

00521
12



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

**"SÍNTESIS, FUNCIONALIZACIÓN Y ACOPLAMIENTO DE
POLIBUTADIENO ALTO TRANS."**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ANTONIO ARELLANO SUÁREZ

MÉXICO, D.F.



2003

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

- Presidente:** Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
Vocal: Profra. María del Rayo Salinas Vázquez.
Secretario: Prof. Rafael Herrera Najera.
1 er. Suplente: Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
2º. Suplente: Prof. José Sergio Téllez Martínez

Sitio donde se desarrollo el tema:

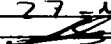
L. 213, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto "E", Facultad de Química, Cd. Universitaria.

Asesor:



Dr. Rafael Herrera Najera.

AUTORIZO a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

Sustentante. NOMBRE: Antonio Suárez
FECHA: 27 Mayo -03
FIRMA: 

Antonio Arellano Suárez

DEDICATORIA

A mis Padres, Adolfo Arellano Velázquez y Hortencia Suárez Azcona, quienes con su amor, trabajo y esfuerzo han logrado superar momentos muy difíciles a lo largo de toda su vida, guiándome y forjándome como persona para poder alcanzar mis metas profesionales y personales. Por esta razón, dedico principalmente a ellos, el presente trabajo y todo el esfuerzo que le precede y el que le seguirá.

A mis hermanas, Azucena y Mariol, quienes a pesar de los malos momentos y disgustos entre nosotros, siempre me han dado su apoyo y cariño para superar los momentos difíciles, pero sobre todo, valorar aún más los momentos gratos que hemos tenido juntos.

A mi abuelita Aurora y mi tía Mari, quienes desgraciadamente no podrán leer esto, pero siempre estarán en mi corazón por el ejemplo que nos dieron, a mi familia y a mí, como personas.

A mi tío German, quien ha sido el mejor de mis maestros y quien siempre estuvo a mi lado como un segundo padre.

A todos los miembros de mi familia, quienes de alguna u otra manera han ayudado a mis padres a forjarme y mostrarme la importancia y valor de una familia unida.

A mis mejores amigos: Miriam, Carla, Nidia, Jorge, Paco, Rocio, Lee, Ethel, Chio, Mario A., Karina, Viridiana, Adán, Ruben, Gustavo, Alejandro, Sergio, Javier, Carlos, Baldomero, Armando, Karen, Judith, Omar, Cristina, Laura, Leti M., Leti V., Adriana, Marlene y Noemí.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por toda la formación como profesionalista y como persona.

A Fundación ICA e ICA-Fluor Daniels por el apoyo económico en los semestres finales de la carrera.

A Dynasol Elastómeros, especialmente al Dr. Enrico Martínez Sáenz, a la DGAPA programa PAPIIT Clave IN 104500 y a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), en especial a Marisela de la unidad de espectroscopia de IR, por el apoyo otorgado para la elaboración de esta Tesis.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por su apoyo, paciencia y consejos, que me permitieron realizar este trabajo y crecer como persona.

Al M. en C. Juan José Benvenuta Tapia y a Ma. de los Ángeles Vargas por su apoyo, asesoría y paciencia en la realización de los experimentos, así como , por sus consejos y observaciones en los momentos difíciles de esta etapa.

A Yenín, Pedro, Tenorio, Abigail, Luis y Paola por toda su ayuda en los aspectos técnicos y de mantenimiento de reactor, en el análisis de las muestras por GPC y por el trato y muestras de amistad que me brindaron en el laboratorio durante todo el tiempo que pase ahí.

A Cesar , Viridiana, Nidia, Adán y Mario por el valioso apoyo moral en cada una de las etapas de experimentación y por hacer muy agradables esas horas en el laboratorio, pero sobre todo, por su amistad.

A Francisco , Jorge, Mario A., Adán, Alejandro, Gustavo , Ruben, Nidia, Judith, Lee, Lucy, Ethel, Leti V. y Carla por toda su ayuda a lo largo de la carrera , por su calidez humana, por todos esos momentos que pasamos dentro y fuera de las clases en los cuales aprendí y encontré lo mas valioso de la carrera, su amistad.

A todos los miembros del grupo 02 de la generación 97, por su poyo y amistad en el semestre mas difícil de la carrera.

A todos mis profesores y compañeros de la generación 97 por convertirse en mi familia durante estos años y hacer de mi estancia en la facultad una de las mejores etapas de mi vida.

A Miriam A., Karina J., Rocio S., Rocio A., Cristina D., Leticia M., Sergio M., Javier T., Carlos R., Baldomero M., y Armando por compartir conmigo los momentos mas importantes de mi vida, por los valiosos consejos y apoyo en los momentos difíciles, por festejar conmigo lo grandes momentos y por impulsarme a alcanzar mis metas.

A todos:

GRACIAS.

D

ÍNDICE

1.	Antecedentes.	
1.1	Definición de polímero y tipos de polimerización.	1
1.1.1	Polimerización de crecimiento por pasos	1
1.1.2	Polimerización por crecimiento de cadena	2
1.2	Métodos de polimerización	3
1.2.1	Polimerización en Masa	4
1.2.2	Polimerización en Suspensión	4
1.2.3	Polimerización en Emulsión	5
1.2.4	Polimerización en Solución	7
1.3	Polimerización Aniónica	8
1.3.1	Polimerización Viva	8
1.3.2	Características de la Polimerización Aniónica en disolución con carácter "viviente".	9
1.4	Funcionalización	11
1.5	Acoplamiento	13
1.5.1	Método de brazo	14
1.5.2	Método de núcleo	17
1.6	Microestructura y Modificadores	19
1.6.1	Obtención de la microestructura 1,4-trans en el polibutadieno	20
1.7	Caracterización	21
1.7.1	Cromatografía de Permeación en Gel	21
1.7.2	Análisis Térmico	24
1.7.3	Espectroscopía de Infrarrojo	26

1.7.4	Resonancia Magnética Nuclear	27
1.7.5	Valoración Química en medio no acuoso	30
2	Desarrollo Experimental	
2.1	Reactivos	35
2.2	Equipo	36
2.3	Síntesis: Descripción y Cálculos	38
2.3.1	Determinación de las condiciones de reacción y microestructura los polímeros obtenidos	39
2.3.1.1	Cálculos básicos y especificación de los experimentos a realizar	39
2.3.1.2	Operación del Reactor	43
2.3.2	Acoplamiento con SiCl_4	45
2.3.2.1	Cálculos básicos	45
2.3.2.2	Polímeros sintetizados	46
2.3.2.3	Procedimiento	47
2.3.2.4	Cálculo del grado de acoplamiento	48
2.3.3	Síntesis de Polímeros Funcionalizados	49
2.3.3.1	Cálculos básicos	50
2.3.3.2	Polímeros Sintetizados	51
2.3.3.3	Procedimiento	52
2.3.3.4	Cálculo del grado de Funcionalización	53
2.4	Caracterización de los polímeros sintetizados	54
2.4.1	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	54
2.4.2	Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	54
2.4.3	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	55

2.4.4	Valoración Química	55
2.4.4.1	Purificación de los polímeros sintetizados	56
2.4.4.2	Determinación del grado de funcionalización vía titulación química	57
2.4.5	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	58
3.	Presentación y Análisis de Resultados	
3.1	Condiciones de Reacción	60
3.2	Determinación del grado de Acoplamiento	66
3.3	Determinación del grado de Funcionalización	67

Conclusiones**Bibliografía****Apéndice 1****Apéndice 2****Apéndice 3**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Polimerización de crecimiento por pasos del dihidroxisilano para la obtención del silicón.	2
Figura 2: Formas isoméricas que se presentan en polímeros obtenidos a partir de 1,3-butadieno.	10
Figura 3: Estructuras comunes de polímeros funcionalizados.	11
Figura 4: Formación de un polímero acoplado empleando SiCl_4 .	15
Figura 5: Obtención de un polímero con forma de estrella por copolimerización del polibutadienil litio con divinilbenceno.	16
Figura 6: Polimerización de un monómero bis insaturado.	17
Figura 7: Obtención de un polímero en forma de estrella a partir de otro del mismo tipo.	18
Figura 8: Forma de dividir el espectro de H^1 RMN para determinar la microestructura del polibutadieno	23
Figura 9: Cromatograma	28
Figura 10: Termograma característico	29
Figura 11: Espectro de RMN del polibutadieno normal	33
Figura 12: Subsistema de purificación y dosificación de reactivos	37
Figura 13: Subsistema de reacción.	38
Figura 14: Perfiles % de conversión vs. tiempo a distintas temperaturas	60
Figura 15: DSC del polibutadieno normal.	63
Figura 16: DSC del polibutadieno alto trans (% trans mayor a 80)	64
Figura 17: Variación del peso molecular (M_w) en función del tiempo de reacción durante la síntesis del polibutadieno alto trans.	65
Figura 18: Espectro de IR del polímero PBFTAL	70

H

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla A: Características principales de los tipos de polimerización.	3
Tabla B: Ventajas y desventajas de algunos tipos de polimerización.	6
Tabla C: Agentes acoplantes mas comunes y su funcionalidad.	15
Tabla D: Microestructura de polibutadieno como función del contraión, en ausencia de solvente.	19
Tabla E: Longitudes de onda características para enlaces 1,4 -cis y trans y 1,2- vinilo.	24
Tabla F: Átomos empleados en la RMN.	32
Tabla G: Principales reactivos empleados.	35
Tabla H: Descripción de las condiciones de reacción empleadas en la síntesis del polibutadieno "normal".	40
Tabla I: Descripción de las condiciones de reacción empleadas para determinar los valores de r_2 y r_3 .	41
Tabla J : Tiempo de muestreo para determinar el tiempo de reacción.	43
Tabla K : Condiciones de reacción del experimento 11.	43
Tabla L: Condiciones de síntesis para las ramas de los polímeros acoplados.	46
Tabla M : Datos de la toma de muestras durante el acoplamiento.	47
Tabla N: Nombre y condiciones de síntesis de los polímeros funcionalizados.	51
Tabla O: Nombre y momento de toma de las muestras durante la funcionalización	51
Tabla P: Resultados de H^1 RMN y espectroscopía de IR para el polibutadieno estándar.	61
Tabla Q: Porcentaje de enlaces 1,4-Trans alcanzado en los experimentos 5-10.	62

Tabla R: Microestructura del polibutadieno obtenido empleando 2-Etilhexóxido de Bario y Trióctilaluminio como modificadores y del polibutadieno normal.	63
Tabla S: Peso molecular del polibutadieno alto trans a diferentes tiempos de reacción.	65
Tabla T: Pesos moleculares de los polímeros acoplados con SiCl ₄ .	66
Tabla U: Peso Molecular de los polímeros funcionalizados con grupos -OH.	67
Tabla V: Grado de funcionalización obtenido para el polibutadieno con grupo -OH terminal.	68
Tabla W: Grado de funcionalización obtenido para el polibutadieno con grupo -COOH terminal.	68
Tabla X: Grupos funcionales localizados en el espectro de IR del polímero no funcionalizado.	68
Tabla Y : Grupos funcionales localizados en el espectro de IR del polímero PBFTAL.	69

OBJETIVOS

OBJETIVOS

OBJETIVO PRINCIPAL:

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de polibutadieno con un contenido de enlaces 1,4 - trans mayor al 80 %, a través de una polimerización en solución de 1,3 butadieno; utilizando para ello un alquil-litio como iniciador y una mezcla alcóxido de bario / alquil-aluminio como modificador de microestructura. Además, se investigaron las reacciones de funcionalización, con óxido de propileno y anhídrido ftálico, y de acoplamiento, con tetracloruro de silicio, del polibutadieno alto trans, para producir polímeros ω -funcionalizados, con terminación -OH o -COOH, y de polímeros en forma de estrella (con 4 ramas), respectivamente.

