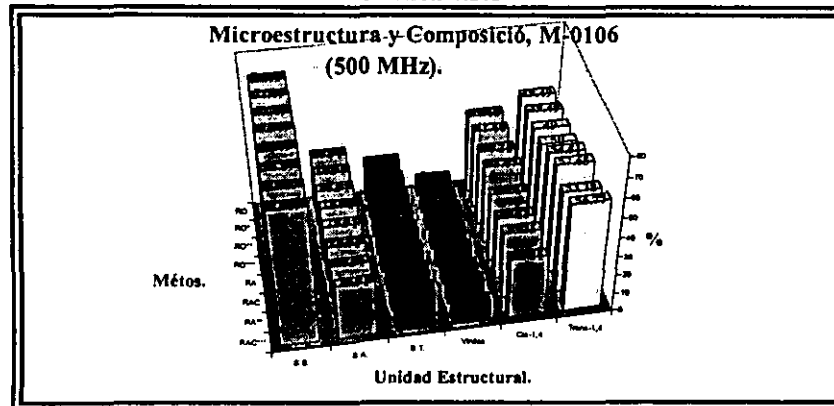


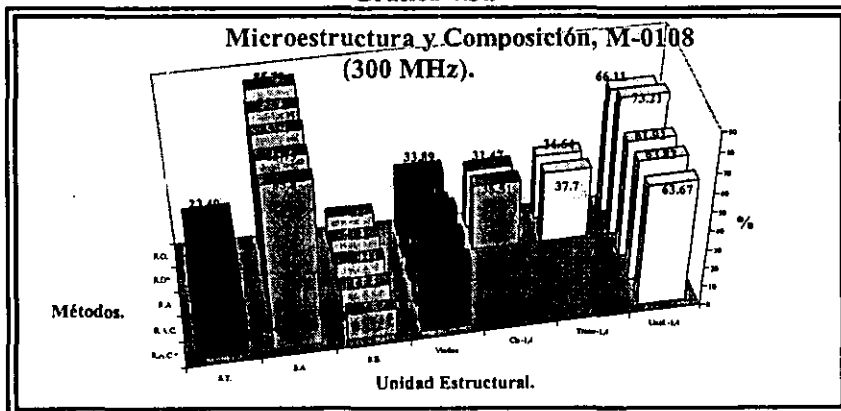
Tabla 4.3.5

| Unidad Estructural | Muestra M-0108 (300 MHz) |       |      |       |       |       |      |       |
|--------------------|--------------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|
|                    | RO                       | RO*   | RO** | RO*** | RA    | RAC   | RA** | RAC*  |
| % Cis-1,4.         | 31.47                    | 35.51 |      |       |       |       |      |       |
| % Trans-1,4.       | 34.64                    | 37.70 |      |       |       |       |      |       |
| % Vinilos.         | 33.89                    | 28.79 |      |       | 38.08 | 36.17 |      | 36.33 |
| % Est. Total.      | 23.49                    | 24.04 |      |       | 25.65 | 24.68 |      | 24.76 |
| % Est. al Azar.    | 85.79                    | 85.79 |      |       | 85.79 | 85.79 |      | 85.80 |
| % Est. en Bloque.  | 14.21                    | 14.21 |      |       | 14.21 | 14.21 |      | 14.20 |
| % Unidades-1,4.    |                          |       |      |       | 61.92 | 63.83 |      | 63.67 |

| Unidad Estructural | Muestra M-0108 (500 MHz) |       |       |       |       |       |       |        |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                    | RO                       | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| % Cis-1,4.         | 31.10                    | 31.08 | 35.09 | 33.07 |       |       |       |        |
| % Trans-1,4.       | 34.63                    | 34.64 | 35.68 | 33.64 |       |       |       |        |
| % Vinilos.         | 34.27                    | 34.28 | 29.23 | 33.29 | 39.65 | 37.53 | 35.23 | 30.12  |
| % Est. Total.      | 24.02                    | 24.03 | 24.00 | 23.50 | 26.79 | 25.72 | 28.19 | 26.68  |
| % Est. al Azar.    | 85.01                    | 85.01 | 85.01 | 85.01 | 85.01 | 85.01 | 85.01 | 85.01  |
| % Est. en Bloque.  | 14.99                    | 14.99 | 14.99 | 14.99 | 14.99 | 14.99 | 14.99 | 14.99  |
| % Unidades-1,4.    | 65.73                    | 65.72 | 70.77 | 66.71 | 60.35 | 62.47 | 64.77 | 69.88  |

Gráfica 4.3.9



Gráfica 4.3.10

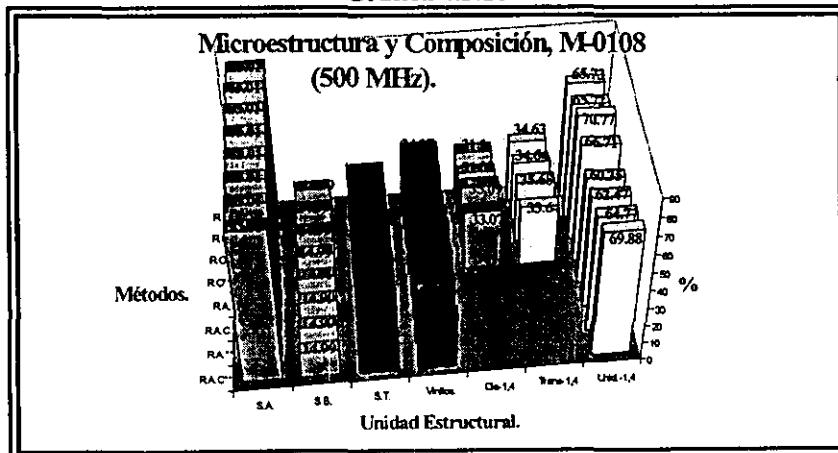


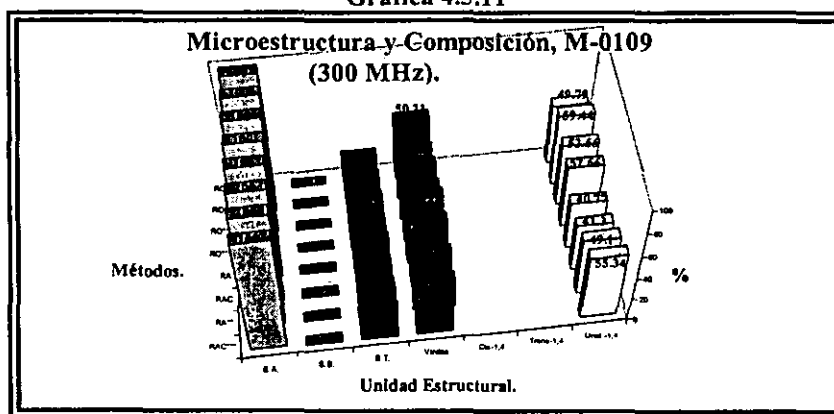
Tabla 4.3.6

| Unidad Estructural | Muestra M-0109 (300 MHz) |       |       |       |       |       |       |        |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                    | RO                       | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| % Vinilos.         | 50.21                    | 40.56 | 47.34 | 47.34 | 59.23 | 58.7  | 50.90 | 48.45  |
| % Est. Total.      | 21.04                    | 22.10 | 21.16 | 20.08 | 23.92 | 23.75 | 26.25 | 25.31  |
| % Est. al Azar.    | 100.0                    | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100    |
| % Est. en Bloque.  | 0.0                      | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0      |
| % Unidades-1,4.    | 49.79                    | 59.44 | 52.66 | 52.66 | 40.77 | 41.3  | 49.10 | 51.55  |

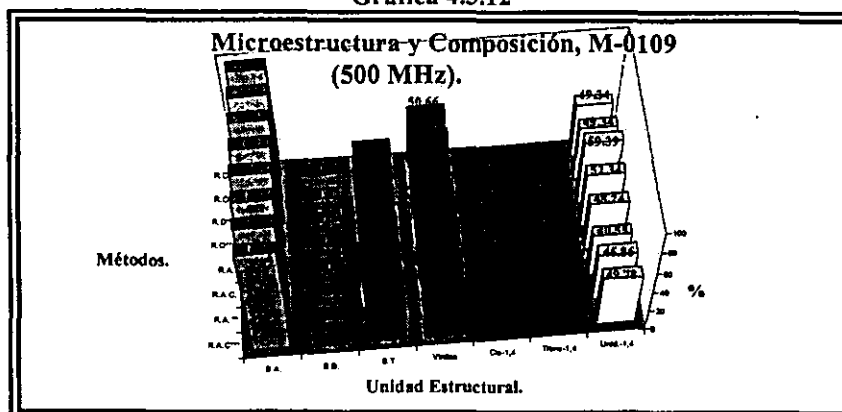
  

| Unidad Estructural | Muestra M-0109 (500 MHz) |       |       |       |       |       |       |        |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                    | RO                       | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| % Vinilos.         | 50.66                    | 50.66 | 40.61 | 47.66 | 51.76 | 59.45 | 53.14 | 50.22  |
| % Est. Total.      | 21.47                    | 21.47 | 22.59 | 20.46 | 21.84 | 24.30 | 27.64 | 26.52  |
| % Est. al Azar.    | 100.0                    | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0  |
| % Est. en Bloque.  | 0.0                      | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0    |
| % Unidades-1,4.    | 49.34                    | 49.34 | 59.39 | 52.34 | 48.24 | 40.55 | 46.86 | 49.78  |

Gráfica 4.3.11



Gráfica 4.3.12



De las Tablas 4.3.4 a 4.3.6 y Gráficas 4.3.7 a 4.3.12 se puede observar lo siguiente:

1) Los resultados de microestructura obtenidos por RMN de  $^1\text{H}$  (300 y 500 MHz) presentan una tendencia similar a la observada con el análisis vía RMN de  $^{13}\text{C}$ ; es decir, que en ambos casos se observa que conforme se incrementa el contenido de TMEDA en la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$ , la microestructura de la parte polibutadiénica es modificada presentándose un incremento del contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4;

2) Cuando no es empleado TMEDA (muestra M-0106), los porcentajes de unidades *cis*, *trans* y vinílicas determinados mediante los métodos de cálculo RAC\* (300 MHz), RA y RA\*\* (500 MHz) y



RAC (300 y 500 MHz) son similares a los obtenidos mediante los métodos  $^{13}\text{C}$ -RATE y RAE; no obstante, para el caso de unidades vinílicas se tienen que también los porcentajes obtenidos mediante los métodos RO, RO\* (300 y 500 MHz) y RO\*\*\* (500 MHz) son similares a los de  $^{13}\text{C}$ -RATE y RAE.

3) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es 1:1 (muestra M-0108), los porcentajes de unidades vinílicas determinados mediante los métodos de cálculo: RO, RA y RAC (300 y 500 MHz); RO\* y RO\*\*\* (500 MHz); y RAC\* (300 MHz), son similares a aquellos determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  mediante el método RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE (34 a 38 %); sin embargo, como se demostrará más adelante cuando se realice el análisis de correspondencia entre los resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  y FTIR, el valor de 34 % obtenidos mediante el empleo de la señal V(SII<sub>17</sub>) es el más adecuado. Por lo que se refiere a los contenidos de unidades *cis* y *trans*, estos fueron determinados independientemente solo mediante los métodos de cálculo RO y RO\* (300 MHz); y RO, RO\*, RO\*\* y RO\*\*\* (500 MHz); sin embargo, estos no coinciden con los obtenidos por el método  $^{13}\text{C}$ -RATE.

4) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es 1:2 (muestra M-0109), los porcentajes de unidades vinílicas determinados mediante los métodos de cálculo: RO, RO\*\*\* y RAC\*\*\* (300 y 500 MHz); RO\*\* y RA\*\* (300 MHz); y RO\* (500 MHz), son muy similares a aquellos determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  mediante el método RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE (48 %). En cuanto a los contenidos de unidades *cis* y *trans*, en este caso no fue posible determinarlos independientemente; sin embargo, los porcentajes conjuntos de unidades-1,4 (*cis* + *trans*) obtenidos mediante los mismo métodos de RMN de  $^1\text{H}$  antes mencionados concuerdan con aquellos del método RATE.

5) A diferencia del caso anterior de copolímeros SBR en bloque modelos (inciso 4.2) en donde fue posible determinar el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente mediante prácticamente todos los métodos de cálculo a 300 y 500 MHz, cuando se empleó una relación molar de  $n\text{-BuLi:TMEDA} \leq 1:1$ ; en el presente caso de copolímeros SBR's al azar, los contenidos de dichas unidades solo fue posible obtenerlos independientemente mediante todos los métodos de cálculo cuando no se empleo TMEDA (muestra M-0106), ya que en el caso de la muestra M-0108 en donde se empleó una relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  de 1:1, solo fue posible determinar dicho contenido de unidades independientemente cuando los espectros fueron obtenidos a 500 MHz.

Por lo que se refiere a la composición monomérica se tienen las siguientes observaciones:

- 1) Se tienen valores similares con las diferentes posibilidades de cálculo en cada una de las muestras;
- 2) En los tres casos (muestras M-0106, M-0108 y M-0109) los porcentajes determinados (21, 24-25 y 21-23 % respectivamente) son menores que el valor teórico (30 %) y muy similares a aquellos determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE;
- 3) A diferencia de RMN de  $^{13}\text{C}$  en donde solamente es posible determinar el contenido de estireno total; mediante RMN de  $^1\text{H}$  es posible determinar además del porcentaje de estireno total, los contenidos de estireno al azar y en bloque;
- 4) En el caso de la muestra M-0106 en donde se excluyó el empleo de TMEDA, el contenido de estireno al azar determinado es del 29 %; mientras que conforme se incrementa el contenido de TMEDA se presenta un incremento del contenido de estireno al azar: 86 % (M-0108) y 100 % (M-0109);

**Análisis de resultados de microestructura y composición:****Microestructura vía método RATE:**

La mayoría de los resultados de microestructura y composición, así como las tendencias que estos presentan con forme se modifica el contenido de TMEDA para el caso de los SBR's al azar modelos, basan su explicación en aspectos similares a los expuestos para el caso de los SBR's en bloque modelos ya analizados (inciso 4.2); por lo cual el análisis para los copolímeros en cuestión se hará de una manera más sencilla y refiriéndose a aspectos ya mencionados en el caso de los SBR's en bloque.

Las diferencias que se presentan entre los porcentajes obtenidos para las diferentes unidades estructurales en cada una de las muestras en particular, como ya se explicó en el caso de los SBR's en bloque (inciso 4.2) puede ser debido a diversos aspectos tales como:

- a) La existencia de dos señales para el caso de unidades vinílicas y dos para estirénicas;
- b) La diferente movilidad de los átomos de carbono asignados a las señales correspondientes a unidades vinílicas [ $V(SII_2)$  y  $V(SII_{17})$ ] y estirénicas [ $S(SII_1)$  y  $S(SII_6)$ ]; lo cual probablemente cause que cada uno de estos tipos de átomos de carbono presenten tiempos de relajación relativamente diferentes, pero lo suficiente como para obtenerse resultados diferentes a pesar de que dichos tipos de átomos pertenezcan a la misma unidad estructural, vinílicas o estirénicas;
- c) Dichas diferencias pueden ser debidas al efecto secundario del desacoplamiento heteronuclear de protón; es decir, al *efecto nuclear overhauser*, cuyo valor varia dependiendo del tipo de átomo de carbono<sup>(62)</sup>, y debido a lo cual las señales de resonancia pueden sufrir un incremento adicional en las intensidades de las señales de  $^{13}C$ .

Por lo que se refiere a los variación de la microestructura de la parte polibutadiénica en los SBR al azar como efecto del incremento del contenido del TMEDA, éstos son debidos como se a venido discutiendo, al efecto del TMEDA sobre el átomo de litio asociado a los centros activos (iniciador y cadenas poliméricas vivas), el cual como se comentó en el inciso 1.4.1, favorece que la adición de la molécula de monómero subsecuente (butadieno) se lleve a cabo preferentemente en la posición que da origen a la adición-1,2 (vinílica).

Por otra parte, debido a que este tipo de copolímeros SBR al azar, fueron preparados a partir de la polimerización simultánea de butadieno con estireno empleando *n*-butil-litio como iniciador en ausencia y presencia de TMEDA, con lo cual en este último caso (empleo de TMEDA) se favoreció que la distribución de ambos monómeros fuese más aleatoria en comparación con el caso de los SBR's en bloque (inciso 4.2), como lo demuestran los altos contenidos de estireno al azar obtenidos por RMN de  $^1H$ . Debido a este mayor grado de aleatorización en este tipo de copolímeros, los espectros de  $^{13}C$  de las muestras M-0106, M-0108 y M-0109, son incluso más complejos que los correspondientes al los SBR's en bloque. Debido a lo cual es más probable que exista un traslapamiento de señales provocando que los resultados de microestructura obtenidos presenten ciertas diferencias, incluso en el caso del método RATE el cual hasta el momento a resultado ser el mejor y más adecuado método para la determinación de la microestructura y composición en BR's (inciso 4.1) y SBR's en bloque (inciso 4.2).

En este sentido se tiene que cuando la relación molar de *n*-BuLi:TMEDA es  $\geq 1:1$ , los porcentajes obtenidos mediante los métodos RATE- $V(SII_2)$  y RATE- $V(SII_{17})$  son diferentes. Sin embargo, si tomamos en cuenta el tipo de átomos (metinos y metilenos) que dan origen a cada una de las señales correspondientes [ $V(SII_2)$  y  $V(SII_{17})$ , respectivamente], así como la movilidad de cada uno de estos, podemos suponer que la señal  $V(SII_{17})$ , es la más adecuada para determinar la microestructura

en este caso de SBR's al azar, debido a la mayor y mejor resolución que se presenta dicha señal hacia la tácticidad de unidades vinílicas en comparación con la señal V(SII<sub>2</sub>).

#### Microestructura vía método RAE:

En dicho caso como ya se indicó, existen diferencias entre los valores de microestructura obtenidos para los caso de las muestras M-0108 y M-0109, respecto de aquellos obtenidos para las mismas muestras pero por el método RATE. Esto como ya se explicó en el caso de SBR's en bloque, se debe a que el método RAE solo toma en cuenta las señales específicas para cada una de las diferentes unidades estructurales correspondientes a la parte polibutadiénica (*cis*, *trans* y vinílicas); las cuales son marcadas en los espectros correspondientes como: S<sub>3</sub> y S<sub>11</sub> para unidades *cis* y *trans*, respectivamente; y SII<sub>2</sub> y SII<sub>17</sub> para unidades vinílicas (Tablas 2.14 y 2.15, inciso 2,4); y en donde las señales correspondientes a unidades *cis* y *trans* representan el contenido total de éstas, siempre y cuando no se empleó TMEDA en la síntesis de dichos copolímeros (muestra M-0106), dado que conforme éste se incrementa (muestras M-0108 y M-0109) dichas señales (S<sub>3</sub> y S<sub>11</sub>) dejan de representar el contenido total de unidades *cis* y *trans* en el copolímero, provocando que las señales correspondientes a unidades vinílicas se encuentren sobre valuadas obteniéndose porcentajes de unidades vinílicas mayores que el contenido "real", así como porcentajes de unidades *cis* y *trans* menores al "real".

#### RMN <sup>1</sup>H

En este caso, las observaciones planteadas pueden ser explicadas con base en los siguientes aspectos: primeramente hay que considerar que a diferencia del caso anterior de SBR's en bloque (inciso 4.2) en donde fue posible obtener los contenidos de unidades *cis* y *trans* independientemente a 300 y 500 MHz solo cuando la relación molar de *n*-BuLi:TMEDA fue ≤ 1:1; en el presente caso esto fue posible realizarlo únicamente en el caso de la muestra en donde no se empleo TMEDA (muestra M-0106), ya que en el caso en donde la relación de *n*-BuLi:TMEDA fue de 1:1 (muestra M-0108) solo fue posible obtener dichos resultados a partir de los espectros obtenidos a 500 MHz y solo mediante el empleo de las señales correspondientes a la región olefínica del espectro empleando los métodos de cálculo denominados como: RO, RO\*, RO\*\* y RO\*\*\*. Este efecto en particular y todos aquellos observados en el caso de RMN de <sup>1</sup>H, se puede explicar considerando que el TMEDA por una parte incrementa la velocidad de reacción de la adición-1,2 (vinílica) sobre la adición-1,4 por lo que en cierto sentido actúa como un aleatorizante de los diferentes tipos de enlaces o unidades estructurales que se presentan en la parte butadiénica (*cis*, *trans* y vinilos), mientras que por otra parte favorece una incorporación más rápida de las moléculas de estireno a los centros activos incrementado el grado de aleatorización entre las dos faces (butadiénica y estirénica). En este último caso se observa que el contenido de estireno al azar para los SBR's al azar es mucho mayor al contenido observado en el caso de los SBR's en bloque en cada uno de los casos en particular, lo cual es atribuido a, y favorecido por, el modo de adición de los monómeros al sistema de reacción (amen del efecto del TMEDA) el cual en este caso de SBR's al azar fue de manera simultánea; es decir, que la reacción de polimerización se inició a partir de la solución de una mezcla de butadieno y estireno, con lo cual se favorece la obtención de copolímeros con un grado de aleatorización superior al obtenido en el caso de los SBR en bloque (como lo demuestran los porcentajes de estireno al azar obtenidos en este caso, ver Tablas 4.2.4 a 4.2.6, inciso 4.2) en donde la adición de los monómeros es secuencial. Además este tipo de adición secuencial favorece la obtención de copolímeros con diferentes grados de aleatorización dependiendo de la relación "iniciador:modificador"<sup>(57)</sup> (*n*-BuLi:TMEDA) empleada, de manera tal que entre mayor sea el contenido del modificador (TMEDA) mayor será el grado de aleatorización obtenido, de tal forma que en dichos casos la distribución de secuencias de monómeros puede ser representada como: (*butadieno-estireno*)(*estireno*).

Con base en lo anterior, es claro que resulta mucho más difícil identificar y asignar claramente cada una de las señales del espectro correspondiente al copolímero preparado con la mayor cantidad de TMEDA (muestra M-0109) respecto al espectro del copolímero preparado sin TMEDA (muestra M-0106), lo anterior puede ser observado claramente en la Figura 4.3.1. Por lo tanto, es posible que las variaciones entre los valores obtenidos mediante las diferentes formas de cálculo se deban al traslape de las señales del espectro debido al grado de traslapamiento en el polímero.

Por otra parte, el hecho de que en el caso del copolímero preparado con una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA de 1:1 (muestra M-0108) solo haya sido posible obtener el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente a 500 MHz con el empleo de las señales correspondientes a la región olefínica (6.4 a 7.5 ppm), puede ser debido a los siguientes aspectos:

a) A pesar de que la diferencia entre los desplazamientos químicos correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos (-CH<sub>2</sub>-) y olefínicos (CH=CH) de unidades *cis* y *trans* es de 0.04 ppm en ambos casos, se observa que en el caso de las señales correspondientes a la región alifática (1.8 a 2.1 ppm) éstas tienden a ensancharse y traslaparse más rápidamente que aquellas de la región olefínica (5.1 a 5.4 ppm), lo cual posiblemente se pueda atribuir al hecho de que en la región alifática se encuentran un mayor número de señales correspondientes a diversos tipos de átomos de hidrógeno (Figura 4.3.2) pertenecientes a diferentes unidades estructurales: *cis* (H<sub>A</sub>), *trans* (H<sub>D</sub>), vinílicas (H<sub>G</sub>), unidades-1,4 al azar (H<sub>X</sub>), estirénicas en bloque (H<sub>1</sub>), estirénicas al azar (H<sub>2</sub>); mientras que en el caso de la región olefínica solo se tienen señales correspondientes a átomos de hidrógeno de unidades *cis* (H<sub>A</sub>), *trans* (H<sub>D</sub>), vinílicas (H<sub>F</sub>); con lo cual el grado de traslapamiento que puede darse en la región alifática es mucho mayor que aquel de la región olefínica.

b) El hecho de que dichos resultados haya sido posible obtenerlos a 500 MHz y no a 300 MHz, se debe a la mejor resolución de los espectros obtenidos a 500 MHz, lo cual es debido a la mayor frecuencia del campo magnético estático (B<sub>0</sub>) utilizado (500 MHz), el cual provoca que la distribución de las poblaciones de spines en el momento de ser excitados por el campo magnético secundario (pulso de radio frecuencia) durante el experimento de RMN, favorezca al estado de mayor energía (estado excitado) debido a lo cual la intensidad de las señales de resonancia será mayor. Lo anterior nos lleva a sugerir que en trabajos posteriores en los cuales se desee determinar la microestructura por RMN de <sup>1</sup>H

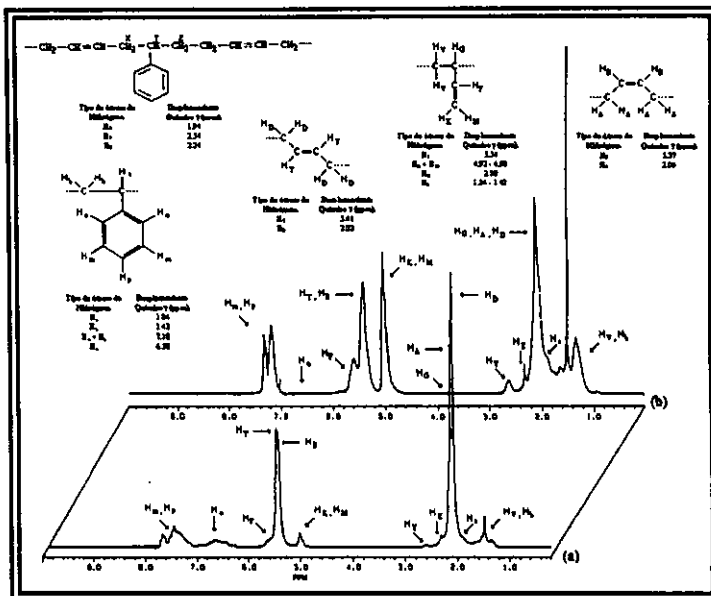


Figura 4.3.1, Espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz):  
 (a) *n*-BuLi:TMEDA = 1:0; (b) *n*-BuLi:TMEDA = 1:2.

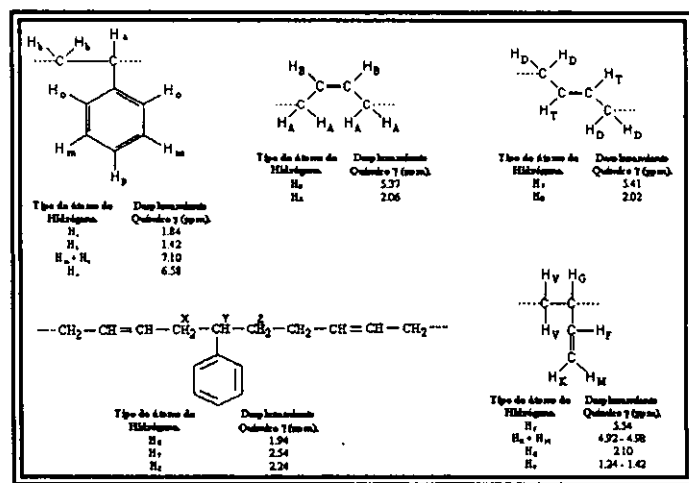


Figura 4.3.2, Desplazamientos químicos correspondientes a los átomos de hidrógeno de las diferentes unidades estructurales presentes en copolímeros SBR's.

de copolímeros SBR's al azar con contenido teórico de estireno del 30 %, los espectros de resonancia sean obtenidos preferentemente a 500 MHz.

El hecho de que tanto el contenido de unidades *cis* y *trans*, no sea posible determinarlo independientemente uno del otro cuando se emplea la mayor cantidad de TMEDA (muestra M-0109) es debido a que bajo tales condiciones de contenido de TMEDA, el traslapamiento entre las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos (-CH<sub>2</sub>-) de unidades *cis* y *trans* (2.06 y 2.02 ppm, respectivamente), así como las señales de los átomos de hidrógeno olefinicos (-CH=CH-) en unidades *cis* y *trans* (5.37 y 5.41 ppm, respectivamente) es de tal grado que es imposible realizar la integración de las áreas correspondientes a cada una de dichas señales por separado. Este efecto de traslapamiento como ya se comentó, es debido a que el TMEDA favorece la aleatorización de las diferentes unidades estructurales, por lo cual los átomos de hidrógeno correspondientes a cada una de las diferentes unidades estructurales presentan desplazamientos químicos diferentes (los átomos de hidrógeno ya no presentan la misma equivalencia química y magnética) como efecto de la influencia de diferentes unidades estructurales adyacentes a la unidad en cuestión.

Por otra parte, en las Figuras 4.3.3 y 4.3.4, se presentan los espectros amplificados, correspondientes a las señales de RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz) de los átomos de hidrógeno alifáticos y olefinicos de unidades *cis* y *trans*. A partir de dichos espectros se pueden observar aspectos tales como:

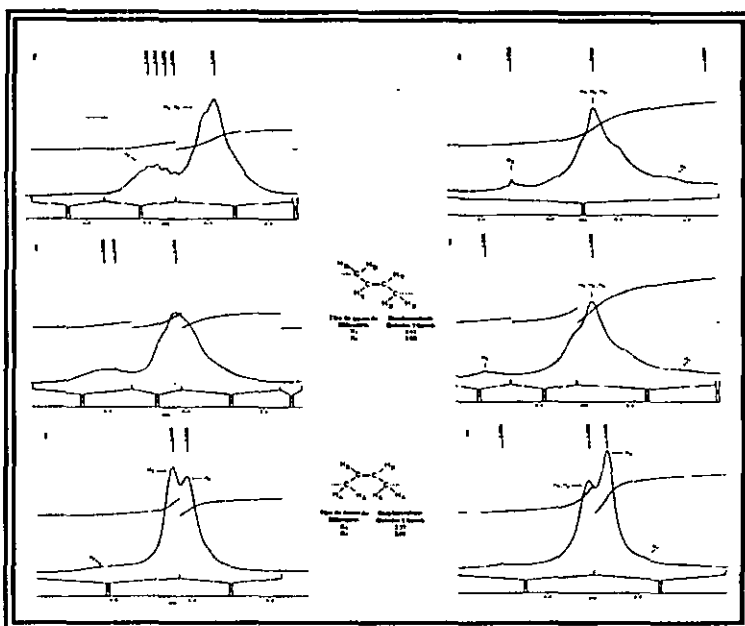


Figura 4.3.3, Espectros de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz), amplificación de señales de unidades *cis* y *trans* en regiones alifática y olefínica.

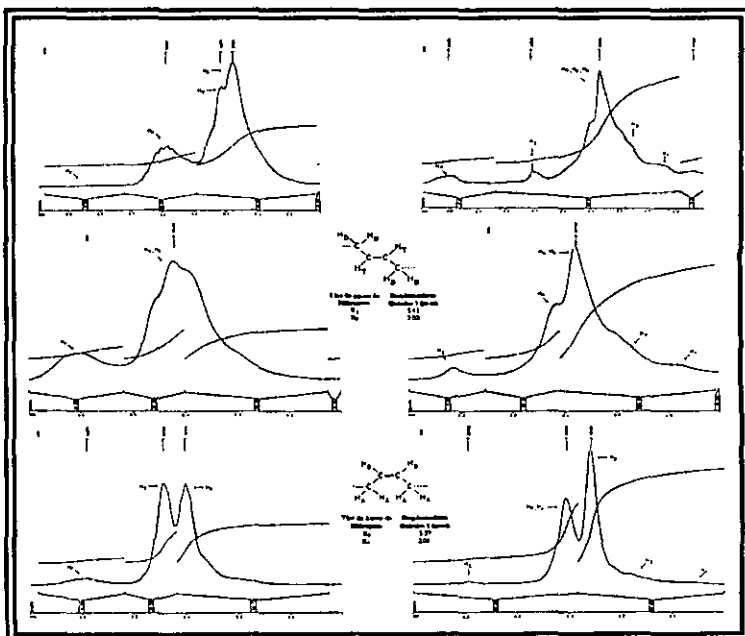


Figura 4.3.4, Espectros de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz), amplificación de señales de unidades *cis* y *trans* en regiones alifática y olefínica.

a) Conforme el TMEDA se incrementa en la relación molar *n*-BuLi:TMEDA durante la síntesis vía polimerización aniónica de SBR's al azar, las señales de RMN de <sup>1</sup>H correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos y olefinicos de unidades *cis* y *trans*, tienden a ensancharse hasta tal grado que se traslapan entre si, haciendo imposible la integración de dichas señales independientemente, lo cual para el caso de la región olefínica se presenta cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es de 1:2; mientras que en el caso de la región alifática el grado de traslapamiento se da más rápidamente, ya que cuando se tienen una relación de *n*-BuLi:TMEDA de 1:1.

b) Como ya se mencionó anteriormente, algunos investigadores<sup>(63-66)</sup> mencionan que mediante RMN de <sup>1</sup>H aún a 400 MHz, es imposible realizar la determinación del contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente en copolímeros de tipo SBR, por lo que dicha técnica solo puede proporcionar información acerca de la relación de unidades vinílicas a unidades-1,4. No obstante, en este trabajo, y en particular en este caso de copolímeros SBR al azar fue posible determinar el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente empleando incluso un espectrómetro de RMN a 300 MHz, obteniéndose resultados similares a los obtenidos mediante RMN de <sup>13</sup>C-RATE. Lo anterior fue posible realizarlo con base en la amplificación de las señales correspondientes a dichas unidades tanto en la región alifática (1.9 a 2.4 ppm) como olefínica (5.2 a 5.9 ppm) del espectro y de la integración electrónica de dichas señales. Sin embargo, en este caso de SBR's al azar se presenta una limitante la cual difiere relativamente de aquella del caso anterior de SBR en bloque (inciso 4.2); es decir, *solo es posible determinar mediante RMN de <sup>1</sup>H (300 y/o 500 MHz) el contenido de unidades cis y trans independientemente, en dos casos diferentes: a) cuando no se emplea TMEDA y, b) cuando se empleen relaciones molares de n-BuLi:TMEDA de 1:1, solo es posible realizar dicha determinación mediante las señales correspondientes la región olefínica en espectros obtenidos a 500 MHz; obteniéndose resultado similares a los obtenidos por RMN de <sup>13</sup>C-RATE.*

### **Composición Monomérica:**

#### **Composición vía método RATE:**

Por lo que se refiere a la composición monomérica obtenida por el método RATE, al igual que en el caso anterior de SBR's en bloque, se observa que los porcentajes determinados son menores al valor teórico (30 %), lo cual atribuimos al hecho de que posiblemente el tiempo que se dio (30 minutos, en todos los casos) para que la polimerización del estireno tuviese lugar, no fue el suficiente para hacer que todo el estireno reaccionara adecuadamente quedando por tanto estireno sin reaccionar, por lo cual los porcentajes obtenidos fueron menor que el valor teórico. No obstante, hay que tener en cuenta que en este caso de SBR's al azar, la adición de los monómeros al sistema de reacción fue hecha simultáneamente; es decir, al mismo tiempo, de tal manera que la reacción de polimerización se inició a partir de una solución compuesta de ambos monómeros, en donde el butadieno reacciona primero que el estireno<sup>(53-55)</sup>, y es después de que casi todo el butadieno ha reaccionado cuando el estireno comienza a reaccionar; sin embargo, cuando se tienen la presencia del TMEDA, este favorece una adición más rápida de las moléculas de estireno a los centros activos (cadenas poliméricas vivas) durante la polimerización del butadieno de tal manera que el grado de aletorización de ambas faces (butadiénica y estirénica) es mayor.

#### **Composición vía método RAE:**

Por lo que se refiere a la composición monomérica las observaciones planteadas pueden ser explicadas con base a los siguientes puntos:

1) Como ya se dijo, en el caso de la muestra M-0106 en la cual no se emplea TMEDA (bajos vinilos), ambos métodos RATE y RAE proporcionan valores de porcentajes de estireno relativamente similares debido a la simpleza del espectro (Figura 4.3.5 a), por lo cual las señales específicas correspondientes a unidades *cis* y *trans* (S<sub>3</sub> y S<sub>11</sub>) representan el contenido total de éstas en el copolímero, ya que las contribuciones debidas a unidades *cis* y *trans* en otro tipo de secuencias estructurales pueden considerarse prácticamente insignificantes, por lo cual las señales correspondientes tanto a unidades estirénicas como vinílicas no son sobre valuadas;

2) Para el caso de la muestra M-0108 y M-0109 en donde la complejidad del espectro es mucho mayor (Figuras 4.3.5 b y c, respectivamente) dado que se empleó TMEDA, y por lo cual las señales específicas de unidades *cis* y *trans* no representan ya el contenido total de éstas en el copolímero debido a la presencia de señales correspondientes a dichas unidades en secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las señales específicas, las cuales a su vez provocan que tanto las señales correspondientes a unidades vinílicas ( $SI_{1,2}$  y  $SI_{1,7}$ ) como estirénicas ( $SI_{1,5}$  y  $SI_{1,6}$ ) estén sobrevaluadas, obteniéndose resultados de dichas unidades mayores a los contenidos "reales".

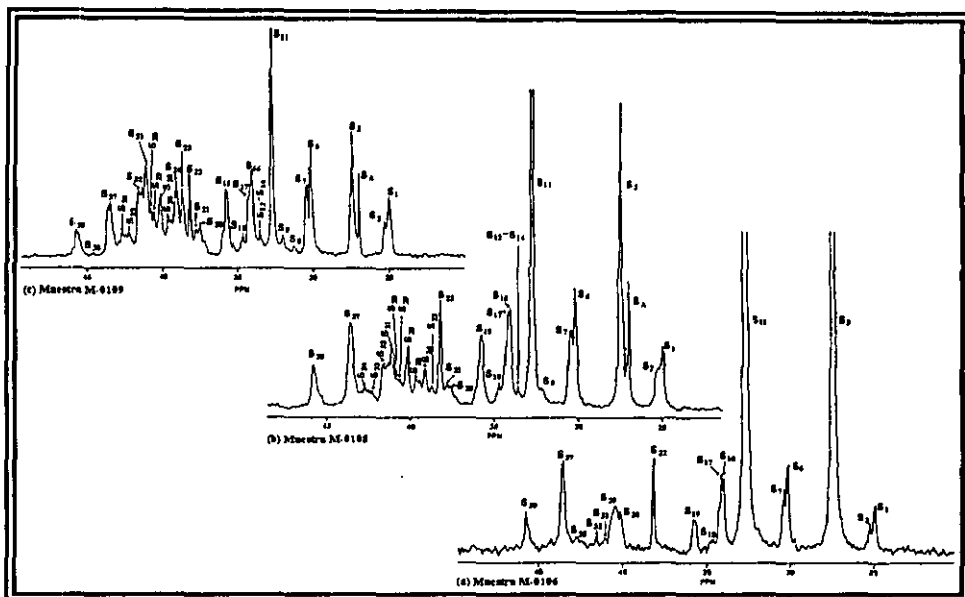


Figura 4.3.5, Espectros de RMN  $^{13}C$  (región alifática), SBR's al azar modelos: (a) *n*-BuLi:TMEDA de 1:0; (b) *n*-BuLi:TMEDA de 1:1; (c). *n*-BuLi:TMEDA de 1:2.

#### Composición por RMN $^1H$ :

En este caso, los contenidos de estireno total, fueron muy similares a aquellos determinados mediante el método  $^{13}C$ -RATE, y por lo tanto menores al valor teórico. Por otra parte, se observó que los contenidos de estireno al azar fueron mayores a los del caso de SBR's en bloque (inciso 4.2), además de que éste aumentó conforme se incrementó el contenido de TMEDA, hasta alcanzar un valor del 100 % cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA fue de 1:2. Lo anterior tiene explicación en función de lo descrito en el párrafo siguiente:

Cuando se polimeriza una mezcla de butadieno y estireno, vía polimerización aniónica empleando *n*-butil-litio como iniciador, se tienen que el butadieno reacciona más rápidamente que el estireno<sup>(53-55)</sup>, consecuentemente se obtiene un copolímero en bloques "graduales", en donde la secuencia de distribución de dichos monómeros puede ser visualizada como: (butadieno)(butadieno-estireno)(estireno), en dicha secuencia el primer bloque es rico en butadieno con un cambio gradual en composición hasta que eventualmente el bloque llega a ser rico en estireno<sup>(56)</sup>, presentando por otra parte una pequeña zona de transición (zona al azar) en donde se tienen presentes ambas facetas: butadiénica y estirénica. No obstante, la secuencia de distribución en dicho tipo de copolímeros puede ser controlada, de manera tal que pueden obtenerse copolímeros con diferentes grados de aleatorización<sup>(57)</sup>; en este sentido cuando se emplea al *n*-butil-litio en presencia del TMEDA, se obtienen copolímeros con diferentes grados de aleatorización cuya distribución puede ser visualizada como: (butadieno-estireno)(estireno), y en donde el grado de aleatorización depende principalmente de la relación *n*-BuLi:TMEDA.

Por otra parte como ya se a comentado, el TMEDA favorece la velocidad de incorporación de las moléculas de estireno a los centros activos (cadenas vivas) durante la polimerización del butadieno<sup>(41)</sup>, lo cual nos llevar a pensar que entre mayor sea el contenido de TMEDA en la relación *n*-BuLi:TMEDA, mayor será la velocidad de incorporación del estireno lográndose la adición de todo el

estireno presente en un menor tiempo; sin embargo los resultados de contenido total de estireno obtenidos para las muestras de SBR's al azar, nos indican que esto no es así, ya que el contenido de estireno total fue prácticamente el mismo para los casos con y sin TMEDA. Helary y Fontanille<sup>(90)</sup> tienen reportado que el TMEDA puede incrementar o disminuir la velocidad de polimerización del poli(estirénil)-litio vía polimerización aniónica, dependiendo de la concentración del compuesto de "organo-litio". Ellos mencionan que cuando se emplean relaciones molares de  $n\text{-BuLi:TMEDA} \geq 1$ , la velocidad de polimerización del estireno vía polimerización aniónica disminuye. Lo anterior, puede explicar el porque el contenido de estireno total no se incrementó con el aumento del contenido del TMEDA.

#### 4.3.2) Análisis de correspondencia entre RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR.

Al igual que en el caso de anterior de SBR's en bloque (inciso 4.2), en este caso de SBR's al azar también se desconoce el contenido "real" de las diferentes unidades estructurales, por lo que la evaluación de los métodos RMN y FTIR no se realizó en términos absolutos. Sin embargo, conociendo las condiciones de reacción bajo las cuales fueron preparados dichos copolímeros y la información publicada<sup>(37,41,48,49)</sup> de los efectos del TMEDA sobre la microestructura de SBR's aniónicos, se tiene una idea clara de las características que pueden esperarse en cada uno de esos copolímeros modelo. Por lo que la bondad de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  y FTIR para determinar la microestructura y composición de SBR's al azar se calificó en términos de la descripción que se realizó (calidad y cantidad de la información obtenida) con cada uno de ellos.

#### Unidades vinílicas (RMN de $^{13}\text{C}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.3.7 y Gráfica 4.3.13 se reportan los porcentajes de unidades vinílicas de los diferentes copolímeros modelo SBR al azar determinados vía RMN de  $^{13}\text{C}$  empleando los métodos RATE y RAE así como también los porcentajes determinados vía FTIR.

De la Tabla 4.3.7 se puede observar lo siguiente:

1) Los valores obtenidos por los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] son similares entre si cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0106); sin embargo, cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es  $\geq 1:1$ , los porcentajes difieren entre si de la manera siguiente: para la muestra M-0108 por  $\pm 4\%$ , y para la muestra M-0109 por  $\pm 8\%$ ;

2) Los porcentajes obtenidos por los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] difieren de aquellos obtenidos vía FTIR de la forma siguiente: para M-0106 por  $\pm 1\%$ , para M-0108 y M-0109 solo aquellos obtenidos por el método RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-V(SII<sub>17</sub>) son similares a los obtenidos vía FTIR, presentándose una diferencia de  $2\%$  para M-0108 y de  $\pm 2\%$  para M-0109;

3) Los valores de RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] son similares a los obtenidos mediante FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0106);

4) A concentraciones relativamente altas de TMEDA (muestras M-0108 y M-0109) los valores de RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] son similares entre si y difieren de aquellos de RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>1</sub>) y V(SII<sub>20</sub>)] y FTIR por:  $9$  y  $22\%$  respectivamente;

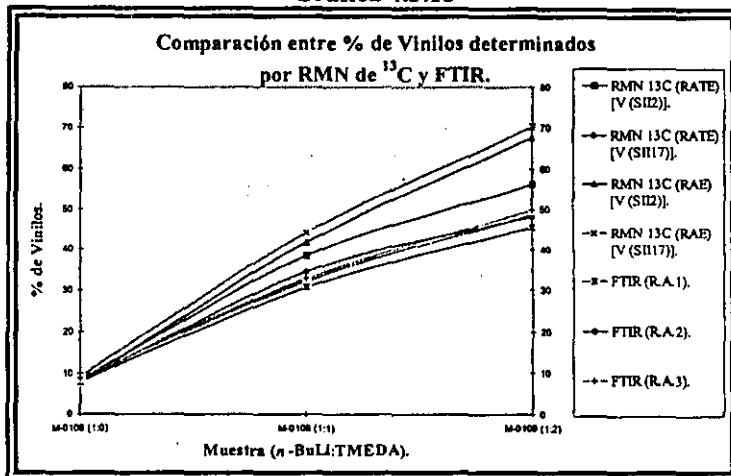
Tabla 4.3.7

| Muestra M-0106 (1:0).       |                        |                         |       |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| Técnica.                    | % de Vinilos.          |                         |       |
|                             | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 8.31                   | 7.83                    |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  | 7.67                   | 9.11                    |       |
|                             | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       | 7.9                    | 8.84                    | 8.91  |
| Muestra M-0108 (1:1).       |                        |                         |       |
|                             | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 38.43                  | 34.41                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  | 41.78                  | 44.23                   |       |
|                             | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       | 30.64                  | 32.33                   | 32.89 |
| Muestra M-0109 (1:2).       |                        |                         |       |
|                             | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 56.09                  | 48.25                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  | 67.59                  | 70.19                   |       |
|                             | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       | 45.45                  | 49.66                   | 47.88 |



5) Los resultados de FTIR-RA1, FTIR-RA2 y FTIR-RA3 son muy similares entre si.

Gráfica 4.3.13



Por otra parte, en la Gráfica 4.3.13, se observa que los contenidos de unidades vinílicas determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  presentan tendencias las cuales difieren de forma diferente de aquellas que describen los porcentajes obtenidos por FTIR o viceversa, dependiendo de que método de relación de áreas se empleó para su cálculo: RATE o RAE; observándose en general que cuando no se emplea TMEDA en la síntesis de los SBR al azar (muestra M-0106), los porcentajes determinados mediante ambos métodos de relaciones de áreas RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] y RAE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)], presentan una muy buena correspondencia con aquellos determinados mediante FTIR, ya que los resultados son muy similares entre si; sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA (muestras M-0108 y M-0109) los porcentajes determinados mediante los métodos RATE-V(SII<sub>2</sub>) y RAE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)], presentan una tendencia diferente de aquella que describen los resultados obtenidos por los métodos RATE-V(SII<sub>17</sub>) y FTIR; en cuyo caso las tendencias que describen los resultados obtenidos mediante estos dos últimos métodos son prácticamente idénticas.

#### Unidades vinílicas (RMN de $^1\text{H}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.3.8 se presentan los porcentajes de unidades vinílicas calculados vía RMN de  $^1\text{H}$  a 300 y 500 MHz, junto con aquellos calculados vía FTIR para cada uno de los SBR al azar.

Tabla 4.3.8

| Técnica.                    | Muestra M-0106 (% de Vinilos). |       |       |       |       |       |       |        |
|-----------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                             | RO                             | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| RMN $^1\text{H}$ (300 MHz). | 9.20                           | 9.22  |       |       | 10.10 | 9.92  | 9.99  |        |
| RMN $^1\text{H}$ (500 MHz). | 8.85                           | 8.85  | 10.74 | 8.94  | 9.39  | 9.22  | 11.27 | 11.13  |
|                             | RA1                            |       | RA2   |       | RA3   |       |       |        |
| FTIR.                       | 7.9                            |       | 8.84  |       | 8.91  |       |       |        |
| Técnica.                    | Muestra M-0108 (% de Vinilos). |       |       |       |       |       |       |        |
|                             | RO                             | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| RMN $^1\text{H}$ (300 MHz). | 33.89                          | 28.79 |       |       | 38.08 | 36.17 |       | 36.33  |
| RMN $^1\text{H}$ (500 MHz). | 34.27                          | 34.28 | 29.23 | 33.29 | 39.65 | 37.53 | 35.23 | 30.12  |
|                             | RA1                            |       | RA2   |       | RA3   |       |       |        |
| FTIR.                       | 30.64                          |       | 32.33 |       | 32.89 |       |       |        |
| Técnica.                    | Muestra M-0109 (% de Vinilos). |       |       |       |       |       |       |        |
|                             | RO                             | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| RMN $^1\text{H}$ (300 MHz). | 50.21                          | 40.56 | 47.34 | 47.34 | 59.23 | 58.7  | 50.90 | 48.45  |
| RMN $^1\text{H}$ (500 MHz). | 50.66                          | 50.66 | 40.61 | 47.66 | 51.76 | 59.45 | 53.14 | 50.22  |
|                             | RA1                            |       | RA2   |       | RA3   |       |       |        |
| FTIR.                       | 45.45                          |       | 48.53 |       | 49.66 |       |       |        |

De dicha tabla se pueden observar los siguientes aspectos:

1) Para el caso del copolímero en el cual no se empleó TMEDA (muestra M-0106) los porcentajes determinados mediante los métodos de cálculo RA\*\* (300 MHz); RO, RO\* y RAC (300 y

500 MHz); y RO\*\*\*, RA (500 MHz) son similares a aquellos de FTIR, RMN  $^{13}\text{C}$ -[RATE y RAE] para el caso de la misma muestra; mientras que el resto de los resultados presentan una diferencia de 2 a 3 % por arriba de los anteriores;

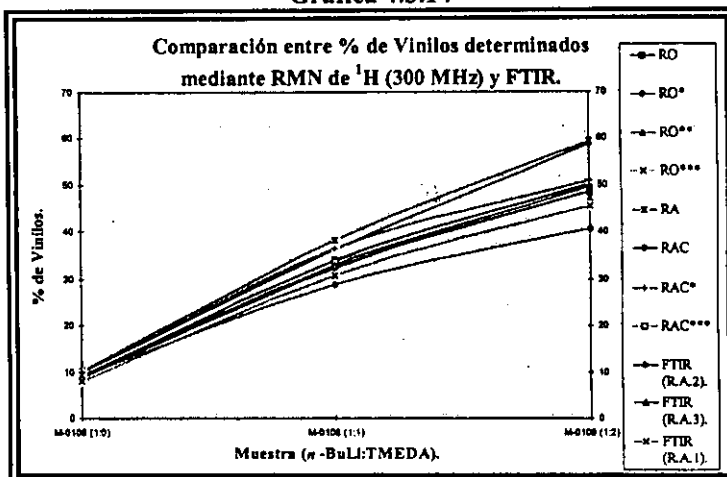
2) Para los caso de las muestra M-0108 y M-0109 no fue posible determinar los contenidos de unidades vinílicas mediante los métodos de cálculo RO\*\* y RO\*\*\* (300 MHz) debido a que en el espectro correspondiente (apéndice D) las áreas correspondientes a las señales de los átomos de hidrógeno marcados como  $\text{H}_F$  y  $\text{H}_T$  no fue posible integrarlas por separado;

3) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es  $\geq 1:1$  (muestras M-0108 y M-0109) los porcentajes determinados mediante las diferentes posibilidades de cálculo presentan mayores diferencias entre si, así como con respecto a los porcentajes determinados mediante FTIR;

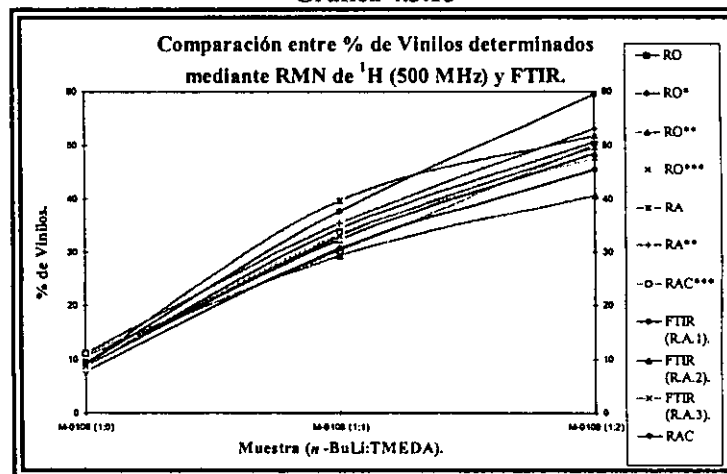
4) Para el caso de la muestra M-0108 solo aquellos porcentajes determinados mediante los métodos RO (300 y 500 MHz); y RO\*, RO\*\*\* y RAC\*\*\* (500 MHz) son similares a los obtenidos vía FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-V( $\text{Si}^{17}$ ), ya que el resto difieren por 3 a 6 % por arriba de los anteriores;

5) Para el caso de la muestra M-0109 los porcentajes determinados mediante los métodos RO\*\*, RA\*\* (300 MHz); RO, RO\*\*\* y RAC\*\*\* (300 y 500 MHz); y RO\* (500 MHz) son similares a los obtenidos vía FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-V( $\text{Si}^{17}$ ), mientras que el resto de estos difieren por aproxim. un + 10 %.

Gráfica 4.3.14



Gráfica 4.3.15



De las Gráficas 4.3.14 y 4.3.15 se puede observar que en los casos de los copolímeros producidos con una relación molar de  $n\text{-BuLi:TMEDA} < 1:1$  no hay diferencias importantes entre las diferentes posibilidades de RMN de  $^1\text{H}$  y FTIR; sin embargo, cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA} \geq 1:1$  se presentan diferencias entre las posibilidades de cálculo por RMN de  $^1\text{H}$  y FTIR.

### Unidades *Trans*-1,4 (RMN de $^{13}\text{C}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.3.9 se presentan los porcentajes de unidades *trans* determinados mediante RMN  $^{13}\text{C}$  empleando ambos métodos de relaciones de áreas, RATE y RAE, junto con aquellos calculados mediante FTIR, para cada uno de los SBR al azar. Mientras que en la Gráfica 4.3.16, se presentan las tendencias que describen dichos porcentajes de unidades *trans* en función del contenido de TMEDA durante la síntesis de dichos copolímeros.

De la Tabla 4.3.9 se puede observar lo siguiente:

1) Para el caso del copolímero producido sin TMEDA (muestra M-0106) los contenidos de unidades *trans* calculados por los métodos  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] y  $^{13}\text{C}$ -RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] coinciden en un porcentaje del 53 %, el cual difieren por un 2 % respecto del calculado vía FTIR (55 %);

2) Conforme el contenido de TMEDA aumenta y con ello la disminución de unidades *trans* (muestras M-0108), se aprecian diferencias entre los porcentajes que se obtienen con cada método; teniéndose que los porcentajes calculados por FTIR y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] coinciden en un porcentaje de unidades *trans* del  $40 \pm 2$  %, mientras que los porcentajes determinados mediante RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] estos se encuentran de un 9 a 10 % por debajo de los anteriores;

3) Cuando es empleada una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de 1:2, los porcentajes determinados mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] difieren de aquellos determinados por FTIR por  $\pm 4$  %; mientras que aquellos determinados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] se encuentran 10 % por debajo de aquellos obtenidos vía FTIR;

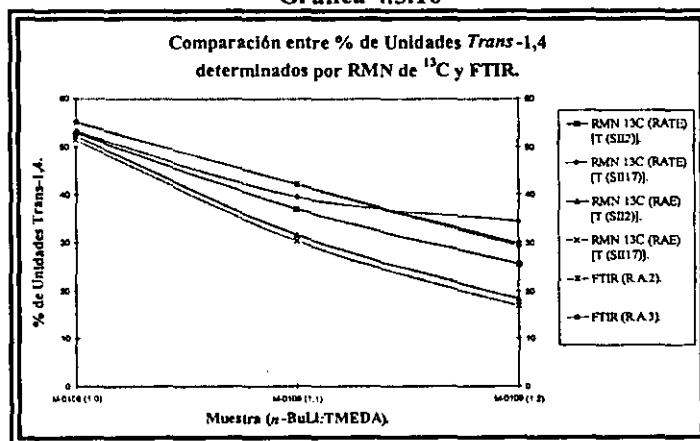
En la Gráfica 4.3.16 se puede observar para el caso del copolímero producido sin TMEDA (muestra M-0106) los porcentajes de unidades *trans* determinados mediante los diferentes métodos: RATE, RAE y FTIR presentan resultados muy similares entre sí: RATE y RAE coinciden en un porcentaje del 53 %, mientras que FTIR en un 55 %; sin embargo, conforme el contenido de TMEDA aumenta (muestra M-0108) y con ello la disminución de unidades *trans*, se aprecian diferencias entre los valores (tendencias) que se obtienen con cada método. Observándose

que la correlación entre los valores para el caso de FTIR y RATE, es relativamente mejor que la que existe entre el método RAE y FTIR. Sin embargo, cuando el contenido de TMEDA es adicionalmente incrementado (muestra M-0109) se tiene que la correlación entre los métodos RATE y FTIR no es muy buena debido a que se obtienen resultados diferentes.

Tabla 4.3.9

| % de Unidades <i>Trans</i> -1,4. |                        |                         |       |
|----------------------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| Técnica.                         | Muestra M-0106 (1:0).  |                         |       |
|                                  | T (SII <sub>2</sub> ). | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE).      | 52.95                  | 53.22                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).       | 52.26                  | 51.45                   |       |
|                                  | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                            |                        | 55.00                   | 55.22 |
| Técnica.                         | Muestra M-0108 (1:1).  |                         |       |
|                                  | T (SII <sub>2</sub> ). | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE).      | 37.10                  | 39.52                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).       | 31.59                  | 30.26                   |       |
|                                  | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                            |                        | 42.22                   | 42.10 |
| Técnica.                         | Muestra M-0109 (1:2).  |                         |       |
|                                  | T (SII <sub>2</sub> ). | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE).      | 25.51                  | 34.37                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).       | 18.26                  | 16.80                   |       |
|                                  | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                            |                        | 29.85                   | 29.26 |

Gráfica 4.3.16



Unidades *Trans*-1,4 (RMN de  $^1\text{H}$  contra FTIR).

En la Tabla 4.3.10 se presentan los porcentajes de unidades *trans* calculados vía RMN de  $^1\text{H}$  a 300 y 500 MHz, junto con aquellos calculados por FTIR.

Tabla 4.3.10

| Técnica.         | Muestra M-0106 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |       |       |       |       |       |        |
|------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| RMN $^1\text{H}$ | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz          | 45.97   | 46.03 |       |       | 51.14 | 53.34 | 53.68 |        |
| 500 MHz          | 49.49   | 49.49 | 49.00 | 50.00 | 55.47 | 57.55 | 54.36 | 56.70  |
|                  | RA1   |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR.            |   |       | 55.00 |       |       | 55.22 |       |        |
| Técnica.         | Muestra M-0108 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |       |       |       |       |       |        |
| RMN $^1\text{H}$ | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz          | 34.64   | 40.70 |       |       |       |       |       |        |
| 500 MHz          | 34.63   | 34.64 | 35.68 | 33.64 |       |       |       |        |
|                  | RA1   |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR.            |   |       | 42.22 |       |       | 42.10 |       |        |
| Técnica.         | Muestra M-0109 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |       |       |       |       |       |        |
| RMN $^1\text{H}$ | RO  | ROA*  | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz          |   |       |       |       |       |       |       |        |
| 500 MHz          |   |       |       |       |       |       |       |        |
|                  | RA1   |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR.            |   |       | 29.85 |       |       | 29.26 |       |        |

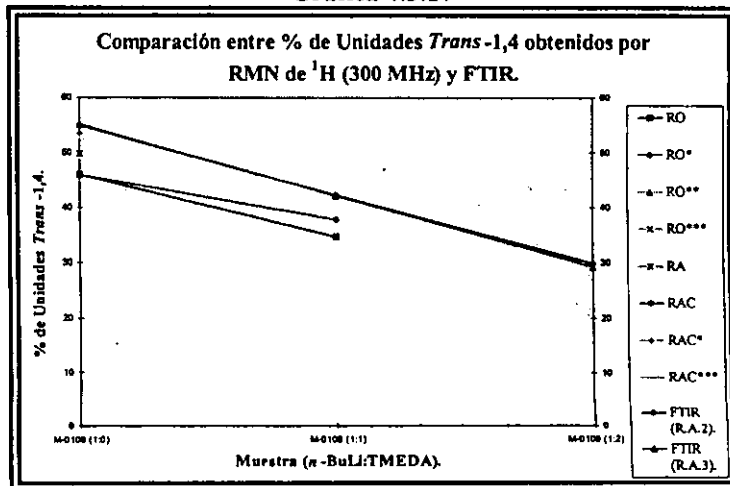
De la tabla anterior se pueden observar los siguientes aspectos:

1) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0106) se tienen que solo aquellos porcentajes determinados mediante los métodos RAC (300 MHz), RA (500 MHz) y RAC\* (300 y 500 MHz) coinciden con aquellos obtenidos por FTIR, ya que en los primeros casos se coincide en un  $54 \pm 1\%$ , mientras que en el segundo en un  $55\%$ ; no obstante, dichos porcentajes no difieren de aquellos obtenidos mediante los métodos  $^{13}\text{C}$ -RATE (53 %) y  $^{13}\text{C}$ -RAE (52 %) para la misma muestra;

2) Para el caso de la muestra M-0106 los porcentajes determinados a 300 MHz vía los métodos RO\*\* y RO\*\*\* no fue posible determinarlos debido a que en los espectros correspondientes (apéndice D), las áreas correspondientes a las señales de los átomos de hidrógeno marcados como  $\text{H}_F$  y  $\text{H}_T$  no fue posible integrarlas independientemente;

3) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  fue de 1:1, solo fue posible determinar el contenido de unidades *trans* mediante los métodos de cálculo que consideran las señales de la región olefinica del espectro; es decir: RO y RO\* (300 y 500 MHz); RO\*\* y RO\*\*\* (500 MHz); sin embargo, solo aquel porcentaje determinado mediante el método RO\* a 300 MHz (41 %) es similar al obtenido mediante FTIR (42 %), ya que el resto coinciden en un porcentaje del 35 %; no obstante, dichos porcentajes difieren de manera relativa respecto a al porcentaje determinado mediante el método  $^{13}\text{C}$ -RATE ( $38 \pm 1\%$ )

Gráfica 4.3.17



4) Cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  fue de 1:2 (muestra M-0109) no se reportan porcentajes de unidades *trans*, debido a que no fue posible determinarlos independientemente del contenido de unidades *cis*; sin embargo, mediante FTIR se determinó un porcentaje del 29 %.

Por otra parte, a partir de las Gráficas 4.3.17 y 4.3.18 se puede observar que en los casos del copolímero sintetizado sin TMEDA, no se presentan diferencias importantes respecto de los valores obtenidos vía FTIR; sin embargo, cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es  $\geq 1:1$  no fue posible determinar el contenido de unidades *trans* independientemente del contenido de unidades *cis*, por lo cual fue imposible estudiar las tendencias de los contenidos de unidades *trans* obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$  respecto de aquellos determinados vía FTIR en el rango de una relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  de 1:1 a 1:2.

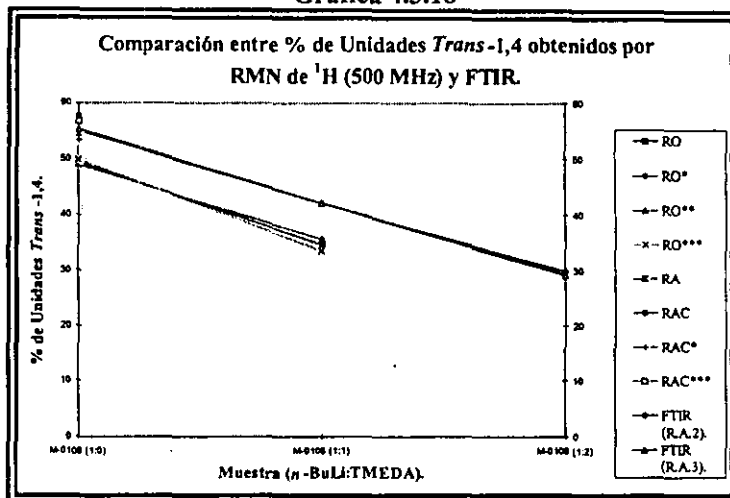
No obstante el análisis de correspondencia puede ser hecho de una forma muy generalizada a partir de los datos presentados en la Tabla 4.3.11, en donde se reportan los porcentajes promedio de unidades *trans* obtenidos vía RMN de  $^1\text{H}$  a 300 y 500 MHz, así como las diferencias que guardan dichos porcentajes promedio respecto del valor promedio para los resultados obtenidos vía FTIR. Observándose de dicha tabla que la correspondencia entre los porcentajes determinados mediante RMN de  $^1\text{H}$  y aquellos determinados mediante FTIR es mala cuando se utiliza las señales correspondientes a la región olefínica, mientras que cuando son empleadas las señales de la región alifática dicha correspondencia es bastante aceptable.

Tabla 4.3.11

| Muestra ( $n\text{-BuLi:TMEDA}$ ) | RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) % de Unidades Trans-1,4 Promedio. |                  |                            |       |
|-----------------------------------|---|------------------|----------------------------|-------|
|                                   | Región Olefínica  | Región Alifática | RMN $^1\text{H}$ (300 MHz) | FTIR  |
| M-0106 (1 : 0)                    | 45.99 (- 9.12)  | 52.25 (- 2.86)   | 49.75 (- 5.36)             | 55.11 |
| M-0108 (1 : 1)                    | 36.17 (- 5.99)  |                  | 36.17 (- 5.99)             | 42.16 |
| M-0109 (1 : 2)                    |   |                  |                            | 29.55 |
| Muestra ( $n\text{-BuLi:TMEDA}$ ) | RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz) % de Unidades Trans-1,4 Promedio. |                  |                            |       |
|                                   | Región Olefínica  | Región Alifática | RMN $^1\text{H}$ (500 MHz) | FTIR  |
| M-0106 (1 : 0)                    | 49.49 (- 5.62)  | 55.58 (- 0.47)   | 52.54 (- 2.57)             | 55.11 |
| M-0108 (1 : 1)                    | 36.17 (- 5.99)  |                  | 36.17 (- 5.99)             | 42.16 |
| M-0109 (1 : 2)                    |   |                  |                            | 29.55 |

Los valores entre paréntesis representan la diferencia entre el valor promedio de dicha casilla y el valor promedio de la casilla de FTIR correspondiente al mismo renglón. El signo (+) nos indica que el valor promedio de la casilla en cuestión difiere tantas unidades como se indica por arriba del valor promedio para FTIR, mientras que el signo (-) no indica que dicho valor difiere tantas unidades como se indica por debajo del valor promedio para FTIR.

Gráfica 4.3.18



**Estireno total (RMN de  $^{13}\text{C}$  contra FTIR).**

En la Tabla 4.3.12 se presentan los porcentajes de estireno total determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  empleando ambos métodos de relaciones de áreas: RATE y RAE, junto con aquellos calculados mediante FTIR, para cada uno de los copolímeros SBR al azar modelos. De dicha tabla se puede observar lo siguiente:

1) En los tres casos (muestras M-0106, M-0108 y M-0109) los porcentajes determinados mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] ( $22 \pm 1$  %) y FTIR (21 %) son menores que el valor teórico (30 %).

2) En los tres casos los porcentajes de estireno determinados mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] son diferentes: obteniéndose un  $22.5 \pm 2.5$  % para M-0106, 34 % para M-0108 y 33 % para M-0109;

3) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0106), los porcentajes calculados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] y RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-S(SII<sub>6</sub>) concuerdan en un porcentaje del  $21 \pm 1$  %, el calculado por el método RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-S(SII<sub>1</sub>) en un 25 %, y el determinado mediante FTIR en un 21 %;

4) Para el caso del copolímero sintetizado con una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de 1:1 (muestra M-0108), los porcentajes calculados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] difieren de aquellos determinados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] ya que en el primer caso se tiene un porcentaje del 23 % y en el segundo del 34 %; en donde a su vez este último difieren del porcentaje obtenido vía FTIR (25 %) por un 9 %;

5) Para el caso del copolímero sintetizado con una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de 1:2 (muestra M-0109), los porcentajes calculados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] difieren de aquellos determinados por RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>6</sub>)] ya que en el primer caso se tiene un porcentaje del 21 %, y en el segundo del 33 %; y en donde a su vez este último difieren respecto del porcentaje obtenido vía FTIR (22 %) por un 11 %;

6) La correspondencia entre los resultados obtenidos mediante los métodos RATE y FTIR mucho mejor que aquella con el método RAE; a excepción del caso de la muestra M-0106, en donde la correspondencia es bastante buena entre los tres métodos.

Tabla 4.3.12

| Técnica.                    |  | Muestra M-0106 (1:0).  |                       |       |
|-----------------------------|--|------------------------|-----------------------|-------|
|                             |  | % de Estireno.         |                       |       |
|                             |  | S (SII <sub>1</sub> ). | S(SII <sub>6</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 21.78                  | 22.18                 |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 20.48                  | 24.89                 |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                   | RA3   |
| FTIR.                       |  | 21.50                  | 21.83                 | 21.00 |
| Técnica.                    |  | Muestra M-0108 (1:1).  |                       |       |
|                             |  | S (SII <sub>1</sub> ). | S(SII <sub>6</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 23.84                  | 23.70                 |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 33.47                  | 34.47                 |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                   | RA3   |
| FTIR.                       |  | 25.44                  | 25.27                 | 24.57 |
| Técnica.                    |  | Muestra M-0109 (1:2).  |                       |       |
|                             |  | S (SII <sub>1</sub> ). | S(SII <sub>6</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 21.01                  | 21.53                 |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 33.05                  | 32.31                 |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                   | RA3   |
| FTIR.                       |  | 23.23                  | 21.89                 | 21.79 |

**Estireno total (RMN de <sup>1</sup>H contra FTIR).**

En la Tabla 4.3.13 se presentan los porcentajes de estireno total calculados vía RMN de <sup>1</sup>H a 300 y 500 MHz, junto con los calculados por FTIR.

Tabla 4.3.13

| Técnica                           | % Estireno total, muestra M-0106. |       |       |       |       |       |       |       |        |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| RMN <sup>1</sup> H                | RO                                | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz                           | 21.47                             | 21.49 |       |       | 23.08 | 22.76 |       | 22.88 |        |
| 500 MHz                           | 21.65                             | 21.65 | 21.48 | 21.82 | 22.68 | 22.35 | 22.31 |       | 22.08  |
| FTIR                              | RA1                               |       |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
|                                   | 21.50                             |       |       | 21.83 |       |       | 21.00 |       |        |
| % Estireno total, muestra M-0108. |                                   |       |       |       |       |       |       |       |        |
| RMN <sup>1</sup> H                | RO                                | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz                           | 23.49                             | 24.04 |       |       | 25.65 | 24.68 |       | 24.76 |        |
| 500 MHz                           | 24.02                             | 24.03 | 24.00 | 23.50 | 26.79 | 25.72 | 28.19 |       | 26.68  |
| FTIR                              | RA1                               |       |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
|                                   | 25.44                             |       |       | 25.27 |       |       | 24.57 |       |        |
| % Estireno total, muestra M-0109. |                                   |       |       |       |       |       |       |       |        |
| RMN <sup>1</sup> H                | RO                                | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz                           | 21.04                             | 22.10 | 21.16 | 20.08 | 23.92 | 23.75 | 26.25 | 25.31 |        |
| 500 MHz                           | 21.47                             | 21.47 | 22.59 | 20.46 | 21.84 | 24.30 | 27.64 |       | 26.52  |
| FTIR                              | RA1                               |       |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
|                                   | 23.23                             |       |       | 21.89 |       |       | 21.79 |       |        |

De la tabla anterior se puede observar lo siguiente:

- 1) Todos los porcentajes obtenidos a 300 y 500 MHz empleando las diferentes formas de cálculo se encuentran por debajo del valor teórico (30 %);
- 2) Los porcentajes obtenidos por FTIR para el caso de las tres muestras son menor al valor teórico;
- 3) En el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0106) no se presentan diferencias importantes entre las diferentes posibilidades de cálculo, teniéndose que todos coinciden en un porcentaje del  $22 \pm 1$  %, el cual es similar al obtenido por FTIR (21 %). Además de que estos coinciden con aquellos obtenidos por el método <sup>13</sup>C-RATE;
- 4) Para el caso del copolímero con una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:1 (muestra M-0108) a excepción del métodos de cálculo marcado como RA\*\* (500 MHz) el cual presenta un porcentaje del 28 %, el resto coinciden en un porcentaje del  $25 \pm 1$  %, el cual es similar al observado por FTIR (25 %). Además de que estos coinciden con aquellos obtenidos por el método <sup>13</sup>C-RATE;
- 5) Para el caso del copolímero con una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:2 (muestra M-0109) a excepción de los métodos de cálculo marcados como RA\*\* y RAC\*\*\* (300 y 500 MHz) los cuales coinciden en un porcentaje del 26 a 27 %, el resto coincide en un porcentaje del  $22 \pm 1$  %; el cual es similar al obtenido por FTIR ( $22 \pm 1$  %). Además de que estos coinciden con aquellos obtenidos por el método <sup>13</sup>C-RATE.

**Análisis de la correspondencia entre RMN ( $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ) y FTIR”.**

Las diferencias que se presentan entre los porcentajes de unidades vinílicas y *trans*-1,4, obtenidos a partir del empleo de las señales correspondientes, en cada uno de los métodos empleados (RATE y RAE), como ya se comentó en el caso de los SBR's en bloque modelos (inciso 4.2), es muy probable que se deban a las diferencias en el efecto nuclear *overhauser* (NOE)<sup>(62)</sup>, cuyo valor varía dependiendo del tipo de átomo de carbono. No obstante, en el presente trabajo, durante el experimento de RMN las muestras de cada uno de los polímeros analizados (polibutadienos modelos, SBR's modelos y polímeros no-modelo tipo INSA) fueron corridas aplicando una técnica de desacoplamiento heteronuclear de protón (Figura 4.3.6), la cual en teoría anula la presencia del NOE; dicha técnica consiste en la aplicación del campo o frecuencia desacopladora en la tercera etapa del proceso de RMN por pulsos; es decir, durante la etapa de detección. Sin embargo, debido a que no se tuvo control sobre el manejo del espectrómetro de RMN, desconocemos la exactitud con la cual haya sido aplicado el procedimiento de la obtención de los espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  cuantitativos.

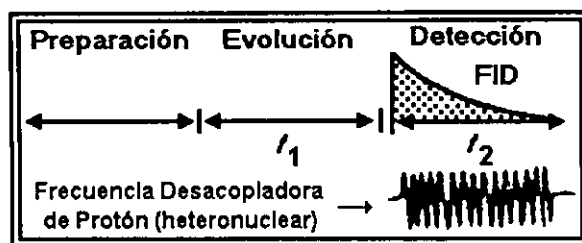


Figura 4.3.6

Desacoplamiento heteronuclear de protón.

Por otra parte, es también muy probable que dichas diferencias sean debidas a que el método RAE no toma en cuenta las contribuciones de aquellas señales de resonancia las cuales son debidas a unidades-1,4 (*cis* y *trans*) formando secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las dos señales específicas  $S_3$  y  $S_{11}$ , correspondientes a unidades *cis* y *trans*, respectivamente (Tabla 2.14, inciso 2.4). Con lo cual la fracción mol que representan las señales correspondientes a unidades vinílicas y *trans*-1,4 obtenidas mediante el método RAE, no son las correctas.

Para explicar los resultados y observaciones planteadas en el caso de RMN de  $^1\text{H}$ , debemos recordar que el ancho de la ventana espectral de  $^1\text{H}$  es demasiado pequeño (10 ppm), lo cual evita que se de una adecuada distribución de las señales de resonancia similar a la que se observó en los espectro de  $^{13}\text{C}$ , lo cual es muy evidente cuando se emplea el mayor contenido de TMEDA (muestra M-0109); por lo cual es de suponer que aquellos porcentajes obtenidos vía RMN de  $^1\text{H}$  que son mayores a los obtenidos por RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE, sean debidos al efecto de traslapamiento de las señales causado por el empleo del TMEDA, él cual como se ha venido comentando tienen la capacidad de incrementar la velocidad de reacción de las adiciones -1,2 (vinílica)<sup>(33, 40)</sup> y estirénicas<sup>(41)</sup>, por lo que en cierto sentido actúa como un aleatorizante de los diferentes tipos de enlaces o unidades estructurales que se forman en las cadenas de SBR's. Por otra parte, el efecto de aleatorización se ve adicionalmente favorecido por el modo de adición de los monómeros al sistema de reacción, el cual en este caso de SBR's al azar fue simultáneo.

**Estireno total  $^{13}\text{C}$ :**

En cuanto a los porcentajes de estireno obtenidos mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  (métodos RATE y RAE), las observaciones planteadas pueden ser explicadas con base a los siguientes aspectos:

1) Aquellos porcentajes de estireno los cuales son menores al valor teórico (30 %) pueden ser atribuidos a que el tiempo que se dio (30 minutos) para que la polimerización del estireno tuviese lugar, no fue el suficiente para hacer que todo el estireno reaccionara adecuadamente quedando por tanto estireno sin reaccionar;

2) En el caso específico de la muestra M-0106 (sin TMEDA), ambos métodos RATE y RAE dan porcentajes de estireno muy similares lo cual es debido a la simpleza del espectro (Figura 4.3.1 a), por lo cual las señales específicas correspondientes a unidades *cis* y *trans* ( $S_3$  y  $S_{11}$ , respectivamente)



representan el contenido total de dichas unidades en el copolímero, debido a lo cual las señales correspondientes a las unidades estirénicas no se encuentran sobrevaluadas;

3) Casos contrarios al anterior son los de las muestras M-0108 y M-0109, en donde se observa el efecto de no tomar en cuenta las señales correspondientes a unidades *cis* y *trans*, en secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las señales específicas ( $S_3$  y  $S_{11}$ ); de manera que los porcentajes determinados son mucho mayores al determinado por el método RATE, e incluso mayores que el porcentaje teórico.

#### Estireno total $^1\text{H}$ .

Los porcentajes de estireno observados y los cuales son menores al contenido teórico (30 %) pueden ser debidos a que el tiempo que se dio de 30 minutos (en todos los casos) para que la polimerización del estireno tuviese lugar, no fue suficiente para hacer que todo el estireno reaccionara adecuadamente, quedando por tanto estireno sin reaccionar;

#### 4.3.3) Distribución de diadas monoméricas, longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB) obtenidos vía el método RATE.

En este apartado se presenta un análisis de los resultados de distribución de diadas monoméricas así como de las variaciones de las longitudes promedio y números promedio de bloques, en función del incremento del contenido de TMEDA en la síntesis de copolímeros modelo tipo SBR al azar.

#### Distribución de diadas.

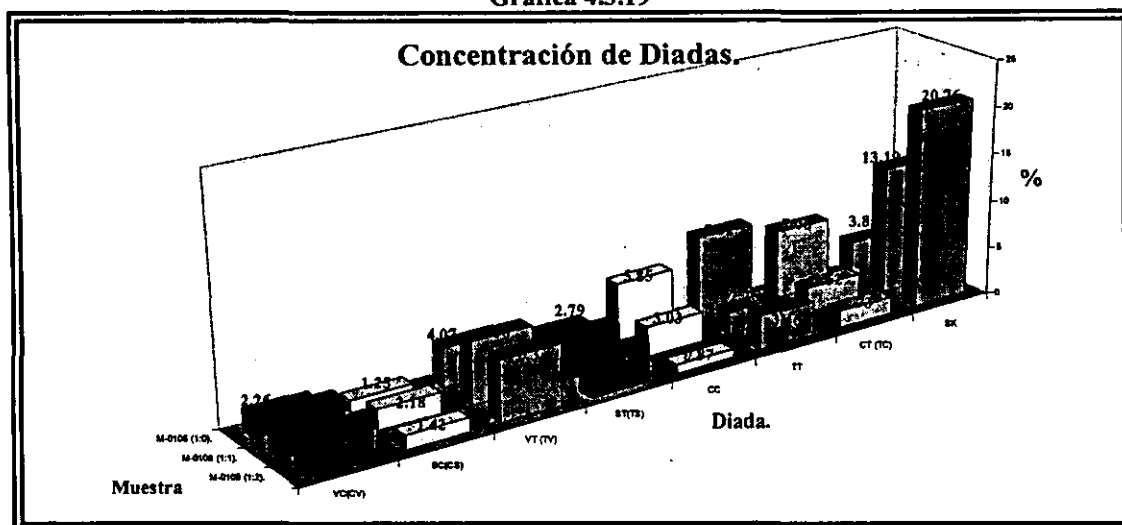
Como ya se comentó, una de las ventajas del análisis de copolímeros por RMN de  $^{13}\text{C}$ , es que permite no solo cuantificar la cantidad relativa de los diferentes tipos de unidades estructurales, sino que además permite estimar la distribución de dichos enlaces en las cadenas poliméricas. La sensibilidad que se puede alcanzar en RMN de  $^{13}\text{C}$  permite estimar la cantidad relativa de pares de moléculas (diadas). En la Tabla 4.3.14 y Gráfica 4.3.19, se reporta la distribución de diadas monoméricas obtenida por RMN de  $^{13}\text{C}$  mediante el método RATE, como se indicó en el inciso 3.2.4.1.

