

61



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO, DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS”.

297196

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
ITZE ESPINOSA ROMMYNGTH

ASESOR DEL TEMA: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA



MÉXICO, D.F.

2001



Facultad de Química
UNAM



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Rafael Herrera Nájera
Vocal: Prof. Angel Enrique Chávez Castellanos
Secretario: Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz
1er. Suplente: Prof. Eduardo Vivaldo Limas
2do. Suplente: Prof. José Alfredo Tenorio López

Sitio donde se desarrollo el tema:

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

Asesor del Tema:



Dr. Rafael Herrera Nájera

Sustentante:



Itzé Espinosa Rommyngth

A la memoria de una gran mujer, mi abuelita Ofelia

Papá y Mamá les dedico este trabajo
Por ser el mejor ejemplo y porque todo
lo que soy es gracias a ustedes
Los Amo

Dona, César, Macoco, Castulo y Pepe
Por su cariño y apoyo incondicional

A Juan con amor

Luis, Gaby, Elizabeth, Raúl, Jessica
Lilia, Susy, Gaby, Lulú
Gracias por su gran amistad

AGRADECIMIENTOS

En especial quiero agradecer al Dr. Rafael Herrera, por ser el mejor guía, por todo su apoyo, consejos y paciencia. En verdad Muchas Gracias Doc!!!

Agradezco a los proyectos UNAM- Conacyt- Negromex no. 27981-U y DGAPA- PAPIIT no. IN 100598 F.Q., por los fondos otorgados en la realización de este trabajo de investigación.

Al Programa de Becas para Tesis de Licenciatura (PROBETEL).

Al M. En C. José Manuel Rojas y Q. Marisela Gutierrez, por su ayuda en la caracterización de los copolímeros sintetizados en este trabajo.

Al Dr. Enrique Chávez y M. En C. Minerva Téllez, por sus valiosos comentarios y ayuda.

A Luis y Tenorio por su valiosa ayuda durante el desarrollo de este trabajo y en la realización de los trámites de titulación.

A Paola (la mejor compañera de equipo), Abi, Luis, Tenorio, Ethel, Angeles, Juan José, ya que sin ustedes no hubiera sido tan divertido.

Nomenclatura

Btd- Butadieno

Sty- Estireno

Chx- Ciclohexano

DDS- Dimetildicloro silano

TCS- Tetracloruro de silicio

n- BuLi- n- butillitio

TMEDA- N,N,N',N' tetrametiletilendiamina

N- Nitrógeno

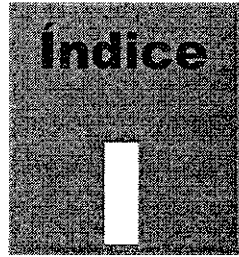
EtOH- Etanol

Irg- Irganox 1076

GPC- Cromatografía de permeación en gel

DSC- Calorimetría diferencial de barrido

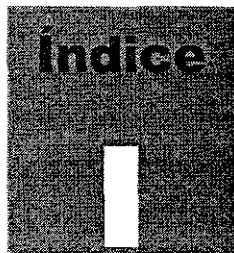
IR- Espectrofotometría de infrarrojo



**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

ÍNDICE

**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS.**



Índice

	Página
Resumen	1
Introducción	3
Objetivos	6
Capítulo I. Antecedentes	9
Generalidades	10
Métodos de Polimerización	11
Polimerización Viva	13
Polimerización Aniónica	17
Polímeros Modelo	25
Copolimerización	28
Caracterización	32
Capítulo 2. Desarrollo Experimental	42
Materias Primas	43
Descripción del Equipo	46
Síntesis	50
Cálculos	54

Capítulo 3. Resultados y Análisis	56
<i>A. Operación del sistema de copolimerización</i>	59
Coloración de la solución	59
Temperatura	60
Presión	61
Presencia de venenos en el sistema de copolimerización	62
Presencia de venenos por TMEDA	63
Presencia de venenos por Agente Acoplante	63
Repetitividad de los experimentos	64
<i>B. Síntesis de las series de copolímeros</i>	66
Copolímeros dibloque de bajo porcentaje de vinilos	66
Copolímeros dibloque de alto porcentaje de vinilos	70
Copolímeros tribloque de bajo porcentaje de vinilos	74
Copolímeros tribloque de medio porcentaje de vinilos	80
 Conclusiones	 86
 Bibliografía	 89
 Apéndices	
Apéndice A: Cromatogramas por GPC	A-2
Apéndice B: Termogramas vía DSC	B-2
Apéndice C: Espectros de Infrarrojo	C-2

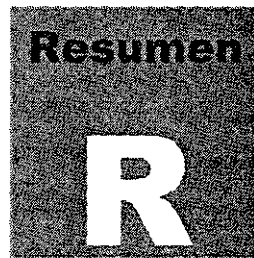
Resumen

R

**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

RESUMEN

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO, DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS.

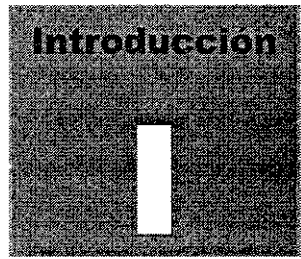


Resumen

Los copolímeros modelo de estireno y butadieno son polímeros que tienen características bien definidas en cuanto a composición, forma y microestructura. Actualmente su importancia radica en su utilización en la mezcla con otras sustancias para formar materiales compuestos de gran provecho en la industria en general.

Este trabajo tiene por objetivo principal obtener copolímeros de estireno y butadieno, dibloque y tribloque. Para cumplir con lo establecido, los copolímeros se sintetizaron vía polimerización aniónica en solución, ya que ésta resulta ideal en la fabricación de polímeros con microestructura variada y la formación de bloques, pues tiene como principal ventaja el ser una "polimerización viva". La síntesis realizada fue por adición secuencial de los monómeros y la adición de un agente acoplante cuando el copolímero tiene por característica ser tribloque. En algunos casos se adicionó Tetrametiletilen diamina (TMEDA) para modificar la microestructura del polibutadieno. La caracterización de los polímeros se realizó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectrometría de infrarrojo.

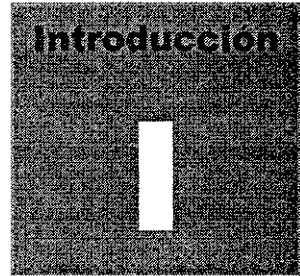
En los resultados se puede observar que se lograron sintetizar copolímeros de estireno y butadieno con sus características bien definidas. Esto es, que cumplan con la condición de ser dibloque o tribloque (forma), la composición de ambos monómeros y microestructura, de la parte de polibutadieno deseadas.



**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

INTRODUCCIÓN

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO, DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS.



Introducción

Gracias a que la polimerización aniónica en solución es una "polimerización viva", esto es que carece de reacciones de terminación, se pueden sintetizar polímeros o copolímeros con forma, composición y estructura bien definidas. Es por ello que resulta ideal utilizarla en la síntesis de copolímeros modelo de estireno y butadieno.

Las propiedades de los copolímeros varían según su peso molecular, microestructura, composición, distribución monomérica, entre otras; ya que estas características determinan el comportamiento y, consecuentemente, el uso que se les pueda dar a estos productos.

Para la síntesis de copolímeros tribloque (SBS) por lo general se utiliza un agente acoplante que tiene como función unir a las cadenas de polímeros lineales, obteniendo de esta manera polímeros en forma de estrella o bien lineales formados por tres bloques, dependiendo de la composición de los polímeros lineales precursores y el tipo de agente acoplante.

En cuanto a la microestructura de la parte de polibutadieno, es posible cambiarla mediante el uso de un modificador de estructura, el cual es una especie que interacciona con el iniciador, cambiándole su reactividad. En este trabajo se utilizó la tetremetiletilendiamina, TMEDA; y dependiendo la relación que tenga la TMEDA con respecto al iniciador se regula el porcentaje de enlaces vinilos. El cambio en la microestructura se refleja directamente en la temperatura de transición vítrea, T_g ; en términos generales la T_g es directamente proporcional al contenido de enlaces 1-2 vinil.

Los copolímeros de estireno y butadieno sintetizados en este trabajo, se utilizan como polímeros modelo, en proyectos más grandes, en los cuales estudian los cambios en las propiedades de materiales compuestos en función de las características moleculares de dichos polímeros modelo. Estos proyectos lo realizan estudiantes de doctorado y están en los campos siguientes:

- Asfaltos modificados.
- Poliestireno de alto impacto (HIPS).
- Cinética de la reacción de copolimerización de butadieno y estireno.



**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

OBJETIVOS

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO, DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS.



Objetivos

Objetivo Principal

Obtener copolímeros de estireno y butadieno con distribución monomérica en dibloque (SB) o tribloque (SBS) y con la microestructura del polibutadieno con un contenido bajo (<10%) o medio (<40%) de enlaces 1-2 vinil.

Objetivos Parciales

- Comprobar la viabilidad de obtener copolímeros en bloque (SB y SBS) vía la polimerización secuencial de los monómeros; así como vía el acoplamiento de cadenas lineales (SB) para obtener SBS.
- Comprobar que la microestructura del polibutadieno (es decir la cantidad relativa de enlaces 1-2 vinil) se puede controlar cambiando la reactividad del iniciador con un agente quelante, tal como la TMEDA.
- Caracterizar los copolímeros en términos de su composición global, distribución monomérica, peso molecular, microestructura y temperatura de transición vítrea, mediante las técnicas de cromatografía de líquidos, espectrometría de infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido.

Hipótesis

Aprovechando el hecho de que la polimerización aniónica de butadieno y estireno con n-butillitio (n- BuLi) carece de reacciones de terminación intrínsecas, se pueden sintetizar copolímeros en bloque mediante la adición secuencial de dichos monómeros, y mediante el acoplamiento con dimetil dicloro silano o tetracloruro de silicio, de cadenas lineales dibloque estireno- butadieno.

Por lo que hace a la microestructura del polibutadieno, representada por la cantidad relativa del isómero 1-2 vinil, se parte hará uso de la capacidad que tienen moléculas tales como TMEDA para interactuar con el n-BuLi, dando lugar a complejos cuya reactividad permite controlar la cantidad relativa de enlace 1-2 vinil.

Capítulo

1

**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

ANTECEDENTES



Antecedentes

1.1 Generalidades

Un polímero es una molécula relativamente grande, formada por enlaces de unidades pequeñas llamadas monómeros. Las propiedades físico-químicas de los polímeros dependen fundamentalmente de su composición, estructura (macro y micromolecular), tamaño y distribución monomérica. Los polímeros son muy utilizados en muchas industrias, tales como las de plástico, adhesivos, pinturas y muchas más.

Los polímeros se pueden clasificar por el método utilizado para su síntesis como: *i.* polímeros formados por crecimiento de cadena; o *ii.* polímeros producidos por etapas.

Los polímeros formados por crecimiento de cadena (o por adición) se producen mediante una reacción en cadena, en el cual un iniciador se une a un doble enlace carbono- carbono del monómero, dando origen a un intermediario activo; éste reacciona con una segunda molécula de monómero, formando un nuevo intermediario activo, el cual reacciona con una tercera unidad monomérica; y así sucesivamente, hasta que el monómero se agota.

Por otro lado los polímeros formados por etapas (o condensación) se producen por procesos en los cuales las reacciones ocurren entre los monómeros, oligómeros y polímeros. En este tipo de polimerización no está involucrada una reacción de iniciación.

Existe otra clasificación de los polímeros por sus propiedades térmicas y estos son:

- A. Termoplásticos, son polímeros que no están entrecruzados; generalmente pueden disolverse en algún solvente y que por acción del calor pueden fundirse o reblandecerse, pero que al enfriarse recobran sus propiedades originales⁽²⁴⁾.
- B. Termofijos, son polímeros entrecruzados que han perdido la capacidad de fluir y además tienen una gran estabilidad dimensional, por esta razón no se pueden fundir o reblandecer.

1.2 Métodos de Polimerización

El método de polimerización es un factor que también contribuye a determinar las propiedades del producto. Reacciones de polimerización se pueden ocurrir en fase gas, líquida o sólida; sin embargo la de mayor importancia al nivel industrial es en fase líquida; entre ellas cabe mencionar las siguientes⁽²⁾:

- *Masa*, se lleva a cabo en ausencia de solventes o medios dispersantes; el iniciador, producido térmicamente o adicionado al monómero, es una especie capaz de iniciar la reacción en cadena. Conforme avanza la polimerización, el medio de la reacción se hace más viscoso y, consecuentemente, la transferencia de calor mucho más difícil, lo cual presenta dificultades para controlar el proceso. Es evidente que en este proceso se requiere una pureza del polímero muy alta.

- *Suspensión*, el monómero se añade al agua, en donde es suspendido en forma de perlas; cada una de las cuales actúa como un sistema de

reacción y la polimerización ocurre como en *masa, en todas y cada una de las perlas*. En este proceso el iniciador debe ser soluble en el monómero.

- *Emulsión*, se requiere de un iniciador soluble en agua. El proceso es similar al de suspensión, excepto que las partículas de polímero son más pequeñas que aquellas producidas vía suspensión. El peso molecular de los polímeros obtenidos por este método es más grande que por en suspensión, debido a que la transferencia de calor al agua es mejor cuando las partículas son más pequeñas; el paso de terminación es reducido porque los radicales poliméricos son separados y no pueden reaccionar con otros.

- *Solución*, en este proceso todos los componentes deben estar en la misma fase, y se describirá con mayor detalle a continuación, debido a que fue el método que se utilizó en este trabajo.

Polimerización en solución

Como se mencionó anteriormente, este tipo de polimerización se lleva a cabo en presencia de un material capaz de disolver (o mantener en solución) tanto al monómero como al polímero, así como a los otros componentes del sistema, a la vez que mantiene la actividad química del iniciador lo cual restringe este proceso a solamente aquellos materiales que cumplen con estos requisitos. El solvente actúa como un medio de transferencia de calor, regulando el grado de conversión, el peso molecular y ayudando en el control de la viscosidad del medio, todo lo cual facilita el control del proceso de polimerización. Además, el hecho de que sea esta una polimerización homogénea, permite tener un mejor contacto entre todos los componentes del sistema, especialmente entre el iniciador y el monómero. Se tiene la ventaja adicional de que el polímero puede ser utilizado de manera disuelta, como en el caso de barnices y adhesivos.

El solvente debe ser inerte a la especie activa, en caso contrario se puede dar lugar a reacciones laterales indeseables, como la transferencia de cadena hacia el solvente, las cuales provocan que se detenga el crecimiento de la cadena polimérica, limitando el control de su peso molecular.

Por lo general el polímero final es completamente soluble en el solvente; sin embargo, pueden darse las condiciones en las cuales el polímero alcanza un elevado grado de polimerización y se separa de la mezcla reaccionante; para prevenir esto se mantiene una relación solvente/ monómero tal que garantice la solubilidad del polímero, además de una viscosidad conveniente para el manejo del producto.

En términos generales puede decirse que la reactividad de los iniciadores para producir sitios activos es resultado de la interacción entre los diferentes componentes del sistema, y en particular de las que existen entre el solvente, el iniciador y el agente modificador (como la TMEDA). Es por ello que la selección del solvente es un factor clave en este tipo de proceso de polimerización. En la polimerización aniónica en solución, la polaridad del solvente determina la velocidad de la reacción de iniciación. En el caso particular de la copolimerización de butadieno en estireno, la reactividad de los monómeros cambia considerablemente según el solvente⁽¹²⁾.

1.3 Polimerización Viva

La polimerización viva es un proceso por crecimiento en cadena, que procede sin reacciones de terminación o transferencia de cadena, por lo que los polímeros que se producen durante el proceso de propagación

mantienen su capacidad de reaccionar con monómeros, razón por la cual se les conoce como polímeros "vivos".

Al carecer de reacciones de terminación, la polimerización viva es uno de los métodos más versátiles para la producción de macromoléculas con estructuras bien definidas y bajo grado de heterogeneidad. De esta manera es posible sintetizar macromoléculas cuyos parámetros de composición y estructura pueden estar bien controlados; estos parámetros son distribución de peso molecular, composición de los copolímeros, microestructura, grado y tipo de funcionalización y morfología.

Existen varios tipos de polimerización viva:

- Catiónica: Ocurre cuando los iniciadores son de carácter ácido, es decir especies conocidas como ácidos de Lewis. En estos casos el paso clave es la adición electrofílica de un intermediario carbocatiónico al doble enlace carbono-carbono de la unidad monomérica.
- Aniónica: En este grupo la especie activa es un carbanión y la polimerización ocurre mediante la adición nucleofílica de un anión al monómero insaturado.

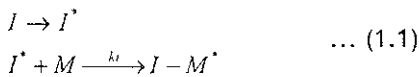
Los criterios para determinar cuándo una polimerización es viva son los siguientes⁽¹²⁾:

1. La polimerización procede hasta que todo el monómero se haya consumido; y adiciones posteriores de monómero llevan a la continuación de la polimerización; por esta razón es posible preparar copolímeros por adiciones secuenciales de monómero.
2. La distribución del peso molecular es función directa y en ciertos casos de la conversión.

3. El número de sitios activos es constante, y es independiente de la conversión.
4. El peso molecular se puede controlar mediante la estequiometría de la reacción.
5. Se producen polímeros con distribuciones monoméricas muy angostas (Índice de polidispersidad alrededor de 1.1- 1.4)
6. Se pueden producir polímeros funcionalizados con una gran eficiencia, mediante la adición de especies que reaccionan con el "polímero vivo".

Una polimerización "viva" se caracteriza por tener las etapas de iniciación y propagación, careciendo de etapa de terminación.

Iniciación: es la reacción en la cual se generan los sitios activos que participan en las reacciones de cadena; este paso se ilustra mediante la siguiente reacción:



donde I es el iniciador

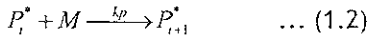
I^{*} es la especie activada

M es una molécula de monómero

* representa el catión o anión capaz de reaccionar con el monómero.

Propagación: es el crecimiento de la molécula debido a la adición de moléculas de monómero y la regeneración continua de los centros activos intermediarios; es decir que la especie polimérica activa reaccionará con otra molécula de monómero, haciendo que la cadena crezca una molécula más de monómero; este paso se repetirá tantas

veces como moléculas de monómero existan; una representación de las reacciones de propagación es la siguiente:



donde i es un índice que indica el número de moléculas de monómero que se han adicionado en la cadena polimérica viva, P_i^* .

Terminación: Como se dijo antes, la polimerización viva carece de reacciones de terminación, por lo que esta reacción deber ser propiciada mediante la adición de sustancias capaces de reaccionar con la cadena viva de polímero, para producir una especie desactivada. La reacción se representa a continuación:



donde P es el polímero inactivo o "muerto".

En polimerización aniónica, estas reacciones de terminación pueden ser propiciadas por protonación, acoplamiento o bien por funcionalización del carbanión; lo cual es una enorme ventaja en la producción de polímeros modelo.

Protonación

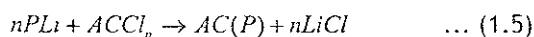
La terminación mediante la protonación del carbanión se hace introduciendo una sustancia prótica para que reaccione con el polímero vivo, provocando finalice el crecimiento de la cadena, como se muestra enseguida:



Donde R representa la especie prótica que reaccionó con el carbanión.

Acoplamiento:

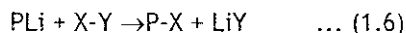
Como se explicó anteriormente, una vez que finaliza la fase de propagación por el consumo total del monómero, se puede agregar un agente acoplante, para que se forme un polímero cuya forma morfológica dependerá del tipo de agente acoplante, de tal forma que se pueden producir polímeros en forma de estrella, como se muestra enseguida:



donde, $ACCL_n$ representa un agente acoplante con n sitios capaces de reaccionar como el polímero lineal vivo, PLi.

Funcionalización:

Básicamente este tipo de terminación consiste en una post-polimerización del polímero aniónico vivo con alguna especie electrófila que contiene algún grupo de interés; esta reacción se describe a continuación:



Donde, PLi es el polímero "vivo"

X-Y es la especie electrofílica

P-X es el polímero funcionalizado.

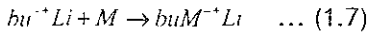
1.4 Polimerización Aniónica

La polimerización aniónica, como se mencionó con anterioridad, es un tipo de polimerización viva que nos permite obtener polímeros con características bien definidas, tales como peso molecular, morfolología, microestructura y distribución monomérica.

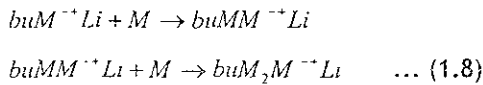
En este tipo de polimerización ocurre una adición nucleofílica de un anión al monómero; este centro activo se regenera en cada paso del proceso de polimerización.

Las reacciones de polimerización aniónica en solución del monómero M mediante el iniciador n -butilitio, $bu^{\ominus}Li^{\oplus}$, se pueden representar de la siguiente manera:

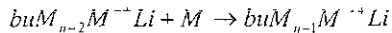
Iniciación:



Propagación:



⋮



donde $buM^{\ominus}Li^{\oplus} + M$ representa la especie activa que contiene una molécula de monómero, en la cual está ubicada la carga negativa de dicho carbanión, y $^{\oplus}Li$ es el contraión correspondiente; y $buM_{n-1}M^{\ominus}Li^{\oplus}$ representa una molécula de polímero vivo de n unidades monoméricas.

Si bien la polimerización aniónica en solución tiene las ventajas ya mencionadas, también posee desventajas que obligan a tener el sistema muy limpio, entre ellas destacan las siguientes:

1. Las condiciones de reacción deben de estar en una atmósfera inerte, libre de humedad, oxígeno y sustancias próticas, pues estas desactivan al iniciador.

2. La reactividad del sistema, es decir, la capacidad de un material para iniciar y propagar las reacciones de polimerización depende de la composición del sistema, inclusive de los monómeros. Esto explica que sean relativamente pocos los "pares" iniciador- monómero(s), mediante los cuales se puede llevar a cabo la polimerización aniónica en solución. Por ello, el diseño de catalizadores para este tipo de polimerización es un campo de investigación muy vasto.

A continuación se presentan los componentes principales de la polimerización aniónica en solución:

1.4.1 Monómeros

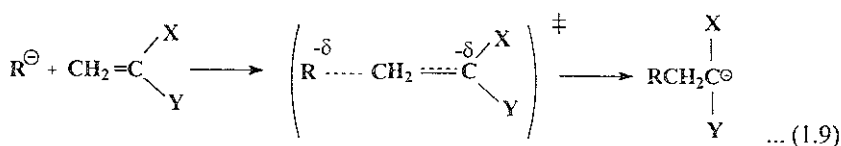
Un monómero para polimerizar aniónicamente debe de ser capaz de reaccionar con el iniciador, produciendo un sitio activo con una reactividad prácticamente igual a la del iniciador; esto si se cumple que la electroafinidad del monómero es semejante a la nucleofilidad del sitio activo, ya que esto implica que el sitio activo (vivo) que se forma cuando se adiciona una molécula de monómero al iniciador (reacción de iniciación) o a una cadena de polímero viva (reacción de propagación) debe ser estable y guardar un equilibrio electrónico con las moléculas de monómero, para poder adicionarla a la cadena polimérica.

Los monómeros que polimerizan aniónicamente se clasifican en dos tipos⁽¹²⁾:

- Monómeros vinílicos o diénicos, cuya difuncionalidad se debe a los dobles enlaces, carbono- carbono.
- Monómeros cíclicos, la difuncionalidad se debe a una apertura de anillo por reacción con un nucleófilo.

Los monómeros vinílicos muestran energía libre de polimerización negativa; esto es, si el ambiente es el adecuado, la polimerización procederá de manera espontánea. Los monómeros que contienen sustituyentes que estabilicen la carga negativa cuando se incorporen al sitio activo son susceptibles de ser polimerizados aniónicamente, tales como el estireno y butadieno.

El estireno posee un doble enlace y un anillo aromático, mientras que el butadieno dos dobles enlaces, los cuales son los responsables de estabilizar la carga negativa del carbanión; esto se muestra en la siguiente reacción:



donde R representa al carbanión

X, Y son sustituyente del monómero que en el caso del estireno es un anillo aromático y un hidrógeno.

En este tipo de polimerización, la reactividad de un monómero está determinada por las especies de iniciación apropiadas y la estabilidad de las especies carbaniónicas correspondientes. Los monómeros que tengan los aniones menos estables serán los monómeros menos reactivos y por tanto requieren un iniciador más reactivo. Por ejemplo, el estireno y el butadieno requieren iniciadores organo-alcalimetálicos, radicales aniónicos de naftaleno, cumil potasio, o metales alcalinos para polimerizar.

Se escogieron butadieno y estireno porque cada uno de ellos contribuye con propiedades muy diferentes al copolímero resultante de su polimerización. A temperatura ambiente el polibutadieno es flexible ($T_g \approx -100^\circ\text{C}$); mientras que el poliestireno es rígido ($T_g \approx 100^\circ\text{C}$). La presencia de ambos tipos de polímeros en las cadenas de copolímero hacen que este tenga un comportamiento "intermedio" entre ambos, dependiendo de la cantidad relativa y distribución de cada uno de los monómeros, así como de la microestructura del polibutadieno.

1.4.2 Iniciadores

Un iniciador eficiente es aquel que reacciona rápida y cuantitativamente con el monómero. Su elección no puede ser unilateral, sino que depende de los componentes principales del sistema: monómero, solvente y modificador; pues, como ya se dijo, la nucleofilidad del iniciador debe concordar con la electroafinidad del monómero. Si es altamente nucleofílico, pueden ocurrir reacciones laterales indeseables, o bien si la nucleofilidad es baja, la polimerización puede ocurrir muy lentamente y/o con muy baja conversión.

Los iniciadores de la polimerización aniónica son de dos tipos⁽²⁴⁾:

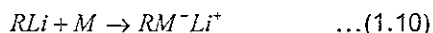
Ataque nucleofílico al monómero.

En este caso, la iniciación que se produce por ataque del ion negativo al monómero. La polimerización de monómeros cuya difuncionalidad es debida a la presencia de dobles enlaces carbono- carbono puede ser iniciada por tres tipos de compuestos:

- Metales alcalinos
- Complejos aromáticos de metales alcalinos

- Compuestos organoalcalimetálicos, principalmente organolitio

Esa reacción de iniciación se representa:



donde RLi es el iniciador

M es el monómero

Transferencia de electrones.