OBJETIVOS SECUNDARIOS:

Para poder alcanzar el objetivo principal, es necesario lograr lo siguiente:

- Hacer una serie de reacciones variando la temperatura y cantidades a emplear de cada uno de los reactivos ya mencionados, hasta producir un polibutadieno con un alto contenido de enlaces 1,4-trans (>80 %).
- Aprovechar el carácter "vivo" del polibutadienil-litio con alto contenido de enlaces 1,4 - trans para llevar a cabo reacciones de funcionalización con óxido de propileno y anhídrido ftálico, y de acoplamiento, con tetracloruro de silicio.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los materiales poliméricos constituyen una área de gran interés para la industria debido a la diversidad de aplicaciones que tienen y muchas otras que se han propuesto a nivel experimental. Sus propiedades han permitido a estos materiales desplazar a otros en determinados usos^(1,2) y bajo condiciones específicas para su empleo. Hoy en día se pueden encontrar materiales poliméricos en todo tipo de cosas, desde fibras textiles hasta sustancias esenciales para la vida, como el DNA.

Los procesos mediante los cuales se puede sintetizar un polímero son diversos, y la elección del proceso depende tanto de las características que se desean para el polímero a obtener como de las ventajas y desventajas que cada uno de los procesos conlleva. En el presente trabajo se emplea a la polimerización aniónica en disolución como método de síntesis, debido a que este tipo de polimerización hace posible la obtención de polímeros "vivos" (llamados así por ser especies aniónicas estables) con la capacidad de reaccionar con agentes funcionalizantes, para introducir un determinado grupo funcional a la cadena polimérica, o con agentes acoplantes, con lo cual se pueden obtener polímeros con una morfología específica en función del número de cadenas poliméricas activas que puedan unirse al agente acoplante.

Por otro lado la polimerización aniónica en disolución ha mostrado un control sobre el peso molecular y la microestructura de determinados tipos de polímeros, entre ellos el polibutadieno, con lo cual aumenta la posibilidad de obtener polímeros que cuenten con una microestructura y un peso molecular definido. Todas estas ventajas que exhibe la polimerización aniónica en disolución se deben a que carece de reacciones de terminación inherentes a este sistema.

En este caso, la capacidad de poder controlar la microestructura de los polímeros a sintetizar hace posible el estudio del efecto que tiene la microestructura 1-4 trans sobre algunas propiedades del polibutadieno, lo cual puede servir de base o como referencia para inferir la forma en que este tipo de microestructura modifica las propiedades tanto de otros polidienos como de copolímeros formados a base de ellos.

En las dos últimas décadas del siglo XX se realizaron estudios que han permitido conocer las propiedades que poseen los polidienos con altos contenidos de enlaces 1-2 vinilo y 1-4 cis, pero aún hay cuestiones importantes respecto a las propiedades que puede otorgar un alto contenido de enlaces 1-4 trans. Los métodos hasta ahora conocidos para lograr altos contenidos de enlaces 1-4 trans en los polidienos son poco conocidos, debido a que la gran mayoría de la información disponible se encuentra en patentes. Sin embargo, se ha dejado de manifestar el cambio en la temperatura de transición vítrea (T_g) y la presencia de una temperatura de fusión, que deja ver un arreglo molecular mucho más ordenado que aquel que se logra cuando la cantidad de enlaces 1-4 trans es baja.

Los polímeros funcionalizados, aquellos con uno o mas grupos funcionales a lo largo de la cadena polimérica, poseen gran importancia debido a que pueden participar en reacciones de extensión de la cadena polimérica, acoplamiento, unión con grupos reactivos en otro polímero e incluso como iniciadores para la polimerización de otro monómero ó simplemente, son mas compatibles con otros materiales que el correspondiente polímero no funcionalizado. En los últimos años se han investigado particularmente los polímeros con grupos funcionales en el extremo final de la cadena polimérica, debido a que este tipo de polímeros han mostrado propiedades de gran interés a nivel industrial las cuales los han llevado a ser empleado en diversos productos, tales como adhesivos, selladores y llantas de alto rendimiento entre otros. Consecuentemente se cree que su campo de aplicación puede aumentar mucho más, a medida que el conocimiento sobre estos polímeros aumente.

Por lo que toca a los polímeros acoplados, se les ha sintetizado principalmente para la obtención de polímeros con una morfología específica ya que, dependiendo del agente acoplante que se esté empleando, se pueden obtener polímeros con "n" número de ramas unidas al núcleo del agente acoplante, donde cada una de las ramas pueden ser de un homopolímero o copolímero, dependiendo del polímero final que se desea obtener. Este tipo de polímeros se han empleado de diversas formas y en diversos productos que van desde fibras hasta cristales líquidos. Debido a las propiedades físico-químicas que han mostrado, las empresas han empezado a invertir grandes cantidades de dinero en investigación relacionada con este tipo de polímeros.

Tomando como base lo anterior, se puede observar que el hecho de conocer como varían las propiedades de los polidienos en base a la microestructura y la factibilidad de emplear este tipo de polímeros "vivos" para la obtención de polímeros funcionalizados y /o acoplados pudiese llegar a ser de gran interés para el sector industrial al considerar la amplia gama de productos donde ya se emplean y la posibilidad de emplearlos en otros productos u otros campos de aplicación.

ANTECEDENTES

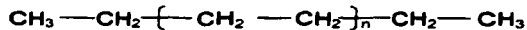
PAGINACIÓN DISCONTINUA

I. ANTECEDENTES

Para explicar de una mejor forma el desarrollo de la presente tesis, a continuación se muestran los conceptos básicos en los cuales se encuentra sustentada, así como algunos antecedentes históricos sobre trabajos relacionados con éste.

1.1 DEFINICIÓN DE POLÍMERO Y TIPOS DE POLIMERIZACIÓN.

Un polímero es una molécula relativamente grande, compuesta de unidades repetitivas. Estas unidades se definen en términos de la estructura monomérica, siendo las unidades repetitivas mas pequeñas las llamadas unidades base o unidades monoméricas y las unidades ubicadas en los extremos del polímero los grupos terminales. Una de las formas mas comunes de representar un polímero es encerrando a la unidad monomérica entre corchetes o paréntesis y al grupo terminal fuera de estos⁽³⁾, aclarando antes que no todos los polímeros tienen grupos diferentes en los extremos, por ejemplo, la representación del polietileno sería la siguiente:



Se ha comprobado que las propiedades físico-químicas de los polímeros dependen fundamentalmente de su composición, estructura y tamaño.

Fundamentalmente, existen dos tipos de mecanismos a través de los cuales se lleva a cabo una polimerización, estos son: la polimerización de crecimiento por pasos y la polimerización por crecimiento de cadena.

1.1.1 POLIMERIZACIÓN DE CRECIMIENTO POR PASOS.

En este tipo de polimerización, también llamado por condensación, el crecimiento de la cadena polimérica se lleva a cabo mediante la reacción de grupos funcionales propios del monómero, como - COOH, - NH₂, -OH, etc, por lo cual es necesario que el monómero cuente con al menos dos grupos funcionales, como se muestra en la Figura 1

Debido a que en este tipo de polimerización el crecimiento de la cadena polimérica es de naturaleza aleatoria, los polímeros obtenidos mediante esta vía

poseerán un menor peso molecular y una mayor distribución de pesos moleculares que los obtenidos mediante una polimerización de crecimiento de cadena.

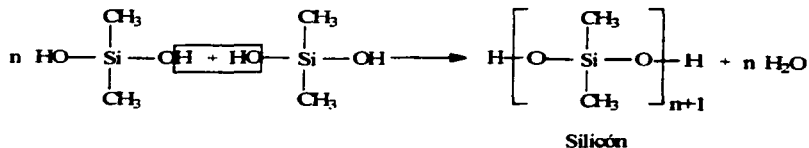


Figura 1: Polimerización de crecimiento por pasos del dihidroxisilano para la obtención del silicón.

1.1.2 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA.

Este tipo de polimerización se lleva a cabo mediante tres pasos:

- **Iniciación** : En esta etapa se produce una especie monomérica activa.
- **Propagación**: En esta etapa se da la adición de monómero a la especie activa con lo cual se produce el crecimiento de la cadena polimérica.
- **Terminación**: En esta etapa se desactiva la cadena polimérica creciente por medio de una reacción química, que puede ser o no inherente al sistema.

Como se puede observar, para realizar una polimerización de este tipo es necesaria la formación de un centro activo de cuyas propiedades dependerá la forma en que se lleve a cabo el crecimiento de la cadena polimérica. En base a la estructura del centro activo se puede dividir a la polimerización por crecimiento de cadena en polimerización aniónica, catiónica y por radicales libres.

En la Tabla A se muestran las características de los tipos de polimerización mencionados.

Tabla A: Características principales de los tipos de polimerización.

Tipo	Crecimiento por pasos	Crecimiento de cadena
Forma de crecimiento de la cadena polimérica.	Reacción entre grupos funcionales	Adición sucesiva de monómero a un centro activo
Peso molecular posible	Bajo o Moderado	bajo, moderado o Alto
Consumo de monómero	Rápido	Lento
Aumento del peso molecular	Lento	Rápido
Iniciador	No requerido	Necesario
Mecanismo de polimerización	Se repite el mismo paso	Los mecanismos de iniciación y propagación son distintos
Reacción de terminación	No hay	Si hay
Rapidez de polimerización	Disminuye al avanzar la reacción	Generalmente rápida durante la iniciación luego decrece y permanece constante hasta que se agota el monómero

1.2 MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN.

Una polimerización se puede realizar en fase gaseosa, líquida o sólida, sin embargo a escala comercial predominan las reacciones en fase líquida.

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

A continuación se menciona brevemente en que consiste cada una de estas técnicas, dando especial atención a la polimerización en disolución, por ser la que se utilizó para la realización de esta tesis.

1.2.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA.

La polimerización en masa es el método más antiguo para la síntesis de macromoléculas. La polimerización se lleva a cabo en presencia de monómeros puros, con una reacción muy rápida por la que se obtienen altos rendimientos, así como los polímeros muy puros y altamente procesables.

Como su nombre lo indica la polimerización en masa se lleva a cabo sin ningún disolvente que ayude a disipar el calor generado durante la reacción, consecuentemente presenta peligros reales. Las conductividades térmicas de los monómeros y de los polímeros son bajas y el incremento en viscosidad limita la transferencia de calor por convección forzada. Además, la eliminación del monómero que no reaccionó se dificulta por la baja relación de superficie a volumen, sin embargo, la cantidad de impurezas del polímero obtenido por esta vía es bajo.

Comúnmente se prefiere el proceso continuo, a pesar de que en él se obtiene baja conversión, ya que se tiene la ventaja de poder alcanzar una buena distribución en el peso molecular y a que se puede efectuar mejor control de la temperatura que en el proceso por lotes.

1.2.2 POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN.

La polimerización se efectúa en un sistema en el cual el monómero se suspende como gotas de líquido, y el polímero resultante se obtiene como una fase dispersa semisólida. Esta polimerización generalmente se efectúa en presencia de agentes surfactantes y estabilizadores en suspensión.

Es esencialmente una polimerización que se realiza en gotas. El control de la velocidad de reacción es complicado por la naturaleza inestable de la suspensión; La agitación es crítica. A menudo, a medida que la viscosidad aumenta dentro de las perlas, la rapidez de reacción aumenta de repente (efecto de Tromsdorff). Por otra parte, la viscosidad de la fase continua no cambia durante la reacción, de manera que el control es más fácil que la polimerización en masa. La recuperación del polímero es simple y generalmente lleva un nivel de impurezas menor que los de emulsión

El proceso de polimerización en suspensión representa ventajas al realizarlo en medio acuoso. Dichas ventajas son las siguientes:

1. Bajo costo.

2. Excelente transferencia de calor. Sin peligros de seguridad y sin problemas de recuperación del monómero.
3. El control de temperatura es relativamente simple, lo que hace que la viscosidad del sólido resultante es tal que no presenta problemas serios de mezclado.
4. El rango de tamaño de partícula es pequeño, las partículas obtenidas son mayores ($45 - 400 \mu$), comparándolas con las obtenidas en la polimerización en emulsión ($1 - 70 \mu$).⁽³⁰⁾

El iniciador se disuelve en la fase dispersa, que son las gotas de monómero en cuyo interior se lleva a cabo la polimerización, y por lo tanto, la cinética es la misma que en la polimerización en masa. La dispersión del monómero se mantiene utilizando estabilizadores. Terminada la reacción el polímero se lava y se seca para eliminar los estabilizadores que se añadieron al sistema reaccionante.