Tabla 4.3.14, Concentración de Diadas (% X)

| Muestra<br>( <i>n</i> -BuLi:TMEDA). | VC(CV) | SC(CS) | VT(TV) | ST(TS) | CC   | TT   | CT(TC) | SK    |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------|------|--------|-------|
| M-0106 (1:0).                       | 2.26   | 1.25   | 4.07   | 2.79   | 5.85 | 8.52 | 7.06   | 3.85  |
| M-0108 (1:1).                       | 4.25   | 2.18   | 6.36   | 4.21   | 3.03 | 2.26 | 2.62   | 13.19 |
| M-0109 (1:2).                       | 3.88   | 1.42   | 6.30   | 3.92   | 0.87 | 3.46 | 1.73   | 20.76 |

En dicha tabla, se tiene que para el caso de la diada marcada como SK, la cual representa la suma total del contenido de las diadas SV, VS, VV y SS, las cuales es imposible determinar independientemente debido al traslape de las señales correspondientes. Por otra parte, se puede observar que a diferencia del caso anterior de SBR's en bloque (inciso 4.2) la concentración correspondiente a las diadas estireno-*cis* (SC) y estireno-*trans* (ST) son reportadas, lo cual es un indicador de que los copolímeros de esta serie presentan un mayor grado de aleatorización que el de los SBR's en bloque; de forma tal que el copolímero se puede visualizar como un copolímero SBR con una macroestructura en forma de un tribloque; es decir, que existen un bloque de estireno, un bloque de butadieno y un bloque butadieno-estireno al azar (zona de transición), y en donde el tamaño de dicha zona de transición (zona al azar) debe ser mayor a las correspondientes a los SBR's en bloque.

Gráfica 4.3.19



La gráfica anterior nos permite observar que conforme se aumenta la cantidad de TMEDA en la formulación de los copolímeros SBR al azar con 30 % de estireno, la concentración de las diadas CC, TT, CT, VC, VT, y SK, presentan tendencias similares a las observadas en el caso de los SBR's en bloque (inciso 4.2, Gráfica 4.2.19); es decir:

1) Para el caso de la diada marcada como SK, la concentración de ésta se incrementa considerablemente, de ~ 3 a 20 %;

2) Las concentraciones de las diadas formadas a partir de unidades vinílicas y unidades-1,4 (VC y VT) tienden a incrementarse cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  varía de 1:0 a 1:1; sin embargo, cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  varía de 1:1 a 1:2, se presenta una ligera disminución en la concentración de dichas diadas;

3) La concentración de la diada VT siempre es mayor que la de la diada VC;

4) La concentración de las diadas formadas a partir de unidades estirénicas y unidades-1,4 (SC y ST) tienden a incrementarse cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  varía de 1:0 a 1:1; sin embargo, cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  varía de 1:1 a 1:2, la concentración disminuye ligeramente;

5) La concentración de la diada ST siempre es mayor que la de la diada SC;

6) La concentración de las diadas formadas a base solo de unidades-1,4 (CC, TT y CT) tiende a disminuir considerablemente conforme se incrementa el contenido de TMEDA.

Las observaciones anteriores pueden explicarse tomando en cuenta dos aspectos:

1) Se tiene que con el incremento del contenido de TMEDA, aumenta el contenido de unidades vinílicas (como lo demostraron los resultados de microestructura, Tablas 4.3.2 y 4.3.4 a 4.3.6) a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*); de manera tal que con el incremento de unidades vinílicas se favorece la formación de aquellas diadas formadas a partir de unidades vinílicas, así como aquellas diadas formadas a partir de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4 (VC y VT), reduciéndose por otra parte la probabilidad de que se formen uniones a partir de unidades-1,4;

2) Con el incremento del contenido de TMEDA, aumenta el contenido de estireno al azar (como lo indicaron los resultados de microestructura de RMN  $^1\text{H}$ , Tablas 4.3.4 a 4.3.6), el cual a su vez se ve adicionalmente favorecido por la forma de adición de los monómeros al sistema de reacción, la cual en este caso de copolímeros SBR al azar fue hecha simultáneamente, con lo cual se favorece la formación de diadas formadas a partir de unidades estirénicas con unidades *cis*, *trans* y vinílicas (SC, ST y SV).

**Longitudes promedio de bloques (LPB).**

Tabla 4.3.15

Como ya se comentó, durante la polimerización simultánea de butadieno y estireno por solución aniónica las moléculas de ambos monómeros se adicionan una a una a las cadenas poliméricas vivas, y lo hacen en cualquiera de sus diferentes formas: a) para el caso del butadieno en las tres formas estructurales conocidas como: *cis*, *trans* y vinílicas; y b) para el caso del estireno en la forma conocida como: unión estirénica. Por lo tanto, es posible que se formen bloques de diferentes tamaños o longitudes de dichas unidades, ya sea de un solo tipo de éstas, o de las posibles combinaciones que puedan darse entre ellas, dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas. En la Tabla 4.3.15, se reportan las longitudes promedio de los bloques que pueden formarse de unidades estructurales presentes en los copolímeros modelo SBR al azar con 30 % de estireno, calculadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el inciso 3.2.4.1.

| LPB.            | Muestra.     |              |              |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|
|                 | M-0106 (1:0) | M-0108 (1:1) | M-0109 (1:2) |
| $L_{(C)}$       | 1.55         | 1.35         | 1.12         |
| $L_{(T)}$       | 1.61         | 1.17         | 1.29         |
| $L_{(C,T)}$     | 3.75         | 1.63         | 1.49         |
| $L_{(V,S)}$     | 1.37         | 1.79         | 2.31         |
| $L_{(C,(V,S))}$ | 2.20         | 3.15         | 3.76         |
| $L_{(T,(V,S))}$ | 3.47         | 5.42         | 7.03         |

Por otra parte, en la Gráfica 4.3.20, se presenta la variación de las LPB en función de la cantidad de TMEDA utilizada en la formulación de los copolímeros modelo SBR al azar; y en donde como ya se comentó las líneas que se presentan en dicha gráfica no representan ningún modelo matemático; sino que se trazaron simplemente para visualizar mejor la relación que guardan las variables ahí representadas. A partir de dicha gráfica se puede observar en general, que un aumento en el contenido de TMEDA en la síntesis de los copolímeros SBR al azar se tradujo en una disminución de las longitudes promedio de los bloques de unidades *cis* [ $L_{(C)}$ ], *trans* [ $L_{(T)}$ ] y *cis-trans* [ $L_{(C,T)}$ ], y en particular esta última; presentándose por otra parte un aumento en las longitudes de los bloques de unidades vinilo-estireno [ $L_{(V,S)}$ ], *cis*-(vinilo y/o estireno) [ $L_{(C,(V,S))}$ ] y *trans*-(vinilo y/o estireno) [ $L_{(T,(V,S))}$ ]. Así también se observa que las tendencias presentadas por las LPB en este caso de SBR's al azar, son similares a las tendencias presentadas en el caso de los SBR's en bloque (inciso 4.2).

Gráfica 4.3.20

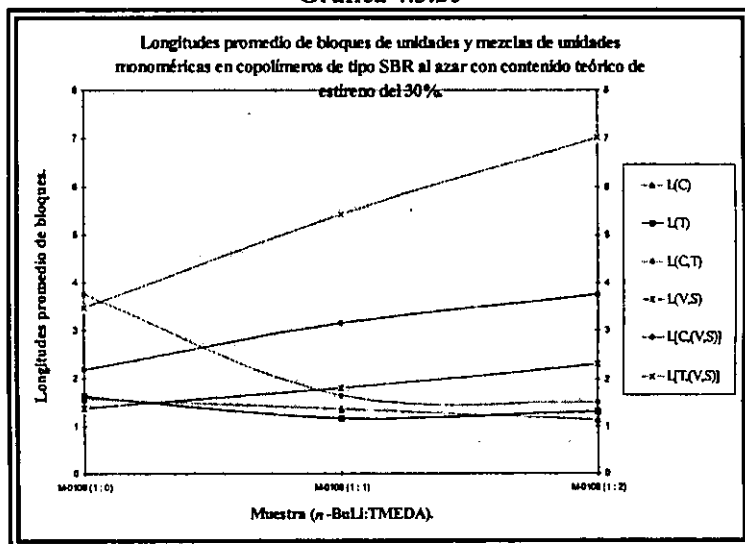
**Números promedio de bloques (NPB).**

Tabla 4.3.16

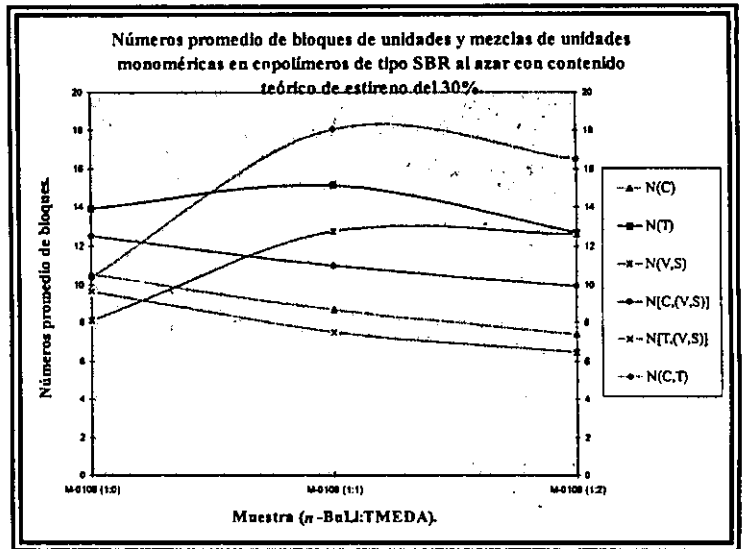
Para explicar los resultados de los números promedio, es conveniente recordar que éste término se refiere al número de veces que se puede tener un cierto tipo de bloque a lo largo de las cadenas poliméricas. En la Tabla 4.3.16 se reportan los números promedio de los diferentes tipos de bloques que pueden formarse a partir de las unidades estructurales presentes en

| NPB.            | Muestra.     |              |              |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|
|                 | M-0106 (1:0) | M-0108 (1:1) | M-0109 (1:2) |
| $N_{(C)}$       | 10.57        | 8.68         | 7.40         |
| $N_{(T)}$       | 13.92        | 15.16        | 12.68        |
| $N_{(C,T)}$     | 10.37        | 18.05        | 16.52        |
| $N_{(V,S)}$     | 8.12         | 12.73        | 12.60        |
| $N_{(C,(V,S))}$ | 12.52        | 10.97        | 9.94         |
| $N_{(T,(V,S))}$ | 9.68         | 7.49         | 6.46         |

copolímeros SBR's al azar modelos. Mientras que en la Gráfica 4.3.21, se presenta la variación de dichos números promedio de bloques en función de la cantidad de TMEDA utilizada en la síntesis de dichos copolímeros.

A partir de dicha gráfica se puede observar que un aumento del contenido de TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR en bloque ocasiona que los números promedio de bloques de unidades *cis*  $[N_{(C)}]$ , *trans*  $[N_{(T)}]$ , *cis*-(vinil y/o estireno)  $[N_{(C,(V,S))}]$  y *trans*-(vinil y/o estireno)  $[N_{(T,(V,S))}]$  disminuyan, mientras que los números promedio de los bloques de unidades *cis-trans*  $[N_{(C,T)}]$  y vinilo-estireno  $[N_{(V,S)}]$  aumentan hasta un punto después del cual tienden a disminuir ligeramente. Además se tienen que en general las tendencias que presentan los NPB en este caso de SBR's al azar son similares a aquellas observadas en el caso de los SBR's en bloque, sin embargo estas difieren en cuanto a los valores.

Gráfica 4.3.21



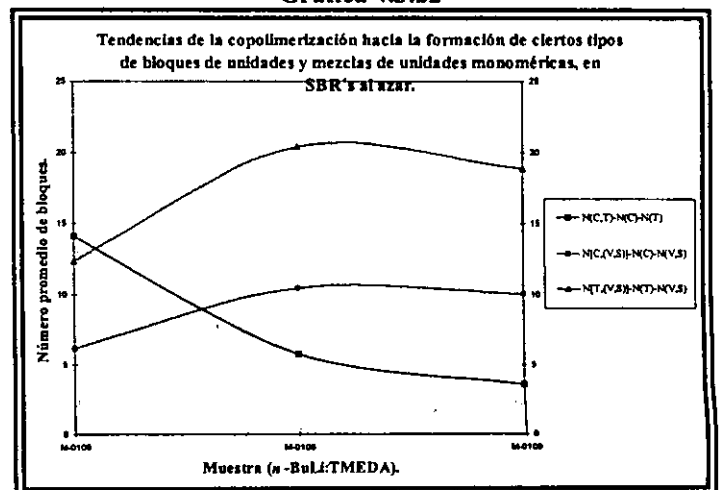
**Tendencias de la copolimerización.**

Por otra parte en la Tabla 4.3.17 y Gráfica 4.3.22, se muestran las posibles tendencias de la polimerización hacia la formación de bloques de mezclas de unidades *cis-trans*  $[N_{(C,T)}]$ , *cis*-(vinilo y/o estireno)  $[N_{(C,(V,S))}]$  y *trans*-(vinil y/o estireno)  $[N_{(T,(V,S))}]$  en función del contenido de TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR al azar, en donde dichas tendencias fueron calculadas de acuerdo al procedimiento descrito en el inciso 3.2.4.1.

Tabla 4.3.17

| Tendencias de la copolimerización.      | Muestra.     |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
|   | M-0106 (1:0) | M-0108 (1:1) | M-0109 (1:2) |
| $ N_{(C,T)} - N_{(C)} - N_{(T)} $       | 14.12        | 5.79         | 3.56         |
| $ N_{(C,(V,S))} - N_{(C)} - N_{(V,S)} $ | 6.17         | 10.44        | 10.06        |
| $ N_{(T,(V,S))} - N_{(T)} - N_{(V,S)} $ | 12.36        | 20.40        | 18.82        |

Gráfica 4.3.22



Es claro que el incremento de TMEDA se traduce en una disminución hacia la formación de bloques de unidades *cis-trans*, y un aumento hacia la formación de bloques de unidades *cis*-vinil y/o estireno y *trans*-vinil y/o estireno, hasta un punto después del cual disminuye. Estas tendencias concuerdan con las observaciones para el caso de las longitudes promedio y números promedio de bloques anteriormente discutidas.

**Análisis de resultados longitudes promedio y números promedio de bloques.**

Como ya se explicó, la presencia del TMEDA durante la síntesis de SBR's por polimerización aniónica, acompleja al átomo de litio asociado a los centros activos (iniciador ó cadenas poliméricas) alterando la reactividad del carbanión y modificando la microestructura de la parte polibutadiénica favoreciéndose la adición vinílica sobre la adición-1,4 (*cis* y *trans*), mientras que por otra parte favorece la adición de moléculas de estireno a las cadenas poliméricas durante la polimerización del butadieno, resultando en la obtención de un copolímero con un alto grado de aleatorización, este último dependiente del valor de la relación molar *n*-BuLi:TMEDA. Esto se observó en los límites investigados de la concentración de TMEDA. Más aún, los resultados de microestructura y distribución de diadas, indican que al parecer hay un desarrollo preferente de la adición-1,2 no solamente en cuanto a que aumenta la cantidad relativa del enlace vinílico, sino que además se favorece la adición repetida de unidades vinílicas con unidades *cis*, *trans*, vinílicas y estirénicas; es decir, que se tiene un mayor grado de aleatorización de las diferentes unidades estructurales presentes.

Esto último permite explicar porque un aumento en el contenido de TMEDA se tradujo en un aumento de las LPB's de aquellos bloques que contienen enlaces vinílicos:  $L_{(V,S)}$ ,  $L_{[C,(V,S)]}$ ,  $L_{[T,(V,S)]}$  y una disminución en las que no contienen este tipo de unidades:  $L_{(T)}$ ,  $L_{(C)}$ ,  $L_{(T,C)}$ . Por otra parte, para explicar los resultados de números promedio debemos considerar que al incrementarse la probabilidad de la adición de unidades vinílicas con los demás tipos de unidades estructurales, debíamos esperar que aumentarían los números promedio de los bloques que contienen dichas unidades:  $N_{(V,S)}$ ,  $N_{[C,(V,S)]}$ ,  $N_{[T,(V,S)]}$ , debido a que existe la suficiente cantidad de dichas unidades para formar bloques; sin embargo, como se puede observar en la Gráfica 4.2.21, el  $N_{(V,S)}$ , no siempre aumenta sino que este se incrementa hasta un punto después del cual disminuye ligeramente, mientras que el  $N_{[C,(V,S)]}$  y  $N_{[T,(V,S)]}$ , tienden a disminuir. Por otra parte, hay que tener en cuenta que también existen unidades-1,4 (*cis* y *trans*) las cuales al entrar a formar parte de las cadenas poliméricas impiden que los bloques formados a partir de unidades vinílicas sean demasiado grandes. La disminución de  $N_{(C)}$ ,  $N_{(T)}$ ,  $N_{[C,(V,S)]}$  y  $N_{[T,(V,S)]}$ , así como el comportamiento de  $N_{(C,T)}$ , se pueden explicar considerando como ya se dijo que la presencia del TMEDA favorece el desarrollo preferente de la adición-1,2.

A continuación se trata de dar una explicación más detallada acerca de los comportamientos observados tanto para las LPB's como para los NPB's. No obstante, cabe mencionar que el análisis de su comportamiento es relativamente similar al planteado en el caso de los SBR's en bloque (inciso 4.2.3); sin embargo, debido a que el método o procedimiento de síntesis es diferente en uno y otro caso, además de que cada uno de dichos métodos imparten características diferentes a los polímeros sintetizados, es conveniente plantear el análisis de los LPB's y NPB's, en este caso.

Para el caso de las tendencias presentadas por  $N_{(C)}$  y  $N_{(T)}$ , la cual es la de disminuir conforme se incrementa el contenido de TMEDA, se tiene que este efecto concuerda con aquel observado para las LPB's, en donde también se presentó una tendencia a disminuir. Con base en dichas tendencias se puede plantear que cuando no se emplea TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR al azar (muestra M-0106) las cadenas poliméricas tienden a estar constituidas por un número relativamente grande de bloques de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), en donde estos bloques tienden a presentar longitudes relativamente grandes debido al alto contenido de dichas unidades en el copolímero (ver distribución de diadas Gráfica 4.3.19). Sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA (muestras M-0108 y M-0109) las LPB's y NPB's de dichos tipos de bloques, tienden a disminuir. Esto podría deberse a que con el incremento adicional de TMEDA se favorece la formación de unidades vinílicas respecto a la de unidades-1,4 (*cis* y *trans*); por lo cual, la probabilidad de que se den uniones secuenciales de unidades *cis* y/o *trans* disminuye, de manera tal que los bloques de este tipo de

unidades tienden ahora a formarse en una menor cantidad, y por tanto presentando una menor longitud (tamaño). Lo anterior concuerda con la tendencia observada en el caso de la distribución de diadas (Gráfica 4.3.19) en donde se observó una disminución del contenido de aquellas diadas formadas a base solo de unidades-1,4 (CC, TT y CT) como efecto del incremento del contenido de TMEDA.

Para el caso de la tendencia presentada por  $N_{(C,T)}$ , la cual es la de incrementarse hasta un punto después del cual disminuye ligeramente conforme se incrementa el contenido de TMEDA, se tiene que esta difiere de aquella observada en el caso de las LPB's en donde se observó que ésta disminuye conforme se incrementa el contenido de TMEDA. Lo anterior puede tener explicación con base a los siguientes aspectos: cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0106) es muy probable que durante el proceso de polimerización, las cadenas poliméricas tiendan a estar formadas de muy pocos bloques de este tipo de unidades (CT), pero en donde la longitud de éstos es relativamente grande debido al alto contenido de uniones de tipo *cis-trans*, como lo demuestran los resultados de distribución de diadas (Gráfica 4.3.19). No obstante, conforme se incrementa el contenido de TMEDA (muestra M-0106), tanto la LPB como el NPB de dicho tipo de bloques presentan tendencia que se contraponen; es decir, que mientras el NPB aumenta, la LPB disminuye, esto nos da a pensar que bajo tales condiciones las cadenas poliméricas tienden a formar un mayor número de bloques de unidades *cis-trans*, pero en donde la LPB de estos es relativamente más pequeñas comparadas con las del caso anterior (muestra M-0106); sin embargo, no hay que olvidar que por otra parte bajo tales condiciones de concentración de TMEDA, se está incrementando el contenido de unidades vinílicas, las cuales al entrar a formar parte de las cadenas poliméricas pueden dividir o fraccionar a los bloques de unidades *cis-trans* incrementándose el NPB de dicho tipo de bloques y disminuyendo su LPB. Por otra parte, cuando el contenido de TMEDA es incrementado aún más (muestra M-0109), se observa que el NPB tiende a disminuir ligeramente mientras que la LPB continúa disminuyendo, lo cual puede tener explicación con base a lo siguiente: primeramente hay que tener en cuenta que con el incremento adicional de TMEDA el contenido de unidades vinílicas es mayor que en los casos anteriores (M-0106 y M-0108) como lo demostraron los resultados de microestructura (Tablas 4.3.2 y 4.3.4 a 4.3.6); por otra parte, hay que tener en cuenta que el incremento de unidades vinílicas se da a costa de la disminución de las unidades-1,4 (*cis* y *trans*), por lo cual es muy probable que bajo estas condiciones las cadenas poliméricas tiendan a estar formadas de una menor cantidad (número) de bloques de este tipo de unidades, debido al alto contenido de unidades vinílicas.

En cuanto a la tendencia que se presenta en el caso de los bloques formado a partir de unidades vinil-estireno [ $N_{(V,S)}$ ], esta se puede explicar considerando que con el incremento del contenido de unidades vinílicas como efecto del empleo de TMEDA, la probabilidad de que se den uniones del tipo vinil-estireno es mayor; esta a su vez es adicionalmente favorecida por el tipo o modo de adición de los monómeros al sistema de reacción, el cual en este caso de copolímeros SBR al azar fue hecho de manera simultánea; es decir, que se partió de la polimerización de una mezcla de butadieno y estireno, con lo cual la distribución monomérica fue preferentemente al azar. Con base en lo anterior, podemos explicar que cuando no es adicionado TMEDA al sistema (muestra M-0106) tanto el NPB como la LPB de este tipo de uniones (vinil-estireno) son relativamente pequeños debido al bajo contenido de vinilos (8 a 10 %), a pesar del relativamente alto contenido de estireno al azar (29 %) como se observó en los resultados de microestructura y composición (Tablas 4.3.2, 4.3.3 y 4.3.4). No obstante cuando el contenido de TMEDA es incrementado (muestra M-0108) el NPB tiende a aumentar, esto debido a que tanto el contenido de unidades vinílicas como el de estireno al azar se ven incrementados como lo indican los resultados de microestructura y composición (Tablas 4.3.2 y 4.3.5), con lo cual la probabilidad de que se den uniones de tipo "vinil-estireno" es incrementada, de manera tal que los bloques de este tipo de unidades tienden a estar compuestos de una mayor cantidad de éstas, y por lo tanto incrementando su LPB. Por otra parte, cuando el contenido de TMEDA es incrementado aún más

(muestra M-0109) se observa que el NPB, tiende a disminuir ligeramente mientras que la LPB continua incrementándose, esto puede deberse a que en dicho caso la cantidad de TMEDA es tal que el contenido o mejor dicho la probabilidad de tener uniones del tipo *trans* o *cis* es mucho menor, favoreciéndose la formaciones de grandes bloques de unidades “vinil-estireno”, pero en un menor número o cantidad.

Por lo que se refiere a las tendencias para el caso de los NPB's de bloques formados de uniones de tipo *cis*-(vinil o estireno)  $[N_{[C,(V,S)]}]$  y *trans*-(vinil o estireno)  $[N_{[T,(V,S)]}]$ ; estas pueden deberse a diversos aspectos dependiendo del tipo de uniones:

1) Para el caso de uniones de tipo “*cis*-vinil” o “*trans*-vinil” hay que tener en cuenta dos aspectos:

a) Cuando no es adicionado TMEDA al sistema de reacción (muestra M-0106), el contenido de unidades vinílicas es bajo (~8 a 10 %, ver Tablas 4.3.2 y 4.3.4) además de que el grado de aleatorización en el copolímero podría considerarse mínimo, por lo que podríamos pensar que las uniones de tipo “*cis*-vinil” o “*trans*-vinil” son relativamente pocas como se observó en el caso de la distribución de diadas (Gráfica 4.3.19), lo cual implicaría que las LPB sean relativamente pequeñas, e incluso, es muy probable que estas se encuentren muy distribuidas a lo largo de las cadenas poliméricas; es decir, formando una gran cantidad de bloques pero de longitudes extremadamente pequeñas a lo largo de las cadenas poliméricas o como diadas aisladas;

b) Cuando el contenido de TMEDA es incrementado (muestra M-0108) tanto la probabilidad de que se den uniones del tipo “*cis*-vinil” y “*trans*-vinil” se ve relativamente favorecida; por lo cual los bloques de estas unidades tienden a formarse en una menor cantidad pero presentando una mayor longitud a lo largo de las cadenas poliméricas. Este efecto se ve favorecido relativamente cuando el contenido de TMEDA es aún mayor (M-0109), dado que hay que tener en cuenta que un aumento del contenido de vinilos implica una disminución del de unidades-1,4 (*cis* y *trans*);

2) Para el caso de las uniones “*cis*-estireno” y “*trans*-estireno”, hay que tener en cuenta que la factibilidad de que se den este tipo de uniones depende de tres factores:

a) Este tipo de uniones se dan preferentemente en la zona de transición (zona al azar), por lo que estas se ven favorecidas debido al proceso de adición de monómeros empleado en la síntesis de este tipo de copolímeros al azar en donde como ya se comentó, se empleo un modo de adición simultáneo; es decir, que se partió de la polimerización de una mezcla de ambos monómeros (butadieno y estireno) en donde el butadieno reacciona primero que el estireno<sup>(53-55)</sup>, lo que implicó que durante la polimerización del butadieno existiera estireno libre (como monómeros sin reaccionar), lo que favoreció que se dieran uniones de tipo “*cis*-estireno” y “*trans*-estireno”;

b) Hay que tener en cuenta que un incremento del contenido de TMEDA favorece que las moléculas de estireno se adiciones más rápido a los centros activos (cadenas poliméricas en crecimiento) durante la polimerización del butadieno<sup>(56, 57)</sup>, aumentando el contenido de estireno al azar, y resultando en la obtención de un copolímero con un mayor grado de aleatorización (ver resultados de microestructura, Tablas 4.3.4 a 4.3.6);

c) Bajos contenidos de TMEDA implican altos contenidos de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), por lo que debe tenerse en cuenta que con el incremento del contenido TMEDA el contenido de unidades-1,4 tiende a disminuir, disminuyendo también la probabilidad de que se den uniones de tipo *cis*-estireno y *trans*-estireno.

#### 4.3.4) Conclusiones.

● El mejor método por RMN de  $^{13}\text{C}$  para determinar la microestructura de SBR's al azar con 30 % de estireno sintetizados sin TMEDA, resultó ser el RATE empleando cualquiera de las dos señales:  $V(\text{SII}_2)$  y  $V(\text{SII}_{17})$ ; sin embargo cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es  $\geq 1:1$ , solo el método RATE- $V(\text{SII}_{17})$  resultó ser el más adecuado para determinar la microestructura.

● El método RAE es igualmente efectivo que los métodos RATE, RMN  $^1\text{H}$  y FTIR, cuando no se emplea TMEDA en la síntesis de SBR al azar.

● Los métodos más adecuados para determinar la microestructura (contenido de unidades vinílicas y tras) de SBR's al azar por RMN de  $^1\text{H}$ , resultaron ser:

a) Para el caso de unidades vinílicas, los métodos más adecuados resultaron ser los marcados como: RO, y RAC (300 y 500 MHz), y RO\*\* y RO\*\*\* (500 MHz);

b) Para el caso de unidades trans-1,4, los métodos más adecuados para la determinación de dicho tipo de unidades resultaron ser los marcados como: RAC y RAC\* (300 y 500 MHz), y RA, RAC\*, RO\*, RO\*\*\* (500 MHz)

● El análisis de correspondencia favorece las conclusiones anteriores debido a que los porcentajes de microestructura y composición determinados mediante el método RATE, presentan una mejor correspondencia con aquellos determinados mediante FTIR.

● Mediante RMN de  $^1\text{H}$  es posible determinar el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente en dos casos diferentes: a) cuando no es empleado TMEDA durante la síntesis de SBR's al azar es posible obtener independientemente el contenido de dichas unidades a 300 y 500 MHz, mediante los métodos de cálculo denominados como: RA, RA\*\*, RAC y RAC\*; y b) cuando la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es igual a 1:1, solo es posible hacer dicha determinación a partir de los espectros obtenidos a 500 MHz, mediante los métodos denominados como: RO, RO\*, RO\*\* y RO\*\*\*.

● Conforme se incrementa el contenido de TMEDA, y con ello el grado de aleatorización de las cadenas poliméricas, la determinación de la microestructura correspondiente a la parte polibutadiénica (contenido de unidades *cis*, *trans* y vinílicas) se dificulta incluso empleando el método RATE el cual hasta el momento ha demostrado ser el más adecuado método para la determinación de la microestructura, ya que se obtienen porcentajes diferentes con ambas posibilidades de cálculo:  $V(\text{SII}_2)$  y  $V(\text{SII}_{17})$ .

● Al parecer se requieren tiempos mayores a 30 minutos después de que la polimerización del butadieno haya tenido lugar, para que el estireno reaccione totalmente.

● Mediante el método RATE es posible determinar la distribución de diadas monoméricas, las longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques en copolímeros SBR al azar, debido a que es posible hacer una relación entre todas las señales del espectro, lo cual mediante el método RAE es imposible de realizar.

● El método de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es un buen método para la determinación cuantitativa de microestructura y composición monoméricas en SBR's al azar con 30 % de estireno, ya que los resultados obtenidos presentan una buena correspondencia con los obtenidos por RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE- $V(\text{SII}_{17})$  y RMN de  $^1\text{H}$ ; sin embargo, hay que tener en cuenta que para poder emplear el método de FTIR en el análisis cuantitativo se requiere de una muestra estándar; es decir, un polímero



con características estructurales conocidas, el cual fue previamente caracterizado mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  para la determinación de su microestructura y composición; esto nos indica el poder y la importancia de la RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  en la caracterización de materiales poliméricos.

● A diferencia de RMN de  $^{13}\text{C}$  en donde solo es posible determinar el contenido de estireno total, mediante RMN de  $^1\text{H}$  es posible determinar además del contenido de estireno total, los contenidos de estireno al azar y en bloques.

● Mediante el empleo de TMEDA durante la síntesis de SBR's al azar, es posible modificar la macro y microestructura de las cadenas poliméricas de dichos materiales: por lo que se refiere a la parte butadiénica favoreciéndose el incremento del contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*); mientras que en el caso de la parte estirénica favoreciendo un mayor contenido de estireno al azar respecto del contenido de estireno en bloque, incluso en mayor grado que en el caso de SBR's en bloque, ya que se llega a obtener un contenido de estireno al azar hasta del 100 % cuando se emplea una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA de 1:2.

● El empleo de TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR al azar, afecta la distribución de las unidades monoméricas a lo largo de las cadenas poliméricas, favoreciéndose la formaciones de diadas formadas a partir de unidades vinílicas y, de diadas formadas a partir de mezclas de unidades vinílicas con unidades *cis*, *trans* y estirénicas; resultando en la obtención de un copolímero SBR con una mayor grado de aleatorización, con lo cual la macroestructura de dicho copolímero es modificada, teniéndose que cuando no se emplea TMEDA el copolímero presenta una macroestructura prácticamente en bloques con una relativamente pequeña zona de transición (zona al azar); no obstante, conforme el TMEDA se incrementa (*n*-BuLi:TMEDA = 1:1), el grado de aleatorización se ve incrementado aumentando el tamaño de dicha zona de transición, por lo cual el copolímero podría considerarse como un tribloque; es decir, compuesto primeramente por un bloque de butadieno, seguido de un bloque al azar de butadieno-estireno (zona de transición) y por último un bloque de estireno. Sin embargo, cuando la relación molar de *n*-BuLi:TMEDA = 1:2, se tiene que debido a que en el copolímero no hay estireno en bloque (según lo indican los resultados de RMN de  $^1\text{H}$ , Tabla 4.3.6) la macroestructura del copolímero puede ser considerada con un dibloque; es decir, un bloque de polibutadieno, y un bloque al azar butadieno-estireno.

● La forma de adición simultánea de los monómeros butadieno y estireno al sistema de reacción favorece la obtención de copolímeros SBR's con un mayor grado de aleatorización respecto a los SBR's en bloque del caso anterior (adición secuencial), así mismo favorece que se tenga un mayor contenido de estireno al azar.

● El análisis de la distribución de diadas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques, permite tener una idea de las posibles tendencias hacia la formación o no-formación de cierto tipo de bloques compuestos de las diferentes unidades estructurales durante la copolimerización de una mezcla de butadieno y estireno por polimerización aniónica en solución.

● A partir del estudio por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  de copolímeros modelos SBR al azar sintetizados vía polimerización aniónica en solución con microestructura y composición controladas, fue posible establecer ciertas relaciones entre estructura-resonancia para cada uno de los diferentes casos estudiados:

**Relaciones estructura-resonancia:**

◆ A diferencia del caso de copolímeros SBR en bloque, la presencia de las señales marcadas como  $S_2$  y  $S_7$  (asignadas a uniones de tipo estireno-*cis* y estireno-*trans*, respectivamente) en la región alifática de los espectros de  $^{13}\text{C}$ , son características de este tipo de copolímeros, indicando que los copolímeros en sí presentan un cierto grado de aleatorización; es decir, la presencia de una zona de transición, la cual nos lleva a suponer que el copolímero presenta una posible macroestructura en forma de un tribloque; es decir, un bloque de polibutadieno, un bloque al azar butadieno-estireno (zona de transición), y un bloque de poliestireno.

◆ La complejidad de los espectros de  $^{13}\text{C}$  (región alifática) la cual se ve substancialmente incrementada con el incremento del contenido de TMEDA; dicha complejidad es asociada con el grado de aleatorización de las cadenas poliméricas, teniéndose que un alto grado de complejidad del espectro implica un alto grado de aleatorización de dichas cadenas.

◆ La intensidad relativa de las señales de resonancia, específicamente las señales marcadas en la región alifática de los espectros de  $^{13}\text{C}$  como  $S_3$  y  $S_{11}$ , las cuales dependiendo de su intensidad son asociadas a diversos aspectos los cuales son muy similares a los del caso anterior (copolímeros modelo SBR en bloque).

◆ El ensanchamiento y traslapamiento de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos (2.06 y 2.02 ppm) y olefinicos (5.37 y 5.41 ppm) de unidades-1,4 (*cis* y *trans*, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ ; dicho traslapamiento tiende a presentarse en mayor grado conforme se incrementa el contenido de TMEDA, lo cual indica un alto contenido de vinilos así como un alto grado de aleatorización de las cadenas poliméricas en el bloque de polibutadieno.

◆ La disminución de la intensidad de la señal marcada como  $H_o$  (6.58 ppm) y la aparición e incremento de la intensidad de las señales marcadas como  $H_x$ ,  $H_y$  y  $H_z$  (a 1.94, 2.54 y 2.24 ppm, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  conforme se incrementa el contenido de TMEDA, indican la disminución del contenido de estireno en bloque y el incremento del contenido de estireno al azar, respectivamente.

## 4.4) Copolímeros modelo SBR's al azar con 10% de estireno.

4.4.1) Microestructura y composición monomérica vía RMN de  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$ .

En esta sección se presentan los resultados del análisis por RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiales preparados polimerizando simultáneamente butadieno y estireno en ausencia y presencia de TMEDA, empleando una relación monomérica de "butadieno/estireno" de 90/10. Los espectros correspondientes a dichos polímeros se presentan en el apéndice E. En la Tabla 4.4.1, son reportadas las fracciones mol que representan cada una de las áreas de las señales de resonancia ( $S_1$  a  $S_{40}$ ) presentes en la región alifática del espectro, así como las correspondientes a las dos señales asignadas a unidades vinílicas ( $\text{SII}_2$  y  $\text{SII}_{17}$ ), y a unidades estirénicas ( $\text{SII}_1$  y  $\text{SII}_{16}$ ) en la región olefínica de los espectros de  $^{13}\text{C}$ . Al igual que en los casos anteriores, fue a partir de dichas fracciones mol que se realizó la determinación de la microestructura, composición, distribución de diadas, longitudes promedio y números promedio de bloques para cada uno de los polímeros en cuestión, como se indicó en el inciso 3.2.4.1.

Tabla 4.4.1, Copolímeros SBR's al azar (10 % estireno), Fracciones Mol.

| Señal.   | Muestra. |        |        |
|----------|----------|--------|--------|
|          | M-0121   | M-0123 | M-0124 |
| $S_1$    | 2.63     | 5.94   | 4.50   |
| $S_2$    | 0.75     |        | 0.70   |
| $S_3$    | 3.50     | 2.46   | 2.08   |
| $S_4$    | 27.76    | 4.38   | 2.62   |
| $S_5$    | *        | *      | *      |
| $S_6$    |          | 0.41   |        |
| $S_7$    | 4.90     | 7.19   | 7.36   |
| $S_8$    | 2.45     | 2.65   | 2.04   |
| $S_9$    |          | 0.68   | 0.73   |
| $S_{10}$ |          | 1.69   | 2.23   |
| $S_{11}$ | 37.50    | 7.54   | 4.97   |
| $S_{12}$ |          | 1.62   | 1.29   |
| $S_{13}$ |          | *      | *      |
| $S_{14}$ |          | *      | *      |
| $S_{15}$ |          |        |        |
| $S_{16}$ | 2.59     | 7.49   | 8.79   |
| $S_{17}$ | 4.06     | 3.26   | *      |
| $S_{18}$ | 0.39     | *      | 0.84   |
| $S_{19}$ | 1.37     | 4.76   | 5.21   |
| $S_{20}$ |          | 3.05   | 3.02   |
| $S_{21}$ |          |        | 0.96   |
| $S_{22}$ | 3.83     | 4.63   | 3.24   |

| Señal.            | Muestra. |        |        |
|-------------------|----------|--------|--------|
|                   | M-0121   | M-0123 | M-0124 |
| $S_{23}$          |          | 4.01   | 6.23   |
| $S_{24}$          |          | 4.51   | 6.47   |
| $S_{25}$          |          |        |        |
| $S_{26}$          |          | 4.18   | 3.53   |
| $S_{27}$          |          |        |        |
| $S_{28}$          | 1.03     | 2.85   | 4.31   |
| $S_{29}$          |          | 12.86  | 2.86   |
| $S_{30}$          |          | *      | 1.67   |
| $S_{31}$          |          | *      | 7.82   |
| $S_{32}$          |          | 3.41   | 6.73   |
| $P_{33}$          |          | 2.12   | 2.63   |
| $S_{34}$          |          | *      | *      |
| $S_{35}$          |          |        |        |
| $S_{36}$          |          |        |        |
| $S_{37}$          | 6.15     | 7.05   | 5.44   |
| $S_{38}$          |          |        | 0.07   |
| $S_{39}$          | 1.08     | 1.25   | 1.65   |
| $S_{40}$          |          |        |        |
| $\text{SII}_2$    | 3.81     | 19.84  | 23.28  |
| $\text{SII}_{17}$ | 4.55     | 21.96  | 26.02  |
| $\text{SII}_1$    | 0.35     | 3.03   | 3.36   |
| $\text{SII}_{16}$ | 1.84     | 3.88   | 3.56   |

(\*) algunas señales no pudieron integrarse por separado, en esos casos, se integraron conjuntamente, tal es el caso de los siguientes conjuntos de señales:  $S_3$  y  $S_4$ ;  $S_{12}$ ,  $S_{13}$  y  $S_{14}$ ;  $S_{17}$  y  $S_{18}$ ;  $S_{31}$  a  $S_{36}$ ;  $S_{29}$ ,  $S_{30}$  y  $S_{31}$ ;  $S_{33}$  y  $S_{34}$

$\text{SII}_2$  y  $\text{SII}_{17}$ , son las fracciones mol de las señales correspondientes a vinilos en la región olefínica del espectro; y  $\text{SII}_1$  y  $\text{SII}_{16}$ , son las fracciones mol de las señales correspondientes a estireno en la región olefínica del espectro;

Las casillas en obscuro indican que la señal en cuestión no aparece en el espectro.

**Microestructura y composición monomérica por RMN de  $^{13}\text{C}$  vía método RATE.**

En la Tabla 4.4.2 y Gráficas 4.4.1 a 4.4.3, se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica obtenidos mediante el método RATE (inciso 3.2.4.1). De dicha tabla se tienen las siguientes observaciones:

1) Para el copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121):

a) Los contenidos de unidades vinílicas difiere entre si, ya que mediante el empleo de la señal V(SII<sub>2</sub>) se obtienen un 11 %, mientras que con la señal V(SII<sub>17</sub>) un 9 %;

b) Los contenidos de unidades vinílicas ( $10 \pm 1\%$ ) son menores en comparación con el contenido de unidades *cis* (38 %) y *trans* (53 %), además el contenido de unidades *trans* es aproximadamente un 15 % mayor al de *cis*;

c) Los porcentajes de las unidades estructurales de la parte butadiénica (*cis*, *trans* y vinílicas), son similares a los obtenidos en el caso del SBR al azar con 30 % de estireno (muestra M-0106, inciso 4.3);

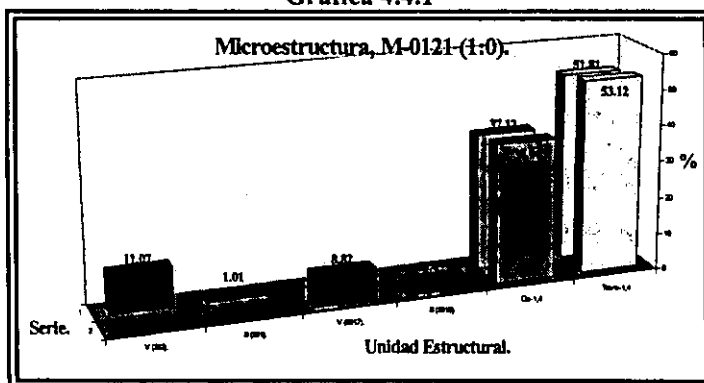
2) Las diferencias entre los porcentajes de vinilos determinados mediante las dos señales V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>) son relativamente pequeñas para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121),  $\pm 2\%$ ; sin embargo, conforme se incrementa el TMEDA dichas diferencias son insignificantes, teniéndose que para el caso en donde la relación *n*-BuLi:TMEDA es  $\geq 1:1$  (muestras M-0123 y M-01024) las diferencias entre ambas formas de cálculo son del  $\pm 0.25\%$ ;

3) A diferencia de los resultados de microestructura para el caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno (inciso 4.3) en donde se observó que las diferencias entre los porcentajes correspondientes a unidades *cis*, *trans* y vinílicas, obtenidos por los métodos RATE-V(SII<sub>2</sub>) y RATE-V(SII<sub>17</sub>), son relativamente grandes ( $\pm 4$  y  $\pm 8\%$ ) para los casos en los cuales se empleó una relación molar *n*-BuLi:TMEDA  $\geq 1:1$  (muestras M-0108 y M-0109). En este caso de SBR's al azar con bajo contenido de estireno las diferencias entre los porcentajes obtenidos mediante estos dos métodos cuando se trabaja con relaciones molares de *n*-BuLi:TMEDA  $\geq 1:1$  (muestras M-01023 y M-01024) son prácticamente insignificantes:  $< 0.5\%$ ;

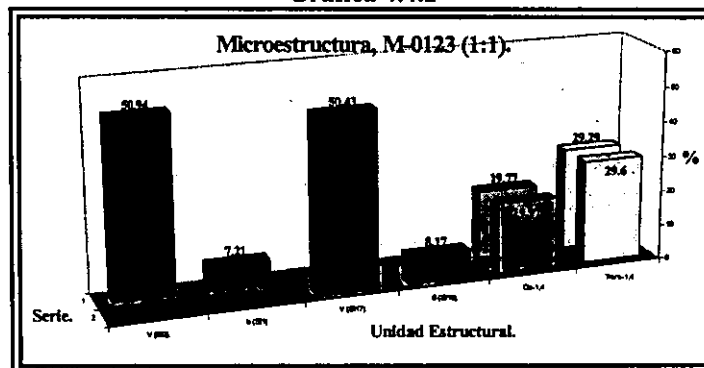
**Tabla 4.4.2**  
Microestructura y composición vía RATE.

| Unidad Estructural.       | Muestra M-0121 (1:0) |       |
|---------------------------|----------------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4.        | 37.12                | 38.06 |
| % <i>Trans</i> -1,4.      | 51.81                | 53.12 |
| % V (SII <sub>2</sub> ).  | 11.07                |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 1.01                 |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 8.82  |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 3.45  |
| Unidad Estructural.       | Muestra M-0123 (1:1) |       |
| % <i>Cis</i> -1,4.        | 19.77                | 19.97 |
| % <i>Trans</i> -1,4.      | 29.29                | 29.60 |
| % V (SII <sub>2</sub> ).  | 50.94                |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 7.21                 |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 50.43 |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 8.17  |
| Unidad Estructural.       | Muestra M-0124 (1:2) |       |
| % <i>Cis</i> -1,4.        | 16.00                | 15.94 |
| % <i>Trans</i> -1,4.      | 27.15                | 27.05 |
| % V (SII <sub>2</sub> ).  | 56.85                |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 7.58                 |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 57.01 |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 7.23  |

**Gráfica 4.4.1**



**Gráfica 4.4.2**



4) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es de 1:1 (muestra M-0123), el contenido de vinilos se ve incrementado en comparación con el obtenido para la muestra M-0121, por ~40 %; incrementándose aún más cuando la relación de  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es de 1:2 (muestra M-0124) presentándose un incremento del 7 % adicional al 40 % del caso anterior;

5) Conforme el contenido de TMEDA es incrementado en la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  desde 1:0 a 1:2 el contenido de vinilos tiende a aumentar desde ~10 %

(muestras M-0121) hasta ~57 % (muestras, M-0124), mientras que los contenidos de unidades *cis* y *trans* tienden a disminuir desde un 38 % y 53 %, respectivamente (muestra M-0121), hasta un 16 % y 27 %, respectivamente (muestra M-0124).

6) En cuanto a la observación anterior (5), se tiene adicionalmente que los porcentajes de unidades vinílicas, son muy similares a los obtenidos en el caso de los polibutadienos (inciso 4.1) y SBR's en bloque (inciso 4.2), mientras que con respecto al caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno (4.3) se presentan diferencias considerables cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es de 1:1 y 1:2, siendo los porcentajes obtenidos en dichos casos (~ 34 y ~ 48 %, respectivamente) mucho menores a los obtenidos en los casos correspondientes a los polibutadienos, SBR's en bloque y SBR's en cuestión (~ 50 y ~ 57 %, respectivamente). Lo anterior nos indica que la relación molar (butadieno/estireno), así como el grado de aleatorización, y específicamente el contenido de estireno al azar afectan el desarrollo de la adición vinílica.

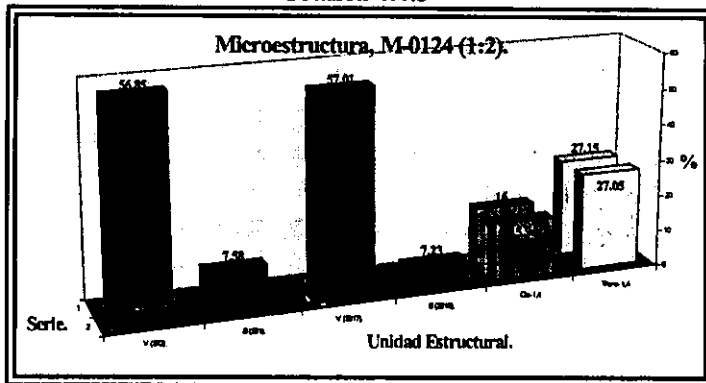
Por lo que se refiere a la composición monomérica, se tienen las siguientes observaciones:

1) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121) se observa que los porcentajes determinados mediante los métodos RATE-S( $\text{SI}_{1,1}$ ) y RATE-S( $\text{SI}_{1,6}$ ) (1 y 3 %, respectivamente) difieren entre si y respecto de aquellos obtenidos para los casos de las muestra M-0123 y M-0124, además de que son substancialmente más pequeños que el valor teórico (10 %);

2) Para el caso de las muestra M-0123 y M-0124 se obtienen valores similares con ambas posibilidades de cálculo: RATE-S( $\text{SI}_{1,1}$ ) y RATE-S( $\text{SI}_{1,6}$ ), observándose que en ambos casos dichos métodos coinciden en un porcentaje del 7 al 8 %;

3) Las diferencias entre los porcentajes de estireno determinados mediante lo métodos RATE-S( $\text{SI}_{1,1}$ ) y RATE-S( $\text{SI}_{1,6}$ ) para los casos de las muestras M-0123 y M-0124, pueden considerarse pequeñas: desde 0.35 hasta 0.9 %;

Gráfica 4.4.3



**Microestructura y composición monomérica por RMN de  $^{13}\text{C}$  vía método RAE.**

En la Tabla 4.4.3 y Gráficas 4.4.4 a 4.4.6 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica obtenidos mediante el método RAE, como se indicó en el inciso 3.2.4.2, para cada uno de los copolímeros modelos de esta serie. A partir de dicha tabla pueden observarse los siguientes aspectos:

1) Los resultados de microestructura obtenidos mediante el método de RAE presentan la misma tendencia que en todos los casos anteriores: un incremento del contenido de unidades vinílicas conforme se incrementa el contenido de TMEDA;

2) Para el caso del SBR sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121), los porcentajes de unidades *cis*, *trans* y vinílicas, son similares a los determinados mediante el método RATE;

3) Para los casos en los cuales la relación molar *n*-BuLi:TMEDA fue  $\geq 1:1$  (muestras M-0123 y M-0124), los porcentajes de unidades vinílicas son mayores a los obtenidos por el método RATE por:  $\sim 14 \pm 1 \%$  y  $18 \pm 1 \%$ , respectivamente. Así mismo los porcentajes de unidades *cis* y *trans*, son menores a los obtenidos por RATE;

En cuanto a la composición monomérica se tienen las siguientes observaciones:

1) Para el caso de la muestra M-0121, se presenta una diferencia de  $\sim \pm 3 \%$  en los porcentajes calculados mediante las dos posibilidades [S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>16</sub>)] Además de que dichos porcentajes son bastante más pequeños que el valor teórico (10 %);

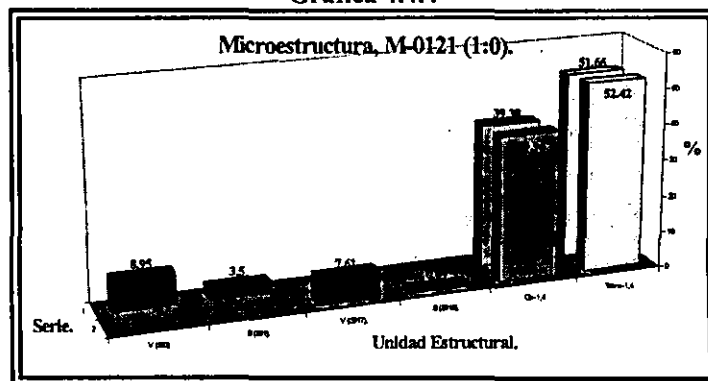
2) Para M-0123 y M-0124, los porcentajes determinados mediante los dos métodos de cálculo [S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>16</sub>)] son similares, ya que para M-0123 se tienen un porcentaje de estireno de entre 9 y 10 %, y para M-0124 del 9.5 %. Por otra parte, los porcentajes determinados en estos casos son más grandes que aquellos determinados mediante el método RATE, además de que son más parecidos al valor teórico.

Tabla 4.4.3

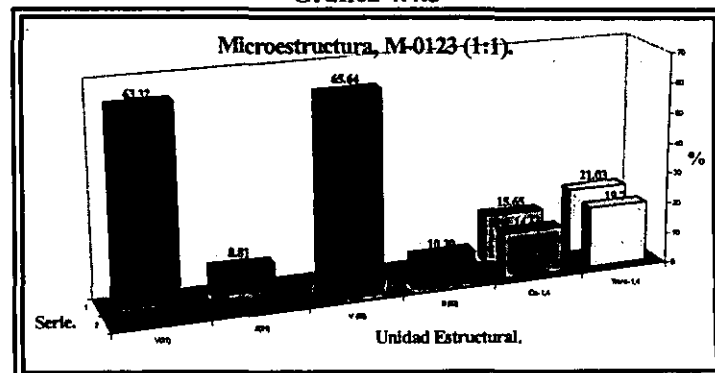
**Microestructura y Composición método RAE.**

| Unidad Estructural.       | Muestra M-0121 (1:0) |       |
|---------------------------|----------------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4.        | 39.38                | 39.96 |
| % <i>Trans</i> -1,4.      | 51.66                | 52.42 |
| % V (SII <sub>1</sub> ).  | 8.95                 |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 3.50                 |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 7.61  |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 0.69  |
| Unidad Estructural.       | Muestra M-0123 (1:1) |       |
| % <i>Cis</i> -1,4.        | 15.65                | 14.66 |
| % <i>Trans</i> -1,4.      | 21.03                | 19.70 |
| % V (SII <sub>1</sub> ).  | 63.32                |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 8.81                 |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 65.64 |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 10.39 |
| Unidad Estructural.       | Muestra M-0124 (1:2) |       |
| % <i>Cis</i> -1,4.        | 10.85                | 9.98  |
| % <i>Trans</i> -1,4.      | 14.75                | 13.57 |
| % V (SII <sub>1</sub> ).  | 74.40                |       |
| % S (SII <sub>1</sub> ).  | 9.70                 |       |
| % V (SII <sub>17</sub> ). |                      | 76.45 |
| % S (SII <sub>16</sub> ). |                      | 9.46  |

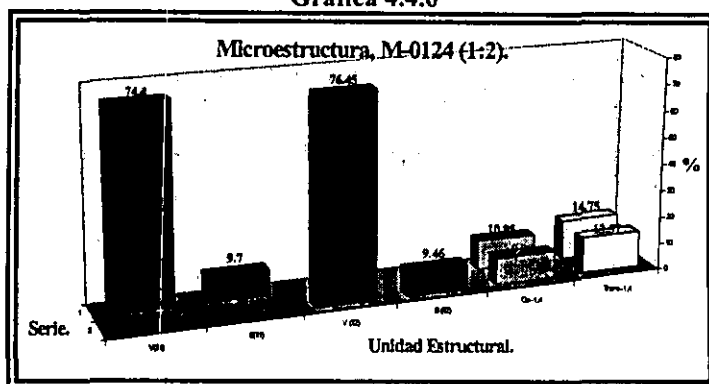
Gráfica 4.4.4



Gráfica 4.4.5



Gráfica 4.4.6



**Microestructura y composición monomérica vía RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz).**

En las Tablas 4.4.4 a 4.4.6 y Gráficas 4.4.7 a 4.4.12, se presentan los resultados de microestructura y composición obtenidos mediante RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz). Los espectros correspondientes son presentados en el apéndice E.

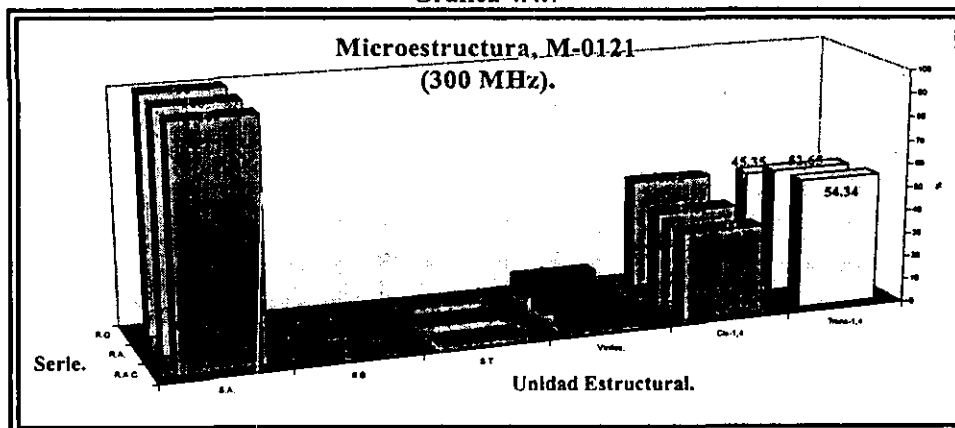
Tabla 4.4.4

| Unidad Estructural   | Muestra M-0121 (300 MHz) <i>n</i> -BuLi:TMEDA = 1:0 |     |      |       |       |       |      |        |
|----------------------|---|-----|------|-------|-------|-------|------|--------|
|                      | RO  | RO* | RO** | RO*** | RA    | RAC   | RA** | RAC*** |
| % <i>Cis</i> -1,4.   | 46.02   |     |      |       | 38.61 | 36.83 |      |        |
| % <i>Trans</i> -1,4. | 45.35   |     |      |       | 52.65 | 54.34 |      |        |
| % Vinilos.           | 8.63  |     |      |       | 8.74  | 8.83  |      |        |
| % Est. Total.        | 2.15  |     |      |       | 2.18  | 2.20  |      |        |
| % Est. al Azar.      | 100   |     |      |       | 100   | 100   |      |        |
| % Est. en Bloque.    | 0.0   |     |      |       | 0.0   | 0.0   |      |        |

| Unidad Estructural   | Muestra M-0121 (500 MHz) <i>n</i> -BuLi:TMEDA = 1:0 |       |       |       |       |       |       |        |
|----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                      | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| % <i>Cis</i> -1,4.   | 41.92   | 41.92 | 40.15 | 41.18 | 38.04 | 36.26 | 37.13 | 34.98  |
| % <i>Trans</i> -1,4. | 49.10   | 49.10 | 48.49 | 49.73 | 53.17 | 54.85 | 51.89 | 53.85  |
| % Vinilos.           | 8.98  | 8.98  | 11.35 | 9.09  | 8.79  | 8.89  | 10.98 | 11.17  |
| % Est. Total.        | 2.12  | 2.12  | 2.09  | 2.14  | 2.07  | 2.10  | 2.02  | 2.06   |
| % Est. al Azar.      | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100    |
| % Est. en Bloque.    | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0    |

Gráfica 4.4.7



Gráfica 4.4.8

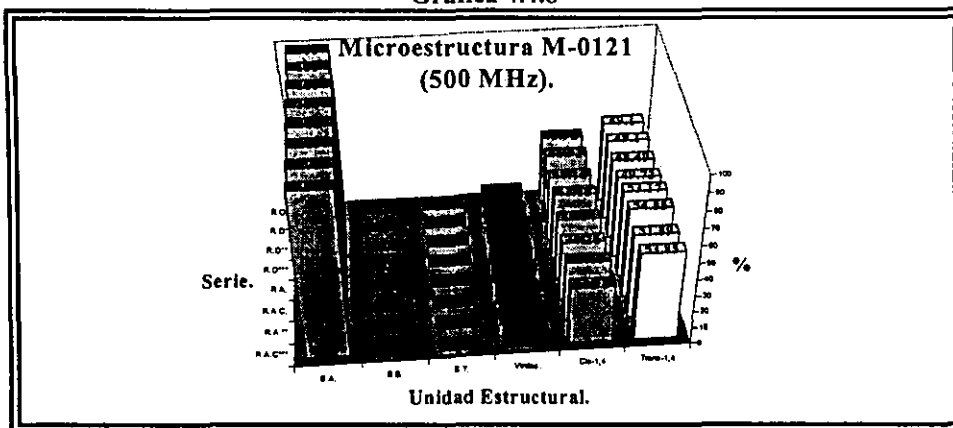


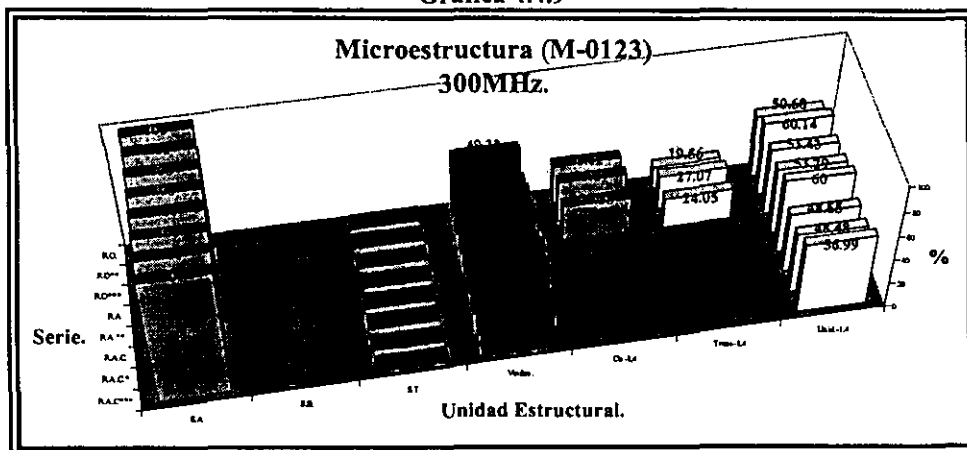
Tabla 4.4.5

| Unidad Estructural   | Muestra M-0123 (300 MHz) <i>n</i> -BuLi:TMEDA = 1:1 |     |       |       |       |       |       |       |        |
|----------------------|---|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                      | RO  | RO* | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*  | RAC*** |
| % <i>Cis</i> -1,4.   | 31.12   |     | 33.07 | 29.38 | 12.94 | 1.39  | 14.57 | 1.39  | 4.92   |
| % <i>Trans</i> -1,4. | 19.56   |     | 27.07 | 24.05 | 40.35 | 47.27 | 45.43 | 47.09 | 52.07  |
| % Vinilos.           | 49.32   |     | 39.86 | 46.57 | 46.71 | 51.35 | 40.00 | 51.52 | 43.01  |
| % Est. Total.        | 5.3   |     | 5.61  | 5.02  | 5.03  | 5.50  | 5.63  | 5.52  | 6.03   |
| % Est. al Azar.      | 100.0   |     | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0  |
| % Est. en Bloque.    | 0.0   |     | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0    |

| Unidad Estructural   | Muestra M-0123 (500 MHz) <i>n</i> -BuLi:TMEDA = 1:1 |       |       |       |       |       |       |       |        |
|----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                      | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*  | RAC*** |
| % <i>Cis</i> -1,4.   | 30.11   | 30.12 | 31.62 | 28.73 | 15.00 | 3.94  | 15.57 | 3.95  | 6.85   |
| % <i>Trans</i> -1,4. | 20.25   | 20.21 | 26.30 | 23.90 | 39.34 | 45.96 | 40.83 | 45.85 | 49.55  |
| % Vinilos.           | 49.64   | 49.67 | 42.08 | 47.37 | 45.66 | 50.10 | 43.60 | 50.20 | 43.60  |
| % Est. Total.        | 5.23  | 5.24  | 5.48  | 5.01  | 4.83  | 5.28  | 5.28  | 5.29  | 5.67   |
| % Est. al Azar.      | 100.0   | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0  |
| % Est. en Bloque.    | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0    |

Gráfica 4.4.9





Gráfica 4.4.10

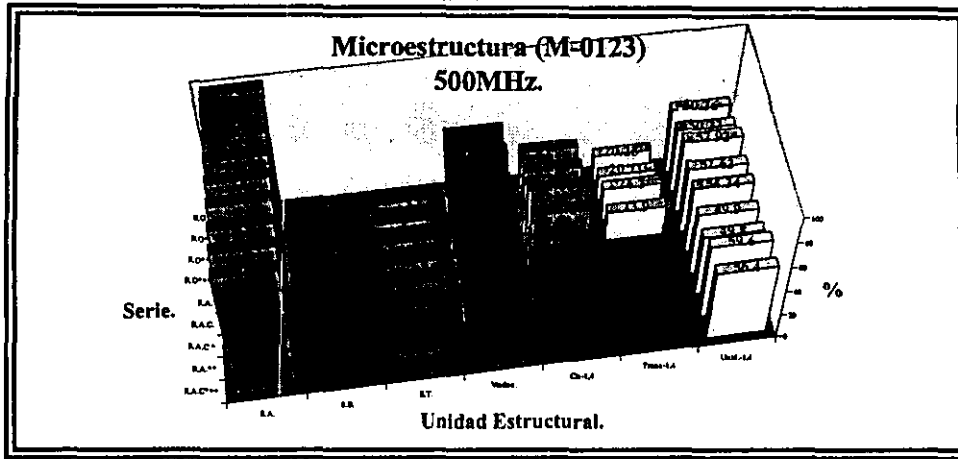


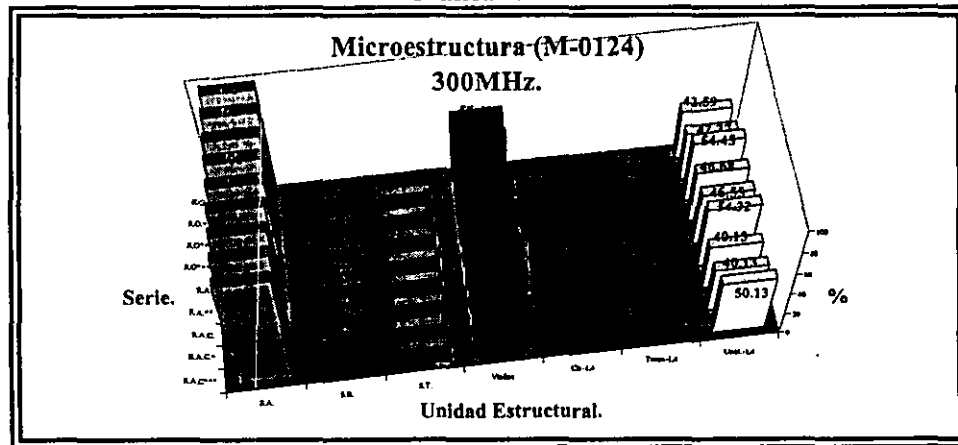
Tabla 4.4.6

| Unidad Estructural | Muestra M-0124 (300 MHz) <i>n</i> -BuLi:TMEDA = 1:2 |       |       |       |       |       |       |       |        |
|--------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                    | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RA**  | RAC   | RAC*  | RAC*** |
| % Unidades-1,4.    | 42.59   | 42.37 | 54.45 | 46.68 | 46.55 | 54.32 | 40.13 | 40.13 | 50.16  |
| % Vinilos.         | 57.41   | 57.63 | 45.55 | 53.32 | 53.45 | 45.68 | 59.87 | 59.87 | 49.84  |
| % Est. Total.      | 5.37  | 5.39  | 5.79  | 5.00  | 5.01  | 5.80  | 5.58  | 5.58  | 6.30   |
| % Est. al Azar.    | 100.0   | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0  |
| % Est. en Bloque.  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0    |

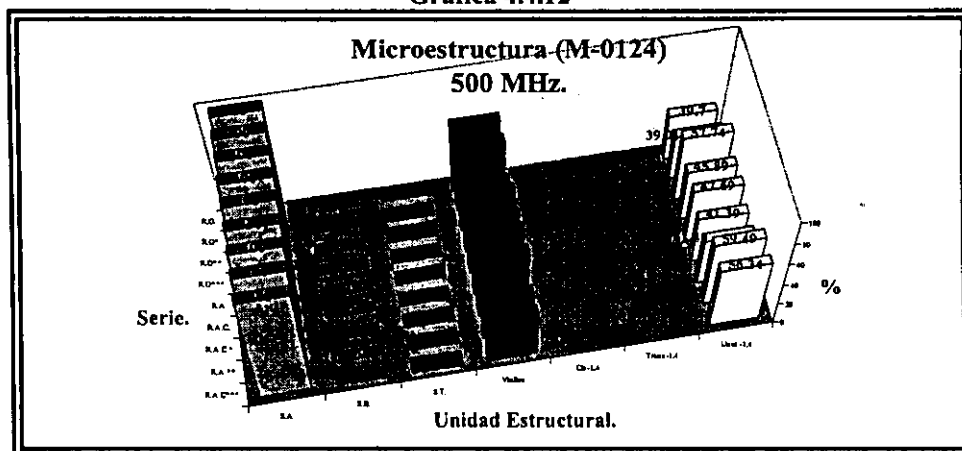
  

| Unidad Estructural | Muestra M-0124 (500 MHz) <i>n</i> -BuLi:TMEDA = 1:2 |       |       |       |       |       |       |       |        |
|--------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                    | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RA**  | RAC   | RAC*  | RAC*** |
| % Unidades-1,4.    | 39.70   | 39.71 | 57.74 | 45.89 | 47.69 | 59.49 | 41.39 | 41.39 | 56.34  |
| % Vinilos.         | 60.30   | 60.29 | 42.26 | 54.11 | 52.31 | 40.51 | 58.61 | 58.61 | 43.66  |
| % Est. Total.      | 5.09  | 5.09  | 5.71  | 4.59  | 4.45  | 5.49  | 4.96  | 4.96  | 5.89   |
| % Est. al Azar.    | 100.0   | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0  |
| % Est. en Bloque.  | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0    |

Gráfica 4.4.11



Gráfica 4.4.12



De las Tablas 4.4.4 a 4.4.6 y Gráficas 4.4.7 a 4.4.12 se puede observar lo siguiente:

1) Los resultados de microestructura obtenidos por RMN de  $^1\text{H}$  (300 y 500 MHz) presentan la misma tendencia observada por el análisis vía RMN de  $^{13}\text{C}$ ; es decir, que conforme se incrementa la cantidad de TMEDA en la relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$ , la microestructura de las cadenas poliméricas se ve modificada, presentándose un incremento del contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*);

2) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121) se observa que solo aquellos porcentajes de unidades *cis*, *trans* y vinilos, obtenidos mediante los métodos de cálculo marcados como: RA y RAC (300 MHz); RA, RAC, RA\*\* y RAC\*\*\* (500 MHz), concuerdan con aquellos determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  vía el método RATE;

3) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es 1:1 (muestra M-0123), los resultados obtenidos mediante los diferentes métodos de cálculo presentan una completa discrepancia entre si;

4) Cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es 1:2 (muestra M-0124), los porcentajes de unidades vinílicas determinados mediante los métodos de cálculo: RO, RO\* y RO\*\*\* (300 y 500 MHz); y RAC y RAC\*(500 MHz), son muy similares a aquellos determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  mediante el método RATE (57 %). Por otra parte, para este mismo caso se tienen que los porcentajes de unidades *cis* y *trans*, no fue posible determinarlos independientemente uno del otro reportándose solo el contenido total de unidades-1,4 (*cis* + *trans*).

Por lo que se refiere a la composición monomérica, se tienen las siguientes observaciones:

1) Se obtienen valores similares con las diferentes posibilidades de cálculo en cada una de las muestras;

2) En el caso de la muestra M-0121, se observa un porcentaje de estireno substancialmente más pequeño que el valor teórico e incluso menor que los porcentajes observados en los otros dos casos (muestras M-0123 y M-0124);

3) En los casos de las muestras M-0123 y M-0124, los métodos de cálculo coinciden en un porcentaje de estireno total del 5 al 6 %; estos a su vez son menores que el porcentaje teórico (10 %) e incluso menores que aquellos determinados por el método  $^{13}\text{C}$ -RATE;

4) Mediante RMN de  $^1\text{H}$  es posible determinar además del porcentaje de estireno total, los contenidos de estireno al azar y en bloques;

5) El contenido de estireno al azar es del 100 % en todos los casos.

6) En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes a cada una de las muestras analizadas, se tienen la ausencia de las señales correspondientes al estireno en bloque; las cuales debiera normalmente aparecer entre 6.3 y 6.9 ppm.

### Análisis de resultados de microestructura y composición monomérica.

Como ya se ha comentado en todos los casos anteriormente analizados, las diferencias en los resultados obtenidos en cada uno de los casos analizados (muestras), probablemente se deban a la presencia de dos señales de resonancia en los espectros de  $^{13}\text{C}$  correspondientes para el caso de unidades vinílicas y estirénicas, las cuales en si, son las causantes de que se obtengan dos valores de microestructura y composición monomérica para cada una de las diferentes unidades estructurales. A su vez dentro de cada caso (unidades vinílicas o estirénicas) cada conjunto de dichas señales difieren respecto a su área e intensidad, lo cual lo atribuimos a dos factores, los cuales tienen que ver con el tipo de átomos que da origen a cada una de dichas señales, los cuales son de naturaleza diferentes (metinos o metilenos). Uno de estos factores es la diferente movilidad que presentan cada tipo de átomo dentro de la unidad estructural<sup>(76)</sup>, lo cual afecta directamente a los tiempos de relajación de cada uno de estos tipos de átomos, con lo cual tanto las áreas como las intensidades se ven afectadas. Por otra parte, en caso de que el experimento de RMN no sea adecuadamente realizado, el desacoplamiento heteronuclear de protón empleado durante el experimento de RMN, da origen al *efecto nuclear overhauser*<sup>(62)</sup>, con lo cual las señales de resonancia sufren un incremento adicional en sus intensidades, cuyo valor varía dependiendo del tipo de átomo de carbono.

### Microestructura y composición monomérica vía RATE.

Los cambios en la microestructura de la parte polibutadiénica son debidos como ya se ha comentado, al efecto del TMEDA sobre el átomo de litio, con lo cual se favorece que la adición de la molécula de monómero subsecuente (butadieno) se lleve a cabo preferentemente en la posición que da origen a la adición-1,2 (vinílica), favoreciéndose la aleatorización de las diferentes unidades estructurales a lo largo de las cadenas poliméricas, ya que como se ha venido observado a partir de los resultados analizados en los casos anteriores: polibutadienos (inciso 4.1), SBR's en bloque con 30 % de estireno (inciso 4.2) y SBR's al azar con 30 % de estireno (inciso 4.3), cuando no se emplea TMEDA las cadenas poliméricas de la parte polibutadiénica tienden al parecer a estar formadas principalmente de grandes bloques compuestos de unidades-1,4 (*cis* y *trans*); no obstante, conforme se incrementa el contenido de TMEDA las cadenas tienden a estar constituidas ahora de bloques compuestos de mezclas de unidades estructurales.

Por otra parte, debido a que este tipo de copolímeros SBR al azar con bajo contenido de estireno fueron preparados a partir de la polimerización simultánea de butadieno y estireno, con lo cual se favoreció que la distribución de ambos monómeros fuese más aleatoria respecto a la del caso de los SBR's en bloque modelos (inciso 4.2), más aún con la presencia de TMEDA; lo cual a su vez se refleja en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  región alifática (Figura 4.4.1), en donde se observa que la complejidad de dichos espectros es mucho mayor a la de aquellos del caso de los SBR en

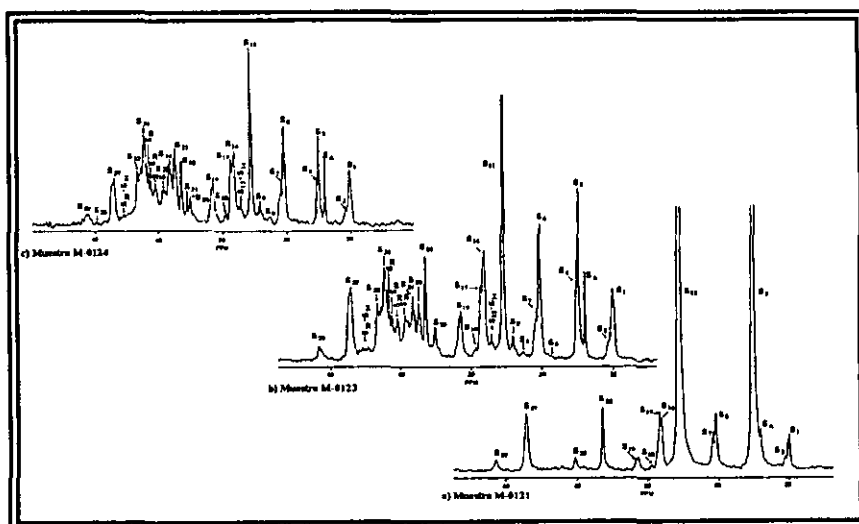


Figura 4.4.1, Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -región alifática: a) Muestra M-0121,  $n\text{-BuLi:TMEDA} = 1:0$ ; b) Muestra M-0123,  $n\text{-BuLi:TMEDA} = 1:1$ ; y c) Muestra M-0124,  $n\text{-BuLi:TMEDA} = 1:2$ .

bloque, debido la presencia de un mayor número de señales correspondientes a diadas y polidiadas de unidades vinílicas mezcladas consigo mismo y con unidades-1,4.

Así mismo el mayor grado de aleatorización de este tipo de copolímeros respecto de los SBR's en bloque, puede también ser visualizado a partir de los espectros presentados en la figura anterior, en donde se puede observar la presencia de las señales correspondientes a diadas o unidades del tipo *cis*-estireno y *trans*-estireno (señales  $S_2$  y  $S_7$ , respectivamente), las cuales en el casos de los SBR en bloque son ausentes.

Por lo que se refiere a la composición monomérica, y específicamente para el caso de las muestras M-0123 y M-0124, el hecho de que se hallan obtenidos porcentajes de estireno menores al porcentaje teórico, pueden ser debidas a que el tiempo que se dio (10 min.) para que la polimerización del estireno tuviese lugar después de que la del butadieno, no fue suficiente para lograr que el estireno reaccionara total quedando por tanto estireno sin reaccionar.

En cuanto al caso de la muestra M-0121, los bajos contenidos de estireno determinados en dicho caso, posiblemente se deban a errores de medición en el momento de adicionar la cantidad de estireno correspondiente al sistema de reacción, o en el peor de los casos que el experimento de RMN no se haya realizado correctamente.

#### **Microestructura y composición monomérica vía RAE.**

En este caso se tiene dos aspectos en general, por una parte, para el caso de la muestra M-0121, los porcentajes de unidades *cis*, *trans* y vinílicas, obtenidos mediante este método de relación de áreas, son similares a los obtenidos por el método RATE, lo cual se atribuye a la simplicidad del espectro como consecuencia del bajo contenido de vinilos en el polímero, con lo cual las señales de resonancia específicas correspondientes a unidades *cis* y *trans* ( $S_3$  y  $S_{11}$ , respectivamente) podría considerarse que prácticamente representan el contenido total de dichas unidades en el polímero. Sin embargo, en el caso de las muestras M-0123 y M-0124, se tiene que los porcentajes de unidades *cis*, *trans* y vinílicas, difieren respecto a los obtenidos mediante el método RATE, ya que los porcentajes de unidades vinílicas son mayores, mientras que los de unidades *cis* y *trans* son menores, esto como ya se a mencionado en los casos anteriormente analizados (inciso 4.1, 4.2 y 4.3) se debe a que con el empleo del TMEDA el espectro de  $^{13}\text{C}$  se vuelve más complejo debido a la presencia de señales correspondientes a diadas y polidiadas de unidades vinílicas mezcladas consigo mismo y con unidades 1-,4 (Figura 4.4.1 b y c); con lo cual las señales específicas correspondientes a unidades *cis* y *trans* dejan de representar el contenido total de estas en el polímero, provocando que las señales correspondientes a unidades vinílicas sean sobre valuadas, obteniéndose porcentajes de dichas unidades mayores que el contenido "real", y porcentajes de unidades-1,4 menores que el "real".

Por lo que se refiere a la composición monomérica las observaciones planteadas en este caso pueden ser explicadas con base en lo siguiente: por una parte se tienen que para el caso de las muestras M-0123 y M-0124, la complejidad del espectro de  $^{13}\text{C}$  es mucho mayor que aquella para el caso de la muestra M-0121, debido a que se empleó TMEDA, por lo cual las señales específicas ( $S_3$  y  $S_{11}$ ) correspondientes a unidades *cis* y *trans* no representan el contenido total de estas en el copolímero, debido a la presencia de señales correspondientes a unidades *cis* y *trans* en secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las señales específicas, por lo cual el porcentaje determinado de butadieno en el polímero no es el "real" ya que no se están contabilizando adecuadamente los diferentes tipos de unidades estructurales, específicamente unidades *cis* y *trans*. Debido a esto, es que las señales correspondientes a unidades estirénicas ( $\text{SII}_1$  y  $\text{SII}_6$ ) se encuentran sobre valuadas obteniéndose porcentajes de estireno total mayores al contenido "real".

### Microestructura y composición monomérica vía RMN $^1\text{H}$ .

Las observaciones planteadas pueden ser explicadas con base en los siguientes aspectos: primeramente hay que considerar nuevamente que a diferencia del caso anterior de SBR's al azar con 30 % de estireno (inciso 4.3) fue posible obtener los contenidos de unidades *cis* y *trans* independientemente a 300 y 500 MHz mediante todos los métodos de cálculo posibles, únicamente en el caso de la muestra en donde no se empleó TMEDA (muestra M-0106) ya que cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA fue de 1:1 (muestra M-0108) solo fue posible obtener dichos porcentajes a partir del espectro obtenido a 500 MHz, y solo mediante el empleo de las señales correspondientes a la región olefínica del espectro, empleando los métodos de cálculo denominados como: RO, RO\*, RO\*\* y RO\*\*\*. Lo anterior nos lleva a pesar que para este caso de copolímeros SBR al azar con bajo contenido de estireno (10 %), debiera ser posible obtener los porcentajes de unidades *cis* y *trans* independientemente, al menos en los mismos casos que para los SBR al azar con 30 % de estireno; sin embargo, se observa que esto fue posible solo para el caso en donde no se empleo TMEDA (muestra M-0121), ya que cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA fue de 1:1 (muestra M-0123) a pesar de haber obtenido los resultados mediante casi todos los métodos de cálculo posibles, dichos porcentajes resultan ser incluso absurdos, lo cual puede deberse a dos aspectos: a) que para esta muestra en específico, no haya sido adecuadamente tratada durante el experimento de RMN, o b) que a pesar del bajo contenido de estireno, el hecho de que todo el estireno se encuentre al azar dentro del polímero afecta de tal modo al espectro de RMN de  $^1\text{H}$  que hace imposible la determinación de las áreas de las señales de resonancia correspondientes a los átomos de hidrogeno alifáticos y olefínicos de unidades *cis* y *trans*, impidiendo la determinación por separado de dicho tipo unidades estructurales.

No obstante lo anterior, la mayoría de los efectos observados en el caso de RMN de  $^1\text{H}$ , se puede explicar considerando que el TMEDA por una parte incrementa la velocidad de reacción de la adición-1,2 (vinílica) sobre la adición-1,4; por lo que se puede decir que actúa como un agente aleatorizante de los diferentes tipos de enlaces o unidades estructurales que se presentan en la parte butadiénica (*cis*, *trans* y vinilos); mientras que por otra parte favorece una incorporación más rápida de las moléculas de estireno a los centros activos (cadenas vivas) durante la polimerización del butadieno incrementando el grado de aleatorización entre ambas faces (butadiénica y estirénica).