La reacción de transferencia de carga puede presentarse por la presencia de metales alcalinos libres o por complejos de los metales alcalinos y compuestos aromáticos insaturados. La reacción de iniciación se puede representar como:



Donde D es un donador metálico

M es el monómero

El iniciador empleado en este trabajo fue un compuesto organolitado: *n*-butilitio; y se le escogió por su estabilidad y solubilidad en ciclohexano (que fue el solvente seleccionado) y su capacidad para polimerizar estireno y butadieno, lo que permite que la reacción se lleve a cabo en fase homogénea y a velocidades de reacción relativamente altas, obteniendo polímeros con baja polidispersidad.

1.4.3 Solventes

Los solventes deben de ser relativamente "inertes" hacia la reactividad de las puntas carbaniónicas (básicas y nucleofílicas) de las cadenas

poliméricas; esto obliga a utilizar como solventes a hidrocarburos y éteres⁽¹²⁾.

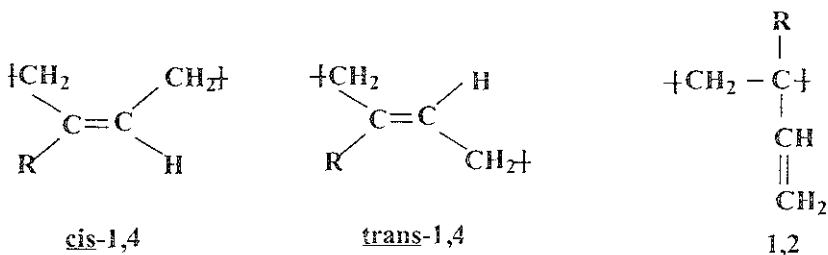
Para monómeros tales como el butadieno y el estireno, los solventes que han probado ser útiles son los alcanos, cicloalcanos, hidruros aromáticos, éteres, tetrahidrofurano y éteres cíclicos. Los solventes halogenados, ésteres, cetonas y alcoholes, no son adecuados porque son capaces de ceder un protón que reacciona fácilmente con el carbanión, desactivándolo.

El solvente seleccionado fue ciclohexano, debido a la compatibilidad de este con el iniciador y monómeros utilizados en este trabajo.

1.4.4 Modificadores de Estructura

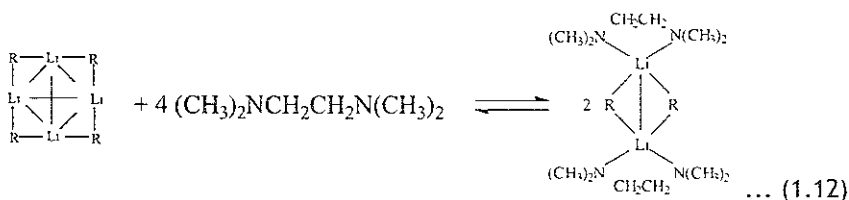
Los dienos conjugados, tales como el butadieno, 1,3 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}_2]$ pueden polimerizar de manera tal que forman tres estructuras isoméricas; a la cantidad relativa de dichas estructuras se le conoce como microestructura del polímero; y está determinada por las condiciones de polimerización, principalmente la polaridad relativa del solvente y la temperatura. En la figura 1.1 se representan las estructuras isoméricas del polibutadieno

Figura 1.1 Estructuras isoméricas del polibutadieno⁽¹²⁾



Las aminas, los éteres y los alcóxidos son aditivos que se utilizan para modificar la reactividad de los iniciadores organolitios (que se representan como RLi en las figuras siguientes). Estos modificadores coordinan a los átomos de litio procurando llenar sus orbitales vacíos (responsables del fenómeno de agregación), promoviendo así una competencia entre el fenómeno de agregación y el de complejación⁽¹⁷⁾.

La incorporación de aditivos como la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), a la mezcla reaccionante promueve el aumento en la velocidad de la reacción de iniciación, porque disminuye el grado de agregación del n- butillitio. A continuación se muestra una representación de la quelación efectuada por la TMEDA a un compuesto alquil-litiado tetramérico⁽¹²⁾.



La microestructura de los polidienos sufre un cambio dramático cuando éstos son polimerizados en presencia de pequeñas cantidades de bases de Lewis. Por ejemplo el 1,3-butadieno puede polimerizar por adición 1,4 (generando enlaces *cis* y *trans*) y por adición 1,2 (generando enlaces tipo "vinilo"). El polibutadieno producido en ausencia de TMEDA se caracteriza por tener un alto porcentaje de enlaces 1,4-*trans* y *cis* (45% de cada uno aproximadamente) con respecto a los enlaces 1,2 (10%); por otra parte, al polimerizar butadieno en presencia de TMEDA con una relación molar [TMEDA]/[nBuLi] de 2:1 cambia la microestructura total del polímero, alcanzando hasta un 50% de enlaces 1,2 y la diferencia en 1,4. Este aumento en la cantidad de vinilos se debe principalmente a la

distribución de carga en la punta activa de la cadena que favorece la adición 1-2. El porcentaje de enlaces vinilo depende también de la temperatura y de la presión.

1.5 Polímeros modelo

1.5.1 Microestructura del Butadieno

Cuando el monómero de tipo vinílico del tipo $\text{CH}_2=\text{CHR}$, como el butadieno, es polimerizado, el sustituyente R puede estar dispuesto en dos formas estéricas, las cuales se determinan cuando el monómero se añade a la cadena creciente.

Como ya se mencionó antes, el butadieno puede polimerizar por adición 1,4 que da por resultado enlaces cis o trans y 1,2 que da un enlace vinilo. La cantidad de enlaces se pueden variar por el uso de agentes modificadores de estructura.

La importancia de los compuestos organolitados como iniciadores de la polimerización de butadieno consiste en su capacidad de producir polímeros con un bajo porcentaje de adiciones 1,2. En general, la proporción de adiciones 1,4 es mayor cuando el contraión es litio y disminuye al aumentar el carácter electropositivo del metal alcalino⁽¹²⁾. Esto se representa en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Microestructura del polibutadieno en función del metal alcalino del iniciador

Metal Alcalino	Microestructura del polibutadieno (%)		
	Cis- 1,4	Trans- 1,4	1,2
Li	35	52	13
Na	10	25	65
K	15	40	45
Rb	7	31	62
Cs	6	35	59

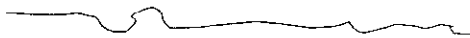
Para obtener copolímeros con una cierta microestructura en el polibutadieno se deberá controlar el tipo de iniciador y la cantidad relativa de este y algún modificador.

1.5.2 Polímeros modelo de Estireno- Butadieno.

Existe una gran variedad de copolímeros de butadieno y estireno, ya que se pueden variar su morfología, distribución monomérica y microestructura⁽²⁴⁾.

- Morfología; se refiere a la forma de las cadenas de polímero, que pueden ser lineales o en ramificación.

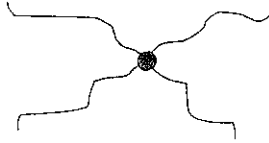
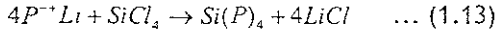
Los polímeros con morfología lineal, no tienen grupos colgando, que no sean los asociados con el monómero (el grupo fenil del estireno, por ejemplo).



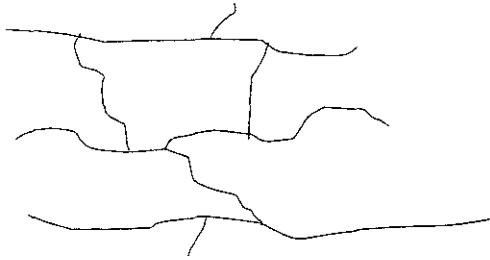
Los polímeros ramificados pueden ser de varias formas:

- Estrellados; cuando contienen cadenas poliméricas unidas a una molécula central. Estos polímeros se obtienen de la adición de un

agente acoplante al final de la fase de propagación, como el caso del tetracloruro de silicio:



- Entrecruzados; se producen cuando varias cadenas poliméricas se unen, como por ejemplo mediante su vulcanización.



- Distribución monomérica, se refiere al orden de los diferentes monómeros en la cadena polimérica.

En este sentido un copolímero de los monómeros A y B, puede tener dos tipos distintos de distribución extrema: al azar y en bloque.

Al azar: como su nombre los indica la distribución de los monómeros no es ordenada, porque ambos monómeros tienen la misma posibilidad de adicionarse a la cadena; esto se logra agregando agentes aleatorizantes o modificadores de estructura.

- A - A - B - B - A - B - A - A - B - B - A - A - B - A

En bloque: implica la formación de bloques tanto de un monómero como del otro. De estos existen varios tipos:

⌈ AB ⌋ Cuando los bloques de A y B se encuentran alternados

AB Cuando existe un bloque de cada monómero

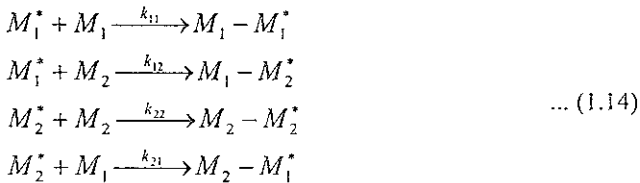
ABA Hay un bloque central de B y termina la cadena en uno de A

ABC En los que existen distintos bloques

1.6 Copolimerización

La copolimerización de monómeros permite la síntesis de una gran variedad de copolímeros que tienen características distintas a las de los homopolímeros de los monómeros involucrados en el proceso.

La copolimerización de dos monómeros por la vía aniónica se puede representar por el siguiente esquema de reacción, con sus propias constantes de velocidad:



Donde * representa el sitio activo de la cadena y puede estar ubicada en cualquiera de los monómeros (M_1 o M_2). En el esquema de reacción mostrada anteriormente, se asume que la unidad terminal de la cadena es la suficientemente reactiva, como para propagar la polimerización. Para estudiar la distribución monomérica se acostumbra definir las reactividades siguientes:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \dots (1.15)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Estas constantes representan la reactividad relativa de la parte final de la cadena creciente con su propio monómero con respecto del otro. La probabilidad que cualquiera de las reacciones anteriores ocurran dependerá de la reactividad de M_1^* hacia M_1 o de M_1^* hacia M_2 y se verá reflejada en el valor de r_1 y r_2 , estos parámetros se utilizan para estimar la reactividad en términos del monómero o del copolímero.

Las reactividades son altamente dependientes del tipo de monómeros, el solvente, el contraión y la temperatura de polimerización; consecuentemente la cinética de la copolimerización es dependiente de estos parámetros.

Para el caso de la copolimerización del butadieno y estireno en presencia de butillitio, los iniciadores de litio han exhibido la reactividad que se muestra en la tabla 1.2⁽¹²⁾.

Tabla 1.2 Reactividad del par de monómeros estireno- butadieno

Anión	Monómero	Reactividad
Estireno	Estireno	13.7
Estireno	Butadieno	424
Butadieno	Butadieno	2
Butadieno	Estireno	0.2

La copolimerización está controlada por las velocidades de reacción de M_1 con M_2 y éstas a su vez, determinarán el orden de los monómeros en el copolímero y por lo tanto, su estructura. Para el sistema butadieno-estireno se ha encontrado que las velocidades de propagación siguen la

tendencia: $k_{SB} \gg k_{SS} \gg k_{BB} \gg k_{BS}$, Es por esto que cuando el monómero menos reactivo (el butadieno, pues tiene una velocidad de homopolimerización menor) se encuentre en la punta de la cadena polimérica reaccionará lentamente con el monómero más reactivo (estireno), mientras que el monómero más reactivo reaccionará rápidamente con el menos reactivo.

La copolimerización de butadieno- estireno iniciada por compuestos alquil- litiados y en presencia de un modificador polar, tal como la TMEDA, aumenta la velocidad de incorporación del estireno, produciendo un copolímero al azar⁽¹¹⁾.

1.6.1 Acoplamiento

Acoplamiento de bloques de copolímeros.

Un método para la síntesis de copolímeros tribloque ABA puede llevarse a cabo mediante adición secuencial del monómero en dos etapas seguida de una reacción de acoplamiento mediante un reactivo electrófilo difuncional.

El método vía el acoplamiento ofrece algunas ventajas sobre el de adición de monómeros en tres etapas secuenciales. Desde el punto de vista práctico, reduce el tiempo de polimerización del requerido para la síntesis de tres etapas para producir un copolímero tribloque con el mismo peso molecular y composición.

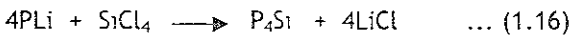
Otra ventaja del proceso vía acoplamiento es que el bloque central puede ser un monómero más reactivo que no podría ser capaz de reiniciar la polimerización del primer monómero, por el incremento de la estabilidad de la cadena terminal.

Polímeros en estrella

Un polímero ramificado en forma de estrella consiste en varias cadenas de polímero lineales unidas por medio de uno de sus extremos a un punto de unión. Este tipo de morfología se obtiene mediante el uso de agentes acoplantes con 3 o más centros activos.

La producción de polímeros de A y B en forma de tribloque, ABA, puede llevarse a cabo de dos maneras: 1) mediante la adición secuencial de A, luego B y finalmente A, aprovechando la ventaja de la polimerización viviente; y 2) mediante el acoplamiento lineal (un agente acoplante con dos sitios activos) de cadenas lineales del tipo AB.

La mayoría de los métodos de preparación de polímeros en estrella se han desarrollado sobre la base de las reacciones de acoplamiento entre polímeros vivos y especies multifuncionales tales como tetracloruro de silicio:



La tabla 1.3 contiene algunos ejemplos de agentes acoplantes que se utilizan para obtener polímeros estrella.

Tabla 1.3 Funcionalidad teórica de los
agentes acoplantes

Agente acoplante	Funcionalidad teórica
Dimetil, dicloro silano	2
Metil, tricloro silano	3
Tetracloruro de silicio	4

La reacción que se lleva a cabo con clorosilanos es eficiente y poco complicada. Sin embargo, las eficiencias de estas reacciones de acoplamiento dependen de los requerimientos estéricos de la parte final de la cadena carbaniónica ("punta viva"). Por ejemplo, la eficiencia de la reacción de acoplamiento, para un cloruro de silicio dado, disminuye en el siguiente orden: poli(butadienil) litio > poli(isoprenil) litio > poli(estiren) litio.

Para incrementar la eficiencia de acoplamiento de un polímero organolitado con cloro silanos, existen dos métodos⁽¹²⁾:

- El primero es añadir algunas unidades de butadieno a las cadenas poliméricas de estireno o isopreno, para convertirlas en una cadena con menor impedimento estérico, debido al butadieno.
- El segundo es utilizar un policloro silano en el cual las unidades de cloro silanos estén más separadas, para reducir los impedimentos estéricos en el producto acoplado.

1.7 Caracterización

Existe una amplia variedad de técnicas analíticas que proporcionan información relevante, tal como su peso molecular, microestructura, composición y forma.

Para determinar la distribución de pesos moleculares, el peso molecular promedio (M_w) y la polidispersidad, se utilizó la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Para observar el efecto de la microestructura y la copolimerización en las propiedades térmicas, en específico, sobre la Temperatura de Transición vítrea (T_g). Por último para obtener la microestructura y la presencia de ambos monómeros en los copolímeros se utilizó la espectrometría de infrarrojo (IR).

1.7.1 Peso Molecular

Debido a que las reacciones de polimerización consisten esencialmente en el crecimiento de las cadenas poliméricas debido a la introducción repetida de unidades monoméricas a los centros activos, no todas las cadenas poliméricas tienen la misma longitud. Consecuentemente, el "polímero" consiste de una distribución de cadenas de diferente longitud, por lo que se dice que es polidisperso. Esto hace imposible caracterizar a estos materiales mediante un solo peso molecular, y lo que se hace es utilizar valores promedio para tener una idea de los tamaños de las cadenas que constituyen el producto final.

Además la distribución del peso molecular refleja la historia cinética del polímero, y constituye una herramienta importante en el estudio de los mecanismos de polimerización y de las reacciones de degradación

Para determinar el peso molecular de un polímero existen varias técnicas entre las que destacan las siguientes:

- Centrifugación,
- Viscosimetría,
- Cromatografía de permeación en gel (GPC).

Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel es un método analítico que se utiliza para la determinación de los pesos moleculares de muestras polidispersas de polímero. Es una cromatografía de líquidos que permite la separación de sustancias de acuerdo al tamaño y forma de las moléculas que la integran. El material estacionario con que están empacadas las columnas es una sustancia porosa con un tamaño de poro

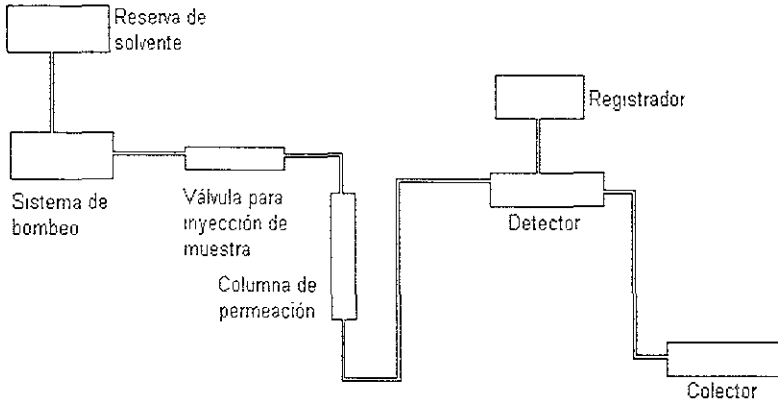
controlado (gel); el mecanismo de retención de las moléculas de polímero disueltas en el solvente (vehículo) es la penetración (permeación) de éstas en el interior del gel de permeación. Las moléculas grandes se moverán fácilmente por algunas aperturas en la red del gel y pasarán rápido a través de la columna. Las moléculas más pequeñas son capaces de penetrar en el interior de las partículas del gel, dependiendo de su tamaño y la distribución de los poros disponibles, son retenidas más tiempo; de esta manera, se logra la separación de las cadenas de polímero en función de su volumen hidrodinámico.

Algunos de los requisitos que deben satisfacer para obtener un cromatograma que realmente represente el "tamaño del polímero" son los siguientes:

1. Suministro de solvente: se debe utilizar un solvente capaz de mantener un gasto constante. El tipo de solvente que generalmente se utiliza es el THF.
2. Empaque de la columna: debe de ser el apropiado para discriminar moléculas en el intervalo de tamaños que tenga el polímero y/o que se desee analizar. Por lo general se utilizan polímeros de estireno entrecruzados y vidrios porosos.
3. Sistema de inyección: debe de suministrar pequeños volúmenes de la muestra disuelta sin alterar el flujo de solvente.
4. Sistema de detección: se pueden utilizar diversos tipos de detectores, pero estos deben ser sensibles a la presencia del soluto en el solvente, para proporcionar los datos cualitativos y cuantitativos de las fracciones eluidas. Por lo general se utilizan detectores de infrarrojo, fotómetros ultravioletas, viscosímetros y dispersión de luz; los cuales se eligen dependiendo del tipo de análisis.

En la figura 1.2 se muestra un esquema de un sistema de cromatografía de permeación en gel.

Figura 1.2 Sistema de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)



A partir de la distribución de pesos moleculares se puede obtener pesos moleculares promedio, entre los que destacan las siguientes, por ser las más utilizadas:

A. Peso molecular número promedio (M_n)

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

El peso total de una muestra, w , es la suma de los pesos de cada una de las especies presentes:

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

$$Mn = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad \dots (1.17)$$

donde N y M son los números de moles y peso molecular, respectivamente, de cada especie i . El peso molecular número promedio se obtiene cuando se hace un promedio en base al número de moléculas (N_i) de un tamaño particular (M_i)⁽²⁴⁾.

B. Peso molecular promedio en peso o ponderado (Mw)

Este peso molecular se basa en la masa o la polarizabilidad de las especies presentes. Entre mayor sea la masa, mayor será la contribución al valor promedio. En este caso la suma es de la fracción peso de cada especie por su peso molecular⁽²⁴⁾.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad \dots (1.18)$$

El peso molecular promedio en peso es siempre mayor que el promedio en número para materiales polidispersos. Para materiales monodispersos M_w es igual a M_n , de aquí que la relación M_w/M_n se emplea como medida de la polidispersidad relativa de un polímero.

1.7.2 Temperatura de transición vítrea

Al calentar un polímero se aumenta su energía cinética, la cual se ve reflejada como movimientos moleculares de tipo rotacional y vibracional de corto alcance, pero siempre manteniendo su forma vítrea. Al seguir aumentando la temperatura, el polímero perderá su forma vítrea y tendrá mayor viscosidad, es entonces cuando se dice que adquiere la forma de un hule. La temperatura a la cual se da esta transición es la que se conoce como temperatura de transición vítrea (T_g)⁽¹²⁾.

Algunos de los cambios que se observan cuando el polímero alcanza su temperatura de transición vítrea son:

- Cambio en la entalpía (medido por calorimetría)
- Disminución de la rigidez
- Cambio en el índice de refracción
- Cambio en la conductividad térmica

Puesto que la temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual se presenta un cambio significativo en el movimiento molecular del polímero, todo aquello que restrinja a dicho movimiento provocará un aumento en la temperatura de transición; es por ello que los polímeros entrecruzados o los que contengan sustituyentes grandes tienen T_g mayores que las de los polímeros que no tengan dichas características⁽³⁰⁾.

Análisis Térmico

Esta técnica de caracterización está basada en observar (registrar) los cambios en las propiedades físicas o químicas de las sustancias en función de su temperatura. De esta manera se dispone de métodos que implican cambios en peso o en energía de la muestra que se analiza.

Las principales técnicas en el análisis térmico son⁽²⁸⁾:

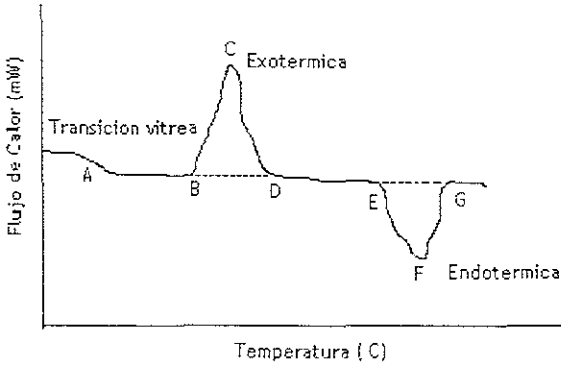
- *Termogravimetría*: se mide el cambio de peso de una muestra como función de la temperatura.
- *Análisis térmico diferencial*: Se mide la diferencia de temperatura que existe entre la muestra de interés y uno inerte de referencia como función de la temperatura (modo de barrido).
- *Calorimetría diferencial de barrido*: Determina la energía necesaria para llegar a una diferencia de temperatura de cero entre una sustancia y un material de referencia, como función de la temperatura de la muestra o el tiempo de intercambio térmico.

En este trabajo se utilizó la *calorimetría diferencial de barrido* para determinar las temperaturas de transición vítreas de los polímeros producidos.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Como ya se dijo, la calorimetría diferencial de barrido mide la diferencia de energía que se requiere para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura; por ejemplo, cuando ocurre una transición endotérmica la energía absorbida por la muestra es compensada por un incremento en la energía de la muestra de referencia, para mantener la diferencia de temperatura en cero. Debido a que el incremento de la energía es equivalente a la energía absorbida por la transición, se obtiene directamente la energía de transición, mediante un balance de energía. La curva del DSC se forma de la abscisa que indica la temperatura de transición y el área del pico que mide el total de la energía transferida por el horno a la referencia. En la Figura 1.3 se presenta una curva hipotética de análisis térmico en la cual se señalan aspectos importantes de este tipo de análisis, mismos que se explican enseguida.

Figura 1.3 Curva de Análisis Térmico



Línea base, es aquella línea en la que la diferencia en el flujo de calor de las muestras de interés y de referencia tiende a cero; estrictamente hablando debe ser una línea horizontal: segmentos AB y DE.

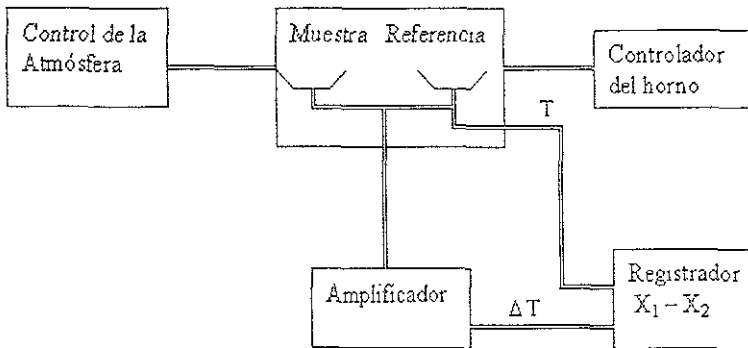
Proceso Exotérmico, es el punto en el que la temperatura de la muestra se eleva por encima de la temperatura del material de referencia, es decir que en un intervalo de temperatura la muestra desprende calor (pico BCD).

Proceso Endotérmico, es el punto en el que la temperatura de la muestra cae por debajo de la temperatura del material de referencia, porque la muestra absorbe calor en ese intervalo de temperatura (pico EFG).

Temperatura de Transición Vítrea, es la temperatura en la que una sustancia pierde su estado vítreo, adquiriendo mayor viscosidad (A)

El analizador calorimétrico consta de los instrumentos básicos que se representan en la Figura 1.4.

Figura 1.4 Diagrama del proceso de DSC



Una base para sostener la muestra y la referencia

- Controlador de la temperatura del horno
- Una cámara de reacción; permite el análisis en diferentes atmósferas.
- Sensor; mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia.
- Un amplificador para el ΔT
- Un registrador.

1.7.3 Microestructura

Para determinar la microestructura de los polímeros sintetizados en este trabajo se pueden utilizar la espectrometría en el infrarrojo; por lo tanto, a continuación se menciona brevemente algunos aspectos relevantes de dicha técnica analítica.