1.2.3 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Este método de polimerización en emulsión es semejante al de suspensión, en cuanto a que en ambos se procura tener gotas de monómero dispersas en un medio acuoso, utilizando generalmente agentes surfactantes. Se diferencian en que en el caso de la polimerización en emulsión el tamaño de las partículas dispersas (emulsificadas) es del orden de $1 - 70 \mu$, como ya se dijo.

En este proceso la viscosidad cambia muy poco con la conversión. También la conductividad térmica y el calor específico del agua son más altos que los de los disolventes orgánicos; y la eliminación del monómero puede conseguirse sin coagular el látex. Sin embargo, el nivel de impurezas generalmente es alto, debido a que los residuos de tensoactivos y de coagulantes son difíciles de eliminar. El proceso de aglomeración tiende a dar partículas porosas que atrapan parte de la fase acuosa con sus sales y tensoactivos disueltos.

La polimerización por emulsión permite tener una mayor estabilidad en la interfase monómero-agua, así como una alta eficiencia en la remoción de calor y obtener polímeros de mayor peso molecular.

Algunas ventajas presentadas por esta polimerización (como podría ser la de masa), se enumeran a continuación:

1. El látex logrado en la polimerización presenta una forma ideal para su uso en pinturas, impermeabilizantes, adhesivos, tratamientos textiles y otras aplicaciones referentes a recubrimientos.

ANTECEDENTES

2. Las temperaturas de polimerización son relativamente bajas lo cual facilita el control sobre la cinética de la reacción.
3. Se pueden llegar a obtener altos grados de conversión con altas velocidades de reacción.
4. Se tiene alta eficiencia en la remoción de calor y facilidad en la agitación y transporte del material obtenido, debido a que la viscosidad del látex es baja.
5. La viscosidad del látex es independiente del peso molecular del polímero que contiene. Cabe hacer notar que para que la polimerización se lleve a cabo se debe tener cuidado en la selección del agente emulsificante.

En la Tabla B, se muestra algunas de las principales ventajas y desventajas de los métodos de polimerización antes mencionados.

Tabla B: Ventajas y desventajas de algunos tipos de polimerización.

PROCESO	DESCRIPCIÓN	VENTAJAS	DESVENTAJAS
MASA	<ul style="list-style-type: none"> - Polimerización exclusivamente con monómero, reaccionan catalizadores y aditivos - Material en forma de gránulos dependiendo del tipo de proceso 	<ul style="list-style-type: none"> - Mayor pureza. - No requiere proceso posterior de transformación - Más económico 	<ul style="list-style-type: none"> - Dificultad en la remoción de calor. - Dificultad de manejo de materiales de muy alto peso molecular.
SUSPENSIÓN	<ul style="list-style-type: none"> - Se polimeriza en presencia de un medio acuoso y un agente de suspensión - Material en forma de esferas 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia de remoción de calor. - Calidad uniforme. - Facilidad en el manejo del material. 	<ul style="list-style-type: none"> - Proceso costoso. - Requiere equipo de transformación para obtenerlo en forma de pequeñas esferas (pellets). - Mayor cantidad de impurezas que el proceso en masa pero menor que el de emulsión.
EMULSIÓN	<ul style="list-style-type: none"> - Polimerización en presencia de un medio acuoso y un agente emulsificante. - Material en forma de polvo o grumos 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia de remoción de calor . - Mayor estabilidad interfase monómero / H₂O - Obtención de materiales de alto peso molecular 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo. - En algunos casos se requiere sistema de coagulación. - Dificultad para la eliminación del agente emulsificante.

1.2.4 POLIMERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN.

La polimerización en disolución es especialmente útil cuando es necesario disipar el calor producido por la reacción de polimerización, es decir cuando se trata de una reacción altamente exotérmica, ya que el calor generado por la reacción será en su mayoría absorbido por el disolvente, y este mismo se encargará de facilitar el contacto entre el monómero y el iniciador. Cabe mencionar que la factibilidad de usar un determinado disolvente está determinada por la solubilidad que los reactivos (monómero, iniciador, catalizador, polímero, etc.) tengan en él, ya que el medio de reacción debe ser lo más homogéneo posible. Además, el disolvente debe ser inerte a la especie activa, ya que, de otra forma se podrían producir reacciones laterales no deseadas, tales como reacciones de transferencia de cadena hacia el disolvente, que impiden el crecimiento de la cadena polimérica y limitan su peso molecular, en mayor ó menor grado según la rapidez de esta reacción.⁽⁴⁾

Debido a que las características del disolvente juegan un papel determinante en los procesos de polimerización, es conveniente tomar en cuenta los siguientes aspectos, según el mecanismo de polimerización que se desee emplear:

- Para una polimerización por radicales libres, el principal obstáculo será escoger un disolvente en el que la cadena en crecimiento no sufra reacciones de transferencia de cadena.
- Para una polimerización catiónica, la polaridad, fuerza dieléctrica y grado de basicidad del disolvente determinarán la velocidad de reacción, debido a la asociación que puede haber entre el sitio activo (catión) y su contraión (anión).
- En el caso de una polimerización aniónica, es principalmente la polaridad del disolvente quien determinará la velocidad de la reacción de iniciación, lo que a su vez afecta la velocidad de propagación.

Para la polimerización en disolución se pueden emplear monómeros en estado líquido, completamente disueltos en el disolvente; En algunos casos, se emplean monómeros en estado gaseoso, en cuyo caso se encuentran dispersos en forma de burbujas en el disolvente.

Las características de los catalizadores e iniciadores a emplear, estarán definidas tanto por el tipo de reacción que se pretenda realizar como por las condiciones bajo las cuales se pretenda utilizar y las cantidades que de ellos se requieran, siempre tomando en cuenta que la remoción de dichos elementos de la disolución del polímero puede ser muy difícil y que esto repercute en la pureza del polímero.

A menudo el polímero final es completamente soluble en el disolvente, pero existen casos en los que, una vez que el polímero ha alcanzado un determinado tamaño, precipita en la mezcla reaccionante. La solubilidad del polímero en el solvente dependerá en buena medida de la relación disolvente / monómero utilizada, que comúnmente toma valores entre 5 y 12 para pesos moleculares relativamente bajos, menores a 30,000 g / gmol. Esta relación disolvente / monómero también determinará la viscosidad del producto, ya que a medida que esta relación sea menor la viscosidad del producto será mayor, lo cual se considera una desventaja de este método, debido a que el uso de grandes cantidades de disolvente se refleja en un alto costo de proceso.

De igual forma, debido a que la remoción de las últimas trazas de disolvente del polímero puede ser difícil y costosa, este tipo de polimerización se emplea principalmente en casos en los que el polímero se va a emplear en disolución, como en la elaboración de barnices y adhesivos ⁽⁵⁾.

1.3 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA.

Como se mencionó, por ser este el método de polimerización que se utilizó para preparar los polibutadienos con alto contenido de enlaces 1,4-trans, a continuación se presenta el concepto de polimerización "viva", así como, los aspectos fundamentales de la polimerización aniónica y aquellos relacionados con las reacciones de terminación .

1.3.1 POLIMERIZACIÓN "VIVIENTE"

La llamada polimerización "viviente" es una polimerización por crecimiento de cadena, y su característica principal es la de proceder en ausencia de los pasos de terminación o transferencia de cadena en forma espontánea, como en el caso de la polimerización por radicales libres. Esto implica que aún cuando todo el monómero ha sido consumido las cadenas poliméricas formadas seguirán activas, en tanto no se adicione al reactor algún material que reaccione con ellas desactivándolas; además conservarán la capacidad de reaccionar con más monómero para aumentar el peso molecular del polímero, o bien, reaccionar con algún monómero distinto, para formar un copolímero, o un agente funcionalizante para obtener un polímero funcionalizado. Incluso puede reaccionar con un agente acoplante para obtener polímeros con una morfología específica. Es por ello que la polimerización "viva" es uno de los métodos más versátiles para la preparación de macromoléculas con estructura y composición bien definidas, pudiéndose controlar el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la microestructura, la distribución monomérica y la posibilidad de funcionalizar o acoplar las cadenas poliméricas.

1.3.2 CARACTERÍSTICAS DE LA POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA EN DISOLUCIÓN CON CARÁCTER "VIVIENTE".

La polimerización aniónica es un tipo de polimerización en cadena que se caracteriza por el empleo de un iniciador nucleofílico, el cual actúa sobre un monómero de carácter electrofílico, formando un carbanión capaz de reaccionar con otras moléculas de monómero, esto se repite hasta que el monómero se agota ⁽⁶⁾. Al emplear iniciadores órgano-metálicos, como los reactivos alquil-litiados, es importante considerar el carácter nucleofílico del iniciador respecto al carácter electrofílico del monómero, lo que hace que sean pocos los monómeros, como el 1,3 - butadieno, el estireno y el isopreno, los que polimerizan por esta vía.

Para que la distribución de pesos moleculares sea estrecha, se requiere que la iniciación sea rápida y completa y ésta se encuentra íntimamente relacionada con el tipo de iniciador. Para obtener una buena eficiencia se utilizan bases fuertes, ya que mientras mayor sea el carácter básico mejor se van a iniciar las cadenas. Las bases más empleadas para este fin son los compuestos órgano-metálicos, como el n butil litio, sec-butil litio, etc.. ⁽⁷⁾

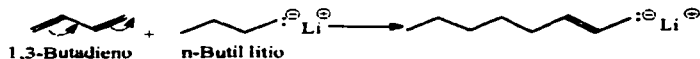
Dependiendo de la naturaleza del disolvente en el que se lleva a cabo la reacción se debe elegir el iniciador; por ejemplo, si se emplea un hidrocarburo como disolvente se puede emplear un compuesto alquil-litiado como iniciador, debido a la solubilidad y estabilidad de estos compuestos en hidrocarburos. Sin embargo, si la reacción se llevara a cabo en un solvente polar como el tetrahidrofurano (THF), sería conveniente emplear sodio metálico como iniciador, debido a que en medios polares el sodio puede transferir de manera más fácil un electrón. ^(8,9)

La polimerización de un monómero está relacionada con la reactividad del mismo, entre los factores que la determinan está la estructura electrónica del monómero; es decir la reactividad del monómero se ve modificada por la naturaleza de los sustituyentes, por ejemplo si son sustituyentes electro atraerentes se incrementa el carácter electrófilo de un doble enlace. Otro factor que modifica la reactividad del monómero es el impedimento estérico de los sustituyentes.

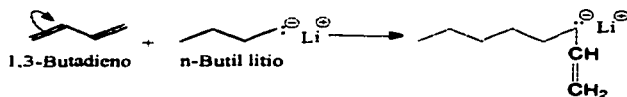
En el caso del sistema 1,3-butadieno - n-butil litio, la reacción de polimerización procede en la siguiente forma:

- **Iniciación** : Esta etapa comprende la adición del nucleófilo al doble enlace del 1,3-butadieno, lo que provoca la deslocalización de los dobles enlaces y la obtención de un anión que permite el crecimiento de la cadena de polibutadieno. Para el butadieno existen dos tipos de adición, la 1,2 y la 1,4, siendo la adición de tipo 1,4 la requerida para la obtención del polibutadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans.