Por otra parte, se tiene que a pesar de que el contenido de estireno empleado en el caso de los copolímeros en cuestión (10 %) es una tercera parte de aquel empleado en el caso de los SBR al azar con 30 % de estireno, el grado de aleatorización en los SBR con bajo contenido de estireno es considerable, ya que como lo demuestra los resultados de contenido de estireno al azar, todo el estireno se adicionó a las cadenas poliméricas vivas en forma al azar, aún cuando no se empleó TMEDA. No existiendo estireno en bloque, ya que la señal de resonancia correspondiente a éste no se hace presente en ningunos de los casos estudiados (muestra M-0121, M-0123 y M-01024). Este alto grado de aleatorización es atribuido a, y favorecido por, el modo de adición de los monómeros al sistema de reacción (amen del efecto del TMEDA), el cual fue hecho de manera simultánea; es decir, que la reacción de polimerización se inicio a partir de la solución de una mezcla de

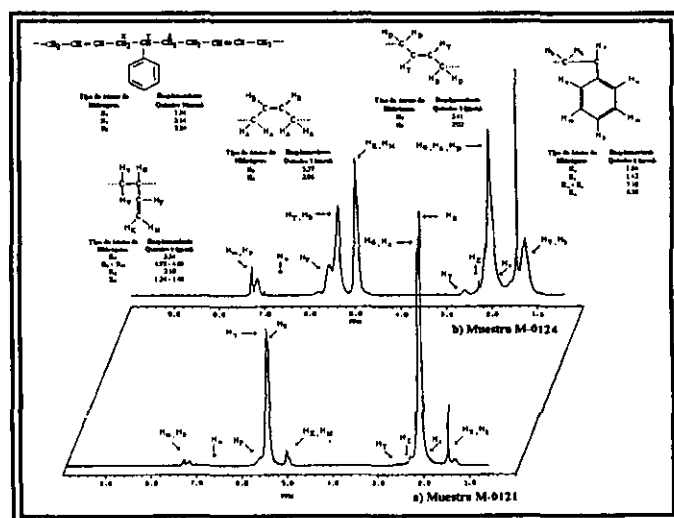


Figura 4.4.2, Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz):  
a) *n*-BuLi:TMEDA 1:0, b) *n*-BuLi:TMEDA 1:2.

butadieno y estireno, con lo cual se favorece la obtención de copolímeros con un grado de aleatorización superior al obtenido en el caso de los SBR en bloque (en donde la adición de los monómeros es secuencial).

Adicionalmente se observa también, que cuando se emplea un tipo de adición secuencial, se favorece la obtención de copolímeros con diferentes grados de aleatorización dependiendo de la relación "iniciador:modificador"<sup>(57)</sup> (*n*-BuLi:TMEDA) empleada, de manera tal que entre mayor sea el contenido del modificador (TMEDA) mayor será el grado de aleatorización obtenido, de tal forma que en dichos casos la distribución de los monómeros puede ser representada o visualizada como: (*butadieno-estireno*)(*estireno*).

Con base en lo anterior, es claro que resulta mucho más difícil identificar y asignar claramente cada una de las señales del espectro correspondiente al copolímero preparado con la mayor cantidad de TMEDA (muestra M-0124, Figura 4.2.2 a) respecto al espectro del copolímero preparado sin TMEDA (muestra M-0121, Figura 4.2.2 b). Por lo tanto, es posible que las variaciones entre los valores obtenidos mediante las diferentes formas de cálculo se deban al traslape de las señales del espectro debido al alto grado de traslapamiento en el polímero.

El hecho de que tanto el contenido de unidades *cis* y *trans*, no sea posible determinarlo independientemente uno del otro cuando se emplea una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA  $\geq$  1:1 (muestras M-0123 y M-0124) es debido como ya se ha comentado en caso anteriores (SBR's en bloque y al azar con 30 % de estireno, incisos 4.2 y 4.3, respectivamente), a que bajo tales condiciones de concentración de TMEDA, el grado de aleatorización del polímero es tal que el traslapamiento entre las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos (2.06 y 2.02 ppm) y olefínicos (5.37 y 5.41 ppm) en unidades *cis* y *trans* es tal que hace imposible realizar la integración de las áreas correspondientes a cada una de dichas señales por separado.

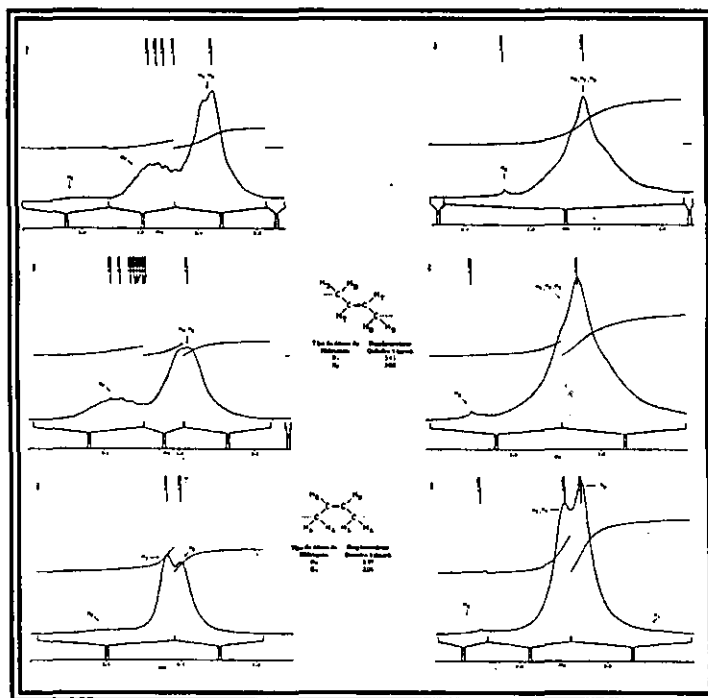


Figura 4.4.3, Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz), amplificación de señales de unidades *cis* y *trans* en regiones alifática y olefínica.

En las Figuras 4.3.3 y 4.3.4, se presentan los espectros amplificados correspondientes a las señales de RMN de  $^1\text{H}$  (300 y 500 MHz) de los átomos de hidrógeno alifáticos y olefínicos de unidades *cis* y *trans*. A partir de dichos espectros se pueden observar aspectos tales como:

a) Conforme el TMEDA se incrementa en la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  durante la síntesis de SBR's al azar con bajo contenido de estireno, las señales de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos y olefínicos de unidades *cis* y *trans*, tienden a ensancharse hasta tal grado que se traslapan entre sí, haciendo imposible la determinación independiente del contenido de dichas unidades, lo cual se presenta o se hace evidente a partir del momento en el cual la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  es  $\geq 1:1$ .

b) A partir de dichas figuras, se demuestra que ha diferencia de algunos trabajos<sup>(63-66)</sup> en los cuales se reporta que mediante dicha técnica analítica es imposible realizar la determinación del contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente a un empleando un espectrómetro de RMN a 400 MHz, en el presente trabajo si fue posible determinar el contenido de dichas unidades independientemente incluso empleando un espectrómetro a 300 MHz. No obstante, a pesar de esto, en el presente trabajo existen una limitante en cuanto a la determinación del contenido independiente de dichas unidades, la cual es la siguiente: *solo es posible determinar mediante RMN de  $^1\text{H}$  (300 y/o 500 MHz) el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente en copolímeros SBR's al azar con bajo contenido de estireno, cuando no se emplea TMEDA durante la síntesis de dichos materiales, obteniéndose resultado similares a los obtenidos por RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE.*

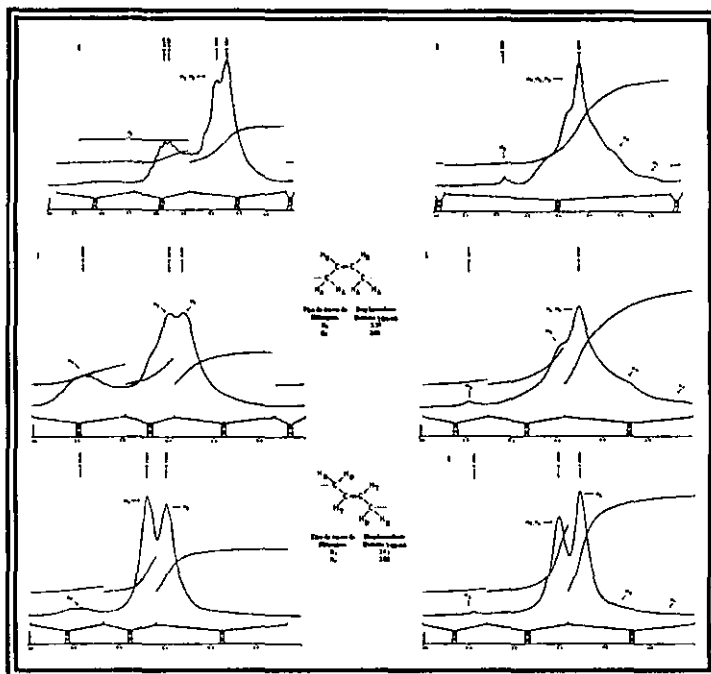


Figura 4.4.4, Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz), amplificación de señales de unidades *cis* y *trans* en regiones alifática y olefínica.

#### 4.4.2) Análisis de correspondencia entre RMN de $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ y FTIR.

Como ya se comentó en los casos anteriores, antes de proceder al análisis de los resultados es conveniente enfatizar que se desconoce el contenido "real" de las diferentes unidades estructurales en cada uno de los copolímeros en cuestión, por lo que la evaluación de los métodos RMN y FTIR no se puede hacer en términos absolutos. Sin embargo, conociendo las condiciones de reacción bajo las cuales fueron preparados dichos copolímeros, así como la información publicada de los efectos del TMEDA sobre la microestructura de este tipo de materiales, se tiene una idea clara de las características que pueden esperarse en cada uno de dichos polímeros. Por lo tanto, la bondad (efectividad) de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  y FTIR para determinar la microestructura y composición de este tipo de copolímeros se calificó en términos de la descripción que se realizó con cada uno de ellos.

**Unidades vinílicas (RMN de  $^{13}\text{C}$  contra FTIR).**

En la Tabla 4.4.11 los porcentajes de unidades vinílicas obtenidos para cada uno de los diferentes copolímeros modelo SBR al azar con bajo contenido de estireno determinados vía RMN de  $^{13}\text{C}$  empleando los métodos RATE y RAE así como también los porcentajes determinados vía FTIR. Por otra parte en la Gráfica 4.4.17, se presenta la variación de dichos porcentajes en función del contenido de TMEDA y del método empleado para su determinación.

De la tabla anterior se tienen las siguientes observaciones:

1) Los valores obtenidos por los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] son relativamente diferentes ( $\pm 2\%$ ) para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121); sin embargo, cuando se tienen relaciones molares  $n\text{-BuLi:TMEDA} \geq 1:1$ , dichos porcentajes son prácticamente idénticos ( $\pm 0.5\%$ );

2) Para el caso de la muestra M-0121, los porcentajes obtenidos por los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] difieren de aquellos obtenidos vía FTIR de la forma siguiente: el valor obtenido mediante el método  $^{13}\text{C}$ -RATE-V(SII<sub>17</sub>) concuerda con el obtenido vía FTIR ( $\sim 8\%$ ), mientras que el obtenido vía el método  $^{13}\text{C}$ -RATE-V(SII<sub>2</sub>) difiere por un 3% respecto del de FTIR;

3) Para el caso de la muestra M-0123 no existen diferencias importantes entre los valores obtenidos mediante los dos métodos de RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] y FTIR; sin embargo, aquellos obtenidos vía los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] difieren por aproximadamente un 13 a 15% por arriba de los anteriores.

4) Para el caso del polímero sintetizado con la mayor cantidad de TMEDA (muestra M-0124), los resultados obtenidos mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] son muy similares entre sí, coincidiendo en un porcentaje del 57%; sin embargo dichos valores difieren de aquellos obtenidos vía FTIR (50%). Adicionalmente, se tiene que aquellos obtenidos por los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[V(SII<sub>2</sub>) y V(SII<sub>17</sub>)] difieren de los anteriores por aproximadamente un 18 y 26% respectivamente.

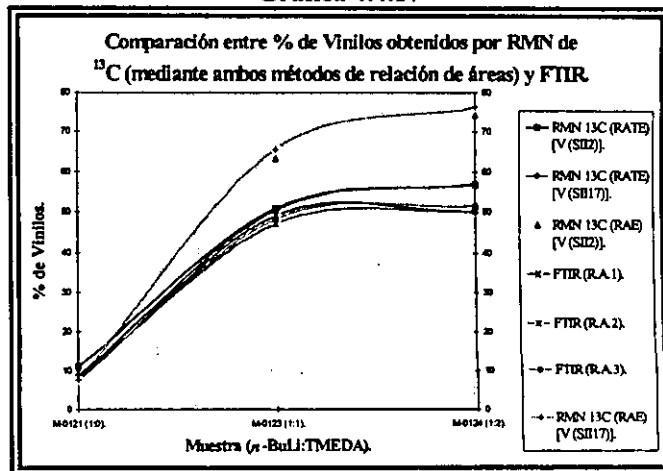
5) Para el caso de la muestra M-0124 se observa que los porcentajes obtenidos vía FTIR son muy similares a los de M-0123;

6) Los resultados obtenidos vía de FTIR mediante los tres métodos posibles: FTIR-RA1, FTIR-RA2 y FTIR-RA3 son muy similares entre sí, dentro de cada una de las diferentes muestras de copolímeros analizados.

Tabla 4.4.11

| Técnica.                    |  | Muestra M-0121 (1:0).  |                         |       |
|-----------------------------|--|------------------------|-------------------------|-------|
|                             |  | % de Vinilos.          |                         |       |
|                             |  | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 11.07                  | 8.82                    |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 8.95                   | 7.61                    |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       |  | 7.70                   | 8.28                    | 8.22  |
| Técnica.                    |  | Muestra M-0123 (1:1).  |                         |       |
|                             |  | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 50.94                  | 50.43                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 63.32                  | 65.64                   |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       |  | 49.13                  | 50.21                   | 51.59 |
| Técnica.                    |  | Muestra M-0124 (1:2).  |                         |       |
|                             |  | V (SII <sub>2</sub> ). | V (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). |  | 56.85                  | 57.01                   |       |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  |  | 74.40                  | 76.45                   |       |
|                             |  | RA1                    | RA2                     | RA3   |
| FTIR.                       |  | 50.11                  | 47.13                   | 48.16 |

Gráfica 4.4.17





A partir de la Gráfica 4.4.17, se observa que los contenido de unidades vinílicas determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  presentan tendencias las cuales presentan una correspondencia diferente respecto a la que describen los porcentajes obtenidos por FTIR dependiendo de que método de relación de áreas se empleó para su cálculo: RATE o RAE; observándose en general, que cuando no se emplea TMEDA en la síntesis de dichos polímeros (muestra M-0121), los porcentajes determinados mediante ambos métodos de relaciones de áreas RATE- $V(\text{Si}_{1,7})$  y RAE- $[V(\text{Si}_{1,7}) \text{ y } V(\text{Si}_{1,7})]$ , presentan una muy buena correspondencia con aquellos determinados mediante FTIR, ya que los resultados son muy similares entre sí, coincidiendo en un porcentaje de vinilos del 8 %; sin embargo, conforme se incrementa el contenido de TMEDA (muestras M-0123 y M-0124) los porcentajes determinados mediante los métodos RATE- $[V(\text{Si}_{1,7}) \text{ y } V(\text{Si}_{1,7})]$  y RAE- $[V(\text{Si}_{1,7}) \text{ y } V(\text{Si}_{1,7})]$ , presentan una correspondencia con aquellos de FTIR diferente, la cual depende del método de cálculo empleado. Observándose que las tendencias que describen los resultados obtenidos por los métodos RATE- $[V(\text{Si}_{1,7}) \text{ y } V(\text{Si}_{1,7})]$  y FTIR, son si no idénticas, al menos si muy similares entre sí, mientras que por otra parte, la tendencia que describen o presentan los resultados obtenidos vía los métodos RAE- $[V(\text{Si}_{1,7}) \text{ y } V(\text{Si}_{1,7})]$  difiere bastante de aquella de los anteriores.

**Unidades vinílicas (RMN de <sup>1</sup>H contra FTIR).**

En la Tabla 4.4.12 se presentan los porcentajes de unidades vinílicas calculados vía RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz), junto con aquellos calculados vía FTIR. Mientras que en la Gráficas 4.4.18 y 4.4.19, se presenta la variación de dichos porcentajes en función del contenido de TMEDA empleado en la síntesis de cada uno de dichos polímeros.

Tabla 4.4.12

| Técnica.                      | Muestra M-0121 (% de Vinilos). |       |       |       |       |       |       |        |
|-------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                               | RO                             | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| RMN <sup>1</sup> H (300 MHz). | 8.63                           |       |       |       | 8.74  | 8.83  |       |        |
| RMN <sup>1</sup> H (500 MHz). | 8.98                           | 8.98  | 11.35 | 9.09  | 8.79  | 8.89  | 10.98 | 11.17  |
|                               | RA1                            |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR.                         | 7.70                           |       | 8.28  |       |       | 8.22  |       |        |
| Técnica.                      | Muestra M-0123 (% de Vinilos). |       |       |       |       |       |       |        |
|                               | RO                             | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| RMN <sup>1</sup> H (300 MHz). | 49.32                          | 39.86 | 46.57 | 46.71 | 40.00 | 51.35 | 51.52 | 43.01  |
| RMN <sup>1</sup> H (500 MHz). | 49.64                          | 49.67 | 42.08 | 47.37 | 45.66 | 50.10 | 50.20 | 43.60  |
|                               | RA1                            |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR.                         | 49.13                          |       | 50.21 |       |       | 51.59 |       |        |
| Técnica.                      | Muestra M-0124 (% de Vinilos). |       |       |       |       |       |       |        |
|                               | RO                             | ROA*  | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RA**  | RAC*** |
| RMN <sup>1</sup> H (300 MHz). | 57.41                          | 57.63 | 45.55 | 53.32 | 53.45 | 59.87 | 45.68 | 59.87  |
| RMN <sup>1</sup> H (500 MHz). | 60.30                          | 60.29 | 42.26 | 54.11 | 52.31 | 58.61 | 58.61 | 40.51  |
|                               | RA1                            |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR.                         | 50.11                          |       | 47.13 |       |       | 48.16 |       |        |

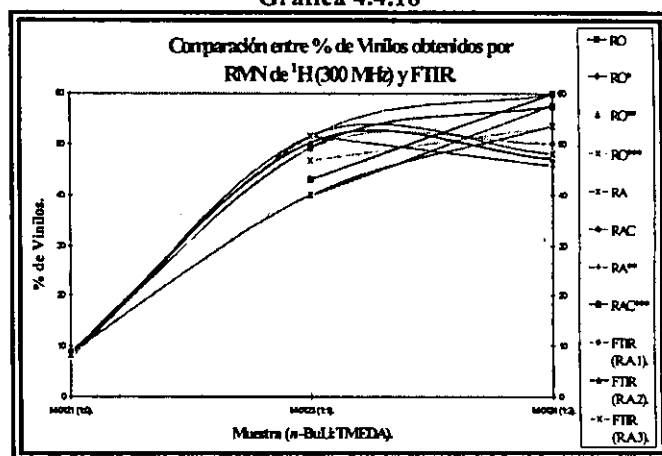
De la tabla anterior se tienen las siguientes observaciones:

1) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121) los porcentajes obtenidos vía RMN de <sup>1</sup>H mediante los métodos de cálculo: RO, RA y RAC (300 y 500 MHz); y RO\*, RO\*\*\* (500 MHz) resultaron ser muy similares entre sí, ya estos coinciden en un porcentaje de unidades vinílicas del 9 %; mientras que aquellos obtenidos mediante los métodos RO\*\*, RA\*\* y RAC\* (500 MHz) coinciden en un porcentaje del 11 %; observándose por otra parte, que los primeros presentan una mayor similitud con aquellos obtenidos vía FTIR en donde el porcentaje es del 8 %;

2) Para el caso de la muestra M-0123, se observa que solo aquellos porcentajes obtenidos mediante los métodos de cálculo: RO, RAC y RA\*\* (300 y 500 MHz) coinciden en un porcentaje de vinilos del 50 ± 1 %, el cual a su vez es el mismo porcentaje determinado vía FTIR, además de que estos coincide con el porcentaje obtenido vía RMN de <sup>13</sup>C-RATE en donde se determinó un 50 a 51 %;

3) Para el caso de la muestra M-0124, solo aquellos porcentajes determinados mediante los métodos RO, ROA\* (300 MHz), RA\*\* y RAC (500 MHz) coinciden en un porcentaje del 57 a 58 % de unidades vinílicas, el cual a su vez es el mismo obtenido por RMN de <sup>13</sup>C-RATE (57 %). Además los porcentajes determinados por FTIR (50 %) son prácticamente los mismo que para M-0123 (49 %).

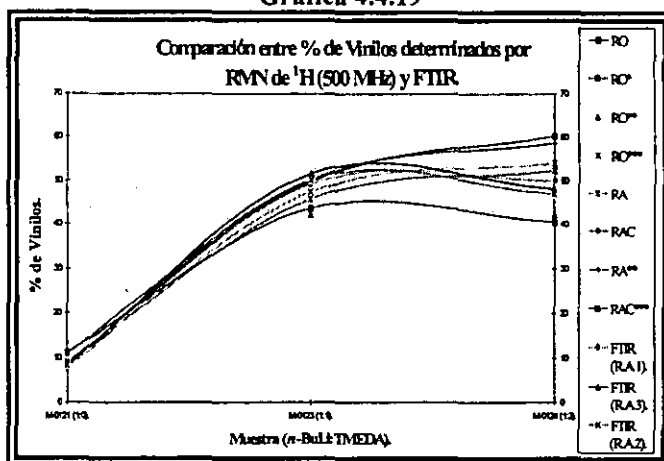
Gráfica 4.4.18



4) Conforme se incrementa el contenido de TMEDA en la relación molar *n*-BuLi:TMEDA, se observa que las diferencias entre los porcentajes determinados mediante las ocho diferentes formas de cálculo presenta una mayor discrepancia entre ellos.

En la Gráficas 4.4.18 y 4.4.19, se presentan las variaciones de los contenidos de unidades vinílicas determinados mediante RMN <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz, respectivamente) en función del contenido de TMEDA empleado durante la síntesis de los materiales en cuestión; de dichas gráficas se puede ver que en los casos de los polímeros producidos con una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA < 1:1 no hay diferencias importantes entre las diferentes posibilidades de cálculo por RMN de <sup>1</sup>H y FTIR; sin embargo, cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA ≥ 1:1 se presentan diferencias considerables entre las diversas posibilidades de cálculo por RMN de <sup>1</sup>H y FTIR, observándose en general que solo las tendencias que describen los resultados obtenidos mediante los métodos de cálculo marcados como RO (300 MHz) y RAC (500 MHz) son similar a las obtenidas vía RMN <sup>13</sup>C-RATE, ya que con respecto a la que describen los resultados de FTIR, estos difieren cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es de 1:2

Gráfica 4.4.19



observándose en general que solo las tendencias que describen los resultados obtenidos mediante los métodos de cálculo marcados como RO (300 MHz) y RAC (500 MHz) son similar a las obtenidas vía RMN <sup>13</sup>C-RATE, ya que con respecto a la que describen los resultados de FTIR, estos difieren cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es de 1:2

#### Unidades *Trans*-1,4 (RMN de <sup>13</sup>C contra FTIR).

En la Tabla 4.4.13 se presentan los porcentajes de unidades *trans* determinados mediante RMN de <sup>13</sup>C empleando ambos métodos de relaciones de áreas: RATE y RAE, junto con aquellos calculados mediante FTIR, para cada uno de los SBR's al azar con bajo contenido de estireno (10 %). Por otra parte en la Gráfica 4.4.20, se presentan las tendencias que describen estos porcentajes en función del contenido de TMEDA utilizado durante la síntesis de dichos polímeros. De la tabla anterior se puede observar lo siguiente:

1) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121) los contenidos de unidades *trans* calculados por los métodos RMN <sup>13</sup>C-RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] y RMN <sup>13</sup>C-RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] coinciden en un porcentaje del 52 ± 1 %, mientras que por FTIR se determino un 52 %;

2) Cuando se emplea una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:1 (muestra M-0123) se aprecian diferencias entre los porcentajes obtenidos mediante los diversos métodos; observándose que mientras los porcentajes obtenidos por los métodos RMN <sup>13</sup>C-RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] coinciden en un porcentaje de unidades *trans* del 28 a 29 %, los obtenidos mediante los métodos RMN <sup>13</sup>C-RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] coinciden en uno del 20 a 21 %; mientras que los obtenidos vía FTIR coinciden en un porcentaje del 26 %;

Tabla 4.4.13

| Técnica.                    | Muestra M-0121 (1:0).            |                         |       |
|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------|
|                             | % de Unidades <i>Trans</i> -1,4. |                         |       |
|                             | T (SII <sub>2</sub> ).           | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN <sup>13</sup> C (RATE). | 51.81                            | 53.12                   |       |
| RMN <sup>13</sup> C (RAE).  | 51.66                            | 52.42                   |       |
| FTIR.                       | RA1                              | RA2                     | RA3   |
|                             |                                  | 52.44                   | 52.49 |
| Técnica.                    | Muestra M-0123 (1:1).            |                         |       |
|                             | T (SII <sub>2</sub> ).           | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN <sup>13</sup> C (RATE). | 27.99                            | 28.83                   |       |
| RMN <sup>13</sup> C (RAE).  | 21.03                            | 19.70                   |       |
| FTIR.                       | RA1                              | RA2                     | RA3   |
|                             |                                  | 26.13                   | 25.89 |
| Técnica.                    | Muestra M-0124 (1:2).            |                         |       |
|                             | T (SII <sub>2</sub> ).           | T (SII <sub>17</sub> ). |       |
| RMN <sup>13</sup> C (RATE). | 25.95                            | 26.50                   |       |
| RMN <sup>13</sup> C (RAE).  | 14.75                            | 13.57                   |       |
| FTIR.                       | RA1                              | RA2                     | RA3   |
|                             |                                  | 21.64                   | 20.91 |

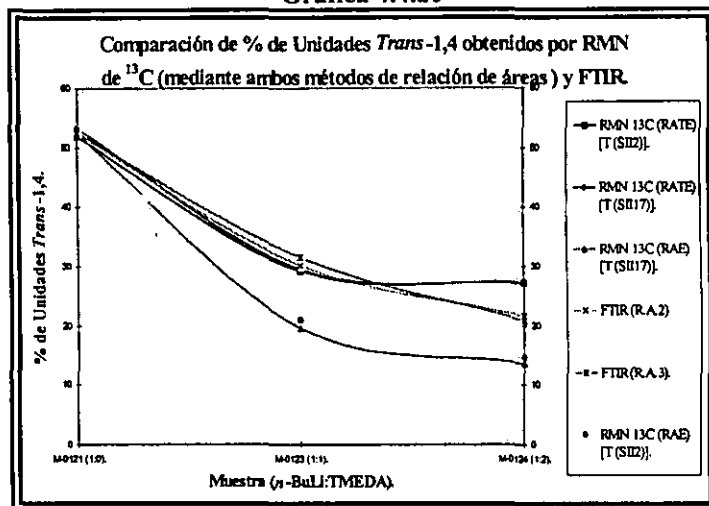
3) Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es de 1:2, los porcentajes determinados mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] coinciden en un porcentaje del 26 %, mientras que aquellos determinados por los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] coinciden en un porcentaje del 14 %, los cuales a su vez difieren del porcentaje obtenido vía FTIR (21 %) por 5 y 7 %, respectivamente.

En la Gráfica 4.4.20 se puede observar que cuando no se emplea TMEDA durante la síntesis de SBR's al azar con bajo contenido de estireno (muestra M-0121) los porcentajes de unidades *trans* determinados mediante los diferentes métodos: RATE, RAE y FTIR presentan resultados muy similares entre sí ya que los tres métodos coinciden en un porcentaje del 52-53 %; sin embargo, conforme el contenido de TMEDA es incrementado (muestra M-0123) y con ello la disminución de unidades *trans*, se aprecian diferencias en las tendencias que presentan los porcentajes determinados mediante los diversos métodos, observándose que la

correspondencia entre los valores o porcentajes para el caso de los métodos FTIR y  $^{13}\text{C}$ -RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] son si no idénticas, al menos si muy similares entre sí, e incluso mucho mejor que la que se presenta con los métodos  $^{13}\text{C}$ -RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] la cual tiende a ser bastante diferente; no obstante, cuando el contenido de TMEDA es adicionalmente incrementado (muestra M-0124) se tiene que la correlación entre los resultados obtenidos mediante los métodos RATE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)] y FTIR ya no es tan buena como en el caso anterior; sin embargo, es mejor aún que la del método RAE-[T(SII<sub>2</sub>) y T(SII<sub>17</sub>)].

Por otra parte, el análisis de correspondencia permite observar que independientemente del método de cálculo empleado en la determinación del contenido de unidades *trans*, el incremento de la cantidad de TMEDA se traduce en una disminución del contenido de dichas unidades a costa de un incremento del de unidades vinílicas.

Gráfica 4.4.20



**Unidades *Trans*-1,4 (RMN de <sup>1</sup>H contra FTIR).**

En la Tabla 4.4.14 se presentan los porcentajes de unidades *trans* calculados vía RMN de <sup>1</sup>H (300 y 500 MHz), junto con aquellos calculados por FTIR.

Tabla 4.4.14

| Técnica.           | Muestra M-0121 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |       |       |       |       |       |        |
|--------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| RMN <sup>1</sup> H | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz            | 43.35   |       |       |       | 52.64 | 54.34 |       |        |
| 500 MHz            | 49.10   | 49.10 | 48.49 | 49.73 | 53.17 | 54.85 | 51.89 | 53.85  |
|                    | RA1   |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR               |   |       |       | 52.44 |       |       | 52.49 |        |
| Técnica.           | Muestra M-0123 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |       |       |       |       |       |        |
| RMN <sup>1</sup> H | RO  | RO*   | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz            | 19.56   | 27.07 | 24.05 |       |       |       |       |        |
| 500 MHz            | 20.25   | 20.21 | 26.30 | 23.90 |       |       |       |        |
|                    | RA1   |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR               |   |       |       | 26.13 |       |       | 25.89 |        |
| Técnica.           | Muestra M-0124 (% de Unidades <i>Trans</i> -1,4). |       |       |       |       |       |       |        |
| RMN <sup>1</sup> H | RO  | ROA*  | RO**  | RO*** | RA    | RAC   | RAC*  | RAC*** |
| 300 MHz            |   |       |       |       |       |       |       |        |
| 500 MHz            |   |       |       |       |       |       |       |        |
|                    | RA1   |       | RA2   |       |       | RA3   |       |        |
| FTIR               |   |       |       | 21.64 |       |       | 20.91 |        |

De la tabla anterior se pueden observar los siguientes aspectos:

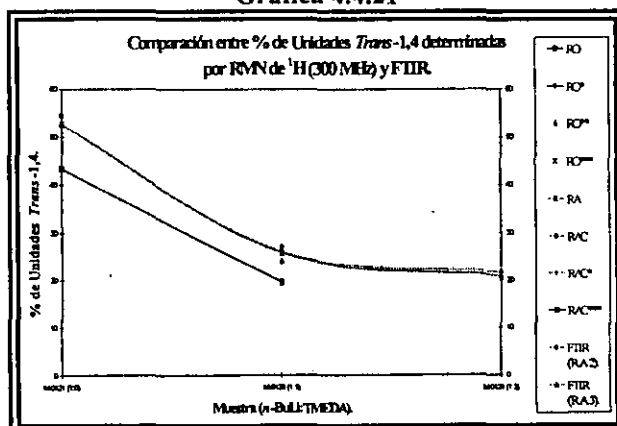
1) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121) los porcentajes determinados mediante las ocho diferentes posibilidades de cálculo difieren en cuanto al porcentaje de unidades *trans*, observándose que aquellos obtenidos mediante los métodos RO, RO\*, RO\*\* y RO\*\*\* coinciden en un porcentaje del 49 %; mientras que los obtenidos por RA, RAC, RAC\* y RAC\*\*\* coinciden en un porcentaje del  $53 \pm 1$  %; y aquellos obtenido vía FTIR en un 52 %.

2) Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es 1:1 (muestra M-0123) solo fue posible determinar el contenido de unidades *trans* mediante las señales correspondientes a la región olefínica del espectro mediante los métodos de cálculo marcados como: RO, RO\*, RO\*\* y RO\*\*\*; sin embargo, solo aquellos obtenidos por los métodos RO\* a 300 MHz (27 %); RO\*\* a 300 y 500 MHz (24 a 26 %); y RO\*\*\* a 500 MHz (24 %) son relativamente similares al obtenido vía FTIR (26 %);

3) Cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA fue 1:2 (muestra M-0124), no se reportan porcentajes de unidades *trans*, debido a que no es posible determinarlos independientemente del contenido de unidades *cis*; no obstante, mediante FTIR se determinó un porcentaje del 21 %.

En las Gráficas 4.4.21 y 4.4.22, se presenta la tendencia que describen los porcentajes de unidades *trans* en función del contenido de TMEDA empleado en la síntesis de SBR's al azar con 10 % de estireno; sin embargo, se observa que en ambos casos (300 y 500 MHz) no fue posible determinar la correspondencia entre las tendencias que describen los porcentajes de unidades *trans* determinados mediante RMN con aquellos de FTIR en todo el rango de concentración de TMEDA estudiado, debido a que mediante algunos métodos no fue posible

Gráfica 4.4.21



determinar el contenido de dichas unidades independientemente del de unidades *cis*.

Además de la Gráfica 4.4.22, se puede observar que las tendencias que describen los métodos RO\*\* y RO\*\*\* (500 MHz) cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA es  $\leq 1:1$  no difieren de manera considerable de aquella que describen los porcentajes obtenidos vía FTIR.

No obstante lo anterior, el análisis de correspondencia puede ser hecho de una forma muy generalizada a partir de los datos presentados en la Tabla 4.4.15, en donde se reportan los porcentajes promedio de unidades *trans* obtenidos vía RMN de  $^1\text{H}$  a 300 y 500 MHz, así como las diferencias que tienen dichos porcentajes promedio respecto del valor promedio para los resultados obtenidos vía FTIR. Observándose de dicha tabla que la correlación entre los porcentajes determinados mediante RMN de  $^1\text{H}$  y aquellos determinados mediante FTIR es buena para el caso de los datos calculados mediante el empleo de las señales correspondientes a la región alifática del espectro ya que a lo muchos estos se encuentran un 2 % por debajo de aquellos obtenidos vía FTIR.

Gráfica 4.4.22

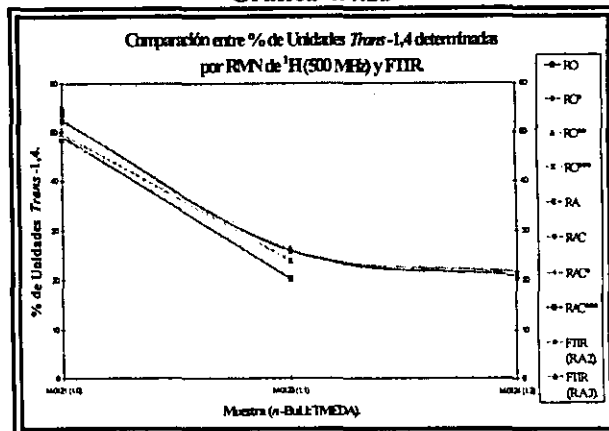


Tabla 4.4.15

| Muestra ( <i>n</i> -BuLi:TMEDA). | RMN de $^1\text{H}$ (300 MHz) % de Unidades Trans-1,4 Promedio. |                  |                            |       |
|----------------------------------|---|------------------|----------------------------|-------|
|                                  | Región Olefínica  | Región Alifática | RMN $^1\text{H}$ (300 MHz) | FTIR  |
| M-0121 (1:0)                     | 43.35 (- 9.11)  | 52.49 (+ 0.03)   | 50.11 (- 2.35)             | 52.46 |
| M-0123 (1:1)                     | 23.56 (- 2.45)  |                  | 23.56 (- 2.45)             | 26.01 |
| M-0124 (1:2)                     |   |                  |                            | 21.27 |
| Muestra ( <i>n</i> -BuLi:TMEDA). | RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz) % de Unidades Trans-1,4 Promedio. |                  |                            |       |
|                                  | Región Olefínica  | Región Alifática | RMN $^1\text{H}$ (500 MHz) | FTIR  |
| M-0121 (1:0)                     | 49.49 (- 5.62)  | 52.72 (- 2.39)   | 52.76 (- 2.35)             | 55.11 |
| M-0123 (1:1)                     | 34.65 (- 7.51)  |                  | 34.65 (- 7.51)             | 42.16 |
| M-0124 (1:2)                     |   |                  |                            | 29.55 |

Los valores entre paréntesis representan la diferencia entre el valor promedio de dicha casilla y el valor promedio de la casilla de FTIR correspondiente al mismo renglón. El signo (+) nos indica que el valor promedio de dicha casilla difiere tantas unidades como se indica por arriba del valor promedio para FTIR, mientras que el signo (-) no indica que el valor promedio de dicha casilla difiere tantas unidades como se indica por debajo del valor promedio para FTIR.

### Estireno total (RMN de $^{13}\text{C}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.4.16 se presentan los porcentajes de estireno total determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  empleando ambos métodos de relaciones de áreas, RATE y RAE, junto con aquellos calculados mediante FTIR, para cada uno de los copolímeros modelos de esta serie.

Tabla 4.4.16

| Técnica.                    | Muestra M-0121 (1:0). |                        |      | Muestra M-0123 (1:1). |                        |       | Muestra M-0124 (1:2). |                        |      |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------|------|-----------------------|------------------------|-------|-----------------------|------------------------|------|
|                             | % de Estireno.        |                        |      | % de Estireno.        |                        |       | % de Estireno.        |                        |      |
|                             | S (SI <sub>1</sub> ). | S (SI <sub>16</sub> ). |      | S (SI <sub>1</sub> ). | S (SI <sub>16</sub> ). |       | S (SI <sub>1</sub> ). | S (SI <sub>16</sub> ). |      |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RATE). | 1.01                  | 3.45                   |      | 7.21                  | 8.17                   |       | 7.58                  | 7.23                   |      |
| RMN $^{13}\text{C}$ (RAE).  | 3.50                  | 0.69                   |      | 8.81                  | 10.39                  |       | 9.70                  | 9.46                   |      |
|                             | RA1                   | RA2                    | RA3  | RA1                   | RA2                    | RA3   | RA1                   | RA2                    | RA3  |
| FTIR.                       | 3.13                  | 3.83                   | 3.35 | 10.62                 | 10.47                  | 10.92 | 11.34                 | 9.81                   | 9.31 |

De dicha tabla se tienen las siguientes observaciones:

1) En el caso del SBR sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121) los porcentajes determinados mediante los tres métodos:  $^{13}\text{C}$ -RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>16</sub>)],  $^{13}\text{C}$ -RAE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>16</sub>)] y FTIR, son substancialmente más pequeños (1 a 3 %) que el contenido teórico (10 %), e incluso menores que los determinados en el caso de las muestras M-0123 y M-0124;

2) Cuando la relación molar *n*-BuLi:TMEDA fue  $\geq 1:1$  (muestras M-0123 y M-0124) los porcentajes determinados mediante los métodos RATE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>16</sub>)] son aún menores que el valor teórico (10 %); no obstante, son substancialmente más parecidos que en el caso anterior: para M-0123 se tienen de un 7 a 8 %, mientras que para M-0124 un 7 %;

3) Para el caso de las muestras M-0123 y M-0124, los porcentajes determinados mediante FTIR, son en algunos casos iguales al valor teórico y en otros incluso mayores. Además los porcentajes determinados mediante los métodos RAE-[S(SII<sub>1</sub>) y S(SII<sub>16</sub>)] son muy parecidos, ya que para el primer caso (M-0123) se determinó de un 9 a 10 %, mientras que para el segundo (M-0124) un 9 %;

### Estireno total (RMN de $^1\text{H}$ contra FTIR).

En la Tabla 4.4.17 se presentan los porcentajes de estireno total calculados vía RMN de  $^1\text{H}$  (300 y 500 MHz) junto con aquellos calculados por FTIR.

Tabla 4.4.17

| Técnica          | Estireno total, muestra M-0121 |      |      |       |      |      |       |      |        |
|------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|------|-------|------|--------|
| RMN $^1\text{H}$ | RO                             | RO*  | RO** | RO*** | RA   | RAC  | RA**  | RAC* | RAC*** |
| 300 MHz          | 2.15                           |      |      |       | 2.18 | 2.20 |       |      |        |
| 500 MHz          | 2.12                           | 2.12 | 2.09 | 2.14  | 2.07 | 2.10 | 2.02  |      | 2.06   |
| FTIR             | RA1                            |      |      | RA2   |      |      | RA3   |      |        |
|                  | 3.13                           |      |      | 3.83  |      |      | 3.35  |      |        |
| Técnica          | Estireno total, muestra M-0123 |      |      |       |      |      |       |      |        |
| RMN $^1\text{H}$ | RO                             | RO*  | RO** | RO*** | RA   | RAC  | RA**  | RAC* | RAC*** |
| 300 MHz          | 5.13                           |      | 5.61 | 5.02  | 5.03 | 5.50 | 5.63  | 5.52 | 6.03   |
| 500 MHz          | 5.23                           | 5.24 | 5.48 | 5.01  | 4.83 | 5.28 | 5.28  | 5.29 | 5.67   |
| FTIR             | RA1                            |      |      | RA2   |      |      | RA3   |      |        |
|                  | 10.62                          |      |      | 10.47 |      |      | 10.92 |      |        |
| Técnica          | Estireno total, muestra M-0124 |      |      |       |      |      |       |      |        |
| RMN $^1\text{H}$ | RO                             | RO*  | RO** | RO*** | RA   | RA** | RAC   | RAC* | RAC*** |
| 300 MHz          | 5.37                           | 5.39 | 5.79 | 5.00  | 5.01 | 5.80 | 5.58  | 5.58 | 6.30   |
| 500 MHz          | 5.09                           | 5.09 | 5.71 | 4.59  | 4.45 | 4.96 | 4.96  | 5.49 | 5.89   |
| FTIR             | RA1                            |      |      | RA2   |      |      | RA3   |      |        |
|                  | 11.34                          |      |      | 9.81  |      |      | 9.31  |      |        |

De la tabla anteriores se tienen las siguientes observaciones:

1) Todos los porcentajes obtenidos a 300 y 500 MHz empleando las diferentes formas o métodos de cálculo, se encuentran por debajo del valor teórico (30 %);

2) Para el caso del copolímero sintetizado sin TMEDA (muestra M-0121) se tiene que los porcentajes determinados mediante las diferentes posibilidades de cálculo así como por FTIR son substancialmente más pequeños que el valor teórico (10 %), ya que en el primer caso todos los métodos coinciden en un porcentaje del 2 %, mientras que en el segundo caso (FTIR) del 3 %;

3) Para el caso de los copolímeros sintetizados con una relación molar *n*-BuLi:TMEDA  $\geq 1:1$ , los porcentajes obtenidos mediante los diferentes métodos de cálculo son menores que el valor teórico ya que para ambos casos dichos métodos coinciden en un porcentaje del 5 %; mientras que para el caso de FTIR se tiene un porcentaje del 10 a 11 % en ambos casos;

**Análisis de la correspondencia entre RMN ( $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ) y FTIR<sup>2</sup>.**

Las diferencias que se presentan entre los porcentajes de unidades vinílicas y *trans*-1,4, obtenidos a partir del empleo de las señales correspondientes, en cada uno de los métodos empleados (RATE y RAE), como ya se comentó en el caso de los SBR's en bloque modelos (inciso 4.2) y SBR al azar con 30 % de estireno (inciso 4.3), es probable por una parte que se deban a las diferencias en el efecto nuclear *overhauser* (NOE)<sup>(62)</sup>, cuyo valor varía dependiendo del tipo de átomo de carbono. Sin embargo, en el presente trabajo se supone que durante el experimento de RMN todas las muestras analizadas fueron corridas aplicando una técnica de desacoplamiento heteronuclear de protón, la cual en teoría anula la presencia del NOE. Dicha técnica consiste en la aplicación del campo o frecuencia desacopladora en la tercera etapa del proceso de RMN por pulsos; es decir, durante la etapa de detección o adquisición de datos; sin embargo, debido a que nosotros no tuvimos control sobre el manejo del espectrómetro de RMN, desconocemos la exactitud con la cual haya sido aplicado el procedimiento de la obtención de los espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  cuantitativos; es decir, sin NOE.

No obstante lo anterior, es también muy probable que dichas diferencias sean debidas a que el método RAE no toma en cuenta las contribuciones de aquellas señales de resonancia las cuales son debidas a unidades-1,4 (*cis* y *trans*) formando secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las dos señales específicas  $S_3$  y  $S_{11}$  correspondientes a unidades *cis* y *trans*, respectivamente (Tabla 2.14, inciso 2.4). Con lo cual la fracción mol total que representan las señales correspondientes a unidades vinílicas y *trans*-1,4 obtenidas mediante el método RAE, no son las correctas, ya que en el primer caso se encuentra sobre valuada por el hecho de no considerar todas aquellas señales que presenten contribuciones correspondientes a unidades *trans*, teniéndose que dichas señales tienden considerablemente a incrementarse con el aumento del contenido de TMEDA como se puede apreciar a partir de los espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (región alifática) correspondientes a las muestras M-0123 y M-0124 (Figura 4.4.1 b y c, respectivamente), con lo cual el espectro se vuelve más complejo.

Para explicar los resultados y observaciones planteadas en el caso de RMN de  $^1\text{H}$ , debemos recordar que en el caso de esta técnica el ancho de la ventana espectral de  $^1\text{H}$  (10 ppm) el cual es considerablemente pequeño impide que exista o se de una adecuada distribución de las señales de resonancia, lo cual es bastante evidente en el espectro correspondiente al polímero preparado con el mayor contenido de TMEDA (muestra M-0124); por lo cual es de suponer que aquellos porcentajes que son mayores a los obtenidos por RMN de  $^{13}\text{C}$ -RATE y FTIR, sean debidos al efecto de traslapamiento de las señales causado por el empleo del TMEDA, él cual como se ha venido comentando tienen la capacidad de incrementar la velocidad de reacción de las adiciones-1,2 (vinílica)<sup>(33, 40)</sup> y estirénicas<sup>(41)</sup>, por lo que en cierto sentido actúa como un aleatorizante de los diferentes tipos de enlaces o unidades estructurales que se forman en las cadenas de SBR's. Por otra parte, el efecto de aleatorización es adicionalmente favorecido por el modo de adición de los monómeros al sistema de reacción, el cual en este caso de SBR's al azar con bajo contenido de estireno fue simultáneo, con lo cual se favoreció la obtención de copolímeros con un grado de aleatorización mayor al obtenido en el caso de los SBR's en bloque.

Por lo que se refiere a los porcentajes obtenidos vía FTIR para el caso de la muestra M-0124, los cuales se observa que son prácticamente los mismos que en el caso de la muestra M-0123, posiblemente se deban a errores en el momento de pesar la cantidad de muestra correspondiente, la cual posiblemente no fue la misma que en los otros casos (M-0121 y M-0123); ya que hay que tener en cuenta que para poder realizar comparaciones cuantitativas entre muestras de polímeros analizadas por FTIR, es necesario trabajar con la misma cantidad de muestra.



**Estireno total  $^{13}\text{C}$ :**

En cuanto a los porcentajes de estireno obtenidos mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  (métodos RATE y RAE), las observaciones planteadas pueden ser explicadas con base en los siguientes aspectos:

1) Para el caso de la muestra M-0121 en donde se determinaron porcentajes de estireno (3 %) muy por inferiores al valor teórico (10 %) mediante los tres métodos (RATE, RAE y FTIR), posiblemente se deba a errores de medición en el momento de adicionar el volumen adecuado de estireno durante la síntesis de dicho polímero.

2) En cuanto a las muestras M-0123 y M-0124, los porcentajes determinados mediante los métodos RATE-[S( $\text{SII}_1$ ) y S( $\text{SII}_{16}$ )], los cuales son relativamente menores (7 a 8 %) que el valor teórico pueden ser debidos a que el tiempo que se dio para que la polimerización del estireno tuviese lugar, no fue el suficiente para hacer que todo el estireno reaccionara adecuadamente, quedando por tanto estireno sin reaccionar.

3) Para el caso de los porcentajes obtenidos mediante los métodos RAE-[S( $\text{SII}_1$ ) y S( $\text{SII}_{16}$ )] en las muestras M-0123 y M-0124, los cuales en algunos casos son muy similares al valor teórico y en otros incluso mayores, son debidos a la presencia de señales correspondientes a unidades *cis* y *trans* en secuencias estructurales diferentes a las consideradas por las señales específicas ( $\text{S}_3$  y  $\text{S}_{11}$ ), lo cual provoca que dichas señales específicas no representen el contenido total de tales unidades en el copolímero, de manera que las señales correspondientes a unidades estirénicas ( $\text{SII}_1$  y  $\text{SII}_{16}$ ) son sobrevaluadas de tal manera que los porcentajes obtenidos a partir de ellas resultan ser mayores a los determinados por el método RATE e incluso mayores que el porcentaje teórico.

**Estireno total  $^1\text{H}$ .**

Los porcentajes de estireno observados en este caso pueden ser debido a cuestiones similares a las planteadas en los puntos 1 y 2, del párrafo anterior.

**4.4.2) Distribución de diadas, longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB) obtenidos vía el método RATE.****Distribución de diadas.**

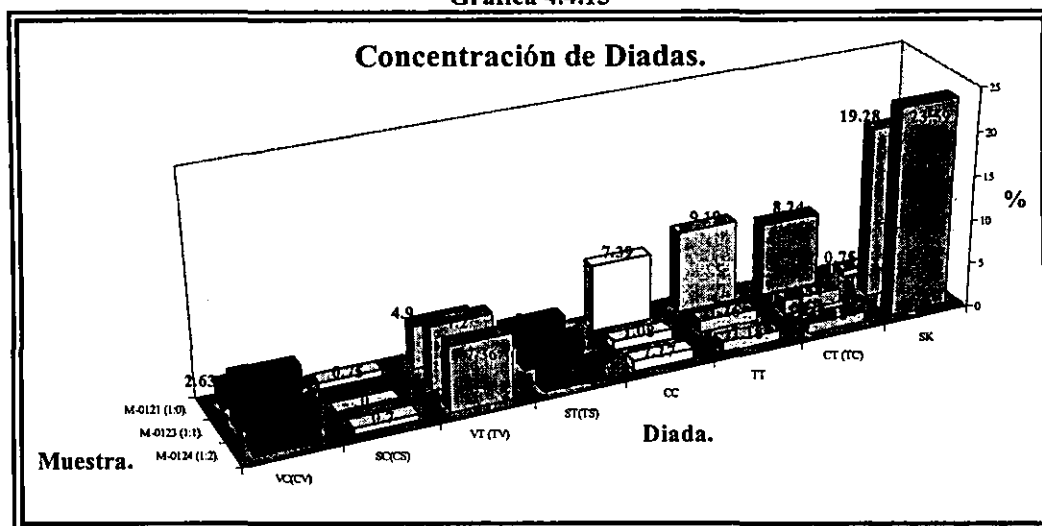
Como ya se ha comentado, una de las ventajas del análisis del análisis de materiales poliméricos por RMN de  $^{13}\text{C}$ , es que dicha técnica permite a diferencia de otras (RMN  $^1\text{H}$ , FTIR) no solo cuantificar la cantidad relativa de los diferentes tipos de unidades estructurales: *cis*, *trans*, vinílicas y estirénicas, sino que además permite estimar la distribución de dichos enlaces en las cadena polimérica.

Tabla 4.4.7, Concentración de diadas (%  $X_i$ )

| Muestra<br>( <i>n</i> -BuLi:TMEDA). | Tipo de Diada. |        |        |        |      |      |        |       |
|-------------------------------------|----------------|--------|--------|--------|------|------|--------|-------|
|                                     | VC(CV)         | SC(CS) | VT(TV) | ST(TS) | CC   | TT   | CT(TC) | SK    |
| M-0121 (1:0)                        | 2.63           | 0.75   | 4.90   | 2.46   | 7.39 | 9.19 | 8.24   | 0.75  |
| M-0123 (1:1)                        | 5.94           |        | 7.19   | 2.65   | 1.08 | 1.26 | 1.54   | 19.28 |
| M-0124 (1:2)                        | 4.50           | 0.70   | 7.36   | 2.04   | 1.17 | 1.18 | 1.18   | 23.59 |

En la tabla anterior se tiene que para el caso de la diada marcada como SK, esta representa la suma total del contenido de las diadas: SV, VS, VV y SS, las cuales no es posible determinar independientemente debido al traslape de las señales correspondientes. Por otra parte, se puede observar que para el caso de la muestra M-0123 no se reportó el contenido de la diada SC debido a que la señal correspondiente a dicho tipo de unión ( $\text{S}_2$ , ver Tabla 2.12, inciso 2.4) no apareció en el espectro correspondiente.

Gráfica 4.4.13



De la gráfica anterior se puede apreciar que la distribución de los diferentes tipos de diadas monoméricas presentes en SBR' al azar, presentan la misma tendencia o variación conforme se incrementa el contenido de TMEDA que en los casos anteriores de SBR en bloque y al azar con 30 % de estireno (inciso 4.2 y 4.3, respectivamente); es decir:

- 1) La concentración de SK se incrementa considerablemente de ~ 0.8 a 23.6 %;
- 2) La concentración de las diadas VC y VT, se incrementa cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  varía de 1:0 a 1:1, observándose por otra parte que cuando dicha relación molar varía de 1:1 a 1:2, las concentración de VC disminuye ligeramente, mientras que la de VT continua incrementándose;
- 3) Las concentración de la diada ST tienden a incrementarse cuando la relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  varía de 1:0 a 1:1, mientras que cuando dicha relación varía de 1:1 a 1:2, se presenta una ligera disminución en la concentración de dicha diada. Por otra parte, para el caso de la diada SC, no fue posible determina la concentración de ésta en todo el rango de concentración de TMEDA, ya que para el caso de la muestra M-0123 no fue posible determinarlo debido a que en el espectro de  $^{13}\text{C}$  correspondiente no aparece la señal correspondiente a este tipo de diada ( $S_2$ );
- 4) La concentración de las diadas formadas a base solo de unidades-1,4 (CC, TT y CT) tiende a disminuir considerablemente conforme se incrementa el contenido de TMEDA.
- 5) Si comparamos los datos de distribución de diadas del caso en cuestión con aquellos reportados para el caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno (Tabla 4.3.14 y Gráfica 4.3.19, inciso 4.3), podemos observar aspectos tales como:
  - a) La concentración de diadas formadas a partir de unidades estirénicas y unidades-1,4 (SC y ST) en menor en este caso de SBR's al azar con bajo contenido de estireno, mientras que la de diadas formadas a partir de unidades vinílicas y unidades-1,4 (VC y VT), así como las formadas a base solo de unidades-1,4 (CC, TT y CT) son mayores al las determinadas en el caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno;
  - b) La concentración de la diada SK, se incrementa más rápidamente en el presente caso que en aquel de SBR's al azar con 30 % de estireno.

Las observaciones anteriores pueden explicarse con base en los siguientes puntos:

Como lo han demostrado los resultados de microestructura y composición analizados anteriormente (Tablas 4.4.2 a 4.4.6), la presencia del TMEDA durante la síntesis de SBR's al azar con bajo contenido de estireno, afecta de dos formas a la microestructura de las cadenas poliméricas correspondientes a la parte polibutadiénica: a) modificando la microestructura de dichas cadenas

favoreciendo el incremento del contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del de unidades-1,4; y b) actúa como un agente aleatorizante de las diferentes unidades estructurales (*cis*, *trans* y vinílicas) favoreciendo un mayor grado de aleatorización de dichas unidades a lo largo de las cadenas poliméricas. Es debido a dichos factores que con el incremento del contenido de unidades vinílicas se favorece la formación de diadas formadas a partir de unidades vinílicas, así como aquellas diadas formadas a partir de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4 (VC y VT), reduciéndose por otra parte la probabilidad de que se formen uniones a partir de unidades-1,4 (CC, CT y TT);

Un efecto adicional del TMEDA adicional a los dos mencionados en el párrafo anterior es que dicho compuesto favorece una más rápida incorporación de las moléculas de estireno a las cadenas poliméricas vivas durante la polimerización del butadieno, favoreciendo el incremento del contenido de estireno al azar, resultando en la obtención de un copolímero con una mayor grado de aleatorización, el cual en si depende del valor de la relación *n*-BuLi:TMEDA. Lo anterior a su vez se ve adicionalmente favorecido por la forma o modo de adición de los monómeros al sistema de reacción, el cual en el caso en cuestión fue hecho de manera simultánea; es decir, que la reacción de polimerización se inició a partir de una mezcla de ambos monómeros (butadieno y estireno) con lo cual se favoreció la formación de diadas del tipo SC, ST y SV; no obstante, hay que tener en cuenta que un incremento del contenido de TMEDA favorece la disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) a costa de un incremento en el contenido de unidades vinílicas, por lo cual podemos pensar que cuando no se emplea TMEDA se favorecen las uniones de tipo SC y ST, mientras que cuando el TMEDA se incrementa es muy probable que se favorezcan de manera relativa las uniones de tipo SV sobre las SC y ST.

El hecho de que la concentración de diadas formadas a partir de unidades estirénicas y unidades-1,4 (SC y ST) haya resultado ser menor en este caso de SBR's al azar con bajo contenido de estireno, mientras que la de diadas formadas a partir de unidades vinílicas y unidades-1,4 (VC y VT), así como las formadas a base solo de unidades-1,4 (CC, TT y CT) son mayores al las determinadas en el caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno. Se debe a que en el presente caso se tienen una mayor cantidad de butadieno y una menor de estireno respecto a las del caso de SBR's al azar con 30 % de estireno.

Por otra parte, al igual que en el caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno, en este caso de SBR's con bajo contenido de estireno se tienen la presencia de las señales correspondientes las diadas de tipo estireno-*cis* y estireno-*trans* (señales  $S_2$  y  $S_7$ , Tabla 2.12, inciso 2.4), lo cual es un indicador de que dichos polímeros presentan un cierto grado de aleatorización entre sus faces (butadiénica y estirénica); sin embargo, la intensidad de dichas señales en el caso en cuestión es menor, lo se debe al bajo contenido de estireno.

#### Longitudes promedio de bloques (LPB).

En la Tabla 4.4.8, se reportan las longitudes promedio para los diferentes tipos de bloques que pueden formarse en copolímeros modelo SBR al azar con bajo contenido de estireno.

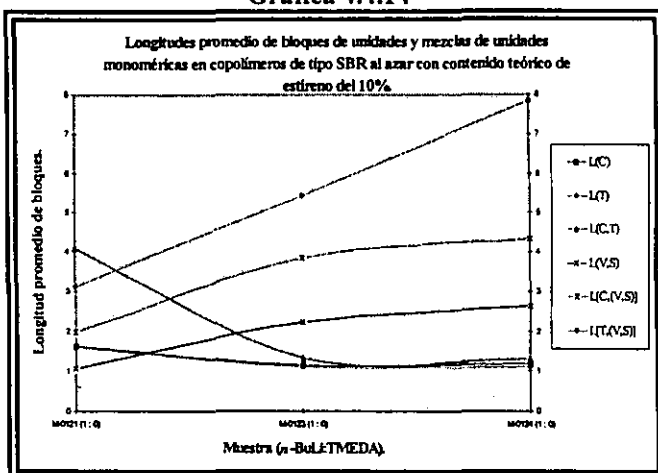
Si comparamos los resultados presentados en dicha tabla con aquellos reportados en el caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno (Tabla 4.3.15, inciso 4.3), podemos observar que para el caso de la muestra M-0121, los valores de LPB para el caso de  $L_{(C)}$ ,  $L_{(T)}$  y  $L_{(C,T)}$  son mayores, mientras que los de  $L_{(V,S)}$ ,  $L_{[C,(V,S)]}$  y  $L_{[T,(V,S)]}$  son menores que aquellos reportados para el caso de la muestra M-0106 (SBR al azar 30 % de estireno sin TMEDA), lo cual es de esperar debido a la mayor

Tabla 4.4.8

| LPB             | Muestra.     |              |              |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|
|                 | M-0121 (1:0) | M-0123 (1:1) | M-0124 (1:2) |
| $L_{(C)}$       | 1.63         | 1.14         | 1.18         |
| $L_{(T)}$       | 1.59         | 1.11         | 1.11         |
| $L_{(C,T)}$     | 4.08         | 1.34         | 1.32         |
| $L_{(V,S)}$     | 1.07         | 2.22         | 2.62         |
| $L_{[C,(V,S)]}$ | 1.96         | 3.83         | 4.32         |
| $L_{[T,(V,S)]}$ | 3.12         | 5.42         | 7.83         |

cantidad de butadieno y menor de estireno empleadas en este caso de SBR's al azar con 10 % de estireno (relación: *butadieno/estireno* = 90/10).

Gráfica 4.4.14



En la Gráfica 4.4.14, se presenta la variación de dichas longitudes promedio en función de la cantidad de TMEDA utilizada durante la síntesis de dichos polímeros. A partir de dicha gráfica se puede observar que las tendencias que describen o presentan las diferentes LPB's, son similares a la observadas en el caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno; es decir, que se presenta una disminución de la LPB para el caso de los bloques formados de: unidades *cis* [ $L_{(C)}$ ], *trans* [ $L_{(T)}$ ] y *cis-trans* [ $L_{(C,T)}$ ]; mientras que para el caso de los bloques de unidades: *vinil-estireno* [ $L_{(V,S)}$ ], *cis*-(vinil y/o estireno) [ $L_{(C,(V,S))}$ ] y *trans*-(vinil y/o estireno) [ $L_{(T,(V,S))}$ ], se presenta un incremento del valor de su LPB.

**Números promedio de bloques (NPB).**

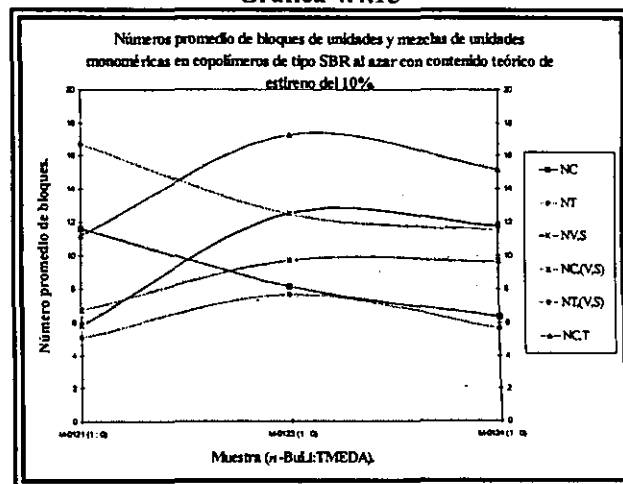
En la Tabla 4.4.9, se reportan los números promedio para los diferentes tipos de bloques presentes en los copolímeros modelo SBR's al azar con bajo contenido de estireno.

Tabla 4.4.9

| NPB             | Muestra.     |              |              |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|
|                 | M-0121 (1:0) | M-0123 (1:1) | M-0124 (1:2) |
| $N_{(C)}$       | 11.63        | 8.17         | 6.38         |
| $N_{(T)}$       | 16.70        | 12.49        | 11.52        |
| $N_{(C,T)}$     | 11.17        | 17.28        | 15.15        |
| $N_{(V,S)}$     | 5.78         | 12.51        | 11.73        |
| $N_{(C,(V,S))}$ | 6.71         | 9.69         | 9.67         |
| $N_{(T,(V,S))}$ | 5.07         | 7.69         | 5.66         |

Si comparamos los resultados presentados en dicha tabla con aquellos reportados en el caso de los SBR's al azar con 30 % de estireno (Tabla 4.3.16, inciso 4.3), podemos observar que para el caso de la muestra M-0121, los valores de NPB para el caso de  $N_{(C)}$ ,  $N_{(T)}$  y  $N_{(C,T)}$  son mayores que aquellos reportados para el caso de la muestra M-0106 (SBR al azar 30 % de estireno sin TMEDA), lo cual es de esperar debido a que con la mayor cantidad de butadieno en este caso existe una mayor probabilidad de que se formen un número mayor de bloques de este tipo; por otra parte, se tienen que los valores de NPB para el caso de  $N_{(V,S)}$ ,  $N_{(C,(V,S))}$  y  $N_{(T,(V,S))}$  son menores que aquellos reportados para el caso de la muestra M-0106, lo cual se atribuye al menor contenido de estireno en el caso de los SBR's en cuestión.

Gráfica 4.4.15



En la Gráfica 4.4.15, se presenta la variación de dichos números promedio de bloques en función de la cantidad de TMEDA utilizada. A partir de dicha gráfica se puede observar que un aumento en el contenido de TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR's con 10 % de estireno ocasiona que los NPB de bloques de unidades: *cis* [ $N_{(C)}$ ] y *trans* [ $N_{(T)}$ ] disminuyan; mientras que los NPB's de los bloques formados de unidades: *cis*-(vinil o estireno) [ $N_{(C,(V,S))}$ ] y *trans*-(vinil o estireno) [ $N_{(T,(V,S))}$ ] aumentan; y los de unidades *cis-trans* [ $N_{(C,T)}$ ] y *vinilo-estireno* [ $N_{(V,S)}$ ] aumentan hasta un punto después del cual disminuyen ligeramente.

**Tendencias de la copolimerización.**

En la Tabla 4.4.10 y Gráfica 4.4.16, se muestran las posibles tendencias de la polimerización hacia la formación de bloques de mezclas de unidades *cis-trans*  $[N_{(C,T)}]$ ,

*cis*-(vinilo y/o estireno)  $[N_{[C,(V,S)]}]$  y *trans*-(vinil y/o estireno)  $[N_{[T,(V,S)]}]$  en

función del contenido de TMEDA empleado en cada uno de los SBR's al azar con bajo contenido de estireno.

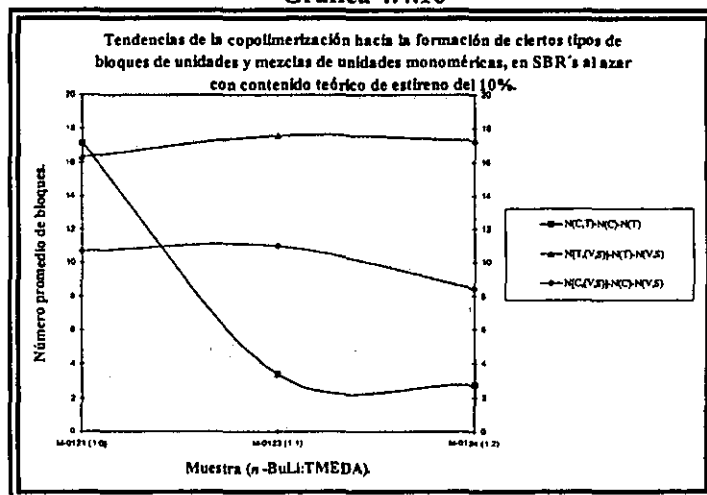
Tabla 4.4.10

| NPB                                     | Muestra.     |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|
|   | M-0121 (1:0) | M-0123 (1:1) | M-0124 (1:2) |
| $ N_{(C,T)} - N_{(C)} - N_{(T)} $       | 17.16        | 3.38         | 2.75         |
| $ N_{[C,(V,S)]} - N_{(C)} - N_{(V,S)} $ | 10.70        | 10.99        | 8.44         |
| $ N_{[T,(V,S)]} - N_{(T)} - N_{(V,S)} $ | 16.31        | 17.59        | 17.31        |

Es claro que el incremento de TMEDA se traduce en una disminución hacia la formación de bloques de unidades *cis-trans*; y un incremento hacia la formación de bloques de unidades *cis*-(vinil o estireno) y *trans*-(vinil o estireno); es decir, hacia la aleatorización del sistema. Estas tendencias concuerdan con las tendencias y observaciones hechas en el caso de las LPB's y NPB's.

Gráfica 4.4.16

Como ya se explicó, la presencia de TMEDA en la síntesis de copolímeros SBR al azar vía solución aniónica, acompleja al átomo de litio asociado a los centros activos alterando la reactividad del carbanión, con lo cual la microestructura de las cadenas poliméricas es modificada favoreciéndose la adición-1,2 (vinílica) sobre la adición 1,4 (*cis* y/o *trans*), además de que se incrementa la rapidez de incorporación de las moléculas de estireno a los centros activos, obteniéndose un copolímero con un alto grado de aleatorización.



Lo anterior se observó en los límites investigados de la concentración de TMEDA durante la en la síntesis de SBR's al azar con bajo contenido de estireno. Más aún, debido al bajo contenido de estireno es muy probable que exista o se de una adición repetida de enlaces -1,2 (formación de bloques de vinilos), así como un alto contenido de estireno al azar, el cual es adicionalmente favorecido por la adición simultánea de los monómeros al sistema de reacción. Lo anterior permite explicar porque un aumento en el contenido de TMEDA se tradujo en un aumento de las LPB's de los bloques que contienen enlaces vinílicos y estirénicos:  $L_{(V,S)}$ ,  $L_{[C,(V,S)]}$ ,  $L_{[T,(V,S)]}$ ; y una disminución en las que no contienen este tipo de enlace:  $L_{(T)}$ ,  $L_{(C)}$  y  $L_{(T,C)}$ .

Por lo tanto, al incrementarse la posibilidad de la adición repetida de unidades vinílicas, así como el aumento del contenido de estireno al azar, debiéramos esperar que aumentaran los NPB's de los bloques que contienen dicho tipo de unidades:  $N_{(V,S)}$ ,  $N_{[C,(V,S)]}$ ,  $N_{[T,(V,S)]}$ ; sin embargo, como se observó en la Gráfica 4.4.15, estos no siempre aumentan sino que se incrementan hasta un punto después del cual disminuyen ligeramente. Para entender los anterior hay que tener en cuenta que conforme se aumenta el contenido de TMEDA, el contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) es cada vez menor, con lo cual las cantidad de este tipo de unidades que pueden entrar a formar parte de las cadenas poliméricas es cada vez menor favoreciendo la formación de una menor cantidad de bloques formados de unidades diferentes a estas con lo cual los NPB's disminuyen. La disminución de  $N_{(C)}$ ,  $N_{(T)}$ , así como

el comportamiento de  $N_{(c,t)}$  se puede explicar considerando como ya se dijo, que la presencia del TMEDA favorece el desarrollo preferente de la adición -1,2 disminuyendo la adición-1,4 (*cis* y *trans*).

Por lo que se refiere a los bloques formados a partir de mezclas de unidades *cis*-vinil o estireno,  $N_{[c(v,s)]}$ ; y *trans*-vinil o estireno,  $N_{[t(v,s)]}$ ; se tiene que la tendencia que presentan dichos NPB's, la cual es la de incrementarse hasta un punto después del cual disminuye ligeramente, difieren de aquellas presentadas en los casos de los SBR's en bloque (inciso 4.2) y SBR al azar con 30 % de estireno (inciso 4.3), en donde se observó que la tendencia de este tipo de bloques, es la de disminuir conforme se incrementa el contenido de TMEDA; sin embargo, desafortunadamente con base a los efectos del TMEDA sobre la distribución de las diferentes unidades estructurales, los cuales se han venido planteando y discutiendo a lo largo de los incisos anteriores (4.1, 4.2 y 4.3), no es posible dar una explicación acorde con las tendencias de  $N_{[c(v,s)]}$  y  $N_{[t(v,s)]}$  observadas en este caso de SBR's al azar con bajo contenido de estireno.

#### 4.4.4) Conclusiones.

Con base en los diferentes resultados presentados se pueden concluir los siguientes aspectos:

- Al igual que en todos los casos anteriores de polímeros modelos (BR's, SBR's en bloque con 30 % de estireno y SBR's al azar con 30 % de estireno), el mejor método para determinar la microestructura y composición monomérica vía RMN de  $^{13}\text{C}$  de copolímeros SBR al azar con bajo contenido de estireno (10 %), es el RATE.

- La similitud entre los resultados obtenidos mediante los métodos RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-V( $\text{SiI}_2$ ) y RMN  $^{13}\text{C}$ -RATE-V( $\text{SiI}_{17}$ ), al parecer depende de la relación monomérica (*butadieno/estireno*), así como del contenido de estireno al azar. Teniéndose que entre menor sea la relación monomérica (alto contenido de estireno) y mayor el contenido de estireno al azar, las diferencias entre los porcentajes determinados mediante dichos métodos será cada vez mayores.

- El método RAE-[V( $\text{SiI}_2$ ) y V( $\text{SiI}_{17}$ )], es igualmente efectivo que los métodos RATE-[V( $\text{SiI}_2$ ) y V( $\text{SiI}_{17}$ )] y FTIR, para determinar la microestructura y composición monomérica en SBR's al azar con bajo contenido de estireno, siempre y cuando no se emplee TMEDA en la síntesis de dichos materiales.

- Mediante RMN de  $^1\text{H}$ , si es posible determinar el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente uno del otro, incluso empleando un espectrómetro de RMN a 300 MHz, obteniéndose resultados muy similares a los obtenidos mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ .

- Mediante RMN de  $^1\text{H}$ , los métodos más adecuados para hacer la determinación del contenido de unidades vinílicas y *trans*-1,4 resultaron ser:

- a) para el caso de unidades vinílicas, los métodos más adecuados para su determinación resultaron ser los marcados como: RO y RAC (300 y 500 MHz), y RO\* (500 MHz) cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es  $\leq 1:1$

- b) Para el caso de unidades *trans*-1,4, los métodos más adecuados para su determinación resultaron ser los marcados como: RA y RAC (300 MHz) cuando no se emplea TMEDA y RO\*\* (300 y 500 MHz) cuando la relación *n*-BuLi:TMEDA es 1.1.

- Los resultados del análisis de correspondencia, favorecen la conclusión de que los métodos RATE-[V( $\text{SiI}_2$ ) y V( $\text{SiI}_{17}$ )], son los más adecuado para determinar la microestructura y composición de

copolímeros SBR al azar con bajo contenido de estireno, debido a que los porcentajes determinados mediante estos métodos presentan una mejor correspondencia con aquellos determinados mediante una técnica analítica diferente como los es FTIR. Sin embargo, independientemente de la buena correspondencia que presentan ambas técnicas, no hay que olvidar que para el caso de FTIR, la determinación de la microestructura y composición, se realizó con base a una muestra estándar; es decir, a partir de una muestra de un material polimérico muy similar al analizado, el cual previamente fue caracterizado mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  para la determinación de su microestructura y composición; lo cual nos habla del poder y la importancia de la RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  en la caracterización de materiales poliméricos.

● Mediante el empleo de TMEDA es posible modificar la macro y microestructura de SBR's al azar con bajo contenido de estireno. En cuanto a la microestructura solo es afectada la correspondiente a la parte butadiénica, presentándose la misma tendencia que en los caso anteriores (incremento del contenido de unidades vinílicas). Por lo que se refiere a la macroestructura, prácticamente todo el estireno se adiciona al las cadenas poliméricas en forma al azar, por lo cual la macroestructura del polímero puede ser visualizada como *Butadieno-(Butadieno-Estireno)*.

● El TMEDA modifica la distribución de las unidades monoméricas a lo largo de las cadenas poliméricas, teniéndose que cuando no se emplea TMEDA, la parte polibutadiénica tiende a estar principalmente formada de bloques compuestos a partir de unidades-1,4, presentándose por otra parte, una muy pequeña zona de transición (zona al azar) formada principalmente a partir de uniones estireno-*cis* y estireno-*trans*; no obstante, conforme se incrementa el contenido de TMEDA se favorece el aumento del tamaño de dicha zona de transición la cual tiende a estar formada de uniones de tipo vinil-estireno, así como en un menor grado de uniones de tipo estireno-*cis* y estireno-*trans*; por lo que se refiere a la parte butadiénica bajo estas condiciones, las cadenas poliméricas tienden a estar preferentemente constituidas de bloques de unidades vinílicas, y de bloques de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4.

● A partir del estudio de las tendencias que describen las LPB's y NPB's en función del contenido de TMEDA en la síntesis de SBR's al azar con bajo contenido de estireno, fue posible tener una idea muy generalizada acerca de las tendencias de la polimerización hacia la formación o disminución de los diferentes tipos de bloques que pueden formarse en este tipo de polímeros, teniéndose en general que un incremento del contenido de TMEDA favorece la formación de bloques de unidades vinil-estireno, *cis*-(vinil y/o estireno) y *trans*-(vinil y/o estireno), disminuyendo por otra parte la formaciones de bloques de unidades *cis*, *trans* y *cis-trans*; es decir, que se favorece la aleatorización de las diferentes unidades estructurales

● Al igual que en los casos anteriores (BR's, SBR's en bloque y SBR's al azar con 30 % de estireno), en este caso de SBR's con bajo contenido de estireno fue posible establecer ciertas relaciones entre estructura y resonancia para cada uno de los diferentes casos estudiados; no obstante, algunas de éstas relaciones "estructura -resonancia" son similares a las mencionadas en algunos de los casos anteriores.

#### Relaciones "estructura-resonancia".

◆ Si comparamos la intensidad relativa de las señales marcas como  $S_2$  y  $S_7$ , (asignadas a las diadas de tipo estireno-*cis* y estireno-*trans*, respectivamente) en la región alifática de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de SBR's al azar con bajo contenido de estireno, con aquellas correspondientes al caso anterior de copolímeros SBR al azar con 30 % de estireno, se observa que en el caso en cuestión la intensidad de estas señales es relativamente menor, lo que nos indica dos aspectos:

a) La existencia de una zona de transición (zona al azar), la cual nos indica que el copolímero presenta una posible macroestructura en forma de un tribloque; es decir, un bloque de polibutadieno, un bloque de poliestireno y un bloque de butadieno-estireno al azar (zona de transición).

b) La menor intensidad de dichas señales en este caso, indica que el tamaño relativo de la zona de transición es menor que aquella del caso de SBR al azar con 30 % de estireno.

◆ La complejidad de los espectros de  $^{13}\text{C}$ , la cual es substancialmente incrementada con el aumento del contenido de TMEDA; dicha complejidad es asociada con el grado de aleatorización de las cadenas poliméricas, teniéndose que un alto grado de complejidad del espectro implica un alto grado de aleatorización de dichas cadenas.

◆ Las intensidades relativas de las señales de resonancia marcadas como  $S_3$  y  $S_{11}$ , en la región alifática de los espectros de  $^{13}\text{C}$ , son asociadas a diversos aspectos los cuales son similares a los del casos anteriores (copolímeros modelo SBR al azar y en bloque con 30 % de estireno).

◆ El ensanchamiento y traslapamiento de las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos y olefínicos de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  el cual tiende a presentarse en mayor grado conforme se incrementa el contenido de TMEDA, lo cual indica un alto contenido de vinilos así como un alto grado de aleatorización de las cadenas poliméricas en el bloque de polibutadieno.

◆ La disminución de la intensidad señal marcada como  $H_o$  (6.58 ppm) y la aparición e incremento de la intensidad de las señales marcadas como  $H_x$ ,  $H_y$  y  $H_z$  (a 1.94, 2.54 y 2.24 ppm, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  conforme se incrementa el contenido de TMEDA, indican la disminución del contenido de estireno en bloque y el incremento del contenido de estireno al azar, respectivamente.



#### 4.5) Distribución de pesos moleculares y Tg's.

##### 4.5.1) Peso Molecular.

Como ya se mencionó en el inciso 3.2.3, la distribución de pesos moleculares así como los valores para cada una de las diferentes modas ( $M_n$ , y  $M_w$ ) se determinaron mediante Cromatografía por Permeación en Gel (GPC). En la Tabla 4.5.1, se presentan los resultados de dichas variable para algunos de los polímeros modelos los cuales fueron caracterizados mediante dicha técnica. Hay que aclarar que los valores reportados en dicha tabla, fueron calculados mediante un método relativo refiriéndolos a una curva de calibración de poliestireno, empleando estándares comerciales de poliestireno con pesos moleculares que varían desde 10,000 hasta 3,000,000 g/mol.

Tabla 4.5.1

| Muestra. | Tipo de Polímero. | $M_n$<br>( $\times 10^3$ ) | $M_w$<br>( $\times 10^3$ ) | MP<br>( $\times 10^3$ ) | Pd<br>( $M_w/M_n$ ) |
|----------|-------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------|
| M-0095   | BR lineal         | 140                        | 144                        | 142                     | 1.028               |
| M-0097   | BR lineal         | 121                        | 125                        | 121                     | 1.027               |
| M-0099   | BR lineal         | 103                        | 107                        | 102                     | 1.035               |
| M-0102   | SBR en bloque     | 171                        | 177                        | 173                     | 1.034               |
| M-0104   | SBR en bloque     | 130                        | 134                        | 133                     | 1.033               |
| M-0105   | SBR en bloque     | 111                        | 118                        | 115                     | 1.059               |
| M-0121   | SBR al azar       | 287                        | 306                        | 305                     | 1.064               |
| M-0124   | SBR al azar       | 154                        | 159                        | 157                     | 1.031               |

Cave recordar que en polimerización aniónica el peso molecular de un dado polímero esta dado por la estequiometría de la reacción y el grado de conversión<sup>(85)</sup>. Así mismo los principios de la polimerización aniónica indican que para un iniciador monofuncional como el *n*-butil-litio bajo condiciones ideales (sistema inerte y libre de venenos) se producirá una cadena polimérica por cada molécula de iniciador, de manera tal que cuando se alcanza una conversión total de monómero el peso molecular número promedio ( $M_n$ ) del polímero puede ser determinado teóricamente a partir de la simple relación estequiometría entre la cantidad de monómero y los moles de iniciador:

$$M_n = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{moles de iniciador}}$$

En el presente trabajo, se trató de mantener el peso molecular constante (100,000 g/mol) para cada uno de los diferentes polímeros modelos sintetizados (polibutadienos y SBR's), para lograr esto, tanto la cantidad de monómeros (gramos de monómero) como de iniciador (moles de iniciador) se mantuvieron constantes; por lo cual podríamos pensar que los valores de  $M_n$  determinados experimentalmente fuesen muy similares al valor teórico ( $M_n = 100,000$  g/mol); no obstante, de la Tabla 4.5.1, se puede observar que a excepción del valor reportado para el caso de la muestra M-0099, el cual es muy cercano al teórico, mientras que el resto de ellos difieren considerablemente del supuesto valor teórico para  $M_n$ , lo cual puede deberse al inevitable contenido de *venenos lentos* muy probablemente presentes en cada uno de los diferentes reactivos empleados. Estos llamados *venenos lentos* son impurezas las cuales no es posible eliminar del todo en la etapa de purificación de reactivos ni en la etapa de titulación de venenos (inciso 3.1.1), ya que dichas sustancias no tienen la capacidad para reaccionar inmediatamente con las moléculas de iniciador durante la etapa de titulación de venos, sino que al parecer dichas sustancias requieren largos tiempos de inducción para su desactivación, debido a lo cual es muy probable que cuando la reacción de polimerización presenta un cierto grado de avance, estos venenos lentos tiendan a reaccionar con las cadenas poliméricas en crecimiento desactivando algunas de estas, mientras que otras continúan creciendo, con lo cual dichas cadenas

tienden a estar compuestas de un número diferente de moléculas de monómero provocando que el valor del peso molecular número promedio tienda a ser mayor que el supuesto valor teórico.