Espectrometría en el Infrarrojo

Esta es una herramienta muy importante en la identificación y cuantificación de materiales, y está basada en las características estructurales del material de interés. La mayor parte de las moléculas

absorben radiación infrarroja, con excepción de un conjunto de especies homonucleares, tales como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Por lo tanto, el registro del espectro infrarrojo en el intervalo de 2.5 a 15 μm de un compuesto proporciona su huella digital, la cual es distinguible fácilmente de los patrones de absorción de los demás compuestos; sólo los isómeros ópticos tienen espectros idénticos. El espectro de una mezcla de compuestos es, hasta cierto punto, la suma de los espectros de los compuestos individuales; sin embargo, pueden presentarse fenómenos de asociación y disociación, que hacen que esta condición no se cumpla⁽²⁷⁾.

La base de este método radica en la interacción de la radiación infrarroja con la masa. De esta interacción resulta la absorción de ciertas longitudes de onda de radiación. Existen grupos específicos de átomos en una molécula que tienen bandas de absorción cuya longitud de onda es muy distinta a la del resto de la molécula. Esta diferencia en la absorción permite la identificación de grupos funcionales en la muestra que se está analizando. La posición de una banda debido a un grupo varía ligeramente de acuerdo a los grupos que la rodean, pero se pueden asignar regiones generales a un tipo de enlace⁽²⁹⁾.

En el caso de polibutadieno los grupos *trans* y *vinilos* muestran absorciones características a $\approx 966\text{ cm}^{-1}$ y $\approx 910\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, los enlaces *cis* se calculan generalmente por diferencia ya que sus señales suelen traslaparse a las correspondientes de los grupos $-\text{CH}_2-$. La señal característica del estireno se encuentra aproximadamente en 698 cm^{-1} .

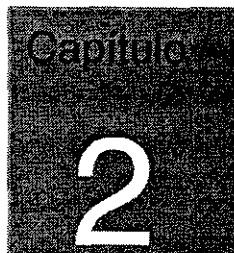
Capítulo

2

**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

**DESARROLLO
EXPERIMENTAL**

**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS.**



Desarrollo Experimental

En este capítulo se presentan los aspectos más relevantes de la elaboración de los copolímeros de butadieno y estireno. El capítulo se encuentra dividido en los siguiente puntos:

2.1 Materias Primas

2.2 Descripción del Equipo

2.3 Síntesis

2.4 Cálculos

2.1 Materias Primas

2.1.1 Función y características

En la tabla 2.1 se muestran las principales características de las sustancias que se utilizaron para la síntesis de los copolímeros estudiados.

Tabla 2.1 Características de las materias primas

Función	Sustancia	Formula	Peso Molecular (g/gmol)	Densidad (g/ml)	Conc. (Molar) o Pureza (% en peso)
Monómero	Btd	C ₄ H ₆	54.09	0.62	G.R.
	Sty	C ₈ H ₈	104.15	0.91	G.R.
Iniciador	n- BuLi	C ₄ H ₉ Li	64.06	-	1.75 a 1.85 en Chx
Solvente	Chx	C ₆ H ₈	84.16	0.78	G.R.
Agentes Acoplantes	DDS	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	129.06	-	-
	TCS	SiCl ₄	169.9	-	-
Modificador de estructura	TMEDA	C ₆ H ₁₆ N ₂	116.21	0.77	99%+
Atmósfera Inerte	N	N ₂	28	-	UAP
Desactivante	EtOH	C ₂ H ₆ O	46.07	-	1 M
Anti- oxidante	Irg	C ₃₅ H ₆₂ O ₁₆	530	-	G.T.

G.R.- Grado reactivo

UAP.- Ultra alta pureza

G.T.- Grado técnico

2.1.3 Cantidades de Reactivos

Las cantidades de los reactivos que se utilizaron en la síntesis de los copolímeros están estrechamente ligadas al peso molecular y la morfología de estos.

Monómero

Según lo expuesto en la Sección 1.2, debe de existir una relación solvente/ monómero tal que permita la transferencia de calor óptima y la solubilidad de los reactivos utilizados y la cadena polimérica; esta relación se mantuvo entre 6 a 10, según fuese el peso molecular del polímero. Para determinar la cantidad de monómero es necesario especificar la cantidad de solvente y la fracción de alguno de los monómeros utilizados, que fueron 1,3 butadieno y estireno.

n-Butillitio

En polimerización aniónica, el peso molecular de un polímero, tiene una relación que es inversamente proporcional a la cantidad del iniciador que se agregue; es decir que a mayor número de moles de iniciador, menor peso molecular. Esto se muestra en la siguiente relación:

$$PM = \frac{M_{m1} + M_{m2}}{n_{BuLi}} \quad \dots(2.1)$$

donde M_{m1} es la masa del monómero 1

M_{m2} es la masa del monómero 2

n_{BuLi} es el número de moles del iniciador

El iniciador que se utilizó fue n-BuLi proporcionado por Dynasol Elastómeros, cuya concentración aproximada fue de 1.8 mmol/ml.

Modificador de Estructura

El modificador de estructura guarda una estrecha relación con la cantidad de iniciador agregado. Esta relación se determinará dependiendo del porcentaje de vinilos que se desee en el polímero final. El tiempo en el que se adicionará lo establecerá la morfología y microestructura de los copolímeros. En este trabajo se utilizó TMEDA para obtener copolímeros con la parte de polibutadieno de microestructura variada.

Agentes acoplantes.

El agente acoplante es la sustancia que permite unir cadenas lineales de polímero, y de acuerdo al número de sitios activos se pueden obtener polímeros lineales (2 sitios activos) o en forma de estrella (más de 2 sitios activos) obtener copolímeros ramificados. La cantidad se determinó en función de la cantidad de polímero "vivo" y la funcionalidad del agente. En este trabajo se utilizaron dimetildicloro silano para obtener

copolímeros tribloque lineales y tetracloruro de silicio en la producción de copolímeros tribloque en forma de estrella.

Etanol

Para desactivar al polímero se utilizó etanol. Su adición es en dos partes: la primera es la inyección al reactor de la cantidad estequiométrica según las moles de n-BuLi, para desactivar la mayor parte de las cadenas vivas; la segunda es un exceso que se encuentra en el recipiente donde se va a recibir al producto.

Antioxidante

El antioxidante es una sustancia que se adiciona al polímero desactivado para protegerlo de posibles reacciones con el oxígeno; en este trabajo se utilizaron soluciones de Irganox. Con tal propósito la cantidad de antioxidante que se usa normalmente es de phr (donde phr significa una parte por cada cien partes de polímero).

2.2 Descripción del Equipo

El sistema de polimerización aniónica que se empleó para la elaboración de los copolímeros de butadieno y estireno se muestra en la Figura 2.1. Consiste básicamente de un sistema de suministro y cuantificación de monómeros, dos reactores de polimerización, cada uno con un baño de agua para regular el intercambio térmico entre la mezcla de reacción y los alrededores.

2.2.1 Reactores

En la tabla 2.2 se indican las principales características de los reactores utilizados.

Tabla 2.2 Características de los reactores del sistema de polimerización

Características	Reactor 1 (R1)	Reactor 2 (R2)
Volumen (mL)	2000	1000
Medio de agitación	Aire	Eléctrico
Sistema de calentamiento	Serpentín Interno y chaqueta de vidrio, alimentados por baño de agua	Serpentín Interno y chaqueta de vidrio, alimentados por baño de agua
Administración de reactivos	Entrada directa de ciclohexano, monómeros y nitrógeno. Septum para la inyección de los demás reactivos	Entrada directa de ciclohexano, monómeros y nitrógeno. Septum para la inyección de los demás reactivos
Medición de propiedades	Termómetro y Manómetro	Manómetro
Descarga y muestreo	Tubo buzo	Tubo buzo
Seguridad	Válvula de seguridad calibrada a 70 psig	Válvula de seguridad calibrada a 70 psig

Para el seguimiento de la reacción, se midieron los cambios en presión y temperatura debidos a la polimerización de los monómeros. Es importante llevar el control de estas propiedades, pues gracias al perfil de temperatura y presión que ocurren se puede saber en que momento la reacción de propagación ha iniciado y ha finalizado.

2.2.2 Suministro de reactivos

Para cargar los reactivos que tienen acceso directo (esto es los monómeros y ciclohexano), se utiliza nitrógeno como fuerza motriz. Estas sustancias se encuentran almacenadas en tanques, los cuales tienen una línea de entrada de nitrógeno (para presionarlos) y la salida de reactivo. Las líneas de salida están conectadas a columnas empacadas con alúmina activa, que sirven para eliminar la humedad en el ciclohexano y sustancias inhibidoras (terbutilcatecol) para monómeros. El ciclohexano entra a los reactores por medio de una válvula y los monómeros, una vez que salen de las columnas,

pasan a sus medidores, donde se fija el volumen deseado y por presión son enviados a los reactores.

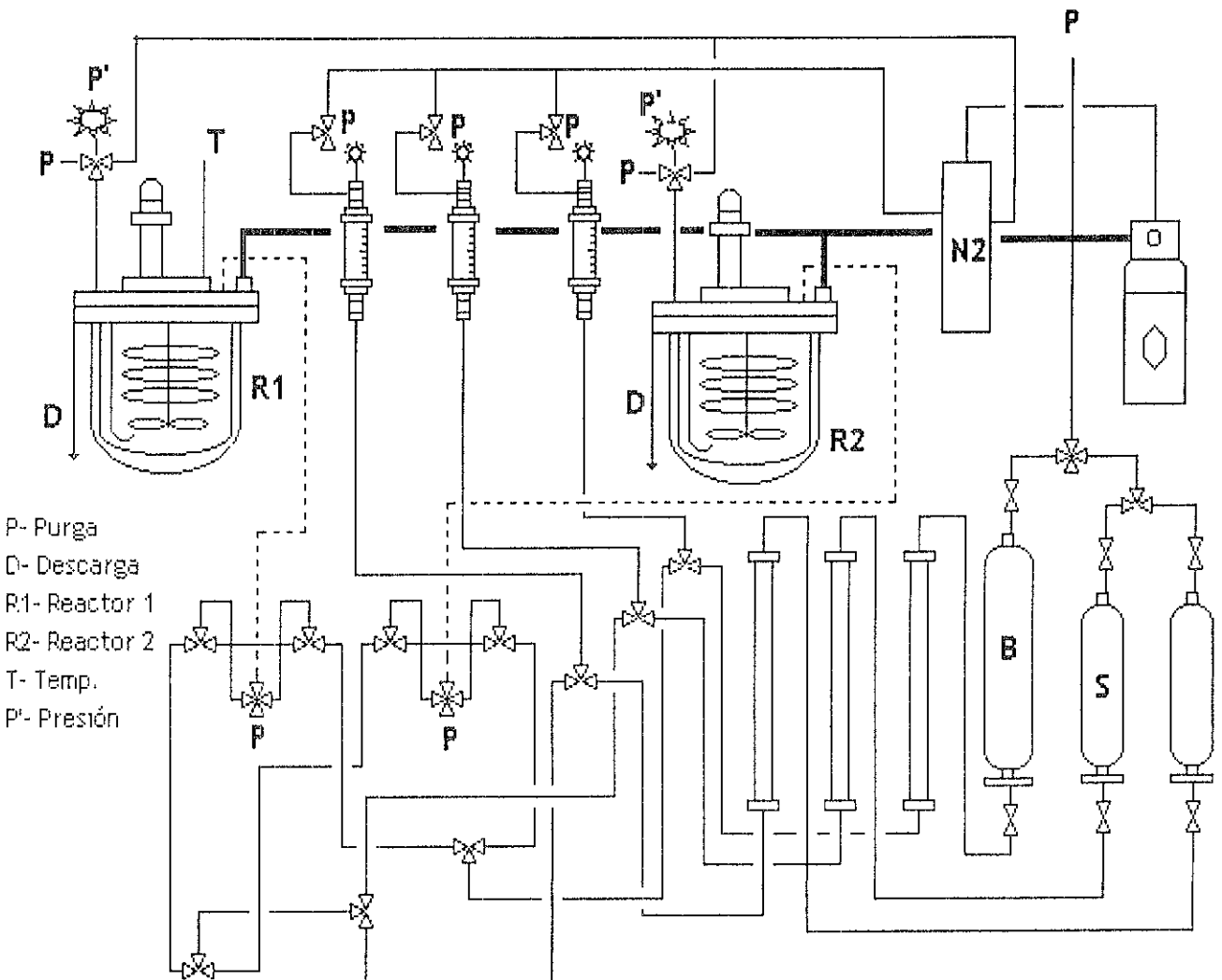
2.2.3 Muestreo y descarga.

Para llevar un mejor control del crecimiento de la cadena polimérica, es necesario hacer muestreo durante todo el tiempo que dure el proceso de polimerización. Este procedimiento se hace aprovechando la presión del reactor y que el tubo buzo descarga a la atmósfera.

Las muestras de polímero fueron recibidas en charolas de aluminio perfectamente limpias, conteniendo alcohol para desactivar los sitios activos y evitar las reacciones de oxidación, por el contacto con el aire. Estas muestras se dejaron secar para su análisis posterior.

Para la descarga del polímero final, el proceso es prácticamente el mismo; a presión y por el tubo buzo, sólo que el producto se recibe en un frasco de vidrio que contenga la cantidad necesaria de alcohol y antioxidante. El recipiente se tapa, se agita y se guarda para su uso posterior.

Fig. 2.1 Esquema del sistema de polimerización aniónica en solución



2.3 Síntesis

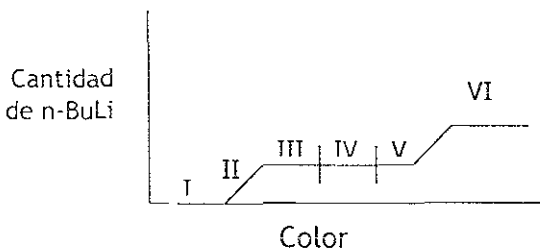
2.3.1 Eliminación de venenos en el reactor.

A pesar del sistema de purificación, al reactor puede llegar una cantidad de venenos (sustancias próticas que desactivan al iniciador) que dificultan el control del peso molecular del polímero, el cual, como ya se dijo, es inversamente proporcional a la cantidad de iniciador.

La eliminación de los venenos se lleva a cabo utilizando un cromóforo (no se proporcionan detalles de él por estar en vías de patente), el cual reacciona con el n-BuLi produciendo una coloración rojiza en ausencia de venenos.

En la figura 4.3 se representan los cambios de color durante el proceso de eliminación de venenos, en función de la cantidad de n-BuLi.

Fig. 2.2 Gráfica de color en función de la cantidad de n-BuLi



El significado de las etapas que se indican en la Figura 2.2 es el siguiente:

- I. Solución incolora; se refiere a la solución de ciclohexano y venenos
- II. Transición a coloración amarilla; corresponde a la desactivación de los venenos.
- III. Se refiere al cambio de amarillo a naranja oscuro; es la eliminación total de los venenos del solvente.

- IV. Cambio de naranja a amarillo; es el momento en que se agrega el monómero, lo que puede provocar la introducción de nuevos venenos, y por lo tanto un cambio de coloración.
- V. Es el cambio de amarillo a naranja; esto es la eliminación de los venenos del monómero.
- VI. La solución es naranja, que significa que la solución está libre de venenos.

2.3.2 Procedimiento de síntesis

El procedimiento que se siguió para la producción de los copolímeros consistió de las siguientes etapas:

1. Se carga el ciclohexano en el reactor, junto con el indicador.
2. Se eliminan los venenos del ciclohexano; la solución se debe tornar rojiza.
3. En caso de querer un copolímero con medio contenido en vinitos, se agrega la cantidad de TMEDA requerida; después se eliminan los venenos del sistema.
4. Se agrega el estireno y se adiciona n-BuLi (para eliminar los venenos de este monómero), hasta obtener un color rojizo en la solución.
5. Para iniciar la polimerización se añade el volumen de n-BuLi.
6. Se espera a que se inicie la polimerización y se comienza a tomar el tiempo; se miden los cambios en presión y/o temperatura.
7. Una vez que no existan más cambios en dichas propiedades se agrega el butadieno, para formar el segundo bloque; se sigue la reacción midiendo temperatura y presión.
8. Una vez terminada la polimerización, este polímero se puede desactivar de varias formas:
 - Protonación, agregando la cantidad estequiométrica de la solución de etanol con respecto al n-BuLi; esta desactivación permite obtener los copolímeros lineales del tipo SB.

- Acoplamiento, donde se agrega el agente acoplante para tener copolímeros tribloque lineales o ramificados.
9. El polímero se descarga en un frasco que contiene solución de etanol; y una vez que se ha homogeneizado el polímero y el alcohol, se agregó la solución de antioxidante, para proteger al polímero.

2.3.3 Copolímeros sintetizados

En las tablas 2.3 a 2.6 se muestran las proporciones de los reactivos utilizadas en la producción de los copolímeros

Las tablas 2.3 y 2.4 se refieren a copolímeros dibloque de la forma SB, con bajos y medios vinilos respectivamente. Asimismo en las tablas 2.5 y 2.6 corresponden a copolímeros tribloque obtenidos mediante el uso de agente acoplante, con bajos y medios vinilos, en ese orden.

Tabla 2.3 Copolímeros dibloque bajos vinilos, características y cantidades de reactivos

Polímero	Vol Chx (mL)	Vol Sty (mL)	Vol Btd (mL)	Vol n-BuLi 1.75 M
P1 SB	1000	70	100	0.5
P2 SB	1000	70	100	2.5
P3 SB	1000	70	100	2
P4 SB C-1	1000	25	140	0.85
P4 SB C-2	1000	25	140	0.85
P5 SB	700	50	75	0.44

Tabla 2.4 Copolímeros dibloque medios vinilos, características y cantidades de reactivos

Polimero	Vol Chx (mL)	Vol Sty (mL)	Vol Btd (mL)	Vol n-BuLi 1.75M	Vol TMEDA 2M
P6 SB C-1	700	50	70	0.45	0.71
P6 SB C-2	700	50	70	0.4	0.71
P7 SB	700	20	100	0.4	0.45

Tabla 2.5 Copolímeros tribloque bajos vinilos acoplados, características y cantidades de reactivos

Polimero	Vol Chx (mL)	Vol Sty (mL)	Vol Btd (mL)	Vol n-BuLi 1.75 M	A. Acopl
P8SBS	700	15	75	0.69	Me ₂ Cl ₂ Si
P9SBS	700	20	70	0.84	Me ₂ Cl ₂ Si
P10SBS	700	15	75	1	SiCl ₄
P11SBS	700	30	50	1.24	SiCl ₄

Tabla 2.6 Copolímeros tribloque medios vinilos acoplados, características y cantidades de reactivos

Polimero	Vol Chx (mL)	Vol Sty (mL)	Vol Btd (mL)	Vol n-BuLi 1.75M	Vol TMEDA 2M	A. Acopl
P12SBS	700	50	35	0.31	0.54	Me ₂ Cl ₂ Si
P13SBS	700	20	70	0.7	0.45	SiCl ₄

2.4 Cálculos

2.4.1 Cálculo de porcentajes de enlaces cis, trans y vinilos.

Los porcentajes de cada uno de los enlaces del butadieno se calcularon a partir del análisis de espectroscopia de infrarrojo de los polímeros; en los espectros obtenidos se analizaron las señales correspondientes a los enlaces tipo 1,4 Trans y tipo 1,2- Vinilos (X y Y, respectivamente). Los enlaces cis se calcularon por diferencia, debido a que su señal no se encuentra perfectamente definida.

Para el cálculo de la composición de cada muestra se utilizó una muestra de referencia correspondiente a un polímero comercial, previamente analizado por IR y RMN⁽³¹⁾, de composición 49% de enlaces *trans* y 10% de enlaces *vinilos*; este análisis permitió calcular el valor del factor de absorción de los enlaces, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$F_{TRANS} = \frac{(\%TRANS) \cdot m}{A_{TRANS}} \quad \dots (2.2)$$

$$F_{VINILOS} = \frac{(\%VINILOS) \cdot m}{A_{VINILOS}} \quad \dots (2.3)$$

donde F es el factor de absorción, m es la masa del polímero utilizada en la preparación de la disolución (0.115g); A es el valor de absorbancia determinada experimentalmente para cada tipo de enlace y el porcentaje es el correspondiente para cada tipo de enlace.

Con los valores de las absorciones se determina la composición de la muestra problema, mediante la aplicación de las siguientes relaciones⁽⁸⁾:

$$\%TRANS = \frac{A_{TRANS} \cdot F_{TRANS}}{m \cdot \%Butadieno} \quad \dots (2.4)$$

$$\%VINILOS = \frac{A_{VINILOS} \cdot F_{VINILOS}}{m \cdot \%Butadieno} \quad \dots (2.5)$$

en las que A_{TRANS} y $A_{VINILOS}$ corresponden a los valores de la absorbancia en los enlaces 1,4- *Trans* y 1,2- *Vinilos* del espectro del polímero problema y m es la masa de polímero usada en la preparación de la disolución. El espectro correspondiente al polibutadieno estándar, donde se observan las señales de los enlaces 1,4- *Trans* y 1,2- *Vinilos* localizadas en 965 cm^{-1} y 911 cm^{-1} respectivamente, se encuentra en el apéndice C.

Capítulo

3

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS

RESULTADOS Y
ANÁLISIS

Resultados y Análisis

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de las polimerizaciones realizadas, indicando los problemas que se tuvieron durante la operación del sistema, así como las características de los copolímeros sintetizados.

Los resultados se presentan de la siguiente manera:

A. Operación del sistema de polimerización.

3.1 Coloración de la solución

3.2 Temperatura

3.3 Presión

3.4 Presencia de venenos en el sistema de polimerización, por TMEDA y agentes acoplantes.

3.5 Repetitividad de los experimentos

B. Síntesis de las series de copolímeros

Estos se encuentran divididos de la siguiente manera:

3.6 Copolímeros dibloque de bajo porcentaje de vinilos

3.7 Copolímeros dibloque de alto porcentaje de vinilos

3.8 Copolímeros tribloque acoplados de bajo porcentaje de vinilos

3.9 Copolímeros tribloque acoplados de alto porcentaje de vinilos

El análisis de los resultados se realiza en términos de las siguientes características:

- Peso molecular de los polímeros y grado de acoplamiento, GPC.
- Microestructura, IR.
- Temperatura de Transición Vítrea, DSC.

Los espectros del GPC, DSC e infrarrojo se encuentran en los apéndices A, B y C, respectivamente.

A. Operación del Sistema de Polimerización.

3.1 Coloración de la solución

El sistema de copolimerización que contiene ciclohexano y monómeros es una solución transparente, así como las sustancias que desactivan el iniciador (las cuales se denominan "venenos" de aquí en adelante). Con el propósito de eliminar la mayor cantidad de dichos venenos se utiliza un método colorimétrico, aprovechando que el reactor es de vidrio.

Para poder detectar los cambios en la coloración debido a la eliminación (o introducción) de los venenos al reactor, se utiliza un indicador, el cual es un cromóforo que está patentado por Dynasol Elastómeros.

Cabe mencionar que la coloración depende de cuales son los componentes del sistema; por ejemplo, si en la solución está presente la TMEDA, la cual interacciona con el n-BuLi haciéndolo más reactivo, los cambios en la coloración se hacen más evidentes..

Al inicio, cuando en el reactor está el solvente, el indicador y dependiendo de la microestructura deseada, puede estar también la TMEDA; en esas condiciones la solución es incolora, al ir agregando el n-BuLi la solución va cambiando de incolora (indicativo de que hay venenos en el sistema) hasta un color que va del amarillo (sin TMEDA) al rojizo (con TMEDA), lo cual indica que ya no hay venenos en el sistema. Cuando se agrega el estireno, éste trae consigo cierta cantidad de venenos, que hacen que la solución se torne incolora. Se vuelve a adicionar n- BuLi, para eliminar esos venenos, hasta tener un color amarillo claro. Después se agrega la cantidad de iniciador necesaria para la polimerización. El color de la solución cambia a rojo cuando

polimeriza el estireno y a naranja cuando polimeriza el butadieno. Para terminar la polimerización se agrega alcohol o algún agente acoplante, lo que hace que la solución cambie a amarillo muy tenue.

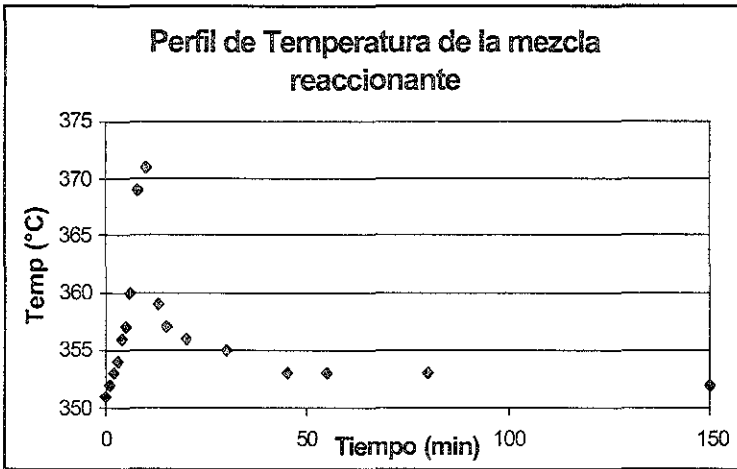
El entender y manejar los cambios de coloración es de suma importancia pues de esto depende una buena eliminación de los venenos, lo que permite tener un buen control en el peso molecular del polímero. Así mismo los cambios de coloración durante la reacción permiten saber qué monómero está polimerizando en cada momento.

3.2 Temperatura

La temperatura de inicio de la reacción se ubica en un rango de 70 a 80°C, lo cual se logra mediante un “baño” de agua, que trabaja a través de la chaqueta y el serpentín interno del reactor. Al iniciar la reacción de polimerización del estireno, la temperatura empieza a subir hasta alcanzar un valor por arriba de los 90 °C a los pocos minutos de arrancada la reacción, al agregar el butadieno se observa un ligero descenso en la temperatura vuelve a subir. La temperatura regresa al valor inicial con respecto al avance de la reacción de propagación. En la figura 3.1 se presenta un perfil típico de temperatura de la reacción de copolimerización.

El control de la temperatura de reacción permite conocer mejor el proceso de polimerización; por ejemplo, en el perfil de temperatura se puede detectar en que momento se dispara la reacción y cuándo es posible que el monómero se haya agotado dando fin a la reacción de propagación.

Fig. 3.1 Gráfica del perfil de temperatura de la reacción de copolimerización.