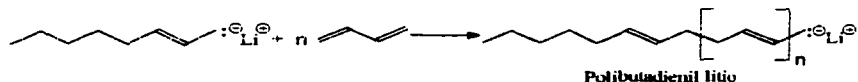
En el caso de la adición 1,4 la reacción de iniciación es:



En el caso de la adición 1,2 la reacción de iniciación es:



- *Propagación* : Al igual que en la reacción de iniciación, en esta etapa ocurre la adición de la especie activa al monómero de tal manera que la cadena polimérica crece mientras se tenga monómero disponible y se obtiene el polímero "vivo" correspondiente.



Aquí es importante mencionar que, en función del mecanismo de adición que predomine durante esta etapa, la unidad estructural predominante en el polibutadienil-litio puede ser de tipo cis o trans (si predomina la adición 1,4) ó vinílica (si predomina la adición 1,2), cuyas estructuras se muestran a continuación:

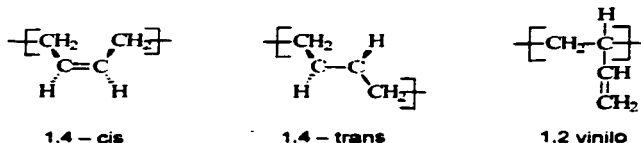
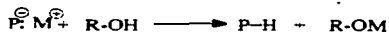


Figura 2: Formas isoméricas que se presentan en polimeros obtenidos a partir de 1,3-butadieno.

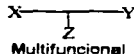
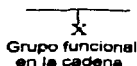
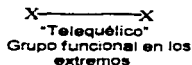
- **Terminación** : Esta etapa no se da de manera espontánea; es necesario hacer reaccionar al polímero "vivo" con algún compuesto donador de protones. También, aprovechando esta característica, se pueden obtener polímeros con un determinado grupo funcional al final de la cadena o bien polímeros con una morfología específica (en el caso de los polímeros acoplados), dependiendo del compuesto con que se haga reaccionar al polímero "vivo", como se verá mas adelante. A continuación se muestra la terminación por protonación:



donde P[⊖] : Polímero vivo
 M[⊕] : Li, Na, ó K
 R : H ó alquilo
 P-H : Polímero inactivo

1.4 FUNCIONALIZACIÓN.

A través de la reacción de terminación es posible la introducción de un grupo funcional en la cadena polimérica; a este tipo de reacción se le conoce como reacción de funcionalización, y a los polímeros resultantes de ella se les da el nombre de polímeros funcionalizados. Es importante aclarar que un polímero vivo puede reaccionar con especies electrofílicas y adquirir uno o mas grupos funcionales a lo largo de la cadena polimérica, dependiendo de las características que el polímero vivo posea a nivel estructural. En la Figura 3 se muestran las estructuras mas comunes para los polímeros funcionalizados .



Donde X, Y, Z = Grupo funcional (-OH, -COOH, -NH₂, C = C, C - C)

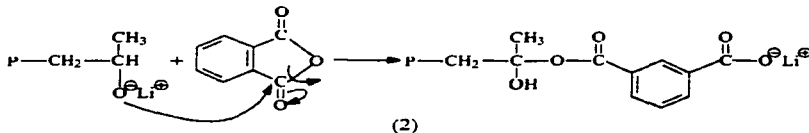
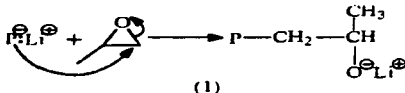
Figura 3: Estructuras comunes de polímeros funcionalizados.

Los grupos funcionales unidos a las cadenas poliméricas pueden darle propiedades específicas respecto al correspondiente polímero no funcionalizado; por ejemplo, la presencia de grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxilos (-OH) al final de la cadena polimérica han permitido una mayor compatibilidad del caucho con el negro de humo en la elaboración de llantas de alto desempeño. ^(10,11)

Hasta hoy se han logrado unir distintos grupos funcionales a cadenas poliméricas, como grupos carboxílicos (-COOH), amino (=N, -NH, -NH₂), hidroxilicos (-OH), nitrilo (-CN), cetonas (-CO-), compuestos fosfóricos, entre otros.

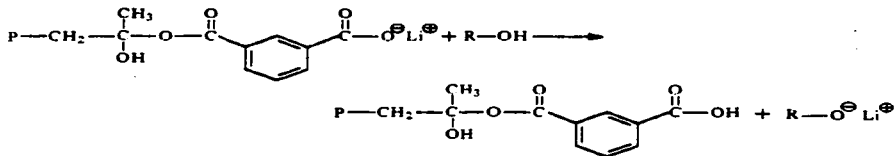
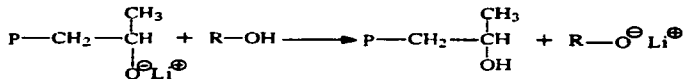
El uso de anhídridos ftálico y succínico fue reportado por Loucheux para la obtención de un grupo carboxílico terminal en un polímero, lo cual lograron más tarde Brody, Richards y Szwarc al hacer reaccionar dióxido de carbono con cadenas poliméricas vivas⁽¹²⁾. En estudios recientes realizados por Phillips Petroleum Company, se investigó la funcionalización carboxilica de un polímero vivo empleando CO₂ ⁽¹³⁾ y se observó la necesidad de altas presiones, un eficiente equipo de mezclado y un gran exceso de CO₂ que puede causar corrosión en el reactor. Por esta razón, se propuso el empleo de anhídrido ftálico y metil hexahidroftálico⁽⁹⁾ como posibles funcionalizadores. Al realizar las reacciones de estos compuestos con el polímero vivo se obtuvo como resultados una funcionalización del 50% para el anhídrido metil hexahidroftálico y del 30% para el anhídrido ftálico. Tiempo después, Phillips⁽²⁹⁾ encontró que empleando un agente como el óxido de propileno, se podía alcanzar un 43% de funcionalización empleando el anhídrido ftálico y de 98% empleando el anhídrido metil hexahidroftálico.

La reacciones que se llevan a cabo al emplear el óxido de propileno y el anhídrido ftálico para la funcionalización del polibutadieno son:



Donde P es la cadena polimérica

Al observar los productos obtenidos de las reacciones 1 y 2 se puede observar que se tratan de especies aniónicas estables las cuales, al sufrir una reacción con algún donador de protones, dan como resultado los polímeros funcionalizados con grupos OH en el caso del producto 1, y con un grupo COOH en el caso del producto 2, en ambos casos el grupo funcional estará ubicado al final de la cadena polimérica, como se muestra a continuación^(8,9):



Donde R = H o alquilo

Por último, es conveniente mencionar que existe otro método utilizado para obtener polímeros funcionalizados, que consiste en emplear iniciadores con grupos funcionales propios, como los alquil acetatos de litio, con los que se ha logrado una funcionalización del 100%, sin embargo, este método presenta problemas debido a que este tipo de iniciadores son únicamente solubles en disolventes polares, como el dietil éter^(4,5,27).

1.5 ACOPLAMIENTO

Como se mencionó anteriormente, la polimerización aniónica en disolución permite obtener una cadena polimérica viva que, debido a su actividad, es capaz de sufrir distintas reacciones de terminación ó desactivación de la cadena polimérica, entre ellas el acoplamiento.

Las reacciones de acoplamiento se basan en el empleo de compuestos capaces de desactivar dos o mas cadenas poliméricas activas sirviendo como unión entre las mismas, con lo cual es posible la obtención de polímeros con

morfologías específicas en función del número de cadenas poliméricas que se encuentren unidas al agente acoplante o núcleo⁽¹⁴⁾.

Los polímeros acoplados han despertado gran interés gracias a su morfología compacta y elevada densidad en comparación con sus contrapartes lineales con idéntico peso molecular. Además se ha observado que la presencia de ramas o brazos en los polímeros influye de cierta manera en las propiedades físicas del mismo, como la cristalinidad y la viscosidad de disolución, lo cual probablemente se debe a que la interpenetración de las moléculas ramificadas es mayor a la presentada por las lineales⁽¹⁵⁾.

En el caso de los polímeros acoplados a través de la polimerización aniónica, se ha mostrado que es posible obtener polímeros lineales con polidispersidades menores a 1.1 (lo que prácticamente implica que las cadenas poliméricas tienen la misma longitud), que al acoplarse empleando especies como el SiCl_4 pueden producir polímeros con un grado de acoplamiento específico y una eficiencia de acoplamiento de hasta del 95%.

Una forma de clasificar a los polímeros acoplados, también llamados polímeros estrellados (debido a que poseen una morfología similar a una estrella cuando cuentan con mas de tres ramas o brazos) de acuerdo a su composición, podría ser la siguiente:

- Polímeros acoplados con brazos homopoliméricos o regulares: Aquellos que tienen un solo punto de unión y sus "n" brazos ó ramas poseen la misma composición, peso molecular y distribución de pesos moleculares.
- Polímeros acoplados con brazos disímiles: También llamados "Mikto-arm", tienen un solo punto de unión y sus brazos tienen diferente composición y/o peso molecular.
- Copolímeros acoplados: Producidos a partir de copolímeros vivos y caracterizados por que sus brazos están compuestos por bloques poliméricos de dos ó más tipos diferentes.

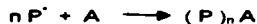
Para la obtención de polímeros acoplados se puede emplear cualquiera de los siguientes métodos.

1.5.1 MÉTODO DE BRAZO.

- A) Terminación ó desactivación empleando un electrófilo polifuncional^(14,15,16,17,18).

Se sintetizan polímeros lineales con un grupo carbaniónico terminal "vivo", ya que estos polímeros constituirán los brazos de la estrella, considerando que la longitud promedio del brazo estará dada por el cociente molar de monómero a

iniciador. Una vez que se tiene el polímero "vivo", se le hace reaccionar con el electrófilo polifuncional en cantidades estequiométricas; el electrófilo comúnmente se conoce como acoplante.



El grado de acoplamiento promedio f , o el número de brazos por núcleo, estará determinado por la composición del electrófilo, siendo los acoplantes más comunes los llamados "silanos", algunos de ellos se enlistan en la Tabla C.

Tabla C: Agentes acoplantes más comunes y su funcionalidad

Agente acoplante	Funcionalidad
$\phi\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ (Fenil-metil-dicloro silano)	2
SiCl_2CH_3 (Metil-tricloro silano)	3
SiCl_4 (Tetracloruro de silicio)	4
$\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ (Dicloro-dimetil silano)	2
Otros acoplantes con enlaces Si-Cl	6, 12, 18, 36

Nota: En el caso de los silanos, la sustitución nucleofílica es entre el polímero vivo (P^{\cdot}) y el cloro (Cl^{\cdot}).

Para mostrar un ejemplo de las morfologías posibles para los polímeros acoplados, en la Figura 4 se muestra la formación de un polímero con 4 brazos.



Figura 4: Formación de un polímero acoplado empleando SiCl_4 .

B) Copolimerización de un monómero bis-insaturado^(4,5,14,15,16,17,18,19)

En éste método se sintetizan polímeros lineales "vivos" y se copolimerizan con una pequeña cantidad de monómero bis insaturado, como divinilbenceno ó etiléndimetacrilato, siendo un método utilizable para la polimerización de monómeros diénicos, estirénicos, ésteres metacrílicos y vinilpiridinas.

El núcleo generado es pequeño y entrecruzado, del cuál parten las ramas empleadas para su iniciación. El número de ramas dependerá de la relación molar monómero bis insaturado / sitios activos, de la concentración global de monómero bis insaturado en la mezcla reaccionante, y de la naturaleza del disolvente.

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

Dado que se puede caracterizar en forma separada el brazo o polímero lineal precursor, el grado de acoplamiento se medirá a partir del peso molecular de dicho precursor y de la estrella o polímero acoplado. Sin embargo, al emplear este criterio se debe tener en cuenta que el radio hidrodinámico de los polímeros lineales y los que tienen forma de estrella no son semejantes.

Un ejemplo de este método es la preparación de un polímero en forma de estrella por copolimerización de divinilbenceno con polibutadienil litio, como se muestra en la Figura 5.