Así mismo de la misma Tabla 4.5.1, se observa que existe una diferencia entre los valores de  $M_n$  y  $M_w$ , en donde este último resulta siempre ser mayor que el primero. Esto se debe a que a diferencia de  $M_n$  que representa la suma de la fracción mol de cada especie por su peso molecular,  $M_w$  representa la suma de la fracción peso de cada especie por su peso molecular. Por esta razón es que  $M_w$ , siempre resulta ser mayor que  $M_n$ , excepto cuando todas las moléculas son del mismo peso molecular.

Por otra parte, los valores Pd, representan la relación  $M_w/M_n$ , a la cual se le conoce como índice de polidispersidad o de heterogeneidad, y es una medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Se sabe que los valores de Pd varían según el método de polimerización; teniéndose que en polimerización aniónica Pd es cercano a la unidad<sup>(86)</sup>. En este sentido podemos observar que los valores de Pd para los polímeros analizados son muy cercanos a la unidad, por lo cual podríamos considerarlos como "polímeros monodispersos". Lo anterior se basa en el hecho de que en polimerización aniónica la reacción o etapa de iniciación es inmediata una vez que se ha adicionado el iniciador al sistema monomérico. Así mismo la velocidad de dicha etapa es superior a la correspondiente velocidad de la etapa de propagación de cadenas, con lo cual se asegura que antes de que de inicio la etapa de propagación cada molécula de iniciador haya dado origen a un centro activo (cadena polimérica viva). Esta condición asegura que todas las cadenas poliméricas se propaguen durante el mismo periodo de tiempo asegurándonos la obtención de un polímero con una muy baja polidispersidad.

No obstante, independientemente de todo lo anterior, la principal desventaja de la técnica de cromatografía por permeación en gel, radica en el hecho de que sólo existen algunos estándares comerciales para ser empleados como referencias, siendo estos normalmente poliestirenos lineales, los cuales son utilizados para el análisis de una gran variedad de polímeros con diferentes estructuras. Debido a que el tiempo de elución depende del tipo de polímero, se pueden tener errores considerables en las determinaciones de pesos moleculares, por lo cual debe tenerse mucho cuidado con el manejo de resultados cuando estos sean obtenidos mediante la comparación con una curva de calibración de poliestireno, más aún tratándose del análisis de materiales poliméricos diferentes a poliestirenos lineales. Para evitar dichos errores se sugiere el uso del método de calibración universal, el cual se basa en el hecho de que el producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular, es independiente del tipo de polímero<sup>(87)</sup>.

#### 4.5.2) Temperatura de transición vítrea (Tg).

Como ya se comentó (inciso 3.2.4), los polímeros termoplásticos muestran una secuencia característica de cambios conforme estos son calentados: a bajas temperaturas son sólidos vítreos, pero conforme se calientan alcanzan un punto en el cual el polímero cambia del

estado vítreo al elastomérico o viscoelástico, a este cambio se le conoce como temperatura de transición vítrea (Tg)<sup>(88-91)</sup>. Para el caso de algunos de los polímeros en estudio dichas Tg's fueron determinadas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); en la Tabla 4.5.2, son reportados los valores de

Tabla 4.5.2

| Muestra<br><i>n</i> -BuLi:TMEDA | Tipo de<br>Polímero. | Tg1<br>(°C). | Tg2<br>(°C). | Tg3<br>(°C). |
|---------------------------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| M-0095 (1:0)                    | BR lineal            | - 92.30      |              |              |
| M-0097 (1:1)                    | BR lineal            | - 63.61      |              |              |
| M-0099 (1:2)                    | BR lineal            | - 44.79      |              |              |
| M-0102 (1:0)                    | SBR en bloque        | - 91.06      | 86.00        |              |
| M-0104 (1:1)                    | SBR en bloque        | - 56.14      | 78.85        |              |
| M-0105 (1:2)                    | SBR en bloque        | - 41.45      | 73.00        |              |

Tg para cada una de las muestras analizadas, mientras que en las Gráficas 4.5.1 y 4.5.2, son reportados los valores de las Tg en función del contenido de TMEDA en la síntesis de polibutadienos y SBR's en bloque con 30 % de estireno, respectivamente; los termogramas correspondientes pueden ser consultados en el apéndice F.

De la Tabla 4.5.2, Gráficas 4.5.1 y 4.5.2, se tienen las siguientes observaciones:

1) Para el caso de los polibutadienos, se observa que la Tg aumenta conforme se incrementa el contenido de TMEDA; desde un valor de: - 92.33 °C, el cual es obtenido cuando no se emplea TMEDA (muestra M-0095), hasta un valor de - 44.79 °C cuando se emplea una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA de 1:2 (muestra M-0099);

2) Para el caso de los SBR's en bloque con 30 % de estireno, se observan dos valores de Tg (Tg1 y Tg2), para cada uno de estos materiales; así mismo se observa que conforme se incrementa el contenido de TMEDA en la síntesis de dichos materiales los comportamientos de dichas Tg's son diferentes y contrarios; es decir, que mientras que la Tg1 se incrementa desde - 91 °C hasta - 41.45 °C; la Tg2 disminuye desde 86 °C hasta 73 °C, cuando la relación molar de *n*-BuLi:TMEDA varía de 1:0 hasta 1:2, respectivamente.

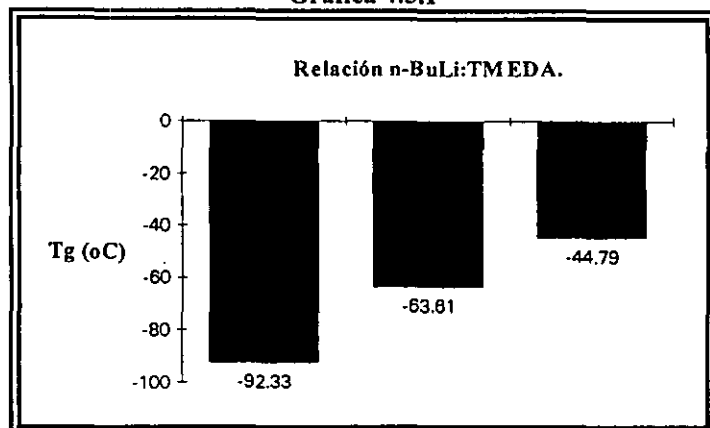
3) Para el caso del SBR sintetizado con la mayor cantidad de TMEDA, se tiene la presencia de una tercera Tg intermedia a las dos anteriores (entre 6 y 18 °C), la cual sugiere la presencia de una tercera fase.

Las observaciones anteriores pueden ser explicadas con base en los siguientes aspectos:

#### Polibutadienos:

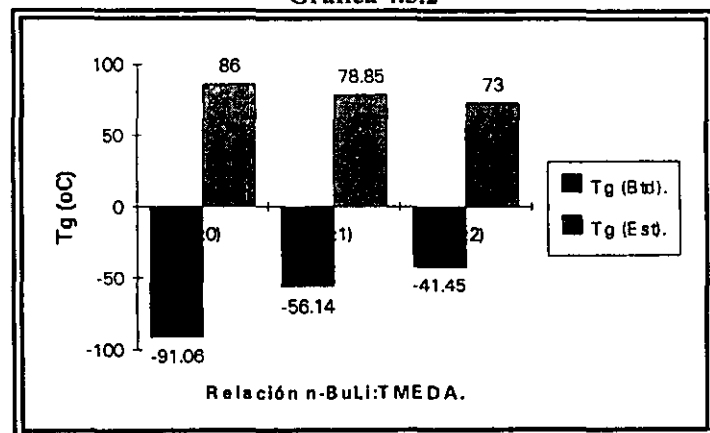
Se ha reportado<sup>(88,89)</sup> que las diferentes unidades estructurales presentes en polibutadienos (*cis*, *trans* y vinilos) presentan diferentes valores de Tg, los cuales se reportan en la Tabla 4.5.3, de dicha tabla se puede apreciar la dependencia de la Tg con el impedimento estérico que se presenta en un polibutadieno dependiendo del tipo de unidades estructurales presentes. La estructura ramificada de las unidades vinílicas origina que su Tg sea hasta 20 mayor que la de unidades *cis* y *trans*. Así mismo, se observa que los valores de Tg para unidades *cis* y *trans* son semejantes, por lo que la variación relativa de dichas unidades en el polibutadieno afectará muy ligeramente el valor de la Tg global del polímero siempre y cuando el contenido de unidades vinílicas

Gráfica 4.5.1



Variación de la Tg de BR's en función del contenido de TMEDA.

Gráfica 4.5.2



Variación de Tg de SBR's en función del contenido de TMEDA.

| Unidades Estructurales. | Tg (°C) |
|-------------------------|---------|
| <i>Cis</i>              | - 110   |
| <i>Trans</i>            | - 104   |
| Vinilos (atáctico)      | - 5     |

sea constante. En este sentido se tiene que la variación del contenido de unidades vinílicas afectará de manera considerable el valor de la Tg global del polibutadieno en mayor grado que la variación del contenido de unidades *cis* y *trans*; es decir, que la Tg global del polibutadieno dependerá del contenido relativo de las diferentes unidades estructurales.

Con base en lo anterior, tenemos que la variación en la Tg de los polibutadienos modelos se debe a que con el incremento del contenido de TMEDA se favoreció el incremento del contenido de unidades vinílicas en dichos polímeros como lo demostraron en su momento los resultados de microestructura obtenidos vía RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  (inciso 3.1), y con lo cual la Tg global de dichos materiales tendió a incrementarse.

### **Copolímeros SBR en bloque:**

La presencia de dos Tg (Tg1 y Tg2) en cada uno de los SBR's analizados nos indican la presencia de dos fases diferentes; es decir, la fase butadiénica y la estirénica, teniéndose que la Tg's de la fase butadiénica son aquellas que se reportan como temperaturas por abajo de la ambiente (negativas), mientras que las de la fase estirénica son las reportan como temperaturas superiores a la ambiente.

El aumento de la Tg de la parte butadiénica, como ya se explicó depende del contenido relativo de las diferentes unidades estructurales (*cis*, *trans* y vinilos) en el polímero, teniéndose que entre mayor sea el contenido de unidades vinílicas menos negativo será el valor de la Tg. En este sentido se observó a partir de los resultados de RMN (inciso 4.2) que con el incremento del contenido de TMEDA durante la síntesis de dichos polímeros se favoreció el incremento del contenido de unidades vinílicas a costa de la disminución del de unidades *cis* y *trans*.

En cuanto a la disminución de la Tg de la fase estirénica, esta puede ser explicada con base a dos aspectos:

a) La incompatibilidad termodinámica del sistema polibutadieno-poliestireno es bien conocida, y mediante extensos estudios se ha determinado que las propiedades relevantes de sus copolímeros en bloque son debidas a que las fases presentes no se mezclan y conservan sus propiedades individuales<sup>(81)</sup>. También se ha establecido que en el equilibrio, ambas fases tienden a separarse casi por completo dando lugar a una zona de transición muy estrecha. Sin embargo, en la práctica no siempre ocurre la separación completa de las fases ya que durante la preparación de la muestra se dan uniones químicas entre las dos fases, las cuales impiden que dichas fases se separen por completo y, consecuentemente generan interacciones entre ellas<sup>(90)</sup>. Así mismo se ha observado que conforme aumentan las interacciones entre ambas fases, también aumenta el corrimiento de sus Tg's.

b) Por otra parte, muchos investigadores<sup>(90,92)</sup> han reportado que la Tg del poliestireno es función del peso molecular; es decir, que un incremento del peso molecular implica un incremento directo de la Tg en poliestirenos. Sin embargo, a pesos moleculares mayores a 90,000 g/mol, la Tg es prácticamente independiente del peso molecular, y tiende a un valor asintótico de  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Con base en esto, así como apoyándonos en los resultados de microestructura y composición de SBR's en bloque (inciso 4.2), podremos pensar que para el caso de la muestra M-0102 en la cual no se empleó TMEDA con lo cual tanto el contenido de unidades vinílicas como el de estireno al azar resultaron ser bajos (9 y 4 % respectivamente) llevándonos a plantear que el tamaño del bloque de poliestireno es mayor que aquel que se presenta en los casos subsecuentes (muestras M-0104 y M-0105) en donde el empleo de TMEDA provocó que tanto el contenido de unidades vinílicas como el de estireno al azar fuesen considerablemente mayores respecto a los del primer caso, y como consecuencia de esto provocando que el contenido de estireno en bloque disminuyera conforme se incrementó el contenido de TMEDA.

Lo anterior nos lleva a plantear que el peso molecular del bloque de poliestireno en el caso de la muestra M-0102 debe ser mayor que en los otros casos debido al mayor contenido de estireno en bloque, por lo cual la Tg debe de ser menor en los casos M-0104 y M-0105 que en el caso de la muestra M-0102. Con base en lo anterior podemos plantear que la Tg de la parte estirénica en copolímeros SBR's aniónicos además de depender del peso molecular del bloque de poliestireno, depende adicionalmente del la macro y microestructura del polímero.

Por lo que se refiere a la tercera Tg, la cual aparece aproximadamente entre 6 y 18°C, como ya se mencionó sugiere la presencia de una tercera fase que representa una zona de transición de composición aleatoria entre las fases antes mencionadas. Sin embargo, en trabajos anteriores<sup>(93,94)</sup> no se ha reportado la existencia de una Tg intermedia en copolímeros SBR's en bloque "ideales", y en donde se menciona que la formación de una zona de transición apreciable depende principalmente del tratamiento dado a la muestra posterior a la síntesis del material.

No obstante, hay que tener en cuenta que en el presente trabajo a pesar de haber empleado un procedimiento de síntesis el cual en teoría debió permitir la síntesis de SBR's en bloques "ideales", esto no fue así como lo demuestra la presencia de estireno al azar, lo cual en su momento se atribuyó al hecho de que el tiempo que se dio para que la polimerización del estireno tuviese lugar no fue el suficiente para lograr que todo el estireno reaccionara adecuadamente quedando por tanto estireno libre durante la polimerización del butadieno lo cual permitió la formación de una zona de transición.

#### 4.5.3) Conclusiones.

- La Tg de polibutadienos tiende a aumentar conforme se modifica la microestructura de las cadenas poliméricas, y específicamente con el incremento del contenido de unidades vinílicas.
- La Tg de polibutadienos depende en gran medida de la microestructura de dichos materiales, teniéndose que entre mayor sea el contenido de unidades vinílicas en el polímero, mayor será el valor de la Tg del material.
- En copolímeros de tipo SBR's en bloque se tiene la presencia dos Tg's, lo cual indica la presencia de dos fases; es decir, la fase butadiénica y la estirénica.
- Conforme se modifica la microestructura y contenido de estireno al azar en SBR's, la Tg de la parte butadiénica tiende a aumentar, mientras que la Tg de la parte estirénica tiende a disminuir.
- En el caso de SBR's se tiene la presencia de una tercera Tg cuando se tiene una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA de 1:2, lo cual sugiere la presencia de una tercera fase, la cual representa la zona de transición; es decir, una zona al azar en donde ambas fases (butadiénica y estirénica) se encuentran mezcladas.
- En el caso de copolímeros SBR's, las Tg's de ambas fases poliméricas depende al igual que en el caso de polibutadienos, de la microestructura de la parte polibutadiénica; no obstante, esta al pacer también presentan una dependencia respecto al grado de aleatorización del copolímero.

#### 4.6) Polímeros no-modelos (tipo INSA).

Una vez sistematizado el proceso de caracterización de polibutadienos y copolímeros de tipo SBR por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , en términos de su microestructura, composición monomérica y distribución de diadas, se procedió a la aplicación de dicho método a la caracterización de una serie de polímeros aniónicos sintetizados por De Moraes<sup>(81)</sup>, a los cuales se les llamó polímeros no-modelo y de los cuales se tenía información parcial de las condiciones de síntesis; dicho análisis se realizó con el propósito de investigar la posibilidad de completar la caracterización de dichos polímeros y evaluar los métodos de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  en el análisis de este tipo de materiales.

Algunas de las interrogantes a las cuales se pretendió dar respuesta son las siguientes:

- a) Determinar si se trata de un polibutadieno o de un copolímero de butadieno-estireno; en este último, caso determinar la relación butadieno/estireno;
- b) Determinar la microestructura: contenido de unidades *cis*, *trans* y vinilos, de la parte butadiénica;
- c) En caso de tratarse de copolímeros de butadieno-estireno, determinar si la distribución de dichos monómeros es en bloques o al azar.

De manera tal que conjuntando la información obtenida por De Moraes<sup>(81)</sup> con la experiencia que se tiene sobre la síntesis vía polimerización aniónica de este tipo de materiales permita explicar la síntesis de dichos materiales poliméricos analizados permitiéndonos el planteamiento de un supuesto procedimiento de síntesis para cada uno de estos materiales.

El análisis vía RMN de  $^{13}\text{C}$  de los polímeros no-modelo se realizó empleando el método de relación de áreas de todo el espectro (RATE), ya que comprobó ser el mejor de los dos métodos posibles (incisos 4.1 a 4.4).

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los polímeros no-modelo fueron obtenidos en el Departamento de Química de la Universidad de McMaster en Ontario Canadá, utilizando un espectrómetro BRUKER-AC300 a 74.47 MHz, operado a una temperatura de 30°C, y con desacoplamiento heteronuclear de protón. Las muestras se trataron en solución de cloroformo deuterado a una concentración del 10 % w/v. Los desplazamientos químicos para los diferentes tipos de carbonos fueron referidos a tetrametilsilano; el ancho espectral fue de 17.857 KHz (236 ppm), empleando un pulso de 4.3 microsegundos (45°), y una repetición de pulso de 7.96 segundos, con un número de datos adquiridos de FID de 16K (16,000); el número de barridos del espectro fue diferente para cada una de las muestras. Por lo que respecta a los espectros de  $^1\text{H}$ , estos fueron obtenidos en condiciones similares a los de  $^{13}\text{C}$ , excepto que las soluciones de las muestras en cloroformo deuterado tuvieron una concentración del 5% w/v. Así mismo el ancho espectral fue de 3400 Hz (11.3 ppm), empleando un pulso de 7.9 microsegundos (90°), con una repetición de pulso cada 10.3 segundos, y un número de datos adquiridos de FID de 16K (16,000), con 16 barridos del espectro.

Una vez obtenidos los espectros, se procedió a la asignación de cada una de las señales de interés, para lo cual se emplearon las Tablas 2.12 a 2.15 (inciso 2.4) en el caso de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ ; mientras que en el caso de RMN de  $^1\text{H}$  se emplearon las asignaciones indicadas en los incisos 3.2.5 y 3.2.6. Una vez identificadas y asignadas dichas señales, se procedió a determinar el tipo de polímero; es decir, si se trataba de un polibutadieno o un copolímero de butadieno-estireno, concluyéndose que todas las muestras resultaron ser copolímeros de tipo SBR.

Fue a partir de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  que se procedió a determinar las fracciones mol que representan las áreas de cada una de las señales de interés, para lo cual se hizo uso de las fórmulas

indicadas en el inciso 3.2.4.1. A partir de dichas fracciones mol se determinó la microestructura, distribución de diadas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques, para cada una de las muestras analizadas empleando el método RATE. Por lo que respecta a la determinación de la microestructura y composición monomérica mediante RMN de  $^1\text{H}$ , se emplearon las fórmulas indicadas en el inciso 3.2.6, reportándose solamente dos serie de datos: una a partir de las señales de la región olefínica del espectro (RO), y a partir de las señales presentes en la región alifática del espectro empleando las correcciones hechas al trabajo de K Sandelist<sup>(80)</sup> (RAC), ya que según los resultados obtenidos en el caso de los polímeros modelo, dichos métodos resultaron ser los más adecuadas para la determinación de la microestructura y composición vía RMN de  $^1\text{H}$ .

A continuación se presentan el análisis y discusión de los resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , para cada una de los polímeros no-modelo analizados. Los espectros correspondientes se presentan en el apéndice G.

### Muestra MG001.

#### Microestructura y composición.

En las Tablas 4.6.1 y 4.6.2 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

Tabla 4.6.1

| Unidad Estructural.     | Muestra MG001 |       |
|-------------------------|---------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4       | 34.87         | 35.45 |
| % <i>Trans</i> -1,4     | 50.97         | 51.81 |
| % V(SII <sub>7</sub> )  | 14.16         |       |
| % S(SII <sub>7</sub> )  | 32.77         |       |
| % V(SII <sub>17</sub> ) |               | 12.74 |
| % S(SII <sub>16</sub> ) |               | 33.87 |
| % Btd. Total.           | 67.23         | 66.13 |

Tabla 4.6.2

| Unidad Estructural. | Muestra MG001 |       |
|---------------------|---------------|-------|
|                     | RO            | RAC   |
| % Vinilos.          | 9.08          | 9.78  |
| % Unidades-1,4.     | 90.92         | 90.22 |
| % Est. Total.       | 31.80         | 31.52 |
| % Est. al azar.     | 44.80         | 44.80 |
| % Est. en Bloque.   | 55.20         | 55.20 |
| % Btd. Total.       | 68.20         | 68.48 |

Comparando los resultados de las tablas anteriores se puede observar que para las unidades vinílicas se observan porcentajes relativamente diferentes ya que por RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un contenido de ~ 13 a 14 %, mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  se determinó uno de ~ 9 a 10 %; sin embargo, dichos porcentajes son menores comparados con aquellos de unidades *cis* y *trans*, (~ 35 y 51 %, respectivamente), por lo cual se concluye que dicho copolímero fue sintetizado sin emplear algún modificador de la microestructura, ya que como se observó en el caso de los copolímeros modelo producidos sin TMEDA (muestras M-0102, M-0106 y M-0121) los porcentajes de unidades vinílicas, *cis* y *trans* (~ 8 a 11 % ; ~ 34 a 38 %; y ~ 51 a 53 %, respectivamente) son muy similares a los determinados en la muestra en cuestión. Por otra parte, hay que mencionar que los porcentajes de unidades *cis* y *trans* determinados mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  no fue posible compararlos con aquellos determinados mediante RMN de  $^1\text{H}$ , ya que mediante esta última técnica no fue posible determinar los porcentajes de dichas unidades por separado debido a que las señales correspondientes tanto a los átomos de hidrogeno alifáticos ( $\text{H}_A$  y  $\text{H}_D$ ) como olefínicos ( $\text{H}_B$  y  $\text{H}_T$ ) de unidades *cis* y *trans* fueron integradas conjuntamente (ver espectro correspondiente en el apéndice G), determinándose únicamente el contenido total de unidades-1,4; no obstante, el contenido total de unidades *cis* + *trans* (~ 89 a 90 %) coincide con el obtenido en el caso de los copolímeros modelo (~ 88 a 91 %).

Por lo que respecta al contenido total de estireno, mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un porcentaje de ~ 33 a 34 %; mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  un 32 %, del cual aproximadamente el 45 % se encuentra al azar y el 55 % restante en forma de bloque. Cave mencionar que el contenido de

estireno al azar indica la existencia de una zona de transición (zona al azar), en la cual el estireno se encuentra mezclado con butadieno. El hecho de que el 45 % del estireno total se encuentre al azar nos indica que el tamaño de dicha zona de transición es relativamente grande ya que poco menos de la mitad del estireno total se encuentra al azar (14.4 %), lo cual hay que tener en cuenta especialmente si se considera que este polímero fue producido en ausencia de TMEDA, el cual como ya se mencionó anteriormente (inciso 1.1.4) actúa como un agente modificador de la microestructura del polibutadieno y como aleatorizante del estireno durante la polimerización simultánea de butadieno y estireno. Por otra parte, según los resultados obtenidos a partir del análisis de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes a los SBR's modelos al azar y en bloque con 30 % de estireno (incisos 4.2 y 4.3) indican que es prácticamente imposible tener un 45 % del estireno total en forma al azar sin el empleo del algún modificador de la microestructura tal como el TMEDA, incluso aún cuando el polímero sea sintetizado a partir de la polimerización simultánea de butadieno y estireno al menos en condiciones similares a las utilizadas durante la síntesis de dichos polímeros modelo con lo cual esperaríamos obtener un polímero con cierto grado de aleatorización de las fases butadiénica y estirénica, pero mucho menor al 45 % del estireno total. Lo anterior nos lleva a plantear que la zona de transición muy probablemente fue formada a partir de adiciones sucesivas de alguno de los monómeros (muy posiblemente butadieno) durante la polimerización del otro monómero (estireno). Con base en lo anterior podemos suponer que el copolímero presenta una muy probable macroestructura en forma de tribloque; es decir, un bloques de estireno, un bloque de butadieno y un bloque al azar butadieno-estireno. No obstante, hasta el momento desconocemos si mediante los datos de los cuales se dispone sea posible predecir el orden en el cual están distribuidos dichos bloques a lo largo de las cadenas poliméricas.

Otro indicativo de la presencia de una zona de transición, es la relativa complejidad de su espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , especialmente en la región alifática (35 a 46 ppm). Así mismo la gran intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.39 y 32.67 ppm, respectivamente) respecto a la intensidad del resto de las señales, indica dos aspectos: por una parte, que el bloque de polibutadieno esta constituido principalmente por unidades-1,4, y que existe un bajo contenido de unidades vinílicas.

#### Distribución de diadas.

En la Tabla 4.6.3, se presenta la distribución de diadas de las diferentes unidades monoméricas, así mismo se presenta la SK la cual representa el contenido global de las diadas: SS, SV, VS y VV, las cuales es imposible determinar por separado debido al traslape de las señales correspondientes.

Tabla 4.6.3

| Muestra. | VC (CV) | SC (CS) | VT (TV) | ST (TS) | CC    | TT    | CT (TC) | SK    |
|----------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|-------|
| MG001    | 1.269   | 3.338   | 2.212   | 5.816   | 3.121 | 5.111 | 3.994   | 7.946 |

Un análisis de la tabla anterior permite observar que los contenidos de las diadas formadas a partir de unidades estirénicas y unidades-1,4 (SC y ST) son considerables e incluso similares a los de las diadas formadas a partir de unidades-1,4 (CC, CT y TT), lo cual corrobora la existencia de una zona de transición relativamente grande, la cual al parecer esta principalmente constituidas de uniones de tipo estireno-*cis* y estireno-*trans*.

Los contenidos de las diadas CC, CT y TT, indican la existencia de una zona de polibutadieno en forma de bloque a la cual podemos considerar formada principalmente de bloques compuestos de unidades-1,4 debido al bajo contenido de unidades vinílicas.



Por lo que respecta a las diadas formadas a partir de unidades vinílicas con unidades-1,4 (VC y VT) su contenido (concentración) es menor que el de las demás diadas, lo cual es atribuido al bajo contenido de unidades vinílicas en el copolímero.

Por otra parte, el contenido de la diada SK es mayor al de todas las demás diadas; no obstante, debido al bajo contenido de vinilos en el polímero es de suponer que SK este presente principalmente contribuciones de uniones estireno-estireno (SS), ya que las contribuciones de uniones estireno-vinil (SV y/o VS) y vinil-vinil (VV) serán relativamente pocas, debido a la razón antes mencionada.

### Longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB).

En las Tablas 4.6.4 y 4.6.5, se reportan las longitudes promedio y números promedio de bloques; es decir, el tamaño relativo y cantidad relativa de los diferentes bloques de unidades estructurales que pueden formarse a lo largo de las cadenas poliméricas.

Tabla 4.6.4

| LPB            | Muestra MG001 |
|----------------|---------------|
| $L_{(C)}$      | 1.36          |
| $L_{(T)}$      | 1.42          |
| $L_{(C,T)}$    | 2.28          |
| $L_{(V,S)}$    | 1.63          |
| $L_{[C(V,S)]}$ | 2.69          |
| $L_{[T(V,S)]}$ | 4.38          |

Tabla 4.6.5

| NPB            | Muestra MG001 |
|----------------|---------------|
| $N_{(C)}$      | 8.60          |
| $N_{(T)}$      | 12.02         |
| $N_{(C,T)}$    | 12.63         |
| $N_{(V,S)}$    | 12.98         |
| $N_{[C(V,S)]}$ | 12.23         |
| $N_{[T(V,S)]}$ | 8.73          |

El análisis de los resultados de las tablas anteriores nos permitirá tener una idea acerca de la macroestructura de las cadenas poliméricas en el copolímero analizado:

Por una parte, se observa que los bloques formados a partir de mezclas de unidades-1,4 con unidades vinílicas o estirénicas  $L_{[C(V,S)]}$  y  $L_{[T(V,S)]}$ , presentan una LPB mayor a las de los demás tipos de bloques, lo cual nos indica la existencia de una zona de transición, en donde existen preferentemente bloques formados a partir de mezclas de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) con unidades estirénicas. En cuanto a los NPB se observa que para el caso de los bloques formados a partir de unidades *cis* con unidades vinílicas o estirénicas  $N_{[C(V,S)]}$  el NPB reportado es mayor al NPB de los bloques formados a partir de unidades *trans* con unidades vinílicas o estirénicas  $N_{[T(V,S)]}$ , lo cual indica que a lo largo de las cadenas poliméricas y específicamente en la zona de transición, los bloques formados a partir de este último tipo de unidades, son menores en cantidad pero presentan una mayor longitud. Así mismo hay que tener en cuenta que debido al bajo contenido de unidades vinílicas en el copolímero, es muy probable que este tipo de bloques esté formado preferentemente a partir de uniones *cis*-estireno y *trans*-estireno, y por uniones de tipo *cis*-vinil y *trans*-vinil, aunque en una proporción mucho menor respecto a las primeras.

Por lo que se refiere a las LPB de aquellos bloques formados de unidades *cis* [ $L_{(C)}$ ], unidades *trans* [ $L_{(T)}$ ], y la mezclas de unidades *cis-trans* [ $L_{(C,T)}$ ], se presenta la misma tendencia observada en todos los casos de los SBR's modelo; es decir, que LPB para los bloques formados a partir de mezclas de unidades *cis-trans* es mayor a la de los bloques de unidades independientes ( $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ ). Por otra parte, el hecho de que el copolímero en cuestión presente un bajo contenido de vinilos nos lleva a suponer que en la zona del bloque de polibutadieno  $L_{(C)}$ ,  $L_{(T)}$  y  $L_{(C,T)}$ , tiendan a presentar longitudes relativamente grandes. Así mismo hay que tener en cuenta que a pesar de que en la zona de transición se dan preferentemente uniones a partir de unidades estirénicas con unidades-1,4 (*cis* y *tras*), es también posible que se den una gran cantidad de uniones a partir de unidades-1,4, pero en donde estas se encuentran ya sea como diadas aisladas o formando una gran cantidad de bloques de longitudes muy

pequeñas. Dicho efecto se ve mayormente reflejado en los valores de NPB, en donde se observa que estos son relativamente altos e incluso muy similares a los de  $N_{[C,(V,S)]}$  y  $N_{[T,(V,S)]}$ .

En cuanto a la LPB para los bloques de unidades vinílicas y estirénicas ( $L_{(V,S)}$ ), se observa que esta es mayor a las LPB's de los bloques formados a partir de unidades-1,4 independientes ( $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ ), lo cual es de llamar la atención debido al bajo contenido de unidades vinílicas en el copolímero. Sin embargo, si se analiza la ecuación empleada para la determinación de dicha LPB (ecuación 3.78, inciso 3.2.4.1) podemos observar que dicha expresión puede en este caso, representan la longitud promedio de los bloques de unidades estirénicas, ya que debido al bajo contenido de vinilos las contribuciones debidas a uniones SV, VS y VV pueden ser consideradas como mínimas.

$$L_{v,s} = 1 + \left( \frac{SV + VS + SS + VV}{CS + TS + CV + TV} \right)$$

Ecuación 3.78

En resumen el análisis por RMN de la muestra MG001 permitió establecer las siguientes características acerca del material analizado:

- 1) Es un copolímero de butadieno-estireno;
- 2) Tiene una composición monomérica global de butadieno/estireno de ~ 65/35 en masa;
- 3) La microestructura de la parte polibutadiénica esta formada por: ~ 10-12 % de vinilo, 35-36 % de *cis* y 51-52 % de *trans*;
- 4) Dicho polímero fue sintetizado sin TMEDA, lo cual implica un bajo contenido de vinilos;
- 5) Tiene un contenido total de estireno del 33-34 % por RMN  $^{13}C$ , y de 32 % por RMN  $^1H$ ;
- 6) Según RMN  $^1H$ , el 45 % del estireno total se encuentra al azar y el 55 % restante en bloque;
- 7) Existe una zona de transición (zona al azar) la cual es considerada como relativamente grande por razones anteriormente explicadas, así también existe un bloque de butadieno (polibutadieno) y un bloque de estireno (poliestireno);
- 8) Al parecer la zona de transición fue formada a partir de adiciones sucesivas de butadieno durante la polimerización del estireno;
- 9) El copolímero presenta una probable macroestructura en forma de un tribloque; es decir, un bloque de polibutadieno, uno de poliestireno y un bloque al azar butadieno-estireno.

Con base en la información de los puntos anteriores y los principios de polimerización aniónica podemos llegar a suponer que el polímero en cuestión fue posiblemente preparado de la siguiente manera: la zona de transición fue formada a partir de adiciones sucesivas de butadieno durante la polimerización del estireno. Además de que se conoce que el butadieno reacciona primero que el estireno<sup>(53-55)</sup>, por lo que podemos pensar que una vez ya avanzada la reacción de polimerización del estireno si adicionamos butadieno este tendera normalmente a reaccionar primero que el estireno remanente (estireno que aún no ha reaccionado); sin embargo, es muy probable que debido a problemas de difusión causados por el incremento de la viscosidad del sistema se tenga o forme un gradiente de concentración, durante el cual tanto las moléculas de butadieno como las de estireno se unirán a los centros activos (cadenas poliméricas en crecimiento) de forma aleatoria dando lugar a la zona de transición. Además de que el tamaño relativo de dicha zona de transición puede ser controlado, ya que si se hacen más adiciones subsecuentes de butadieno con ciertos lapsos de tiempo, el tamaño de la zona de transición será incrementado.

No obstante lo anterior, existe la otra posibilidad; es decir, la adición de estireno durante la polimerización del butadieno; sin embargo, mediante este procedimiento es muy probable que no se forme una zona de transición con las dimensiones del caso en cuestión, ya que como anteriormente se

comentó, el butadieno reacciona primero que el estireno, debido a lo cual a pesar de que en el sistema exista estireno sin reaccionar, éste reacciona hasta que prácticamente todo el butadieno haya reaccionado resultando en la obtención de una zona de transición de dimensiones mucho menos a la de la muestra en cuestión. Con base en lo anterior podemos plantear los pasos del supuesto procedimiento de síntesis mediante el cual se sintetizó la muestra MG001 con las características antes mencionadas.

1) Cargar en el Reactor 1, el ciclohexano en la cantidad requerida, a continuación se adiciona el volumen total de estireno, posteriormente se da inicio a la reacción de polimerización mediante la adición del iniciador (*n*-BuLi);

2) Una vez iniciada la reacción de polimerización, se debe dar el tiempo suficiente para que prácticamente el 50 % del estireno reaccione formando un bloque, después del cual se procede a la adición del butadieno correspondiente a la zona al azar, mediante adiciones sucesivas de volúmenes idénticos a lapsos de tiempos iguales;

3) Después de la última adición de butadieno, se debe dar el tiempo suficiente para que en caso de que aún exista estireno remanente, este reaccione totalmente. Posterior a esto se adiciona el volumen de butadieno correspondiente para la formación del bloque de butadieno, dándose el tiempo suficiente para que todo el butadieno reaccione adecuadamente, después de lo cual se procede a desactivar y proteger al copolímero.

Con base al procedimiento anterior podemos suponer que la secuencia de distribución de los tres principales bloques de los cuales esta constituido el copolímero puede ser visualizada como: (Estireno)-(Estireno-Butadieno)-(Butadieno); es decir, primeramente un bloque de estireno, seguido de un bloque estireno-butadieno al azar (zona de transición) y finalmente un bloque de butadieno, y la cual según los contenidos de estireno al azar y en bloques obtenidos vía RMN presenta la siguiente distribución: (18 % de estireno en forma de bloque)-[(15 % de estireno al azar)-(15 % de butadieno al azar)]-(52 % de butadieno en bloque).

### Muestra MG002

#### Microestructura y composición.

En la Tablas 4.6.6 y 4.6.7 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

Tabla 4.6.6

| Unidad Estructural.     | Muestra MG002 |       |
|-------------------------|---------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4       | 19.91         | 21.42 |
| % <i>Trans</i> -1,4     | 33.88         | 36.45 |
| % V(SII <sub>7</sub> )  | 46.21         |       |
| % S(SII <sub>7</sub> )  | 44.25         |       |
| % V(SII <sub>17</sub> ) |               | 42.13 |
| % S(SII <sub>16</sub> ) |               | 48.89 |
| % Btd. Total.           | 55.75         | 51.11 |

Tabla 4.6.7

| Unidad Estructural. | Muestra MG002 |       |
|---------------------|---------------|-------|
|                     | RO            | RAC   |
| % Vinilos.          | 46.08         | 49.30 |
| % Unidades-1,4.     | 53.92         | 50.70 |
| % Est. Total.       | 43.56         | 47.48 |
| % Est. al azar.     | 58.28         | 58.28 |
| % Est. en Bloque.   | 41.72         | 41.72 |
| % Btd. Total.       | 56.44         | 52.52 |

Comparando los resultados de ambas tablas se puede observar que para el caso de las unidades vinílicas se tienen porcentajes relativamente similares, ya que mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un contenido de  $44 \pm 2$  %, mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  un 46 a 49 %. Adicionalmente se tiene que dichos porcentajes son mayores a aquellos de unidades *cis* y *trans* (~ 20 a 21 y 34 a 36 %, respectivamente), por lo cual se puede concluir que a diferencia del caso anterior (muestra MG001) el copolímero en cuestión fue sintetizado empleando TMEDA como modificador de la microestructura, ya que si comparamos estos porcentajes con aquellos de los copolímeros modelo en los cuales se obtuvieron

porcentajes similar de unidades *cis*, *trans* y vinílicas (muestras M-0104 y M-0109) podemos ver que dichos porcentajes fueron alcanzados empleando una relación molar de  $n\text{-BuLi:TMEDA} > 1:1$ ; por lo que con base en lo anterior podemos suponer que el polímero en cuestión posiblemente se sintetizó empleando una relación molar de iniciador a modificador de  $1:2 < n\text{-BuLi:TMEDA} > 1:1$ . Por otra parte, al igual que en el caso anterior (MG001) los porcentajes de unidades *cis* y *trans* obtenidos por RMN  $^{13}\text{C}$  no fue posible compararlos con aquellos de RMN de  $^1\text{H}$ , ya que mediante esta última técnica no fue posible determinar los porcentajes de dichas unidades por separado debido al traslape de las señales correspondientes; sin embargo, el porcentaje conjunto de unidades *cis* + *trans* del polímero analizado (51 a 54 %) es muy similares al de los copolímeros modelo (51 a 53 %).

Por lo que respecta al contenido total de estireno, mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un promedio del  $46 \pm 2$  % de estireno total; mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  un  $45 \pm 2$  %, del cual el 58 % se encuentra al azar y el 42 % restante en forma de bloque. El contenido de estireno al azar indica la existencia de una zona de transición (zona al azar), y en donde a partir del contenido de estireno al azar se puede estimar de manera relativa el tamaño de dicha zona de transición, teniéndose que en el presente caso dicha zona de transición es relativamente grande e inclusive al parecer mayor al bloque de poliestireno, ya que como se mencionó anteriormente el 58 % del estireno total se encuentra en dicha zona como estireno al azar. Sin embargo, si comparamos dichos porcentajes con aquellos obtenidos en el caso de los copolímeros modelos en los cuales se determinó un contenido muy similar de unidades vinílicas (muestras M-0104 y M-0109), se observa que el contenido de estireno al azar en el caso de la muestra M-0104 (SBR en bloques, adición secuencial de monómeros) es mucho menor del 58 %, mientras que en el caso de la muestra M-0109 (SBR al azar, adición simultánea de monómeros) es mucho mayor del 58 %, por lo cual podemos suponer que la zona de transición de la muestra en cuestión fue formada con base a dos factores: a) la presencia de modificador (TMEDA) en una relación molar:  $1:2 < n\text{-BuLi:TMEDA} > 1:1$ , y b) la forma de adición de los monómeros al sistema de reacción, la cual debió ser de una forma muy similar a la del caso anterior; es decir, mediante la adición de butadieno durante la polimerización del estireno, pero en donde el volumen de butadieno no es el volumen total, ya que si la polimerización se inicia a partir de una mezcla de ambos monómeros se obtendrán resultados muy similares a los de la muestra M-0109.

Otro indicador de la presencia de una zona de transición es la complejidad del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  específicamente en la región alifática del espectro (35 a 46 ppm), de donde se puede observar el espectro es bastante más complejo que el de la muestra anterior (MG001) debido a la gran cantidad e intensidad de las señales que aparecen en dicha región. Así mismo la baja intensidad o tamaño relativo de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.37 y 32.65 ppm, respectivamente) en comparación con las observadas en el caso de la muestra MG001, indica dos aspectos: a) que el copolímero presenta un relativamente alto contenido de unidades vinílicas, y b) que el bloque de polibutadieno esta constituido principalmente por bloques formados de unidades vinílicas, y mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4.

#### Distribución de diadas.

En la Tabla 4.6.8 se presenta la distribución de diadas formadas de las diferentes unidades monoméricas, así mismo se presenta el valor para SK, la cual como ya se comentó representa el contenido total de las diadas SV, VS, SS y VV, las cuales es imposible determinar independientemente debido al traslape de sus señales en el espectro.

Tabla 4.6.8

| Muestra. | VC (CV) | SC (CS) | VT (TV) | ST (TS) | CC    | TT    | CT (TC) | SK    |
|----------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|-------|
| MG002    | 1.305   | 4.042   | 2.221   | 6.878   | 0.352 | 1.017 | 0.598   | 20.29 |

Un análisis de la tabla anterior permite observar diversos aspectos como: que los contenidos de las diadas formadas a partir de mezclas de unidades estirénicas y unidades-1,4 (SC y ST) son considerables e inclusive mayores a los contenidos de las diadas formadas a partir de unidades-1,4 (CC, CT y TT) lo cual corrobora la existencia de una zona de transición. Además los contenidos de las diadas CC, CT y TT, resultan ser menores que los de las demás diadas, lo cual permite plantear la existencia de una zona de polibutadieno en donde las cadenas poliméricas presentan un relativamente alto grado de aleatorización, ya que estarán compuestas principalmente de bloques de unidades vinílicas, y bloques de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4, así como de bloques pequeños de unidades-1,4.

Por otra parte, el valor de la diada SK es bastante grande e incluso mayor al de todas las demás diadas, además de que a diferencia del caso anterior (muestra MG001), SK presenta contribuciones debidas a todos los tipos de diadas (SS, SV, VS y VV), esto debido al relativamente alto contenido de unidades vinílicas en el copolímero.

### Longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB),

En las Tablas 4.6.9 y 4.6.10, se reportan las longitudes promedio y números promedio de bloques; es decir, el tamaño y cantidad relativos de los diferentes bloques de unidades estructurales que pueden formarse a lo largo de las cadenas poliméricas.

Tabla 3.4.9

| LPB             | Muestra MG002 |
|-----------------|---------------|
| $L_{(C)}$       | 1.059         |
| $L_{(T)}$       | 1.105         |
| $L_{(C,T)}$     | 1.177         |
| $L_{(V,S)}$     | 2.404         |
| $L_{[C,(V,S)]}$ | 4.231         |
| $L_{[T,(V,S)]}$ | 7.646         |

Tabla 3.4.10

| NPB             | Muestra MG002 |
|-----------------|---------------|
| $N_{(C)}$       | 5.946         |
| $N_{(T)}$       | 7.697         |
| $N_{(C,T)}$     | 14.454        |
| $N_{(V,S)}$     | 12.932        |
| $N_{[C,(V,S)]}$ | 8.836         |
| $N_{[T,(V,S)]}$ | 5.467         |

El análisis de las tablas anteriores nos permite tener una idea acerca de la posible macroestructura de las cadenas poliméricas en el copolímero:

Por una parte, se observa que los bloques formados a partir de mezclas de unidades-1,4 ya sea con unidades vinílicas o estirénicas ( $L_{[C,(V,S)]}$  y  $L_{[T,(V,S)]}$ ) presentan una LPB mayor a los demás tipos de bloques, lo cual indica la existencia de una zona de transición, en donde las cadenas poliméricas es muy probable que estén constituidas de bloques formados a partir de mezclas de unidades-1,4 con unidades vinílicas y/o estirénicas. En cuanto a los NPB, se observa que para el valor de  $N_{[C,(V,S)]}$ , es mayor al de  $N_{(C,(V,S))}$ , lo cual indica que a lo largo de las cadenas poliméricas y específicamente en la zona de transición, los bloques formados a partir de este último tipo de mezclas de unidades son menores en cantidad pero presentan una mayor longitud, lo cual a su vez se debe al mayor contenido de unidades *trans* respecto de *cis*. No obstante, hay que tener en cuenta que debido al relativamente alto contenido de vinilos en el copolímero es muy probable que a diferencia del caso anterior, este tipo de bloques estén formados a base tanto de uniones *cis*-estireno y *trans*-estireno como de uniones *cis*-vinil y *trans*-vinil, lo cual se puede comprobar si se comparan los contenidos de las diadas CV y TV de la muestra en cuestión con aquellos reportados para el caso de la muestra MG001 (Tabla 4.6.3), observándose que los correspondientes a la muestra MG002 son mayores lo cual es un indicador de que con el incremento del contenido de unidades vinílicas se favorece la formación de este tipo de uniones.

Por lo que se refiere a las LPB's de bloques de unidades *cis* ( $L_{(C)}$ ), unidades *trans* ( $L_{(T)}$ ), y la mezclas de unidades *cis-trans* ( $L_{(C,T)}$ ), se observa la misma tendencia que se observó en todos los casos de los SBR's modelo; es decir, que  $L_{(C,T)}$  es mayor a  $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ . Por otra parte, si comparamos las LPB's de este tipo de bloques con las correspondientes a la muestra anterior (MG001), se observa que las correspondientes a la muestra en cuestión son relativamente menores, lo cual se debe al mayor contenido de vinilos en MG002 el cual a su vez implica tener un contenido relativamente bajo de unidades-1,4 (*cis* y *trans*). En cuanto a los NPB's, si hacemos la misma comparación con aquellos de la muestra MG001 se observa que  $N_{(C)}$  y  $N_{(T)}$ , para la muestra en cuestión son relativamente menores. Esto como se comentó en el caso de los SBR's modelo es debido a que con el incremento del contenido de unidades vinílicas se ve disminuido el contenido de unidades *cis* y *trans*, por lo que la probabilidad de que se formen bloques a partir de este tipo de unidades es menor. Por otra parte, para el caso de los bloques formados a partir de mezclas de unidades *cis-trans*, se observa que el NPB de estos es mayor que el correspondiente a la muestra MG001, lo cual es debido a que con el incremento del contenido de unidades vinílicas las unidades-1,4 tienen a formar preferentemente una gran cantidad de bloques de este tipo de mezclas de unidades pero de longitudes relativamente menores.

En cuanto a los bloques de unidades vinílicas con estirénicas, se tienen que  $L_{(v,s)}$  es mayor a las LPB's de los bloques formados a partir de unidades-1,4 ( $L_{(C)}$ ,  $L_{(T)}$  y  $L_{(C,T)}$ ), lo cual probablemente se deba a que con el relativamente alto contenido de vinilos la probabilidad de que se den uniones del tipo vinil-estireno, es favorecida, y por lo cual dichos bloques tienden a presentar una mayor LPB; no obstante, hay que tener en cuenta que este tipo de uniones se dan principalmente en la zona de transición, en donde a su vez el relativamente alto valor de su NPB indica la existencia de una gran cantidad de dichos tipos de bloques.

En resumen, los resultados obtenidos a partir del análisis por RMN de la muestra MG002, así como el análisis que se a hecho de estos hasta el momento nos permite establecer la siguiente serie de características acerca del polímero en cuestión:

- 1) Se trata de un copolímero de butadieno-estireno (SBR);
- 2) Tiene una composición monomérica global de butadieno/estireno, de aproximadamente 55/45 en masa;
- 3) La microestructura de la parte polibutadiénica esta formada por: ~ 20-21 % de *cis*, 34-36 % de *trans* y 44-46 % de vinilos;
- 4) Dicho polímero fue sintetizado empleando TMEDA como modificador de la microestructura, en una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de ~1:2;
- 5) Tiene un contenido total de estireno de 46 % según RMN  $^{13}C$ , y de 45 % según RMN  $^1H$ ;
- 6) Según RMN  $^1H$  el 58 % del estireno total se encuentra al azar y el 42 % restante en bloque;
- 7) Existe una zona de transición, la cual al parecer es incluso mayor a la zona del bloque de poliestireno, así también existe un bloque de polibutadieno;
- 8) La baja intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.37 y 32.65 ppm, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^{13}C$ , indica tres aspectos: a) el empleo de modificador de la microestructura (TMEDA), b) un contenido de vinilos relativamente alto, y c) que durante la formación de la zona del bloque de polibutadieno fue empleado el modificador;
- 9) El copolímero presenta una posible macroestructura en forma de un tribloque; es decir, un bloque de polibutadieno, uno de poliestireno y un bloque al azar butadieno-estireno;
- 10) Al parecer la zona de transición (bloque al azar) fue formada a base a dos factores: a) la presencia de modificador (TMEDA) en una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de ~ 1:2; y b) la forma de adición de los monómeros al sistema de reacción, la cual debió ser de una forma muy similar a la del caso anterior; es decir, mediante la adición de butadieno durante la polimerización del estireno, pero en

donde el volumen de butadieno no es el volumen total, ya que si la polimerización se inicia a partir de una mezcla de ambos monómeros se obtendrá un porcentaje de estireno mayor del 58 %.

Con base en los diez puntos anteriores, y los principios de la polimerización aniónica, es posible plantear un supuesto procedimiento de síntesis mediante el cual fue preparado el polímero en cuestión; sin embargo, antes de proceder al planteamiento de dicho procedimiento es necesario mencionar nuevamente un aspecto de suma importancia en el planteamiento de dicho procedimiento:

1) La baja intensidad de las señales marcada como  $S_3$  y  $S_{11}$  en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  indican que durante la síntesis de la zona del bloque de butadieno fue empleado modificador, lo cual da lugar a dos situaciones: a) que la zona del bloque de butadieno haya sido sintetizada antes de la zona de transición en presencia del TMEDA, o b) que la zona de transición haya sido sintetizada antes de la zona de butadieno en presencia del TMEDA.

Una vez analizado lo anterior se ve que es posible hacer el planteamiento de dos supuestos procedimientos de síntesis para la muestra MG002, uno de los cuales es similar al de la muestra MG001, pero con la diferencia de que el TMEDA se adiciona desde un principio; es decir, desde la polimerización del primer bloque (bloque de estireno). El segundo procedimiento posiblemente obedece a los pasos siguientes:

1) Primeramente, se carga en el Reactor 1, el ciclohexano en la cantidad requerida, a continuación se adiciona el modificador (TMEDA), después de lo cual se adiciona el volumen de butadieno correspondiente al primer bloque, al término de lo cual se procede a dar inicio con la reacción de polimerización mediante la adición del iniciador ( $n\text{-BuLi}$ );

2) Mientras la polimerización se lleva a cabo en el Reactor 1; en el Reactor 2 se carga ciclohexano, y la mezcla de butadieno y estireno correspondiente al segundo bloque (zona de transición);

3) Cuando la reacción de polimerización haya concluido en el Reactor 1, se transvasa el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, y se deja polimerizar;

4) Mientras se lleva a cabo la polimerización del segundo bloque, en el Reactor 2, se carga ciclohexano y el volumen de estireno correspondiente al tercer bloque;

5) Cuando la polimerización del segundo bloque haya concluido en el Reactor 1, se transvasa el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, y se deja polimerizar completamente, después de lo cual el copolímero es desactivado y protegido.

Con base al procedimiento anterior podemos suponer que la secuencia de distribución de los tres principales bloques de los cuales está constituido el copolímero puede ser visualizada como: (Estireno)-(Estireno-Butadieno)-(Butadieno) si se emplea el primer procedimiento; y como (Butadieno)-(Butadieno-Estireno)-(Estireno) si se emplea el segundo procedimiento; y las cuales según los contenidos de estireno al azar y en bloques, estarán constituidas de los siguientes porcentajes: (19 % del estireno en bloque)-[(27 % del estireno al azar)-(27 % del butadieno al azar)]-(27 % del butadieno en bloque), o viceversa.

**Muestra MG003.****Microestructura y composición.**

En la Tablas 4.6.11 y 4.6.12 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

Tabla 4.6.11

| Unidad Estructural.      | Muestra MG003 |       |
|--------------------------|---------------|-------|
| % Cis-1,4                | 14.65         | 16.25 |
| % Trans-1,4              | 29.57         | 32.79 |
| % V(SII <sub>2</sub> )   | 55.78         |       |
| % S(SII <sub>2</sub> )   | 42.85         |       |
| % V(SII <sub>1,7</sub> ) |               | 50.96 |
| % S(SII <sub>1,6</sub> ) |               | 45.45 |
| % Btd. Total.            | 57.15         | 54.55 |

Tabla 4.6.12

| Unidad Estructural. | Muestra MG003 |       |
|---------------------|---------------|-------|
|                     | RO            | RAC   |
| % Vinilos.          | 55.60         | 58.62 |
| % Unidades-1,4.     | 44.40         | 41.38 |
| % Est. Total.       | 44.04         | 46.15 |
| % Est. al azar.     | 41.52         | 41.52 |
| % Est. en Bloque.   | 58.48         | 58.48 |
| % Btd. Total.       | 55.96         | 53.85 |

Comparando los resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  se puede observar que los contenidos de unidades vinílicas son relativamente similares, ya que mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un porcentaje del  $53 \pm 2\%$ , mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  uno de  $57 \pm 1$ ; así mismo el contenido de unidades vinílicas es mayor al de unidades *cis* y *trans* ( $\sim 15$  a  $16$  y  $30$  a  $32\%$ , respectivamente) por lo cual podemos concluir que la muestra en cuestión fue sintetizada empleando TMEDA como modificador de la microestructura, ya que como se observó en el caso de los SBR's modelos en los cuales se obtuvieron porcentajes de unidades vinílicas, *cis* y *trans* (muestras M-0105, M-0109 M-0124) similares, estos fueron alcanzados empleando una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA de 1:2. Con base en lo anterior podemos suponer que la muestra en cuestión posiblemente se preparó empleando una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:2. Por otra parte, los porcentajes de unidades *cis* y *trans* obtenidos por RMN  $^{13}\text{C}$  no fue posible compararlos con los de RMN de  $^1\text{H}$ , ya que mediante esta última técnica no fue posible determinar los porcentajes por separado debido al traslapamiento de las señales correspondientes; sin embargo, el porcentaje conjunto de unidades *cis* + *trans* ( $41$  a  $44\%$ ) es muy similar al obtenido en el caso de los SBR's modelo ( $45\%$  para M-0105,  $44\%$  para M-0109 y  $43\%$  para M-0123).

Por lo que respecta al contenido total de estireno, se tienen que mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un porcentaje del  $44\%$ , mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  uno de  $46\%$  del cual el  $42\%$  se encuentra al azar y el  $58\%$  restante en bloque. El contenido de estireno al azar indica la existencia de una zona de transición (zona al azar), y en donde a partir de la cantidad relativa de estireno al azar se puede estimar el tamaño relativo de dicha zona de transición, teniéndose que en el presente caso dicha zona es relativamente menor al bloque de poliestireno, ya que como se mencionó anteriormente el  $42\%$  del estireno total se encuentra en dicha zona de transición. Por otra parte, si comparamos dichos porcentajes de estireno total con aquellos obtenidos en el caso de los SBR's modelos al azar (inciso 4.3) se puede observar que cuando la reacción de copolimerización se inicia a partir de una mezcla de ambos monómeros (butadieno y estireno) empleando una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:2 (muestra M-0109), resulta que el contenido de estireno al azar es mucho mayor al  $50\%$  ( $100\%$ ), por lo cual podemos pensar que la muestra en cuestión no fue sintetizada a partir de la polimerización simultánea de una mezcla de butadieno y estireno, sino que posiblemente mediante etapas sucesivas.

Otro indicador de la presencia de una zona de transición es la complejidad de espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  específicamente en la región alifática ( $35$  a  $46$  ppm) en donde se observa que el grado de complejidad es similar al de la muestra MG002, debido a la gran cantidad e intensidad de las señales presentes en dicha región del espectro, las cuales debido al relativamente alto contenido de vinilos en el



copolímero son principalmente atribuidas a secuencias estructurales de unidades vinílicas, estirénicas y unidades-1,4 mezcladas entre sí. Así mismo la baja intensidad o tamaño relativo de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.38 y 32.69 ppm, respectivamente) en comparación con las observadas en el caso de la muestra MG001 indica dos aspectos: a) que el copolímero presenta un relativamente alto contenido de unidades vinílicas, y b) que el bloque de polibutadieno está constituido principalmente por bloques de unidades vinílicas, y mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4.

#### Distribución de diadas.

En la Tabla 4.6.13 se presenta la distribución de diadas, de las diferentes unidades monoméricas; así mismo se presenta el valor de la diada SK, el cual como ya se comentó anteriormente, representa el contenido global de las diadas SV, VS, VV y SS, debido a que las señales correspondientes a dicho tipo de diadas se traslapan entre sí.

Tabla 4.6.13

| Muestra. | VC (CV) | SC (CS) | VT (TV) | ST (TS) | CC    | TT    | CT (TC) | SK     |
|----------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|--------|
| MG003    | *       | 4.267   | 7.623   | *       | 0.144 | 1.796 | 0.517   | 19.678 |

(\*) la concentración (fracción mol) de las diadas VC y ST son incluidas en los valores reportados para la diadas SC y VT, respectivamente, debido a que no fueron integradas por separado.

De la tabla anterior se puede observar que los contenidos de las diadas formadas de unidades-1,4 (CC, CT y TT) son bastante más pequeños que los de las demás diadas, además de que si los comparamos con los correspondientes a la muestra anterior (MG002) podemos observar que son muy similares; lo cual permite suponer la existencia de una zona o bloque de polibutadieno, la cual estará formada principalmente a partir de bloques de unidades vinílicas, bloques de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4, y posiblemente de una gran cantidad de bloques muy pequeños de unidades-1,4.

Por lo que respecta a SK, el valor de esta es bastante grande e inclusive superior al de todas las demás diadas, además de que lo comparamos con aquel de la muestra MG001 se observa que es mayor, ya que en este caso SK presentara contribuciones debidas a todos los tipos de diadas (SS, SV, VS y VV) y preferentemente de SV (VS) y VV, debido al mayor contenido de unidades vinílicas, el cual a su vez favorece que se den este tipo de uniones.

#### Longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB).

En las Tablas 4.6.14 y 4.6.15, se reportan las longitudes promedio y números promedio de los bloques formados a partir de las diferentes unidades estructurales en el copolímero.

Tabla 4.6.14

| LPB             | Muestra MG003 |
|-----------------|---------------|
| $L_{(C)}$       | 1.030         |
| $L_{(T)}$       | 1.221         |
| $L_{(C,T)}$     | 1.250         |
| $L_{(V,S)}$     | 2.655         |
| $L_{(C,(V,S))}$ | 4.483         |
| $L_{(T,(V,S))}$ | 8.676         |

Tabla 4.6.15

| NPB             | Muestra MG003 |
|-----------------|---------------|
| $N_{(C)}$       | 4.777         |
| $N_{(T)}$       | 8.131         |
| $N_{(C,T)}$     | 11.878        |
| $N_{(V,S)}$     | 13.24         |
| $N_{(C,(V,S))}$ | 8.939         |
| $N_{(T,(V,S))}$ | 5.196         |

El análisis de los datos de la tabla anterior nos permite tener una idea acerca de la posible macroestructura de las cadenas poliméricas en el polímero:

Por una parte, se observa que los bloques formados de mezclas de unidades-1,4 con unidades vinílicas o estirénicas ( $L_{(C,(V,S))}$  y  $L_{(T,(V,S))}$ ) presentan una LPB mayor a la de los demás tipos de bloques;

en cuanto a los NPB's se tienen que  $N_{[C,(V,S)]}$  es mayor que  $N_{[T,(V,S)]}$ , lo cual indica que a lo largo de las cadenas poliméricas y específicamente en la zona de transición, los bloques formados a partir de este último tipo de mezclas de unidades son menor en cantidad pero presentan una mayor longitud. No obstante, hay que tener en cuenta que debido al alto contenido de unidades vinílicas en el copolímero y al alto grado de aleatorización, es muy probable que este tipo de bloques esté formado de los diferentes tipos de uniones: *cis*-estireno, *trans*-estireno, *cis*-vinil y *trans*-vinil.

Por lo que se refiere a los bloques de unidades *cis* ( $L_{(C)}$ ), *trans* ( $L_{(T)}$ ) y *cis-trans* ( $L_{(C,T)}$ ), se observa la misma tendencia para sus LPB's que aquella observada en los casos de los SBR's modelos; es decir, que  $L_{(C,T)}$  es mayor que  $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ ; por otra parte, si comparamos las LPB's de este tipo de bloques con aquellas de la muestra MG001 se observa que las correspondientes a la muestra en cuestión son menores, lo cual indica que en la muestra en cuestión la zona del bloque de polibutadieno está constituido de pequeños bloques de este tipo de unidades estructurales (*cis*, *trans* y *cis-trans*). En cuanto a los NPB's para este tipo de bloques, si hacemos la misma comparación con aquellos de la muestra MG001, se observa que  $N_{(C)}$  y  $N_{(T)}$ , de la muestra en cuestión son relativamente menores. Esto como se comentó en el caso de los SBR's modelos es debido a que con el incremento del contenido de unidades vinílicas se ve disminuido el contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) por lo que la probabilidad de que se formen bloques a partir de este tipo de unidades es menor.

Respecto a las LPB's de los bloques de unidades vinílicas y estirénicas ( $L_{(V,S)}$ ), se observa que esta es más del doble de la LPB para los bloques formados a partir de unidades-1,4 ( $L_{(C)}$ ,  $L_{(T)}$  y  $L_{(C,T)}$ ), lo cual es debido a que con el incremento del contenido de unidades vinílicas en el copolímero, la probabilidad de que se den uniones del tipo vinil-estireno (VS o SV) es mayor, de manera tal que los bloques formados a partir de dicho tipo de unidades tienden a ser más grandes; sin embargo, hay que tener en cuenta que este tipo de uniones se dan preferentemente en la zona de transición en donde al parecer existe una gran cantidad de dichos tipos de bloques según lo indica el valor de su NPB.

En resumen, los resultados obtenidos a partir del análisis por RMN de la muestra MG003, así como el análisis que se a hecho de estos hasta el momento nos permite establecer la siguiente serie de características acerca del polímero en cuestión:

- 1) Se trata de un copolímero de butadieno y estireno (SBR);
- 2) Tiene una composición monomérica global de butadieno/estireno de aproximadamente 55/45 en masa;
- 3) La microestructura de la parte polibutadiénica está formada por: 53 a 55 % de vinilo, 15 a 16 % de *cis* y 30 a 32 % de *trans*;
- 4) Dicho polímero fue sintetizado empleando TMEDA como modificador de la microestructura, en una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de ~1:2;
- 5) Tiene un contenido total de estireno del 44 % según RMN  $^{13}C$ , y de 46 % según RMN  $^1H$ ;
- 6) Según RMN  $^1H$ , el 42 % del estireno total se encuentra al azar y el 58 % restante en bloque;
- 7) Existe una zona de transición (zona al azar) la cual al parecer es mayor a la zona del bloque de poliestireno, ya que hay que tener en cuenta que el 42 % del estireno total se encuentra en dicha zona en forma al azar mezclada con una cantidad muy similar de butadieno, así también se tiene la presencia de un bloque de butadieno (polibutadieno);
- 8) La baja intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.38 y 32.69 ppm, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^{13}C$ , indica tres aspectos: a) el empleo de modificador de la microestructura (TMEDA), b) un contenido de vinilos relativamente alto, y c) durante la formación de la zona del bloque de polibutadieno fue empleado el modificador;
- 9) El copolímero presenta una posible macroestructura en forma de un tribloque; es decir, un bloque de butadieno, uno de estireno y un bloque al azar butadieno-estireno;

10) Al parecer la zona de transición fue formada a base a dos factores: a) la presencia de modificador (TMEDA) en una relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  de  $\sim 1:2$ , y b) la forma de adición de los monómeros la cual debió ser de una forma muy similar a la del caso anterior (muestra MG002); es decir, mediante la adición de butadieno durante la polimerización del estireno, pero en donde el volumen de butadieno no es el volumen total, ya que si la polimerización se inicia a partir de una mezcla de ambos monómeros se obtendrá un porcentaje de estireno al azar mayor del 42 %.

Con base en los diez puntos anteriores y los principios de polimerización aniónica es posible plantear un supuesto procedimiento de síntesis mediante el cual fue preparada la muestra MG003; sin embargo, antes de proceder con dicho planteamiento, es necesario mencionar nuevamente un aspecto de suma importancia en el planteamiento de dicho procedimiento:

1) Según los resultados obtenidos por RMN de  $^1\text{H}$  para el caso de los SBR's modelos al azar (inciso 4.3), en donde se observó que cuando la reacción de polimerización se inicia a partir de una mezcla de ambos monómeros (butadieno y estireno) empleando una relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  de 1:2 (muestra M-0109), resulta que el contenido de estireno al azar es mucho mayor al 50 % (100 %), por lo cual podemos pensar que la muestra en cuestión no fue sintetizada a partir de la polimerización simultánea de una mezcla de butadieno y estireno, sino que posiblemente mediante etapas sucesivas.

Con base en todo lo anterior es posible plantear dos supuestos procedimiento de síntesis para la muestra MG003:

#### Procedimiento A:

1) Primeramente se carga en el Reactor 1, ciclohexano en la cantidad requerida, a continuación se adiciona el modificador (TMEDA), después del cual se adiciona el volumen total de estireno, posteriormente se da inicio a la reacción de polimerización mediante la adición del iniciador ( $n\text{-BuLi}$ );

2) Mientras la reacción de polimerización se lleva a cabo en el Reactor 1, en el Reactor 2, se procede a carga ciclohexano seguido de la adiciona del modificador (TMEDA, este puede ser adicionado en esta etapa o en la anterior), después de lo cual se adiciona el volumen de butadieno y estireno correspondiente al bloque al azar;

3) Cuando la reacción de polimerización haya concluido en el Reactor 1, se procede a transvasar el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, y se deja polimerizar;

4) Mientras la reacción de polimerización del segundo bloque se lleva a cabo, en el Reactor 2 se carga nuevamente ciclohexano y el volumen de butadieno correspondiente al tercer bloque;

5) Cuando la reacción de polimerización del segundo bloque haya concluido en el Reactor 1, se procede a transvasar el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, y se deja polimerizar totalmente, después de lo cual se procede a desactivar y proteger al copolímero.

#### Procedimiento B:

Dicho procedimiento es muy similar al anterior, pero con la diferencia de que se comienza con la síntesis del bloque de butadieno en presencia de TMEDA, posteriormente se procede a la síntesis del bloque al azar, y finalmente con la del bloque de estireno.

Con base al procedimiento anterior podemos suponer que la secuencia de distribución de los tres principales bloques de los cuales esta constituido el copolímero puede ser visualizada como: (Estireno)-(Estireno-Butadieno)-(Butadieno) si se emplea el procedimiento A; y como (Butadieno)-(Butadieno-Estireno)-(Estireno) si se emplea el procedimiento B; y las cuales según los contenidos de estireno al azar y en bloques, están constituidas de los siguientes porcentajes

(27 % del estireno en bloque)-[(19 % del estireno al azar)-(19 % del butadieno al azar)]-(35 % del butadieno en bloque), o viceversa.

### Muestra MG004.

#### Microestructura

En la Tablas 4.6.16 y 4.6.17 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

Tabla 4.6.16

| Unidad Estructural.     | Muestra MG004 |       |
|-------------------------|---------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4       | 26.95         | 28.04 |
| % <i>Trans</i> -1,4     | 42.96         | 44.68 |
| % V(SII <sub>2</sub> )  | 30.09         |       |
| % S(SII <sub>1</sub> )  | 36.78         |       |
| % V(SII <sub>17</sub> ) |               | 27.28 |
| % S(SII <sub>16</sub> ) |               | 39.22 |
| % Btd. Total.           | 63.22         | 60.78 |

Tabla 4.6.17

| Unidad Estructural. | Muestra MG004 |       |
|---------------------|---------------|-------|
|                     | RO            | RAC   |
| % Vinilos.          | 18.57         | 20.47 |
| % Unidades-1,4.     | 81.43         | 79.53 |
| % Est. Total.       | 38.48         | 40.82 |
| % Est. al azar.     | 50.82         | 50.82 |
| % Est. en Bloque.   | 49.18         | 49.18 |
| % Btd. Total.       | 61.52         | 59.18 |

Comparando los resultados de dichas tablas se puede observar que los contenidos de unidades vinílicas determinados mediante ambas técnicas son diferentes, ya que mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un contenido de ~ 28 a 30 %, mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  uno de 18 a 20 %; sin embargo, independientemente de esto, podemos suponer en primera instancia que el polímero en cuestión fue sintetizado empleando TMEDA, ya que a pesar de que los contenidos de vinilos son diferentes, estos son más grandes (2 a 3 veces mayores) que el contenido de vinilos obtenido (9 a 11 %) en los casos de los SBR's modelo en los cuales no se empleó TMEDA (M-0102, M-0109 y M-0121). Por otra parte, los contenidos de vinilos obtenidos en la muestra en cuestión son menores a aquellos determinados en los casos de los SBR's modelo (M-0104, M-0108, M-0121) en los cuales se empleó una relación *n*-BuLi a TMEDA de 1:1 (47, 36 y 50 %, respectivamente). Con base en lo anterior podemos suponer que la muestra en cuestión posiblemente fue sintetizada empleando una relación iniciador a modificador: 1:0 < *n*-BuLi:TMEDA > 1:1.

Al igual que en los casos anteriores, los porcentajes de unidades *cis* y *trans* obtenidos por RMN  $^{13}\text{C}$  no fue posible compararlos con aquellos determinados mediante RMN de  $^1\text{H}$  debido al traslape de las señales.

En cuanto al contenido total de estireno, se tiene que mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un porcentaje del 37 a 39 %, mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  un 38 a 41 % del cual aproximadamente el 51 % se encuentra al azar y el 49 % restante en bloque. A partir de lo anterior podemos plantear la existencia de una zona de transición (zona al azar), la cual según los porcentajes de estireno al azar y en bloque presenta un tamaño considerable, ya que como se mencionó anteriormente el 51 % del estireno total se encuentra en dicha zona de transición.

Si comparamos el porcentaje de estireno al azar con aquellos porcentajes obtenidos en el caso de los SBR's modelos al azar (inciso 4.3), se puede observar que cuando la reacción de copolimerización se inicia a partir de una mezcla de ambos monómeros (butadieno y estireno) posiblemente se pueda alcanzar un contenido de estireno al azar de 51 %, si se emplea una relación 1:0 < *n*-BuLi:TMEDA < 1:1; sin embargo, el empleo de dicha relación implique posiblemente obtener un contenido de unidades vinílicas menor al 28 %, lo cual nos lleva a suponer que la muestra en cuestión no fue sintetizada a partir de la polimerización simultánea de una mezcla de butadieno y

estireno, sino que posiblemente esta fue sintetizada mediante etapas sucesivas haciendo uso de la principal característica de la polimerización aniónica, la cual es la falta de reacciones inherentes al sistema con lo cual es posible realizar la síntesis de polímeros multibloques.

Cave mencionar que en el párrafo anterior se ha tomado arbitrariamente el porcentaje de 28 % de vinilos como referencia y no el de 20 %; más adelante se validara y explicara dicha situación.

Otro indicador de la presencia de una zona de transición es la complejidad del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , específicamente en la región alifática (35 a 46 ppm) a partir de la cual se observa que la complejidad de este es considerable, debido a la gran cantidad e intensidad de las señales que aparecen en dicha región. Así mismo, la relativa gran intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.39 y 32.67 ppm, respectivamente) nos indican dos aspectos: a) que el contenido de vinilos es menor que el contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*), y b) que el bloque de polibutadieno esta constituido principalmente por grandes bloques de unidades-1,4, además de que dicho bloque fue sintetizado en ausencia de modificador lo cual nos lleva a suponer que este fue sintetizado en una etapa previa e independiente a la zona de transición.

Por otra parte, del análisis del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se tienen los siguientes aspectos:

1) En la región olefinica (~ 4.6 a 5.8 ppm) las señales asignadas a los átomos de hidrógeno olefinicos (-CH=CH-) de unidades *cis* y *trans*, las cuales normalmente aparecen aproximadamente a 5.37 y 5.41 ppm, respectivamente, presentan un alto grado de traslapamiento entre sí, de manera tal que dicho traslape hace imposible la determinación del contenido de dichas unidades independientemente;

2) En la región de entre 5.2 y 5.4 ppm, se tiene la presencia de una señal la cual es asignada a unidades vinílicas, y más específicamente a los átomos de hidrógeno marcados como  $H_K$  y  $H_M$  (ver inciso 3.2.6), esta señal se encuentra traslapada con la señal a 5.48 ppm, correspondiente a los átomos de hidrógeno olefinicos de unidades *cis* y *trans*;

3) En la misma región olefinica, aproximadamente a 5.04 ppm, se presenta otra señal la cual es también asignada al mismo tipo de átomos que en el caso anterior.

Adicionalmente a las observaciones anteriores hay que tener en cuenta los siguientes aspectos:

1) En los caso de los SBR's modelos en los cuales se empleó una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de 1:1 (incisos 4.2, 4.3 y 4.4), se observó que a pesar de que las señales de los hidrógenos olefinicos de unidades *cis* y *trans* presentaban un cierto grado de traslapamiento fue posible determinar el contenido de estas independientemente;

2) El contenido de unidades vinílicas determinado nos llevó a plantear en primera instancia que dicho polímero posiblemente fue sintetizado empleado una relación *n*-BuLi:TMEDA ligeramente menor de 1:1, lo cual según el análisis de los SBR's modelo debiera permitimos determinar mediante RMN de  $^1\text{H}$  el contenido de unidades *cis* y *trans* independientemente sin ningún problema; sin embargo, esto no fue así;

3) Como ya fue comentado, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se tienen la presencia de dos señales las cuales son debidas a los átomos de hidrógeno marcados como  $H_K$  y  $H_M$  en unidades vinílicas, una de las cuales aparece aproximadamente entre 5.2 y 5.4 ppm, y se traslapada con la señal la cual aparece a 5.8 ppm correspondientes a los átomos de hidrógeno olefinicos de unidades *cis* y *trans*; mientras que la segunda señal a 5.04 ppm es asignada también a unidades vinílicas;

4) Según el análisis de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  correspondientes a los SBR's modelo, el alto grado de traslapamiento que se presenta entre las señales que aparecen a 5.2-5.4 y 5.48 ppm, es característico de aquellos SBR's modelo sintetizados con una relación molar *n*-BuLi:TMEDA de ~ 1:2

5) El contenido de unidades vinílicas determinado vía RMN de  $^1\text{H}$ , fue calculado considerando solamente la señal a 5.04 ppm ignorando a aquella que aparece entre 5.2-5.4 ppm, debido a lo cual se determinó un porcentaje menor al determinado vía RMN de  $^{13}\text{C}$ ;

Con base en todo lo anterior podemos plantear que la muestra en cuestión muy probablemente fue sintetizada por etapas; es decir, que no se partió de la polimerización simultánea de una mezcla de butadieno y estireno, debido a lo cual la zona de transición debió ser formada en una etapa independientemente a la formación de los bloques de polibutadieno y poliestireno a partir de una mezcla de ambos monómeros (butadieno y estireno) pero en donde posiblemente se empleó una relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  mayor a 1:1, con el objeto de lograr por una parte un alto contenido de vinilos, y por otra un alto grado de aleatorización, este último causante del alto grado de traslapamiento de las señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

En cuanto al bloque de polibutadieno la síntesis de este se realizó sin emplear modificador; no obstante, hay que tener en cuenta que para poder llevar a cabo la síntesis de dicho bloque con las características antes mencionadas, éste debió ser sintetizado antes que la zona de transición ya que en caso contrario implicaría tener modificador presente durante la síntesis de dicho bloque, lo que implicaría que las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  en la región alifática presentasen una intensidad muy similar a la del resto de las señales.

#### Distribución de diadas.

En la Tabla 3.4.18 se presentan la distribución de las diferentes diadas monoméricas, así mismo se reporta el valor de la diada SK.

Tabla 4.6.18

| Muestra. | VC (CV) | SC (CS) | VT (TV) | ST (TS) | CC    | TT    | CT (TC) | SK     |
|----------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|--------|
| MG004    | 0.828   | 2.960   | 1.593   | 5.693   | 1.889 | 4.279 | 2.843   | 13.372 |

Un análisis de la tabla anterior permite observar que los contenidos de diadas formadas a partir de mezclas de unidades estirénicas y unidades-1,4 (SC y ST) son bastante considerables, inclusive similares a los de las diadas formadas a partir de unidades-1,4 (CC, CT y TT), lo cual corrobora la existencia de una zona de transición relativamente grande. Además los contenidos de las diadas CC, CT y TT, son considerables e inclusive similares a los de las diadas SC y ST, lo cual permite suponer la existencia de una zona de polibutadieno en forma de bloque en donde las cadenas poliméricas estarán formada principalmente a partir de bloques compuestos de unidades-1,4 esto debido a que dicho bloque fue sintetizado en ausencia de TMEDA.

Por otra parte, el valor de SK es bastante grande e inclusive superior al de todas las demás diadas, esto como efecto del alto contenido de unidades vinílicas en la zona de transición, y debido a lo cual SK presentara contribuciones principalmente debidas a diadas de tipo SV, VS y VV.

**Longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB),**

En las Tablas 4.6.19 y 4.6.20, se reportan las longitudes promedio y números promedio de bloques; es decir, el tamaño y cantidad relativos de los diferentes bloques de unidades estructurales que pueden formarse a lo largo de las cadenas poliméricas.

Tabla 4.6.19

| LPB             | Muestra MG004 |
|-----------------|---------------|
| $L_{(C)}$       | 1.285         |
| $L_{(T)}$       | 1.422         |
| $L_{(C,T)}$     | 2.070         |
| $L_{(V,S)}$     | 2.207         |
| $L_{[C,(V,S)]}$ | 3.255         |
| $L_{[T,(V,S)]}$ | 4.181         |

Tabla 4.6.20

| NPB             | Muestra MG004 |
|-----------------|---------------|
| $N_{(C)}$       | 6.63          |
| $N_{(T)}$       | 9.549         |
| $N_{(C,T)}$     | 10.676        |
| $N_{(V,S)}$     | 12.642        |
| $N_{[C,(V,S)]}$ | 11.189        |
| $N_{[T,(V,S)]}$ | 9.921         |

El análisis de los resultados de las tablas anteriores nos permite tener una idea de la posible macroestructura de las cadenas poliméricas en el copolímero:

Por una parte, se observa que los bloques formados a partir de mezclas de unidades-1,4 con unidades vinílicas y/o estirénicas ( $L_{[C,(V,S)]}$  y  $L_{[T,(V,S)]}$ ) presentan una LPB mayor a la de los demás tipos de bloques, lo cual indica la existencia de una zona de transición en existen uniones entre unidades-1,4 con estirénicas y/o vinílicas, lo cual se ve favorecido debido al contenido medio de este último tipo de unidades debido. En cuanto a los NPB se observa que  $N_{[C,(V,S)]}$  es mayor que  $N_{[T,(V,S)]}$ , lo cual nos indica que a lo largo de las cadenas poliméricas y específicamente en la zona de transición los bloques formados a partir de este último tipo de mezclas de unidades ( $N_{[T,(V,S)]}$ ) son menor en cantidad pero presentan una mayor longitud. No obstante, hay que tener en cuenta que la zona de transición debió ser sintetizada en una etapa independiente a los bloques de poliestireno y polibutadieno, además de que se empleó una relación molar  $n\text{-BuLi:TMEDA} > 1:1$ , por lo cual es muy probable que en dicha zona existan preferentemente bloques de unidades SC, ST, SV y VV, en una mayor proporción que los formados de unidades VC y VT, esto se ve apoyado por los resultados de la Tabla 4.6.18, en donde se observa que el contenido de las diadas SC y ST es mayor que el de VC y VT.

Por lo que se refiere a las longitudes promedio de bloques formados a partir de unidades *cis* ( $L_{(C)}$ ), *trans* ( $L_{(T)}$ ), y *cis-trans* ( $L_{(C,T)}$ ), se observa la misma tendencia que en los casos anteriores; es decir, que  $L_{(C,T)}$  es mayor que  $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ . Por otra parte, si comparamos las LPB's de este tipo de bloques con aquellas reportadas para el caso de la muestra MG001, se puede observar que las correspondientes a la muestra en cuestión son ligeramente menores, lo cual podemos atribuir al mayor contenido de unidades vinílicas en MG004, ya que un incremento del contenido de unidades vinílicas por pequeño que sea este, implica una disminución del contenido de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) por lo cual los bloques de dichas unidades tenderán a presentar una menor LPB. En cuanto a los NPB, se observa que los valores para el caso de bloques de unidades independientes ( $N_{(C)}$  y  $N_{(T)}$ ) son muy similares a los de los bloques formados a partir de mezclas de unidades ( $N_{[C,(V,S)]}$  y  $N_{[T,(V,S)]}$ ), mientras que en el caso de los bloques formados base de mezclas de unidades-1,4 ( $N_{(C,T)}$ ) el valor es incluso superior, lo cual se debe al contenido relativamente bajo de unidades-1,4, por lo cual la formación de bloques a partir de este tipo de unidades es menos, favoreciendo por otra parte la formación de una gran cantidad de bloques de unidades *cis*, *trans* pero de longitudes muy pequeñas.