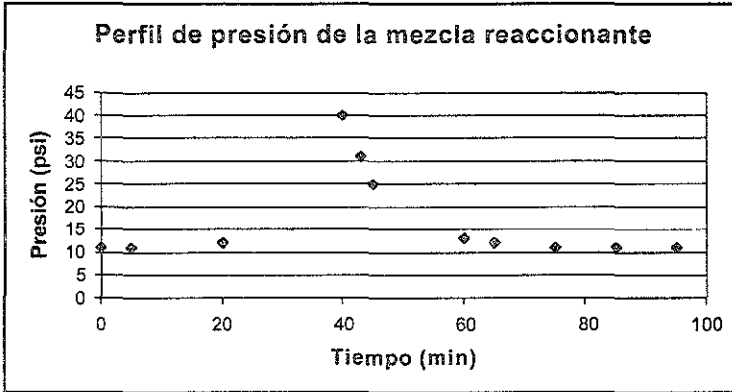


3.3 Presión

En el caso de la presión, ésta se establece al inicio en alrededor de 20 psi; al cargar el estireno al reactor e iniciar la reacción de polimerización la presión no cambia; en cambio, cuando se agrega el butadieno la presión aumenta considerablemente (de 20 a 40 psi, aprox.), debido a la presión de vapor de este monómero; cuando el butadieno comienza a consumirse, la presión disminuye hasta regresar a la presión inicial. La figura 3.2 muestra un perfil de presión típico durante la producción de un SB lineal en bloque.

Al igual que la temperatura, la presión representa una variable muy importante en el control de la reacción.

Fig. 3.2 Perfil típico de presión de la reacción de polimerización



OBSTÁCULOS

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, el control de la cantidad de venenos es difícil y se refleja en el peso molecular del polímero resultante. Para explicar un poco este fenómeno, a continuación se presentan los resultados de algunos polímeros.

3.4 Presencia de venenos en el sistema de copolimerización

El caso de la muestra P1SB (Tabla 3.1), permite mostrar que si el sistema de polimerización no se encuentra libre de la mayor parte de los venenos será muy difícil el control del peso molecular.

El peso molecular de este polímero resultó de 585,691 g/gmol, cuando el resultado esperado era de alrededor de 250,000. Esto se debió a que los venenos presentes en el sistema desactivaron una cantidad considerable del iniciador, dejando muy poca cantidad para la polimerización. Este efecto es particularmente delicado cuando se deben preparar polímeros de pesos moleculares relativamente altos (>250,000), ya que la cantidad

de n- BuLi necesaria para desactivar los venenos puede ser semejante a la que se requiere para producir el polímero deseado.

3.5 Presencia de venenos por TMEDA

Así como el solvente y los monómeros llevan consigo una cierta cantidad de venenos, el modificador de estructura, TMEDA, también lo hace, de tal modo que después de adicionar este modificador de microestructura al reactor deben eliminarse los venenos que con lleva. El ejemplo a este respecto lo constituye la muestra P6SB (Tabla 3.2). Los resultados de GPC, muestran un peso molecular de 482,310 g/gmol (Apéndice A), el cual está muy alejado del resultado esperado, que era tener un polímero de 100,000 g/gmol. Con esto se explica porque la cantidad de venenos de la solución de TMEDA era muy grande, por lo que una buena parte del n- BuLi se consumió en venenos, teniendo con esto poco control en la cantidad de iniciador necesaria para la polimerización.

Sin embargo, en cuanto a la microestructura este mostró un 50% de vinilos, que es lo que se esperaba obtener: 2/1.

3.6 Presencia de venenos por agente acoplante

Al agregar un agente acoplante también se introducen venenos al sistema y estos pueden desactivar una cantidad importante del polímero, reflejándose esto en el bajo porcentaje de acoplamiento de las cadenas lineales. Un buen ejemplo de esto lo constituye la muestra P9SBS, cuyos resultados del GPC son:

Muestra	Mpico	Mw	P.D.
1	75,064	119,104	1.812
2	81,033	148,309	1.352

A este polímero se le tomaron dos muestras: la primera antes de agregar agente acoplante (primer renglón); y la segunda una vez que se llevó a cabo este proceso (segundo renglón). Como se puede observar, el acoplamiento no se efectuó de manera efectiva, pues la diferencia de los pesos moleculares entre la muestra 1 y la 2 es muy pequeña. Aunque la distribución de pesos es bimodal, esto implica que el proceso de acoplamiento si se llevo a cabo. Estos resultados pueden deberse a dos factores principalmente:

1. La presencia de venenos junto con el agente acoplante; es conveniente mencionar que con este polímero se iniciaron las pruebas con el acoplante, por lo que en la inyección de éste al reactor pudo estar contaminada con venenos;
2. La actividad del agente acoplante haya sido baja, debido al largo tiempo de almacenamiento, lo que pudiera haberse traducido en una pobre capacidad de acoplamiento; este factor se descarta, puesto que en el siguiente polímero acoplado con la misma sustancia (P12SBS) se tuvo el resultado esperado.

Debido a que el agente acoplante y los venenos son muy reactivos frente al n-BuLi, es prácticamente imposible eliminar los venenos del agente acoplante, lo que obliga a utilizar materiales muy puros y manejarlos adecuadamente, para obtener buenos porcentajes de acoplamiento.

3.7 Repetitividad de los experimentos

Cuando se intenta repetir dos experimentos, es difícil que dos copolímeros tengan igual peso molecular, por la presencia de venenos. Como ejemplo se presenta el caso de los polímeros P4SB C-1 y C-2, los cuales fueron preparados mediante el mismo procedimiento y arrojaron los resultados que se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Resultados de GPC de los polímeros P4SB C-1 y C-2.

Polímero	M teórico	Mpico	Mw	Mn	P.D.
P4SB C-1	100,000	99,011	109,296	98,528	1.109
P4SB C-2	100,000	136,773	153,106	136,923	1.118

Si se comparan los pesos moleculares de los polímeros obtenidos, con respecto a su peso molecular teórico (Tabla 3.1):

- El peso molecular obtenido del polímero C-1 no presenta una diferencia significativa con respecto al peso teórico (un 1% de variación).
- En cuanto al polímero C-2 el peso molecular que se obtuvo tuvo una desviación muy amplia con respecto al valor deseado (casi un 50%).

En cuanto a la repetitividad, se puede concluir que a pesar de preparar dos polímeros en condiciones similares, los valores que se obtienen son muy distintos, pues es muy difícil obtener productos iguales.

Lo anterior también demuestra el control que se debe de tener en la pareja de los materiales empleados para llevar a cabo la polimerización aniónica en solución, para evitar que la desviación de los pesos moleculares obtenidos con respecto a los valores deseados, sea significativa.

B. Síntesis de las series de copolímeros.

3.8 Copolímeros dibloque de bajo porcentaje de vinilos

En esta parte del trabajo, el objetivo principal consistió en producir una serie de copolímeros con las siguientes características:

- 1) Una composición global bien definida (%S= porcentaje de estireno)
- 2) Una distribución monomérica en dos bloques, uno de poliestireno y otro de polibutadieno
- 3) La microestructura del polibutadieno con un bajo contenido de vinilos: ~10%
- 4) Un peso molecular promedio (M_n) bien definido.

Para alcanzar este objetivo se procedió a polimerizar secuencialmente el estireno y el butadieno, en ese orden, conforme al procedimiento explicado en la sección 2.3.

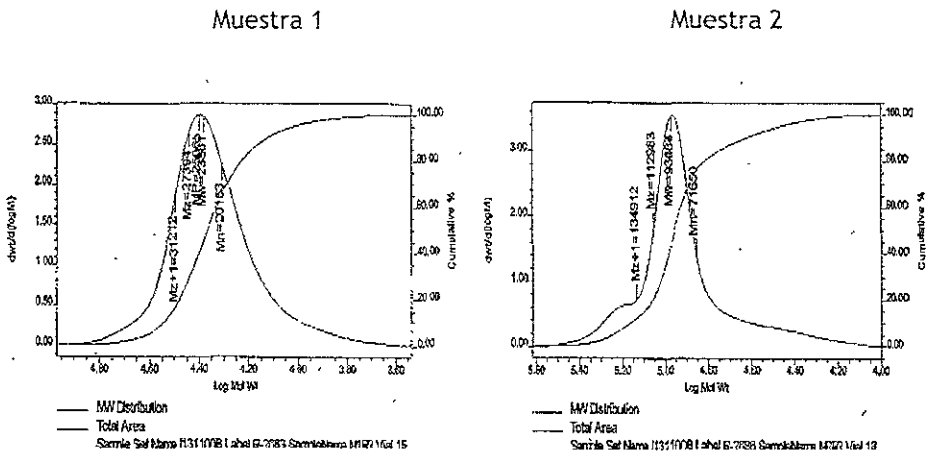
A manera de ejemplo se toma el caso del polímero P2SB. De acuerdo al procedimiento explicado en la sección 2.3, después de haber eliminado los venenos de la solución que contiene el ciclohexano y el estireno (cuya cantidad fue previamente calculada), se agregó la cantidad necesaria de n-BuLi (iniciador) para arrancar la polimerización y obtener el peso molecular deseado. Una vez transcurrido el tiempo necesario para que el monómero de estireno se agotara (aprox. 30 min), se agregó el segundo monómero: Butadieno; cuando este último se agotó, de acuerdo con el criterio de presión y temperatura, explicado en la sección 3.2 y 3.3, se agregó la solución de alcohol etílico para desactivar el polímero "vivo".

Durante el proceso se tomaron dos muestras, con el fin de observar el crecimiento del polímero. La primera cuando terminó de polimerizar el

estireno, es decir momentos antes de agregar el butadieno; y la segunda a los 45 minutos de iniciada la reacción.

Los espectros de GPC de ambas muestras se presentan en la Figura 3.4; en ellos se puede observar que el peso molecular fue creciendo conforme transcurrió el tiempo hasta obtener un valor $M_w = 125,466$ g/gmol, siendo el peso molecular esperado de 150,000; por lo que al respecto se puede decir que los venenos no fueron eliminados adecuadamente (sección 3.4), esto es que se agregó una cantidad ligeramente mayor de n- BuLi de la necesaria para eliminar los venenos, provocando un peso molecular menor al deseado.

Fig. 3.4 Espectros de GPC de las muestras 1 y 2 de P2SB

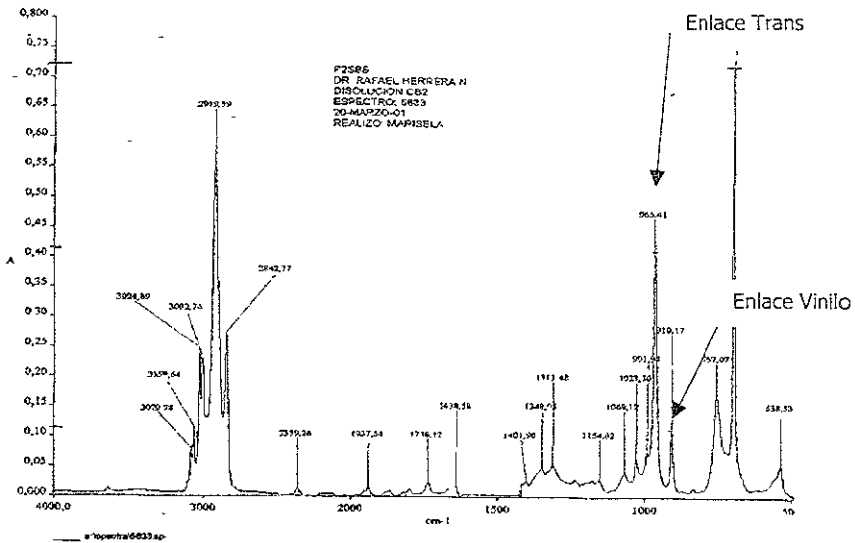


En cuanto a la microestructura de la parte del polibutadieno, en la Figura 3.5 se puede observar en el espectro de infrarrojo del polímero P2SB, según el cual el tipo de enlace que predomina es el trans. Los resultados que se obtuvieron aplicando las ecuaciones 2.4 y 2.5 de la sección 2.4 son: 56.08% de enlaces trans, 32.67% de enlaces cis y 11.25% de enlaces vinilos. Con lo que queda cubierta la condición de bajo

porcentaje de enlaces vinilos. Con esto se concluye que en la ausencia de modificador de estructura (en este caso, TMEDA), la microestructura del polibutadieno tendrá un bajo porcentaje de enlaces vinilos (~10%).

Finalmente, en la Figura 3.6 se presentan los resultados del análisis por DSC del polímero P2SB; en dicho termograma se observan claramente tres temperaturas de transición vítrea: la del bloque de polibutadieno, el de poliestireno y el bloque de transición. El bloque de poliestireno se observa debido al alto porcentaje de estireno en el copolímero (50%).

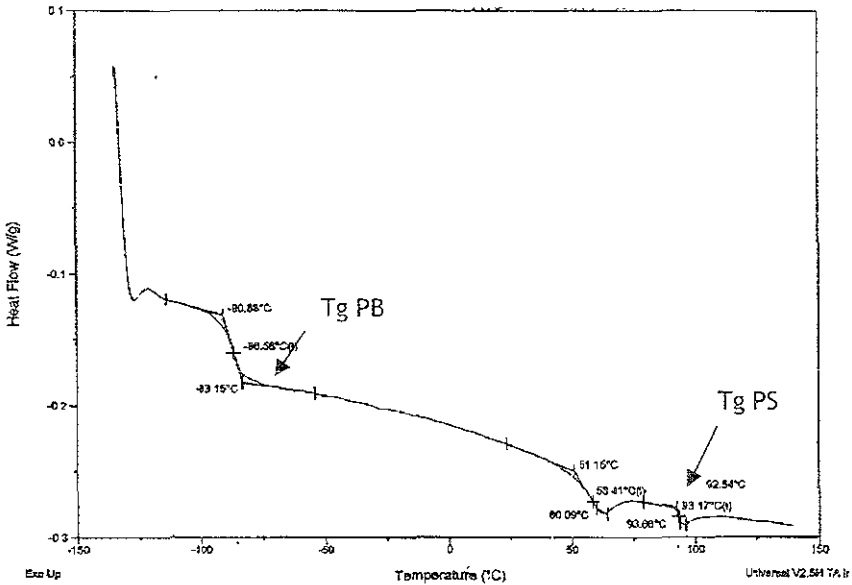
Fig. 3.5 Espectro de Infrarrojo de P2SB



Los valores de dichas Tg son: Polibutadieno -87.93°C y Poliestireno 93.17°C, asimismo se observa otra Tg, que representa el bloque en que se encuentran aleatorizados los monómeros, que a partir de ahora se llama bloque de transición; este bloque es simplemente el cambio de la polimerización de estireno a butadieno y la mezcla que tienen las partes

de poliestireno y polibutadieno. Con estos valores se puede concluir que el copolímero estaba formado principalmente por dos bloques y además que su microestructura es de bajo porcentaje de enlaces vinilo, pues las T_g no se vieron afectadas.

Fig. 3.6 Espectro de DSC de P2SB



Finalmente en la tabla 3.2 se resumen los resultados de los copolímeros con las características de esta serie, indicada en la tabla 2.3.

Tabla 3.2 Copolímeros dibloque de bajo porcentaje de vinilos

Polímero	Peso molecular			Temperatura de transición vítrea (°C)			% Trans	% Cts	% Vinilos	
	Mpico	Mw	P.D.	Tg B	Tg S	Tg SB				
P1SB	663,234	585,691	2.195	-90.74	89.43	-	48.48	51.55	9.97	
P2SB	123,397	125,466	1.071	-87.93	93.17	58.41	56.08	32.67	11.25	
P3SB	419,271	405,467	1.548	-89.68	100.69	38.46	46.41	43.11	10.48	
P4SB	C-1	99,011	109,296	1.109	-88.79	-	-	53.79	37.11	9.10
	C-2	136,773	153,106	1.118	-89.00	-	-	51.41	39.71	8.88
P5SB	678,454	584,102	3.055	-90.63	104.89	-	50.24	39.14	10.62	

3.9 Copolímeros dibloque de alto porcentaje de vinilos

En esta parte del trabajo, el objetivo principal consistió en producir una serie de copolímeros con las mismas características que la serie anterior, excepto que ahora se requiere un contenido de vinilos relativamente alto 50%.

Para alcanzar este objetivo se polimerizaron secuencialmente estireno y butadieno (en ese orden) en presencia de TMEDA, previa eliminación de sus venenos, conforme al procedimiento descrito en la sección 2.3.

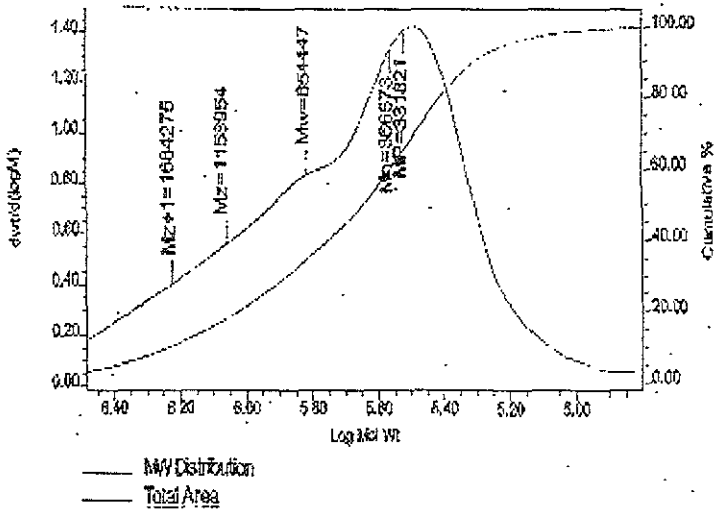
A manera de ejemplo se presenta el caso del polímero P7SB, se tomo como ejemplo para explicar la síntesis de esta serie. De acuerdo al procedimiento explicado en la sección 2.3, después de haber eliminado los venenos de la solución que contiene el ciclohexano, TMEDA (R=2:1 con respecto al iniciador) y la cantidad de estireno previamente calculada, se agregó la cantidad de n-BuLi (iniciador) necesaria para arrancar la polimerización y obtener el peso molecular deseado. Una vez transcurrido el tiempo de polimerización para el monómero de estireno (aprox. 30 min), se agregó el segundo monómero: butadieno; cuando

este último se agotó (determinado por la estabilidad en la presión del reactor), se agregó la solución de alcohol etílico como desactivante en relación 1:1 con respecto al iniciador.

El espectro de GPC del polímero P7SB, se presenta en la Figura 3.7; en éste se puede observar que el peso molecular es mayor que el peso molecular teórico, en el cual el peso del pico, M_p , es de 331,821 g/gmol. Asimismo la polidispersidad del polímero es relativamente alta: 1.785. Al respecto se puede decir que la introducción de TMEDA ocasionó problemas con el control del sistema, pues ésta introdujo gran cantidad de venenos al sistema (sección 3.5), que para eliminarlos fue necesario agregar un volumen considerable de n-BuLi. De esta manera se desactivó parte del iniciador. Con esto se concluye que la introducción de TMEDA provocó un pobre control del peso molecular del copolímero sintetizado.

Respecto a la microestructura de la parte del polibutadieno, en la Figura 3.8 se puede observar en el espectro de infrarrojo del polímero P7SB; en éste se muestra que el tipo de enlace que predomina es el vinil sobre el trans (pues su absorbancia es mayor). Los resultados que se obtuvieron aplicando las ecuaciones 2.4 y 2.5 de la sección 2.4 son: 2.65% de enlaces trans, 32.65% de enlaces cis y 45.71% de enlaces vinilos. Con lo que queda cubierta la condición de alto porcentaje de enlaces vinilos.

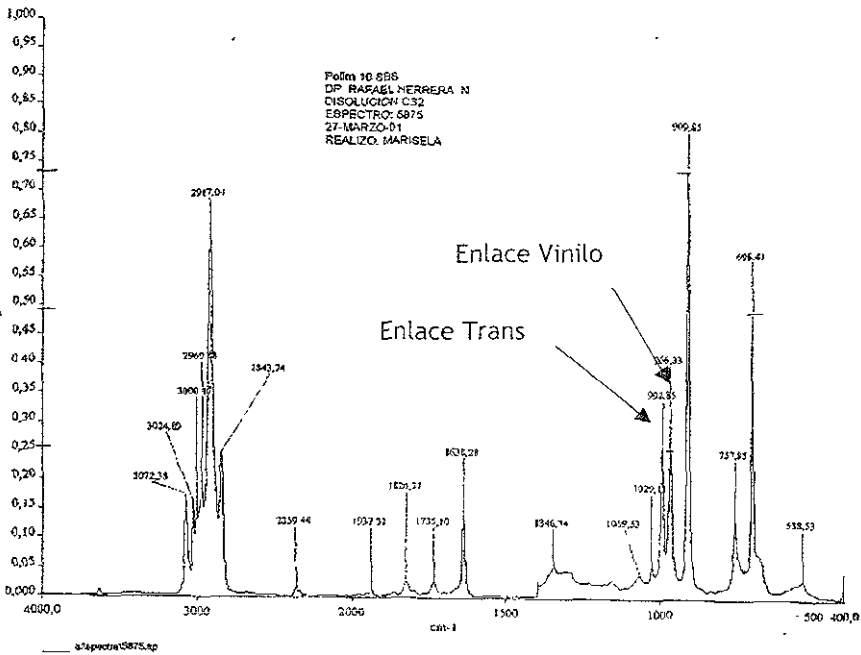
Fig. 3.7 Espectro de GPC de la muestra P6SB



Se puede concluir que en presencia del TMEDA, la microestructura del polibutadieno tendrá un alto porcentaje de enlaces vinilos (~50%).

Por último, la temperatura de transición vítrea del polímero P7SB, se representa en la Figura 3.9 en el espectro obtenido por DSC; en el se puede observar la Tg del bloque de polibutadieno que tiene un valor de -31.94°C, la del bloque de transición que tiene un valor de 62.63°C y la Tg del bloque de estireno, que en este caso tiene un valor de 101.65°C. El cambio en los valores de la Tg del polibutadieno se debe principalmente al cambio en la microestructura del polímero, pues al tener mayor cantidad de enlaces vinilos, la Tg sube, pues se tiene mayor rigidez.

Fig. 3.8 Espectro de Infrarrojo de P7SB



Con lo anterior se concluye que el polímero estaba formado por los bloques de polibutadieno y poliestireno principalmente y además que la microestructura del polímero fue modificada por la presencia de la TMEDA.

En la tabla 3.2 se encuentra el resumen de los resultados de los copolímeros sintetizados bajo las características de esta serie.

Fig. 3.9 Espectro de DSC de P6SB

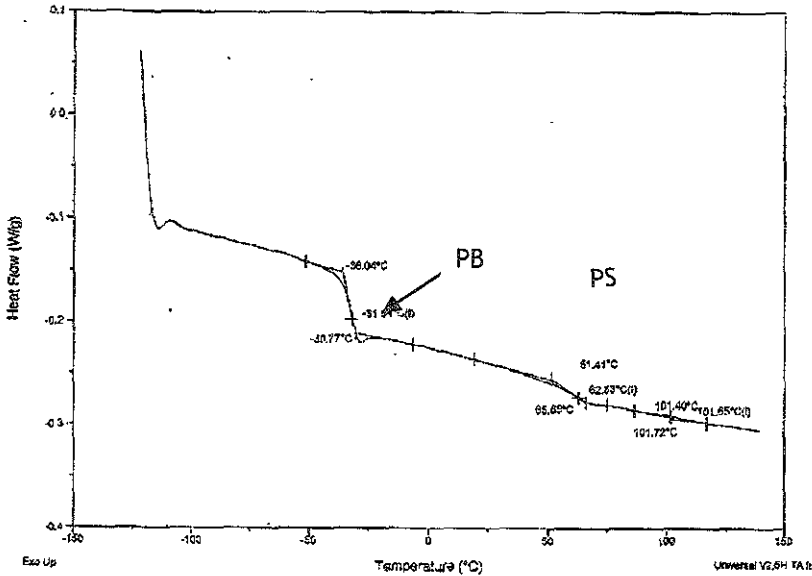


Tabla 3.2 Resultados de la serie copolímeros dibloque de alto porcentaje de vinilos

Polim	Peso molecular			Temperatura de transición vítrea (°C)			% Trans	% Cis	% Vinilos
	Mpico	Mw	P.D.	Tg B	Tg S	Tg SB			
P6SB	482,310	765,456	2.019	-17.12	82.26	62.97	28.76	23.99	47.25
P7SB	331,821	654,447	1.785	-31.94	101.65	62.63	21.65	32.65	45.71

3.10 Copolímeros tribloque acoplados, de bajo porcentaje de vinilos

Esta serie se sintetizaron copolímeros con las siguientes características:

- 1) Una composición global bien definida (%S= porcentaje de estireno)
- 2) Una distribución monomérica en tres bloques, donde el bloque central este formado por polibutadieno
- 3) La microestructura del polibutadieno con bajo contenido de vinilos (~10%)

4) Un peso molecular promedio (M_n) definido.

Para producir estos copolímeros se polimerizó secuencialmente el estireno y el butadieno, en ese orden; una vez terminada la fase de propagación, se acoplaron las cadenas lineales "vivas", mediante un agente acoplante, el cual puede ser Me_2Cl_2Si o $SiCl_4$, dependiendo si se quiere un polímero lineal o uno en forma de estrella, respectivamente; la síntesis se realizó conforme al procedimiento descrito en la sección 2.3.

Como ejemplo para explicar la síntesis de esta serie se describe al polímero P8SBS. La principal característica de este copolímero es que la reacción de terminación se lleva a cabo con un agente diacoplante: Me_2Cl_2Si , para obtener un polímero tribloque lineal. La iniciación y la propagación es la misma que los polímeros sintetizados en la serie 3.8; y en la reacción de terminación se agregó dimetildiclorosilano como agente acoplante.

Durante el proceso de acoplamiento se analizaron 3 muestras para observar el desarrollo del proceso de acoplamiento; la primera después de haber agregado 0.3mL de Me_2Cl_2Si ; la segunda después de haber agregado 0.6mL; y la tercera, que corresponde al polímero final al que se le agregaron 0.9mL de agente acoplante.