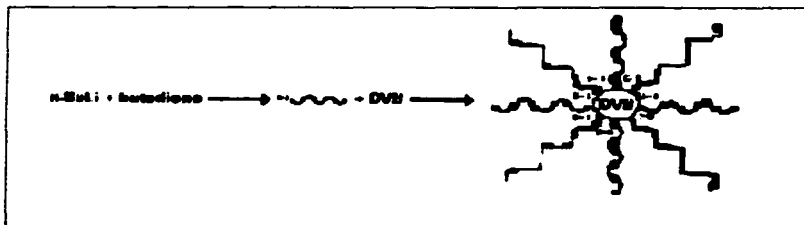


Figura 5: Obtención de un polímero con forma de estrella por copolimerización del polibutadienil litio con divinilbenceno.

1.5.2 MÉTODO DE NÚCLEO.

A) Por polimerización de un monómero bis insaturado^(4,5,28).

Aquí se polimeriza un monómero bis insaturado en una solución diluida, de benceno o ciclohexano por ejemplo, generando un núcleo entrecruzado cubierto con centros activos, los cuales servirán como sitios de iniciación. A esta molécula multiquímica (que posee varios sitios de unión), se le agrega el monómero a polimerizar cuyas puntas permanecerán activas. El núcleo recibe el nombre de iniciador multiquímico.

En la Figura 6 se muestran los pasos principales de este método.

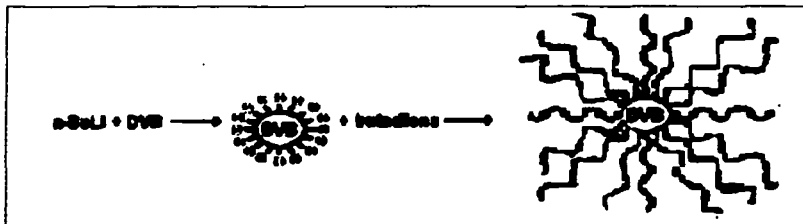


Figura 6: Polimerización de un monómero bis insaturado.

Es importante llevar a cabo esta polimerización a concentraciones diluidas de monómero bis insaturado para mantener a las partículas dispersas y restringir la agregación de los núcleos que puedan formar partículas insolubles.

El tamaño y el grado de acoplamiento de los iniciadores, núcleos activos, dependerá de la relación molar de monómero bis insaturado por sitio activo y la concentración global de monómero.

B) Copolimerización de un monómero bis insaturado.

Se ha demostrado que la reacción de polimerización de un monómero bis insaturado por moléculas poliméricas activas da lugar a un iniciador macromolecular y polifuncional ó multiquímico que puede ser empleado como un iniciador⁽⁴⁾.

El núcleo de una molécula con forma de estrella que posee una relación ramas / núcleo = f_1 debe poseer f_1 grupos carbaniónicos, ó sitios activos, siempre y cuando el sistema se encuentre libre de impurezas. Por lo anterior, es posible utilizar dichos núcleos como iniciadores multiquímicos para la polimerización aniónica de monómeros diénicos o estirénicos⁽¹⁹⁾.

En el caso en el que un polímero en forma de estrella, con un número de brazos = f_1 , que se determina a partir de mediciones de peso molecular tanto del precursor como de la estrella, se emplea como iniciador en la formación de un copolímero con forma de estrella, con un número de brazos igual a f_2 , se pueden considerar tres posibilidades de acoplamiento, en función a la relación $f_1 - f_2$.

- $f_2 > 2f_1$: Dos estrellas se enlazaron debido al rompimiento de algún doble enlace (reacción internuclear).
- $f_2 = 2f_1$: Todos los grupos carbaniónicos del precursor iniciaron la polimerización del monómero.
- $f_2 < 2f_1$: Algunos de los grupos carbaniónicos del precursor fueron desactivados antes de iniciar la polimerización del monómero.

La Figura 7 nos muestra un ejemplo de este método tomando como referencia la Figura 5

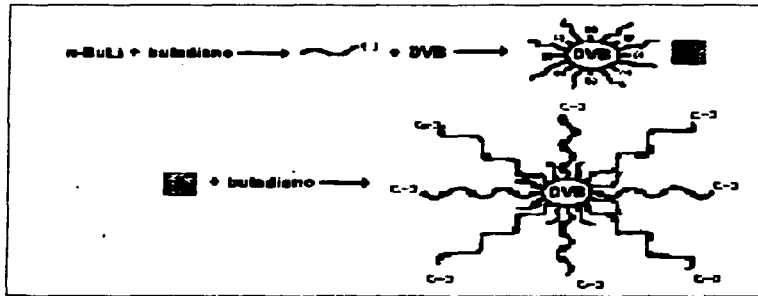


Figura 7: Obtención de un polímero en forma de estrella a partir de otro del mismo tipo.

Por último, es importante mencionar que de acuerdo con este método, el número de ramificaciones en el polímero final es directamente proporcional a el peso molecular del núcleo e inversamente proporcional respecto al tamaño del precursor.

1.6 MICROESTRUCTURA Y MODIFICADORES

Como se explicó en la sección 1.3.2 de este capítulo, los 1,3-dienos, de la forma general $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{CH} = \text{CH}_2$, pueden polimerizar formando varias estructuras isoméricas, dependiendo del acomodo tridimensional que guardan los sustituyentes alrededor del enlace $\text{C}=\text{C}$, siendo las principales las que se muestran en la Figura 2. Precisamente la proporción en la que se encuentran presentes cada una de estas estructuras constituye lo que se conoce como microestructura del polímero.

Una de las características de los iniciadores organolitados en la polimerización de dienos, consiste en su capacidad de producir polímeros con un bajo porcentaje de adiciones 1,2 vinilo. Como se puede observar en la Tabla D, entre los metales alcalino térreos, el litio es el único capaz de propiciar la obtención de polibutadieno con un contenido relativamente alto de enlaces 1,4⁽²⁴⁾.

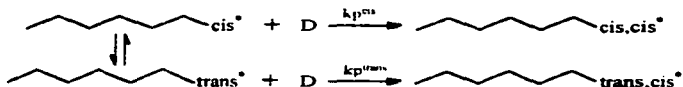
Tabla D: Microestructura de polibutadieno como función del contraión, en ausencia de disolvente.

Condiciones		Microestructura		
Contraión	Temperatura (°C)	1,4 - cis	1,4 - trans	1,2- vinilo
Li ⁺	70	35	52	13
Na ⁺	50	10	25	65
K ⁺	50	15	40	45
Rb ⁺	60	7	31	62
Cs ⁺	60	6	35	59

En general, la importancia de los polidienos con una microestructura 1,4 elevada radica en que tienen una baja temperatura de transición vítrea (T_g), que les proporciona buenas propiedades elastoméricas cuando se les emplea a temperatura ambiente. Sin embargo, se ha comprobado que un polímero con un alto contenido de enlaces 1,4-trans muestra diferencias en algunas propiedades con respecto a su equivalente con un alto contenido de enlaces 1,4 -cis⁽²⁵⁾.

Se ha demostrado que la polimerización de dienos en disolución de hidrocarburos y con un compuesto organolitado como iniciador permite obtener mayor cantidad de enlaces 1,4 que de enlaces 1,2. Mas aún, se ha demostrado que existe una relación entre la microestructura del polímero y la concentración de

iniciador y monómero empleadas al realizar la reacción de polimerización⁽¹⁴⁾. Esta relación es explicada por Bywater al considerar que en la adición de un organolitio a un dieno la punta terminal formada es del tipo 1,4-cis y está en equilibrio con aquellas del tipo 1,4-trans, por lo que la reacción de isomerización compite con la reacción de propagación en cada paso de la polimerización, es decir:



Al comparar la velocidad con que se da cada una de estas reacciones de isomerización se encontró que, para el butadieno $R = k_p^{\text{cis}} / k_p^{\text{trans}}$ es igual a 2, lo cual explica la presencia de mayores cantidades de enlaces 1,4-cis en el polímero. Sin embargo se ha observado que al emplear reactivos como la N,N,N',N'-tetrametil-etilen-diamina (TMEDA) en cantidades pequeñas, similares a la cantidad de iniciador, se puede provocar un cambio dramático en la microestructura del polibutadieno generando un aumento notable en la cantidad de estructuras 1,2-vinilo⁽⁵⁾.

En diversos trabajos⁽²⁷⁾ se han analizado los efectos que tiene el aumento en la cantidad de enlaces 1,4-cis y 1,2-vinilo en las propiedades finales de determinados polímeros, entre ellos el polibutadieno. Sin embargo, hasta el día de hoy no se conoce con exactitud cuales son las propiedades del polibutadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans, debido principalmente a la escasa información que se tiene de él y las formas en que podría obtenerse, así como de los mecanismos de reacción de las reacciones con las cuales se ha logrado sintetizar.

1.6.1 OBTENCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA 1-4 TRANS EN EL POLIBUTADIENO.

Dada la dificultad que se ha encontrado para la obtención de polidienos con altos contenidos de enlaces 1-4 trans, se han probado diversos métodos y se ha demostrado que al emplear ciertos compuestos organometálicos, como por ejemplo mezclas de alcóxidos de la familia II A con compuestos organometálicos de la familia III A, es posible obtener polidienos con un alto contenido de enlaces 1,4-trans^(31,32,33,34), sin embargo aún no se conoce a ciencia cierta cuales son las reacciones exactas mediante las cuales se logra y mucho menos los mecanismos de reacción de cada una de ellas⁽²⁵⁾.

En el caso de polimerización en solución, los compuestos mas empleados para aumentar la cantidad de enlaces 1,4-trans en polidienos son los alcóxidos de bario [(R-O)₂ Ba] en combinación con otros compuestos organometálicos de la familia III A, comúnmente compuestos de aluminio (R₃Al).

El esquema de reacción que se ha utilizado para explicar la obtención de polidienos, en este caso polibutadieno, con altos contenidos de enlaces 1-4 trans es el siguiente⁽²⁵⁾:



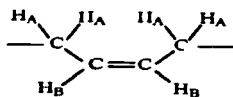
Donde C = Complejo formado Ba / Al
 R y R' = Alquil
 PBD = Polibutadienil

Cabe mencionar que se cree que el complejo Ba / Al, formado en la reacción 1 del mecanismo anterior, es relativamente estable en ciclohexano y bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, aún no se ha podido determinar su estructura molecular y la forma en la cual interactúa con el iniciador para favorecer el aumento de los enlaces 1-4 trans en los polidienos obtenidos. Esto explica porque la esteoquímica de los intermediarios presentes y la forma en la cual se va prolongando la cadena polimérica no se conocen con precisión.

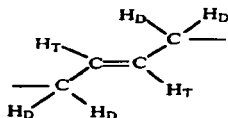
1.6.2 DETERMINACIÓN DE MICROESTRUCTURA

En la presente tesis, se empleó un método probado en trabajos anteriores^(5,27) para determinar la microestructura de polibutadieno modificado a partir de las áreas bajo la curva de señales específicas en un espectro de ¹H RMN por lo que únicamente, se puede determinar el contenido de unidades cis, trans y vinilos, y no así la distribución de díadas monoméricas que se podría determinar por medio de una ¹³C RMN.