Respecto a la LPB de bloques formados a partir de unidades vinílicas con estirénicas ( $L_{(V,S)}$ ), se observa que esta es mayor a  $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ , lo cual se debe a que con el incremento del contenido de unidades vinílicas la probabilidad de que se den uniones del tipo vinil-estireno es mayor, además de

que este tipo de bloques tienden a formarse preferentemente en la zona de transición, en donde al parecer existen una gran cantidad de este tipo de bloques según lo indica el valor de su NPB.

En resumen, con base en el análisis de los resultados obtenidos mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , es posible establecer una serie de características estructurales acerca del polímero en cuestión:

- 1) Se trata de un copolímero de butadieno y estireno (SBR);
- 2) Tiene una composición monomérica global de butadieno/estireno de ~ 60/40 en masa;
- 3) La microestructura de la parte polibutadiénica esta formada por: ~ 28 a 30 % de vinilo, 27 a 28 % de unidades *cis* y 43 a 44 % de unidades *trans*;
- 4) Tiene un contenido total de estireno del 39 % según RMN  $^{13}\text{C}$ , y de 40 % según RMN  $^1\text{H}$ ;
- 5) Según RMN  $^1\text{H}$ , el 51 % del estireno total se encuentra al azar y el 49 % restante en bloque;
- 6) Existe una zona de transición (zona al azar) la cual es relativamente grande, incluso mayor a la zona del bloque de poliestireno, así también existe un bloque de polibutadieno;
- 7) La zona de transición muy probablemente fue sintetizada empleando TMEDA como modificador de la microestructura, en una relación *n*-BuLi:TMEDA de ~ 1:2;
- 8) La gran intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.39 y 32.67 ppm, respectivamente) en la región alifática del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  nos indica tres aspectos: a) la ausencia de modificador (TMEDA) durante la síntesis del bloque de polibutadieno; b) un contenido de vinilos relativamente bajo; y c) la presencia de un bloque de polibutadieno, en donde las cadenas poliméricas esta formadas a base principalmente de bloques de unidades-1,4;
- 9) Al parecer la zona de transición fue formada con base a tres aspectos: a) la presencia de modificador (TMEDA) en una relación molar *n*-BuLi:TMEDA ~ 1:2; b) la forma de adición de los monómeros, la cual posiblemente fue hecha simultáneamente; es decir, que se partió de la polimerización simultánea de una mezcla de butadieno y estireno; y c) en una etapa posterior a la formación de la zona o bloque de polibutadieno;
- 10) El copolímero presenta una posible macroestructura en forma de un tribloque; es decir, un bloque de polibutadieno, uno de poliestireno y un bloque al azar butadieno-estireno;

Con base en la información descrita en los diez puntos anteriores y los principios de la polimerización aniónica, es posible realizar el planteamiento de un supuesto procedimiento de síntesis mediante el cual fue preparado el polímero en cuestión; sin embargo, antes de proceder con dicho planteamiento es necesario mencionar nuevamente un aspectos de vital importancia en el planteamiento de este:

1) Según los resultados del análisis por RMN de  $^1\text{H}$ , la zona de transición fue sintetizada en una etapa independiente a la formación del bloque de polibutadieno empleando una relación *n*-BuLi:TMEDA de ~ 1:2; además de que dicha zona debió ser formada en una etapa posterior a la síntesis del bloque de polibutadieno. Los cual nos lleva a pesar que primeramente fue sintetizado el bloque de polibutadieno en donde se evito el empleo del modificador, posteriormente se procedió a la síntesis del bloque al azar (zona de transición) empleado el modificador, y por último la síntesis del bloque de poliestireno.

Con base en lo anterior podemos plantear los pasos del supuesto procedimiento de síntesis empleado para la obtención de la muestra MG004 con las características antes mencionadas.



1) Primeramente se carga en el Reactor 1 ciclohexano en la cantidad requerida, seguido de la adición del volumen de butadieno correspondiente al primer bloque, posteriormente se da inicio a la reacción de polimerización mediante la adición del iniciador (*n*-BuLi);

2) Mientras la reacción de polimerización del primer bloque se lleva a cabo en el Reactor 1, en el Reactor 2 se carga ciclohexano seguido de la adición del volumen de estireno y butadieno correspondientes para la síntesis del bloque al azar, así como el TMEDA en una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:2;

3) Cuando la reacción de polimerización concluya en el primer reactor, se procede a transvasar el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, dejando que la polimerización continúe;

4) Mientras esto sucede, se carga en el Reactor 2 ciclohexano y el volumen de estireno correspondiente al tercer bloque (bloque de estireno);

5) Cuando termine la formación del segundo bloque en el Reactor 1, se procede a trasvasar el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, y se deja polimerizar. Después de lo cual se procede a la desactivación y protección del copolímero final.

Con base al procedimiento anterior podemos suponer que la secuencia de distribución de los tres principales bloques de los cuales esta constituido el copolímero puede ser visualizada como: (Butadieno)-(Butadieno-Estireno)-(Estireno); es decir, primeramente un bloque de polibutadieno, seguido de un bloque butadieno-estireno al azar (zona de transición) y finalmente un bloque de poliestireno. La cual según los contenidos de estireno al azar y en bloques esta constituida de los siguientes porcentajes (40 % del butadieno en bloque)-[(20 % del butadieno al azar)-(20 % del estireno al azar)]-(20 % del estireno en bloque).

### Muestra MG005.

#### Microestructura.

En la Tablas 4.6.21 4.6.22 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

Tabla 4.6.21

| Unidad Estructural.     | Muestra MG005 |       |
|-------------------------|---------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4       | 16.56         | 18.05 |
| % <i>Trans</i> -1,4     | 29.60         | 32.25 |
| % V(SII <sub>2</sub> )  | 53.84         |       |
| % S(SII <sub>1</sub> )  | 46.07         |       |
| % V(SII <sub>17</sub> ) |               | 49.70 |
| % S(SII <sub>16</sub> ) |               | 41.33 |
| % Btd. Total.           | 53.93         | 58.67 |

Tabla 4.6.22

| Unidad Estructural. | Muestra MG005 |       |
|---------------------|---------------|-------|
|                     | RO            | RAC   |
| % Vinilos.          | 51.58         | 53.01 |
| % Unidades-1,4.     | 48.42         | 46.99 |
| % Est. Total.       | 45.45         | 48.14 |
| % Est. al azar.     | 56.14         | 56.14 |
| % Est. en Bloque.   | 43.86         | 43.86 |
| % Btd. Total.       | 54.55         | 51.86 |

Comparando los resultados de los dos métodos se puede observar que para el caso de unidades vinílicas se tienen porcentajes similares, ya que mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un porcentaje del 50 a 53 %, mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  uno de 51 a 53 %; además de que dichos porcentajes son mayores comparados con aquellos de unidades *cis* y *trans* (16 a 18 y 30 a 32 %, respectivamente) por lo cual podemos plantear en primera instancia que dicho polímero fue sintetizado empleando modificador de la microestructura. Así mismo si comparamos dichos porcentajes con aquellos de los SBR's modelo (muestras M-0105 y M-0109) en los cuales se determinó un porcentaje muy similar de dichas unidades (17 a 18 % *cis*, 29 a 32 % *trans* y 52 a 54 % vinilos), podemos ver que dichos porcentajes fueron alcanzados empleando una relación molar de *n*-BuLi:TMEDA de 1:2, por lo que con base a esto podemos suponer que en la muestra en cuestión posiblemente fue empleada una relación *n*-BuLi:TMEDA similar (~ 1:2).

Por otra parte, los porcentajes de unidades *cis* y *trans* obtenidos vía RMN de  $^{13}\text{C}$  al igual que en todos los casos no fue posible compararlos con aquellos de RMN de  $^1\text{H}$ , debido al traslape de las señales correspondientes en el espectro de  $^1\text{H}$ . Sin embargo, el porcentaje conjunto de unidades *cis* + *trans* del polímero analizado (46 a 48 %) coinciden con aquel de los SBR's modelo (44 a 46 %).

Por lo que respecta al contenido total de estireno, se tiene que mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un porcentaje del 46 a 49 %, mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  uno de 45 a 48 % del cual el 56 % se encuentra al azar y el 44 % restante en bloque. El contenido de estireno al azar nos indica la existencia de una zona de transición, la cual según el porcentaje de estireno al azar no hace suponer que el tamaño de dicha zona es relativamente grande e inclusive mayor que la zona del bloque de poliestireno, especialmente si se considera que este polímero fue producido en presencia de TMEDA.

Otro indicador de la presencia de una zona de transición, es la complejidad del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , específicamente en la región alifática de (24.5 a 47 ppm) como consecuencia de la gran cantidad e intensidad de las señales que aparecen en dicha región, las cuales debido a los altos contenido de vinilos y de estireno al azar, son atribuidas principalmente a unidades vinílicas y estirénicas formando diferentes secuencias estructurales. Por otra parte, la baja intensidad o tamaño relativo de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.38 y 32.69 ppm, respectivamente) nos indica la existencia de un bloque de polibutadieno en donde las cadenas poliméricas están constituidas principalmente por bloques de unidades vinílicas, así como por bloques de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4.

#### Distribución de diadas.

En la Tabla 4.6.23 se presenta la distribución de las diferentes diadas monoméricas. Así mismo se presenta SK, el cual representa el contenido global de las diadas SV, VS, VV y SS.

Tabla 4.6.23

| Muestra. | VC (CV) | SC (CS) | VT (TV) | ST (TS) | CC    | TT    | CT (TC) | SK     |
|----------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|--------|
| MG005    | 0.921   | 3.705   | 1.611   | 6.478   | 0.219 | 0.923 | 0.450   | 19.592 |

Un análisis de los resultados de la tabla anterior permite observar los siguientes aspectos:

Los contenidos de diadas formadas a partir de unidades estirénicas y vinílicas con unidades-1,4 (VC, VT, SC y ST) son mayores a aquellos de las diadas formadas a base solo de unidades-1,4 (CC, CT y TT) lo cual corrobora la existencia de una zona de transición relativamente grande, además de que nos indica que dicha zona esta constituida principalmente de uniones de unidades estirénicas y vinílicas con unidades-1,4. Por otra parte, los bajos contenidos las diadas CC, CT y TT, permiten suponer la existencia de un bloque de polibutadieno en donde las cadenas poliméricas están formadas principalmente a partir de bloques de unidades vinílicas y bloques de mezclas de unidades vinílicas con unidades-1,4, lo cual es debido al alto contenido de vinilos.

En cuanto a SK, tenemos que el valor de esta es bastante más grande que el resto de las demás diadas, lo cual se atribuye al alto contenido de unidades vinílicas en el polímero con lo cual las contribuciones a SK será, principalmente a partir de diadas de tipo SV y VV; en donde a su vez la formación de SV se ve favorecida por el alto contenido de estireno al azar.

#### Longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB).

En las Tablas 4.6.24 y 4.6.25, se reportan las longitudes promedio y números promedio de bloques para cada uno de los diferentes tipos de bloques que pueden formarse a partir de las diferentes unidades estructurales.

Tabla 4.6.24

| LPB             | Muestra MG005 |
|-----------------|---------------|
| $L_{(C)}$       | 1.043         |
| $L_{(T)}$       | 1.103         |
| $L_{(C,T)}$     | 1.16          |
| $L_{(V,S)}$     | 2.541         |
| $L_{(C,(V,S))}$ | 4.404         |
| $L_{(T,(V,S))}$ | 7.160         |

Tabla 4.6.25

| NPB             | Muestra MG005 |
|-----------------|---------------|
| $N_{(C)}$       | 5.076         |
| $N_{(T)}$       | 8.540         |
| $N_{(C,T)}$     | 12.721        |
| $N_{(V,S)}$     | 13.87         |
| $N_{(C,(V,S))}$ | 9.205         |
| $N_{(T,(V,S))}$ | 6.244         |

El análisis de los resultados de LPB y NPB nos permite tener una idea acerca de la posible macroestructura de las cadenas poliméricas en el copolímero:

Por una parte, se observa que los bloques formados a partir de mezclas de unidades-1,4 con unidades vinílicas y/o estirénicas ( $L_{[C,(V,S)]}$  y  $L_{[T,(V,S)]}$ ) presentan una LPB mayor a las de los demás tipos de bloques, lo cual indica la existencia de una zona de transición en donde es muy probable que existan uniones de ambos tipos. En cuanto a los NPB, se tiene que  $N_{[C,(V,S)]}$  es mayor a  $N_{[T,(V,S)]}$ , lo cual nos indica que a lo largo de las cadenas poliméricas y específicamente en la zona de transición los bloques formados a partir de este último tipo de mezclas de unidades ( $N_{[T,(V,S)]}$ ) son menor en cantidad pero presentan una mayor longitud.

Por lo que se refiere a las longitudes promedio de los bloques de unidades *cis* ( $L_{(C)}$ ), *trans* ( $L_{(T)}$ ), y unidades *cis-trans* ( $L_{(C,T)}$ ), se observa la misma tendencia que en los casos anteriores; es decir, que  $L_{(C,T)}$  es mayor a  $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ . Por otra parte si comparamos dichas LPB con aquellas reportadas para el caso de las muestras MG001, MG002, MG004, MG006 y MG007, se puede observar que las correspondientes a la muestra en cuestión son menores, lo cual se debe al mayor contenido de unidades vinílicas en la muestra en cuestión (MG005); mientras que con respecto a MG003 son similares debido a que en ambos casos el contenido de unidades vinílicas es similar. En cuanto a los NPB, se tiene que los valores para  $N_{(C)}$  y  $N_{(T)}$ , son muy similares a los de  $N_{[C,(V,S)]}$  y  $N_{[T,(V,S)]}$ , mientras que con respecto a  $N_{(C,T)}$ , el valor es inclusive superior, lo cual se debe a que con el alto contenido de unidades vinílicas se ve disminuido el contenido de unidades-1,4 por lo que la formación de grandes bloques de unidades-1,4 es menos, favoreciéndose la formación de una enorme cantidad de bloques de este tipo de unidades pero de longitudes muy pequeñas.

Respecto a la LPB de bloques formados a partir de unidades vinílicas con estirénicas ( $L_{(V,S)}$ ), se observa que esta es mayor a las LPB's de aquellos bloques formados a partir de unidades-1,4 independientes ( $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ ), lo cual es debido a que con el incremento del contenido de unidades vinílicas la probabilidad de que se den uniones del tipo vinil-estireno es mayor, además hay que tener en cuenta que este tipo de bloques tienden a formarse preferentemente en la zona de transición, en donde al parecer existen una gran cantidad de este tipo de bloques según lo indica el alto valor de su NPB.

Con base en el análisis de los resultados obtenidos por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , podemos plantear la siguiente serie de características para la muestra MG005.

- 1) Se trata de un copolímero de butadieno y estireno (SBR);
- 2) Tiene una composición monomérica global de butadieno/estireno de aproximadamente 53/47 en masa;
- 3) La microestructura de la parte polibutadiénica esta constituida por: ~ 50 a 53 % de vinilo, 16 a 18 % de unidades *cis* y 30 a 32 % de unidades *trans*;

4) Tiene un contenido total de estireno del 46 a 49 % según RMN de  $^{13}\text{C}$ , y de 45 a 48 % según RMN de  $^1\text{H}$ ;

5) Según RMN de  $^1\text{H}$  el 56 % del estireno total se encuentra en forma al azar y el 44 % restante en forma de bloque;

6) Existe una zona de transición (zona al azar) la cual es relativamente grande e incluso mayor a la zona del bloque de poliestireno, esto debido al alto contenido de estireno al azar, así también existe un bloque de polibutadieno;

7) La muestra en cuestión posiblemente fue sintetizada empleando TMEDA como modificador de la microestructura, en una relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  de  $\sim 1:2$ ;

8) La baja intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.38 y 32.69 ppm, respectivamente) en la región alifática del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , nos indica tres aspectos: a) la presencia del modificador (TMEDA) durante la síntesis del bloque de polibutadieno; b) un contenido relativamente alto de vinilos en el copolímero; y c) la presencia de un bloque de polibutadieno, en donde las cadenas poliméricas esta formadas principalmente a partir de bloques de unidades vinílicas independientes, así como mezcladas con unidades-1,4;

9) El copolímero presenta una posible macroestructura en forma de un tribloque; es decir, un bloque de polibutadieno, uno de poliestireno y un bloque al azar butadieno-estireno;

Con base en los nueve puntos anteriores y los principios de la polimerización aniónica es posible realizar el planteamiento de dos supuestos procedimiento de síntesis mediante los cuales fue sintetizada la muestra MG005:

El primero de estos procedimiento obedece a la secuencia de pasos siguientes:

1) Primeramente se carga en el Reactor 1, ciclohexano en la cantidad requerida, a continuación se adiciona el volumen de estireno correspondiente al primer bloque, después de lo cual se da inicio a la reacción de polimerización mediante la adición del iniciador ( $n\text{-BuLi}$ );

2) Mientras la reacción de polimerización del primer bloque se lleva a cabo en el Reactor 1, en el segundo reactor se carga ciclohexano, adicionando el modificador (TMEDA) en una muy posible relación  $n\text{-BuLi:TMEDA}$  de 1:2, después de lo cual se adiciona el volumen de estireno y butadieno correspondientes para la síntesis del bloque al azar;

3) Cuando la reacción de polimerización concluya en el primer reactor, se transvasa el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, dejando que la polimerización continúe;

4) Mientras esto sucede, se cargar nuevamente en el Reactor 2 ciclohexano y el volumen de butadieno correspondiente al tercer bloque (bloque de butadieno);

5) Cuando termine la formación del segundo bloque en el Reactor 1, se procede a trasvasar el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, y se deja polimerizar hasta el consumo total del monómero. Después de lo cual se procede a la desactivación y protección del copolímero final.

El segundo posible procedimiento de síntesis, es muy similar al anterior pero con la diferencias de que se comienza con la síntesis del bloque de butadieno en presencia del modificador seguido de la síntesis del bloque al azar y finalmente la del bloque de estireno.

Con base en los procedimientos anteriores, podemos suponer que la secuencia de distribución de los tres principales bloques de los cuales esta constituido el copolímero puede ser visualizada como: (Estireno)-(Estireno-Butadieno)-(Butadieno) o viceversa; la cual según los contenidos de estireno al azar y en bloques esta distribuida en los siguientes porcentajes: (19 % del estireno en bloque)-[(24.5 % del estireno al azar)-(24.5 % del butadieno al azar)]-(32 % del butadieno en bloque), o viceversa.

**Muestra MG006.****Microestructura**

En la Tablas 4.6.26 4.6.27 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

Tabla 4.6.26

| Unidad Estructural.     | Muestra MG006 |       |
|-------------------------|---------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4       | 39.94         | 39.13 |
| % <i>Trans</i> -1,4     | 48.52         | 50.29 |
| % V(SII <sub>1</sub> )  | 11.54         |       |
| % S(SII <sub>1</sub> )  | 45.08         |       |
| % V(SII <sub>17</sub> ) |               | 10.58 |
| % S(SII <sub>16</sub> ) |               | 47.01 |
| % Btd. Total.           | 54.92         | 52.99 |

Tabla 4.6.27

| Unidad Estructural. | Muestra MG006 |       |
|---------------------|---------------|-------|
|                     | RO            | RAC   |
| % Vinilos.          | 10.76         | 11.22 |
| % Unidades-1,4.     | 89.24         | 88.78 |
| % Est. Total.       | 43.84         | 44.86 |
| % Est. al azar.     | 30.09         | 30.09 |
| % Est. en Bloque.   | 69.91         | 69.91 |
| % Btd. Total.       | 56.16         | 55.14 |

Comparando los resultados de ambas tablas se puede observar para el caso de las unidades vinílicas que ambas técnicas coinciden en un porcentaje del 11 %, además de que dicho porcentaje es mucho menor comparado con aquellos de unidades *cis* y *trans* (39 % y 48 a 50 %, respectivamente), por lo cual podemos suponer que dicho polímero fue sintetizado sin emplear modificador de la microestructura (TMEDA), ya que como se observó en el caso de los SBR's modelo (muestras M-0102, M-0106 y M-01021) producidos sin TMEDA, los porcentajes de unidades *cis*, *trans* y vinílicas (36 a 38, 51 a 53 y 9 a 10 %, respectivamente) son muy similares a los determinados en la muestra en cuestión. Por otra parte, al igual que en todos los casos anteriores, los contenido de unidades *cis* y *trans* determinados vía RMN de  $^{13}\text{C}$  no fue posible compararlos con aquellos obtenidos vía RMN de  $^1\text{H}$  debido a que las señales correspondientes fueron integradas conjuntamente, ver espectro correspondiente.

Por lo que se refiere al contenido de estireno total, mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  se determinó un porcentaje del 45 a 47 %; mientras que por RMN de  $^1\text{H}$  uno de 44 a 45 %, del cual el 30 % se encuentra al azar y el 70 % restante en bloque. El hecho de que solo el 30 % del estireno total se encuentre al azar indica que el tamaño de la zona de transición (zona al azar) es relativamente pequeña, especialmente si se considera que este polímero al parecer fue producido en ausencia de TMEDA.

Otro indicador de la presencia de una zona de transición es la relativa complejidad de su espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  específicamente en la región alifática (35 a 46 ppm); sin embargo, la complejidad de dicho espectro es mucho menor que la que se presenta en los casos de las muestras MG002, MG003, MG004 y MG005, pero muy similar a la del espectro de la muestra MG001, lo cual nos indica que el contenido de unidades vinílicas es bajo. Por otra parte, la gran intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.38 y 32.66 ppm, respectivamente) indica dos aspectos: a) un contenido bajo de vinilos, y b) la presencia de una zona o bloque de polibutadieno, en donde las cadenas poliméricas están constituidas principalmente por bloques de unidades-1,4.

**Distribución de diadas.**

En la Tabla 4.6.28 se presenta la distribución de diadas de las diferentes unidades monoméricas, así mismo se presenta SK, el cual como se a comentado representa el contenido global de las diadas SV, VS, VV y SS, las cuales es imposible determinar independientemente debido al traslape de las señales correspondientes en el espectro.

Tabla 4.6.28

| Muestra. | VC (CV) | SC (CS) | VT (TV) | ST (TS) | CC    | TT    | CT (TC) | SK     |
|----------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|--------|
| MG006    | 0.995   | 2.326   | 1.856   | 4.337   | 2.548 | 3.956 | 3.175   | 24.035 |

Un análisis de los resultados de la tabla anterior permite observar que los contenidos de diadas formadas a partir de mezclas de unidades estirénicas con unidades-1,4 (SC y ST) son relativamente similares a los de las diadas formadas a partir de unidades-1,4 (CC, CT y TT), lo cual corrobora la existencia de una zona de transición, en donde debido a dichos contenidos de diadas es muy probable que este constituida principalmente de uniones de tipo SC y ST, así como por una gran cantidad de bloques relativamente pequeños de unidades-1,4. Además los contenidos de las diadas CC, CT y TT, permiten suponer la existencia de una zona o bloque de polibutadieno, en donde las cadenas poliméricas están formado principalmente a partir de bloques compuestos de unidades-1,4 debido al bajo contenido de vinilos. Por otra parte, el contenido de diadas formadas a partir de unidades vinílicas con unidades-1,4 (VC y VT) son menores a todas las demás diadas, lo cual es también debido al bajo contenido de vinilos respecto al de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) en el polímero.

En cuanto a la concentración del conjunto de diadas marcadas como SK, se observa que esta es bastante grande, inclusive mayor al de todas las demás diadas; no obstante, hay que tener en cuenta que debido al relativamente bajo contenido de vinilos en el polímero debiéramos esperar que el valor de dicho conjunto de diadas fuese mucho menor, inclusive similar al de la muestra MG001 en donde se tiene un contenido de vinilos relativamente similar al de la muestra en cuestión; por otra parte, las contribuciones debidas a los diferentes tipos de diadas que constituyen el SK debieran ser muy pequeñas para el caso de las diadas SV, VS y VV debido al bajo contenido de vinilos, por lo cual es de pesar que en este caso la contribución principal a dicho conjunto de diadas es debido a la diada SS, lo cual nos permite suponer que existe una gran cantidad de estireno en forma de bloque.

#### Longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB),

En las Tablas 4.6.29 y 4.6.30, se reportan las longitudes promedio y números promedio de los diferentes bloques de unidades estructurales que pueden formarse a lo largo de las cadenas poliméricas, los cuales fueron determinados con base a las fórmulas indicadas en el inciso 3.2.4.1.

Tabla 4.6.29

| LPB            | Muestra MG006 |
|----------------|---------------|
| $L_{(C)}$      | 1.392         |
| $L_{(T)}$      | 1.422         |
| $L_{(CT)}$     | 2.351         |
| $L_{(VS)}$     | 3.550         |
| $L_{[C(V,S)]}$ | 4.571         |
| $L_{[T(V,S)]}$ | 7.250         |

Tabla 4.6.30

| NPB            | Muestra MG006 |
|----------------|---------------|
| $N_{(C)}$      | 6.498         |
| $N_{(T)}$      | 9.369         |
| $N_{(CT)}$     | 9.514         |
| $N_{(VS)}$     | 7.784         |
| $N_{[C(V,S)]}$ | 8.024         |
| $N_{[T(V,S)]}$ | 5.066         |

El análisis de los resultados de las tablas anteriores nos permiten tener una idea acerca de la posible macroestructura de las cadenas poliméricas en el polímero:

Por una parte se observa que los bloques formados a partir de mezclas de unidades-1,4 con unidades vinílicas o estirénicas ( $L_{[C(V,S)]}$  y  $L_{[T(V,S)]}$ ) presentan una LPB mayor a la de los demás tipos de bloques, lo cual nos indica la existencia de una zona de transición, en donde es muy probable que existan preferentemente uniones entre unidades estirénicas y unidades-1,4 (*cis* y *trans*), esto debido al bajo contenido de vinilos en el polímero. En cuanto a los NPB, se tienen que  $N_{[C(V,S)]}$  es mayor a  $N_{[T(V,S)]}$ , lo cual nos indica que en las cadenas poliméricas y específicamente en la zona de transición los bloques formados de este último tipo de unidades son menor en cantidad pero presentan una mayor

longitud. No obstante, hay que tener en cuenta que debido al bajo contenido de vinilos en el polímero, es muy probable que este tipo de bloques estén preferentemente formado a partir de uniones de tipo *cis*-estireno y *trans*-estireno, y en una menor proporción pero presentes uniones de tipo *cis*-vinil y *trans*-vinil, lo cual concuerda con los resultados de distribución de diadas (Tabla 4.6.28) en donde se observó que los contenidos de diadas formadas a partir de unidades-1,4 con estirénicas es mayor que el de unidades-1,4 con vinílicas.

Por lo que se refiere a las LPB's de los bloques formados a partir de unidades-1,4 ( $L_{(C)}$ ,  $L_{(T)}$  y  $L_{(C,T)}$ ), se observa la misma tendencia observada en todos los casos de los casos anteriores; es decir, que  $L_{(C,T)}$  es mayor a  $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ . Sin embargo, hay que tener en cuenta que debido al bajo contenido de vinilos en el copolímero, este tipo de bloques deben ser de longitudes relativamente grandes en la zona o bloque de polibutadieno.

Respecto a  $L_{(V,S)}$ , se observa que esta es mayor a  $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ , lo cual es de llamar la atención debido al bajo contenido de unidades vinílicas en el copolímero. No obstante, si se analiza la ecuación empleada para la determinación de dicho valor (ecuación 3.78, inciso 3.2.4.1) podemos observar que dicha expresión puede en este caso en específico, representan la longitud promedio de los bloques de unidades estirénicas, ya que debido al bajo contenido de vinilos, las contribuciones debidas a uniones SV (VS) y VV son relativamente mínimas.

$$L_{v,s} = 1 + \left( \frac{SV + VS + SS + VV}{CS + TS + CV + TV} \right)$$

Ecuación 3.78

En resumen, el análisis de los resultados obtenidos por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  permitió establecer la siguiente serie de características estructurales para la muestra MG006:

- 1) Se trata de un copolímero de butadieno y estireno (SBR);
- 2) Tiene una composición monomérica global de butadieno/estireno de aproximadamente 55/45 en masa;
- 3) La microestructura de la parte polibutadiénica esta formada por: 11 % de vinilo, 39 a 40 % de unidades *cis* y 48 a 50 % de unidades *trans*;
- 4) Tiene un contenido total de estireno del 45 a 47 % según RMN de  $^{13}\text{C}$ , y de 44 a 45 % según RMN de  $^1\text{H}$ ;
- 5) Según RMN  $^1\text{H}$ , el 30 % del estireno total se encuentra al azar y el 70 % restante en bloque;
- 6) Existe una zona de transición (zona al azar) la cual es relativamente pequeña;
- 7) La muestra en cuestión al parecer fue sintetizada sin emplear modificador de la microestructura;
- 8) La gran intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.38 y 32.66 ppm, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , indica dos aspectos: a) un contenido bajo de vinilos; y b) la presencia de un bloque de polibutadieno, en donde las cadenas poliméricas al parecer están formadas principalmente a partir de unidades-1,4;
- 9) Al parecer el copolímero presenta una posible macroestructura en forma de un tribloque; es decir, un bloque de butadieno, uno de estireno y un bloque al azar butadieno-estireno; pero en donde el bloque al azar es relativamente pequeño en comparación con los bloques de polibutadieno y poliestireno;

Con base en los nueve puntos anteriores y los principios de la polimerización aniónica es posible realizar el planteamiento de un supuesto procedimiento de síntesis mediante el cuales fue sintetizada la muestra MG006 con las características estructurales antes mencionadas:

1) Primeramente se carga en el Reactor 1, ciclohexano en la cantidad requerida, a continuación se adiciona el volumen de butadieno correspondiente al primer bloque, después de lo cual se da inicio a la reacción de polimerización mediante la adición del iniciador (*n*-BuLi);

2) Mientras la reacción de polimerización del primer bloque se lleva a cabo en el Reactor 1, en el segundo reactor se carga ciclohexano adicionando el modificador (TMEDA) en una relación *n*-BuLi:TMEDA de 1:2, posteriormente se adiciona el volumen de butadieno y estireno correspondientes para la síntesis del bloque al azar;

3) Cuando la reacción de polimerización concluya en el primer reactor, se procede a transvasar el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, dejando que la polimerización continúe;

4) Mientras esto sucede cargar en el Reactor 2, ciclohexano y el volumen de estireno correspondiente al tercer bloque (bloque de estireno);

5) Cuando termine la formación del segundo bloque en el Reactor 1, se procede a trasvasar el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, y se deja polimerizar. Después de lo cual se procede a dar fin a la reacción de copolimerización mediante la desactivación y protección del copolímero final.

Con base en los procedimientos anteriores podemos suponer que la secuencia de distribución de los tres principales bloques de los cuales esta constituido el copolímero puede ser visualizada como: (Butadieno)-(Butadieno-Estireno)-(Estireno), la cual según los contenidos de estireno al azar y en bloques, esta distribuida en los siguientes porcentajes: (41 % del butadieno en bloque)-[(14 % del butadieno al azar)-(14 % del estireno al azar)]-(31 % del estireno en bloque).

### Muestra MG007.

#### Microestructura.

En la Tablas 4.6.31 4.6.32 se presentan los resultados de microestructura y composición monomérica determinados por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

Tabla 4.6.31

| Unidad Estructural.     | Muestra MG007 |       |
|-------------------------|---------------|-------|
| % <i>Cis</i> -1,4       | 36.68         | 38.18 |
| % <i>Trans</i> -1,4     | 45.14         | 46.99 |
| % V(SII <sub>1</sub> )  | 18.18         |       |
| % S(SII <sub>1</sub> )  | 46.31         |       |
| % V(SII <sub>17</sub> ) |               | 14.83 |
| % S(SII <sub>16</sub> ) |               | 48.42 |
| % Btd. Total.           | 53.69         | 51.58 |

Tabla 4.6.32

| Unidad Estructural. | Muestra MG007 |       |
|---------------------|---------------|-------|
|                     | RO            | RAC   |
| % Vinilos.          | 9.06          | 8.85  |
| % Unidades-1,4.     | 90.94         | 91.15 |
| % Est. Total.       | 44.61         | 44.02 |
| % Est. al azar.     | 0.89          | 0.89  |
| % Est. en Bloque.   | 99.11         | 99.11 |
| % Btd. Total.       | 55.39         | 55.98 |

En este caso comenzaremos con el análisis del contenido de estireno, ya que este nos permitirá decidir cual de los resultados de contenido de unidades vinílicas es el correcto, si el obtenido por RMN de  $^{13}\text{C}$  o el de RMN de  $^1\text{H}$ . El contenido de estireno total determinado por RMN de  $^{13}\text{C}$  resulto ser del 46 a 48 %; mientras que el de RMN de  $^1\text{H}$  fue es del 44 %, del cual ~ 1 % se encuentra al azar y el 99 % restante en bloque. El hecho de que solo el 1 % del estireno total se encuentre al azar nos indica dos aspectos: a) que el tamaño de la zona de transición es prácticamente insignificante comparada con los bloques de polibutadieno y poliestireno, y b) que el polímero en cuestión fue sintetizado sin el empleo de modificador de la microestructura, lo cual implica un tener un bajo contenido de unidades vinílicas, el cual según los resultados de los SBR's modelo sintetizados sin TMEDA (muestras M-0102, M-0106 y M-01021) varía de entre un 8 y 10 %.



Con base en lo anterior podemos decir que el contenido de unidades vinílicas determinado por RMN de  $^1\text{H}$  (8 a 9 %) es al parecer es correcto, ya que en el caso de RMN de  $^{13}\text{C}$  para alcanzar un porcentaje del 15 a 18% de unidades vinílicas implicaría el empleo de TMEDA.

En cuanto al contenido de unidades-1,4 se tiene que mediante RMN de  $^1\text{H}$  solo fue posible obtener el porcentaje conjunto; no obstante, dicho porcentaje (91 %) coinciden con aquel de los SBR's modelo sintetizados sin TMEDA (89 a 91 %)

Por otra parte, si analizamos el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondiente, es posible observa a partir de la región alifática (24.5 a 47 ppm) diferentes aspectos tales como: a) si comparamos dicho espectro con los de las cinco muestras anteriores, se observa claramente que el espectro en cuestión resulta ser el menos complejo de todos; y b) las señales marcadas como  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.39 y 32.67 ppm, respectivamente) presentan una intensidad bastante grande en comparación con el resto de las señales, lo cual es un indicador de que el contenido de unidades vinílicas es pequeño comparado con el de unidades-1,4; además de que la gran intensidad de dichas señales nos lleva a plantear la existencia de un bloque de polibutadieno constituido principalmente por unidades-1,4.

#### Distribución de diadas.

En la Tabla 4.6.33 se presentan los resultados de distribución de diadas, así mismo se reporta el valor para SK, el cual como ya se comentó representa el conjunto de diadas SV, VS, VV y SS.

Tabla 4.6.33

| Muestra. | VC (CV) | SC (CS) | VT (TV) | ST (TS) | CC    | TT    | CT (TC) | SK     |
|----------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|---------|--------|
| MG007    | 1.499   |         | 2.533   |         | 3.885 | 5.125 | 4.462   | 13.972 |

Un análisis de la tabla anterior permite observar diferentes aspectos tales como:

Por una parte los contenidos de diadas formadas a partir de unidades estirénicas con unidades-1,4 (SC y ST) no son reportados, esto debido a que las señales correspondientes a este tipo de secuencias no aparecen en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondiente, lo cual es un indicador de que el copolímero presenta una macroestructura en forma de un dibloque.

Respecto a los contenidos de las diadas VC y VT estos son menores a aquellos de las diadas formadas a partir de unidades-1,4 (CC, TT y CT) lo cual es debido al bajo contenido de unidades vinílicas.

Por lo que respecta a los contenidos de las diadas CC, CT y TT, estos permiten suponer la existencia de una zona o bloque de polibutadieno en donde las cadenas poliméricas están formadas a partir de bloques compuestos de este tipo de diadas.

En cuanto al conjunto de diadas marcada como SK, el valor de esta es mayor al de las demás diadas; sin embargo, en este caso la SK estará principalmente compuesta de las contribuciones de uniones de tipo estireno-estireno (SS), ya que en el caso de las uniones estireno-vinil (SV y/o VS) y vinil-vinil (VV) las contribución serán mínimas debido a los bajos contenidos de unidades vinílicas y estireno al azar.

**Longitudes promedio de bloques (LPB) y números promedio de bloques (NPB),**

En las Tablas 4.6.34 y 4.6.35, se reportan las longitudes promedio y números promedio de bloques de unidades estructurales que pueden formarse a lo largo de las cadenas poliméricas, los cuales fueron determinados con base a las fórmulas indicadas en el inciso 3.2.4.1.

Tabla 4.6.34

| LPB            | Muestra MG007 |
|----------------|---------------|
| $L_{(C)}$      | 1.652         |
| $L_{(T)}$      | 1.733         |
| $L_{(C,T)}$    | 5.448         |
| $L_{(V,S)}$    | 4.465         |
| $L_{(C(V,S))}$ | 3.981         |
| $L_{(T(V,S))}$ | 5.053         |

Tabla 4.6.35

| NPB            | Muestra MG007 |
|----------------|---------------|
| $N_{(C)}$      | 5.960         |
| $N_{(T)}$      | 6.993         |
| $N_{(C,T)}$    | 4.032         |
| $N_{(V,S)}$    | 6.279         |
| $N_{(C(V,S))}$ | 9.515         |
| $N_{(T(V,S))}$ | 7.946         |

El análisis de los resultados de las dos tablas anteriores nos permite tener una idea acerca de la posible macroestructura de las cadenas poliméricas en el copolímero:

Por una parte, si comparamos las LPB's de los bloques formados a partir de mezclas de unidades-1,4 con unidades vinílicas y/o estirénicas ( $L_{(C(V,S))}$  y  $L_{(T(V,S))}$ ) con los correspondientes a las muestras anteriores, se observa que los LPB's en cuestión son menores, lo se atribuye tanto al bajo contenido de unidades vinílicas como al insignificante contenido de estireno al azar. En cuanto a los NPB, se observa que tanto  $N_{(C(V,S))}$  como  $N_{(T(V,S))}$  presentan valores considerables; sin embargo, hay que tener en cuenta que debido a que la zona de transición y el contenido de estireno al azar son muy pequeños, es muy probable que este tipo de bloques estén preferente formados a partir de uniones de tipo *cis*-vinil y *trans*-vinil, inclusive tal vez no formando bloques sino más bien diadas aisladas debido al bajo contenido de vinilos.

En cuanto a  $L_{(C)}$ ,  $L_{(T)}$ , y  $L_{(C,T)}$ , se observa que los valores reportados son mayores comparados con los de las demás muestras analizadas, esto se debe al mayor contenido de unidades-1,4 en el presente caso, y por lo cual los bloques formados a partir de este tipo de unidades tienden a ser de mayor longitud. En cuanto a los NPB, se observa que en comparación con los de las demás muestras, los de la muestra en cuestión son las más pequeños, lo cual nos indica que este tipo de bloques tiende a formarse en menor cantidad pero presentando una mayor longitud.

Por lo que se refiere a los bloques formados a partir de unidades vinílicas y estirénicas ( $L_{(V,S)}$ ), se observa que su LPB es mayor a  $L_{(C)}$  y  $L_{(T)}$ , lo cual es de llamar la atención debido a los bajos contenidos de unidades vinílicas y estireno al azar. No obstante, si se analiza la ecuación empleada para la determinación de dicho valor (ecuación 3.78, inciso 3.2.4.1), se observar que dicha expresión puede en este caso representar la LPB de los bloques de unidades estirénicas, ya que debido a los bajo contenido de vinilos y estireno al azar, las contribuciones debidas a uniones SV (VS) y VV son mínimas.

$$L_{v,s} = 1 + \left( \frac{SV + VS + SS + VV}{CS + TS + CV + TV} \right)$$

Ecuación 3.78

En resumen, el análisis de los resultados de RMN hecho hasta el momento, nos permite establecer la siguiente serie de características estructurales para la muestra MG007:

- 1) Se trata de un copolímero de butadieno y estireno (SBR);
- 2) Tiene una composición monomérica de butadieno/estireno de ~ 54/46 en masa;

- 3) La microestructura de la parte polibutadiénica esta formada constituida por: 9 % de vinilo y 90 a 91 % de unidades-1,4 (*cis* y *trans*);
- 4) Tiene un contenido total de estireno del 46 a 48 % según RMN de  $^{13}\text{C}$ , y de 44 a 45 % según RMN de  $^1\text{H}$ ;
- 5) Según RMN  $^1\text{H}$ , el 1 % del estireno total se encuentra en al azar y el 99 % restante en bloque;
- 6) Existe una zona de transición (zona al azar) que podría considerarse insignificante;
- 7) La muestra en cuestión fue sintetizada sin emplear modificador de la microestructura;
- 8) La gran intensidad de las señales  $S_3$  y  $S_{11}$  (a 27.38 y 32.66 ppm, respectivamente) en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , indica dos aspectos: a) un contenido bajo de vinilos; y b) la presencia de un bloque de polibutadieno en donde las cadenas poliméricas están constituidas principalmente de bloques de unidades-1,4;
- 9) El copolímero en cuestión presenta una macroestructura la cual debido al bajo contenido de estireno al azar podría considerarse como en forma de un dibloque; es decir, un bloque de polibutadieno y uno de poliestireno;

Con base en los nueve puntos anteriores así como en los principios de la polimerización aniónica, es posible realizar el planteamiento de un supuesto procedimiento de síntesis mediante el cual fue probablemente sintetizada la muestra MG007 con las características estructurales antes mencionadas:

Dicho procedimiento obedece a los pasos siguientes:

- 1) Primeramente se carga en el Reactor 1, ciclohexano en la cantidad requerida seguido de la adición del volumen de estireno correspondiente al primer bloque, posteriormente se da inicio a la reacción de polimerización mediante la adición del iniciador (*n*-BuLi);
- 2) Mientras la reacción de polimerización del primer bloque se lleva a cabo en el Reactor 1, en el segundo reactor se carga ciclohexano seguido de la adición del volumen de butadieno correspondientes al segundo bloque;
- 3) Cuando la reacción de polimerización concluya en el primer reactor, se procede a transvasar el contenido del Reactor 2 al Reactor 1, dejando que la polimerización continúe hasta que el segundo monómero sea consumido totalmente. Después de lo cual se procede a dar fin a la reacción de copolimerización mediante la desactivación y protección del copolímero final.

Con base en el procedimiento anteriores podemos suponer que la secuencia de distribución de los tres principales bloques de los cuales esta constituido el copolímero puede ser visualizada como: (Butadieno)-(Estireno), la cual según los contenidos de estireno al azar y en bloques, esta distribuida en los siguientes porcentajes (45 % del estireno en forma de bloque)-(54 % del butadieno en bloque), por otra parte la zona de transición la cual es prácticamente despreciable estará constituida muy probablemente por los siguientes porcentajes (0.5 % del estireno al azar - 0.5 % del butadieno al azar).

#### 4.6.1) Comparación de los resultados del análisis por RMN contra los datos reportados por De Moraes<sup>(81)</sup>, para polímeros no-modelo.

En la Tabla 4.6.36, se presenta en resumen los resultados del análisis realizado a las siete muestras de polímeros no-modelo, presentándose el tipo de polímero, composición del polímero, así como la posible relación de iniciador a modificador (*n*-BuLi:TMEDA) empleada en la síntesis de dichos materiales. Mientras que en la Tabla 4.6.37, se resume la forma de preparación bajo las cuales De Moraes<sup>(81)</sup> sintetizó cada una de las siete muestras de material polimérico analizadas.

Tabla 4.3.36

| Muestra. | Tipo de polímero. | Composición.      | Relación <i>n</i> -BuLi:TMEDA. |
|----------|-------------------|-------------------|--------------------------------|
| MG001.   | S-(S-B)-B         | 18-(15-15)-52     |                                |
| MG002.   | S-(S-B)-B         | 19-(27-27)-27     | ~ 1:2                          |
| MG003.   | S-(S-B)-B         | 27-(19-19)-35     | ~ 1:2                          |
| MG004.   | B-(B-S)-S         | 40-(20-20)-20     | ~ 1:2                          |
| MG005.   | S-(S-B)-B         | 19-(24.5-24.5)-32 | ~ 1:2                          |
| MG006.   | B-(B-S)-S         | 40-(14-14)-32     |                                |
| MG007.   | S-B               | 45-54             |                                |

Tabla 4.3.37

| *Muestra.     | **Tipo de Polímero.   | ***Composición. | Relación <i>n</i> -BuLi:TMEDA. |
|---------------|-----------------------|-----------------|--------------------------------|
| MG001 (1-AT). | S-(SB)-B<br>No ideal. | 30-(20-20)-30   |                                |
| MG002 (2-AT). | S-(SB)-B<br>No ideal. | 30-(20-20)-30   | 1:2                            |
| MG003 (3-AT). | S-(SB)-B<br>Ideal.    | 30-(20-20)-30   | 1:2                            |
| MG004 (4-AT). | B-(BS)-S<br>Ideal.    | 30-(20-20)-30   | 1:2                            |
| MG005 (5-AT). | S-(SB)-B<br>No ideal. | 30-(20-20)-30   | 1:2                            |
| MG006 (6-AT). | SBS<br>No ideal       | 30-50-20        |                                |
| MG007 (MA).   | SB<br>Ideal           | 50-50           |                                |

\* Las claves entre paréntesis [(1-AT), (2-AT), etc.] son las claves asignadas originalmente a los materiales por De Moraes<sup>(81)</sup>.

\*\* El termino "No ideal" se refiere a que los bloques fueron sintetizados a partir de una mezcla de ambos monómeros en el orden deseado; es decir, a partir de la polimerización simultánea de una mezcla de ambos monómeros; mientras que el termino "Ideal" se refiere a que los bloques fueron sintetizados mediante adiciones secuenciales de los monómeros en el orden deseado.

\*\*\* La composición de cada una de las diferentes muestras es colocada en el mismo orden en que fueron sintetizados cada uno de los diferentes tipos de bloques.

Comparando los datos reportados en las tablas anteriores, así como los procedimientos originales<sup>(81)</sup> mediante los cuales fueron sintetizados cada una de las siete muestras analizadas, se observa que para el caso de las muestras MG001, MG002, MG003, MG004 MG005 y MG007, los resultados de la segunda y cuarta columna (tipo de polímero y relación *n*-BuLi:TMEDA, respectivamente) son similares en ambas tablas; sin embargo, para el caso de la tercera columna (composición), se observa que existen diferencias en cuanto a los porcentajes de cada uno de los diferentes bloques, a excepción de las muestras MG003 y MG007 en donde los porcentajes de cada bloque determinados mediante el análisis por RMN son muy similares a los reportados por De Moraes<sup>(81)</sup>; en cuanto al resto de las muestras las diferencias que se presentan pueden ser atribuidas al hecho de que en las muestras en las cuales los bloques fueron sintetizados mediante etapas

subsecuentes, De Moraes empleó tiempos del orden de 1.5 a 2 minutos, para la formación del primer bloque pretendiendo obtener un bloque del 30 % del estireno total, como es el caso de las muestras MG001, MG002, MG005 y MG006; sin embargo, como se observó en el caso de los SBR's modelo en bloque (inciso 4.2) es necesario un tipo mayor a 30 minutos para logra obtener un bloque de poliestireno de dichas dimensiones.

Por otra parte, en cuanto a la muestra MG006, se observa que los resultados obtenidos a partir del análisis por RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , nos llevan a proponer una macroestructura completamente diferente a la que De Moraes<sup>(81)</sup> planteó.

#### **4.6.2) Conclusiones.**

En general se puede concluir que mediante el empleo de la RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  en el estudio de copolímeros modelo tanto de tipo polibutadieno como de copolímeros SBR al azar y en bloque con alto y bajo contenido de estireno, es posible establecer ciertas relaciones entre estructura-resonancia mediante las cuales es posible llegar a realizar el estudio de materiales poliméricos del mismo tipo, pero de los cuales se desconocen algunos aspectos como son: el tipo de polímero (polibutadieno, poliestireno o copolímero SBR), su macroestructura (dibloque, tribloque) así como la forma en la que fueron sintetizados dichos materiales (procedimiento de síntesis); de manera tal que con base en el análisis de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  así como de los principios de la polimerización aniónica, es posible llegar a proponer una posible macroestructura del polímero así como uno o varios supuestos procedimiento de síntesis mediante los cuales puede ser sintetizada un material polímero con características estructurales similares.

## **BIBLIOGRAFÍA.**

## 5) Bibliografía.

1. Mark, H. F. Et al, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". p. 2, 1-42, (1985).
2. Odian G. "Principles of Polimerization", 2a, Jhon Wiley & Sons, Nueva York, (1991).
3. Morton, M.; Fetters, L. *J. Rubber Chem. Technol.* 48, 778 (1975).
4. Hampton, R.R. *Rubber Chem. Technol.* 45, 546 (1972).
5. Cornell, S. W.; Koenig, J. L. *Macromolecules.* 2, 540 (1969).
6. E. R. Sabtee, Jr., V. D. Mochel, M. Morton, *J. polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 11, 453 (1973).
7. K. Hatada, Y. Terewaki, H. Okuda, Y. Tanaka, H. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 12, 305 (1974).
8. M. Julémont, E. Walckiers, R. warin, Ph. Teyssié, *Makromol. Chem.* 175, 1673 (1974).
9. V. D. Mochel, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 10, 1009 (1972).
10. J. M. Thomassin, E. Walckiers, R. Warin, Ph Teyssié, *J. Polym. Sci.,*
11. E. R. Santee, Jr., L. O. Malotky, M. Morton, *Rubber Chem. Technol.* 46, 1156 (1973).
12. K. Hatada, Y. Tanaka, Y. Terewaki, H. Okuda, *Polym. J.* 5, 327 (1973).
13. J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Kawagoe, N. Katsuki, M. Imanari. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 11, 239 (1973).
14. A. D. H. Clague, J. A. M. van Broekhoven, J. W. de Haan, *J. polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 11, 299 (1973).
15. Y. Tanaka, K. Hatada, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 11, 569 (1973).
16. K. F. Elgert, B. Stützel, P. Frenzel, H. J. Cantow, R. Streck. *Makromol. Chem.* 170, 257 (1973).
17. F. Conti, A. segre, P. Pini, L. Porri, *Polymer.* 15, 5 (1974).
18. Y. Tanaka, Et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 12, 369 (1974).
19. M. Deneke, H. C. Broecker, *Makromol. Chem.* 176, 1471 (1975).
20. J. Furukawa, Et al., *Makromol. Chem.* 175, 237 (1974).
21. J. Furukawa, Et al., *Polym. J.* 5, 231 (1973).
22. A. D. H. Clague, J. A. M. van Broekhoven, L. P. Blaauw, *Macromolecules.* 7, 348 (1974).
23. K. -F. Elger, G. quack, B. Stützel, *Polymer* 15, 612 (1974).
24. F. Conti, M. Et al., *Polymer.* 15, 816 (1974).
25. P. T. Suman, D. D. Werstler, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 13, 1963 (1975).
26. K. -F. Elger, G. Quack, B. Stützel, *Makromol. Chem.* 176, 759 (1975).
27. Yasuyuki Tanaka, Et al., *Makromol. Chem.* 178, 1823 - 1832 (1977).
28. Reinhard Been and Harald Günther, *Angew, "Chem. Int". Ed. Engl.* 22, 350-380 (1983).
29. Petre Munk. "Introduction to Macromolecular Science". Wiley Interscience, 177-188 (1989).
30. James E. McGrath. "Anionic Polymerization (Kinetics, Mechanisms, and Synthesis)". ACS Symposium Series. American Chemical Society. 1-15 (1981).
31. Young R., Quirk R., and Fetters L. *Adv. Polym. Sci.*, 56, 1 (1984).
32. Worsfold D. and Bywater S. *Macromol.*, 5, 393 (1972).
33. James E. McGrath. "Anionic Polymerization (Kinetics, Mechanisms, and Synthesis)". ACS Symposium Series. American Chemical Society. 17-40 (1981).
34. Schue, F.; Wossfold, D. J.; Bywaters, S. *Can. J. Chem.*, 42, 2884 (1964).
35. Quirk R., and Zhu I. *Macromol Chem.*, 190, 487-493 (1989).
36. Farrar C.R., "Age resistant polymers containing chemically bound antioxidant funtional groups", Phillips Petroleum Co., U.S. Patent 4,377,666. Mar. 22, (1983).
37. Ikematsu T. et al., "Crystalline trans-butadiene polymers", Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Japón, G.B. Patente 2,161,169 A. Ene. 8, (1986).

38. Nagata N., Kobatake T., and Yoshiaka A., *Rubber Chemistry and Technology*. 60, 837-855 (1987).
39. Ueda A. et al., "*Ruber composition for tire treads*", Nippon Zeon Co. Ltd., Takio, Japón, U.S. Patent 4,555,547. Nov. 26, (1985).
40. Saunders K. "*Organic Polymer Chemistry*" 2a., Chapman and Hall, Nueva York, 472-479, (1991).
41. Hall E. J. "*Initiator system for polymerization of 1,3-butadienes or copolymers containing 1,3-dienes*", Firestone Tire and Rubber Co., Akron, Ohio, U.S. Patent 4,647,635. Mar. 3, (1987).
42. Inving Kuntz and Arthur Gerber. *Journal of Polymer Science*. Vol. XLII, 299-308 (1960)
43. S. Bywater. *Adv. Polimer Scie.*, Vol. 4, 66-110 (1965).
44. Stearn R.S, and L. E. Forman. *Journall Polymer Scie.*, Vol 41, 384 (1959).
45. Maurice Morton "*Anionic Polymerization principles and Practice*". Acedemic press. 153-162 (1983).
46. M Szwzac. *Journal of Polymer Science*. Vol XL, 137 (1959)
47. Morrison R. and Boyd R. "*Química Orgnánica*", 5ª Edición. Addison Wesley Iberoamericana, Méx. 1990.
48. James E. McGrath. "*Anionic Polymerization (Kinetics, Mechanisms, and Synthesis)*". ACS Symposium Series. American Chemical Society. 79-93 (1981).
49. Hargis G. I., et al., "*Tire tread having high trans batudiene based elastomeric block copolymers an blends*", GenCorp Inc., Akron Ohio, U.S. Patent 4,669,518. Ene. 2, (1987).
50. James E. McGrath. "*Anionic Polymerization (Kinetics, Mechanisms, and Synthesis)*". ACS Symposium Series. American Chemical Society., 365-387, (1981).
51. Mark, H. F. Et al., "*Encyclopedia of Polymer Science and Ehgineering*". Vol. 2, p. 1-43, 550-568 (1985).
52. Schidknecht C. E. (Ed), "*Polymerization Processes*" Vol. 29.
53. Morton, M. and Ells, F. R. *J. Polym, Sci.*, 61, 25 (1962).
54. Korotkov, A. A. and Rakova, G. R. *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 3, 990 (1962).
55. Kuntz, I. J. *J. Polym. Sci.*, 54, 569 (1961).
56. Henderson, J. F. and Szawarcc, M. "*Macromolecular Reviews*", A. Peterlin, M. Goodman, Eds, Vol. 3, Wiley-Interscience, N. Y.,p 367 (1969).
57. Antkowiak, T. A., Oberster, A. E., Halasa, A. F. and Tate, D.F. *J. Polym. Sci. (A-1)*. 10, 1319 (1972).
58. Jack L. Koenig. *Spectroscopy of Polymers. ACS Professional Reference Book*. American Chemical Society, Washington, DC (1992).
59. M. W. Duch and D. M. Grant, *Macromolecules*. 33, 165 (1970).
60. J. C., Randall and E. T. Hsieh., *American Chemical Society.*, 131-151, (1983)
61. Moder NMR Techniques for Chemistry research, Maxwell Macmillan International Editions. p. 37 (1992).
62. R. J. Abraham and J. Fisher., *Introduction to NMR Spectroscopy.*, John Wiley & Sons, (1988).
63. Harwood, H. J. *Rubber Chem. Technol.* 55, 769 (1982).
64. Santee, E. R.; Malotky, L. O.; Morton, M. *Rubber Chem. Technol.* 46, 1156 (1973).
65. Santee, E. R.; Mochel, V. D.; Morton, M. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 11, 453 (1973)
66. Bywater, S.; Firat, B. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 22, 669 (1984).
67. Geer van der Velden, Cees Didden, Ton Veermans, Jo. Beulen. *Macromolecules*. 20, 1252 (1987).
68. Alaki, Y.; yoshimoto, T., Imanari, M.; Takeuchi, M. *Rubber Chem. Technol.* 46, 350 (1973).



69. Clague, A. D. H.; van Broekhoven, J. A. M.; Blaauw, L. P. *Macromolecules*. 1974, 13, (1963).
70. Summan, P. T.; Werstler, D. D. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 13, 1963 (1975).
71. Bywater, S. *Polymer Commun.* 24, 203 (1983).
72. Elger, K. F.; Quack, G.; Stutzel, B. *Polym.* 16, 154 (1975).
73. Hisaya Sato, Kenji Takebayashi, and Yasuyuki Tanaka. *Macromolecules*. 20, 2418, (1987).
74. Geer van der Velder, Cees Didden, Ton Veermans, and Jo Beulen. *Macromolecules*. 20, 1252-1256 (1987).
75. Karl-Friedrich Elgert, Guther Quack and Bernhar Stutzel. *Polymer*. 16, March. 154-156 (1975).
76. V. D. Mochel, *Journal of Polymer Science. Part A-1*, 10, 1009-1018, (1972).
77. Jiao Shuke, et al., *Journal Of Polymer Science. Vol. 8, No.1*, 17-24, (1990).
78. Jiao Shuke, et al., Chinese. *Journal Of Polymer Science. Vol. 8, No.1*, 25-35, (1990).
79. A. L. Segre, M. Delfini and F. Conti. *Polymer*, Vol. 16, 338-344, March (1975).
80. K.Sardelis', H. J. Michels and G. Allen. *Polymer*, Vol 25, 1011-1019, July (1984).
81. De Moraes, E., Tesis: "Relación estructura-propiedades de homopolímeros y copolímeros de estireno y/o butadieno, caracterizados mediante cromatografía por permeación en gel y temperatura de transición vitria". UNAM, Méx. 1996.
82. Documento interno de Industrias Negromex S.A. de C.V. (1995).
83. By Alan Roy Katritzky and Douglas Eugene Weiss, *J.C.S. Perkin II*, 27 (1975).
84. Chen Xiaonong, et al., *Chinese Journal of Polymer Science.*, Vol. 8, 3 (1990)
85. Hsieh H. L. y Quirk R. P., "Anionic Polymerization: principles and practical applications", De. Marcer Dekker, Inc., 1996
86. Billmeyer, F. W., "Textbook of polymers Science". 3<sup>ra</sup> Ed., Jonh Wiley & Sons, Nueva York, 1984, p. 3-27, 126-134
87. Grubisic, Z. P., Rempp and H. Benoit., *J. Polym. Sci.*, B5, 753, (1967)
88. Kraus, G and C. Childers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 1581-1591, (1967).
89. Mark, H. F. Et al, "Enciclopedia of Polymer Science an Engineering". Vol. 2, 1-43, 550-568 (1985).
90. Mark, H. F. Et al, "Enciclopedia of Polymer Science an Engineering". Vol. 2, 379-415 (1985).
91. Meares, P., "Polymers: Structure and Bulk Properties". 1<sup>a</sup> de., Van Nostrand Reinhol, Nueva York, 1965, p. 237-275.
92. Mark, H. F. Et al, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". Vol 16, 106-110 (1985).
93. Krause, S. And Z-h. Lu, *J. Polym. Sci.*, 19, 1925-1928, (1981).
94. Paul, D. R. And L. H. Sperling (eds.), "Multicomponent Polymer Meterial". ACS Sym. Ser. 211, Am Chem. Soc., Washington D.C., 1986, p. 127-138.

# APÉNDICE A

A-1) Caracterización de polibutadienos modelo por RMN de <sup>13</sup>C.

Método de relación de áreas de todo el espectro (RATE).

En el presente trabajo la determinación de la microestructura, distribución de diadas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques, fueron determinados mediante el empleo de una serie de expresiones las cuales están basadas en una relación de áreas de las señales de resonancia de todo el espectro. Antes de establecer dichas ecuaciones es necesaria hacer algunas consideraciones con respecto al empleo de las áreas como herramientas de cálculo: a) como es sabido de resonancia magnética nuclear, tanto la intensidad como las áreas de las señales de resonancia son directamente proporcionales al número de átomos que dan origen a ellas<sup>(58,61)</sup>, por lo cual el empleo tanto de las intensidades como de las áreas es adecuado para llevar a cabo un análisis cuantitativo, y b) Trabajos realizados con anterioridad<sup>(78,93-96)</sup> hacen el planteamiento de dos expresiones las cuales se cumplen para las intensidades de las señales correspondientes a los átomos marcados como C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, T<sub>1</sub>, T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> (ver Figura A-1 y Tabla 2.12 inciso 2.4); dichas expresiones son las siguientes:

$$C_1 = C_3 + C_4$$

(A-1)

$$T_1 = T_3 + T_4$$

(A-2)

Si nos apoyamos en lo planteado en el inciso (a), podemos suponer que dichas igualdades se cumplan para el caso en el cual se empleen las áreas de las señales como herramientas de cálculo.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que cuando se pretende realizar la caracterización de un polímero por RMN, uno de los principales problemas es el traslape de algunas de las señales de resonancia correspondientes a la muestra. Para evitar dichas dificultades durante el desarrollo y planteamiento de las ecuaciones se emplearon las condiciones propuestas por Chen Xiaonong<sup>(84)</sup>, dicha condición son la siguientes:

- 1) La concentración de la diada D<sub>A</sub>D<sub>B</sub>, es igual a aquella de la diada D<sub>B</sub>D<sub>A</sub>, para dos unidades monoméricas A, B cualquiera que sean estas;
- 2) El valor del efecto nuclear overhauser (NOE) de carbonos alifáticos de tipo metileno (CH<sub>2</sub>), es el mismo que para carbonos alifáticos de tipo metino (CH), en unidades *cis*, *trans*, y vinílicas.

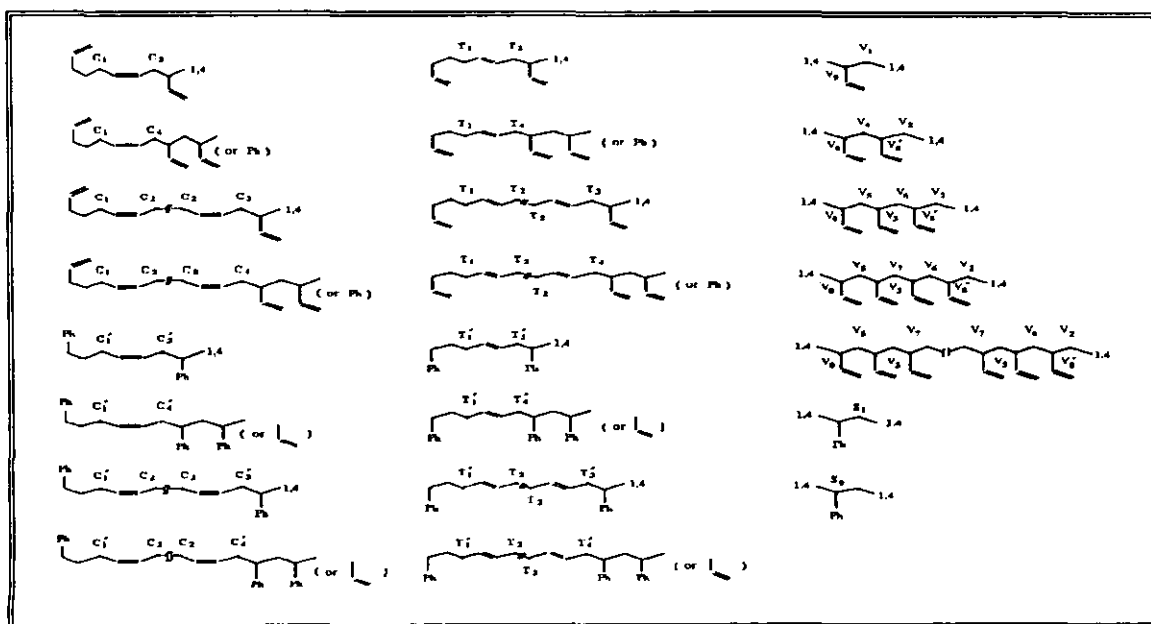


Figura A-1

Una vez realizada la asignación de las señales de interés en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , en función de los desplazamientos químicos reportados en las Tablas 2.12 y 2.13 (inciso 2.4); se procedió a calcular las fracciones mol que representan las áreas de cada una de dichas señales, especialmente aquellas que aparecen en la región alifática del espectro (24.5 a 46 ppm), para lo cual se empleó la expresión A-3; en donde,  $X_{S_i}$  es la fracción mol correspondiente a la señal  $i$ -ésima;  $A_{S_i}$  es el área correspondiente a la señal  $i$ -ésima presente en la región alifática del espectro; y  $\sum A_{S_i}$  es la suma total de las áreas correspondientes a todas las señales presentes en la región alifática del espectro. Es a partir de dichas fracciones mol que se realizó la determinación de la microestructura, distribución de diadas, longitudes promedio y números promedio de bloques en cada uno de los polibutadienos modelo.

$$X_{S_i} = \frac{A_{S_i}}{\sum_{i=1}^{i=40} A_{S_i}} \quad (\text{A-3})$$

### Microestructura.

Las expresiones empleadas para la determinación del contenido de las diferentes unidades estructurales (*cis*, *trans* y vinilos) en los polibutadienos, están basadas en una relación de áreas; es decir, de la suma de todas aquellas fracciones mol correspondientes a las áreas de las señales las cuales sean debidas a, ó presenten contribuciones de, los diferentes tipos de unidades estructurales según sea el caso; dichas expresiones son las siguientes:

### Unidades vinílicas.

El porcentaje relativo de unidades vinílicas fue determinado mediante la expresión A-4, en la cual como ya se comentó se tiene la suman todas las fracciones mol de las señales que presentan contribuciones debidas a dicho tipo de unidades en el polibutadieno (Tabla 2.12 inciso 2.4):

$$\text{Fracción Mol Total Vinilos} = 0.5 \left( \sum_{i=8}^{i=10} X_{S_i} + X_{S_{13}} + \sum_{i=13}^{i=22} X_{S_i} \right) \quad (\text{A-4})$$

### Unidades *cis*.

Para el caso del contenido de unidades *cis*, este fue determinado mediante la expresión A-5, la cual al igual que el caso anterior esta basada en la suma de todas aquellas fracciones mol de las señales que presentan contribuciones debidas a dicho tipo de unidades estructurales.

$$\% C = 0.5 \left( X_{S_1} + X_{S_A} + X_{S_2} + X_{S_4} + X_{S_5} + X_{S_6} + X_{S_7} \right) \quad (\text{A-5})$$

Sin embargo, la expresión anterior no puede ser empleada como tal para la determinación del contenido de unidades *cis*, ya que en la Tabla 2.12 (inciso 2.4) se observa que para el caso de la señal  $S_6$ , esta presenta contribuciones debidas tanto a unidades *cis* como *trans*, por lo cual es necesario restar la contribución de unidades *trans*, para lo cual se plantea el siguiente desarrollo:

La fracción de la señal  $S_6$ , correspondiente a las unidades *cis* esta dada como:  $C_3 I$  (ver Tabla 2.12, inciso 2.4):

$$X_{S_6} = C_3 I \quad (\text{A-6})$$

Haciendo uso de la expresión A-1, es posible resolver la expresión anterior, teniéndose que:

$$C_3 I = C_1 I - C_4 I \quad (\text{A-7})$$

en donde  $C_1 I$ , esta definido como:

$$C_1 I = C_1 - C_1 II \quad (\text{A-8})$$

Substituyendo A-8 en A-6, tenemos:

$$X_{S_6} = C_1 - C_1 II - C_4 I \quad (\text{A-9})$$

en donde  $C_1 II$  esta definido como:

$$C_{1II} = C_{3II} + C_{4II} \quad (A-10)$$

Substituyendo la expresión A-10 en la A-9, tenemos:

$$X_{S_6} = C_1 - C_{3II} - C_{4II} - C_{4I} \quad (A-11)$$

en donde finalmente  $C_1$ ,  $C_{3II}$ ,  $C_{4II}$  y  $C_{4I}$  representan las fracciones mol de las señales  $S_1$ ,  $S_5$ ,  $S_4$  y  $S_7$ , respectivamente (ver, Tabla 2.12, inciso 2.4):

$$C_1 = X_{S_1} \quad (A-12) \quad C_{3II} = X_{S_5} \quad (A-13)$$

$$C_{4II} = X_{S_4} \quad (A-14) \quad C_{4I} = X_{S_7} \quad (A-15)$$

Substituyendo A-12, A-13, A-14 y A-15, en A-11, tenemos:

$$X_{S_6} = X_{S_1} - X_{S_5} - X_{S_4} - X_{S_7} \quad (A-16)$$

Ahora si substituímos la expresión A-16 en A-5, obtenemos la expresión final que nos permite determinar la fracción mol total de unidades *cis*.

$$\text{Fracción Mol Total } Cis = 0.5 (2X_{S_1} + X_{S_4} + X_{S_7}) \quad (A-17)$$

### Unidades *trans*.

En cuanto al porcentaje de unidades *trans*, se tiene la siguiente expresión:

$$\% T = 0.5 (X_{S_A} + X_{S_3} + X_{S_6} + X_{S_{11}} + X_{S_{12}} + X_{S_{14}}) \quad (A-18)$$

Sin embargo, al igual que en el caso anterior esta no puede ser empleada como tal para determinar el contenido de dichas unidades, ya que para el caso de la señal  $S_6$ , esta presenta contribuciones debidas a unidades *trans* y *cis* (ver Tabla 2.12, inciso 2.4), por lo cual es necesario restar la contribución de unidades *cis* la cual según el caso anterior es simplemente  $C_{3I}$ ; con base en esto podemos plantear la siguiente expresión:

$$X_{S_6} = X_{S_6} - C_{3I} = X_{S_6} - X_{S_6} \quad (A-19)$$

en donde  $X_{S_6}$ , esta definida por la expresión A-16, de manera que si substituímos A-16 en A-19, obtenemos la expresión final que nos permite calcular la fracción mol total de unidades *trans* en el polibutadieno:

$$\text{Fracción Mol Total } Trans = 0.5 (X_{S_A} + \sum_{i=3}^{i=7} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=12} X_{S_i} + X_{S_{14}} - X_{S_1}) \quad (A-20)$$

### Unidades vinílica adicionales.

Adicionalmente a la expresión anterior para determinar el contenido de unidades vinílicas (A-4), es posible hacer dos determinaciones adicionales, las cuales están basadas en la determinación de las fracciones mol que representan las áreas de las señales  $S_{II1}$  y  $S_{II20}$ , las cuales han sido asignadas a los carbonos olefinicos de tipo metino (CH) y metileno (CH<sub>2</sub>) de unidades vinílicas en la región olefinica del espectro (ver Tabla 2.13, inciso 2.4), para lo cual se requiere el empleo de las expresiones siguientes:

$$X_{S_{II1}} = \frac{A_{S_{II1}}}{\sum_{i=1}^{i=20} A_{S_{IIi}}} \quad (A-21)$$

$$X_{S_{II20}} = \frac{A_{S_{II20}}}{\sum_{i=1}^{i=20} A_{S_{IIi}}} \quad (A-22)$$

en donde  $X_{S_{IIi}}$ , es la fracción mol correspondiente a la señal *i*-esima;  $A_{S_{IIi}}$ , es el área correspondientes a la señal *i*-esima presente en la región olefinica del espectro;  $\sum A_{S_{IIi}}$ , es la suma total de las áreas correspondientes a todas las señales presentes en la región olefinica del espectro y  $X_{S_{IIi}}$ , es la fracción mol correspondiente a la señal *i*-esima.

**Porcentajes “reales” o totales.**

Para calcular los porcentajes totales o “reales” de cada una de las unidades estructurales en el polibutadieno, se hizo una simple relación entre las fracciones mol totales determinadas, para lo cual se empleo la siguiente expresión:

$$\% \text{ Real de la unidad X} = \frac{\text{Fracción Mol total de la Unidad X}}{\sum \text{Fracciones Mol Totales de cada Unidad}} \times 100 \quad (\text{A-23})$$

en donde X, es la unidad estructural de interés (*cis*, *trans* y/o vinilos).

No obstante, hay que mencionar que debido a que es posible determinar tres fracciones mol totales para unidades vinílicas (una a partir de las señales de la región alifática, y las dos restantes a partir de las señales de la región olefinica), la substitución de cada uno de estos valores en la relación anterior (A-23) generará un valor diferentes para cada una de las unidades estructurales, de manera tal que al final se tendrán tres porcentajes relativamente diferentes para cada una de las unidades estructurales.

**Distribución de diadas.**

La sensibilidad que se puede alcanzar con RMN de <sup>13</sup>C permite no solo determinar el contenido relativo de cada una de las diferentes unidades estructurales, sino que además permite estimar la cantidad relativa de pares de moléculas (diadas) de butadieno que están unidas, como son: *cis-trans* (CT), *cis-vinil* (CV), *trans-vinil* (TV), etc.

Haciendo uso de las asignaciones reportadas en las Tablas 2.12 y 2.13 (inciso 2.4), se cálculo la cantidad relativa de uniones (diadas) del tipo VC, VT, VV, CC, TT y CT, expresadas en términos de una fracción mol del contenido de cada diada respecto del contenido total de dichas diadas, usando para ello las expresiones que se plantean a continuación:

De la Tabla 2.12 se puede observar que las señales S<sub>1</sub> y S<sub>3</sub>, correspondientes a las diadas vinil-*cis* (VC) y vinil-*trans* (VT) respectivamente, no se encuentran traslapadas con ninguna otra señal, por lo que la concentración (fracción mol total) correspondiente a cada una de estas es simplemente la fracción mol que representa el área de cada una de dichas señales (expresiones A-24 y A-25).

$$VC = X_{S_1} = \frac{A_{S_1}}{\sum_{i=1}^{i=21} A_{S_i}} \quad (\text{A-24})$$

$$VT = X_{S_3} = \frac{A_{S_3}}{\sum_{i=1}^{i=21} A_{S_i}} \quad (\text{A-25})$$

Desafortunadamente en el caso de las diadas *cis-vinil* (CV) y *trans-vinil* (TV), no es posible obtener las fracciones mol directamente debido al traslape de las señales (ver Tabla 2.12, inciso 2.4); sin embargo, si hacemos uso de una de la condición (condición a) planteada por Chen Xiaonong<sup>(64)</sup>, la cual dice: que la concentración de la diada D<sub>A</sub>D<sub>B</sub> es igual a aquella de la diada D<sub>B</sub>D<sub>A</sub> para dos unidades monoméricas A y B, cualquiera que sean estas. Con base en lo anterior resulta que las fracciones mol para dichas diadas son las mismas que aquellas para las diadas VC y VT, respectivamente.

$$CV = VC \quad (\text{A-26})$$

$$TV = VT \quad (\text{A-27})$$

Por lo que se refiere a la concentración (fracción mol) correspondiente a la diada vinil-vinil (VV), esta fue determinada mediante la siguiente expresión, la cual esta basa en una relación de áreas; es decir, de la suma de las fracciones mol correspondientes a las señales las cuales sean debidas a, ó presenten contribuciones de, este tipo de diada:

$$VV = 0.5 \left( X_{S_4} + X_{S_7} + X_{S_9} + X_{S_{10}} + X_{S_{11}} + \sum_{i=13}^{i=21} X_{S_i} \right) \quad (\text{A-28})$$

En cuanto a las concentraciones de las diadas *cis-cis* (CC), *trans-trans* (TT) y *cis-trans* o *trans-cis* (CT o TC), estas fueron determinadas mediante las siguientes expresiones, las cuales al igual que la expresión anterior están basadas en una relación de áreas; sin embargo, a diferencia de la expresión anterior (A-28) dichas expresiones no están basadas únicamente en la suma de las fracciones mol correspondientes a las áreas de las señales las cuales sean debida a cada uno de los diferentes tipos de uniones (diadas), si no que también están basadas en un cocientes y productos de fracciones mol. En este sentido Katritzky<sup>(83)</sup> menciona que resultados de RMN de <sup>1</sup>H de polibutadienos en configuración -1,4, indican que la distribución de las unidades *cis* y *trans* es de tipo *Bernoullian* o al azar; sin embargo, cuando la distribución de dichas unidades es en bloque la población de diadas formadas a base de dichas unidades esta dada simplemente por la relación (suma) entre las áreas o intensidades de las señales específicas para este tipo de unidades; es decir, las señales S<sub>2</sub> y S<sub>6</sub>; no obstante, en el presente trabajo a diferencia de Katritzky, nosotros consideramos adicionalmente a estas dos señales, la señal marcada como S<sub>A</sub>, la cual es asignada a diadas de tipo *cis-trans* (CT), y la cual en muchos de los casos es traslapada con la señal S<sub>2</sub> (ver Tabla 2.12, inciso 2.4); sin embargo, en algunos casos dicho traslape no se da, por lo cual hay que tomarla en cuenta. Con base en lo anterior tenemos que la distribución de las diadas TT, CC, CT y TC cuando se tienen una distribución en bloque es dada por la expresión siguiente:

$$2TT + CT + TC + 2CC + CT + TC = X_{S_2} + X_{S_A} + X_{S_6} \quad (A-29)$$

Factorizando y despejando el termino del lado izquierdo de la expresión anterior, obtenemos la expresión que nos da el contenido total de las diadas formadas a base de unidades-1,4 en el polibutadieno cuando dichas unidades presentan una distribución en bloques:

$$TT + CT + TC + CC = 0.5 (X_{S_2} + X_{S_A} + X_{S_6}) \quad (A-30)$$

Sin embargo, se tiene que para el caso de la señal S<sub>6</sub>, esta no solo presenta contribuciones debidas a secuencias del tipo T<sub>B</sub>-1,4 y 1,4-T<sub>A</sub>, si no que también presenta contribuciones debidas a secuencias del tipo C<sub>3</sub>I; es decir, C<sub>B</sub>-v-1,4 y 1,4-v-C<sub>A</sub> (ver Tabla 2.12, inciso 2.4), por lo cual hay que restar estas contribuciones, para lo cual se hace uso de las expresión A-19 y A-16, a partir de las cuales se obtiene la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} X_{S_6} &= X_{S_6} - (X_{S_1} - X_{S_3} - X_{S_4} - X_{S_7}) \\ &= \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \end{aligned} \quad (A-31)$$

Ahora si sustituimos A-31 en A-30, obtenemos la expresión final que nos permite determinar el contenido total de diadas formadas a partir de unidades-1,4 cuando estas presentan una distribución en bloque.

$$\begin{aligned} TT + CT + TC + CC &= \\ &= 0.5 \left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\} \end{aligned} \quad (A-32)$$

Por otra parte, el mismo Katritzky<sup>(83)</sup> reporta que cuando la distribución de unidades-1,4 en el polibutadieno es al azar, la población de las diadas correspondientes es ahora dada por el producto de las intensidades o áreas de las señales específicas S<sub>2</sub> y S<sub>6</sub> (ver Tabla 2.12, inciso 2.4). No obstante, en el presente trabajo hay que tomar en cuenta la señal marcada como S<sub>A</sub> asignada a diadas *cis-trans* (CT), la cual en algunos se traslapada con la señal S<sub>2</sub>. Con base en esto tenemos la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} TT:CT:TC:CC &= (X_{S_6})^2 : X_{S_6} (X_{S_2} + X_{S_A}) : (X_{S_2} + X_{S_A}) X_{S_6} : (X_{S_2} + X_{S_A})^2 \\ &= (X_{S_6})^2 : 2 \left\{ X_{S_6} (X_{S_2} + X_{S_A}) \right\} : (X_{S_2} + X_{S_A})^2 \end{aligned} \quad (A-33)$$

Resolviendo para  $X_{S_6}$  mediante el empleo de la expresión A-31, A-33 toma la forma siguiente. la cual nos permite calcular la población de diadas de unidades-1,4 cuando estas presentan una distribución al azar en el polibutadieno:

$$\begin{aligned} TT:CT:TC:CC &= \\ &= \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right)^2 : 2 \left\{ \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) (X_{S_2} + X_{S_A}) \right\} : (X_{S_2} + X_{S_A})^2 \end{aligned} \quad (A-34)$$

Independientemente de lo anterior, hay que tener en cuenta que en realidad la distribución de unidades-1,4 en un polibutadieno pueden ser tanto en bloque como al azar; sin embargo, debido a que es imposible determinar que porcentaje de dichas diadas se encuentra en forma al azar y cuanto en bloque, es necesario establecer una relación entre las expresiones A32 y A-34, de manera tal que se pueda establecer una nueva expresión la cual nos permita determinar la población total de dicho tipo de diadas sin importar si estas presentan una distribución al azar o en bloque en el polímero, para lo cual se procede a igualar la expresiones A-32 y A-34:

$$\begin{aligned} TT + CT + TC + CC &= (TT:CT:TC:CC) i = & (a) \\ 0.5 \left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\} &= & (b) \\ &= \left[ \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right)^2 + 2 \left\{ \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) (X_{S_2} + X_{S_A}) \right\} + (X_{S_2} + X_{S_A})^2 \right] i \end{aligned} \quad (A-35)$$

en donde  $i$  es el factor de proporcionalidad, el cual permite realizar la igualación entre ambas expresiones, y el cual tiene la forma de:

$$i = \frac{0.5}{\left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\}} \quad (A-36)$$

Es mediante el empleo de dicho factor de proporcionalidad que es posible igualar independientemente cada uno de los términos del lado derecho de la expresión A-35 b, con cada uno de los términos de lado izquierdo de la expresión A-35 a, respectivamente. Obteniéndose de esta forma las expresiones A-37, A-38 y A-39, las cuales permiten determinar la población (contenido) de las diadas TT, CT o TC y CC, en términos de las fracciones mol que representan cada una de las diferentes señales de resonancia que contribuyen a cada tipo de diada, sin importar que tipo de distribución se tenga en el polibutadieno, al azar o en bloque.

$$TT = \frac{0.5 \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right)^2}{\left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\}} \quad (A-37)$$

$$CT = TC = \frac{0.5 \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) (X_{S_2} + X_{S_A})}{\left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\}} \quad (A-38)$$

$$CC = \frac{0.5 (X_{S_2} + X_{S_A})^2}{\left\{ (X_{S_2} + X_{S_A}) + \left( \sum_{i=4}^{i=7} X_{S_i} - X_{S_1} \right) \right\}} \quad (A-39)$$



**Longitud promedio de bloques.**

Durante la polimerización de butadieno por solución aniónica las moléculas de butadieno se adicionan una a una a los centros activos (iniciador y/o cadenas poliméricas en crecimiento) y lo hacen en cualquiera de sus tres formas estructurales: *cis*, *trans* y vinílicas; por lo tanto, es posible que se formen bloques de dichas unidades, ya sea de un solo tipo de estas, o de las posibles combinaciones que puedan darse entre ellas. Katritzky<sup>(83)</sup> reporta que en cualquier tipo de polímero consistente de las unidades estructurales A, B, C, ..., Z; las longitudes promedio de los bloques formados a partir de un solo tipo de unidades estructurales así como de mezclas de unidades estructurales, pueden ser obtenidas a partir de la distribución de diadas en el polibutadieno mediante las expresiones siguientes: A-40 y A-41, respectivamente:

$$L_A = 0.5 \left[ \left( 1 + \frac{AA}{AB + AC + \dots + AX} \right) + \left( 1 + \frac{AA}{BA + CA + \dots + XA} \right) \right] \quad (A-40)$$

$$\pm 0.5 \left[ \left( 1 + \frac{AA}{AB + AC + \dots + AX} \right) - \left( 1 + \frac{AA}{BA + CA + \dots + XA} \right) \right]$$

$$L_{A,B} = 0.5 \left[ \left( 1 + \frac{AA + AB + BA + BB}{AC + \dots + AX + BC + \dots + BX} \right) + \left( 1 + \frac{AA + AB + BA + BB}{CA + \dots + XA + CB + \dots + XB} \right) \right]$$

$$\pm 0.5 \left[ \left( 1 + \frac{AA + AB + BA + BB}{AC + \dots + AX + BC + \dots + BX} \right) - \left( 1 + \frac{AA + AB + BA + BB}{CA + \dots + XA + CB + \dots + XB} \right) \right] \quad (A-41)$$

No obstante, dichas expresiones fueron simplificadas por Chen Xiaonong<sup>(84)</sup>, mediante la condición de que la concentración de la diada AB es igual a aquella de las diadas BA para dos unidades A, B, cualquiera que sean estas; con base en esto las expresiones A-40 y A-41, toma la forma simplificada de:

$$L_A = \left( 1 + \frac{AA}{AB + AC + \dots + AX} \right) \quad (A-42)$$

$$L_{A,B} = 1 + \left( \frac{AA + 2AB + BB}{AC + \dots + AX + BC + \dots + BX} \right) \quad (A-43)$$

Es a partir de estas dos últimas expresiones (A-42 y a-43) que se realiza el planteamiento de las expresiones que permiten determinar las longitudes promedio para los diferentes tipos de bloques que pueden formarse en el polibutadieno:

Longitud promedio de bloques formados a base de unidades *cis*:

$$L_c = \left( 1 + \frac{CC}{CT + CV} \right) \quad (A-44)$$

Longitud promedio de bloques formados a base de unidades *trans*:

$$L_t = \left( 1 + \frac{TT}{CT + TV} \right) \quad (A-45)$$

Longitud promedio de bloques formados a base de unidades vinílicas:

$$L_v = \left( 1 + \frac{VV}{VC + VT} \right) \quad (A-46)$$

Longitud promedio para bloques compuestos de unidades *cis-trans*:

$$L_{c,r} = 1 + \left( \frac{CC + TT + 2CT}{CV + TV} \right) \quad (A-47)$$

Longitud promedio para bloques compuestos de unidades *cis*-vinilos:

$$L_{c,v} = 1 + \left( \frac{CC + VV + 2CV}{TV + CT} \right) \quad (A-48)$$

Longitud promedio para bloques compuestos de unidades *trans*-vinilos:

$$L_{t,v} = 1 + \left( \frac{TT + VV + 2TV}{CV + CT} \right) \quad (A-49)$$

en donde CC, TT, CT, VC, VT y VV representan la concentración de las diadas monoméricas correspondientes.