Los espectros de GPC de ambas muestras y el polímero final se presentan en la Figura 3.10; en la muestra 1, se observa el pico del copolímero sin acoplar, y un pico incipiente del copolímero diacoplado. Los pesos moleculares son para el polímero lineal de 79,173g/gmol y el diacoplado de alrededor de 135,000 g/gmol. En la muestra 2 se vuelven a observar dos picos, pero en este caso el pico del copolímero diacoplado es más ancho y más alto que en el pasado. Los pesos moleculares son los mismos

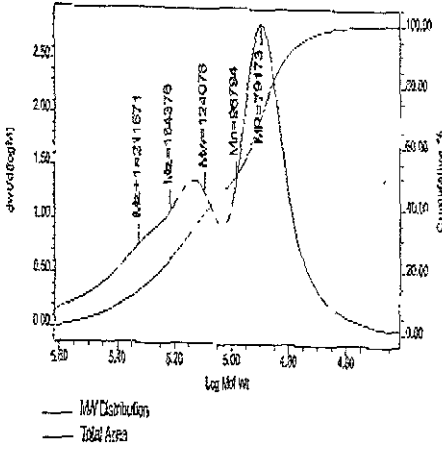
que para la muestra 1. En el copolímero final, en el espectro se observa, igual que en la muestra anterior, dos picos, pero en este caso la parte del copolímero diacoplado es más alto y ancho en cuanto a su distribución. Se puede decir que en este proceso no se logró diacoplar todo el copolímero inicial. Existen dos posibles razones para este comportamiento, que son:

- Que la cadena terminal tenga una molécula de estireno que impida que el acoplamiento sea eficiente debido al impedimento estérico. Esta situación se descarta pues el butadieno se agregó hasta que el estireno se agotó.
- No se conocían las características del agente acoplante, por lo que su actividad es dudosa y la cantidad de venenos que éste contenía pudo haber "matado" a las cadenas poliméricas "vivas".
- El tiempo de acoplamiento no fue el adecuado, que es la razón más factible a este comportamiento, pues el copolímero P12SBS fue acoplado con el mismo agente, siendo el acoplamiento muy eficiente.

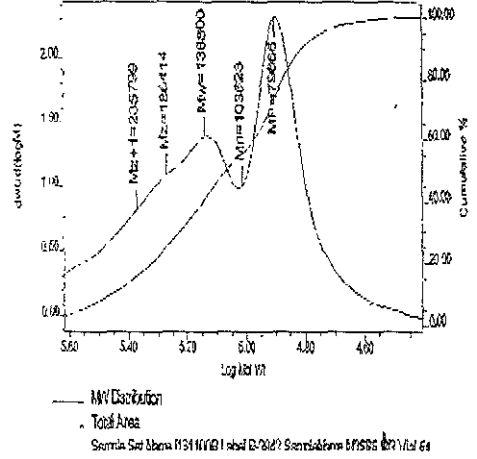
Con esto se concluye que el copolímero logró acoplarse para formar un polímero tribloque, gracias a la adición de un agente acoplante, que en este caso fue $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}$. Para obtener un resultado más exacto del grado de acoplamiento se debería de haber hecho el cálculo con los datos numéricos de GPC, pero estos no fueron proporcionados.

Si se analiza la microestructura de la parte del polibutadieno, en la Figura 3.11 se muestra el espectro de infrarrojo del polímero P8SBS, en este se observa que los enlaces trans predominan, pues tiene una absorbancia más alta que los enlaces vinilo. Los resultados que se obtuvieron aplicando las ecuaciones 2.4

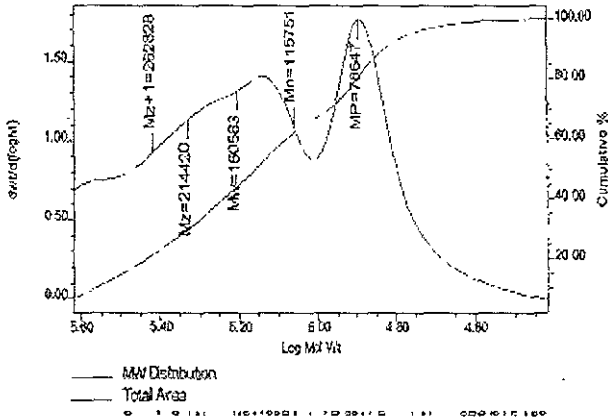
Fig. 3.10 Espectros de GPC de las muestras 1, 2 y final de P8SBS



Muestra 1



Muestra 2



Muestra Final

y 2.5 de la sección 2.4 son: 45.79% de enlaces trans, 45.19% de enlaces cis y 9.02% de enlaces vinilos. Con esto que queda cubierta la condición de

bajo porcentaje de enlaces vinilos. Por lo que se concluye que en la ausencia de modificador de estructura (en este caso, TMEDA), la microestructura del polibutadieno tendrá un bajo porcentaje de enlaces vinilos (~10%).

En cuanto a la temperatura de transición vítrea del polímero P8SBS en la Figura 3.12 se representa su espectro vía DSC; en este se observa solamente la T_g del bloque de polibutadieno. Esto es debido a que al estar el polibutadieno más unido (mediante el agente acoplante) es más fácil que arrastre la parte del poliestireno provocando que la T_g de este último se oculte. El valor de la T_g del polibutadieno es -90.47°C.

Con lo anterior se puede concluir que el copolímero estaba formado por tres bloques, dos de poliestireno en los extremos y el bloque central de polibutadieno, asimismo la microestructura es de bajo porcentaje de enlaces vinilo, pues las T_g no se vieron afectadas.

Fig. 3.11 Espectro de Infrarrojo de P8SBS

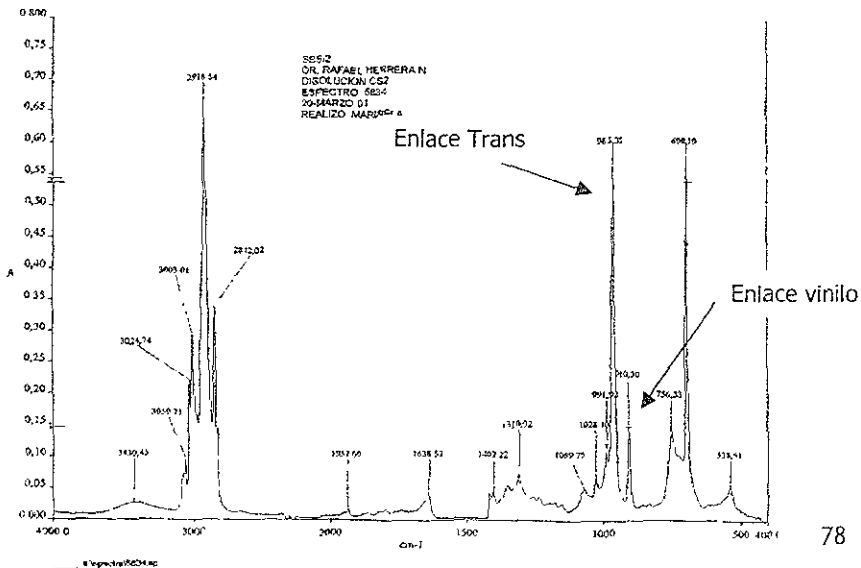
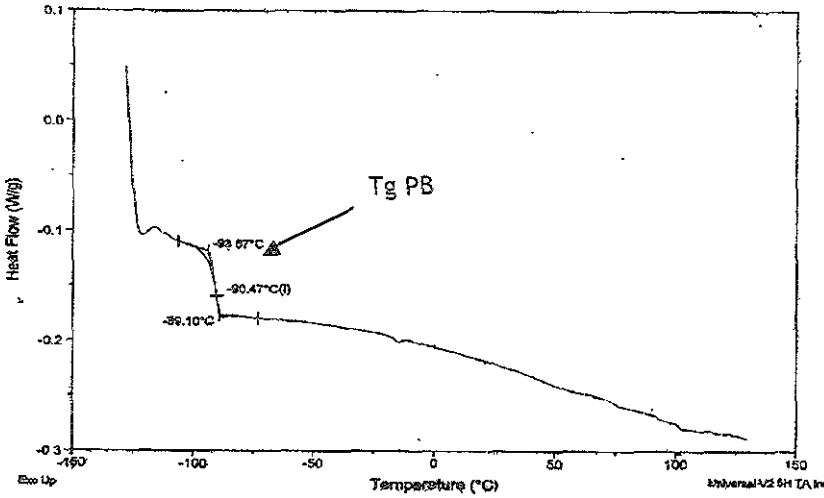


Fig. 3.12 Espectro de DSC de P8SBS



Finalmente en la tabla 3.3 se resumen los resultados de los copolímeros sintetizados que caen en las características de esta serie.

Tabla 3.3 Resultados de la serie copolímeros tribloque de bajo porcentaje de vinilos

Polímero	Peso molecular			Temperatura de transición vítrea (°C)			% Trans	% Cis	% Vinilos
	Mpico	Mw	P.D.	Tg B	Tg S	Tg SB			
P8SBS	79,665	138,800	1.339	-90.47	87.87	-	45.79	45.19	9.02
P9SBS	86,019	156,708	2.281	-90.71	-	60.30	46.28	44.48	9.24
P10SBS	137,017	212,840	2.091	-89.70	-	57.64	48.20	41.76	10.04
P11SBS	125,824	155,171	1.341	-88.80		57.91	50.24	37.69	12.08

BOLIVIA
DEPARTAMENTO DE...

3.11 Copolímeros tribloque acoplados, de medio porcentaje de vinilos

Esta serie tiene como objetivo principal sintetizar copolímeros con las características de la serie anterior, con la única diferencia de obtener polímeros con la microestructura del polibutadieno con medio contenido de vinilos (~30%).

En la síntesis de estos copolímeros el estireno y el butadieno se polimerizaron secuencialmente, en ese orden; en este caso se agregó TMEDA antes de dar inicio a la reacción, para obtener una microestructura de la parte de polibutadieno con medio porcentaje de enlaces vinilo. Una vez terminada la fase de propagación, se desactivó el polímero vivo con un agente acoplante, el cual puede ser $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}$ o SiCl_4 dependiendo si se quiere un polímero lineal o uno en forma de estrella de 3 o 4 ramas; la síntesis se realizó conforme al procedimiento descrito en la sección 2.3.

El polímero P13SBS se muestra como ejemplo de esta serie. La principal característica de este copolímero es que la reacción de terminación se lleva a cabo con un agente acoplante, que en este caso fue SiCl_4 para tener un polímero tribloque en forma de estrella de 4 ramas; en cuanto a la microestructura de la parte de polibutadieno este debe contener medio porcentaje en vinilos (aproximadamente 30%), por lo que la relación TMEDA/n-BuLi utilizada fue 1.5. La iniciación y la propagación es la misma que los polímeros sintetizados en la serie 3.9. La reacción de terminación se agregó tetracloruro de silicio como agente acoplante.

Durante el proceso de acoplamiento se tomaron 2 muestras. La primera después de haber agregado 0.5mL de SiCl_4 , la segunda, que es polímero

final. Esto con el fin de observar el desarrollo del proceso de acoplamiento.

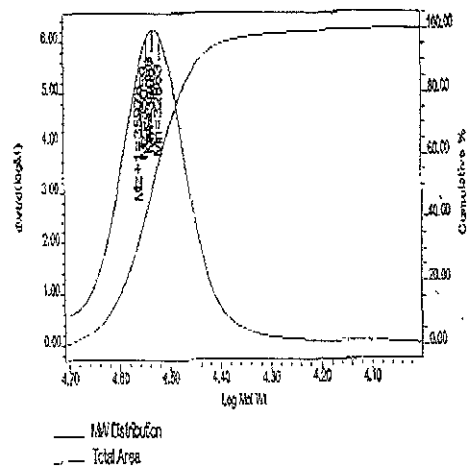
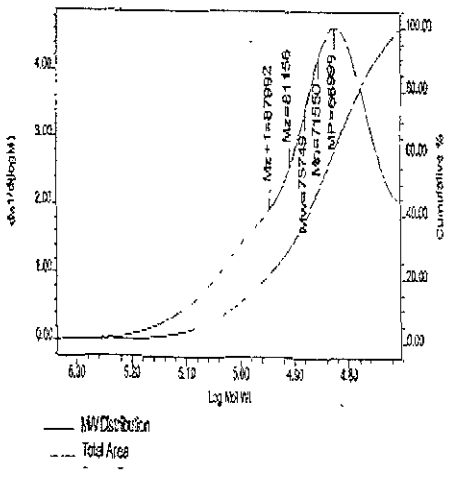
Los espectros de GPC de ambas muestras se presentan en la Figura 3.13; En la muestra 1, se observa el pico del copolímero sin acoplar, y un pico incipiente del copolímero diacoplado. Los pesos moleculares son para el polímero lineal de 33,967g/gmol y el diacoplado de alrededor de 66,999 g/gmol. En la muestra 2 se vuelven a observar dos picos, pero en este caso son el pico del copolímero diacoplado y el tetracoplado. Los valores en este caso son respectivamente 61,907 y 112,218 g/gmol. Al respecto se puede decir que la formación de estrellas de 4 ramas, no se efectuó completamente, pues al desconocer la reactividad del agente acoplante, se agregó mayor cantidad de la requerida para tetracoplar.

Con esto se concluye que el copolímero logró acoplarse para formar un polímero tribloque, mediante la adición de un agente acoplante que en este caso fue SiCl_4 . Aunque la eficiencia de acoplamiento no fue muy buena.

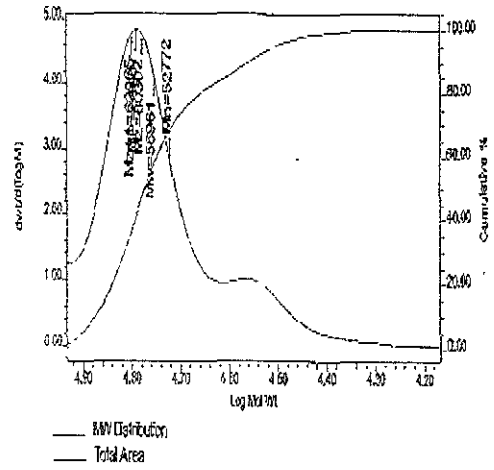
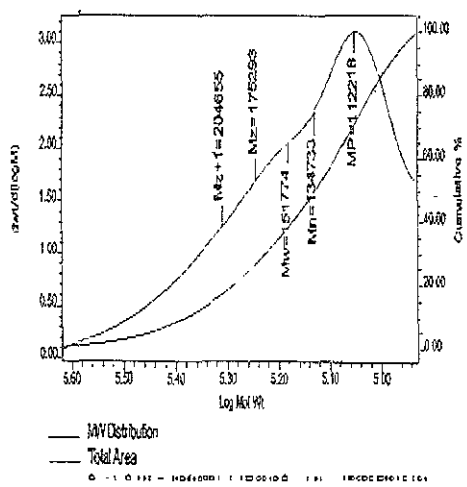
En cuanto a la microestructura de la parte del polibutadieno, en la Figura 3.14 se presenta en el espectro de infrarrojo del polímero P13SB5, en éste se observa que el tipo de enlace que predomina es el vinilo sobre el trans. Los resultados que se obtuvieron aplicando las ecuaciones 2.4 y 2.5 de la sección 2.4 son: 35.82% de enlaces trans, 34.11% de enlaces cis y 30.07% de enlaces vinilos. Con lo que queda cubierta la condición de medio porcentaje de enlaces vinilos.

Fig. 3.13 Espectros de GPC de la muestra 1 y final de P13SBS

Muestra 1



Muestra 2



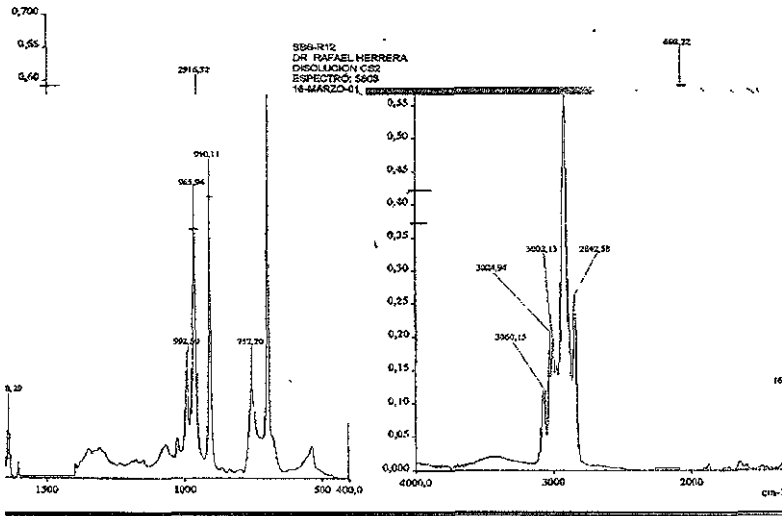
Se concluye que moviendo la relación de TMEDA/ n-BuLi se obtienen polímeros con distintos porcentajes de enlace vinilos. En este caso como

la relación utilizada fue de 1.5 el porcentaje de enlaces vinilos fue aproximadamente 30%.

En cuanto a la temperatura de transición vítrea del polímero P13SBS, se muestra el termograma obtenido por DSC en la figura 3.15; en este se observan las Tg del bloque de polibutadieno, del bloque de poliestireno y la del bloque de transición. Los valores de estas son: Tg PB -65.84°C, Tg PS 94.70°C y la Tg del bloque de transición 60.46°C. El cambio en los valores de la Tg de ambos bloques se debe principalmente al cambio en la microestructura del polímero, pues al tener mayor cantidad de enlaces vinilos, la temperatura tiende a subir en el caso del polibutadieno y el poliestireno se arrastra con mayor facilidad, resultando en una disminución de su Tg.

Con lo anterior se puede concluir que el copolímero estaba formado por tres bloques, dos de poliestireno en los extremos y el bloque central de polibutadieno, asimismo la microestructura es de medio porcentaje de enlaces vinilo, pues la Tg del bloque de polibutadieno aumentó con respecto a la Tg del copolímero sin modificar.

Fig. 3.14 Espectro de Infrarrojo de P13SBS

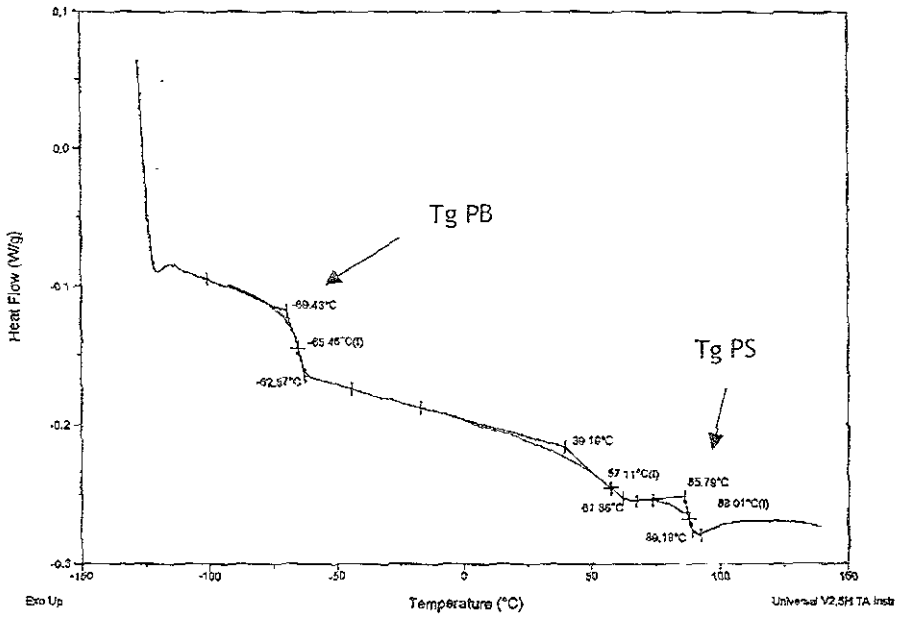


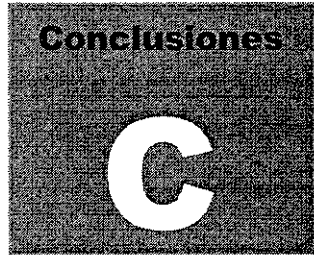
Para terminar, en la tabla 3.4 se encuentran agrupados los resultados de los copolímeros sintetizados bajo las características de esta serie.

Tabla 3.4 Resultados de la serie copolímeros tribloque de medio porcentaje de vinilos

Polímero	Peso molecular			Temperatura de transición vítrea (°C)			% Trans	% Cis	% Vinilos
	Mpico	Mw	P. D.	Tg B	Tg S	Tg SB			
P12SBS	92,218	100,409	1.276	-62.65	-	58.10	38.35	24.08	37.57
P13SBS	112,218	151,774	1.126	-65.84	94.70	60.46	35.82	34.11	30.07
	61,907	56,961	1.079						

Fig. 3.15 Termograma por DSC de P13SBS

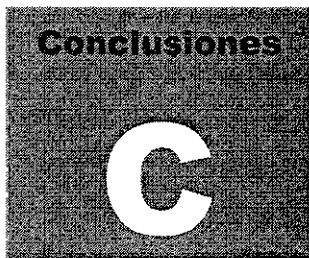




**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

CONCLUSIONES

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y BUTADIENO, DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS.



Conclusiones

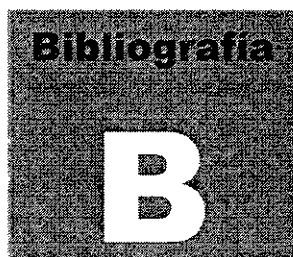
En base al estudio realizado acerca de la síntesis de copolímeros de estireno y butadieno dibloque y tribloque vía polimerización aniónica en solución, se puede concluir lo siguiente:

- Fue posible sintetizar copolímeros de estireno y butadieno en dibloque y tribloque, aprovechando que la polimerización aniónica en solución es una polimerización viva.
- Los copolímeros dibloque se formaron por la adición secuencial de los monómeros de estireno y butadieno, en ese orden.
- Los copolímeros tribloque se formaron a partir de un copolímero dibloque, mediante la adición de un agente acoplante al finalizar la etapa de propagación de la polimerización.
- En presencia de TMEDA, como modificador de estructura, el porcentaje de enlaces vinilo se incrementará en relación directa con la relación TMEDA/ n-BuLi que se utilizó.
- Para obtener un copolímero con el peso molecular bien controlado, es necesario conocer y manejar a la perfección el sistema de polimerización; así como tener un buen control en la eliminación de las sustancias desactivadoras del iniciador.
- La temperatura de transición vítrea está directamente relacionada con la composición, forma y microestructura del copolímero. Gracias

a esta se puede decir que habían bloques de monómeros, pues en existen dos Tg.

Recomendaciones

- En cuanto al grado de acoplamiento del copolímero se recomienda obtenerlo de los datos numéricos del GPC, los cuales no fueron proporcionados por la institución que realizó esta prueba; razón por la cual no se realizó este cálculo. Esto sirve para saber si el copolímero se acopló con eficiencia o no con mayor seguridad.



**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

BIBLIOGRAFÍA

**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS.**

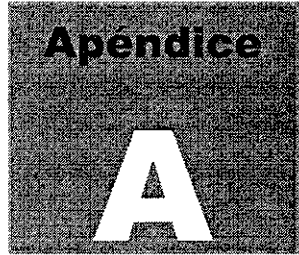


Bibliografía

1. Balke, Stephen, *Modern Methods of Polymer Characterization*, Ed. John Wiley and Sons, 1991, Londres.
2. Bikales, M., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, "Anionic Polymerization", 1985, Vol. 2, 4 y 5, USA.
3. Billingham, N., *Molecular Weight Distributions*, University of Sussex, Brighton, 1999, UK.
4. Dickstein, W., *Rigid Rod Star-Block Copolymers*, Technomic Publishing AG, USA, 1990.
5. Escobar Barrios, V., "Hidrogenación de Polibutadienos obtenidos via polimerización aniónica en solución", Tesis Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1996.
6. Flory, P., *Principles of Polymer Chemistry*, 1978, Cornell University Press, Londres, U.K.
7. García Leiner, "Estudio de la hidrogenación de polibutadieno en presencia de *n*-Butil Litio", Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1997.
8. Gutierrez Nava, M., "Caracterización por RMN de ^{13}C y H de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno al azar y en bloque con microestructura y composición controladas, sintetizados

- vía polimerización aniónica en solución”, Tesis Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1999.
9. Hamielec, A., J. Macgregor et al, *Copolymerization*, McMaster University, Hamilton, 1999, Ontario, Canada.
 10. Hanmer, R.S. y H.E. Railsback, *Polybutadiene Rubber*, Rubber Technology, 1978, USA
 11. Herrera Alonso, M., “*Síntesis y caracterización de polibutadienos estrellados y funcionalizados obtenidos vía polimerización aniónica en solución*”, Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1997.
 12. Hsieh H. y R. Quirk, *Anionic Polymerization. Principles and practical applications*, 1996, Ed. Dekker , N.Y. USA.
 13. Iatrou, H., y N. Hadjichristidis, *Synthesis and Characterization of Model 4- Miktoarm Star Co- and Quarterpolymers*, *Macromolecules*, 1993, 26, p.p. 2479- 2484.
 14. Martron, L., *Methods of Experimental Physics*, Vol. 16 Part. A, Academic Press, 1980, USA.
 15. McMurry, J., *Química Orgánica*, 1994, Grupo Editorial Iberoamérica, México.
 16. Morton, M., *Anionic Copolymerizations*, Institute of Rubber Research, University of Akron, Akron, Ohio.
 17. Odian, G., *Principles of copolymerization*, ACS Symposium, Series 166, 1981, USA.
 18. O’Driscoll, K. Y R. Patsiga, *Solvent Effects in Anionic Copolymerization*, *Journal of Polymer Science*, Vol. 3, 1965, USA, p.p. 1037- 1044.
 19. Overberger C.G., Yamamoto N., *J. Polymer, Sci., Part B., Polymer Letters* 3, 569, 1965, USA.
 20. *Polibutadieno- Estireno (Hule y Látex Sintético)*, Anuario estadístico de la industria química mexicana, ANIQ, 2000, p. 218- 223.
 21. Rempp, P., P. Lutz et al, *Applications of Anionic Polymerization to Macromolecular Engineering*, *Pure Appl. Chem.*, A31(8), 1994.