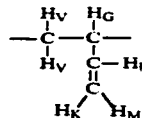
En el caso del polibutadieno, existen tres unidades estructurales posibles a lo largo de la cadena polimérica y cada unidad estructural muestra señales características (desplazamientos químicos) en un espectro de H^1 RMN, estas son:



Unidades cis 1,4



Unidades trans 1,4



Unidades 1,2 vinilo

Tipo de átomo de H	Desplazamiento Químico y (ppm)	Tipo de átomo de H	Desplazamiento Químico y (ppm)
H _B	5.37	H _F	5.54
H _A	2.06	H _K , H _M	4.92 - 4.98
H _T	5.41	H _G	2.10
H _D	2.02	H _V	1.24 - 1.42

Posteriormente, y tomando en cuenta los desplazamientos químicos de cada tipo de estructura, se divide el espectro de H^1 RMN en regiones, las cuales se muestran en la Figura 12, y son:

- Zona Z_A : En esta región se encuentran comprendidas las señales de resonancia de los átomos H_F, H_T y H_B, y comprende el rango de 5.2 a 5.8 ppm.
- Zona Z_B : En esta región se encuentran comprendidas las señales de resonancia de los átomos H_K y H_M, y comprende el rango de 4.8 a 5.2 ppm.
- Zona Z_C : En esta región se encuentran comprendidas las señales de resonancia de los átomos H_A, H_D y H_G, y comprende el rango de 1.9 a 2.15 ppm.
- Zona Z_{A'} : En esta región se encuentran comprendidas las señales de resonancia de los átomos H_F y H_T, y comprende el rango de 5.4 a 5.8 ppm.
- Zona Z_{A''} : En esta región se encuentra la señal de resonancia de los átomos H_B y comprende el rango de 5.2 a 5.4 ppm.

- Zona Z_C' : En esta región se encuentran comprendidas las señales de resonancia de los átomos H_A y H_C , y comprende el rango de 2.04 a 2.15 ppm.
- Zona Z_C'' : En esta región se encuentra la señal de resonancia de los átomos H_D y comprende el rango de 1.9 a 2.04 ppm.

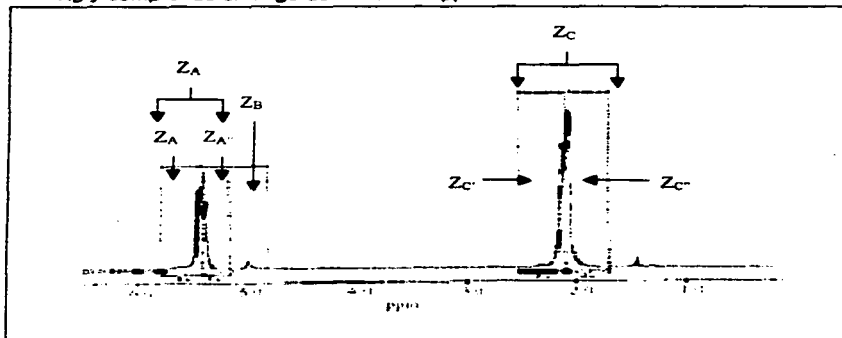


Figura 8: Forma de dividir el espectro de H^1 RMN para determinar la microestructura del polibutadieno

Analizando cada una de las zonas del espectro de H^1 RMN, se llega a las siguientes expresiones, con las cuales se determina la microestructura del polímero.

$$4 M_4 + M_1 = Z_A \dots\dots\dots (A) \qquad 2 M_1 = Z_B \dots\dots\dots (B)$$

$$8 M_4 + M_1 = Z_C \dots\dots\dots (C) \qquad M_4 = \text{Cis} + \text{Trans} \dots\dots\dots (D)$$

$$(\text{Cis} / \text{Trans}) = [C' / (T' - M_1)] \dots\dots\dots (E) \qquad (\text{Cis} / \text{Trans}) = [(C'' - M_1) / T'] \dots\dots\dots (F)$$

En donde M_1 , es el número relativo de moles de unidades 1,2 - vinilos , M_4 es el número relativo de unidades 1,4 -(cis y trans); C' y T' , son dos variables cuyo valor depende de la región del espectro empleada, teniéndose que cuando se emplea señales de resonancia correspondientes a los átomos de hidrogeno de las regiones Z_A y Z_B , $C' = Z_A'$ y $T' = Z_A'$; mientras que cuando se emplearon las señales de resonancia correspondientes a átomos de hidrogeno de las regiones Z_B y Z_C , $C' = Z_C'$ y $T' = Z_C''$ ⁽³⁶⁾.

Como se puede observar, para conocer las microestructura del polibutadieno, bastará con emplear tres ecuaciones, en función de la región que se haya elegido para hacerlo. Si se eligió la región olefínica se deben emplear las ecuaciones A, B y E. Si se eligió la región alifática se deben emplear las ecuaciones B, C y F.

Por otra parte, debido a que analizar una muestra mediante H¹RMN resulta caro, se planteó la necesidad de encontrar un medio mas económico, e igualmente confiable, para determinar la microestructura del polibutadieno, siendo la espectroscopia de IR la mejor alternativa.

Para poder determinar la microestructura del polibutadieno mediante espectroscopia de IR, tomando como base el análisis de H¹RMN, es necesario conocer la longitud de onda a la cual absorbe energía cada uno de los enlaces presentes en el mismo, lo que se muestra en la Tabla H.

Tabla E: Longitudes de onda características para enlaces 1,4 -cis y trans y 1,2- vinilo

Tipo de enlace	Longitud de onda (cm ⁻¹)
1,4 - Cis	718
1,4 - Trans	968
1,2 - Vinilo	913

Después de conocer las longitudes de onda para cada enlace, es necesario encontrar la forma de conocer la microestructura del polibutadieno con los resultados obtenidos vía espectroscopia de IR, básicamente los valores de absorbancia de cada tipo de enlace, lo cual se logra de la siguiente forma:

Tenemos que la absorbancia (A) se define de la siguiente forma:

$$A = \epsilon b C = \epsilon b \left(\frac{w}{PM \ V} \right)$$

Donde : ϵ = Coeficiente de absortividad molar.
 b = Longitud de la celda.
 C = Concentración

w = Peso de muestra
 PM = Peso molecular del polímero
 V = Volumen de disolución

En la relación anterior ϵ es constante y b , PM y V se mantendrán constantes para cada polímero sintetizado, y las disoluciones que de ellos se elaboren, para el análisis por espectroscopía de IR, por la que podemos calcular la absorbancia como:

$$A = \frac{w}{F} \quad \text{donde:} \quad F = \frac{PM \cdot V}{\epsilon b} = cte$$

Como se puede observar, empleando los resultados obtenidos por 1H RMN para determinación de microestructura, los porcentajes de cada tipo de enlace son conocidos para el polímero estándar con lo que la evaluación de F se vuelve muy sencilla y, una vez conocido el valor de F , la determinación de la microestructura de cualquier polibutadieno sintetizado es rápida y fácil por medio de las ecuaciones siguientes:

$$F_{Trans} = \frac{(\%Trans) w}{A_{Trans}}$$

$$F_{Vinilo} = \frac{(\%Vinilo) w}{A_{Vinilo}}$$

$$(\% Vinilo) = \frac{A_{Vinilo} F_{Vinilo}}{w}$$

$$(\% Trans) = \frac{A_{Trans} F_{Trans}}{w}$$

$$\%Cis = 100 - \% Trans - \% Vinilo$$

Donde F = Factor de absorbancia del tipo de enlace correspondiente

w = Masa de la muestra analizada

A = Absorbancia del enlace correspondiente.

1.7 CARACTERIZACIÓN

1.7.1 CROMATOGRAFIA DE PERMEACIÓN EN GEL

Una de las principales características de un polímero es su peso molecular, y es esta propiedad la responsable de la amplia gama de aplicaciones de estos materiales. Normalmente un polímero es polidisperso, es decir, tiene una distribución de pesos moleculares diferente de 1, de forma tal que para conocerlo

mejor es necesario determinar no solamente su peso molecular promedio sino su distribución de pesos moleculares.

La cromatografía de permeación en gel, comúnmente conocida como GPC (Gel Permeation Chromatography), es un método que permite la determinación de pesos moleculares de una muestra de polímero en función de su volumen hidrodinámico. Tiene por objeto separar y cuantificar moléculas cuyos tamaños varían en un amplio intervalo; la separación se lleva a cabo en una columna empacada con un gel o algún otro material microporoso que sea capaz de discriminar a las moléculas de acuerdo a su tamaño.

Esta técnica consiste en inyectar una solución diluida de la muestra de polímero a un flujo continuo de disolvente, el cual pasará por la columna empacada con partículas microporosas. El eluyente debe ser un buen disolvente del polímero, y debe ser capaz de mojar la superficie del empaque. Los eluyentes más comunes son el THF (tetrahidrofurano), para polímeros solubles a temperatura ambiente; o-diclorobenceno y triclorobenceno para poli alquenos cristalinos solubles a una temperatura de 130-150 °C y m-cresol y o-clorofenol para polímeros de condensación cristalinos solubles a 90 °C⁽²¹⁾. La selección del empaque dependerá del tamaño de partículas de la muestra y del tamaño del propio empaque, normalmente se emplean copolímeros entrecruzados de estireno-divinilbenceno, vidrios porosos o sílica. El sistema de detección, el cual se encuentra a la salida de la columna, determina la concentración de soluto en el disolvente y proporciona datos cualitativos y cuantitativos de las fracciones eluidas. Para esto se emplean varios tipos de detectores, tales como de índice de refracción, de arreglo de diodos o de absorción UV-Visible, los cuales determinan la absorción a una longitud de onda fija, y permiten detectar cambios de concentración en la corriente en forma continua⁽²⁰⁾.

La cromatografía de permeación en gel constituye un método relativo para la determinación de pesos moleculares, ya que, los valores que reporta no son absolutos, debido a que es necesario utilizar un método de calibración empleando estándares de peso molecular conocido (comúnmente de poliestireno) con una distribución de peso molecular muy estrecha (1.05)⁽¹⁾. En el caso de calibración con estándares de distribución estrecha, la curva de calibración se obtiene relacionando el volumen de elusión de cada estándar con el peso molecular del mismo (determinado por métodos absolutos).

La relación se expresa por medio de la siguiente expresión:

$$\log M = A - V_e$$

Donde: M = Peso molecular
 V_e = Volumen de elusión

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Los datos obtenidos del análisis por GPC se pueden emplear para calcular la distribución de pesos moleculares y los valores de peso molecular promedio, pero siempre se debe tener presente el tipo de polímeros utilizados como referencia.

El cromatograma es un registro de la concentración de soluto (obtenido por medio de un detector de índice de refracción o de arreglo de diodos) a un tiempo de elusión dado, estos datos se suman para dar la curva de distribución acumulativa, la cual se normaliza para obtener el peso total. La diferencial de esta curva proporciona la distribución de pesos diferenciales $W(M)$:

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

W_v = Fracción de peso eluida hasta un volumen V (con un peso molecular menor a M)

dW_v/dV = Altura del cromatograma

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

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

Una vez determinado el valor de $W(M)$ es posible calcular los valores de los pesos moleculares promedio, empleando las siguientes ecuaciones:

$$M_n = \frac{1}{\int_{M_1}^{M_2} \frac{1}{M} W(M) dM}$$

$$M_z = \frac{\int_{M_1}^{M_2} M^2 W(M) dM}{\int_{M_1}^{M_2} W(M) dM}$$

$$M_w = \int_{M_1}^{M_2} M W(M) dM$$

$$M = \left[\int_{M_1}^{M_2} M^3 W(M) dM \right]^{1/2}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El cromatograma es una gráfica de $d(W) / d(\log MW)$ vs. $\log MW$, como la que se muestra a continuación:

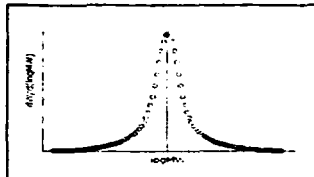


Figura 9: Cromatograma

1.7.2 ANÁLISIS TÉRMICO

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

Debido a la gran cantidad de usos que se le ha dado a los polímeros, es importante conocer el comportamiento térmico de éstos para tener una idea de la temperatura a la que se pueden emplear. Cuando un vidrio amorfo se calienta aumenta su energía cinética y esta energía se traduce en movimientos moleculares de tipo rotacional y vibracional de corto alcance y, si la temperatura es suficientemente baja, el vidrio mantendrá su comportamiento. A medida que la temperatura se siga incrementando, el vidrio comenzará a cambiar su comportamiento y adquirirá una forma semejante a la de un hule. Al intervalo de temperatura en el cual se produce este cambio se le conoce como temperatura de transición vítrea (T_g). Por último, si la temperatura se sigue aumentando, el vidrio fluirá por completo⁽⁵⁾.