### Número promedio de bloques.

De igual forma, ya que es posible que las diferentes unidades estructurales (*cis*, *trans* y vinilos) presentes en polibutadienos, puedan formar bloques compuestos de dichas unidades con longitudes diferentes, esto dependiendo del contenido relativo de dichas unidades; es también posible que a lo largo de las cadenas poliméricas no solamente se forme un solo bloque de cada uno de los diferentes tipos de unidades, si no que es posible que se formen un gran número de bloques. En este sentido Katritzky<sup>(83)</sup> y Chen Xiaonong<sup>(84)</sup> reportan que a partir de los porcentajes relativos de cada una de las diferentes unidades estructurales y de las longitudes promedio de bloques, es posible determinar el número promedio de cada uno de los diferentes tipos de bloques en el polímero. Katritzky<sup>(83)</sup> establece que los números promedios de bloques formados a partir de un solo tipo de unidades (A) pueden ser derivados a partir de la expresión A-50, en donde (% A) representa el porcentaje "real" (o total) de la unidad monomérica A, en el polímero; en nuestro caso A, representar a las unidades *cis*, *trans* y vinílicas, y  $L_{(A)}$ , la longitud promedio del bloque formado a partir del mismo tipo de unidad; por otra parte, para el caso de los números promedio de los bloques formados a partir de mezclas de unidades estructurales, Katritzky<sup>(83)</sup> establece que estos pueden ser derivados a partir de la expresión A-51, en donde (% A y % B), representa los porcentaje "reales" (o totales) de las unidades monoméricas A y B en el polímero, y  $L_{(A,B)}$ , es la longitud promedio del bloque formado a partir del mismo tipo de unidades A, B.

$$N_A = \left( \frac{\% A}{L_A} \right) \quad (A-50)$$

$$N_{A,B} = \left( \frac{\% A + \% B}{L_{A,B}} \right) \quad (A-51)$$

Las expresiones para determinar el número promedio para cada uno de los diferentes tipos de bloques son las siguientes:

Número promedio de bloque formados a base de unidades *cis*:

$$N_c = \left( \frac{\% C}{L_c} \right) \quad (A-52)$$

Número promedio de bloque formados a base de unidades *trans*:

$$N_t = \left( \frac{\% T}{L_t} \right) \quad (A-53)$$

Número promedio de bloque formados a base de unidades vinílicas:

$$N_v = \left( \frac{\% V}{L_v} \right) \quad (A-54)$$

Número promedio para bloques formados a base de mezclas de unidades *cis-trans*:

$$N_{c,t} = \left( \frac{\% C + \% T}{L_{c,t}} \right) \quad (A-55)$$

Número promedio para bloques formados a base de mezclas de unidades *cis* -vinilos:

$$N_{c,v} = \left( \frac{\% C + \% V}{L_{c,v}} \right) \quad (A-56)$$

Número promedio para bloques formados a base de mezclas de unidades *trans*-vinilos:

$$N_{T,V} = \left( \frac{\% T + \% V}{L_{T,V}} \right) \quad (\text{A-57})$$

### Tendencias de la polimerización.

Con base en las longitudes promedio y números promedio de bloques, Chen Xiaonong<sup>(84)</sup> explicó la tendencia de dos monómeros (butadieno y estireno) a distribuirse en las cadenas poliméricas de un copolímero de butadieno-estireno (SBR) mediante un parámetro que definió como el valor absoluto de la diferencia entre el número promedio de los bloques de unidades estructurales diferentes,  $N_{A,B}$  (expresión A-58), y los números promedio de los bloques de unidades estructurales iguales,  $N_A$  y  $N_B$ , de manera tal que entre mayor es el valor absoluto de dicha diferencia mayor es la tendencia hacia producir la mezcla del bloque A-B. Aprovechando la similitud que existe entre la copolimerización aniónica de los monómeros butadieno y estireno con la homopolimerización de butadieno, en cuanto a que en ambos casos ocurre la adición ordenada (una a una) de las diferentes unidades estructurales, se propone la determinación de la tendencia a la formación de bloques compuestos de unidades CT, CV y TV en polibutadienos utilizando expresiones similares a la A-58.

$$|N_{A,B} - N_A - N_B| \quad (\text{A-58})$$

$$|N_{C,T} - N_C - N_T| \quad (\text{A-59})$$

$$|N_{A,B} - N_A - N_B| \quad (\text{A-60})$$

$$|N_{T,V} - N_T - N_V| \quad (\text{A-61})$$

## A-2) Caracterización de copolímeros de butadieno-estireno por RMN de $^{13}\text{C}$ .

### Método de relación de áreas de todo el espectro (RATE).

Para llevar a cabo la caracterización de copolímeros modelo SBR al azar y en bloque, en términos de su microestructura, composición monomérica, distribución de diadas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques, fue necesario el planteamiento de una nueva serie de ecuaciones las cuales al igual que en el caso anterior de polibutadienos están basadas principalmente en una relación de áreas de las señales correspondientes a la región alifática del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  la cual en este caso comprende aproximadamente de 24.5 a 47 ppm.

Cabe mencionar que dichas ecuaciones están basadas en los trabajos presentados por Katritzky<sup>(83)</sup> y Chen Xiaonong<sup>(84)</sup>; en donde, dichos investigadores emplearon una serie de ecuaciones las cuales están basadas principalmente en tres aspectos:

- En una relación de intensidades de las señales de resonancia;
- En dichos trabajos solo se considera la asignación sobre 26 y 35 señales de resonancia en la región alifática del espectro, respectivamente;
- Trabajos realizados con anterioridad por muchos investigadores<sup>(78,93-96)</sup> plantean dos expresiones (A-1 y A-2) las cuales se cumplen para las intensidades de las señales correspondientes a los átomos marcados como  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{T}_1$ ,  $\text{T}_3$  y  $\text{T}_4$  (ver Tabla 2.13, inciso 2.4 y Figura A-1).

A diferencia de dichos estudios, en el presente trabajo las ecuaciones empleadas están basadas en una relaciones de las áreas de cada una de las señales de resonancia, así como en la asignación sobre 40 señales de resonancia en la región alifática del espectro (ver Tabla 2.14, inciso 2.4); esto a su vez esta basado en el hecho de que en resonancia magnética nuclear tanto las intensidades como las áreas de cada una de las señales son directamente proporcionales al número de átomos que las originan<sup>(58,61)</sup>; sin embargo, el empleo de las áreas como herramientas de cálculo es recomendado sobre las intensidades, ya que en el caso de las intensidades estas pueden ser afectadas por: cambios en la concentración, por efectos de desacoplamiento de protón (NOE), etc., perdiéndose la relación entre ellas, mientras que las áreas a pesar de dichos efectos conservan su relación.

Por otra parte, para evitar dificultades debidas al traslape de señales, fueron tomadas en cuenta las dos condiciones planteada por Chen Xiaonong<sup>(84)</sup>, las cuales fueron ya mencionadas en el caso de polibutadienos (inciso A-1)

Al igual que en el caso anterior de polibutadienos, el primer paso para llevar a cabo el análisis cuantitativo de los diferentes copolímeros modelo a partir de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , fue la asignación adecuada de las señales de resonancia que aparecen en cada uno de los espectros correspondientes, lo cual se realizó en función de los desplazamientos químicos de cada una de las diferentes secuencias estructurales (diadas y triadas) reportados en las Tablas 2.14 y 2.15 (inciso 2.4). Una vez concluida la asignación, se procedió a determinar las fracciones mol que representan las áreas de cada una de las señales de resonancia que aparecen en la región alifática del espectro, para lo cual se empleó la expresión A-3. Es a partir de dichas fracciones mol que es posible realizar el análisis cuantitativo de los copolímeros modelo en función de su microestructura, composición monomérica, distribución de diadas, longitudes promedio de bloques y números promedio de bloques.

### Microestructura y composición monomérica.

Debido a que los copolímeros modelo analizados son de tipo SBR, es decir que están sintetizados a partir de dos tipos de unidades monoméricas diferentes: butadieno y estireno, por lo cual a lo largo de las cadenas poliméricas existen dos diferentes unidades monoméricas; sin embargo, como ya se comentó, en el caso del butadieno es posible que éste se una a los centros activos (iniciador o cadenas poliméricas en crecimiento) de tres formas diferentes conocidas como: uniones *cis*, *trans* y vinílicas; mientras que para el caso del estireno solo existe un tipo de unión estructural denominada: unión estirénica. Con base en lo anterior tenemos que la determinación de la microestructura de las cadenas poliméricas en copolímeros SBR, consiste en determinar en que porcentajes se encuentran las diferentes unidades estructurales de la parte butadiénica (*cis*, *trans* y vinilos), mientras que la composición monomérica consiste en determinar el contenido de estireno total (unidades estirénicas) respecto del contenido de butadieno en el copolímero.

### Unidades estirénicas y vinílicas.

Cuando se trabaja con las señales de resonancia correspondientes a la región alifática del espectro (24.5 a 47 ppm), los porcentajes relativos correspondientes a unidades estirénicas y vinílicas, no pueden ser determinados por separado debido al traslape de las señales correspondientes a este tipo de unidades estructurales, por lo que el porcentaje calculado es obtenido conjuntamente; es decir, como la suma de ambos porcentajes mediante el empleo de la expresión A-62, la cual esta basada en una relación de áreas de la señales correspondientes; es decir, de la suma de todas aquellas fracciones mol correspondientes a las áreas de las diferentes señales las cuales son debidas a, o presentan contribuciones de, este tipo de unidades estructurales (ver Tabla 2.14, inciso 2.4):

$$\begin{aligned} \% (V+S) = 0.5 ( & X_{S_{15}^+} + X_{S_{16}^+} + X_{S_{17}^+} + X_{S_{19}^+} + X_{S_{21}^+} + X_{S_{23}^+} + X_{S_{24}^+} + X_{S_{27}^+} \\ & X_{S_{28}^+} + X_{S_{29}^+} + X_{S_{30}^+} + X_{S_{31}^+} + X_{S_{32}^+} + X_{S_{33}^+} + X_{S_{34}^+} + X_{S_{35}^+} \\ & X_{S_{36}^+} + X_{S_{37}^+} + X_{S_{38}^+} + X_{S_{39}^+} + X_{S_{40}^+} ) \end{aligned} \quad (A-62)$$

No obstante, dicha expresión no puede ser empleada como tal, ya que si analizamos la Tabla 2.14 (inciso 2.4), se observa que para el caso de las señales  $S_{19}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{24}$ ,  $S_{28}$ , y  $S_{31}$ , estas presenta contribuciones debidas a unidades estirénicas y vinílicas; sin embargo, también presenta contribuciones debidas a: unidades *cis* ( $C_4$ I), *trans* ( $T_3$ II,  $T_4$ I,  $T_3'$  y  $T_4'$ ) respectivamente; por lo cual es necesario restar dichas contribuciones de cada una de las señales respectivas. Para lograr esto fue necesario el planteamiento de los siguientes desarrollos los cuales están basados en las dos igualdades planteadas por Chen Xiaonong<sup>(84)</sup> y diversos investigadores<sup>(78,93-96)</sup> (expresiones A-1 y A-2) para las intensidades de las señales correspondientes a los átomos asignados como  $C_1$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $T_1$ ,  $T_3$  y  $T_4$  (ver Tabla 2.-14, inciso 2.4). Sin embargo, apoyados en el hecho de que tanto las intensidades como las áreas de las señales de resonancia son directamente proporcionales al número de átomos que las originan, podríamos esperar que dichas igualdades también se cumplan para el caso en el cual se empleen las áreas de las señales como herramientas de cuantificación.

Con base en lo anterior, tenemos que para el caso de la señal  $S_{19}$ , hay que restar la contribución debida a unidades *cis* ( $C_4$ I):

$$X_{S_{19}^-} = X_{S_{19}} - C_4 \quad (A-63)$$

en donde  $C_4$ , según la expresión A-1 esta definida como:

$$C_4 = C_1' - C_3' \quad (A-64)$$

en donde a su vez  $C_1'$  y  $C_3'$ , representan las fracciones mol de las señales  $S_2$  y  $S_{18}$ , respectivamente (ver Tabla 2.14, inciso 2.4):

$$C_1' = X_{S_2} \quad (A-65)$$

$$C_3' = X_{S_{18}} \quad (A-66)$$

Substituyendo las expresiones A-65 y A-66 en A-64, y la resultante en A-63, obtenemos la expresión que nos da únicamente la contribución de unidades estirénicas y vinílicas a la señal  $S_{19}$ :

$$X_{S_{19}} = X_{S_{19}^-} - X_{S_{21}^+} + X_{S_{18}} \quad (A-67)$$

Para el caso de las señales  $S_{21}$  y  $S_{24}$ , tenemos que restar la contribución debida a unidades *trans* ( $T_{3II}$  y  $T_{4I}$ , respectivamente) para lo cual se planteó el siguiente desarrollo:

$$\left. \begin{aligned} X_{S_{21}^+} &= X_{S_{21}^-} - T_{3II} \\ X_{S_{24}^+} &= X_{S_{24}^-} - T_{4I} \end{aligned} \right\} = X_{S_{21}^-} - T_{3II} + X_{S_{24}^-} - T_{4I} \quad (A-68)$$

Replanteando la expresión anterior, esta toma la forma de:

$$\begin{aligned} X_{S_{21}^+} + X_{S_{24}^+} &= X_{S_{21}^-} - T_{3II} + X_{S_{24}^-} - T_{4I} \\ &= X_{S_{21}^+} + X_{S_{24}^-} - (T_{3II} + T_{4I}) \end{aligned} \quad (A-69)$$

Haciendo uso de la expresión A-2, es posible resolver el factor entre paréntesis, en donde  $T_{3II}$  y  $T_{4I}$ , están definidos como:

$$T_{3II} = T_{1II} - T_{4II} \quad (A-70) \quad T_{4I} = T_{1I} - T_{3I} \quad (A-71)$$

Substituyendo A-70 y A-71 en el factor entre paréntesis de la expresión A-69, tenemos:

$$-(T_{3II} + T_{4I}) = - \left\{ (T_{1II} - T_{4II}) + (T_{1I} - T_{3I}) \right\} \quad (A-72)$$

Reordenando términos:

$$-(T_{3II} + T_{4I}) = - (T_{1I} + T_{1II} - T_{3I} - T_{4II}) \quad (A-73)$$

en donde ahora tenemos que  $(T_{1I} + T_{1II})$  pueden ser resueltos nuevamente mediante la expresión A-2, tomando la forma de:

$$T_{1I} + T_{1II} = T_1 \quad (A-74)$$

Substituyendo la expresión A-74 en la A-73, tenemos:

$$-(T_{3II} + T_{4I}) = - (T_1 - T_{3I} - T_{4II}) = -T_1 + T_{3I} + T_{4II} \quad (A-75)$$

en donde ahora tenemos que  $T_1$ ,  $T_{3I}$ , y  $T_{4II}$ , representan las fracciones mol de las señales  $S_6$ ,  $S_{22}$  y  $S_{20}$ , respectivamente (ver Tabla 2.14, inciso 2.4):

$$T_1 = X_{S_6} \quad (A-76)$$

$$T_{3I} = X_{S_{22}} \quad (A-77)$$

$$T_{4II} = X_{S_{20}} \quad (A-78)$$

Substituyendo las expresiones A-76, A-77 y A-78 en la A-75, obtenemos la expresión que nos resuelve el factor entre paréntesis de la expresión A-69:

$$-(T_{3II} + T_{4I}) = -X_{S_6} + X_{S_{22}} + X_{S_{20}} \quad (A-79)$$

Finalmente si sustituimos la expresión A-79 en la A-69, obtenemos la expresión que nos da únicamente las contribuciones de unidades estirénicas y vinílicas a las señales  $S_{21}$  y  $S_{24}$ :

$$X_{S_{21}^+} + X_{S_{24}^+} = X_{S_{21}^-} + X_{S_{24}^-} - X_{S_6} + X_{S_{22}} + X_{S_{20}} \quad (A-80)$$

De una manera muy similar a la anterior podemos hacer un planteamiento para el caso de las señales  $S_{21}$ , y  $S_{24}$ , de las cuales hay que restar las contribuciones debidas a unidades *trans* ( $T_{3I}$  y  $T_{4'}$ , respectivamente).

$$\left. \begin{aligned} X_{S_{21}^-} &= X_{S_{21}^-} - T_{3I} \\ X_{S_{24}^-} &= X_{S_{24}^-} - T_{4'} \end{aligned} \right\} = X_{S_{21}^-} + X_{S_{24}^-} - (T_{3I} + T_{4'}) \quad (A-81)$$

Para resolver el factor entre paréntesis del lado derecho de la expresión anterior, nuevamente hacemos uso de la expresión A-2, la cual nos permite establecer que  $T_{3I}$  y  $T_{4'}$ , están definidos como:

$$T_{3I} = T_{1I} - T_{4I} \quad (A-82)$$

$$T_{4'} = T_{4I} + T_{4II} \quad (A-83)$$

Substituyendo A-82 y A-83 en el factor entre paréntesis que aparece en el lado derecho de la expresión A-81, y reduciendo términos tenemos que:

$$-(T_{3I} + T_4) = -(T_{1I} - T_{4I} + T_{4I} + T_{4II}) = -(T_{1I} + T_{4II}) \quad (\text{A-84})$$

en donde ahora,  $T_{1I}$  y  $T_{4II}$  están definidos como:

$$T_{1I} = T_{1I} - T_{3II} \quad (\text{A-85}) \quad T_{4II} = T_{1II} - T_{3II} \quad (\text{A-86})$$

Substituyendo ahora las expresiones A-85 y A-86 en la A-84, y reduciendo términos tenemos:

$$\begin{aligned} -(T_{3I} + T_4) &= -(T_{1I} - T_{3II} + T_{1II} - T_{3II}) = -(T_{1I} - T_{3II}) \\ &= -T_{1I} + T_{3II} \end{aligned} \quad (\text{A-87})$$

en donde finalmente,  $T_{1I}$  y  $T_{3II}$ , representan las fracciones mol de las señales  $S_7$  y  $S_{26}$ , respectivamente (ver Tabla 2.14, inciso 2.4):

$$T_{1I} = X_{S_7} \quad (\text{A-88}) \quad T_{3II} = X_{S_{26}} \quad (\text{A-89})$$

Substituyendo las expresiones A-88 y A-89 en la A-87, tenemos la expresión que nos resuelve el factor entre paréntesis que aparece en el lado derecho de la expresión A-81.

$$-(T_{3I} + T_4) = -T_{1I} + T_{3II} = -X_{S_7} + X_{S_{26}} \quad (\text{A-90})$$

De manera tal que si ahora substituímos la expresión A-90 en la A-81, obtenemos la expresión final que nos da únicamente las contribuciones de unidades estirénicas y vinílicas a las señales  $S_{23}$  y  $S_{31}$ .

$$X_{S_{23}} + X_{S_{31}} = X_{S_{23}} + X_{S_{31}} - X_{S_7} + X_{S_{26}} \quad (\text{A-91})$$

Finalmente substituyendo las expresiones A-67, A-80 y A-91 en la A-92, obtenemos la expresión que nos permite determinar el contenido conjunto de unidades estirénicas y vinílicas en el copolímero.

$$\text{Fracción Mol Total (V+S)} = 0.5 \left\{ \sum_{i=15}^{i=24} X_{S_i} + \sum_{i=26}^{i=40} X_{S_i} - (X_{S_7} + X_{S_6} + X_{S_7}) \right\} \quad (\text{A-92})$$

No obstante, existe la posibilidad de obtener los porcentajes relativos de dichas unidades (estirénicas y vinílicas) por separado, utilizando para ello las señales asignadas a este tipo de unidades en la región olefínica del espectro (110 a 146 ppm) en donde se tienen dos señales perfectamente definidas para cada uno de estos dos tipos de unidades estructurales las cuales no se traslapan con ninguna otra señal, por lo cual pueden ser utilizadas en determinaciones cuantitativas. Dichas señales son las marcadas en la Tabla 2.15 (inciso 2.4) como:  $SI_{11}$  y  $SI_{16}$  para el caso de las unidades estirénicas, y  $SI_{12}$  y  $SI_{17}$  para el caso de las vinílicas. Con base en lo anterior fue posible obtener dos fracciones mol para cada una de dichas unidades estructurales para lo cual se emplearon las expresiones siguientes:

Para el caso de unidades estirénicas:

$$X_{S_{SI_{11}}} = \frac{A_{S_{SI_{11}}}}{\sum_{i=1}^{i=17} A_{S_{SI_i}}} \quad (\text{A-93})$$

$$X_{S_{SI_{16}}} = \frac{A_{S_{SI_{16}}}}{\sum_{i=1}^{i=17} A_{S_{SI_i}}} \quad (\text{A-94})$$

Para el caso de unidades vinílicas:

$$X_{S_{SI_{12}}} = \frac{A_{S_{SI_{12}}}}{\sum_{i=1}^{i=17} A_{S_{SI_i}}} \quad (\text{A-95})$$

$$X_{S_{SI_{17}}} = \frac{A_{S_{SI_{17}}}}{\sum_{i=1}^{i=17} A_{S_{SI_i}}} \quad (\text{A-96})$$

en donde  $X_{S_{SI_i}}$  es la fracción mol correspondiente a la señal *i*-ésima;  $A_{S_{SI_i}}$ , es el área correspondientes a la señal *i*-ésima presente en la región olefínica; y  $\sum A_{S_{SI_i}}$ , es la suma total de las áreas de todas las señales presentes en la región olefínica del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (110 a 147 ppm).

Con base en las expresiones A-93 a A-96, es posible obtener los porcentajes de unidades estirénicas y vinílicas independientemente unas de otras a partir de la fracción mol conjunta de estas determinada mediante las señales de la región alifática del espectro, para lo cual se emplearon las expresiones siguientes:

$$\% V = \% (V+S) \left( \frac{X_{S_{II_2}}}{X_{S_{II_1}} + X_{S_{II_2}}} \right) \quad (A-97)$$

$$\% S = \% (V+S) \left( \frac{X_{S_{II_1}}}{X_{S_{II_1}} + X_{S_{II_2}}} \right) \quad (A-98)$$

$$\% V = \% (V+S) \left( \frac{X_{S_{II_{17}}}}{X_{S_{II_{16}}} + X_{S_{II_{17}}}} \right) \quad (A-99)$$

$$\% S = \% (V+S) \left( \frac{X_{S_{II_{16}}}}{X_{S_{II_{16}}} + X_{S_{II_{17}}}} \right) \quad (A-100)$$

en donde % (V + S) es la fracción mol total de unidades vinílicas más estirénicas, la cual fue determinada a partir de las señales de la región alifática del espectro (expresión A-92).

### Unidades *cis*.

Por lo que se refiere a la fracción mol total de unidades *cis*, esta al igual que en el caso anterior puede ser obtenida a partir de una relación de las fracciones correspondientes a las áreas de todas aquellas señales de la región alifática del espectro que sean debidas a, o presenten contribuciones de, este tipo de unidades estructurales; es en base a los datos de la Tabla 2.14 (inciso 2.4) que es posible plantear la siguiente expresión:

$$\% C = 0.5 \left( X_{S_1} + X_{S_2} + X_{S_3} + X_{S_4} + X_{S_A} + X_{S_8} + X_{S_9} + X_{S_{11}} + X_{S_{12}} + X_{S_{13}} + X_{S_{14}} + X_{S_{18}} + X_{S_{19}} \right) \quad (A-101)$$

Sin embargo, la expresión anterior no puede ser empleada como tal para la obtención del contenido de unidades *cis* en el copolímero, debido a que para el caso de las señales  $S_{11}$  y  $S_{19}$ , estas presentan contribuciones adicionales debidas a unidades *trans* en el caso de la señal  $S_{11}$ , y a unidades estirénicas y vinílicas en el caso de la señal  $S_{19}$ ; por lo cual hay que restar dichas contribuciones de manera tal que obtengamos solamente las contribuciones de unidades *cis* a dichas señales. Para lograr lo anterior fue necesario el planteamiento de los siguientes desarrollos:

De la Tabla 2.14 (inciso 2.4) se tienen que la contribución de unidades *cis* a la señal  $S_{11}$  es expresada como  $C_3I$ :

$$X_{S_{11}} = C_3I \quad (A-102)$$

en donde dicha expresión puede ser resuelta mediante el empleo de la expresión A-1, de manera tal que  $C_3I$  toma la forma de:

$$C_3I = C_1I - C_4I \quad (A-103)$$

Substituyendo A-103 en A-102, obtenemos la expresión siguiente:

$$X_{S_{11}} = C_1I - C_4I \quad (A-104)$$

en donde ahora según la expresión A-1,  $C_1I$  está definido como:

$$C_1I = C_1 - C_{1II} \quad (A-105)$$

Substituyendo la expresión A-105 en A-104, tenemos:

$$X_{S_{11}} = C_1 - C_{1II} - C_4I \quad (A-106)$$

en donde ahora,  $C_{1II}$  está definido por la expresión siguiente:

$$C_{1II} = C_3II + C_4II \quad (A-107)$$



Substituyendo ahora A-107 en A-106, obtenemos la expresión siguiente:

$$X_{S_{11}} = C_1 - C_3II - C_4II - C_4I \quad (A-108)$$

en donde finalmente  $C_1$ ,  $C_3II$ ,  $C_4II$  y  $C_4I$ , representan las fracciones mol de las señales  $S_1$ ,  $S_9$ ,  $S_8$ , y  $S_{12}$  a  $S_{14}$ , respectivamente (Tabla 2.14, inciso 2.4):

$$C_1 = X_{S_1} \quad (A-109) \qquad C_3II = X_{S_9} \quad (A-110)$$

$$C_4II = X_{S_8} \quad (A-111) \qquad C_4I = \sum_{i=12}^{i=14} X_{S_i} \quad (A-112)$$

Substituyendo las expresiones A-109, A-110, A-111 y A-112 en la A-108, obtenemos finalmente la expresión que nos da únicamente la contribución de unidades *cis* en la señal  $S_{11}$ .

$$X_{S_{11}} = X_{S_1} - X_{S_9} - X_{S_8} - \sum_{i=12}^{i=14} X_{S_i} \quad (A-113)$$

De una forma muy similar a la anterior tenemos que la contribución de las unidades *cis* a la señal  $S_{19}$  es expresada como  $C_4'$  (ver Tabla 2.14, inciso 2.4):

$$X_{S_{19}} = C_4' \quad (A-114)$$

en donde según la expresión A-1,  $C_4'$  esta definido como:

$$C_4' = C_1' - C_3 \quad (A-115)$$

Substituyendo A-115 en A-114, tenemos:

$$X_{S_{19}} = C_1' - C_3 \quad (A-116)$$

en donde  $C_1'$  y  $C_3$ , representan las fracciones mol de las señales  $S_2$  y  $S_{18}$ , respectivamente (Tabla 2.14, inciso 2.4):

$$C_1' = X_{S_2} \quad (A-117) \qquad C_3 = X_{S_{18}} \quad (A-118)$$

Ahora si sustituimos las expresiones A-117 y A-118 en la A-116, obtenemos la expresión que nos da únicamente la contribución de unidades *cis* a la señal  $S_{19}$ .

$$X_{S_{19}} = X_{S_2} - X_{S_{18}} \quad (A-119)$$

Finalmente si sustituimos las expresiones A-113 y A-119, en la A-101, obtenemos la expresión final que nos permite determinar el contenido relativo de unidades *cis* en el copolímeros.

$$\text{Fracción Mol Total } Cis = 0.5 \left( 2X_{S_1} + 2X_{S_2} + \sum_{i=3}^{i=4} X_{S_i} + X_{S_A} \right) \quad (A-120)$$

### Unidades *trans*.

En cuanto al contenido de unidades *trans*, este al igual que en los dos casos anteriores puede ser obtenido a partir de una relación de las fracciones mol que representan las áreas de todas aquellas señales de la región alifática del espectro que sean debidas a, o presenten contribuciones de, este tipo de unidades estructurales. Con base en esto tenemos la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \% \text{ Trans} = 0.5 \left( X_{S_6} + X_{S_7} + X_{S_5} + X_{S_{11}} + X_{S_{20}} + X_{S_{21}} + \right. \\ \left. + X_{S_{22}} + X_{S_{24}} + X_{S_{26}} + X_{S_{28}} + X_{S_{31}} + X_{S_A} \right) \end{aligned} \quad (A-121)$$

Sin embargo, la expresión anterior no puede ser empleada como tal para la obtención del contenido de unidades *trans* en el copolímero, debido a que para el caso de la señal  $S_{11}$  esta presenta contribuciones adicionales debidas a unidades *cis*, para el caso de la señal  $S_{21}$  de unidades estirénicas, para el caso de la señal  $S_{24}$  de unidades vinílicas, para el caso de la señal  $S_{28}$  de vinílicas, y para el caso de la señal  $S_{31}$  de unidades vinílicas; por lo cual hay que restar estas contribuciones de cada una de las señales correspondientes, para lo cual se plantean los siguientes desarrollos:

Para el caso de la  $S_{11}$ , la contribución debida a unidades *cis* es expresada como  $C_3I$  (ver Tabla 2.14, inciso 2.4):

$$X_{S_{11}'} = X_{S_{11}} - C_3 I = X_{S_{11}} - X_{S_{11}} \quad (A-122)$$

en donde  $X_{S_{11}'}$  ya fue definido por la expresión A-113, de manera tal que si sustituimos dicha expresión en A-122, obtenemos la expresión final que nos permite determinar la contribución únicamente de unidades *trans* a la señal  $S_{11}$ :

$$X_{S_{11}'} = X_{S_{11}} - X_{S_1} + X_{S_9} + X_{S_8} + \sum_{i=12}^{i=14} X_{S_i} \quad (A-123)$$

Por lo que se refiere a las señales  $S_{21}$  y  $S_{24}$ , las contribuciones debidas a unidades estirénicas y vinílicas son expresadas como  $T_3II$  y  $T_4I$  (ver Tabla 2.14, inciso 2.4), por lo que ahora hay que restar dichas contribuciones de las señales respectivas, para lo cual se planteó el siguiente desarrollo en donde hay que proceder a resolver el factor entre paréntesis del lado derecho de dicha expresión:

$$\left. \begin{aligned} X_{S_{21}'} &= X_{S_{21}} - T_3II \\ X_{S_{24}'} &= X_{S_{24}} - T_4I \end{aligned} \right\} = X_{S_{21}'} + X_{S_{24}'} = X_{S_{21}} - T_3II + X_{S_{24}} - T_4I \quad (A-124)$$

$$= X_{S_{21}} + X_{S_{24}} - (T_3II + T_4I)$$

No obstante, la resolución a dicho factor ya fue planteada anteriormente mediante el desarrollo de las expresiones A-68 a A-79; de tal manera tal que si sustituimos la expresión A-79 en la A-124, obtenemos la expresión final que nos permite determinar las contribuciones de unidades *trans* a las señales  $S_{21}$  y  $S_{24}$ :

$$X_{S_{21}'} + X_{S_{24}'} = X_{S_{21}} + X_{S_{24}} - X_{S_6} + X_{S_{22}} + X_{S_{20}} \quad (A-125)$$

Por otra parte, en cuanto a las señales  $S_{28}$  y  $S_{31}$ , las contribuciones debidas a unidades estirénicas y vinílicas son expresadas como  $T_3I$  y  $T_4'$  (ver Tabla 2.14, inciso 2.4), por lo que ahora hay que restar dichas contribuciones de las señales respectivas, para lo cual se planteó el siguiente desarrollo:

$$\left. \begin{aligned} X_{S_{28}'} &= T_3I \\ X_{S_{31}'} &= T_4' \end{aligned} \right\} = X_{S_{28}'} + X_{S_{31}'} = T_3I + T_4' \quad (A-126)$$

No obstante, la expresión A-90, nos proporciona la resolución al factor:  $-(T_3I + T_4')$ , de manera que si a dicha expresión le cambiamos el signo mediante la simple multiplicación por un factor de -1, obtenemos la resolución al factor  $(T_3I + T_4')$  para la expresión A-126:

$$(T_3I + T_4') = T_1 - T_3II = X_{S_7} - X_{S_{26}} \quad (A-127)$$

Substituyendo la expresión A-127 en la A-126, obtenemos la expresión que nos permite calcular únicamente las contribuciones de unidades *trans* a las señales  $S_{28}$  y  $S_{31}$ :

$$X_{S_{28}'} + X_{S_{31}'} = X_{S_7} - X_{S_{26}} \quad (A-128)$$

Finalmente si sustituimos las expresiones A-123, A-125 y A-128, en la A-121, obtenemos la expresión final que nos permite determinar el porcentaje relativo de unidades *trans* en los copolímeros:

$$\text{Fracción Mol Total Trans} = 0.5 \left( 2X_{S_6} + 2X_{S_7} + \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + X_{S_{11}'} + \sum_{i=12}^{i=14} X_{S_i} + X_{S_A} - X_{S_1} \right) \quad (A-129)$$

### Porcentajes "reales" o totales.

Para calcular los porcentajes "reales" ó totales de cada una de las diferentes unidades estructurales de la parte butadiénica (*cis*, *trans* y vinilos), simplemente se dividió la fracción mol total de la unidad de interés entre la suma de las fracciones mol totales correspondientes a todas las unidades estructurales de la parte butadiénica, para esto se empleo la siguiente expresión:

$$\% \text{ Real de la unidad X} = \frac{\text{Fracción Mol total de la Unidad X}}{\sum \text{Fracciones Mol Totales de cada Unidad}} \times 100 \quad (A-130)$$

donde: X, es la unidad estructural de interés (*cis*, *trans* y/o vinilos).

No obstante, hay que tener en cuenta que debido a que se tienen dos fracciones mol totales para unidades vinílicas, la substitución de cada una de estas en la relación anterior generará una serie de

resultados, de forma tal que se tendrán dos valores de porcentajes "reales" para cada tipo de unidad estructural.

En cuanto a la composición monomérica; es decir, para calcular el porcentaje de estireno total, simplemente se dividió la fracción mol total de estireno entre la suma de todos las fracciones correspondientes a todas las unidades estructurales (*cis*, *trans*, vinilos y estireno), para lo cual se empleo la siguiente relación:

$$\% \text{ Real de Estireno Total} = \frac{\text{Fracción Mol Total de Estireno}}{\sum \text{Fracciones Mol Totales de cada Unidad}} \times 100 \quad (\text{A-131})$$

Debido a que se tienen dos fracciones mol totales para unidades estirénicas y dos para vinílicas, la substitución de una pareja de dichos datos (una correspondiente a unidades estirénicas y una vinílicas) en las expresión anterior generará una serie de resultados diferentes, de manera tal que se tendrán dos porcentaje "reales" para estireno.

### Distribución de diadas.

Como ya se comentó, una de las ventajas del análisis de polímeros por RMN, es que permite en el caso de copolímeros de butadieno-estireno, no solo cuantificar la cantidad relativa de los diferentes tipos de enlaces de la parte butadiénica y estirénica (*cis*, *trans*, vinilos y estireno), sino que además permite estimar la distribución de dichos enlaces en las cadenas poliméricas. En este sentido, la sensibilidad que se puede alcanzar mediante RMN permite determinar la cantidad relativa de pares de moléculas de butadieno y estireno (diadas) que están unidas con sigo mismo, así como aquellos pares formados a base de los dos tipos de moléculas; considerando además que las señales correspondientes a cada diada no distinguen el orden en que se dio la unión de las moléculas con esos tipos de enlaces. De manera, que haciendo uso de las asignaciones reportadas en las Tablas 2.14 y 2.15 (inciso 2.4), se calculó la cantidad relativa de uniones del tipo VC, SC, VT, ST, CC, TT, SV, VV y SS, expresándolas en términos de una fracción molar del contenido de cada diada respecto del contenido total de estas.

Con base en lo anterior tenemos que a partir de la Tabla 2.13 se puede observar que las señales  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_6$  y  $S_7$  correspondientes a las diadas vinil-*cis* (VC), estireno-*cis* (SC), vinil-*trans* (VT) y estireno-*trans* (ST), respectivamente, no se traslapan con ninguna otra señal, por lo que la concentración correspondiente a cada una de estas diadas es simplemente la fracción mol que representa el área de cada una de dichas señales, las cuales pueden ser obtenidas mediante el empleo de la expresión A-1.

En cuanto a las fracciones mol correspondientes a las diadas CV, CS, TV y TS, no es posible obtenerlas directamente del espectro debido al traslape de las señales correspondientes; sin embargo, dichas fracciones pueden ser obtenidas haciendo uso de una de las condiciones planteadas por Chen Xiaonong<sup>(84)</sup>, la cual dice que la concentración de la diada  $D_A D_B$  es igual a aquella de la diada  $D_B D_A$  para dos unidades monoméricas A y B, cualquiera que sean estas; de manera que las fracciones mol para las diadas CV, CS, TV y TS, son las mismas que aquella para las diadas VC, SC, VT y ST, respectivamente.

$$CV = VC \quad (\text{A-132})$$

$$TV = VT \quad (\text{A-134})$$

$$CS = SC \quad (\text{A-133})$$

$$TS = ST \quad (\text{A-135})$$

Por lo que se refiere a la cantidad relativa de las diadas VS (vinil-estireno), SV (estireno-vinil), VV (vinil-vinil) y SS (estireno-estireno) no es posible determinarlas independientemente debido al traslape de las señales correspondientes en el espectro; sin embargo la fracción mol total para este conjunto de diadas puede ser obtenida mediante la expresión siguiente:

$$\begin{aligned}
 X_{SW} &= X_{(VS+SV+VV+SS)} = \\
 &= 0.5 \left[ X_{S_{15}} + X_{S_{17}} + X_{S_{19}} + X_{S_{21}} + X_{S_{23}} + X_{S_{24}} + X_{S_{27}} + X_{S_{28}} + X_{S_{29}} + \right. \\
 &\quad \left. + X_{S_{30}} + X_{S_{31}} + X_{S_{32}} + X_{S_{33}} + X_{S_{34}} + X_{S_{35}} + X_{S_{36}} + X_{S_{38}} + X_{S_{40}} \right] \quad (A-136)
 \end{aligned}$$

Sin embargo, dicha expresión no puede ser empleada como tal ya que si se analiza la Tabla 2.14 (inciso 2.4) se observa que para el caso de las señales  $S_{19}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{24}$ ,  $S_{28}$  y  $S_{31}$ , estas presentan contribuciones adicionales las cuales no son debidas a alguno de los tipos de diadas en cuestión, por lo cual hay que restar dichas contribuciones.

Por lo que respecta a la señal  $S_{19}$ , las contribuciones que hay que restar son las debidas a unidades estirénicas colocadas entre unidades-1,4, la cual según la Tabla 2.13 es simplemente la fracción mol de la señal  $S_{39}$  ( $X_{S_{39}}$ ), así también hay que restar las contribuciones debidas a unidades *cis* ( $C_4$ ), ver Tabla 2.14 (inciso 2.4); para lo cual se plantea la siguiente expresión:

$$X_{S_{19}} = X_{S_{19}} - X_{S_{39}} - C_4 \quad (A-137)$$

en donde el factor,  $(X_{S_{19}} - C_4)$ , fue anteriormente resuelto mediante el desarrollo de las expresiones A-63 a A-67, de forma tal que si sustituimos la expresión A-67 en la A-137, obtenemos la expresión final que nos da la contribución de la señal  $S_{19}$  a la expresión A-136.

$$X_{S_{19}} = X_{S_{19}} - X_{S_{39}} - X_{S_2} + X_{S_{18}} \quad (A-138)$$

Por lo que respecta a las señales  $S_{21}$  y  $S_{24}$ , se observa de la Tabla 2.14 (inciso 2.4) que dichas señales presentan contribuciones debidas a unidades *trans* las cuales son expresadas como  $T_{3II}$  y  $T_{4I}$ , respectivamente; por lo que para eliminar dichas contribuciones se plantea el siguiente desarrollo:

$$\left. \begin{aligned}
 X_{S_{21}} &= X_{S_{21}} - T_{3II} \\
 X_{S_{24}} &= X_{S_{24}} - T_{4I}
 \end{aligned} \right\} \quad (A-139)$$

No obstante, la resolución a la expresión A-139, ya fue también hecha mediante el desarrollo de las expresiones A-68 a A-80.

En cuanto a las señales  $S_{28}$  y  $S_{31}$ , se tiene de la Tabla 2.14 (inciso 2.4) que dichas señales presentan contribuciones debidas a unidades *trans* las cuales son expresadas como  $T_{3I}$  y  $T_{4I}$  respectivamente, las cuales hay que eliminar para lo cual se plantea el siguiente desarrollo:

$$\left. \begin{aligned}
 X_{S_{28}} &= X_{S_{28}} - T_{3I} \\
 X_{S_{31}} &= X_{S_{31}} - T_{4I}
 \end{aligned} \right\} = X_{S_{28}} + X_{S_{31}} - (T_{3I} + T_{4I}) \quad (A-140)$$

No obstante, al igual que en el caso anterior, la expresión anterior (A-140) ya fue resuelta mediante el desarrollo de las expresiones A-81 a A-91.

Finalmente si sustituimos las expresiones A-80, A-91 y A-138 en la A-136, obtenemos la expresión final que nos permite determinar el contenido global del conjunto de diadas: VS, SV, VV y SS en el copolímero.

$$\begin{aligned}
 X_{SW} = X_{(VS+SV+VV+SS)} &= 0.5 \left[ X_{S_{15}} + \sum_{i=17}^{i=24} X_{S_i} + \sum_{i=26}^{i=36} X_{S_i} + X_{S_{38}} + X_{S_{40}} \right. \\
 &\quad \left. - (X_{S_2} + X_{S_6} + X_{S_7} + X_{S_{39}}) \right] \quad (A-141)
 \end{aligned}$$

Por otra parte, en cuanto a las concentraciones correspondientes a las diadas *cis-cis* (CC), *trans-trans* (TT) y *cis-trans* o *trans-cis* (CT o TC), estas fueron determinadas mediante expresiones las

cuales al igual que la expresión anterior están basadas en una relación de áreas; sin embargo, a diferencia de la expresión anterior (A-141) dichas expresiones no están basadas únicamente en la suma de las fracciones mol correspondientes a las áreas de las señales las cuales sean debida a cada uno de los diferentes tipos de uniones (diadas), si no que también están basadas en un cocientes y productos de fracciones mol. En este sentido Katritzky<sup>(83)</sup> menciona que resultados de RMN de <sup>1</sup>H de polibutadienos en configuración -1,4, indican que la distribución de las unidades *cis* y *trans* es de tipo *Bernoullian* o al azar; sin embargo, cuando la distribución de dichas unidades es en bloque la población de diadas formadas a base de unidades-1,4 esta dada simplemente por la relación (suma) entre las áreas o intensidades de las señales específicas para este tipo de unidades; es decir, las señales S<sub>3</sub> y S<sub>4</sub> para unidades *cis* y S<sub>11</sub> para unidades *trans*; sin embargo, a diferencia de Katritzky, en el presente trabajo consideramos adicionalmente la señal marcada como S<sub>A</sub>, la cual es asignada a diadas de tipo *cis-trans* (CT), la cual en muchos de los casos es traslapada con la señal S<sub>2</sub> (ver Tabla 2.14, inciso 2.4); no obstante, en algunos casos dicho traslape no ocurre, por lo cual hay que tomarla en cuenta. Adicionalmente de la Tabla 2.14 se observa que para la señal S<sub>11</sub>, además de presentar contribuciones debidas a secuencias del tipo -1,4-T y/o T-1,4, presenta también contribuciones debidas a secuencias del tipo C-v-1,4 y C-s-1,4, (C<sub>3</sub>I) por lo cual hay que restar dichas contribuciones a esta señal. En base a lo anterior tenemos que la distribución de las diadas TT, CC, CT y TC, cuando se tienen una distribución en bloque de dichas unidades es dada simplemente por la suma de las intensidades de las señales correspondientes:

$$\begin{aligned} 2TT + CT + TC + 2CC + CT + TC &= \\ &= X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4} + X_{S_{11}} \end{aligned} \quad (A-142)$$

Factorizando y despejando el termino del lado izquierdo de la expresión anterior, esta toma la forma de:

$$\begin{aligned} TT + CT + TC + CC &= \\ &= 0.5 (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4} + X_{S_{11}}) \end{aligned} \quad (A-143)$$

en donde el termino X<sub>S<sub>11</sub></sub>, fue anteriormente resuelto mediante el desarrollo de las expresiones A-122 a A-123, de forma tal que si sustituimos la expresión A-123 en la A-143, obtenemos la expresión final que nos permite calcular el contenido total de diadas formadas a base de unidades-1,4 en el copolímero siempre y cuando se tenga una distribución en bloques de dichas unidades:

$$\begin{aligned} TT + CT + TC + CC &= \\ &= 0.5 \left\{ (X_{S_A} + \sum_{i=3}^{i=4} X_{S_i}) + (X_{S_{11}} - X_{S_1} + \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=12}^{i=14} X_{S_i}) \right\} \end{aligned} \quad (A-144)$$

Adicionalmente, Katritzky<sup>(83)</sup> comenta que cuando la distribución de unidades-1,4 (*cis* y *trans*) es al azar, la población de dichas diadas es ahora dada por el producto de las intensidades de las señales específicas para este tipo de unidades estructurales; no obstante, debido a que tanto las intensidades como las áreas de las señales de resonancia son directamente proporcionales al número de átomos que las origina, podemos pensar que lo planteado por Katritzky se cumpla también para el caso cuando las áreas de las señales sea empleadas como herramientas de cálculo.

Para el caso de la señal S<sub>11</sub>, hay que tener en cuenta que esta además de presentar contribuciones debidas a secuencias del tipo T-1,4 y/o -1,4-T, también presenta contribuciones debidas a secuencias del tipo C-v-1,4 y C-s-1,4, (C<sub>3</sub>I) por lo cual hay que restar dichas contribuciones. Con base en lo anterior tenemos que la distribución de las diadas TT, CC, CT y TC, cuando se tienen una distribución al azar de dichas unidades es dada por la expresión siguiente:

$$\begin{aligned}
 \text{TT} : \text{CT} : \text{TC} : \text{CC} &= \\
 &= (X_{S_{11''}})^2 : X_{S_{11''}}(X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) : (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) X_{S_{11''}} : (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4})^2 \\
 &= (X_{S_{11''}})^2 : 2 \left\{ X_{S_{11''}}(X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\} : (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4})^2
 \end{aligned}
 \tag{A-145}$$

Resolviendo para  $X_{S_{11''}}$ , la cual esta dada por la expresión A-123, obtenemos la expresión que nos permite determinar la población de diadas formadas a partir de unidades-1,4 cuando estas presentan una distribución al azar en copolímeros SBR:

$$\begin{aligned}
 \text{TT} : \text{CT} : \text{TC} : \text{CC} &= \\
 &= \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right)^2 : 2 \left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\} : \left( X_{S_A} + \sum_{i=3}^{i=4} X_{S_i} \right)^2
 \end{aligned}
 \tag{A-146}$$

Sin embargo, hay que tener en cuenta que en realidad la distribución de unidades-1,4 en un copolímero de butadieno-estireno, y principalmente en la zona del bloque de la parte polibutadiénica pueden ser tanto en bloque como al azar; además de que no es posible determinar que porcentaje de dicha población de diadas se encuentra al azar y cuanto en bloque, debido a esto es necesario establecer una relación entre las expresiones A-144 y A-146, de manera tal que se pueda establecer una expresión que nos permita determinar la población total de dicho tipo de diadas sin importar si estas presentan una distribución al azar o en bloque; para lo cual se procede a igualar la expresiones A-144 y A-146, mediante el empleo o uso de un factor de proporcionalidad ( $i$ ):

$$\begin{aligned}
 \text{TT} + \text{CT} + \text{TC} + \text{CC} &= (\text{TT} : \text{CT} : \text{TC} : \text{CC}) i = & \text{(a)} \\
 &= 0.5 (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4} + X_{S_{11''}}) = & \text{(b)} \\
 &= \left[ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right)^2 + 2 \left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\} + \left( X_{S_A} + \sum_{i=3}^{i=4} X_{S_i} \right)^2 \right] i
 \end{aligned}
 \tag{A-147}$$

en donde  $i$ , tiene la forma de:

$$i = \frac{0.5}{\left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) + (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\}}
 \tag{A-148}$$

Es mediante el empleo de dicho factor de proporcionalidad ( $i$ ), que es posible igualar independientemente cada uno de los términos del lado derecho de la expresión A-147 b, con cada uno de los términos de lado izquierdo de la expresión A-147 a, respectivamente. Obteniéndose de esta forma las expresiones A-149, A-150 y A-151, las cuales permiten determinar la población (contenido) de las diadas TT, CT o TC y CC, en términos de las fracciones mol que representan cada una de las diferentes señales de resonancia que contribuyen a cada tipo de diada sin importar si la distribución de dichas unidades en el copolímero es al azar o en bloque.

$$\text{TT} = \frac{0.5 \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right)^2}{\left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) + (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\}}
 \tag{A-149}$$

$$CT = TC = \frac{0.5 \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4})}{\left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) + (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\}} \quad (A-150)$$

$$CC = \frac{0.5 (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4})^2}{\left\{ \left( \sum_{i=8}^{i=9} X_{S_i} + \sum_{i=11}^{i=14} X_{S_i} - X_{S_1} \right) + (X_{S_3} + X_{S_A} + X_{S_4}) \right\}} \quad (A-151)$$

### Longitud Promedio de Bloques.

En cualquier copolímero, consistente de las unidades A, B, C, ..., X; la longitud promedio de los bloques que pueden formarse a partir de las diferentes unidades estructurales, puede ser determinadas mediante las expresiones propuestas Chen Xiaonong<sup>(84)</sup> (expresión A-42 y A-43). Es a partir de estas dos expresiones que se realiza el planteamiento de las expresiones que permiten determinar las longitudes promedio de los diferentes tipos de bloques que pueden formarse en copolímeros SBR; dichas expresiones son las siguientes:

Longitud promedio para bloques formados a base de unidades *cis*.

$$L_c = \left( 1 + \frac{CC}{CT + CS + CV} \right) \quad (A-152)$$

Longitud promedio para bloques formados a base de unidades *trans*.

$$L_t = \left( 1 + \frac{TT}{CT + TS + TV} \right) \quad (A-153)$$

Longitud promedio para bloques formados a base de unidades *cis* y *trans*.

$$L_{c,t} = 1 + \left( \frac{CC + TT + 2CT}{CS + CV + TV + TS} \right) \quad (A-154)$$

Longitud promedio para bloques formados a base de unidades vinílicas y estirénicas.

$$L_{v,s} = 1 + \left( \frac{SV + VS + SS + VV}{CS + TS + CV + TV} \right) \quad (A-155)$$

Debido a que los porcentajes (fracciones mol) para las diadas VV, SS, VS y SV, no pueden ser obtenidos independientemente debido al traslape de las señales correspondientes, las longitudes promedio de bloques  $L_{(s)}$ ,  $L_{(v)}$ ,  $L_{(c,v)}$ ,  $L_{(c,s)}$ ,  $L_{(t,v)}$  y  $L_{(t,s)}$  no pueden ser obtenidas; sin embargo, aquellas longitudes para bloques de mezclas de unidades *cis* y *trans* con unidades vinílicas y/o estirénicas ( $L_{c,(v,s)}$  y  $L_{t,(v,s)}$ ) pueden ser generadas, dichas expresiones tienen la forma de:

$$L_{c,(v,s)} = 1 + \left( \frac{CC + 2CV + 2CS + SK}{CT + TV + TS} \right) \quad (A-156)$$

$$L_{t,(v,s)} = 1 + \left( \frac{TT + 2TV + 2TS + SK}{CT + CV + CS} \right) \quad (A-157)$$

### Número Promedio de Bloques.

De igual forma, ya que es posible que las diferentes unidades estructurales (*cis*, *trans*, vinílicas y estirénicas) presentes en copolímeros SBR aniónicos, puedan formar bloques con diferentes longitudes; sin embargo, es también posible que a lo largo de las cadenas poliméricas no solamente se forme un solo bloque de cada uno de los diferentes tipos, si no que es posible que se formen un gran número de estos bloques. En este sentido las expresiones para determinar dichos números promedio pueden ser derivadas a partir de las expresiones planteadas por Katritzky<sup>(83)</sup> (expresiones A-50 y A-51):

Número promedio de bloque formados a base de unidades *cis*:

$$N_c = \left( \frac{\% C}{L_c} \right) \quad (A-158)$$

Número promedio de bloque formados a base de unidades *trans*:

$$N_t = \left( \frac{\% T}{L_t} \right) \quad (A-159)$$

Número promedio para bloques formados a base de mezclas de unidades *cis-trans*:

$$N_{c,t} = \left( \frac{\% C + \% T}{L_{c,t}} \right) \quad (A-160)$$

Número promedio para bloques formados a base de mezclas de unidades vinílicas-estirénicas:

$$N_{v,s} = \left( \frac{\% V + \% S}{L_{v,s}} \right) \quad (A-161)$$

Por otra parte, debido a que los porcentajes (fracciones mol) para las diadas VV, SS, VS y SV, no pueden ser obtenidos independientemente debido al traslape de las señales correspondientes, los números promedio de bloques  $N_{(s)}$ ,  $N_{(v)}$ ,  $N_{(c,v)}$ ,  $N_{(c,s)}$ ,  $N_{(t,v)}$  y  $N_{(t,s)}$  no pueden ser obtenidos; sin embargo, los números promedio para bloques formados a base de mezclas de unidades *cis* y *trans* con unidades vinílicas y/o estirénicas ( $N_{c,(v,s)}$  y  $N_{t,(v,s)}$ ) pueden ser generados mediante el empleo de las expresiones siguientes:

$$N_{c,(v,s)} = \left( \frac{\% C + \% S + \% V}{L_{c,(v,s)}} \right) \quad (A-162)$$

$$N_{t,(v,s)} = \left( \frac{\% T + \% S + \% V}{L_{t,(v,s)}} \right) \quad (A-163)$$

### Tendencias de la copolimerización.

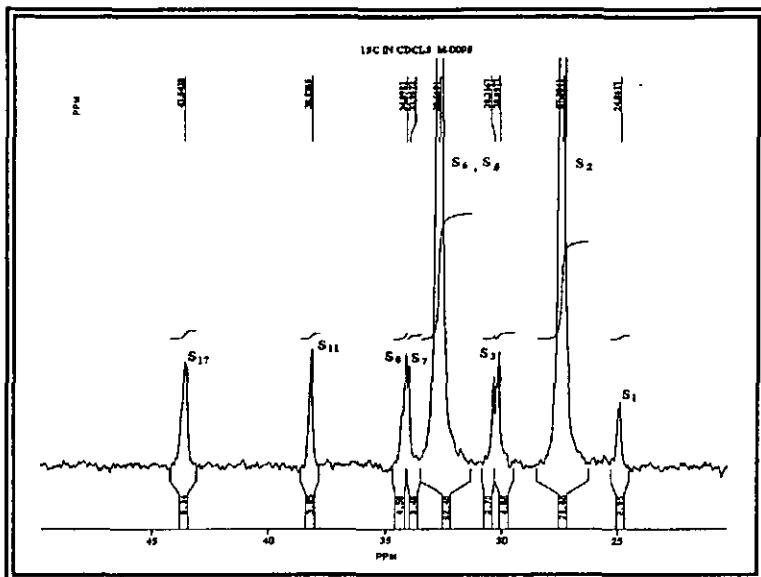
Con base en las longitudes promedio y números promedio de bloques, Chen Xiaonong<sup>(84)</sup> explicó la tendencia de dos monómeros a distribuirse en las cadenas poliméricas en un copolímero mediante un parámetro que definió como: el valor absoluto de la diferencia entre el número promedio de los bloques de unidades estructurales diferentes,  $N_{A,B}$ , y los números promedio de los bloques de unidades estructurales iguales,  $N_A$  y  $N_B$ , de manera tal que entre mayor es el valor de la diferencia de dicho parámetro, mayor es la tendencia hacia producir la mezcla del bloque A-B, como se indica en la expresión A-58; en base a esto se propone la determinación de la tendencia a la formación de bloques formados a partir de unidades *cis* y *trans* con unidades vinílicas y/o estirénicas en copolímeros SBR, mediante el empleo de las siguientes expresiones las cuales fueron derivadas a partir de la expresión A-58:

$$\left| N_{c,(v,s)} - N_c - N_{v,s} \right| \quad (A-164)$$

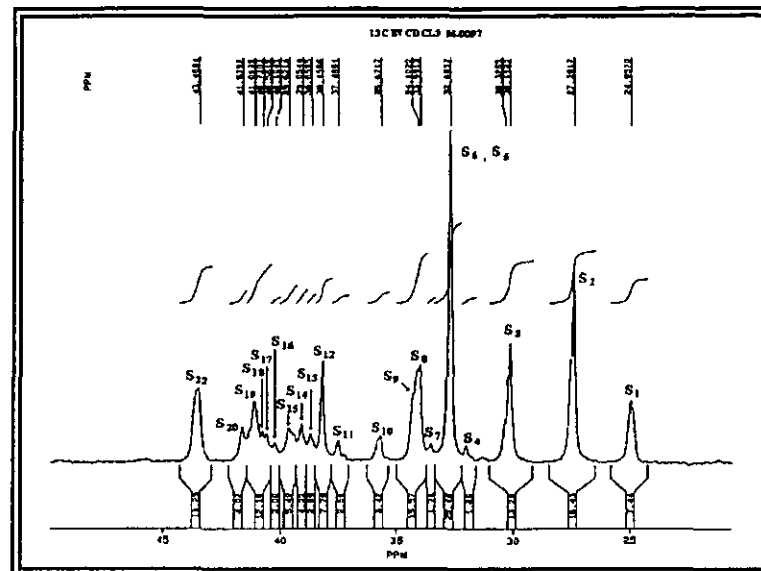
$$\left| N_{t,(v,s)} - N_t - N_{v,s} \right| \quad (A-165)$$



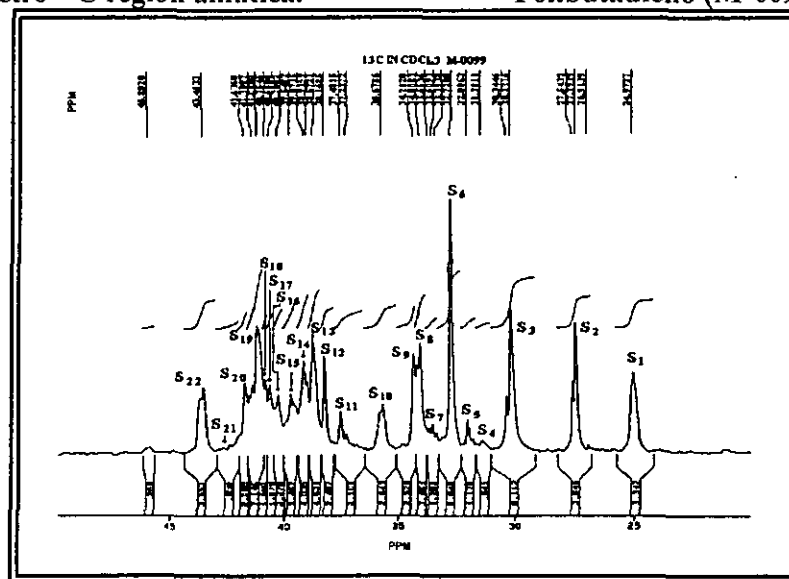
## **APÉNDICE B.**



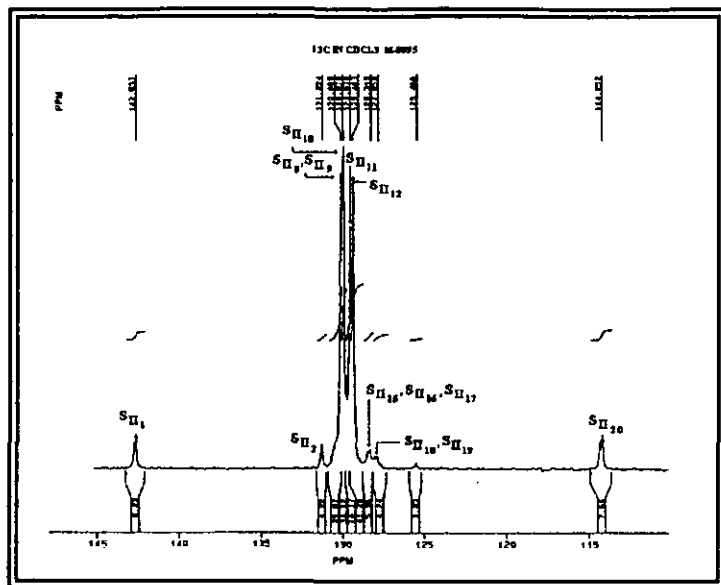
Polibutadieno (M-0095), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



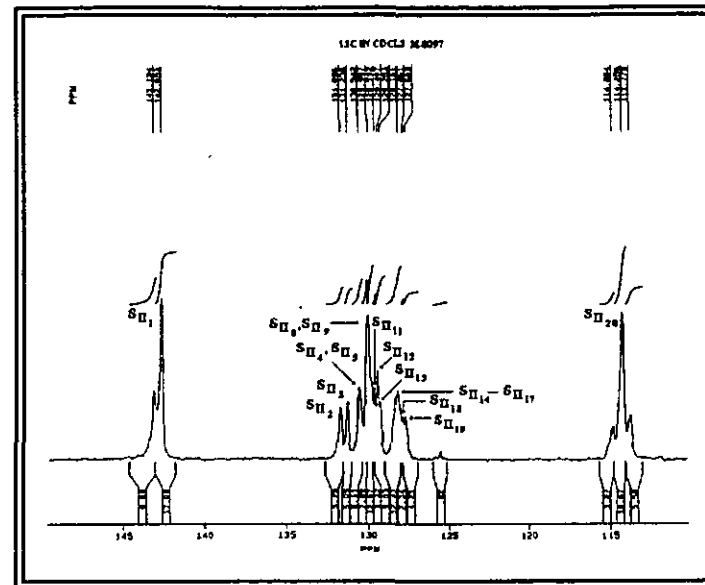
Polibutadieno (M-0097), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



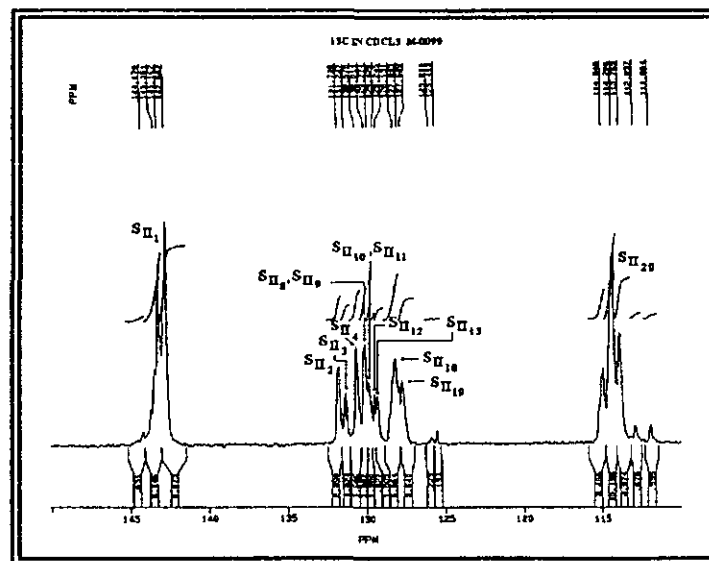
Polibutadieno (M-0099), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



Polibutadieno (M-0095), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.

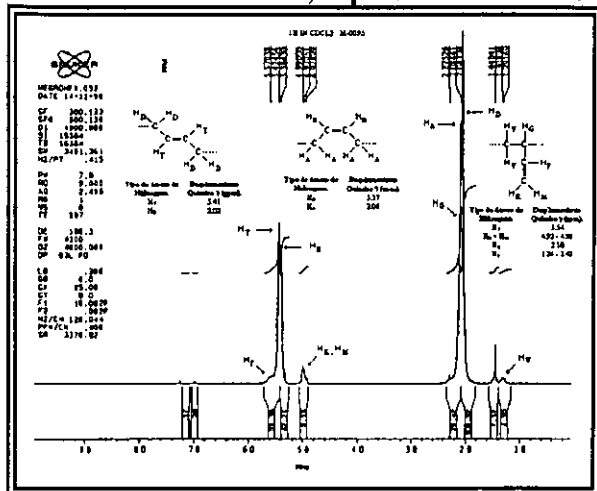


Polibutadieno (M-0097), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.

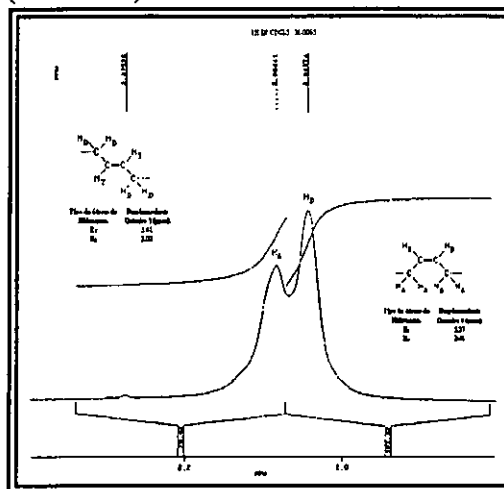


Polibutadieno (M-0099), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.

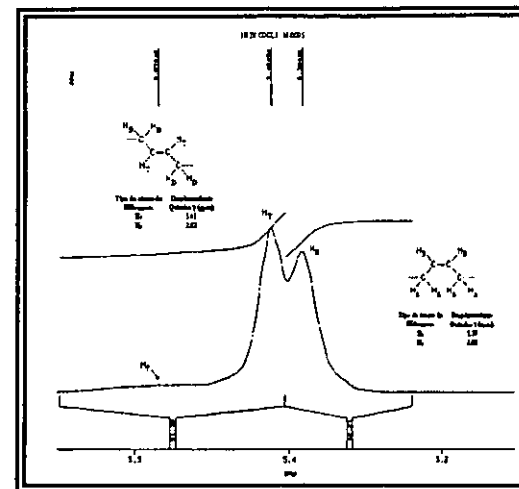
Muestra M-0095; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz).



Espectro general de RMN de  $^1\text{H}$ .

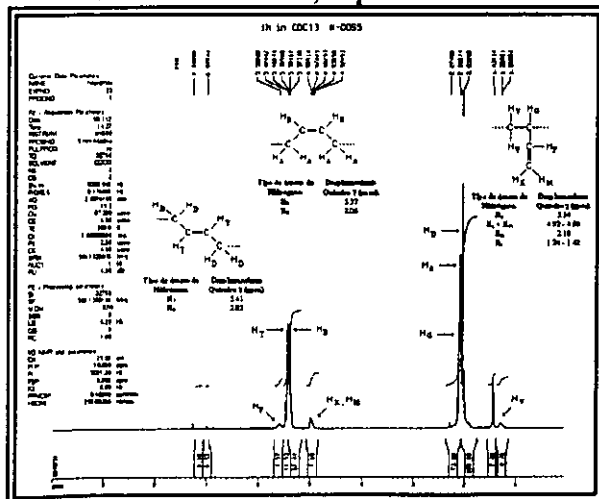


Amplificación región alifática.

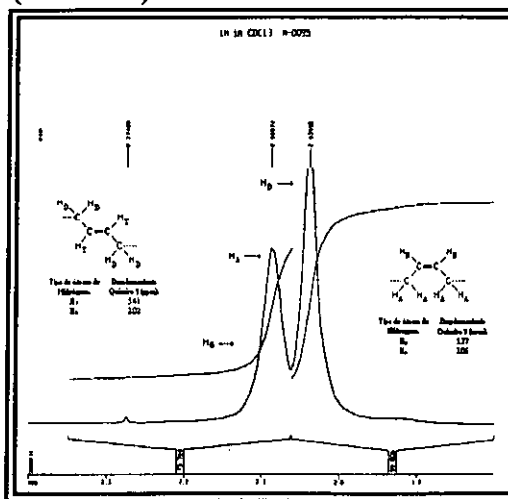


Amplificación región olefínica.

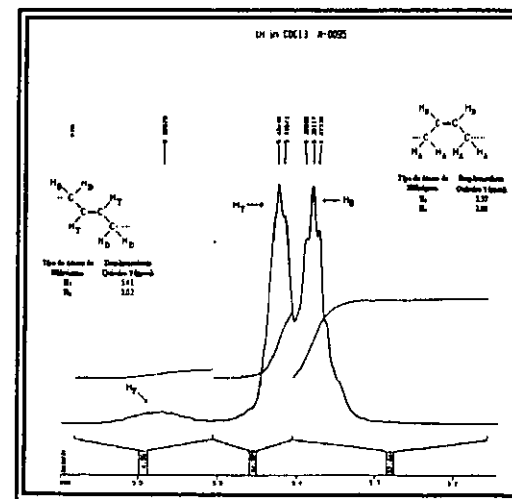
Muestra M-0095; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz).



Espectro general de RMN de  $^1\text{H}$ .

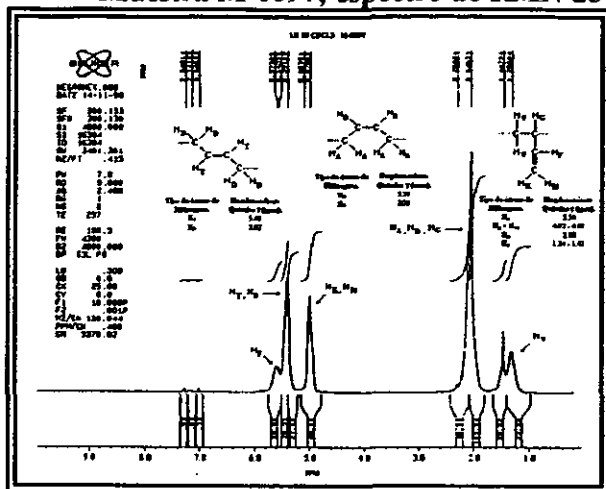


Amplificación región alifática.

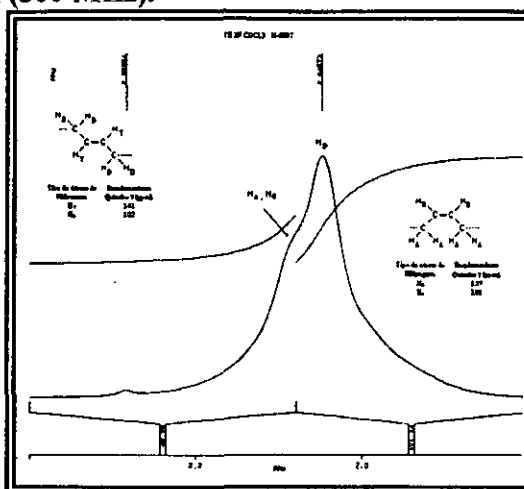


Amplificación región olefínica.

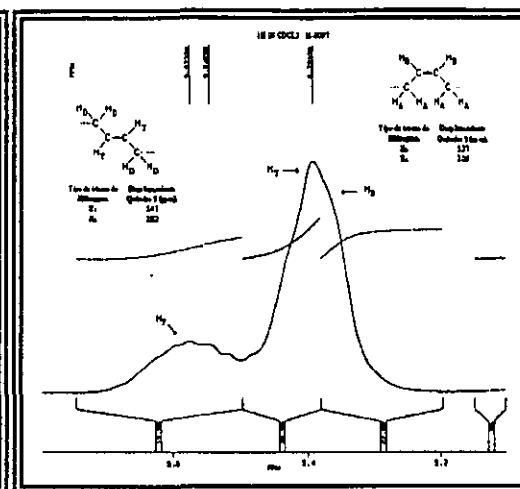
Muestra M-0097; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz).



Espectro general de RMN de  $^1\text{H}$ .

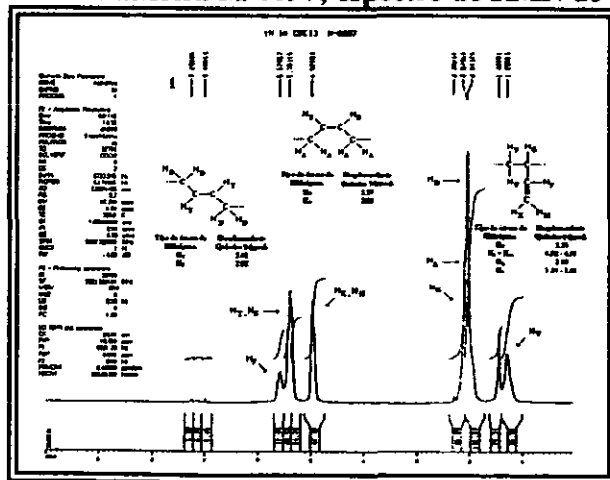


Amplificación región alifática.

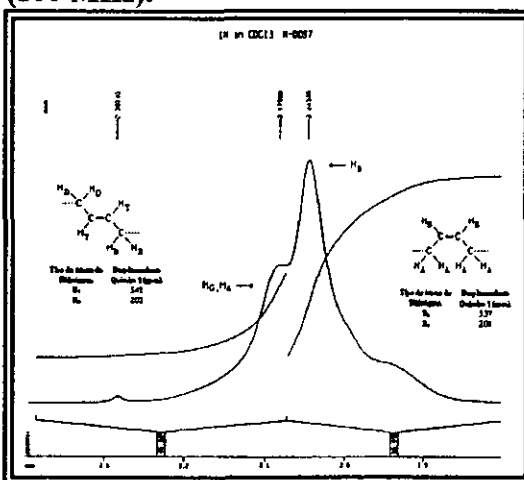


Amplificación región olefínica.

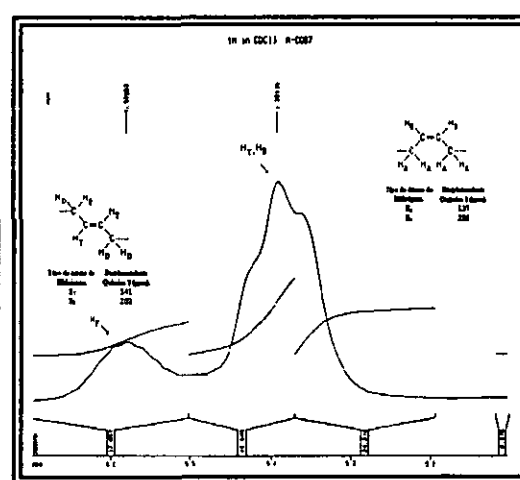
Muestra M-0097; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz).



Espectro general de RMN de  $^1\text{H}$ .

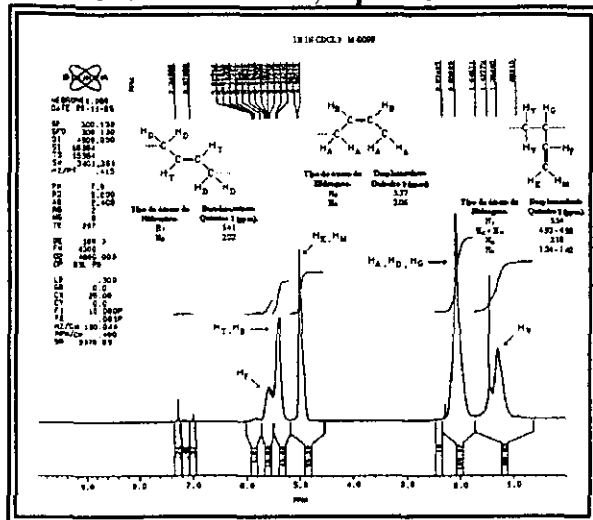


Amplificación región alifática.

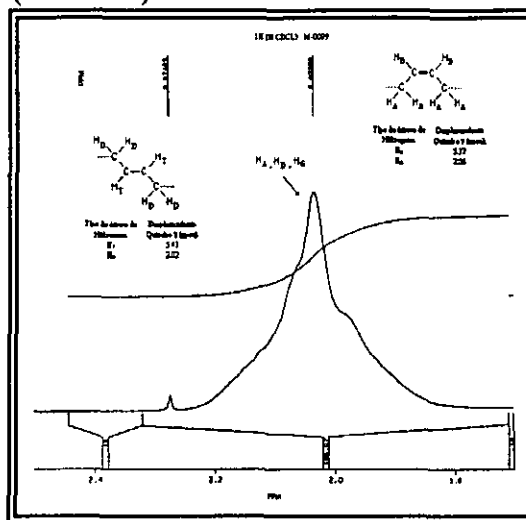


Amplificación región olefínica.

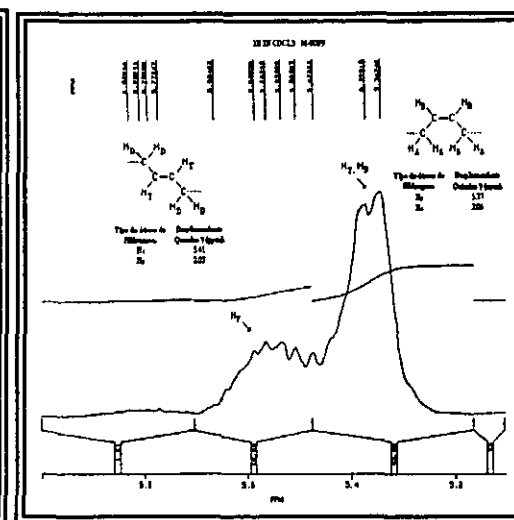
Muestra M-0099; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz).



Espectro general de RMN de  $^1\text{H}$ .

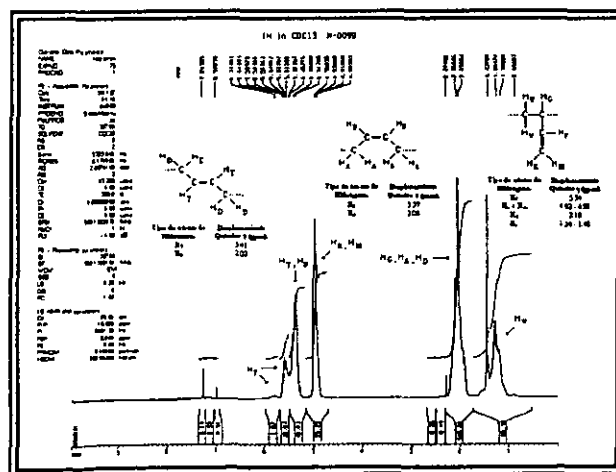


Amplificación región alifática.