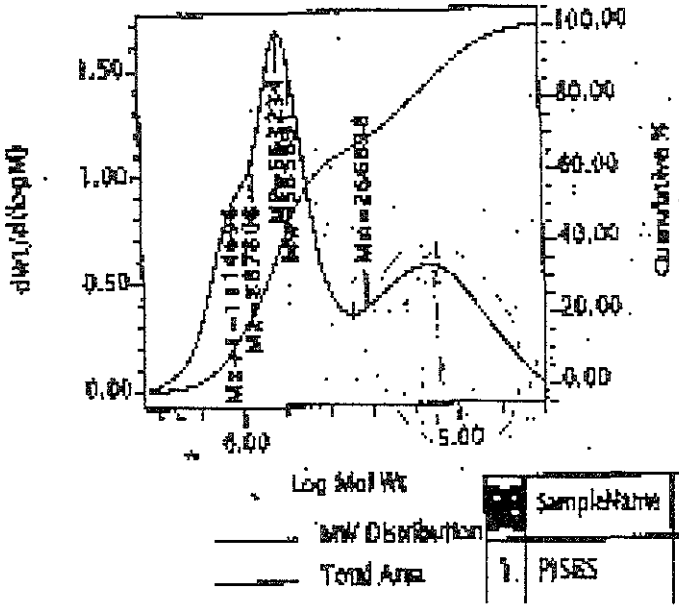
22. Roberts- Austen, W.C., *Overview of Thermal Analysis*, Proc. Inst. Mech. Eng., Londres, 1985.
23. Skoog, D. et al, *Química Analítica*, 1994, Mc Graw Hill, México p. 436-439, 528-529.
24. Stevens M.P. "Polymer Chemistry. An Introduction" Oxford University Press, 1990, USA.
25. Tirrel, M., K. Grole, *Composition control of Batch Copolymerization Reactor*", Chem, Eng. Sci., 1981.
26. Ura-neck, C. y N. Short, "Solution- Polymerized Rubbers with Superior Breakdown Properties", p. 1421-1432, 1994, USA.
27. Vogel, A., *Textbook of quantitative chemical analysis*, 1989, Ed. Longman Scientific & Technical, N.Y., USA., 1989.
28. Hatakeyama, T. y F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science*, Ed. John Wiley & Sons, 1988, USA.
29. Hampton, R., *Infrared analysis of low temperature polymers*, Analytical Chemistry, Vol. 21, No. 8, 1949, USA.
30. Sun, S.F., *Physical Chemistry of Macromolecules Basic Principles and Issues*, Ed. John Wiley & Sons, 1994, USA.
31. Campbell P. y J.R. White, *Polymer Characterization. Physical Techniques*, Chapman and Hall, 1989, USA.



**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

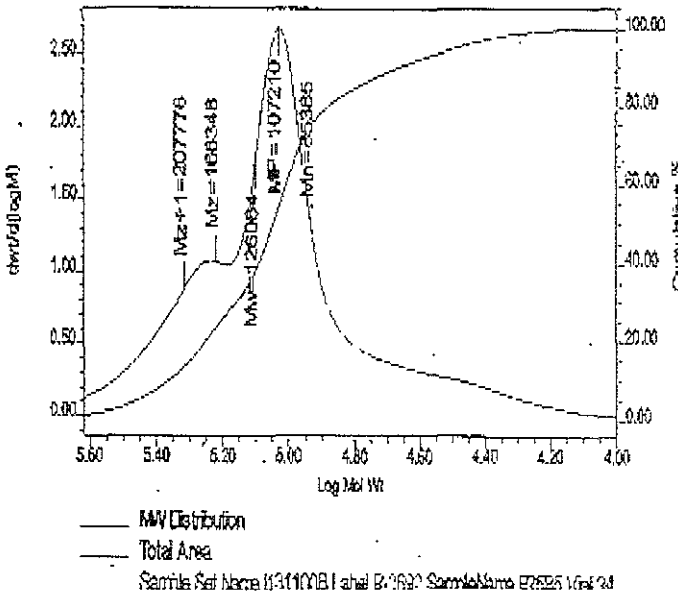
APÉNDICE A

P1SB



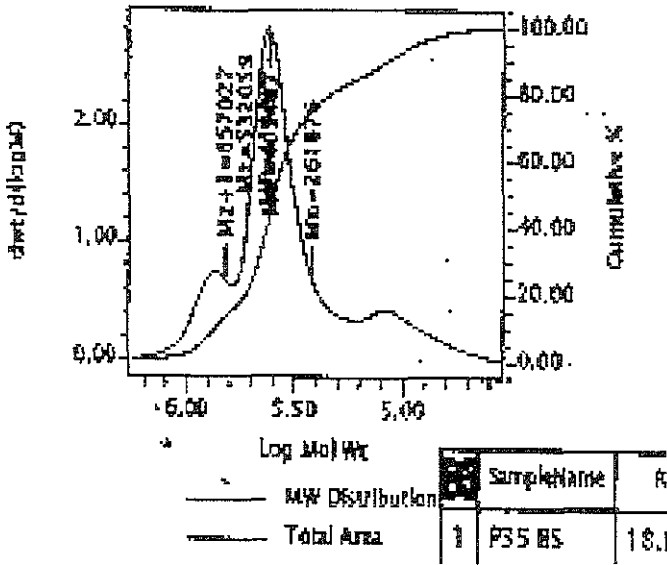
Mw 585,691
Mp 663,234
P.D. 2.194

P2SB



Mw 126,064
Mp 107,210
P.D. 1.476

P3SB

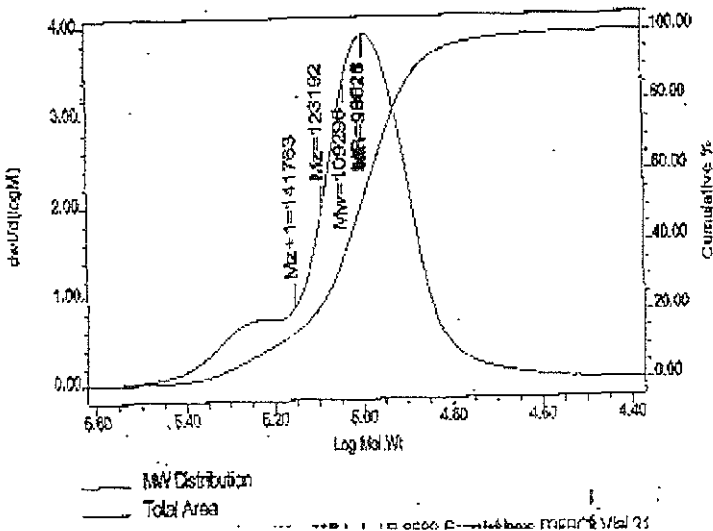


Mw 405,467

Mp 419,271

P.D. 1.548

P4SBC-1

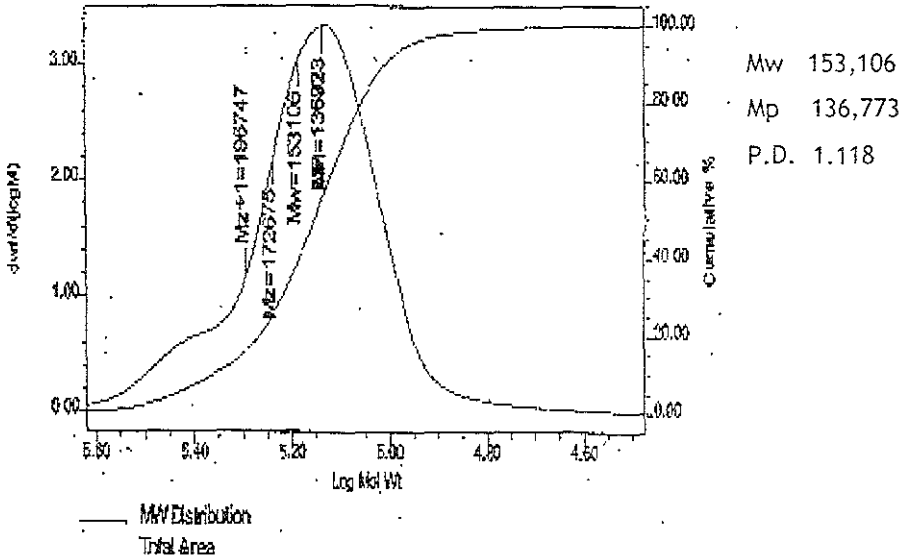


Mw 109,296

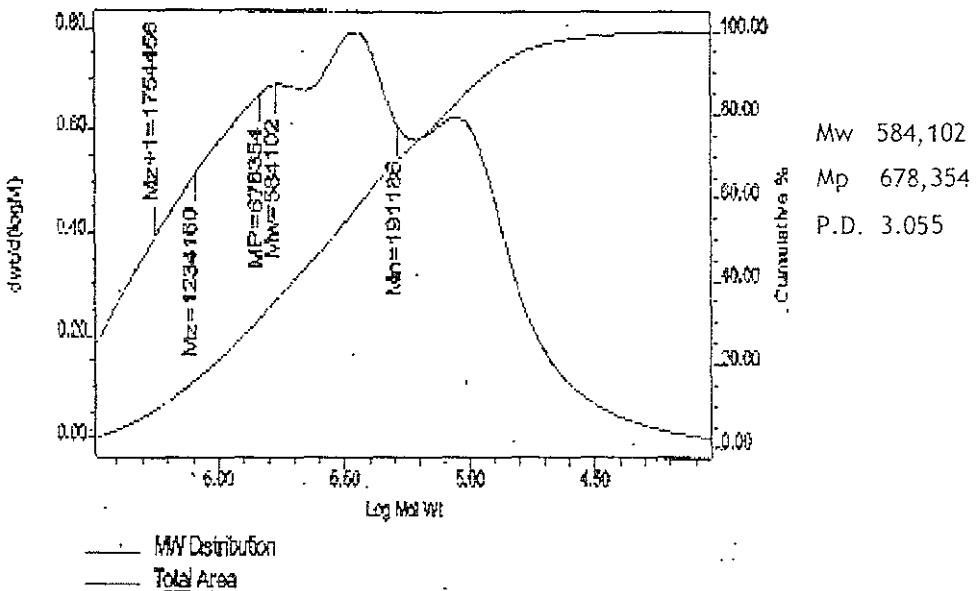
Mp 99,011

P.D. 1.109

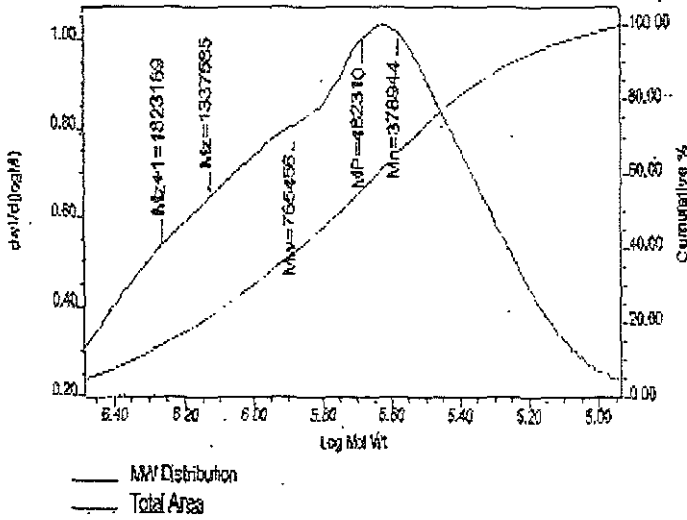
P4SBC-2



P5SB

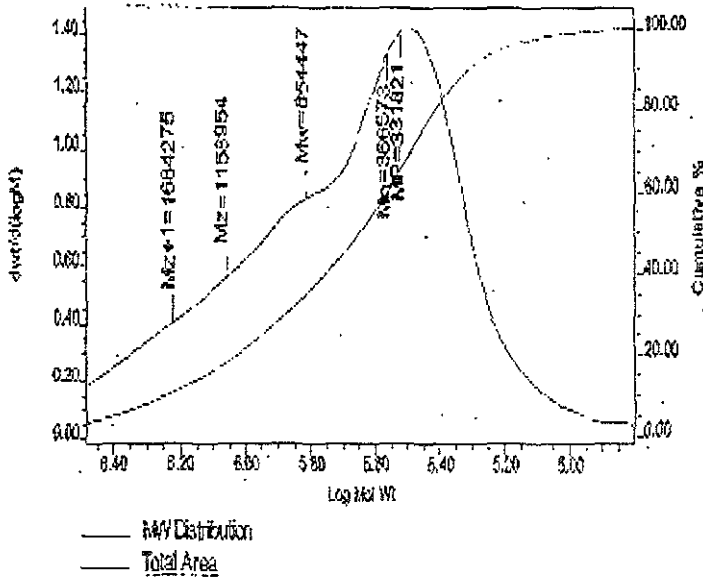


P6SB



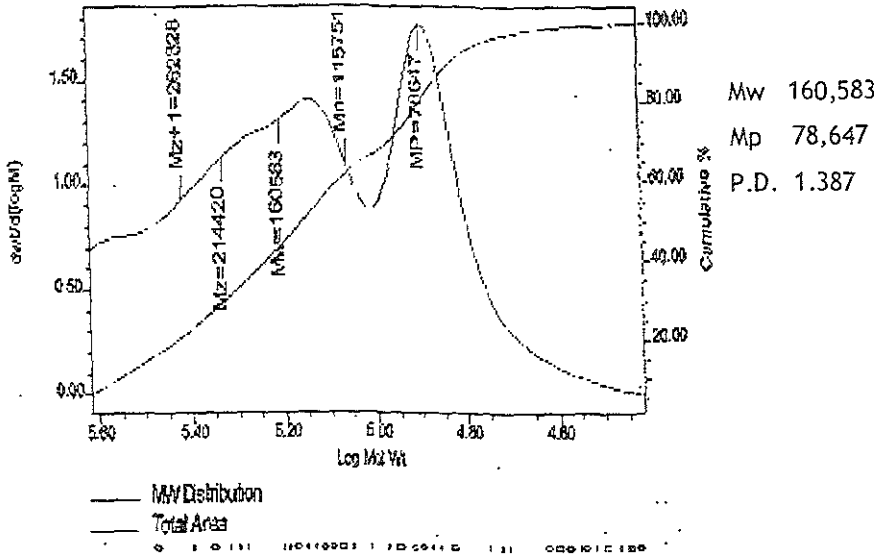
Mw 765,456
Mp 482,310
P.D. 2.019

P7SB

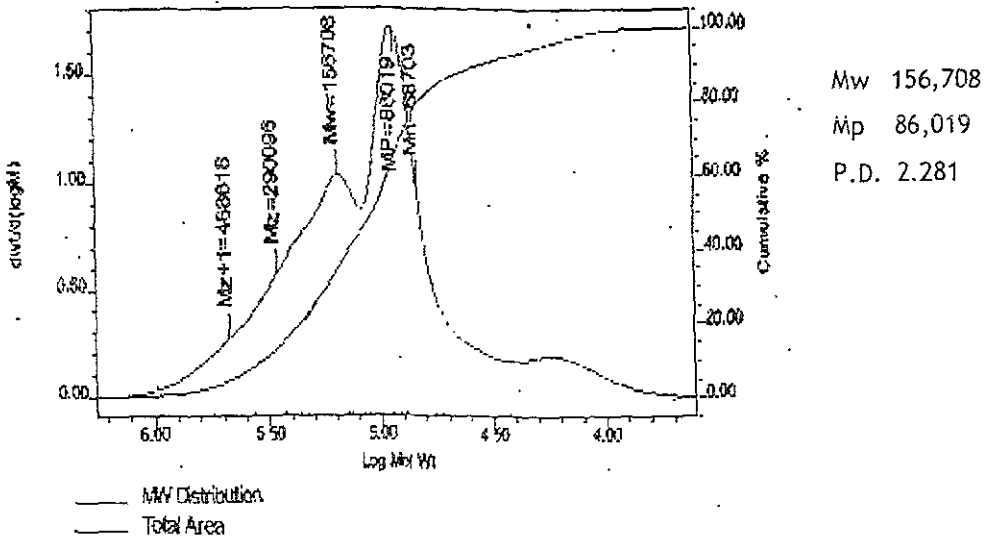


Mw 654,447
Mp 331,821
P.D. 1.785

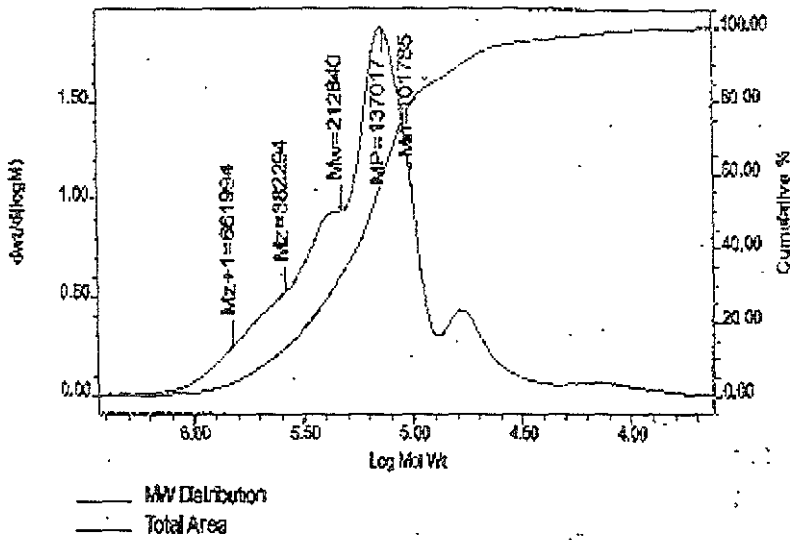
P8SBS



P9SBS

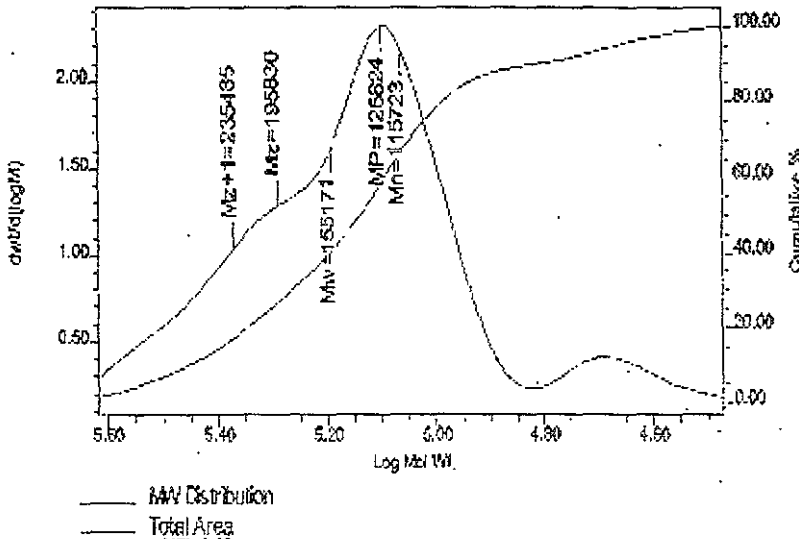


P10SBS



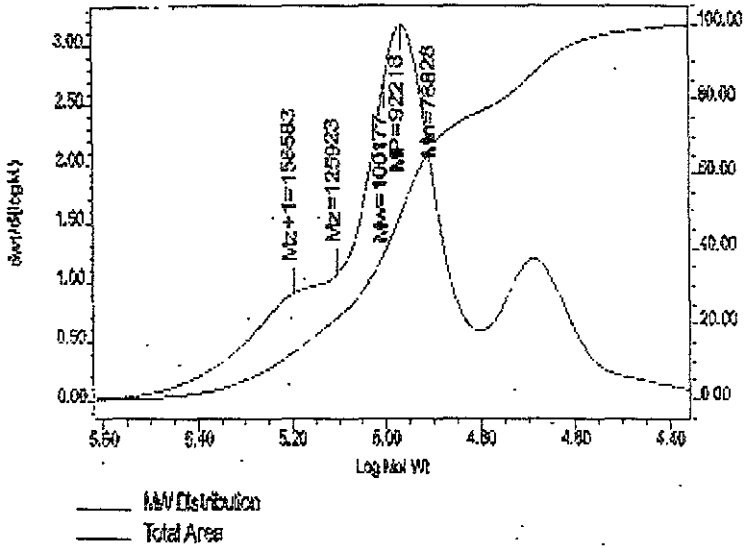
Mw 212,840
 Mp 137,017
 P.D. 2.0911

P11SBS



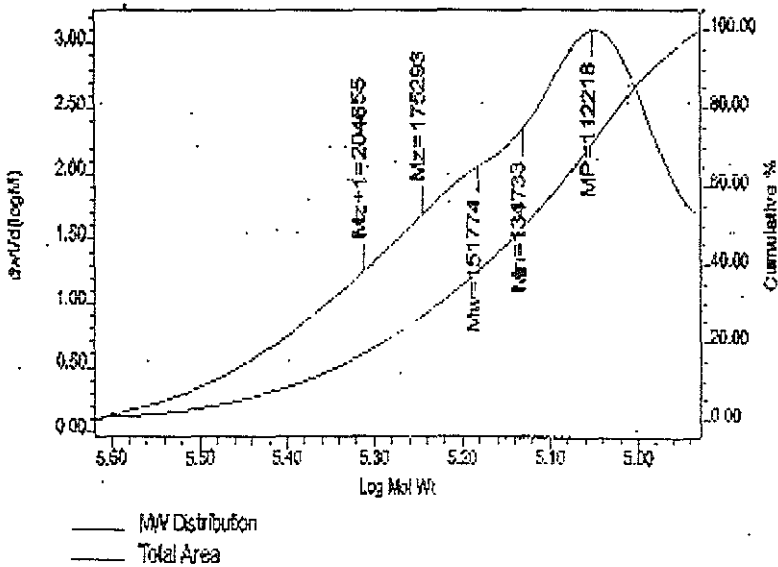
Mw 155,171
 Mp 125,824
 P.D. 1.341

P12SBS

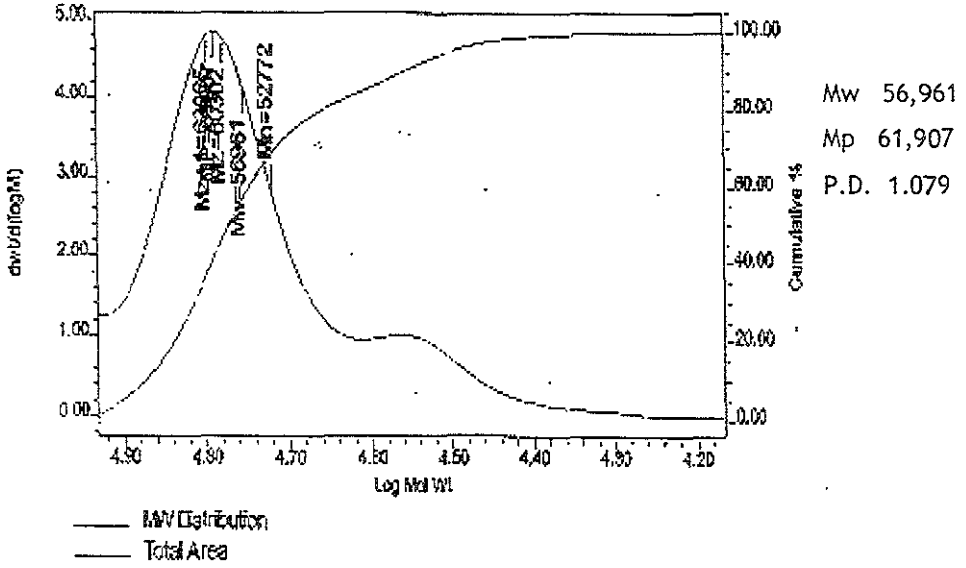


M_w 100,177
 M_p 92,218
 P.D. 1.271

P13SBS



M_w 151,774
 M_p 112,218
 P.D. 1.126



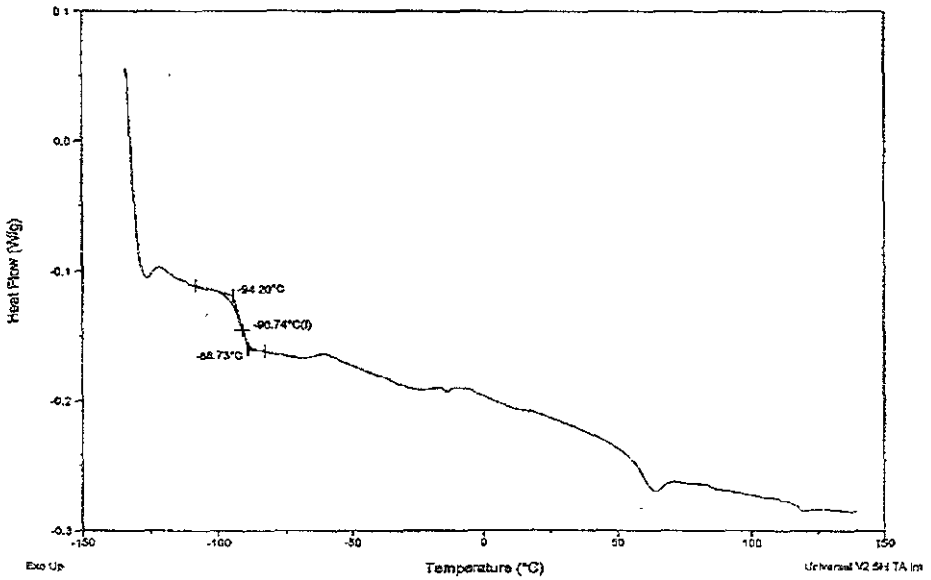
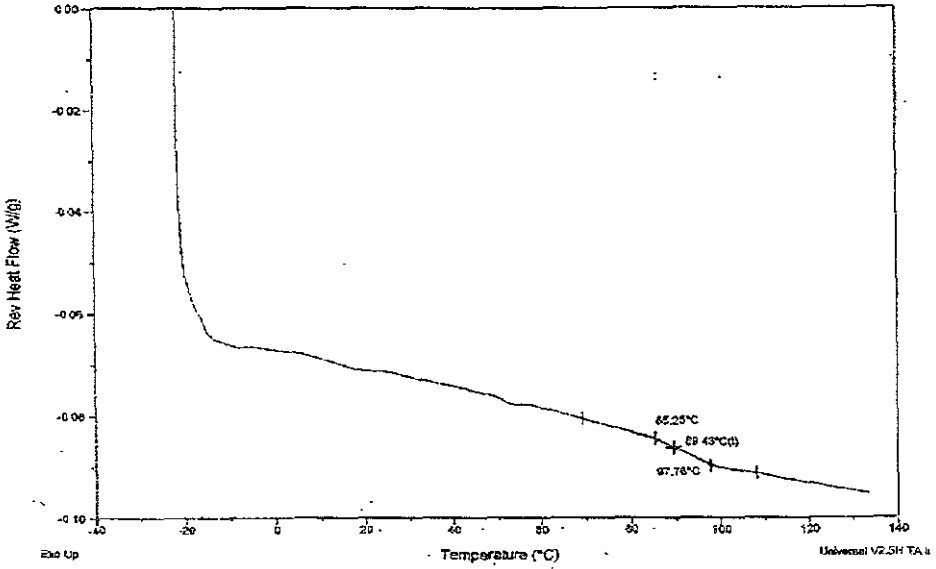
Apéndice