En una gráfica de volumen contra temperatura, la T_g se presenta como una discontinuidad en la rapidez de cambio de volumen con respecto a la temperatura, es decir, un cambio en el coeficiente de expansión⁽²²⁾. Además del cambio en el volumen, cuando un polímero alcanza la T_g , se presentan cambios en otras propiedades tales como la entalpía, el módulo o la rigidez, el índice de refracción y la conductividad térmica⁽²⁰⁾. La rigidez de la cadena, las fuerzas intermoleculares, la presencia de plastificantes, el peso molecular del polímero y el entrecruzamiento son factores que afectan el valor de la temperatura de transición vítrea⁽²²⁾.

En general, la T_g aumenta al aumentar la restricción al movimiento rotacional en el esqueleto de átomos de la cadena principal. Este efecto se puede

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

observar al comparar las temperaturas de transición vítrea de dos polímeros con el mismo esqueleto y diferentes sustituyentes como el polipropileno que tiene metilos como sustituyentes y una Tg de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el poliestireno que posee fenilos como sustituyentes y una Tg de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3,22).

La temperatura de transición vítrea se puede determinar mediante el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) y el análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés). El análisis por DSC es el más empleado y permite conocer la temperatura de transición vítrea de un polímero, así como otros datos térmicos importantes, como se muestra en el siguiente termograma de un material polimérico.

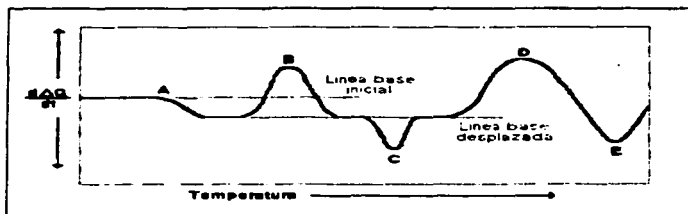


Figura 10: Termograma característico

En el termograma anterior se encuentra graficado el flujo de calor ($d\Delta Q/ dt$) como una función de la temperatura y los puntos A,B,C,D y E representan la Tg, la temperatura de fusión cristalina, la temperatura de cristalización, la temperatura de entrecruzamiento y la temperatura de descomposición, respectivamente⁽⁴⁾.

El método de DSC consiste básicamente en las siguientes etapas⁽²⁰⁾:

- Se coloca la muestra y a una referencia (generalmente aire) en celdas con calentadores individuales para mantenerlas a una temperatura programada $T_p(t)$.
- La temperatura en cada celda se mide en forma continua y se compara con el valor de la temperatura programada; el calor suministrado a cada celda dependerá del valor programado y del actual; para la muestra $Q_s = W_s (T_s - T_p)$ y para la referencia $Q_r = W_r (T_r - T_p)$.
- Para la determinación de la Tg se grafica $(d\Delta Q/ dt)$ vs. temperatura (T_s, T_r o T_p), considerando $(d\Delta Q/ dt) = d(Q_s - Q_r) / dt$. La Tg se identifica por un

FISIS CON
 FALTA DE ORIGEN

cambio en la pendiente de la línea base. Cuando la muestra sufra alguna transición su temperatura será diferente a la de la referencia y se registrará una diferencia.

1.7.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO

El análisis por infrarrojo puede ser utilizado para la identificación de sustancias puras o para la detección e identificación de impurezas, debido a que el espectro de infrarrojo es característico para cada sustancia.

El espectro de infrarrojo es especialmente útil cuando las impurezas de un determinado compuesto o sustancia contengan grupos o enlaces característicos ausentes en la muestra pura.

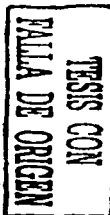
Este espectro surge de los diferentes modos de vibración y rotación de una molécula. Los espectros rotacionales de las moléculas ocurren a longitudes de onda largas ($>25\mu$, $1\mu=10^{-4}$ cm). A longitudes de onda menores a las 25μ la radiación tiene suficiente energía para causar cambios en los niveles tanto rotacional como vibracional de la molécula. La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para provocar la excitación de los electrones, pero sí hace que los átomos y los grupos de los compuestos orgánicos e inorgánicos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen.

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

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

Empleando esta técnica, se obtiene mucha información del compuesto a analizar dado que la mayoría de las bandas individuales que se presentan en el espectro de infrarrojo son características de los grupos funcionales o grupos de átomos que constituyen a las moléculas.

La posición de una banda debida a un grupo puede variar ligeramente debido a los grupos que la rodean, sin embargo se pueden asignar rangos generales a algunos tipos de enlaces.



Los picos de absorción en el infrarrojo generalmente se miden en número de onda (cm^{-1}) o en micrones (μ). El número de onda tiene unidades de frecuencia que corresponden al número de ciclos de la onda en cada centímetro; los micrones son unidades de longitud de onda.

Por último, es importante mencionar que la intensidad de las señales obtenidas en los espectros de IR también dependen de la concentración de las especies, por lo que empleando un estándar de referencia adecuado se puede realizar un análisis cuantitativo vía espectroscopia de IR.

1.7.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es otra forma de espectroscopia de absorción de energía, que permite determinar la absorción o emisión de radiación electromagnética al estimular las transiciones entre los niveles energéticos de un sistema. Dado que los niveles de energía están influenciados por el entorno de los núcleos, el espectro resultante proporciona evidencia cualitativa y cuantitativa respecto a la naturaleza química de los átomos que interactúan⁽²⁰⁾. El fundamento de la RMN consiste en que, una muestra que se somete a la acción de un campo magnético fuerte y bajo condiciones apropiadas, puede absorber radiación electromagnética en la región de radio frecuencia (rf) a ciertas frecuencias que estarán definidas por las características de la muestra⁽²³⁾.

Como todo núcleo posee una carga; en algunos casos la carga gira en el eje nuclear y éste movimiento genera un momento dipolar a lo largo del eje. El momento angular de la carga en movimiento se puede describir en términos de números de giro o números de espín (I) los cuales tienen valores de $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$, etc. Este número de espín se determina a partir de la masa atómica y del número atómico y solamente aquellos átomos o isótopos con núcleos que posean un espín diferente de cero podrán ser detectados por RMN. En general, los átomos o isótopos cuyos núcleos contienen un número impar de protones o de neutrones tienen espín nuclear diferente de cero, mientras que los átomos o isótopos que contienen números pares de protones y neutrones tienen cero espín y en consecuencia no pueden ser detectables mediante RMN. En la Tabla E se presentan algunos de los átomos que con mayor frecuencia se detectan por RMN⁽²⁰⁾.

Tabla F : Átomos empleados en la RMN.

Isótopo	Espín	Abundancia (%)	Frecuencia en RMN a un campo T de 2.3488
¹ H	1/2	99.98	100
¹³ C	1/2	1.108	24.144
¹⁴ N	1	99.63	7.224
¹⁷ O	5/2	0.037	13.557
²⁹ Si	1/2	4.7	19.665

De los átomos presentados en la tabla anterior, los más utilizados en la RMN son ¹H y ¹³C. En términos de mecánica cuántica, el número de espín determina el número de orientaciones que un núcleo puede asumir en un campo magnético externo de acuerdo con la fórmula $2I+1$. En los casos de la resonancia magnética de protón (¹H RMN) y de carbono (¹³C RMN) el número de espín es de $\frac{1}{2}$ existiendo así solo dos tipos de orientaciones⁽²³⁾. En ausencia de un campo magnético aplicado, los vectores de momento magnético están orientados al azar y todos los núcleos de la muestra poseen la misma energía. Sin embargo, cuando los núcleos se colocan en un campo magnético de fuerza dada (B_0), éstos se excitan pasando a un nivel energético mayor, mediante la absorción de energía, provocando que los vectores de momento magnético se alineen por la interacción con el campo. La forma en la que el núcleo regresa al estado basal está descrita por los mecanismos de relajación longitudinal y de relajación transversal; los dos consisten en la transferencia de energía del núcleo al medio que lo rodea⁽²³⁾.

El núcleo se encuentra protegido por su nube electrónica, cuya densidad varía de acuerdo al ambiente; esta variación da lugar a diferentes posiciones de absorción que se encuentran en el rango de 750Hz en un campo magnético de 60MHz o de 3750Hz en un campo de 300MHz. El efecto de la nube electrónica sobre la absorción permite definir al desplazamiento químico (δ , expresado en ppm) como la diferencia en la posición de absorción de un protón cualquiera en comparación con la posición de absorción de un protón de referencia. El grado de desplazamiento depende de la densidad de los electrones que circulan: un aumento en la densidad electrónica se traduce en un aumento del desplazamiento⁽²³⁾. El análisis de RMN puede hacerse a diferentes fuerzas de campo, por lo que es deseable expresar al desplazamiento químico independientemente del campo. Esto se puede hacer refinando los desplazamientos a un compuesto estándar; el más utilizado en la resonancia de ¹H es el tetrametilsilano (TMS) que tiene 12 protones equivalentes y da lugar a una línea de absorción intensa. El desplazamiento químico (con TMS como estándar) para las moléculas orgánicas, incluyendo los polímeros, se encuentra, en el intervalo de 0-10 ppm para ¹H RMN y en un rango de 250ppm para ¹³C RMN. El espectro de RMN presenta la intensidad de pico o la integral de la curva de absorción contra la frecuencia de absorción⁽²⁰⁾.

Por tanto, al analizar el espectro de RMN de un compuesto se pueden conocer ciertas cosas acerca del mismo, en base a la ubicación de los picos en el espectro, dado que la intensidad del pico es función de la cantidad de los átomos en cuestión.

En la Figura 11 se muestra un espectro de H^1 RMN del polibutadieno, a manera de ejemplo:

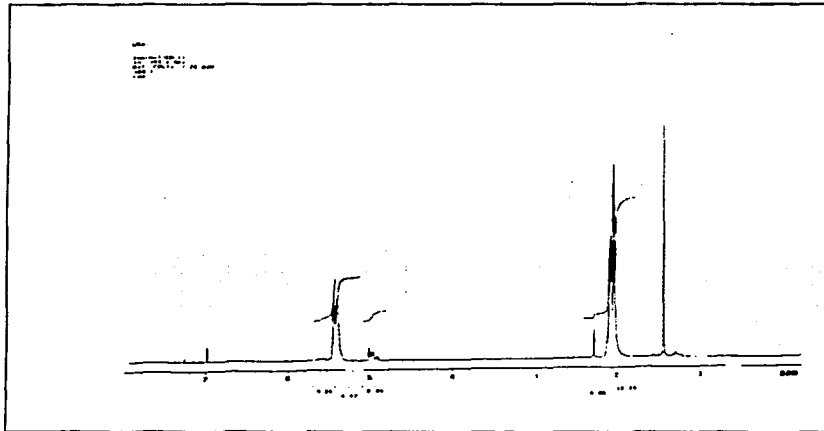


Figura 11: Espectro de RMN del polibutadieno normal

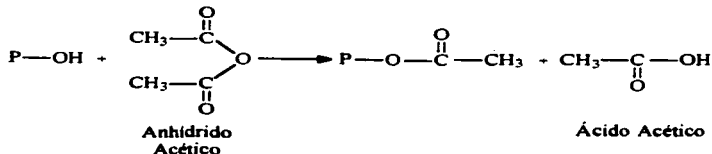
1.7.5 VALORACIÓN QUÍMICA EN MEDIO NO ACUOSO

La valoración química en un medio no acuoso ha sido ampliamente utilizada en química orgánica, ya que muchos productos de reacción son insolubles en agua y por eso es necesario disolventos empleando un disolvente con una polaridad menor que la del agua, para realizar la cuantificación del grupo funcional deseado. Debido a que esta técnica permite determinar cuantitativamente la presencia de grupos funcionales de una manera rápida y sencilla, su uso ha sido ampliamente recomendado para analizar polímeros que posean especies químicamente activas, en forma directa o indirecta, como grupos $-COOH$, $-OH$, y $-NH_2$, entre otros.