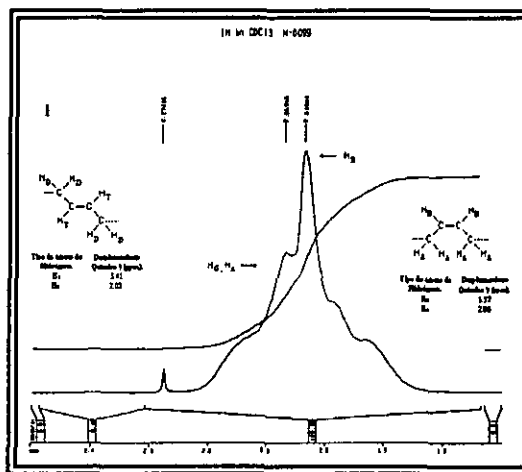


Amplificación región olefínica.

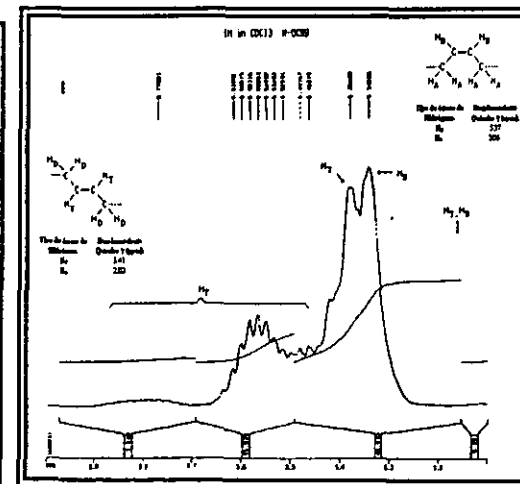
Muestra M-0099; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz).



Espectro general de RMN de  $^1\text{H}$ .

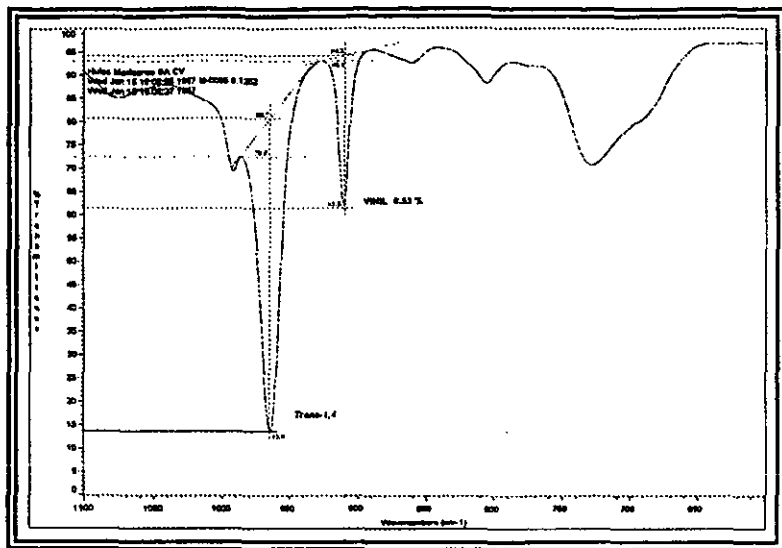


Amplificación región alifática.

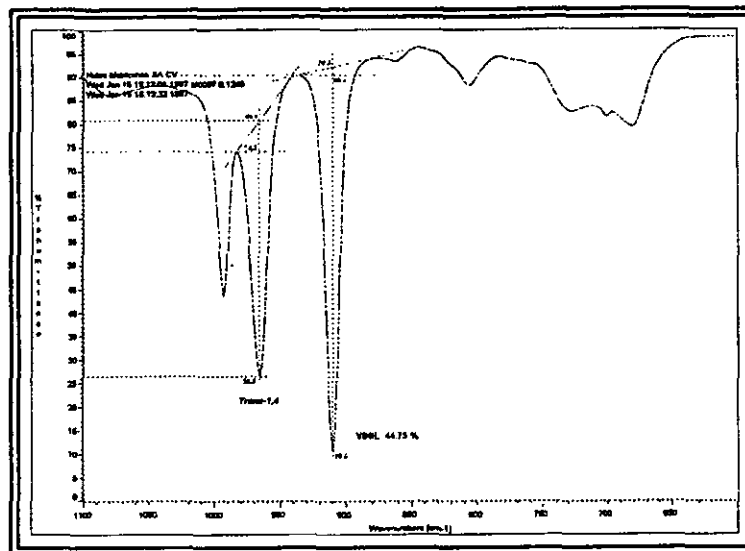


Amplificación región olefínica.

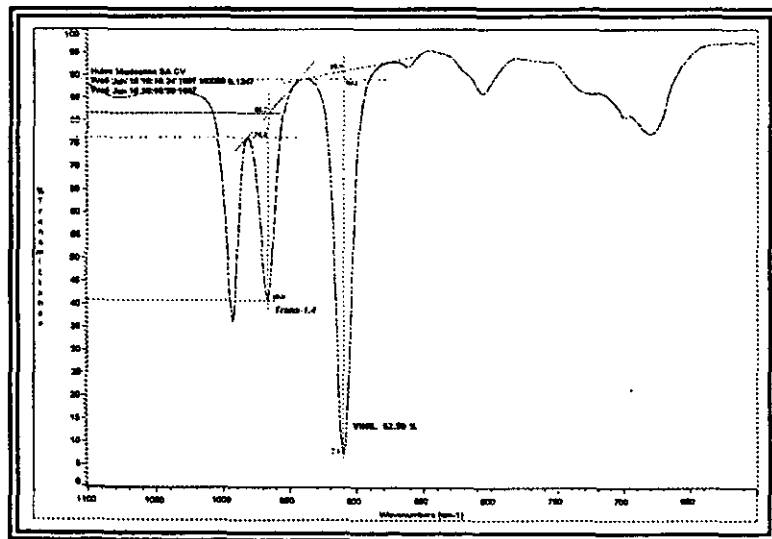
Espectros de Infrarrojo con Transformada Fouriere.



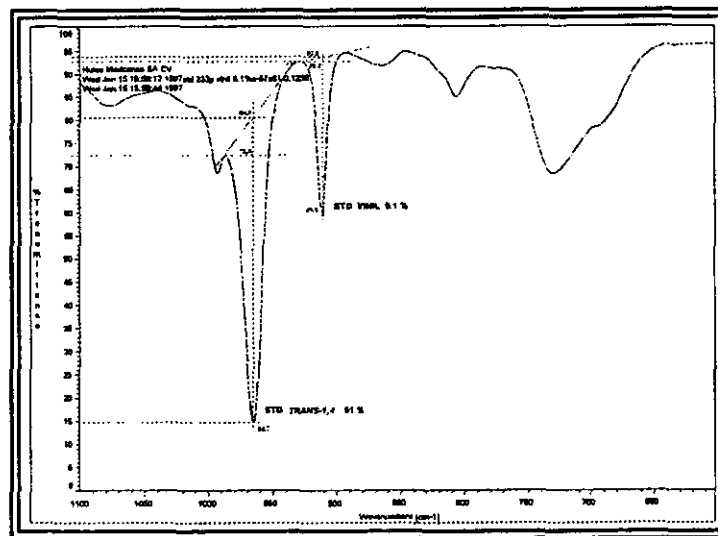
Espectro de FTIR., Muestra M-0095.



Espectro de FTIR, Muestra M-0097.



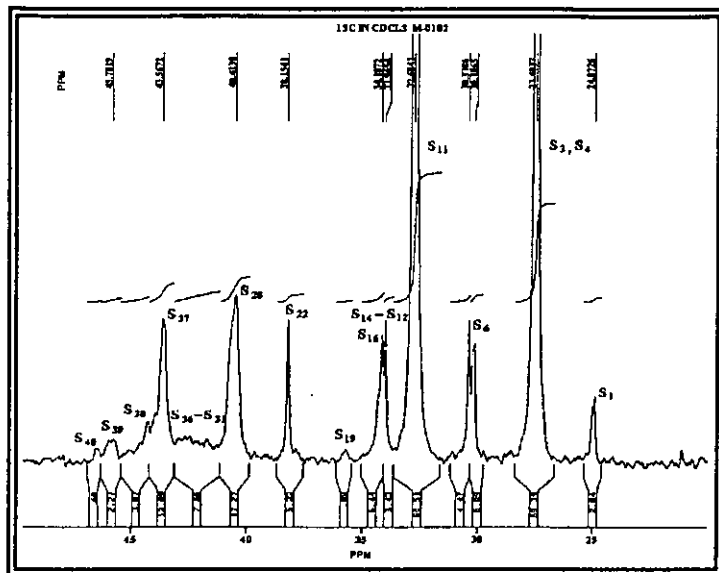
Espectro de FTIR, Muestra M-0099.



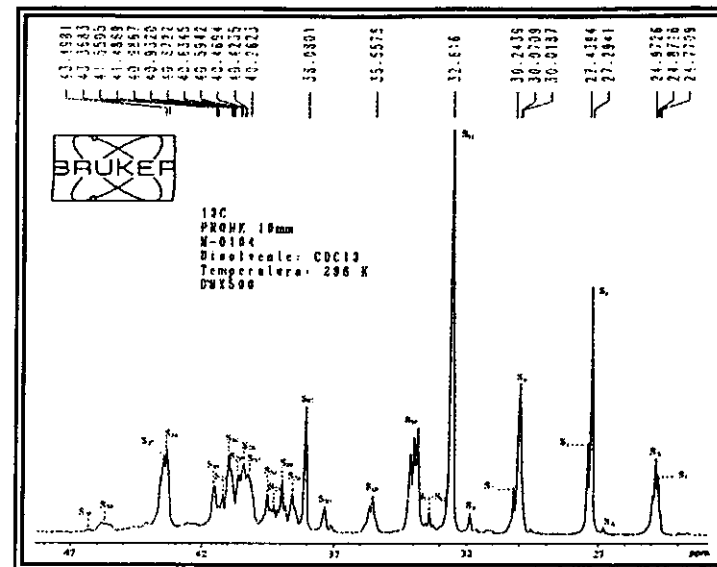
Espectro de FTIR, Estandar polibutadieno.

## **APÉNDICE C.**

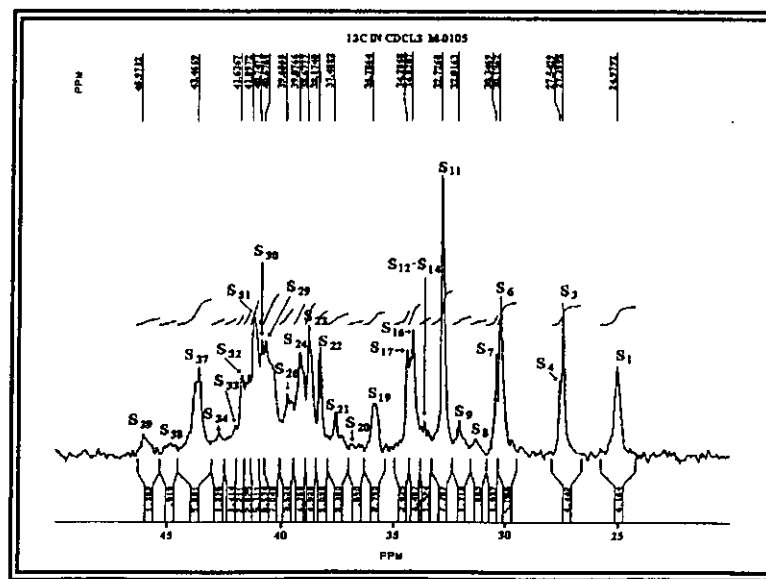




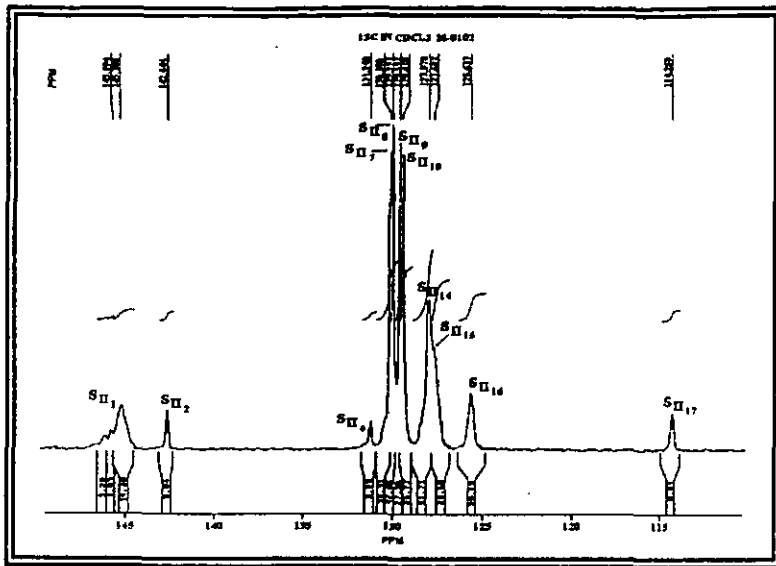
SBR bloque (M-0102), espectro <sup>13</sup>C región alifática.



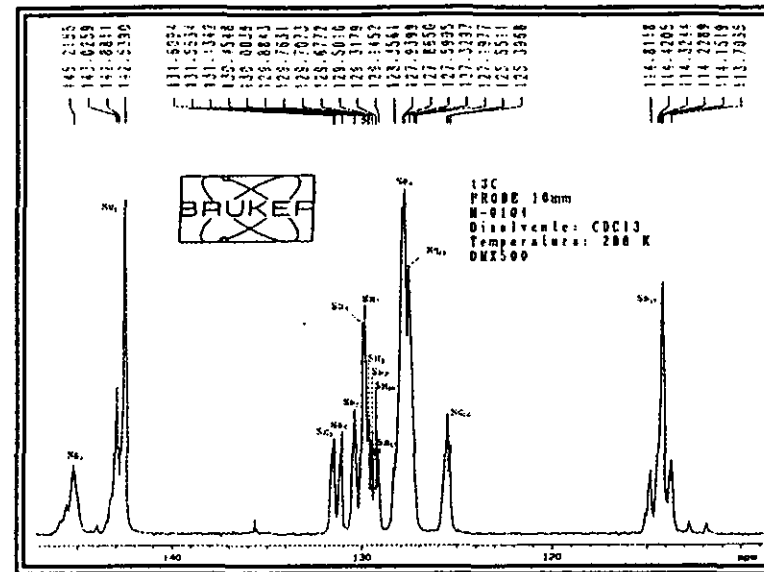
SBR bloque (M-0104), espectro <sup>13</sup>C región alifática.



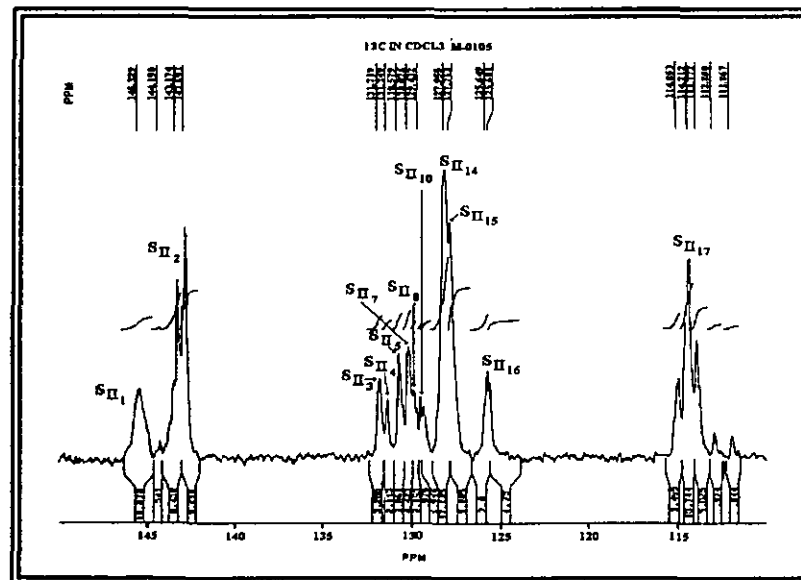
SBR bloque (M-0105), espectro <sup>13</sup>C región alifática.



SBR bloques (M-0102), espectro <sup>13</sup>C región olefínica.

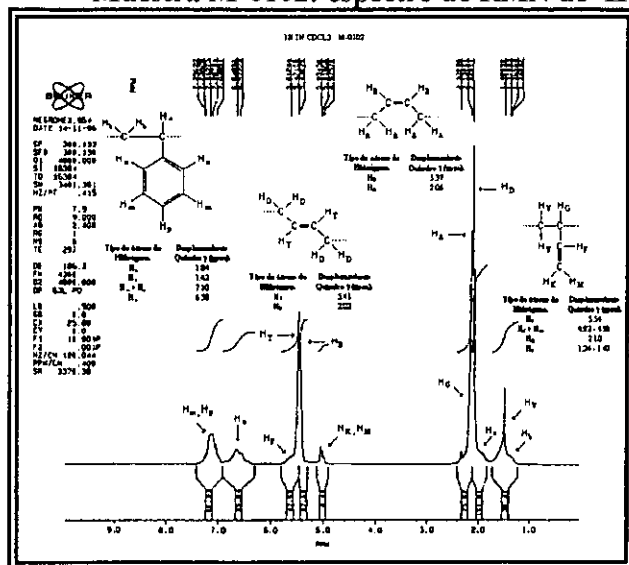


SBR bloques (M-0104), espectro <sup>13</sup>C región olefínica.

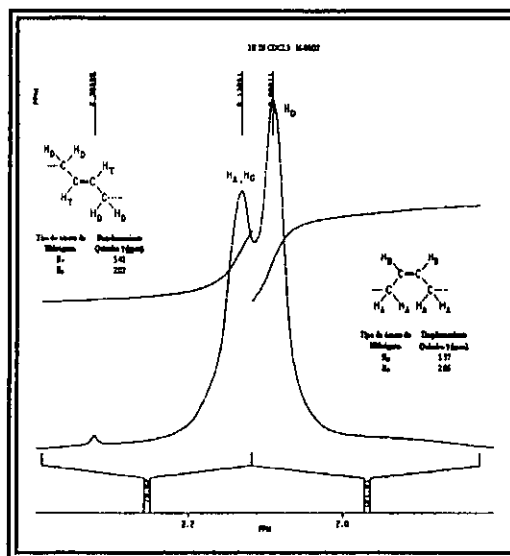


SBR bloques (M-0105), espectro <sup>13</sup>C región olefínica.

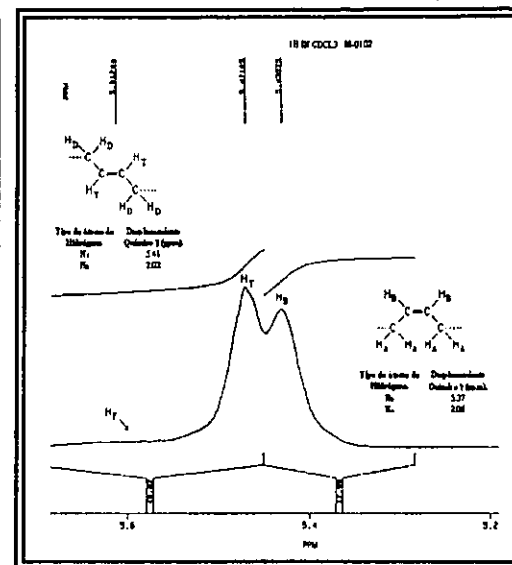
Muestra M-0102: espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz).



Espectro general de RMN de <sup>1</sup>H.

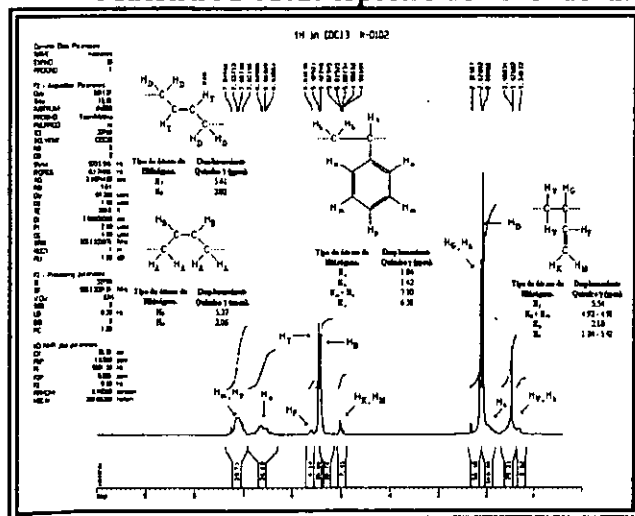


Amplificación región alifática.

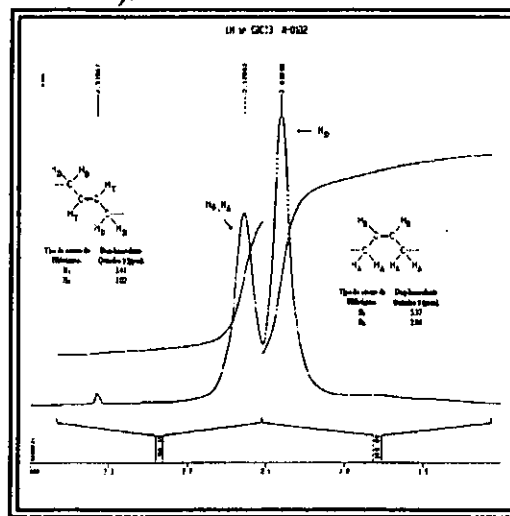


Amplificación región olefínica.

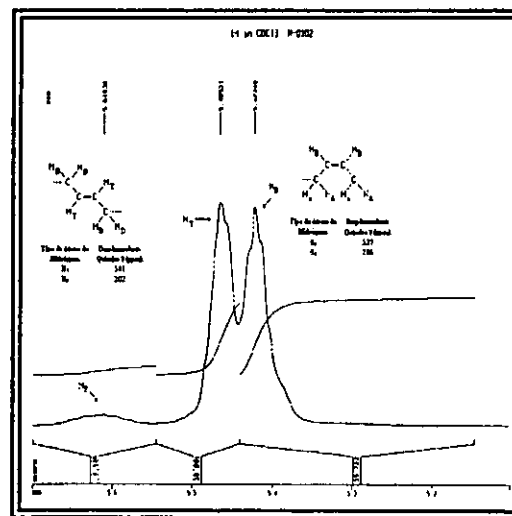
Muestra M-0102: espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz).



Espectro general de RMN de <sup>1</sup>H.

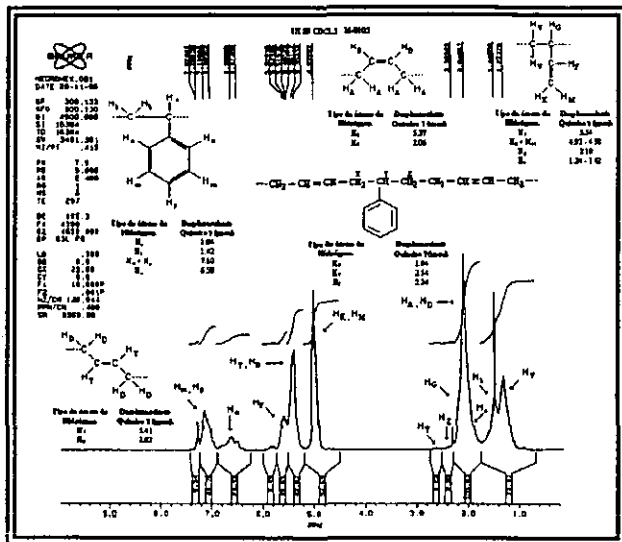


Amplificación región alifática.

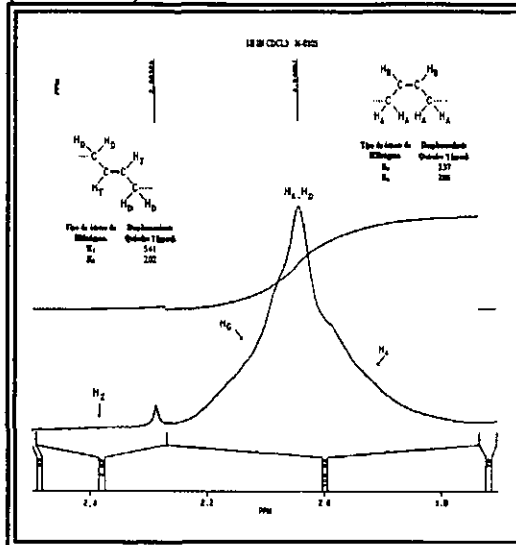


Amplificación región olefínica.

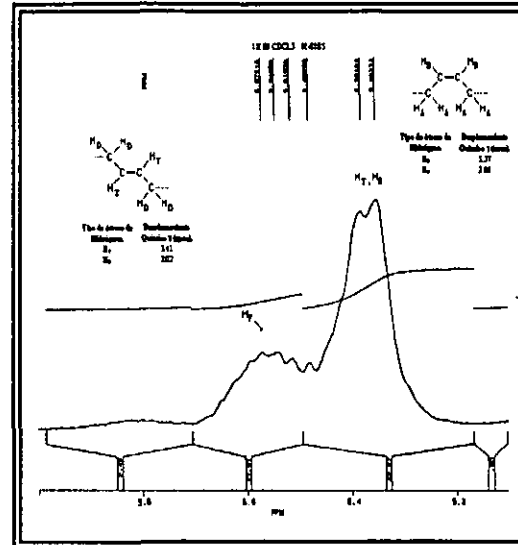
Muestra M-0105: espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz).



Espectro general de RMN de  $^1\text{H}$ .

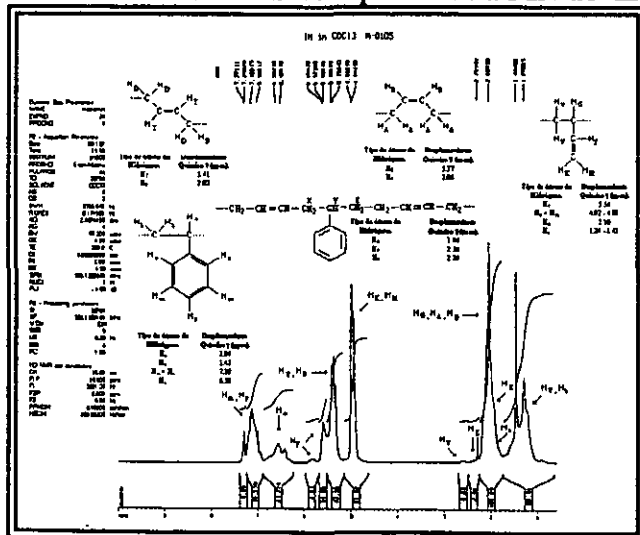


Amplificación región alifática.

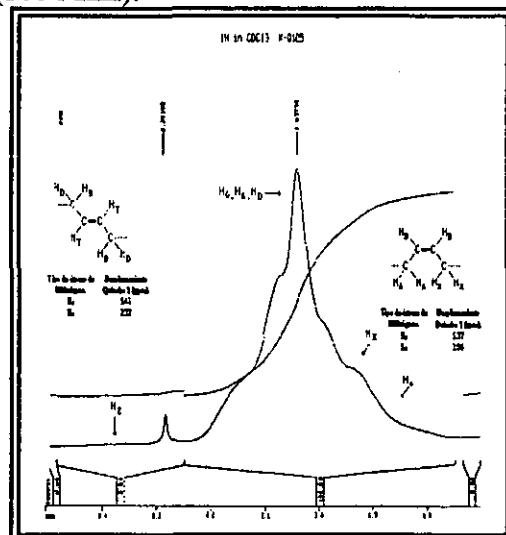


Amplificación región olefínica.

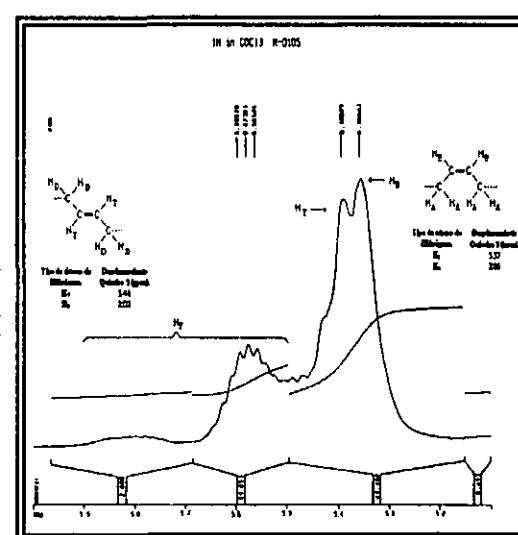
Muestra M-0105: espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz).



Espectro general de RMN de  $^1\text{H}$ .

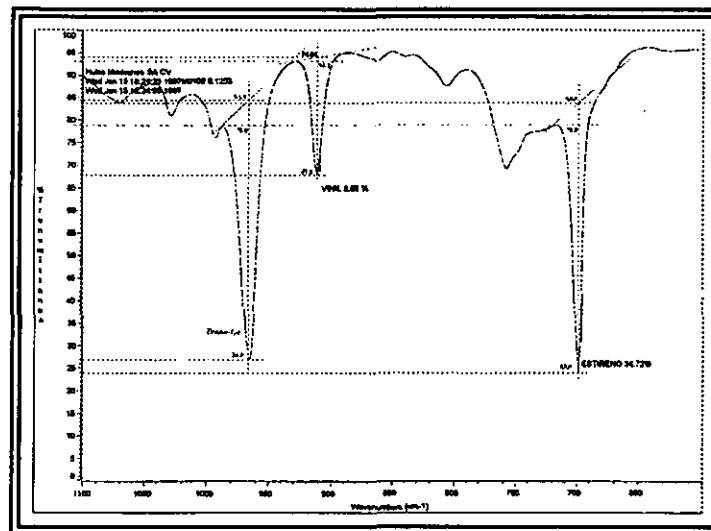


Amplificación región alifática.

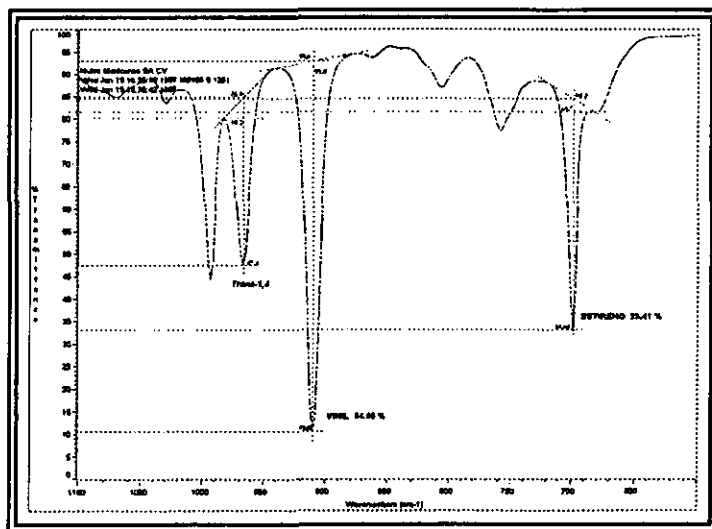


Amplificación región olefínica.

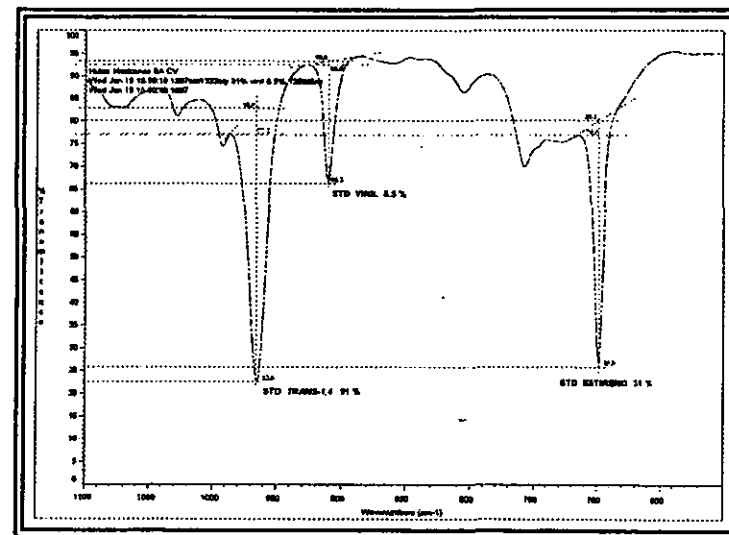
Espectrode Infrarrojo con Transformada de Fourier.



Espectro de FTIR, Muestra M-0102.

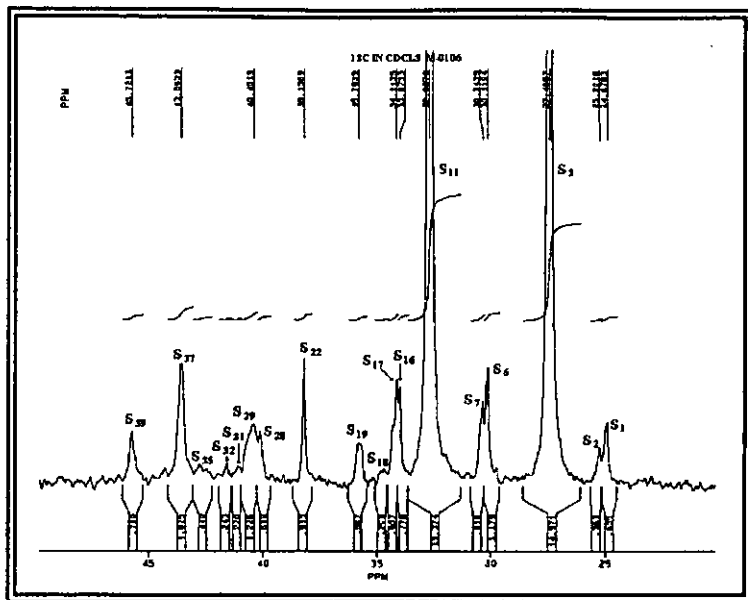


Espectro de FTIR Muestra M-0105.

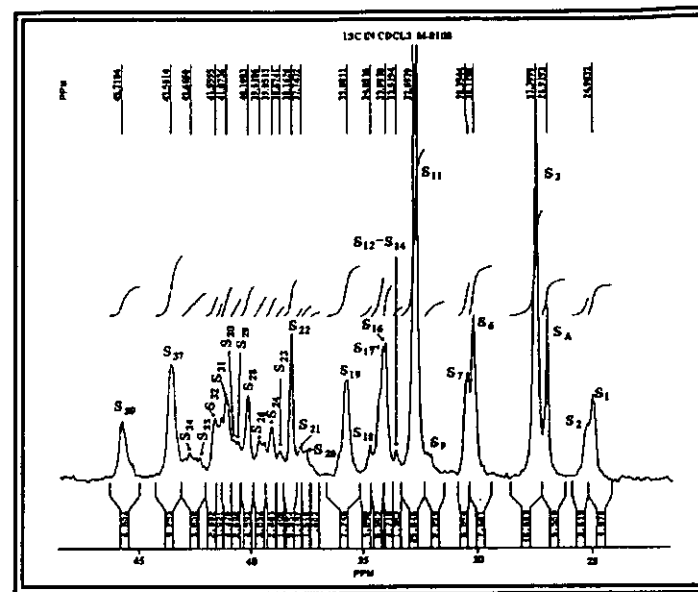


Espectro de FTIR, Estándar copolímeros SBR.

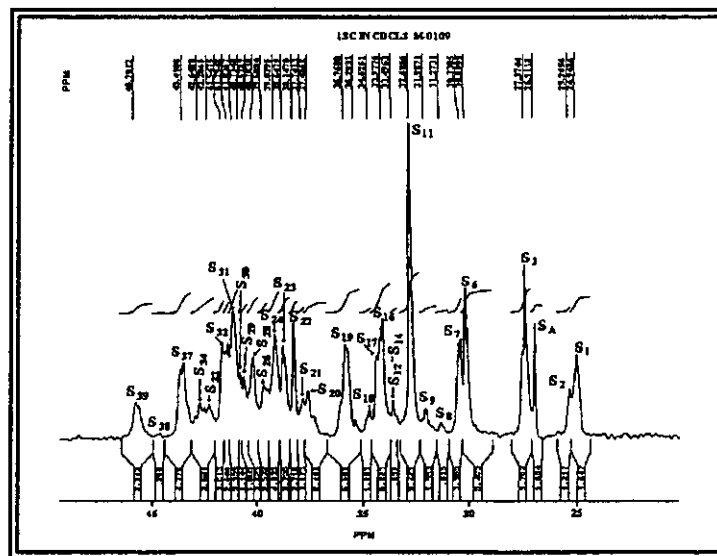
## **APÉNDICE D.**



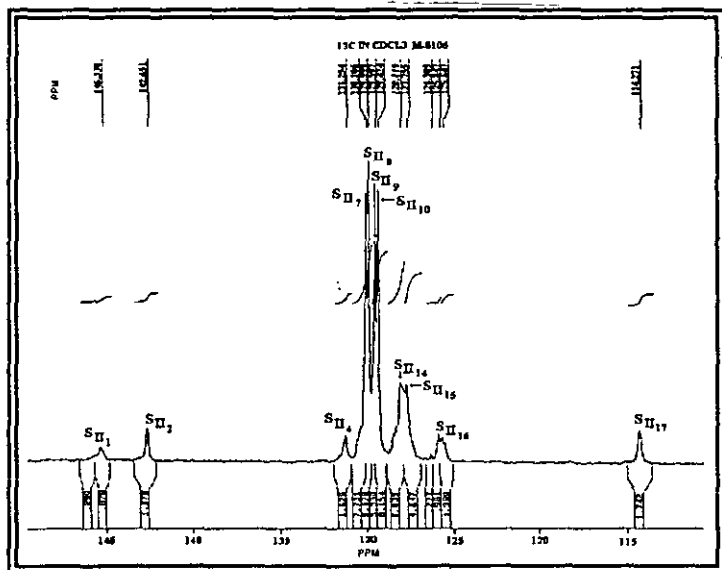
SBR al azar (M-0106), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



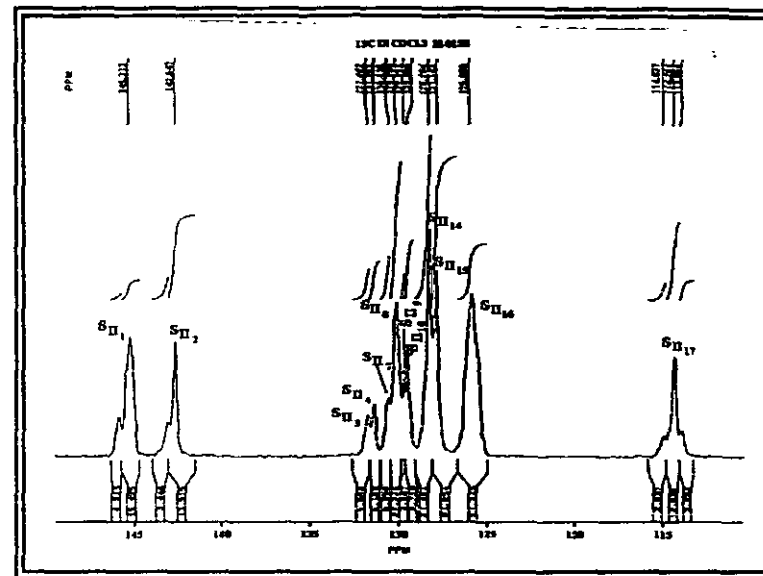
SBR al azar (M-0108), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



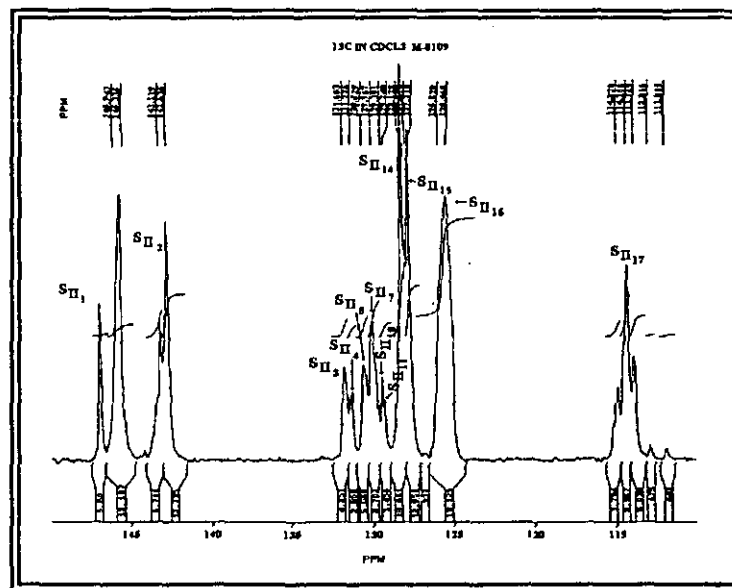
SBR al azar (M-0109), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



SBR al azar (M-0106), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.



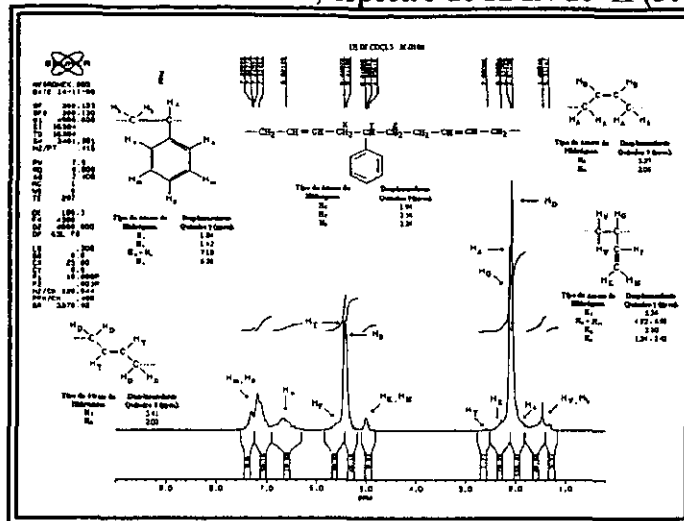
SBR al azar (M-0108), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.



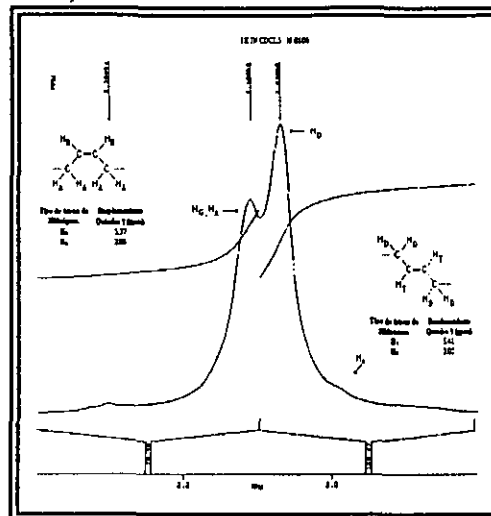
SBR al azar (M-0109), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.



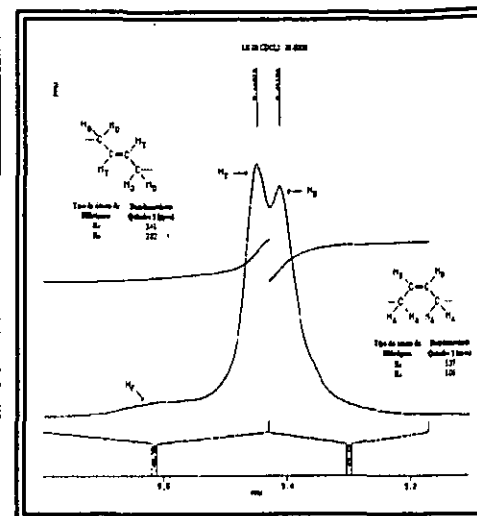
Muestra M-0106; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz)



Espectro general de RMN  $^1\text{H}$ .

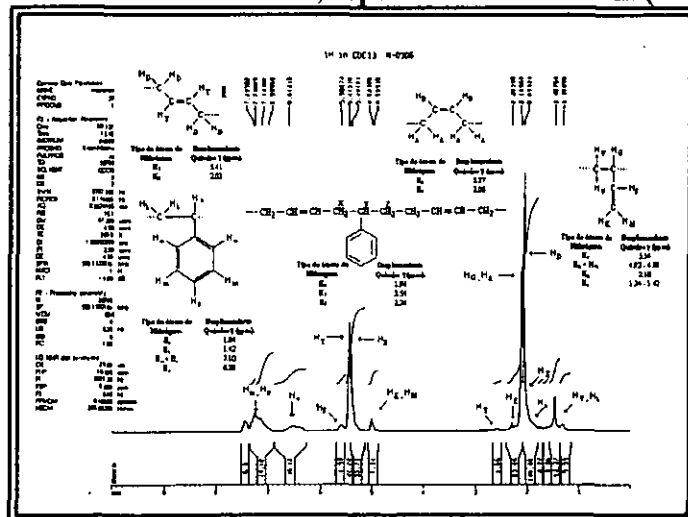


Amplificación región alifática.

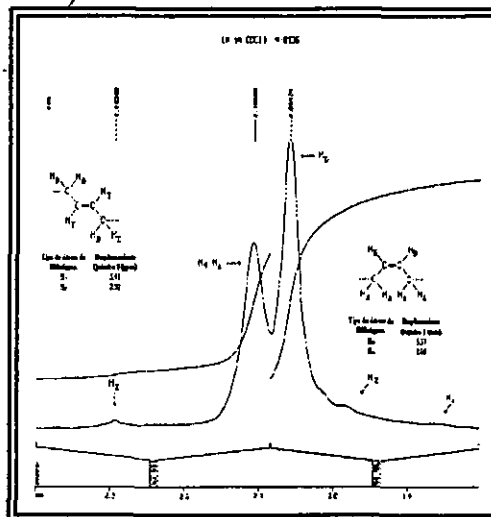


Amplificación región olefínica.

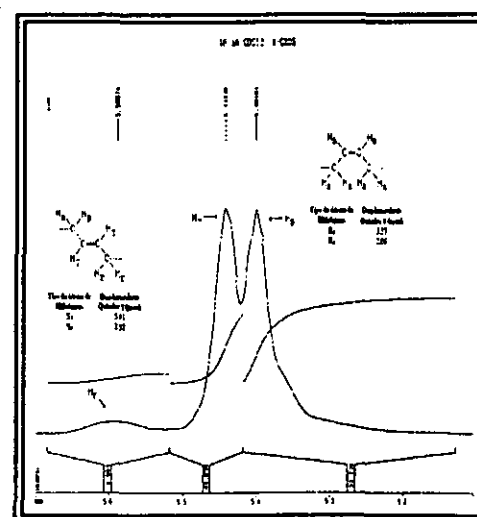
Muestra M-0106; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz)



Espectro general de RMN  $^1\text{H}$ .

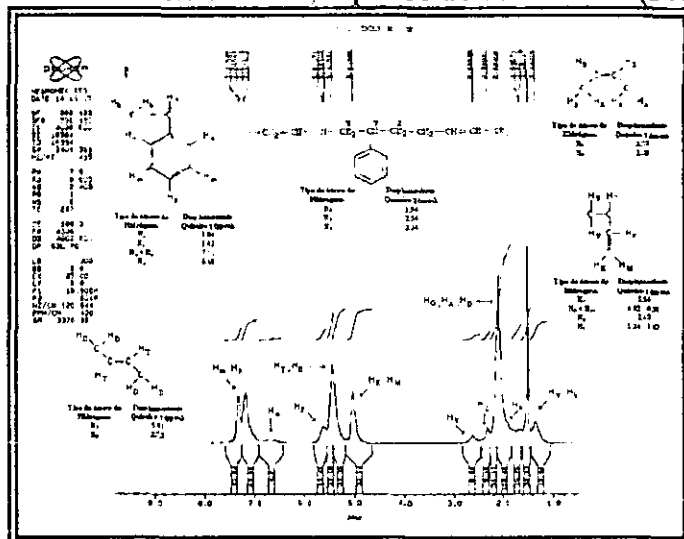


Amplificación región alifática.

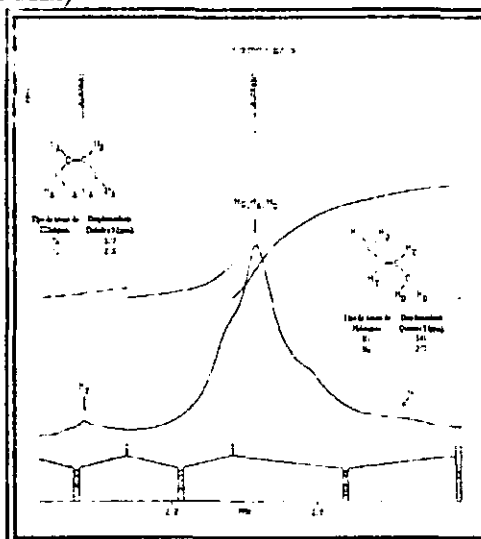


Amplificación región olefínica.

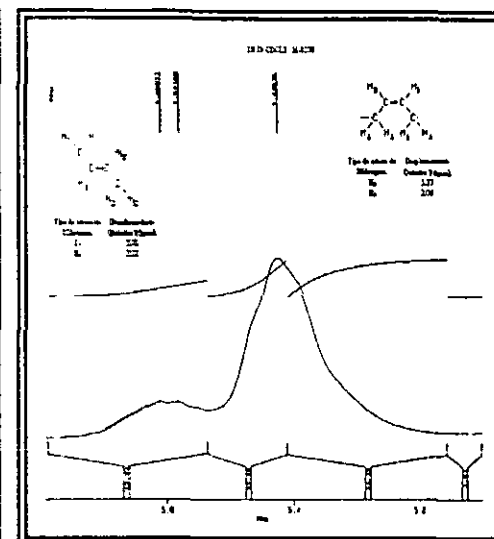
Muestra M-0108; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz)



Espectro general de RMN  $^1\text{H}$ .

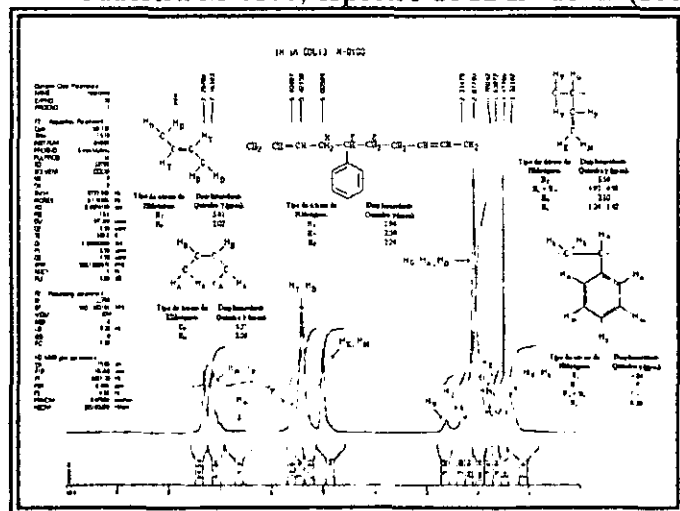


Amplificación región alifática.

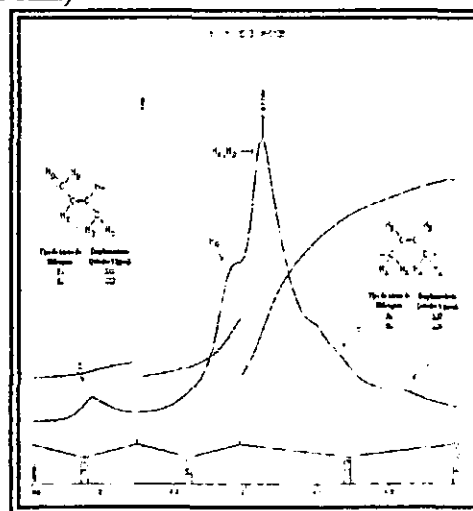


Amplificación región olefínica

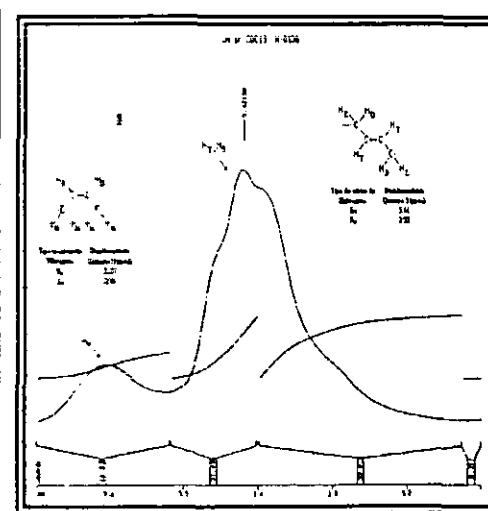
Muestra M-0108; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz)



Espectro general de RMN  $^1\text{H}$ .

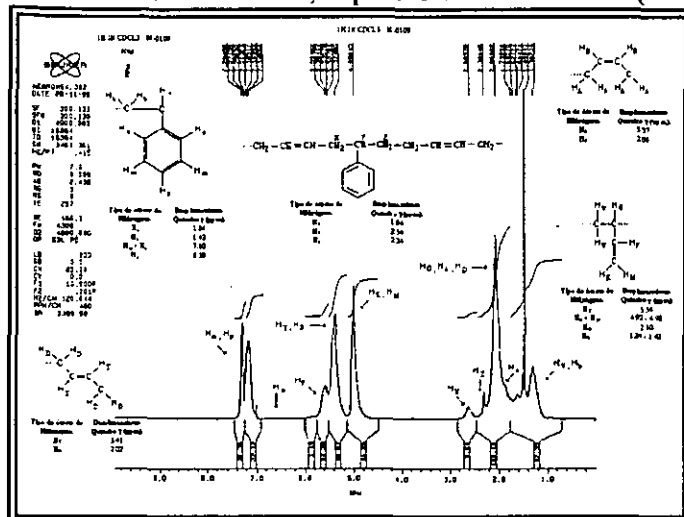


Amplificación región alifática.

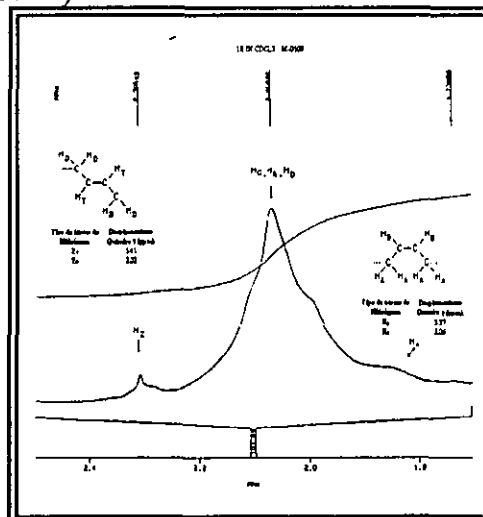


Amplificación región olefínica

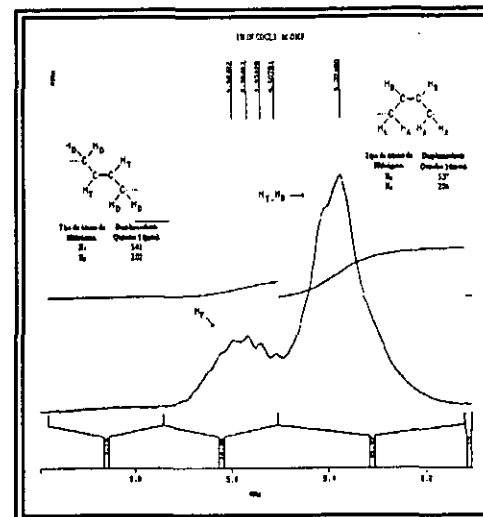
Muestra M-0109; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz)



Espectro general de RMN  $^1\text{H}$ .

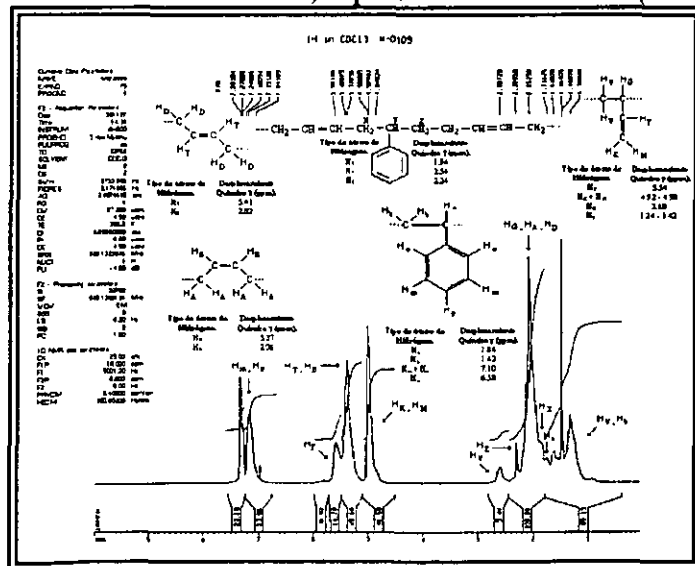


Amplificación región alifática.

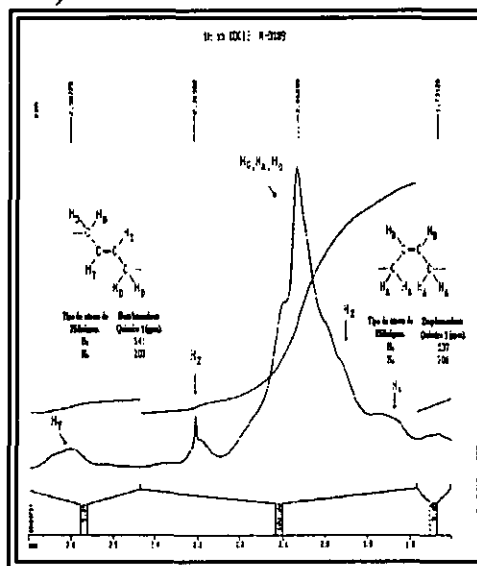


Amplificación región olefínica.

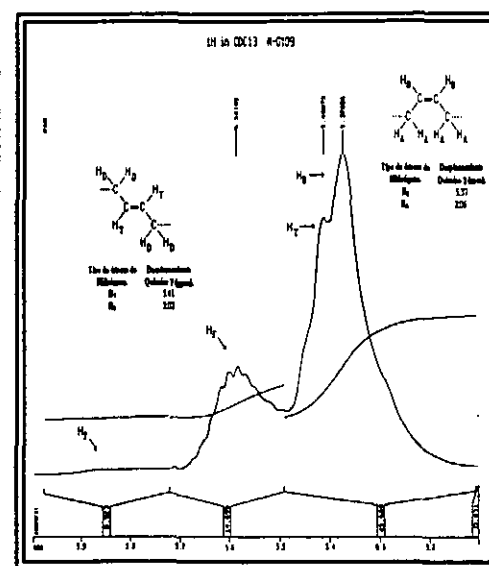
Muestra M-0109; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz)



Espectro general de RMN  $^1\text{H}$ .

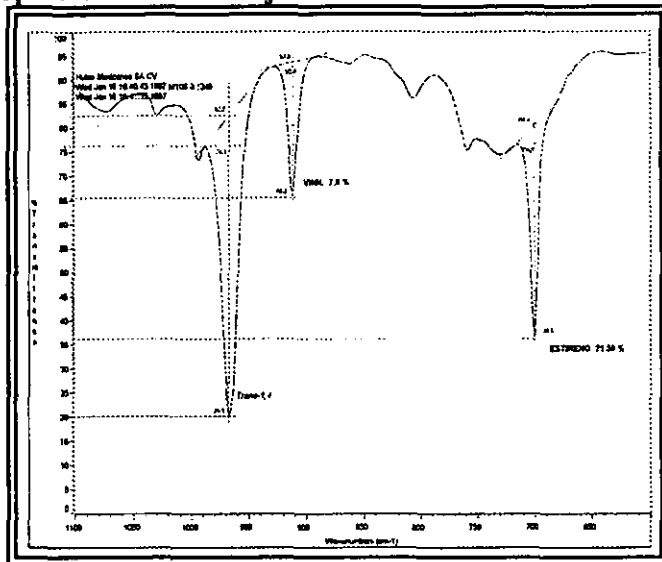


Amplificación región alifática.

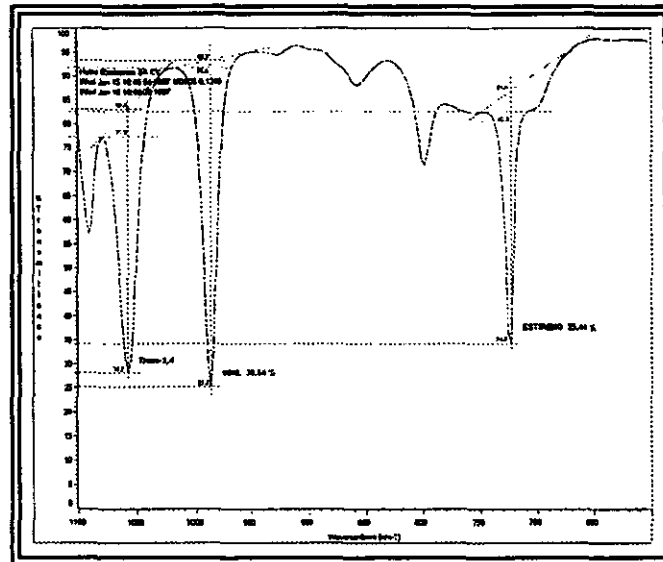


Amplificación región olefínica.

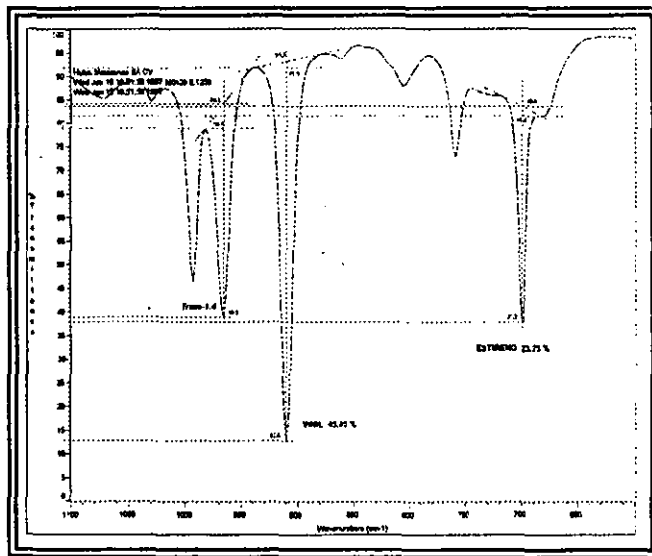
**Espectro de Infrarrojo con Transformada de Fourier.**



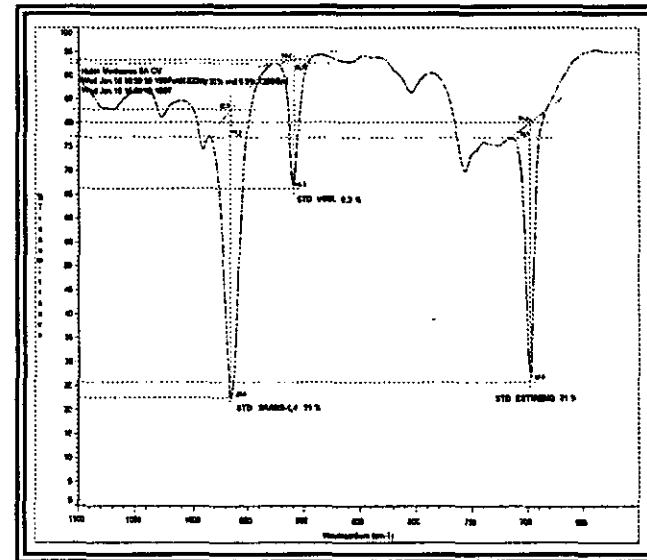
**Espectro de FTIR, Muestra M-0106.**



**Espectro de FTIR, Muestra M-0108.**

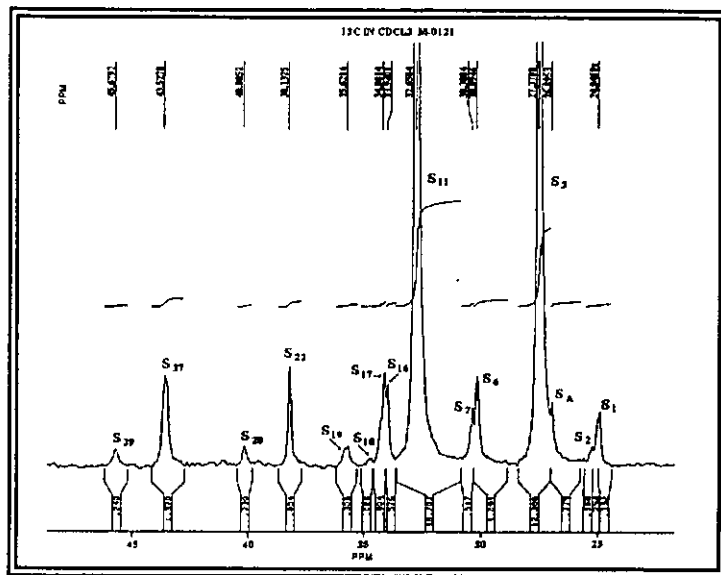


**Espectro de FTIR, Muestra M-0109.**

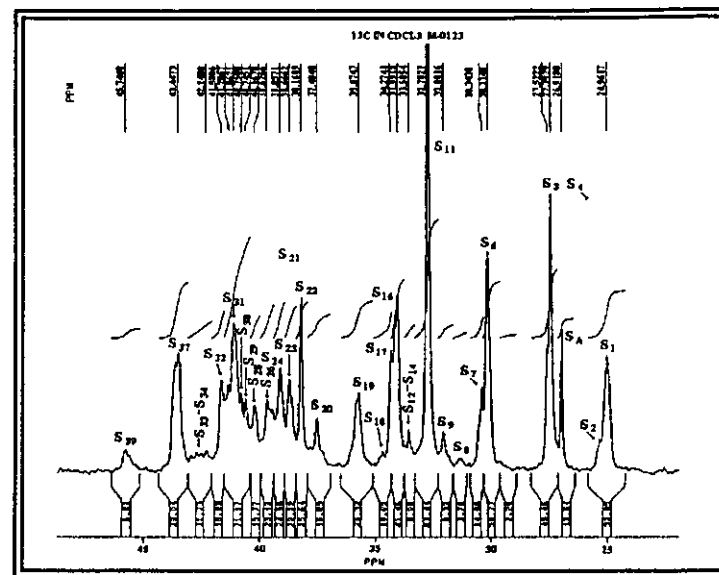


**Espectro de FTIR, Estandar copolímero SBR.**

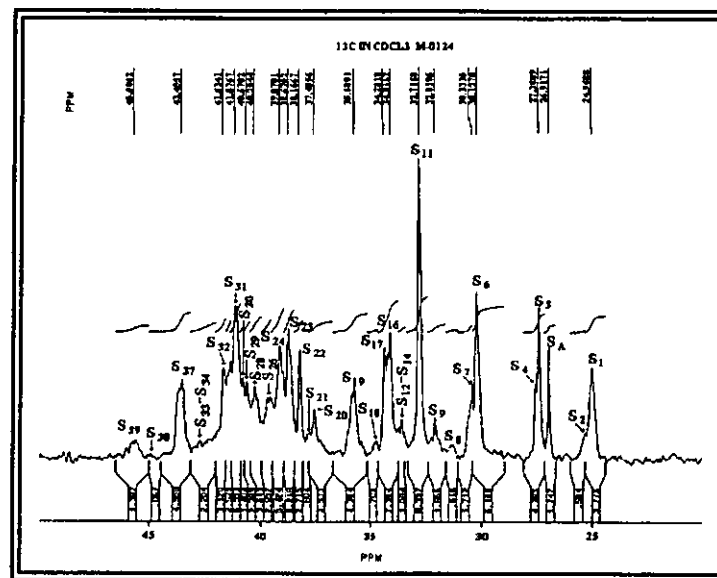
## **APÉNDICE E.**



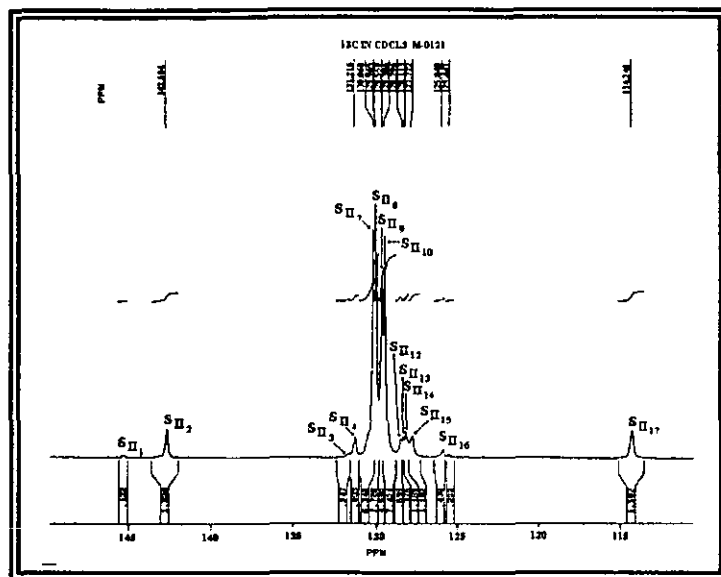
SBR al azar (M-0121), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



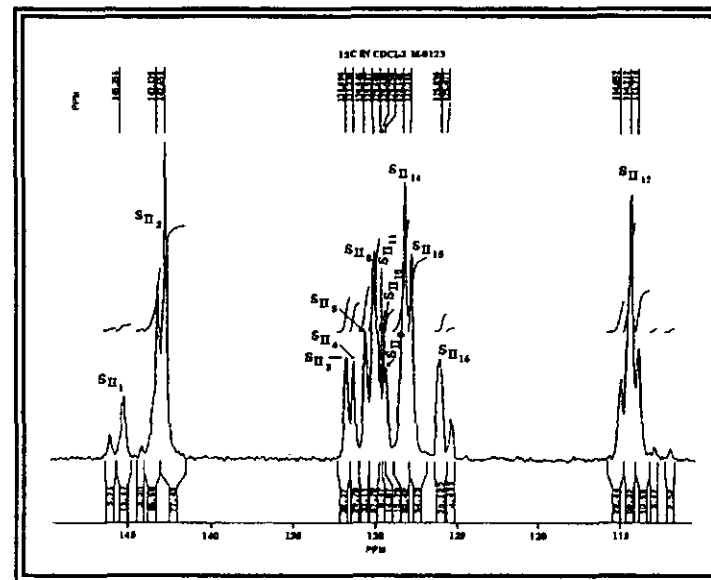
SBR al azar (M-0123), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



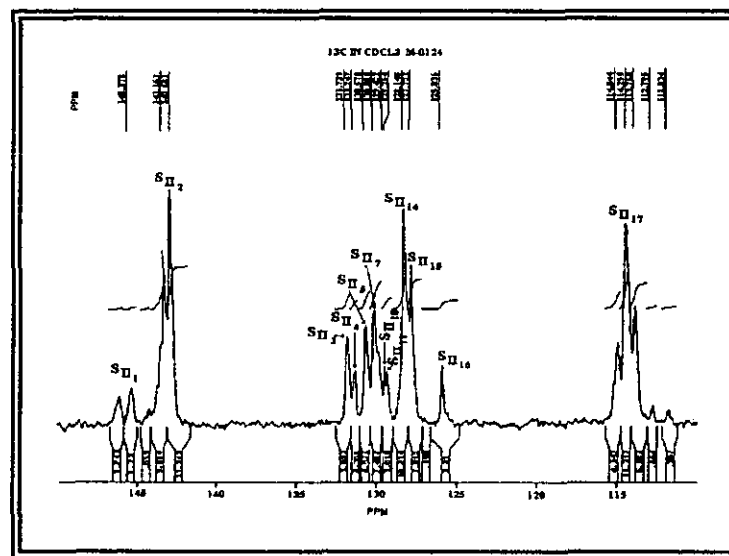
SBR al azar (M-0124), espectro  $^{13}\text{C}$  región alifática.



SBR al azar (M-0121), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.

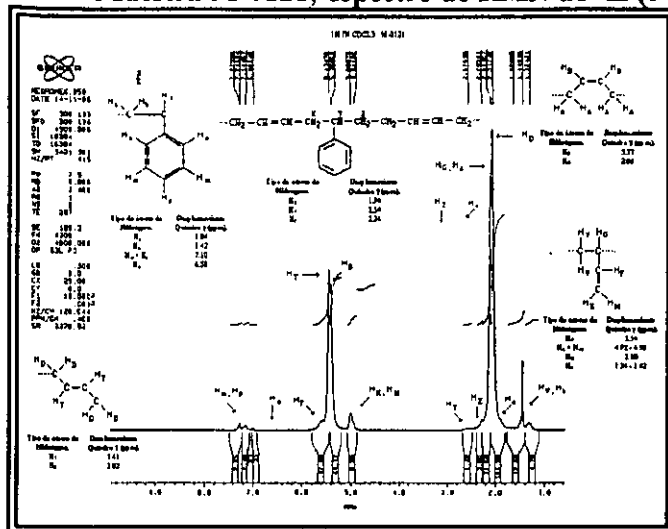


SBR al azar (M-0123), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.

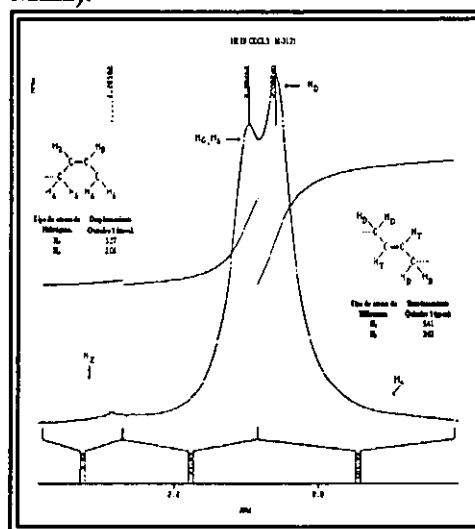


SBR al azar (M-0124), espectro  $^{13}\text{C}$  región olefínica.

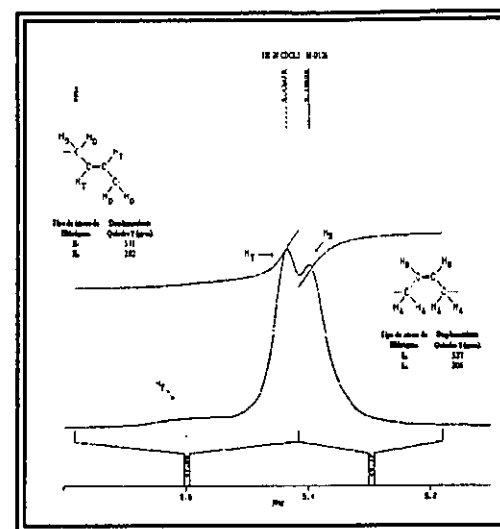
Muestra M-0121; espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz).



Espectro general de RMN  $^1\text{H}$ .

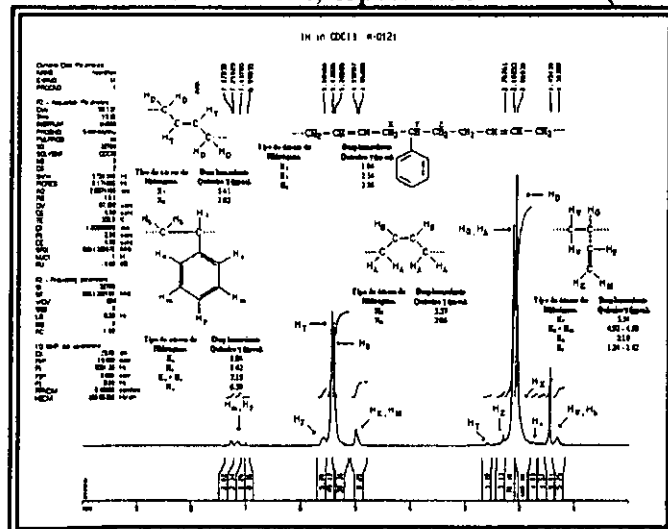


Amplificación región alifática.

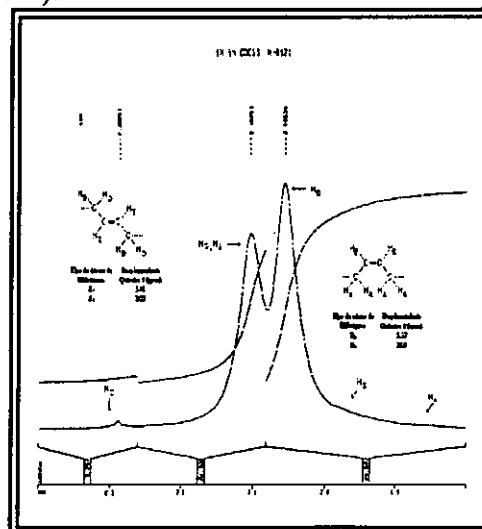


Amplificación región olefínica.

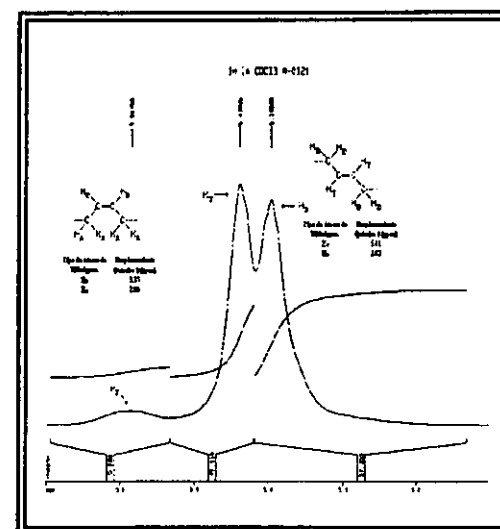
Muestra M-0121; espectro de RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz).



Espectro general de RMN  $^1\text{H}$ .



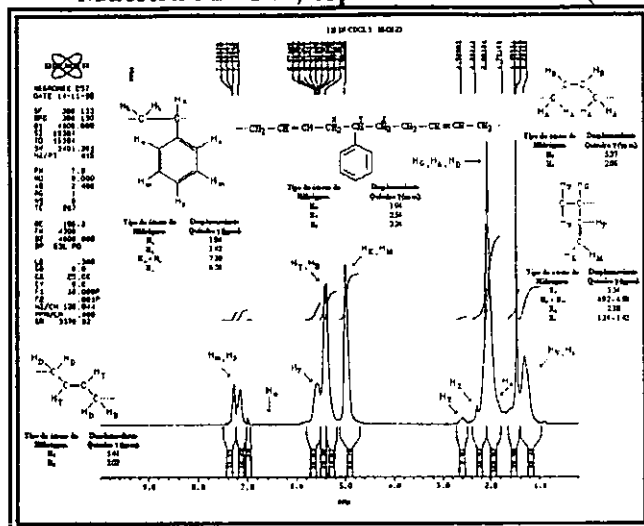
Amplificación región alifática.



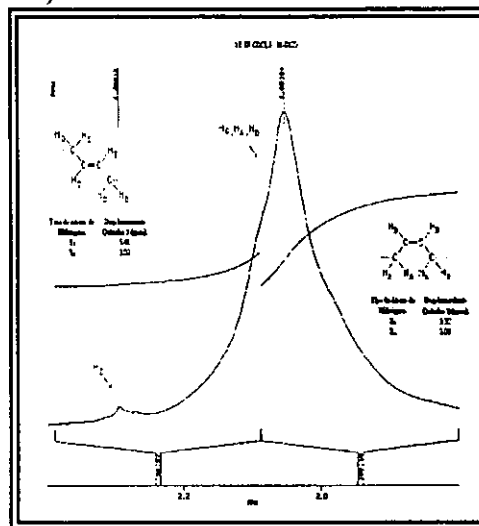
Amplificación región olefínica.



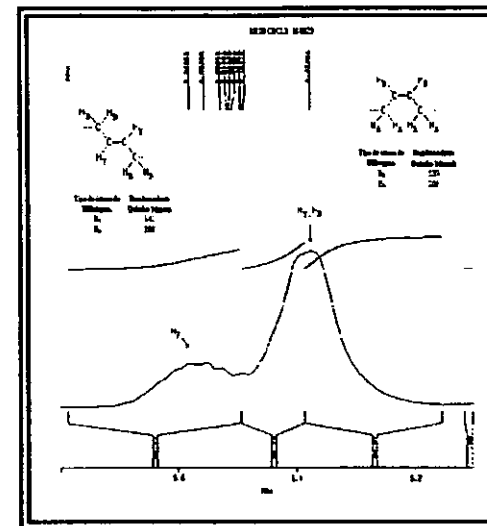
Muestra M-0123; espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz).



Espectro general de RMN <sup>1</sup>H.

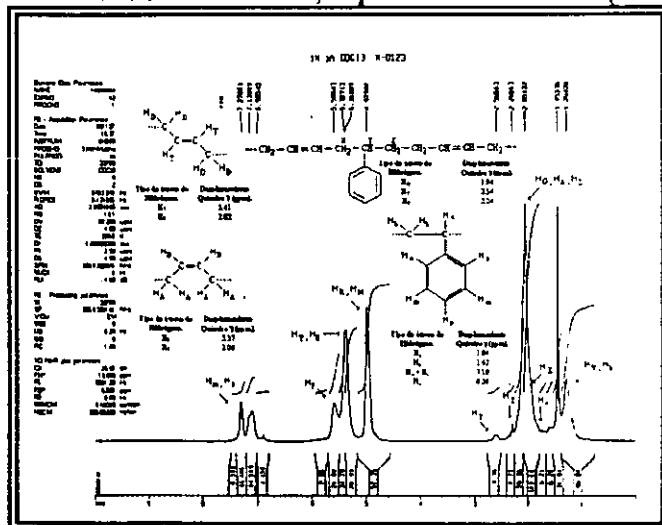


Amplificación región alifática.