B

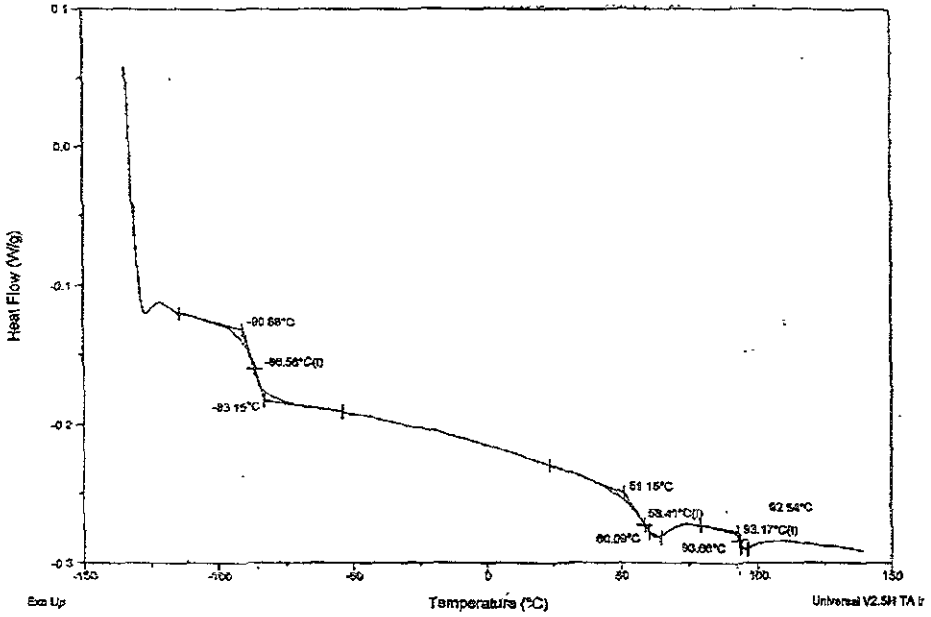
**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

APÉNDICE B

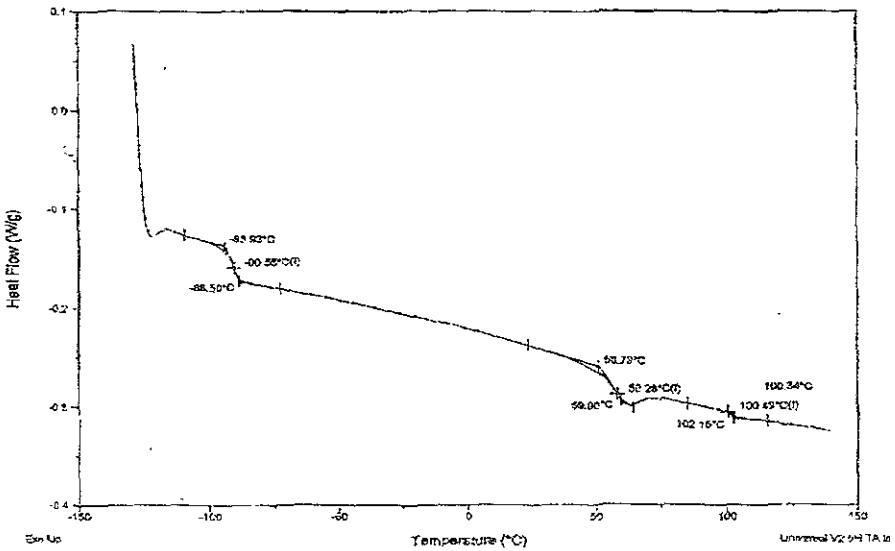
P15B



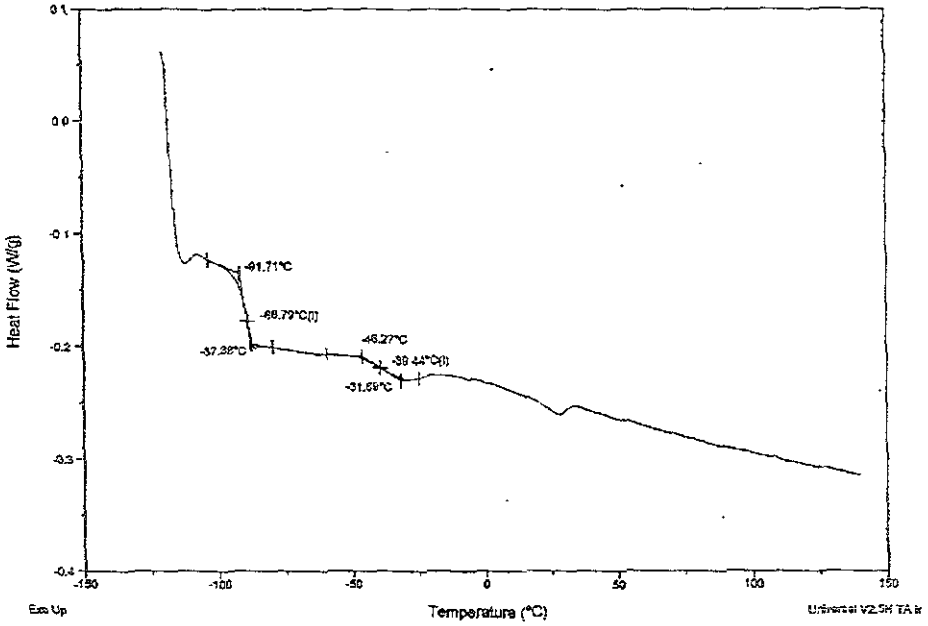
P2SB



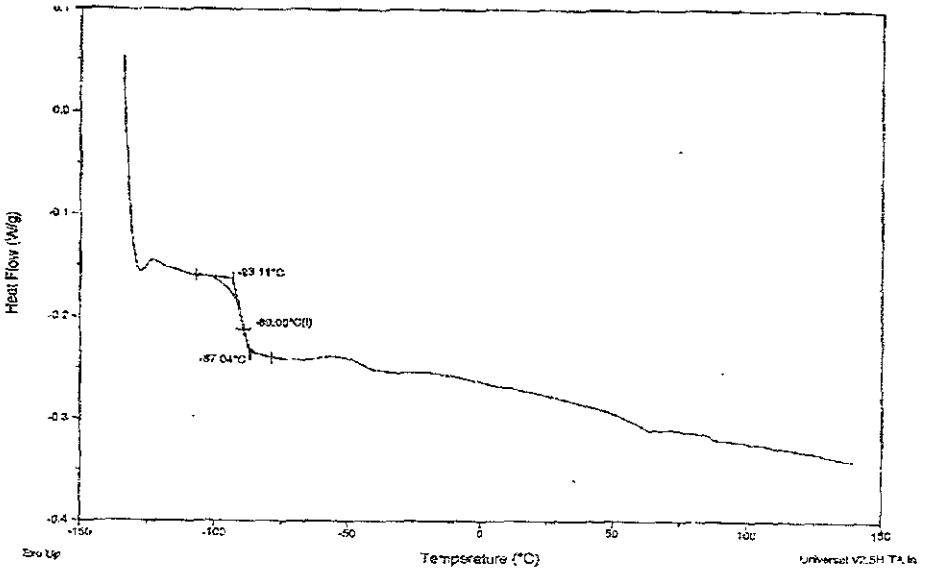
P3SB



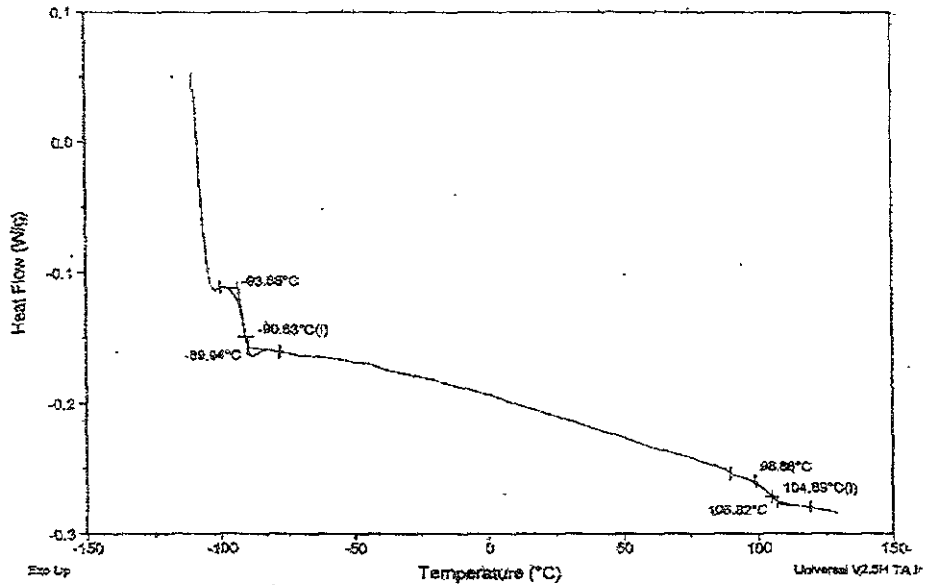
P4SBC-1



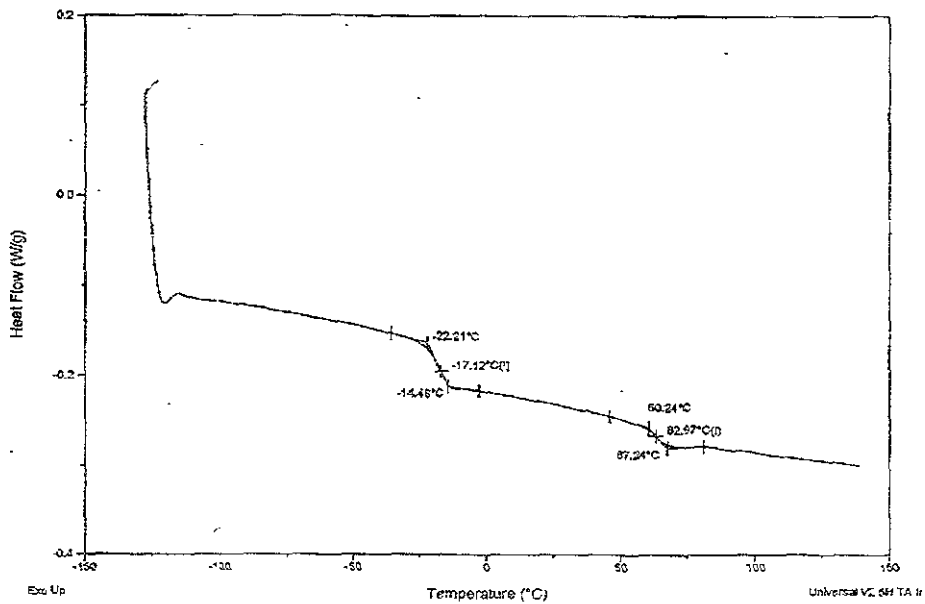
P4SBC-2

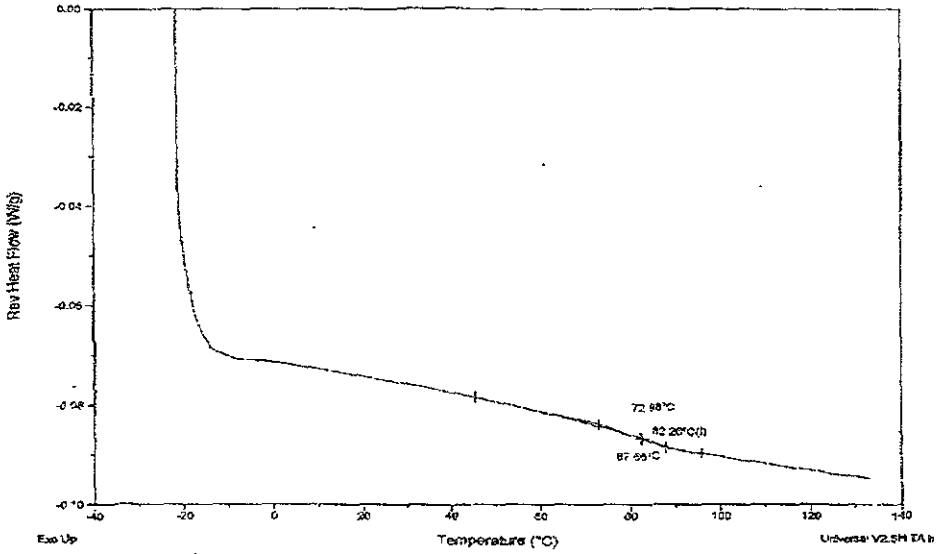


P55B

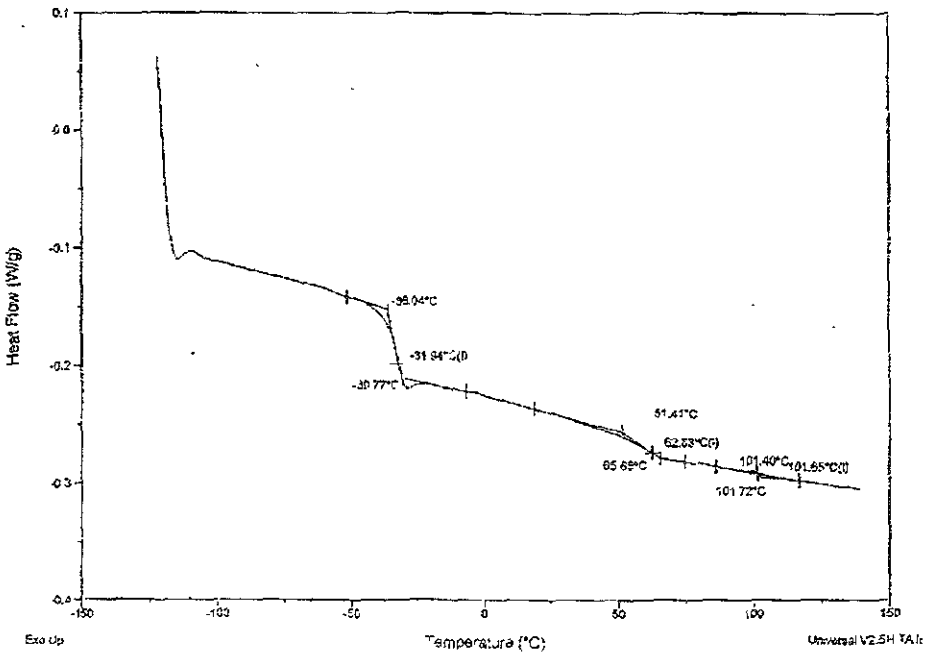


P65B

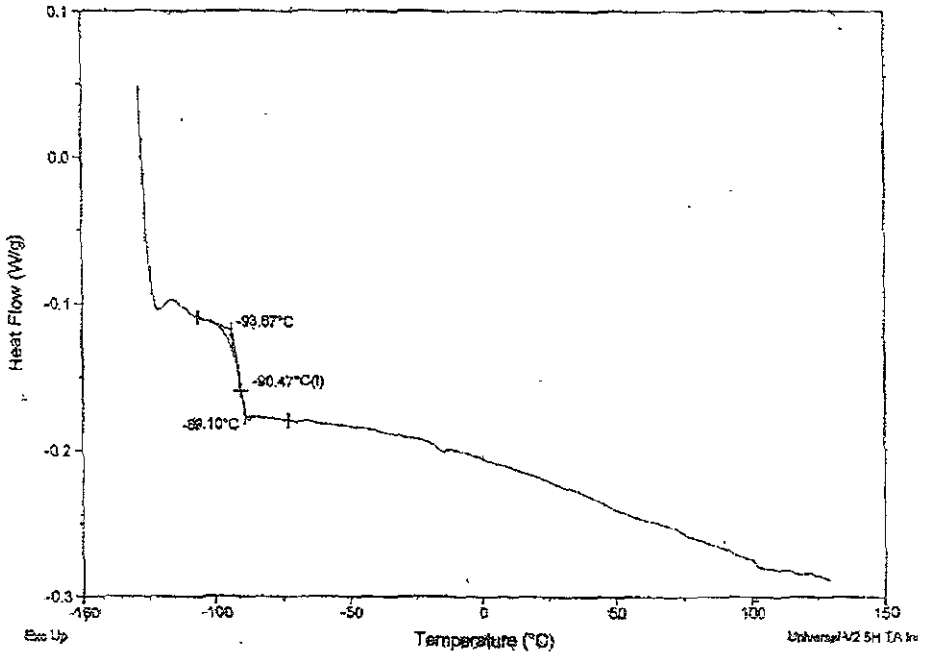




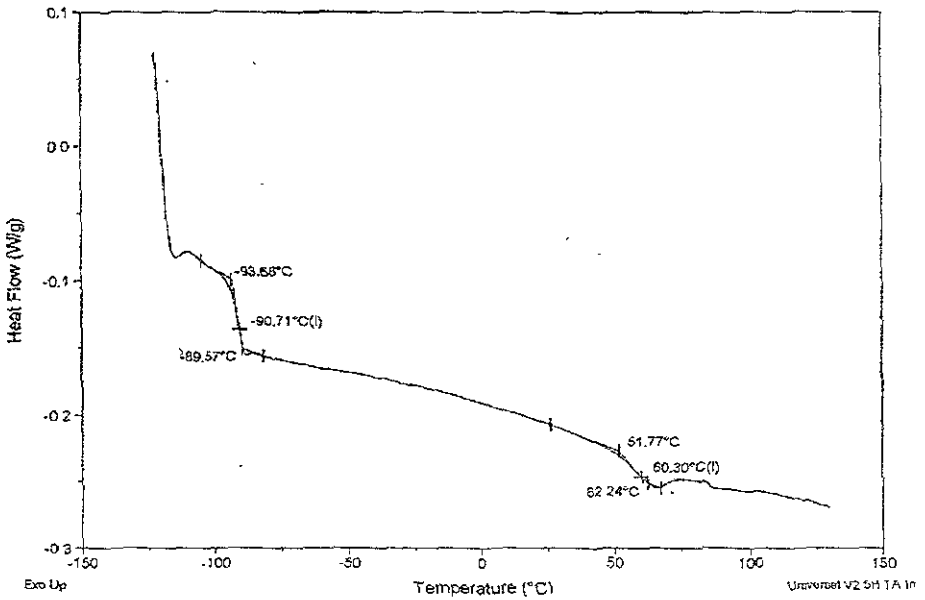
P75B



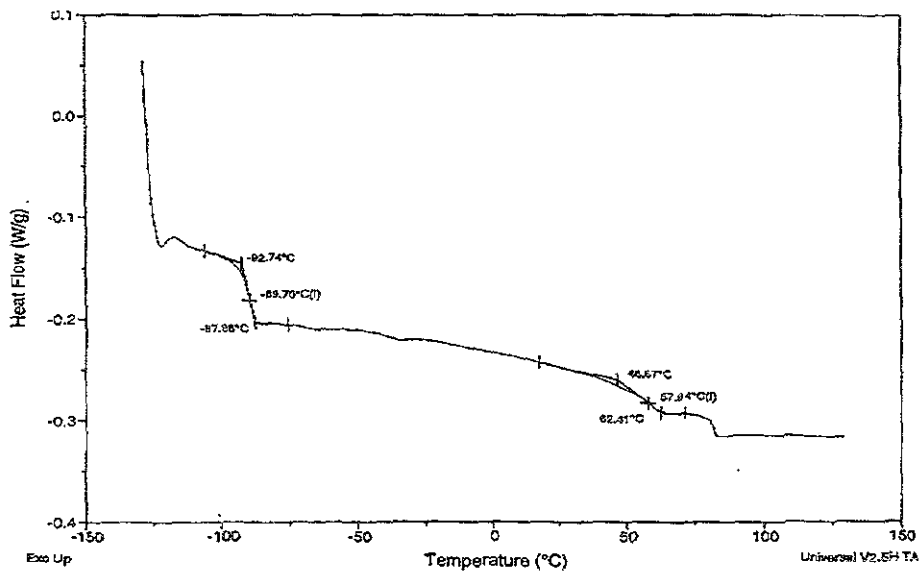
P8SBS



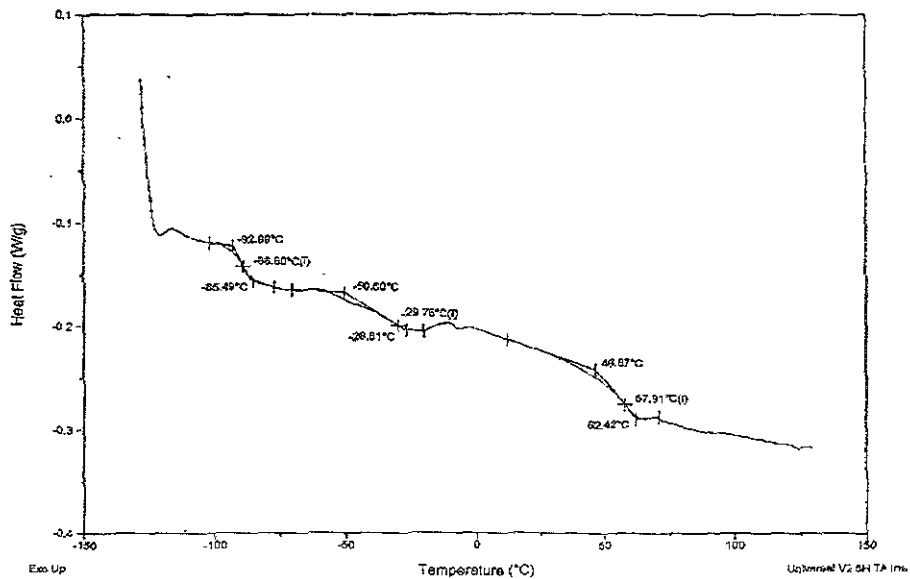
P9SBS



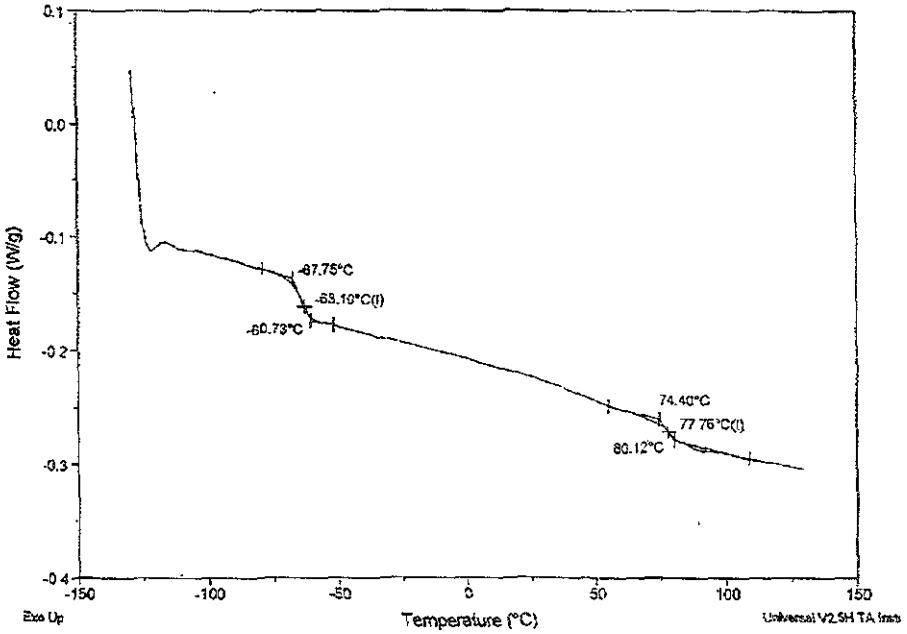
P10SBS



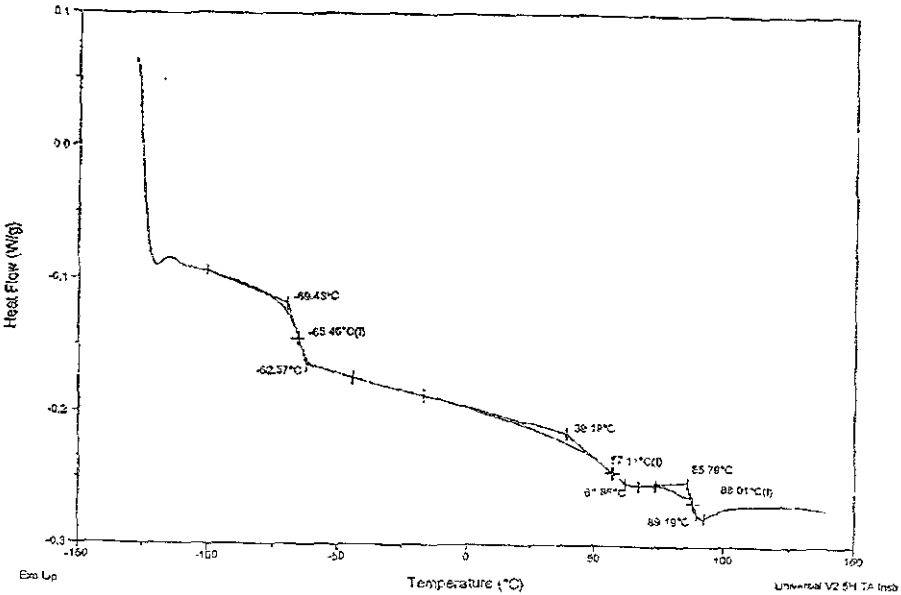
P11SBS



P12SBS



P13SBS



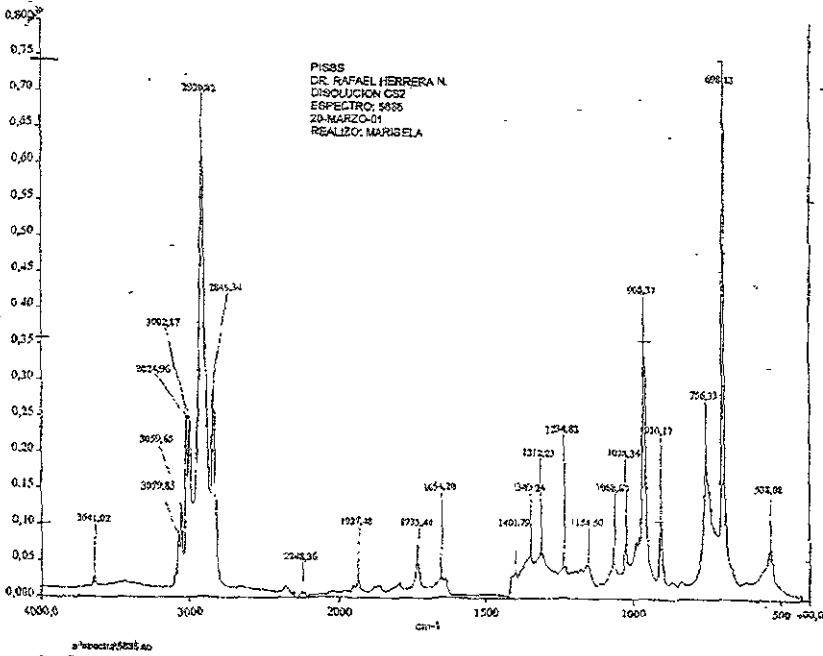
Apendice

C

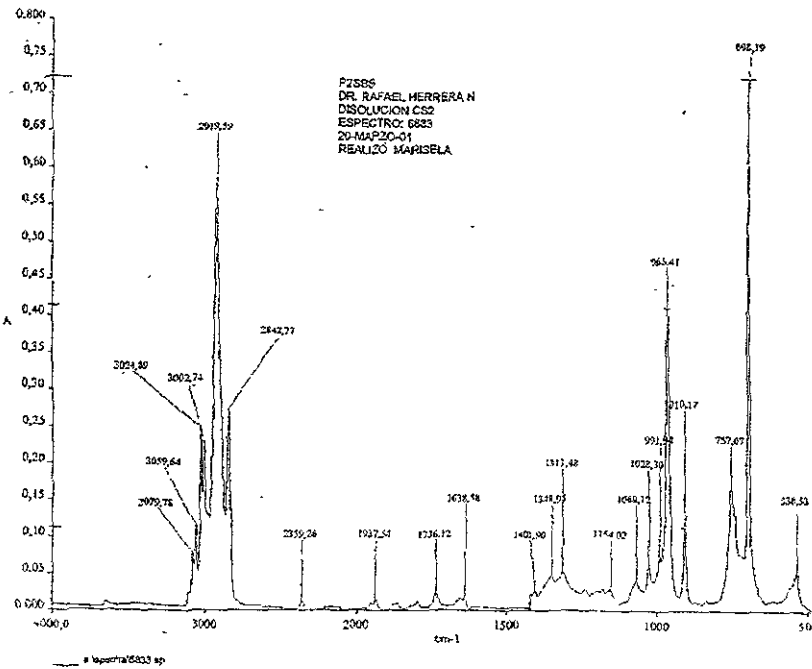
**SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE
ESTIRENO Y BUTADIENO,
DIBLOQUE, SB, Y TRIBLOQUE, SBS**

APÉNDICE C

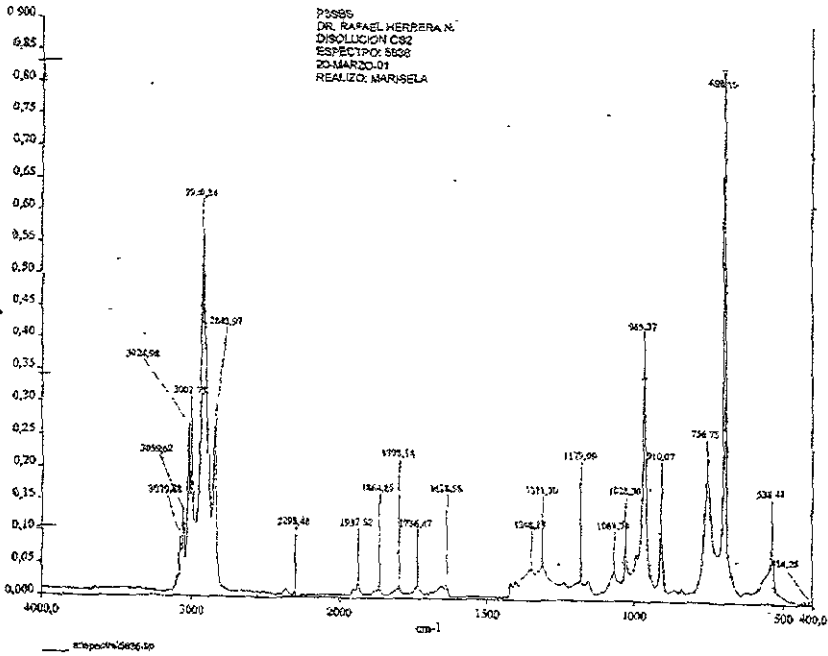
P1SB



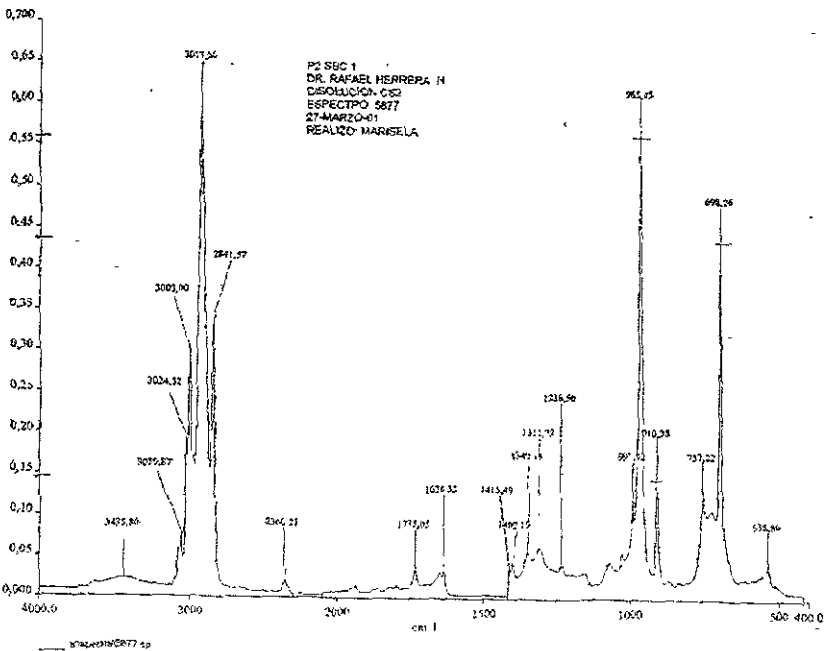
P2SB



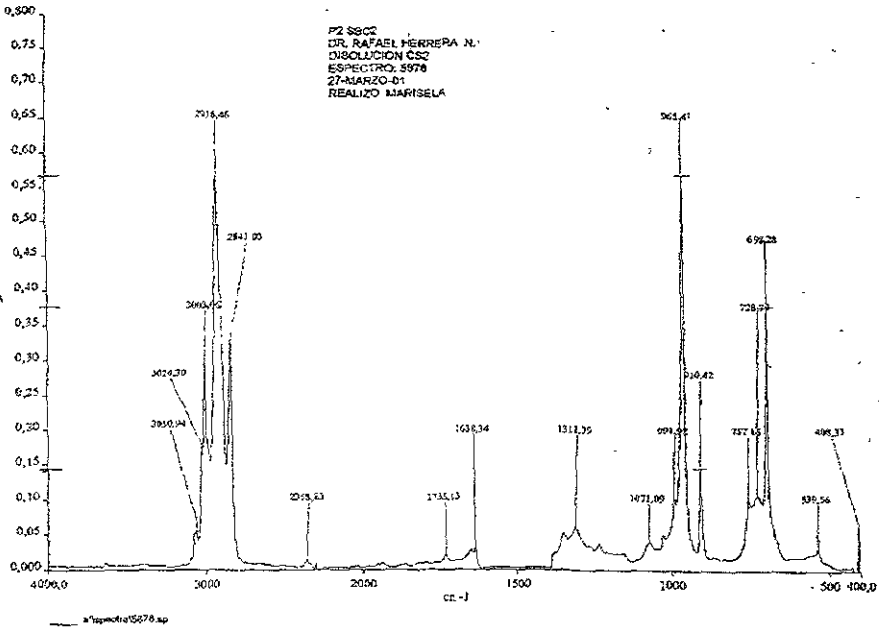
P3SB



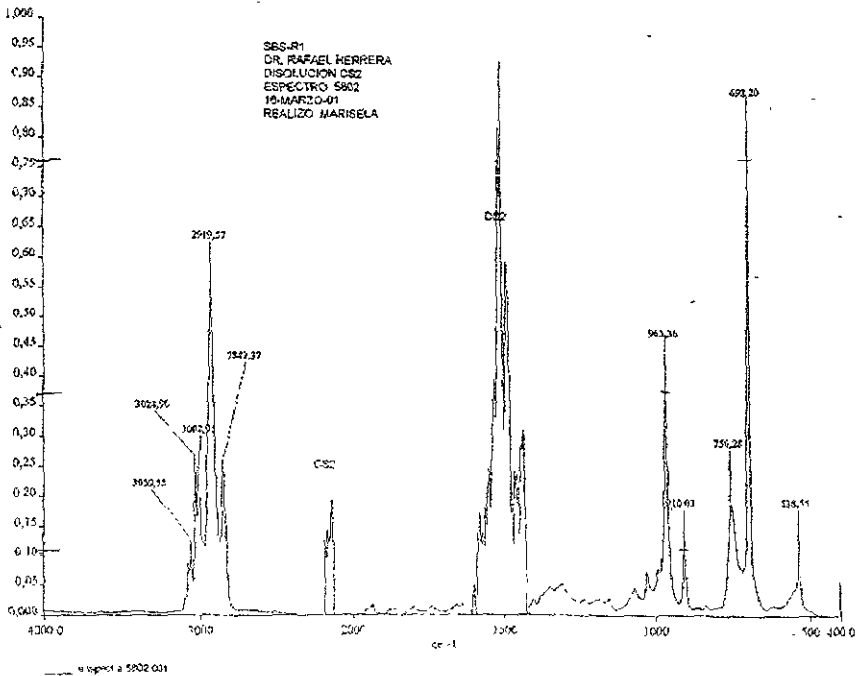
P4SBC-1



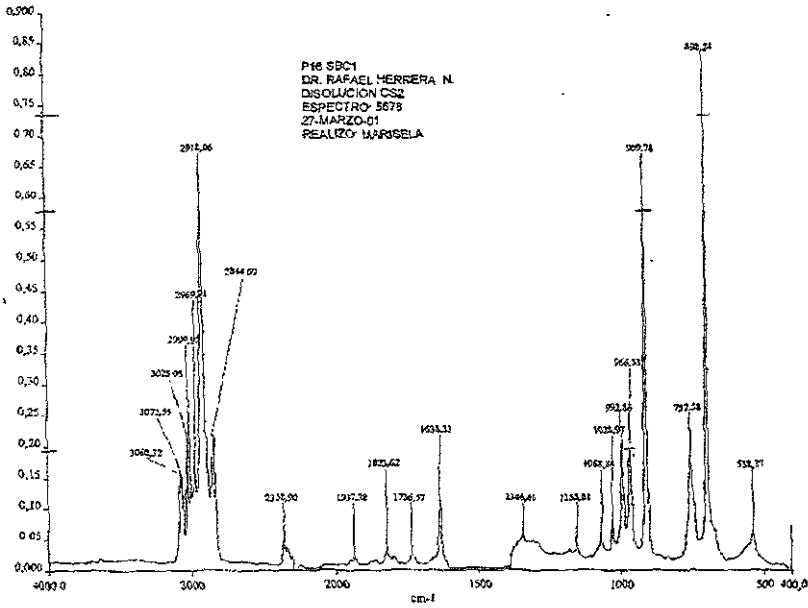
P4SBC-2



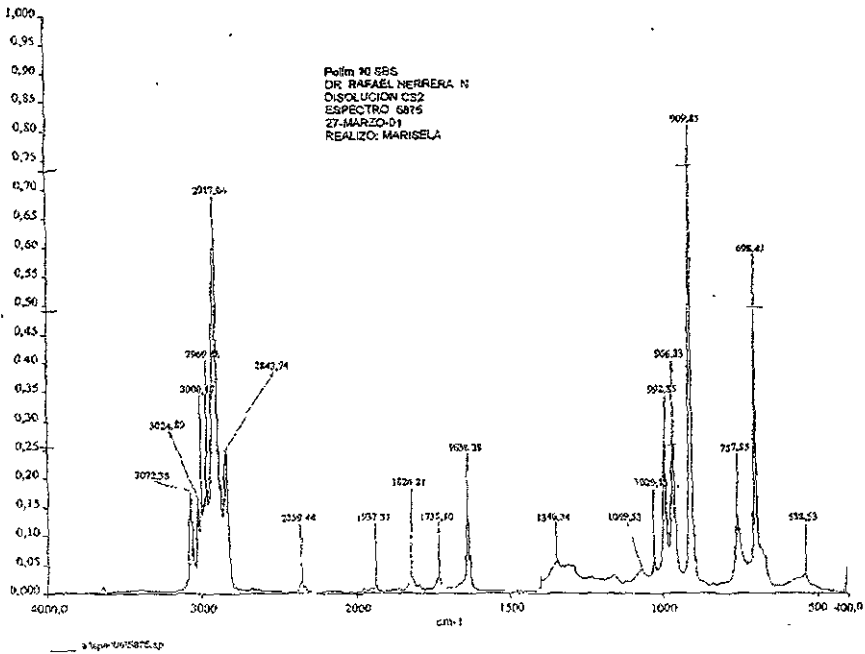
P5SB



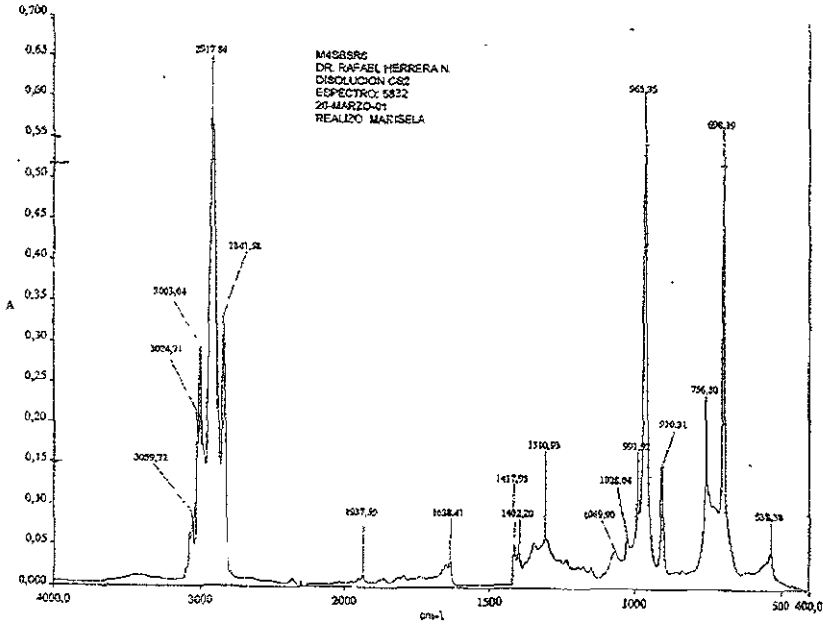
P6SB



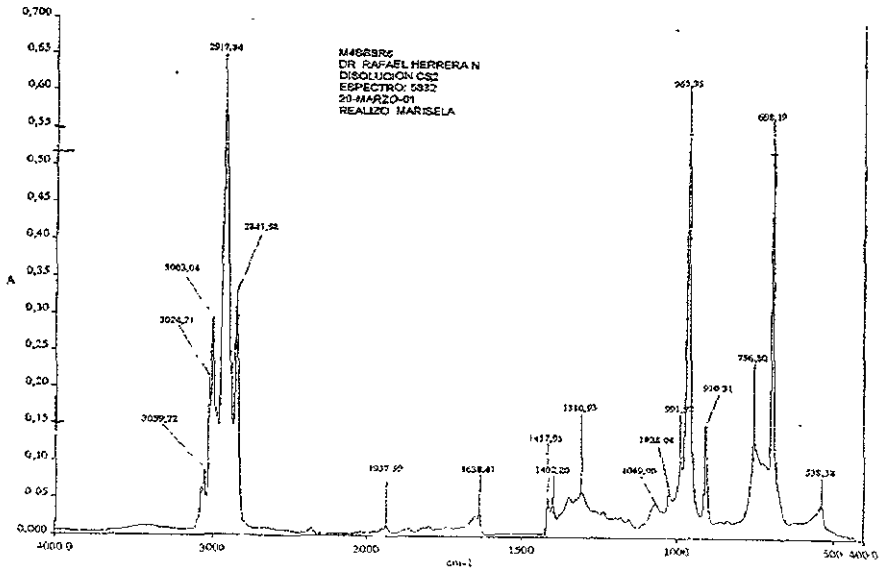
P7SB



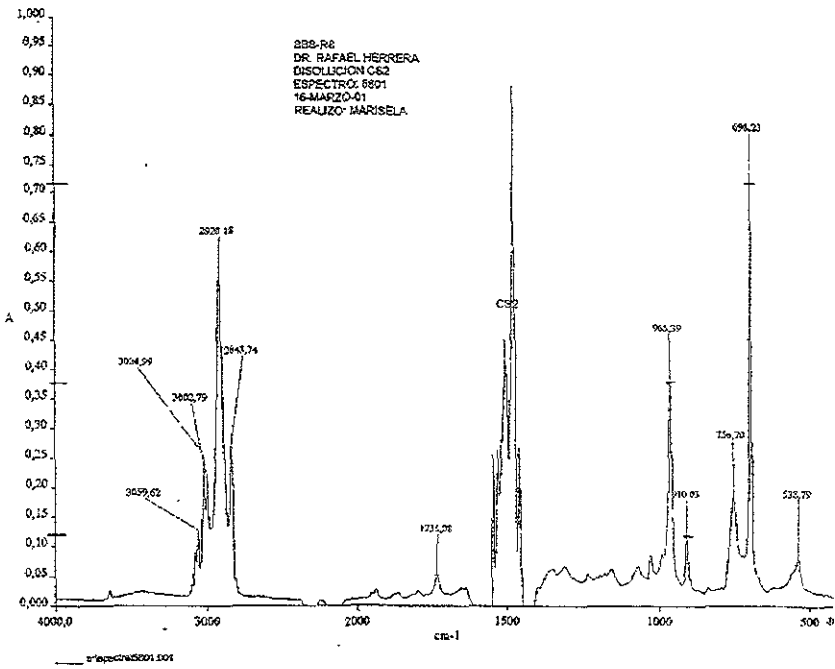
P8SBS



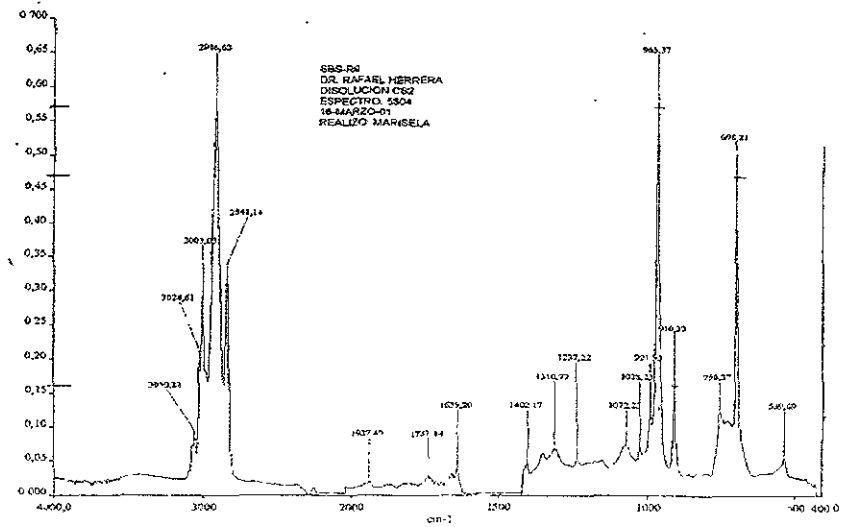
P9SBS



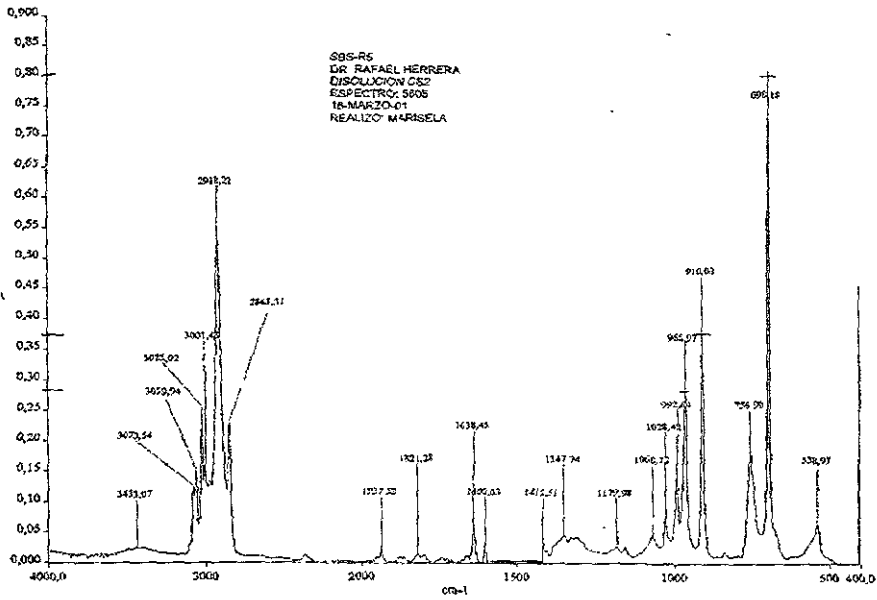
P10SBS



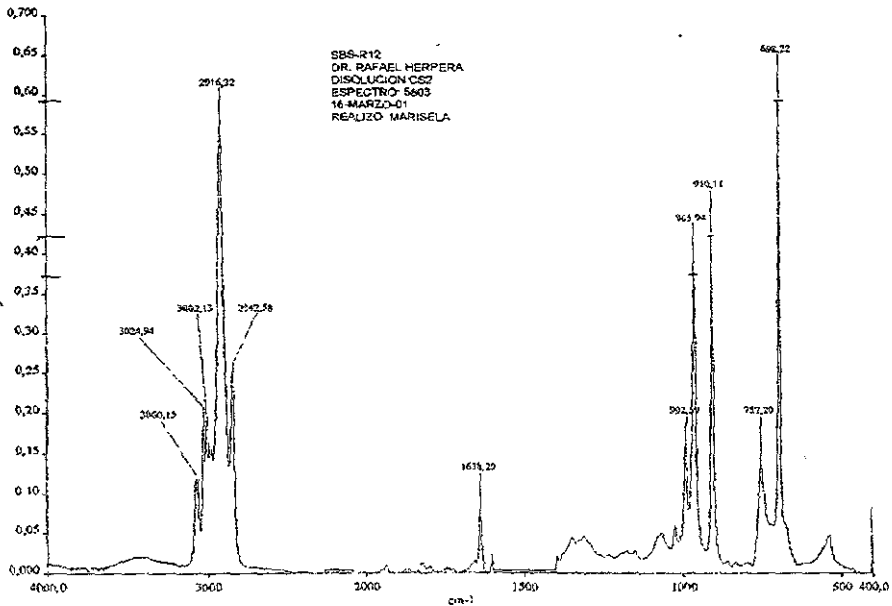
P11SBS



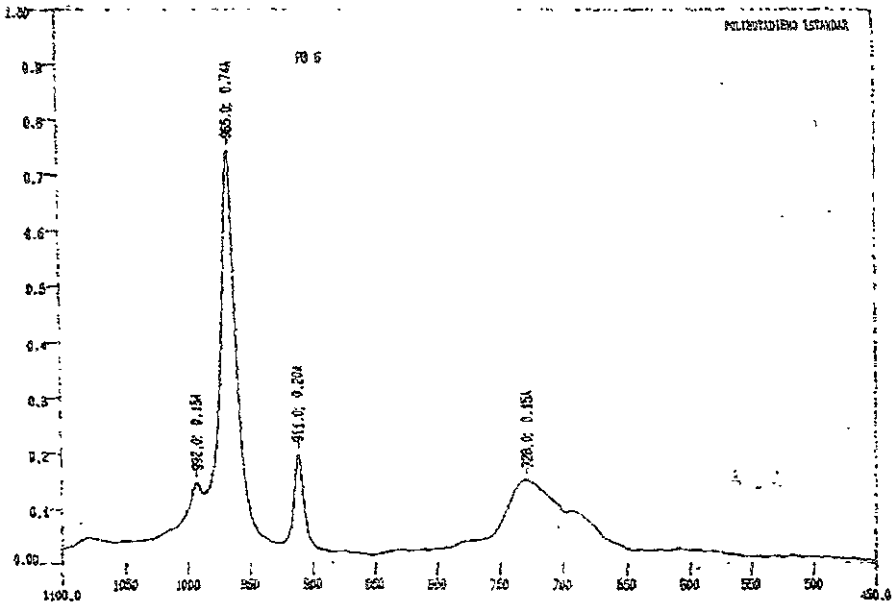
P12SBS



P13SBS



Polibutadieno Standard



D9-1