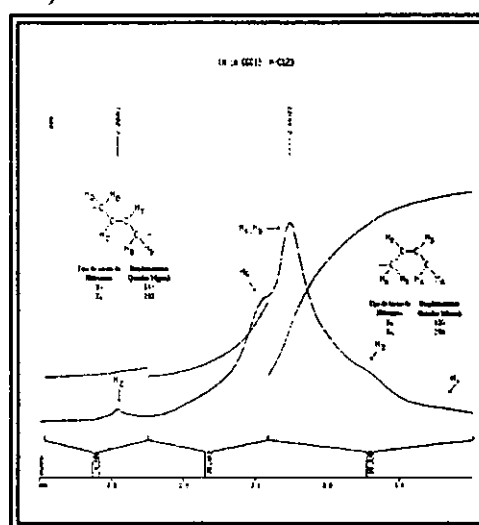
Amplificación región olefínica.

Muestra M-0123; espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz).

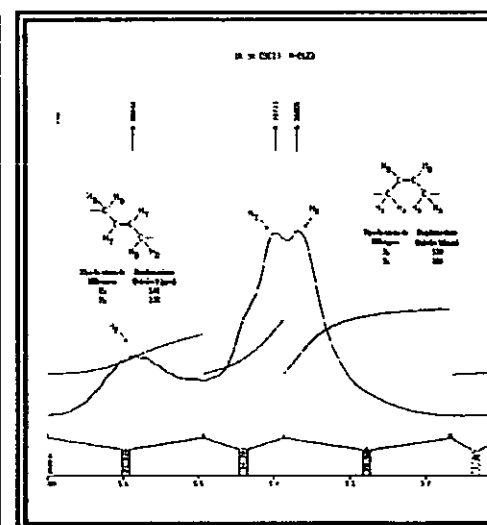


Espectro general de RMN <sup>1</sup>H.

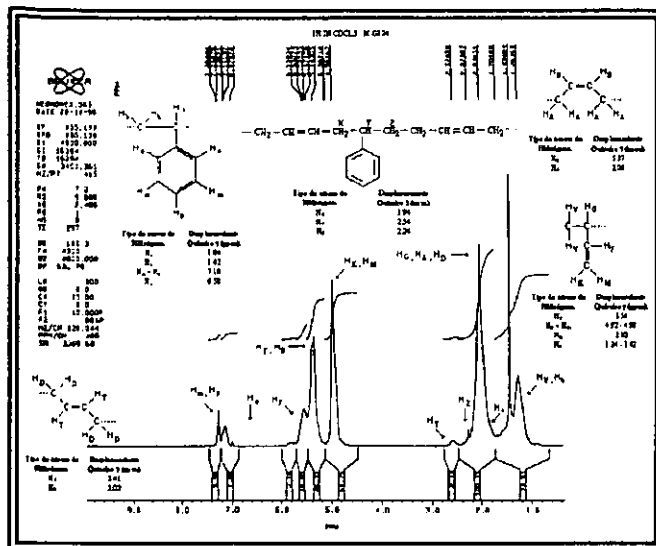
Muestra M-0124; espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz).



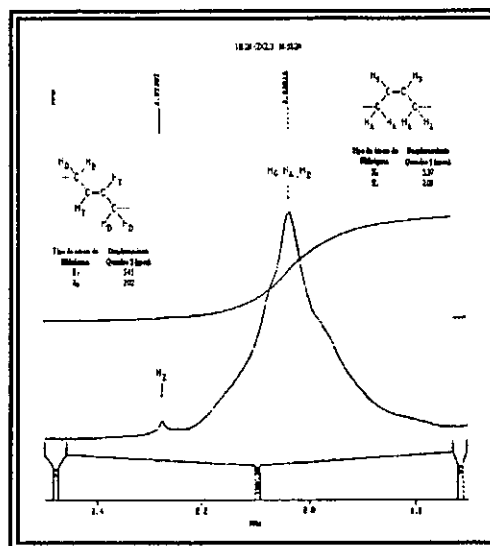
Amplificación región alifática.



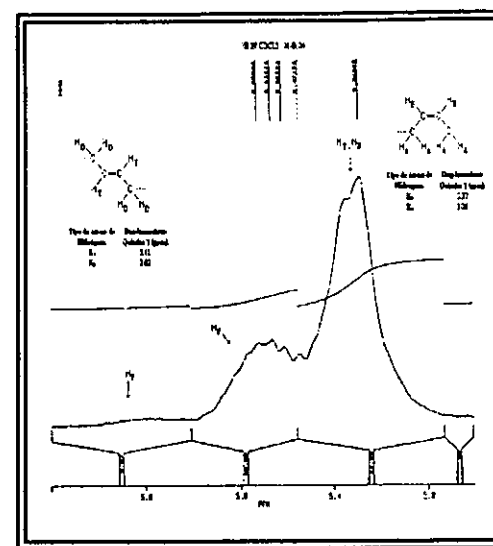
Amplificación región olefínica.



Espectro general de RMN <sup>1</sup>H.

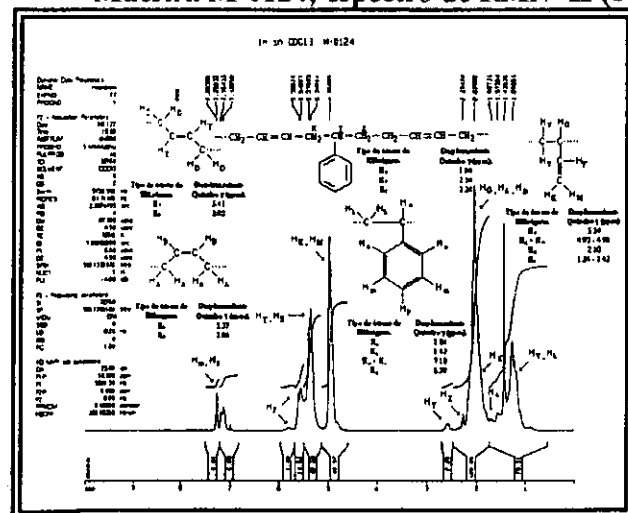


Amplificación región alifática.

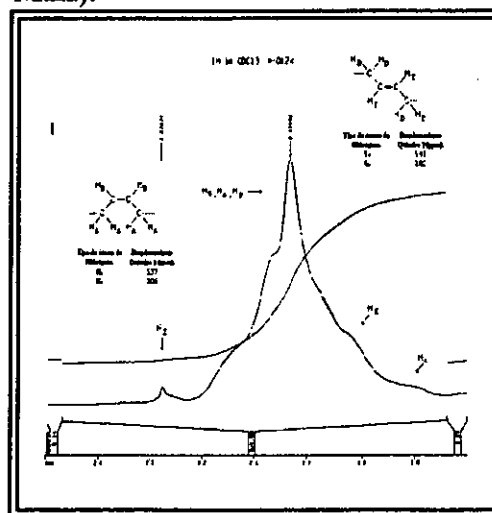


Amplificación región olefínica.

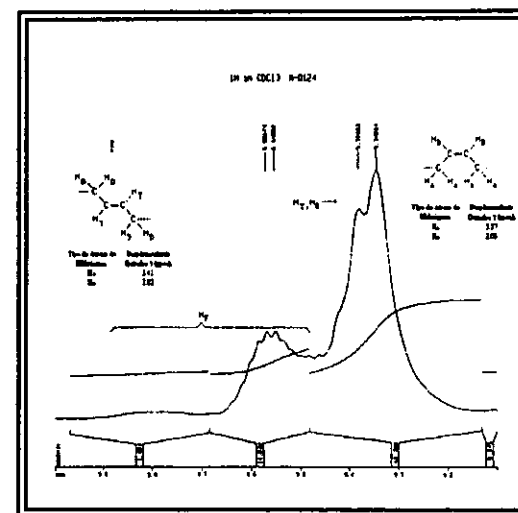
Muestra M-0124; espectro de RMN <sup>1</sup>H (500 MHz).



Espectro general de RMN <sup>1</sup>H.

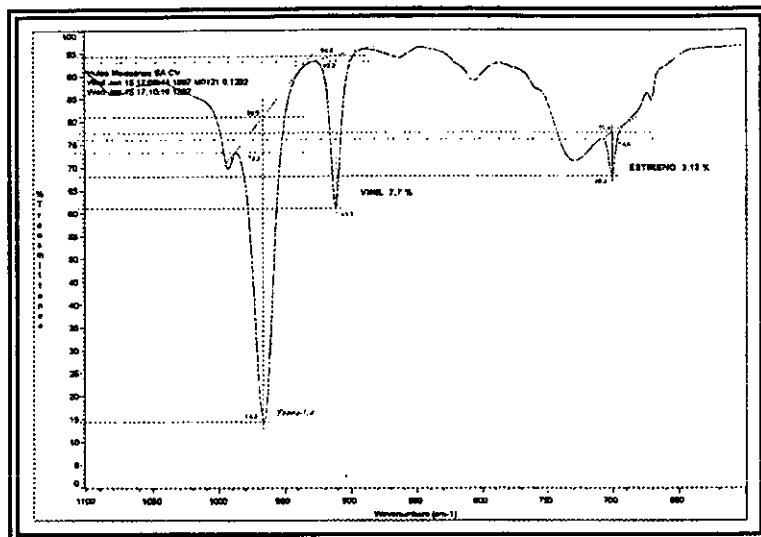


Amplificación región alifática.

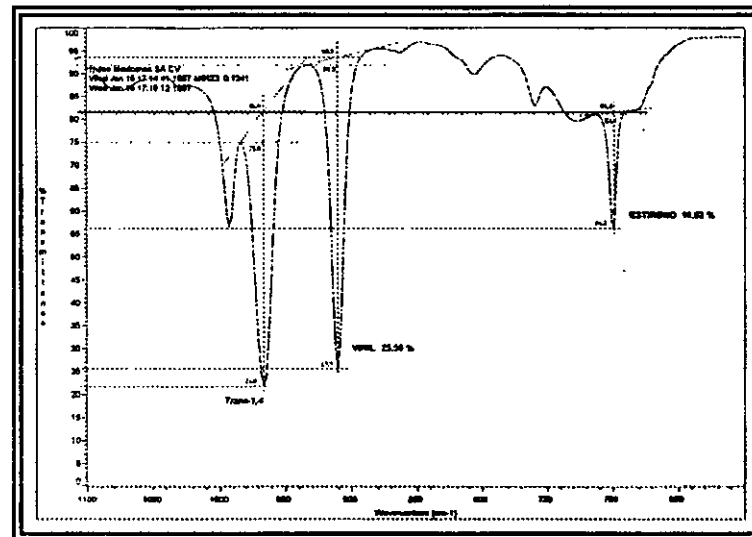


Amplificación región olefínica.

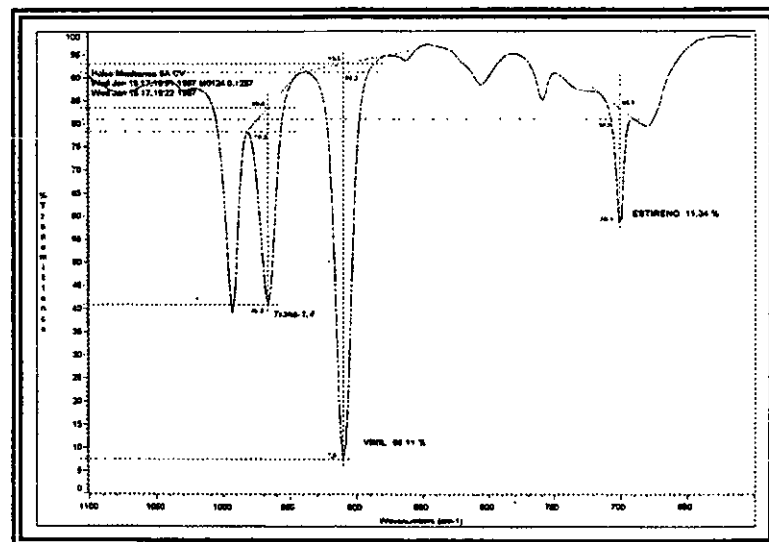
Espectros de Infrarrojo con Transformada de Fourier.



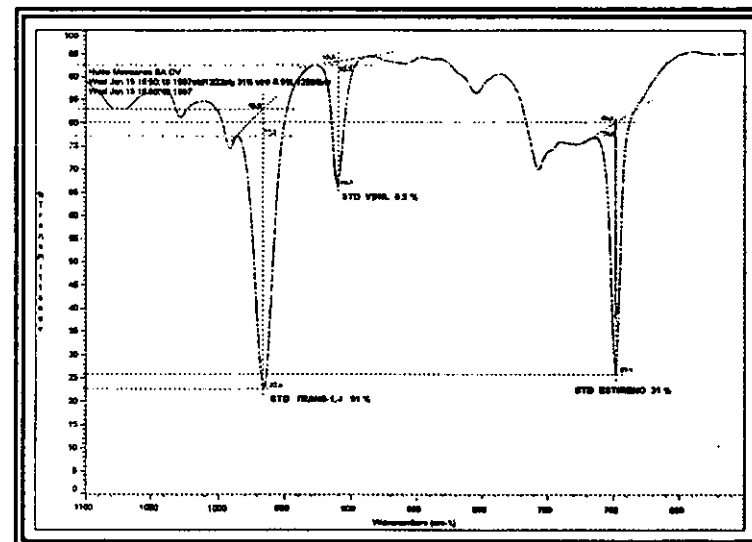
Espectro de FTIR, Muestra M-0121.



Espectro de FTIR, Muestra M-0123.



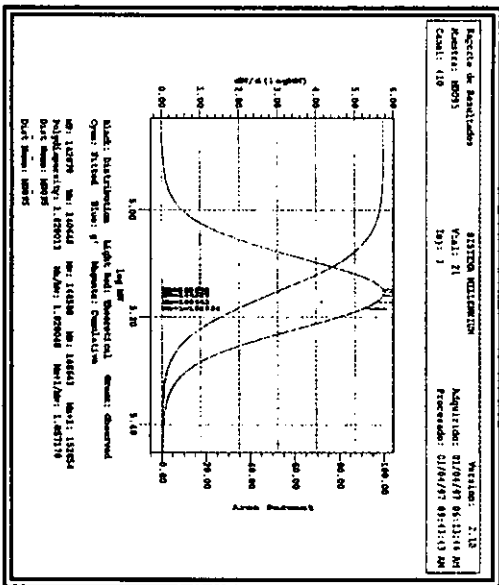
Espectro de FTIR, Muestra M-0124.



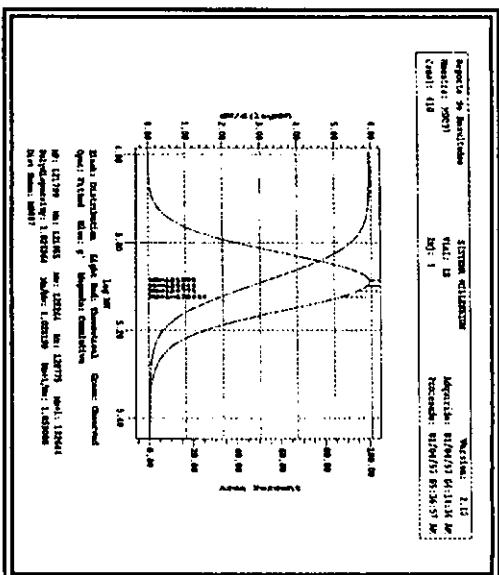
Espectro de FTIR, Estándar copolímeros SBR.

## **APÉNDICE F.**

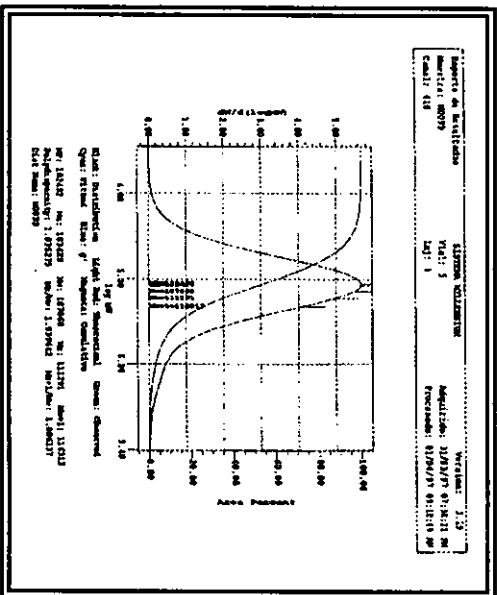
Cromatogramas correspondientes a los polibutadienos modelo.



Muestra M-0095.

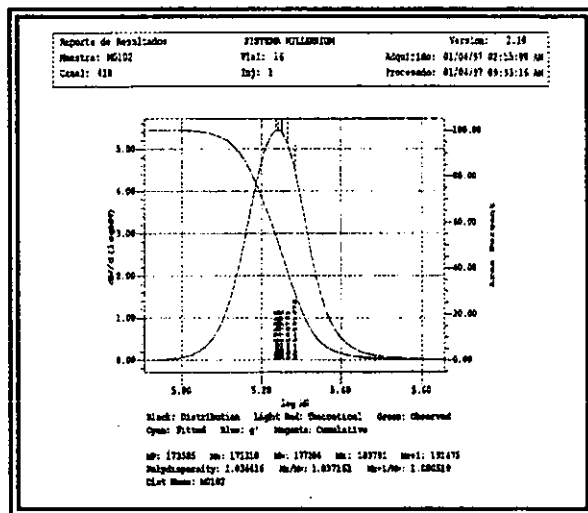


Muestra M-0097.

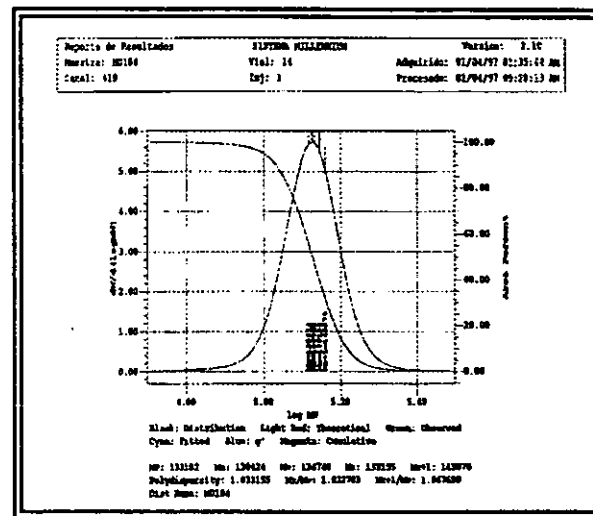


Muestra M-0099.

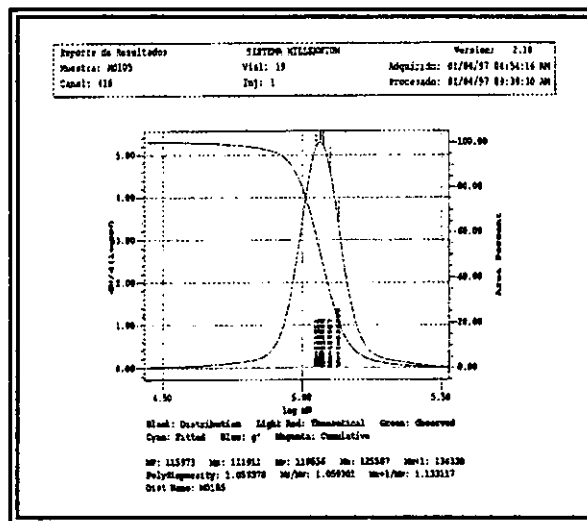
Cromatogramas correspondientes a los copolímeros modelo SBR en bloque.



Muestra M-0102.

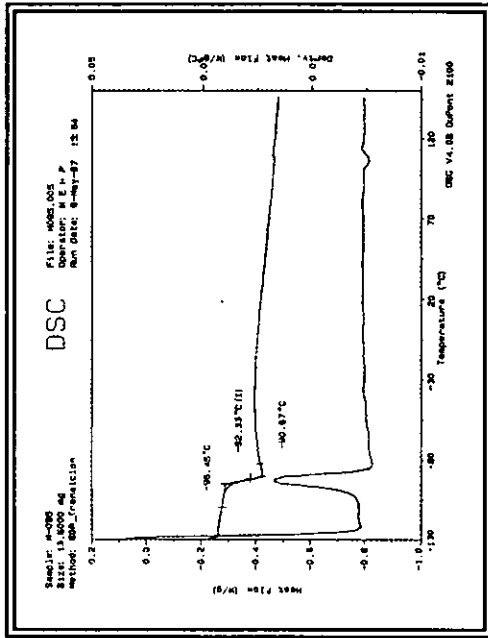


Muestra M-0104.

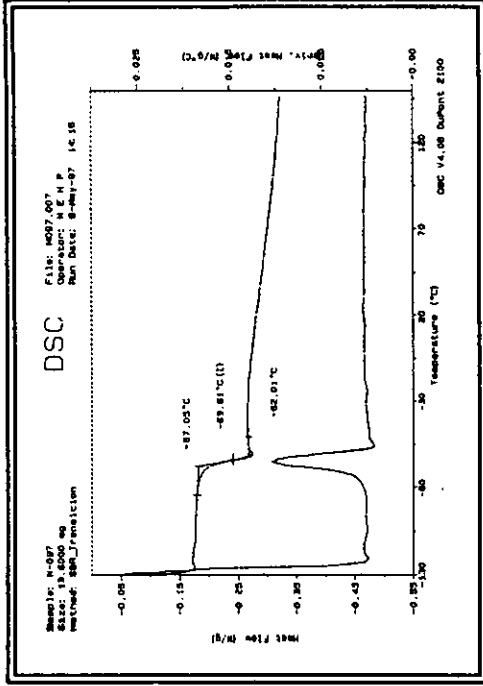


Muestra M-0105.

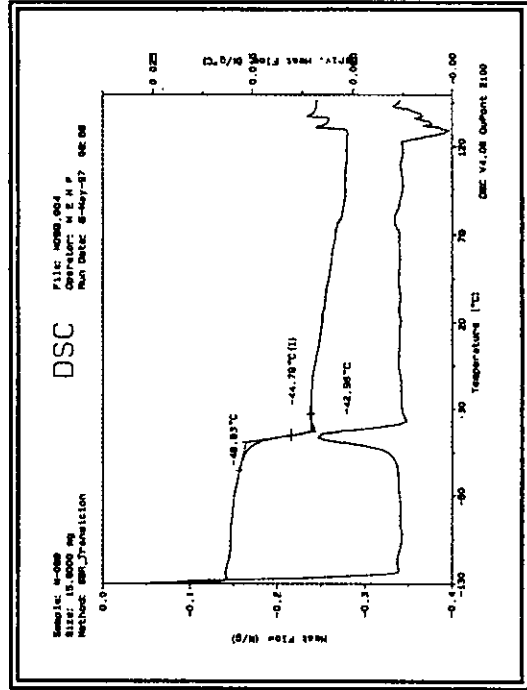
Termogramas correspondientes a polibutadienos modelo.



Muestra M-0095

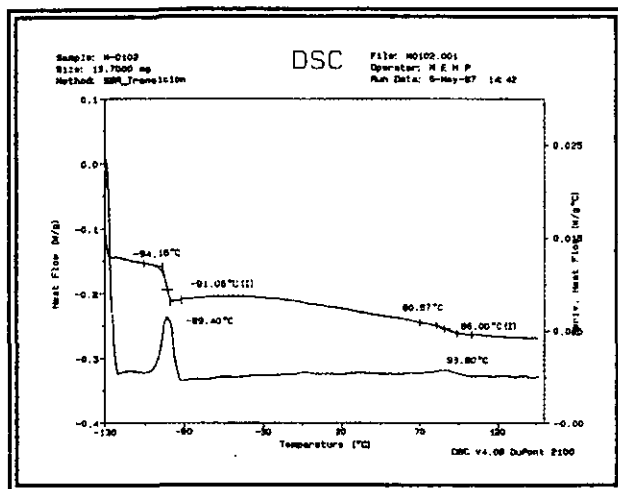


Muestra M-0097

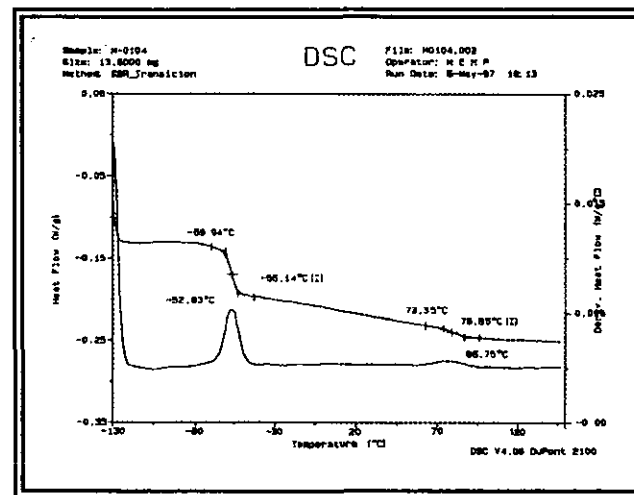


Muestra M-0099

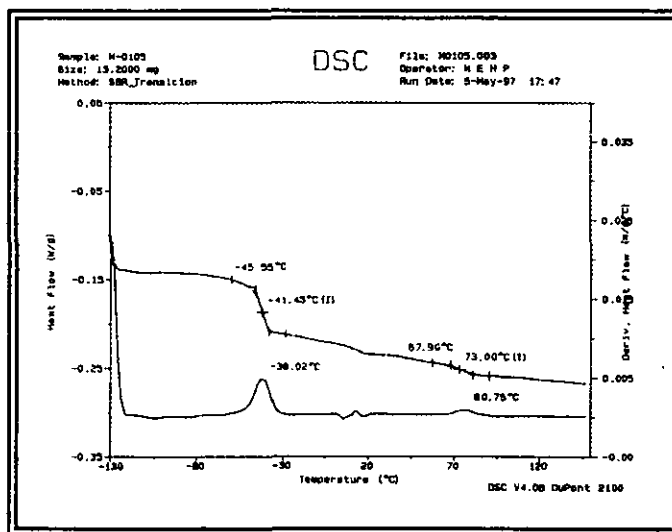
Termogramas correspondientes a copolimeros modelo SBR en bloque.



Muestra M-0102.



Muestra M-0104.



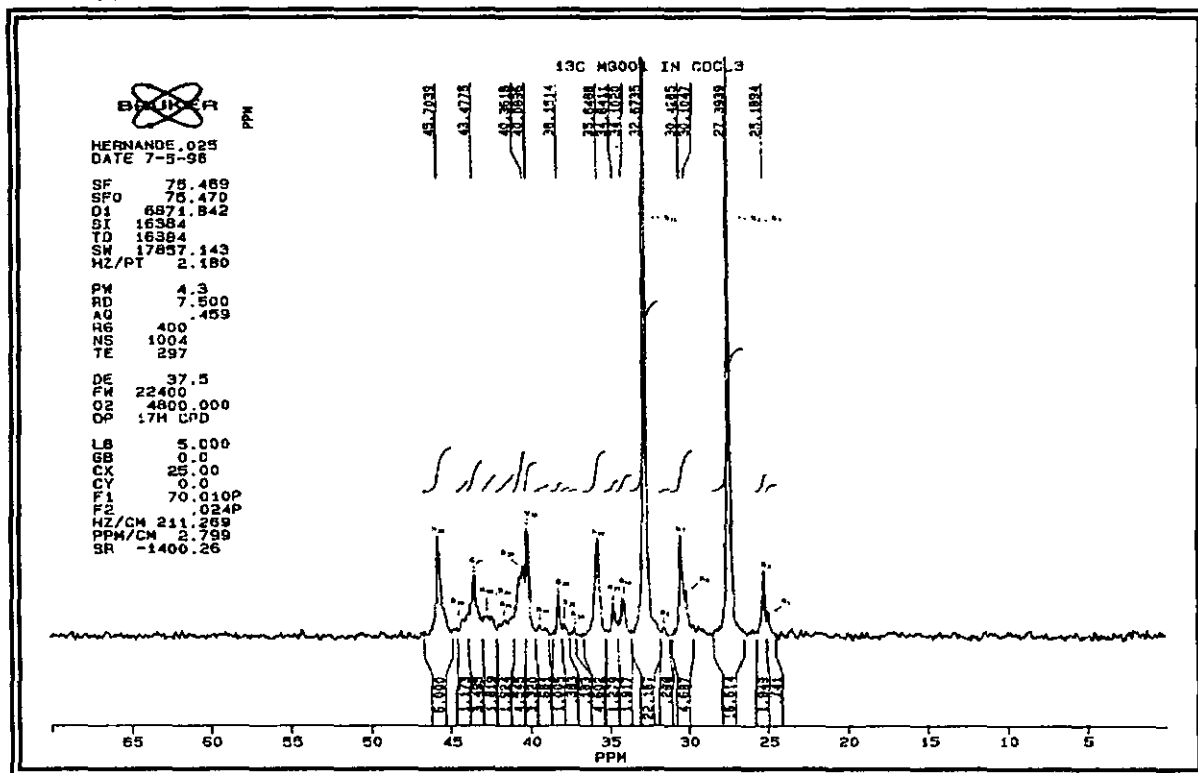
Muestra M-0105.



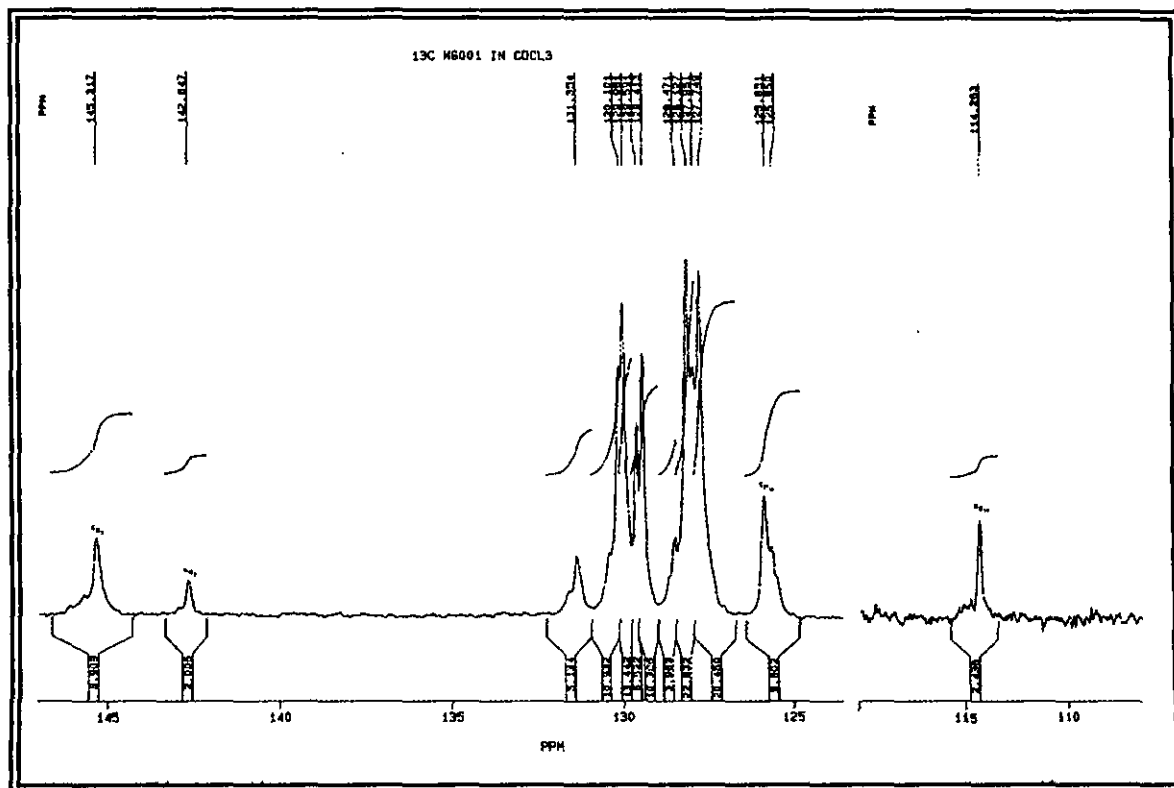
## **APÉNDICE G.**

Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  correspondientes a los polímeros no-modelo.

Muestra MG001

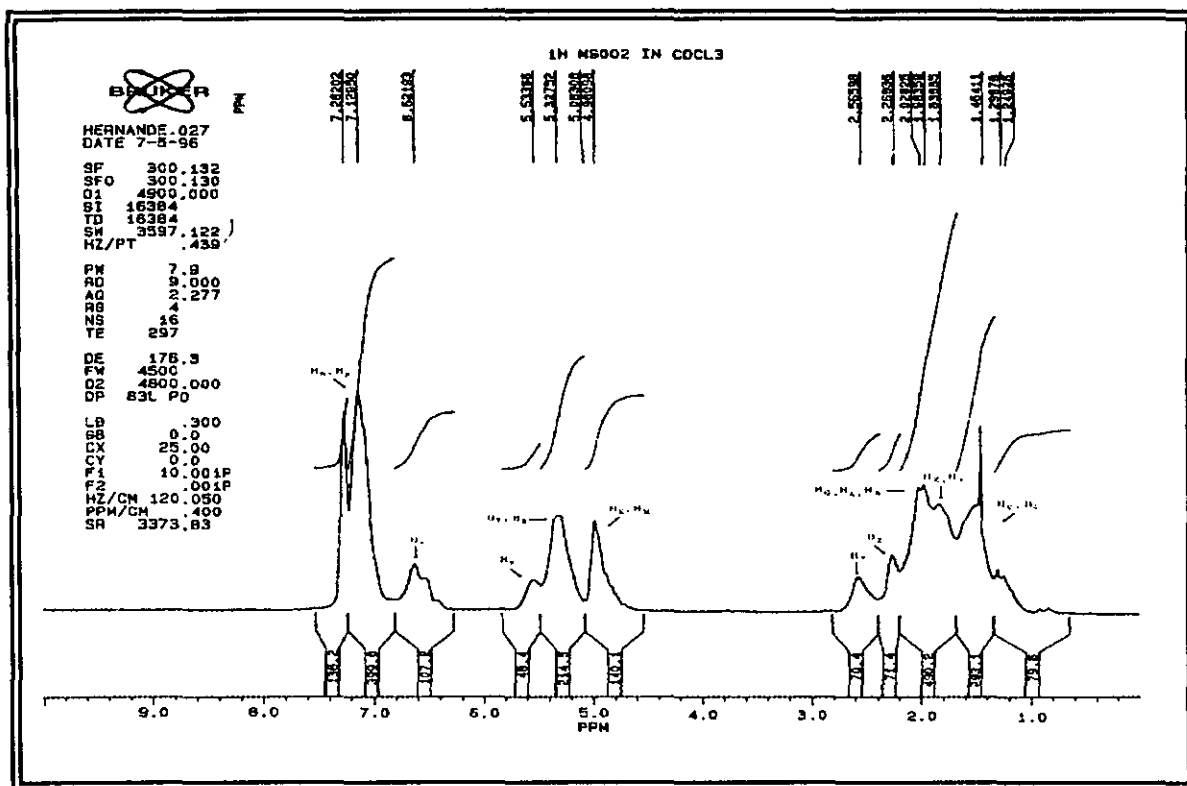


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , región alifática.



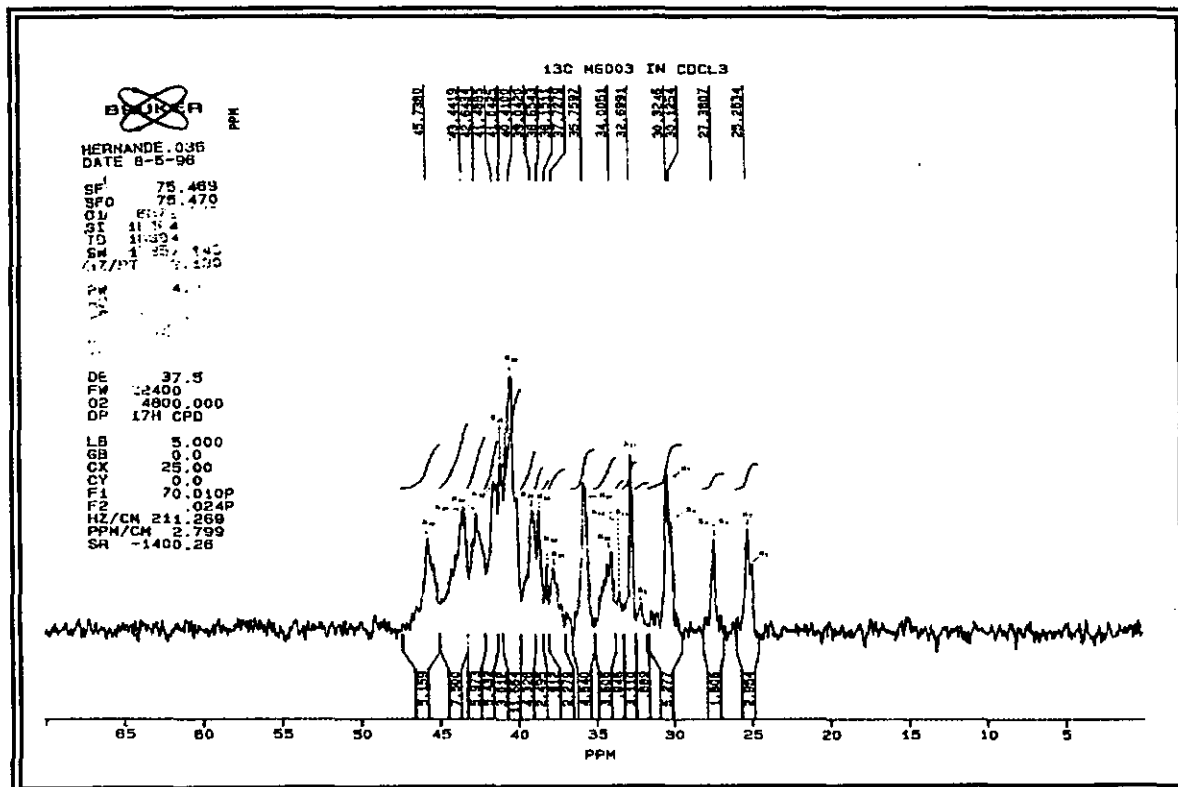
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , región olefínica.



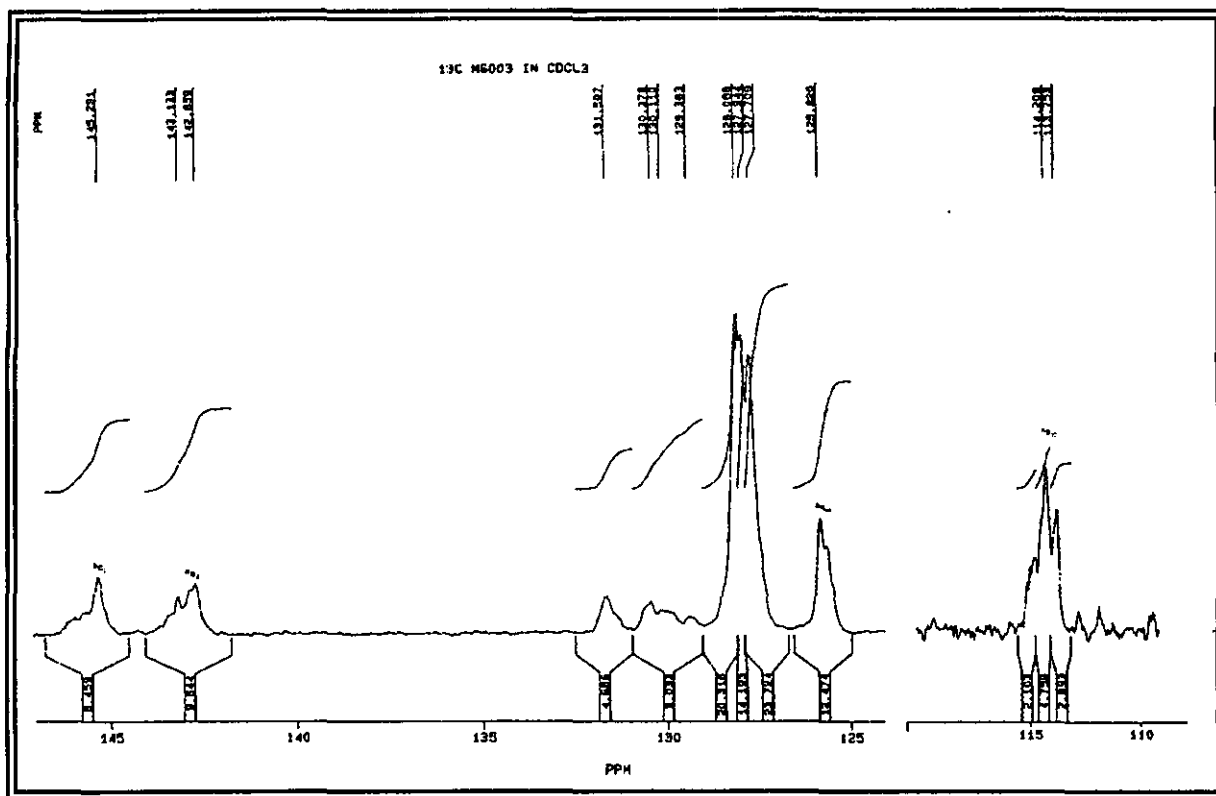


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H.

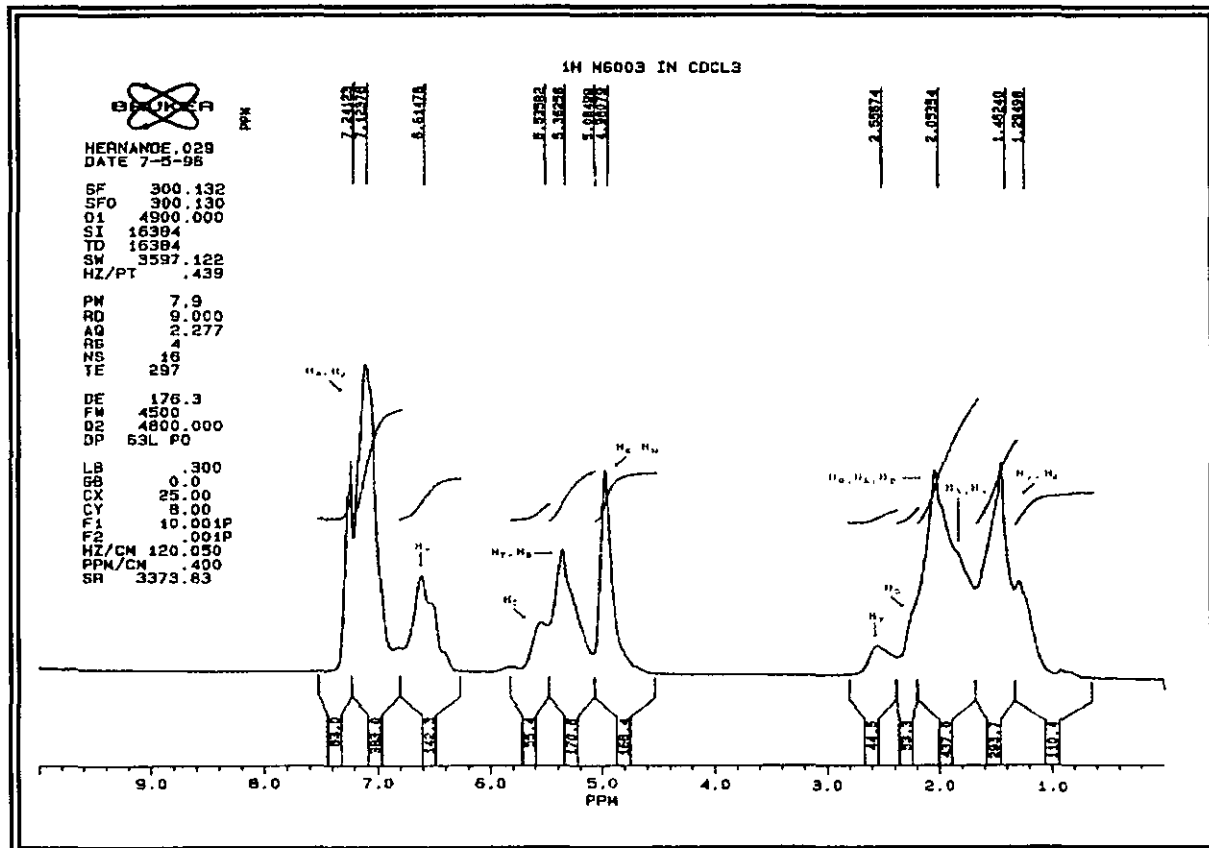
Muestra MG003



Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región alifática.

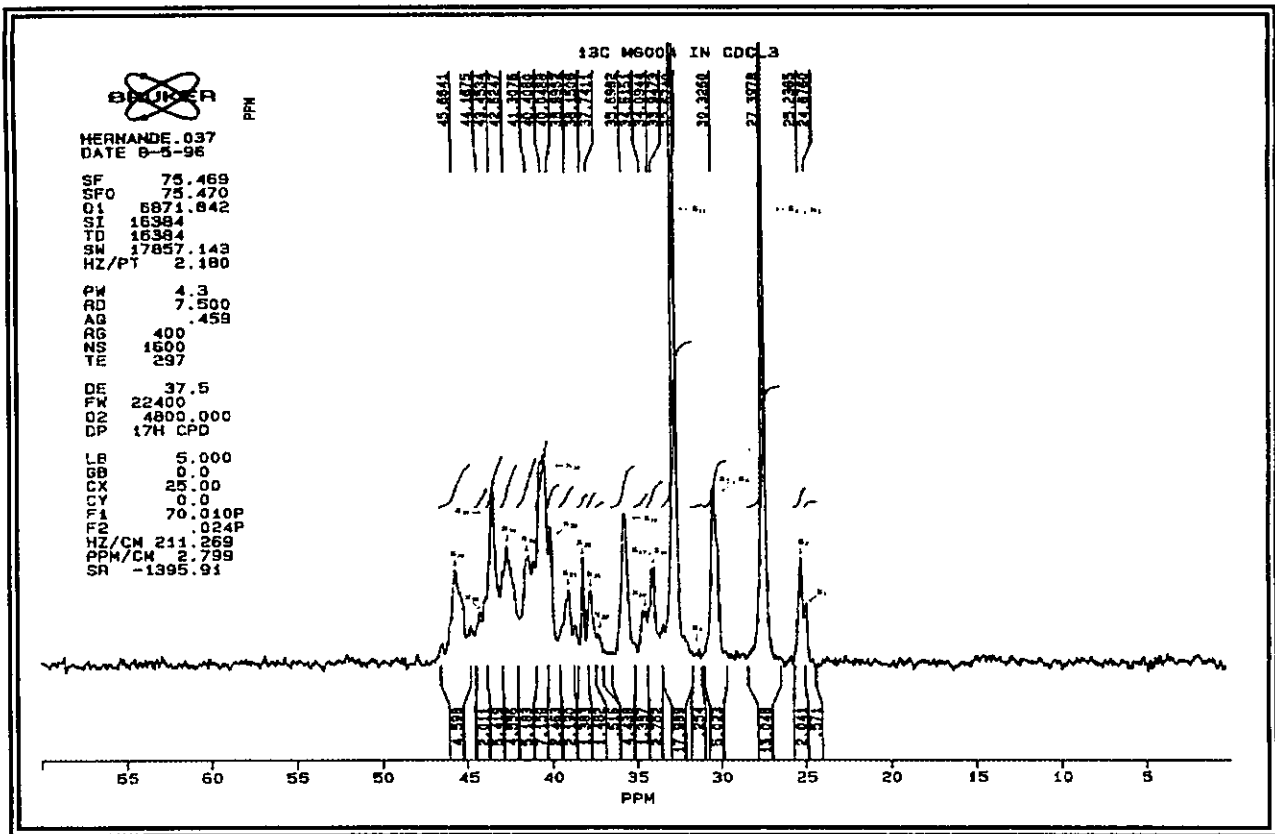


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región olefínica.

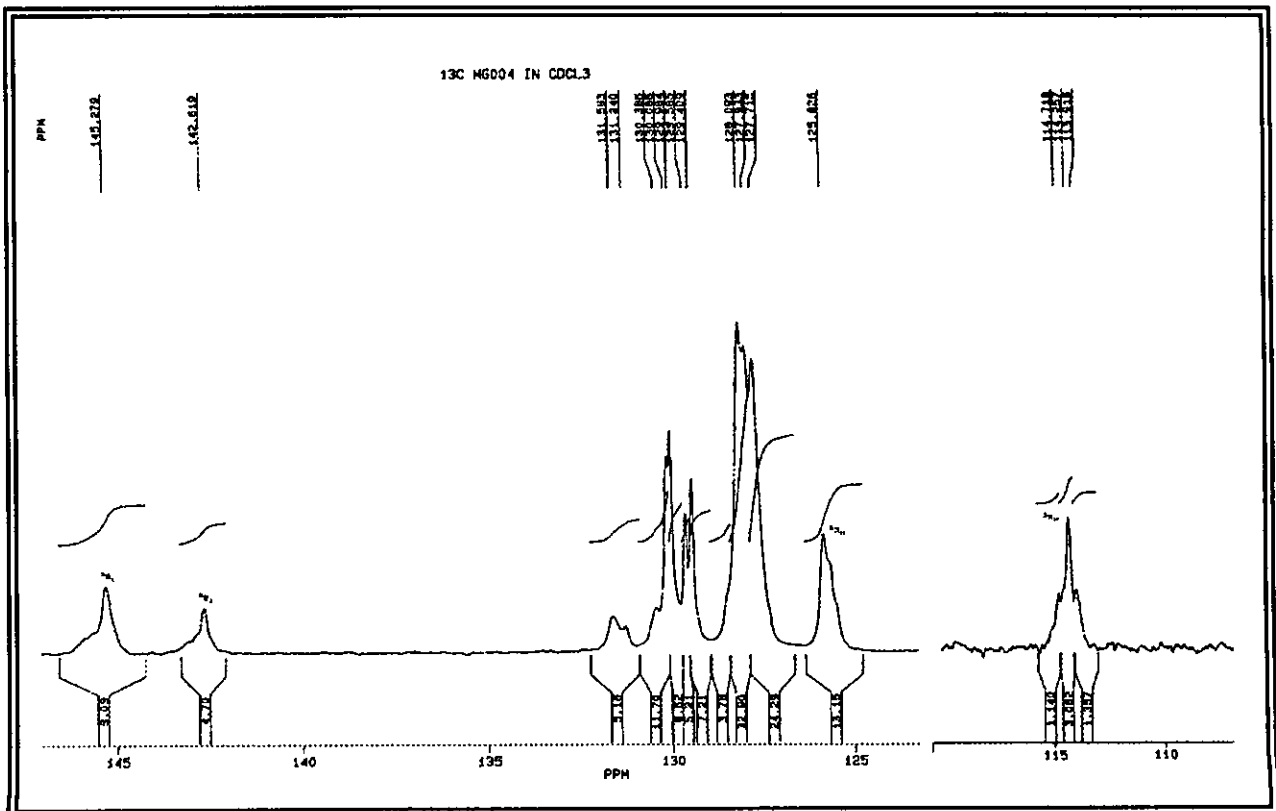


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H.

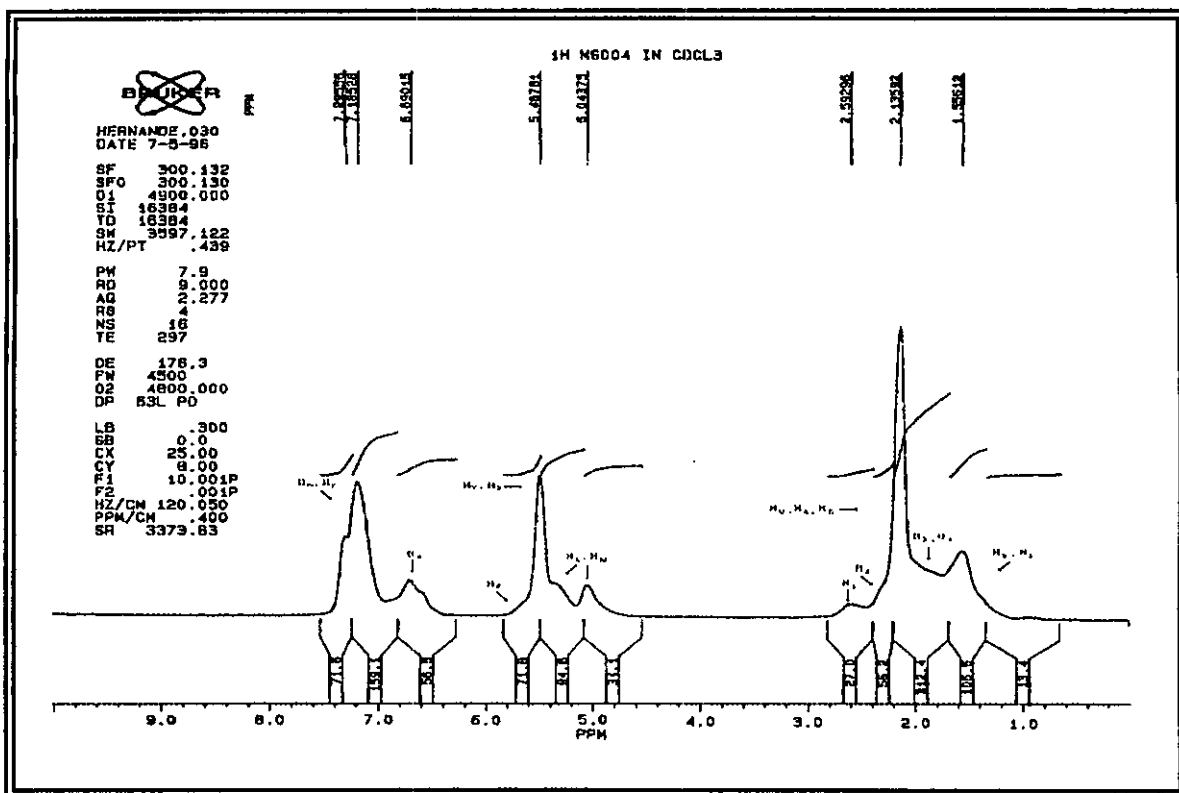
Muestra MG004



Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región alifática.

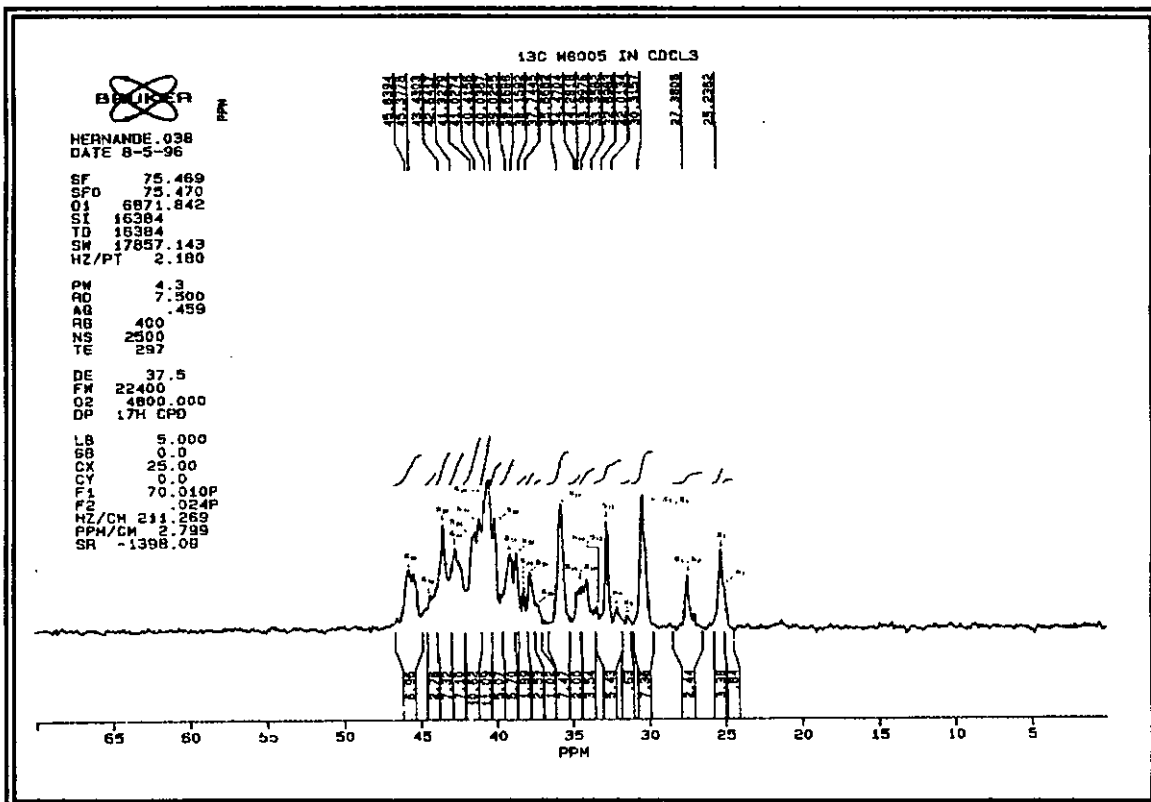


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región olefínica.

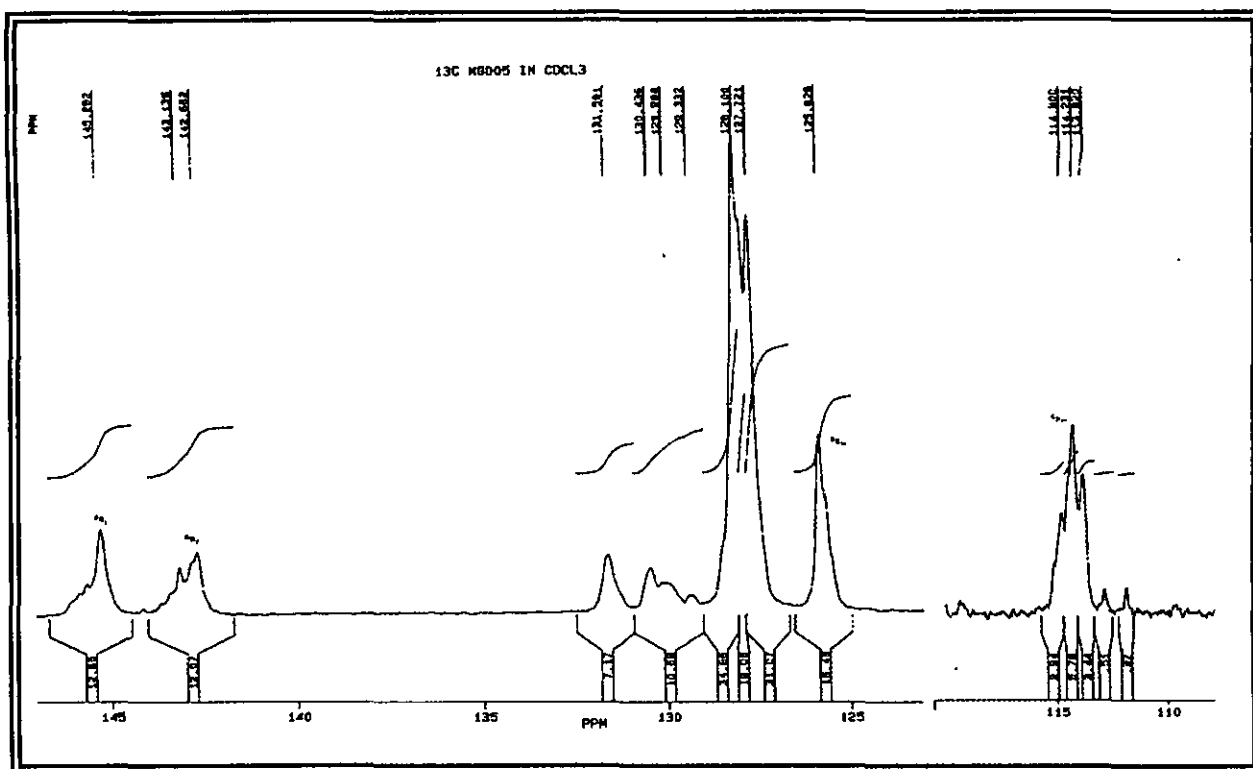


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

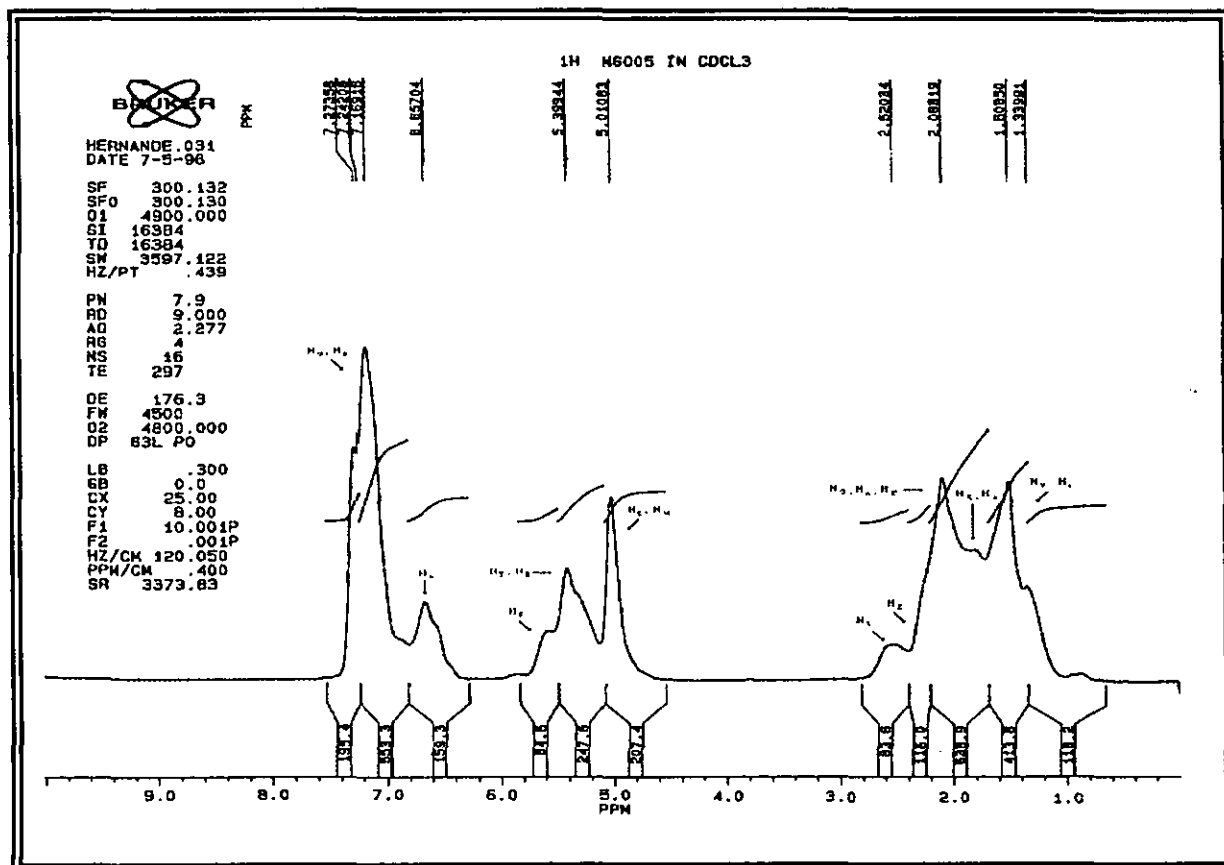
Muestra MG005



Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , región alifática.



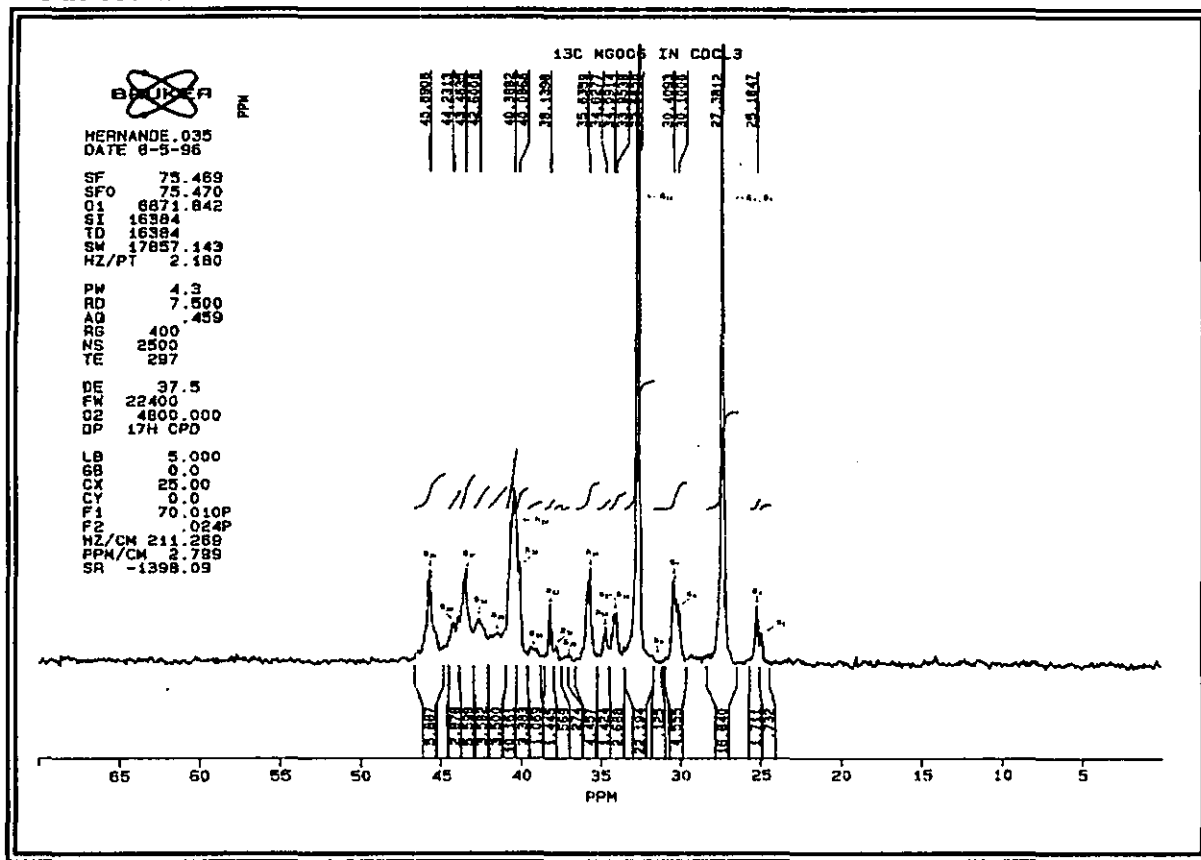
Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región olefínica.



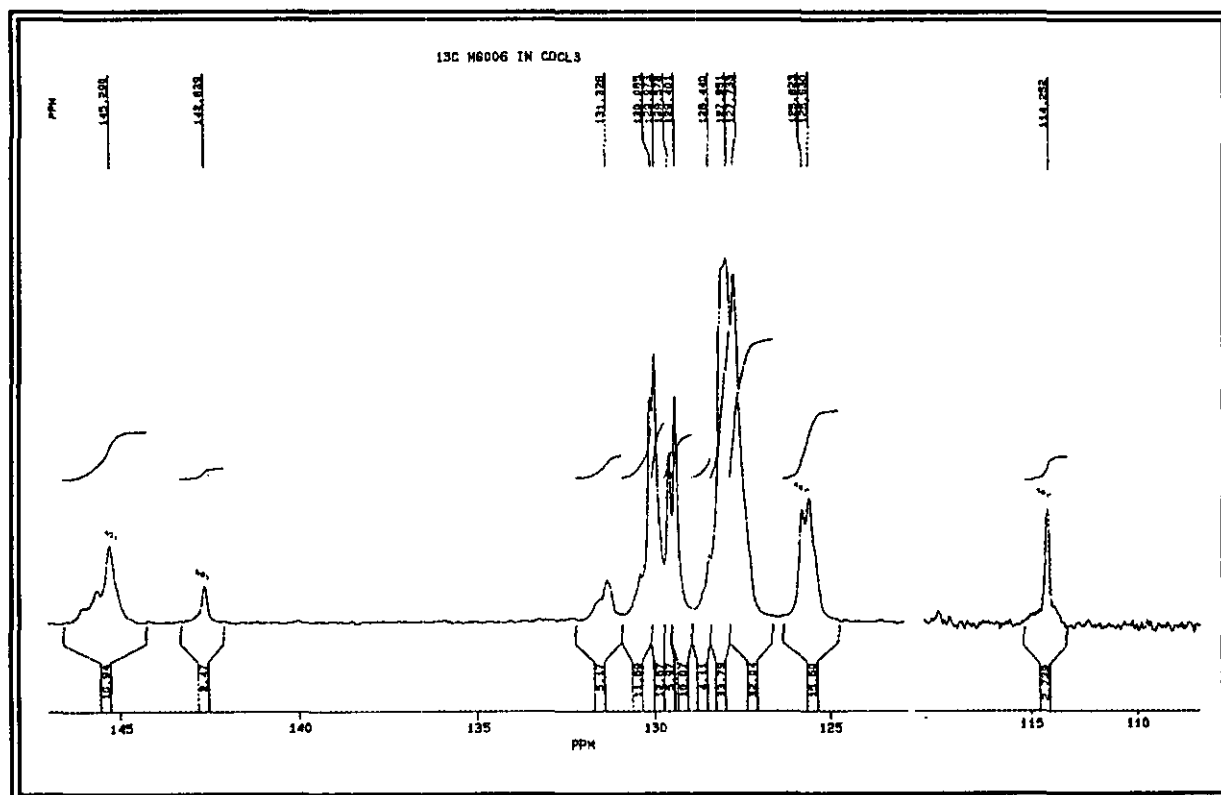
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H.



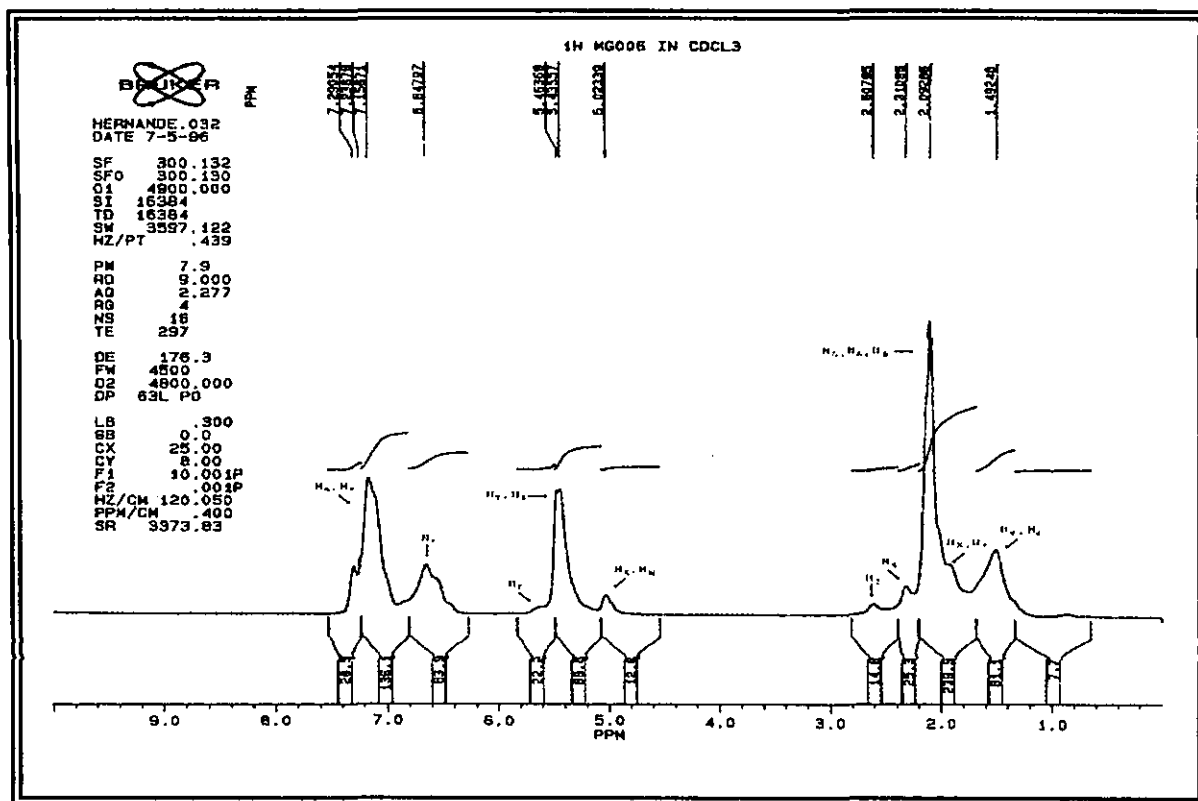
Muestra MG006



Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región alifática.

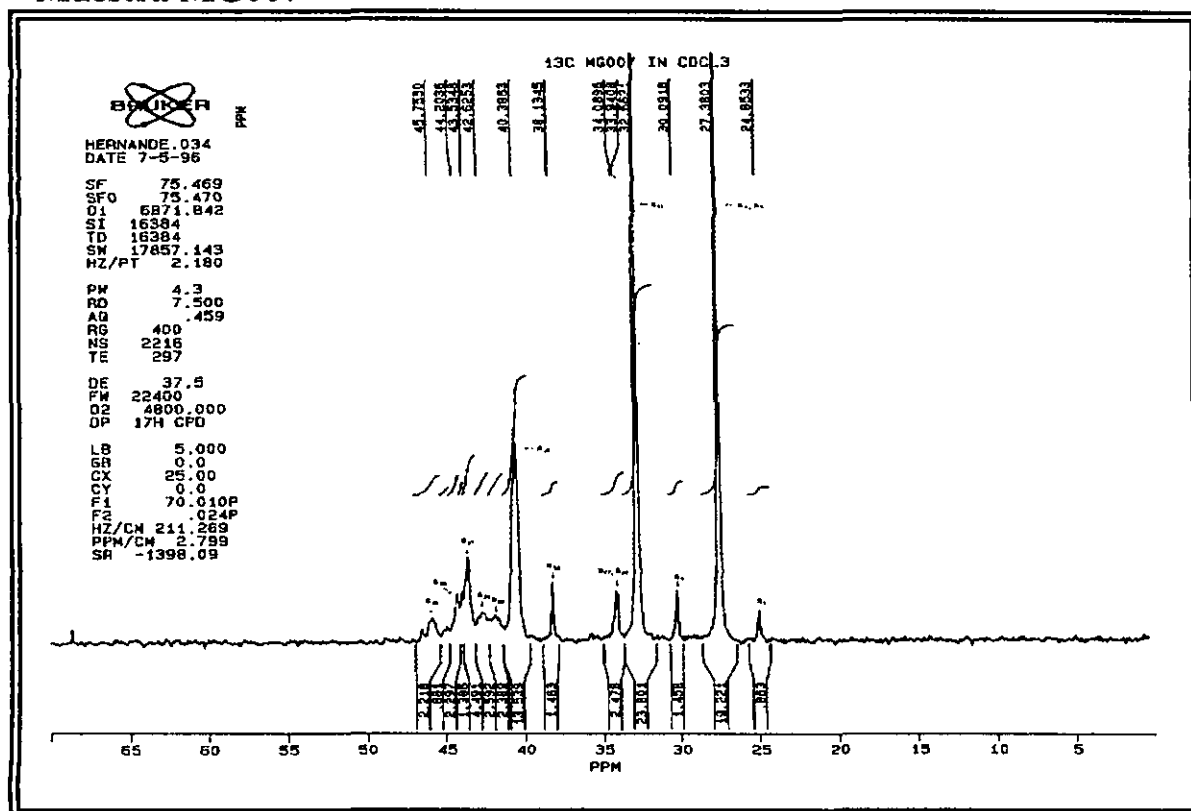


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región olefínica.

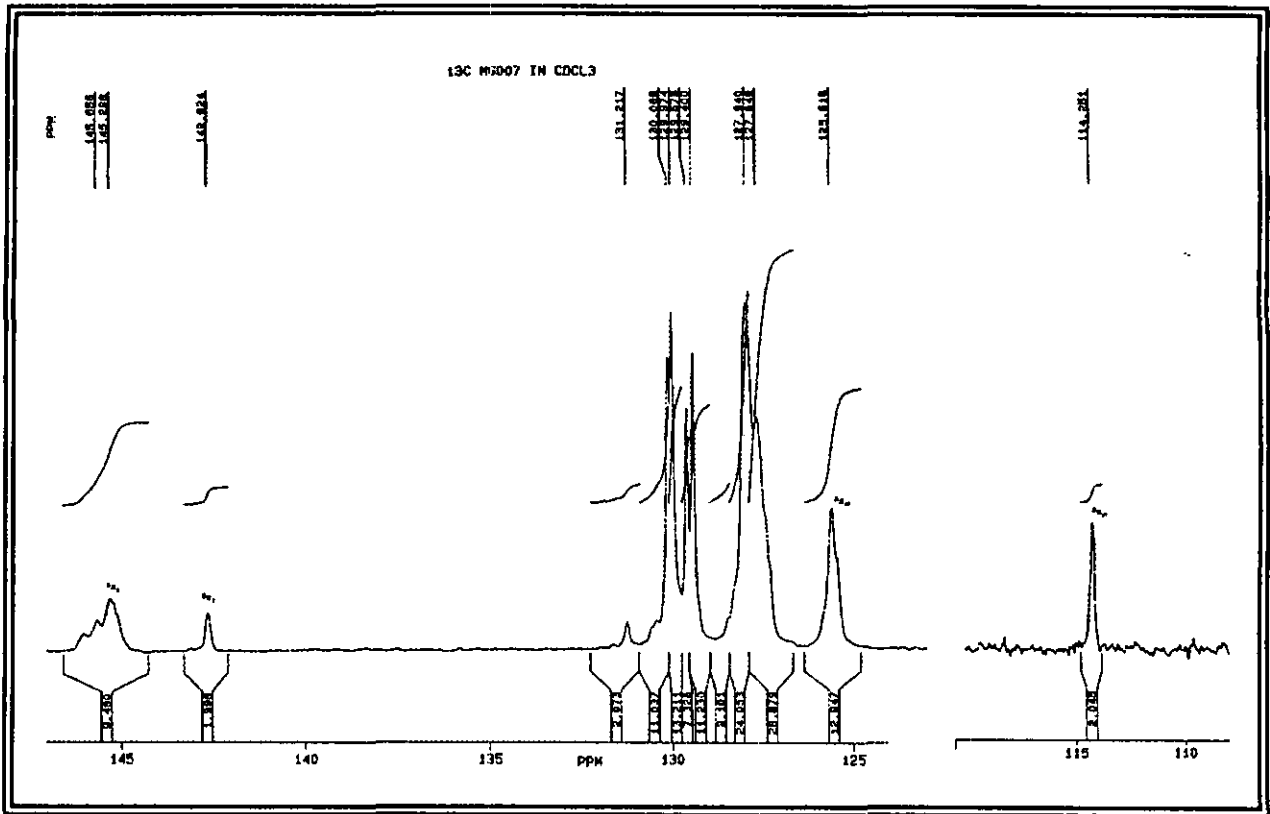


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H.

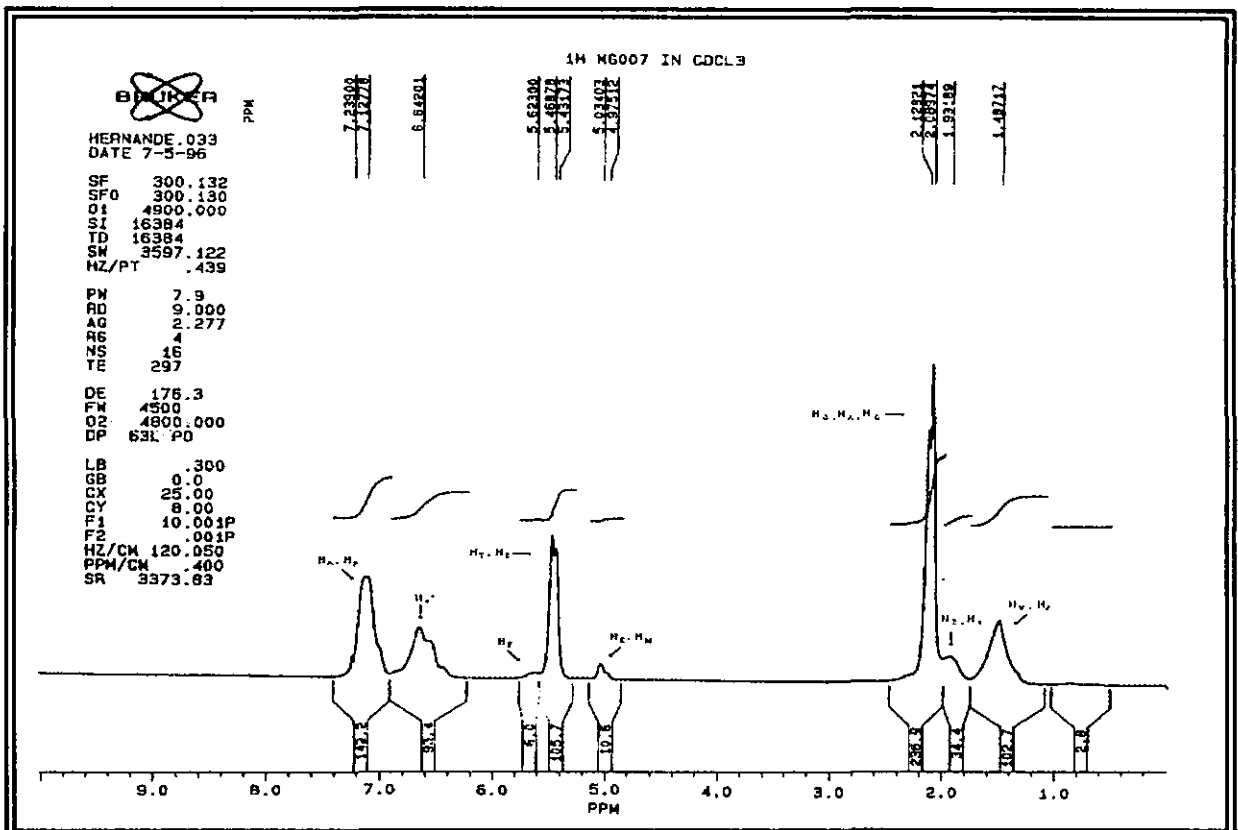
Muestra MG007



Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región alifática.



Espectro de RMN de <sup>13</sup>C, región olefínica.



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H.