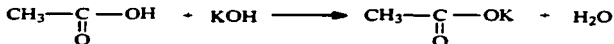
Este procedimiento involucra la medición directa de una función activa; emplear una reacción química para proporcionar un grupo fácilmente medible ó determinar la cantidad de un reactivo específico capaz de reaccionar con un determinado grupo funcional. En ocasiones es muy difícil cuantificar un grupo funcional en específico, por lo que es necesario realizar una determinación indirecta. Un ejemplo de esto se puede encontrar en la determinación de grupos -OH en una cadena polimérica; debido a que este grupo en particular difícilmente puede valorarse de forma directa, es necesario emplear alguna reacción que transforme este grupo funcional en otro fácil de valorar o bien produzca un producto secundario fácil de valorar, como lo es el grupo -COOH, el cual es muy fácil de valorar empleando una base como el KOH a través de una reacción ácido-base.



En el caso de la determinación de los grupos -OH el procedimiento sería el siguiente:



Como se puede observar, lo que se determinaría en este caso sería la cantidad de ácido acético producto de la reacción y con ello se conocería de forma indirecta la cantidad de polímero funcionalizado con grupos hidroxilo (-OH). La reacción con la cual se puede valorar el ácido acético producido es:



Para cuantificar la presencia del grupo funcional en el polímero se pueden emplear diversas técnicas como la valoración potenciométrica, o bien hacerlo en forma visual empleando un indicador, por ejemplo fenoftaleína, que es la forma mas sencilla y rápida.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS

En la Tabla G se muestran las características principales de los reactivos empleados para la síntesis y caracterización de los polímeros obtenidos, así como la función que cada uno de ellos desempeña.

Tabla G: Principales reactivos empleados

Reactivo	Ciclohexano	1,3 Butadieno	n- Butil litio
Fórmula Molecular	C_6H_{12}	C_4H_6	C_4H_9Li
Peso molecular (g/mol)	84.16	54.09	64.06
Proveedor	Dynasol	Dynasol	Dynasol
Función	Disolvente	Monómero	Iniciador

Reactivo	Triocetil Aluminio	2 - Etilhexóxido de Bario	1,10-Fenantrolina
Fórmula Molecular	$(C_8H_{17})_3Al$	$(C_8H_{17}O)_2Ba$	$C_{12}H_8N_2$
Peso Molecular (g/mol)	366.66	395.77	180.20
Proveedor	Aldrich	Strem Chemicals	Merck
Función	Modificador de Microestructura	Modificador de Microestructura	Indicador

Reactivo	Etanol	Butilhidroxitolueno	Nitrógeno
Fórmula Molecular	C_2H_5OH	$C_{11}H_{16}O$	N_2
Peso Molecular (g/mol)	46.068	164	28
Proveedor	J.T. Baker	Bayer	Infra
Función	Desactivador	Antioxidante	Atmósfera inerte

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reactivo	Óxido de Propileno	Tetracloruro de Silicio	i-Propanol
Fórmula Molecular	C ₃ H ₆ O	SiCl ₄	(CH ₃) ₂ CHOH
Peso Molecular (g/mol)	58.08	169.90	60
Proveedor	Janssen chimica	Aldrich	J.T. Baker
Función	Agente de Funcionalización	Agente Acoplante	Desactivador

Reactivo	Anhídrido Ftálico	Tetrahidrofurano	Tetracloruro de carbono
Fórmula Molecular	C ₈ H ₄ O ₃	C ₄ H ₈ O	CCl ₄
Peso Molecular (g/mol)	148.05	72.03	153.82
Proveedor	Dynasol	J.T. Baker	Riedel-de Haën
Función	Agente de funcionalización	Disolvente muestras GPC	Disolvente muestras IR

2.2 EQUIPO

El sistema en el cual se llevó a cabo la síntesis de los polímeros se encuentra ilustrado en la Figura 12 y está integrado de los dos subsistemas básicos que se describen a continuación.

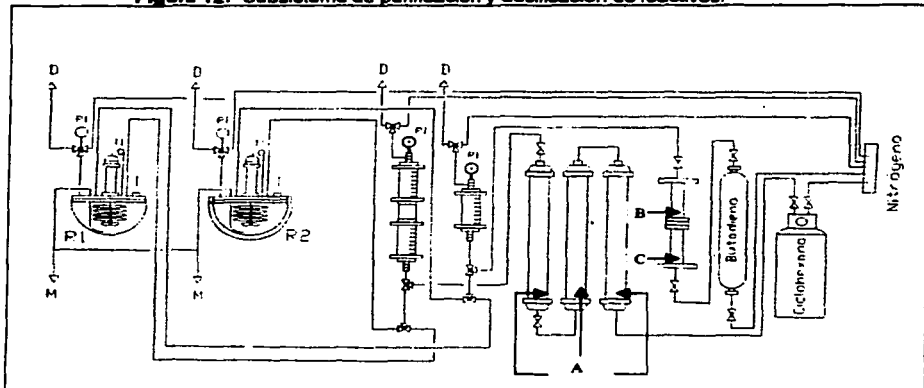
➤ SUBSISTEMA DE PURIFICACIÓN Y DOSIFICACIÓN DE REACTIVOS.

Este subsistema se encarga de la purificación del ciclohexano y el 1,3 Butadieno, dado que son los únicos reactivos que contienen sustancias que inhiben o retardan la reacción de polimerización, como la humedad en el caso del ciclohexano y el *terbutylicatecol* (inhibidor) en el caso del butadieno. Para llevar a cabo la purificación del ciclohexano se suministra nitrógeno al tanque que lo contiene con el fin de aumentar la presión dentro del mismo y con ello lograr que el ciclohexano sea desplazado a través de 3 columnas empacadas con alúmina, donde le es retirada la humedad, y finalmente enviado al interior del reactor. En el caso de la purificación del 1,3 Butadieno, también se desplaza con N₂, solo que se hace pasar a través de 2 columnas empacadas con alúmina y malla molecular de 3 A, para quitar el *terbutylicatecol* que contenga; una vez que el butadieno sale de la última columna es enviado a un medidor donde se mide el volumen

necesario y, empleando nuevamente nitrógeno como fuerza motriz, se envía al interior del reactor.

El resto de los reactivos a emplear para una determinada reacción se introducen al reactor a través de un septum colocado en la tapa del reactor, empleando jeringas graduadas.

Figura 12: Subsistema de purificación y dosificación de reactivos.



A = Columnas empaquetadas con alúmina para purificación de ciclohexano.

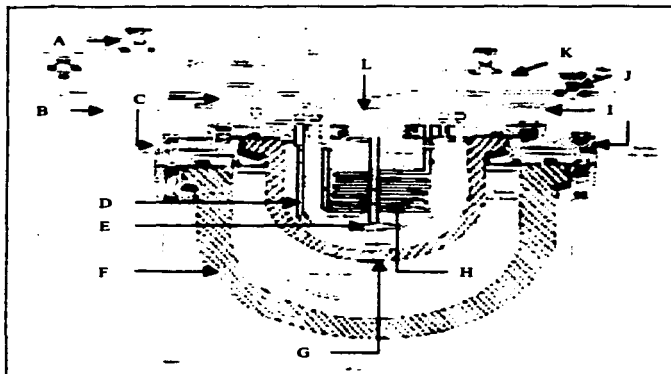
B y C = Columnas empaquetadas con alúmina (C) y malla molecular de 3 Armstrongs para purificación de butadieno

> SUBSISTEMA DE REACCIÓN.

El reactor (R1), empleado para llevar a cabo la síntesis de los polímeros, tiene una capacidad de 1L y cuenta con un sistema de agitación propio, el cual consta de un motor eléctrico unido a una propela de acero inoxidable, y un sistema de calentamiento / enfriamiento, constituido por un serpentín interior y una chaqueta de vidrio, alimentados con agua proveniente de un baño a temperatura constante. Adicionalmente el reactor cuenta con una alimentación de ciclohexano, butadieno y nitrógeno, un septum, para permitir la inyección del resto de los reactivos, un tubo buzo (para la obtención de muestras o bien para desalojar el

producto final de la reacción), un manómetro y un termopozo (para medir la temperatura de reacción).

Figura 13: Subsistema de reacción.



A = Alimentación de nitrógeno
 B = Tubo de muestreo
 C = Entradas de agua
 D = Tubo buzo
 E = Propela
 F = Baño a T cte.

G = Reactor
 H = Serpentin
 I = Salidas de agua
 J = Alimentación de disolvente
 K = Alimentación de monómero
 L = Motor

2.3 SÍNTESIS: DESCRIPCIÓN Y CÁLCULOS

Como se sabe, existen diversos factores que afectan a una reacción, por lo que es importante establecer las condiciones necesarias para obtener un producto determinado.

En el presente trabajo, el producto deseado era polibutadieno con un alto contenido de enlaces 1,4 trans ($> 80\%$). Para ello fue necesario determinar las condiciones de reacción adecuadas, tales como temperatura y cantidades a emplear de cada uno de los reactivos que permitieran obtener el polímero deseado y a la vez tener un control sobre su peso molecular. Una vez logrado esto se procedió a modificar la reacción de terminación de la polimerización, con el fin

de obtener polímeros funcionalizados o acoplados, los cuales contarían con un alto contenido de enlaces 1,4 trans en la cadena polimérica.

2.3.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS.

2.3.1.1 CÁLCULOS BÁSICOS Y ESPECIFICACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS A REALIZAR

Antes de iniciar la realización de experimentos empleando la mezcla del alcóxido de bario y alquil-aluminio, y con el fin de establecer la temperatura a la cual llevar a cabo las reacciones de síntesis del polibutadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans, se decidió llevar a cabo la síntesis de un polibutadieno en condiciones "normales", esto es, sin agregar ningún agente modificador de microestructura, a diferentes temperaturas. Para poder realizar la síntesis del polibutadieno "normal", se realizaron algunos cálculos y se tomaron algunas consideraciones, que se muestran en seguida:

A) VOLUMEN DE MONÓMERO Y SOLVENTE:

Se decidió considerar un volumen total de la mezcla reaccionante de aproximadamente 700 mL, para dejar un volumen muerto de 400 mL aproximadamente (por razones de seguridad).

$$V_T = V_M + V_S$$

Para tener una buena disipación del calor y mantener el polímero en disolución se propuso una relación $V_S / V_M = 9$

$$\therefore V_T = V_M + 9V_M = 10 V_M$$

$$\therefore V_M = \frac{V_T}{10}$$

Donde los subíndices hacen referencia a los volúmenes de disolvente (S), monómero (M) y al total (T).

B) INICIADOR:

Una vez conocida la cantidad de monómero a polimerizar, es necesario fijar el peso molecular (PM) deseado del polímero, para calcular la cantidad necesaria de iniciador. En esta ocasión, se decidió fijar un $PM = 25000 \text{ g / g mol}$, que es relativamente pequeño para facilitar la caracterización y tratamiento del polímero, con lo que la cantidad de iniciador a emplear se calcula de la siguiente forma:

$$n_{\text{Iniciador}} = \frac{M_M}{PM}$$

Donde M_M es la masa de monómero.

$$M_M = V_M \rho_M$$

Aquí ρ_M es la densidad del monómero, entonces:

$$n_{\text{Iniciador}} = \frac{V_M \rho_M}{PM}$$

C) DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN (T):

Tomando como base los puntos A y B de esta sección, las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la síntesis del polibutadieno "normal" se muestran en la Tabla H.

Tabla H: Descripción de las condiciones de reacción empleadas en la síntesis del polibutadieno "normal".

Exp.	n-BuLi (mmol)	1,3-Butadieno (mL)	Tiempo (min)	r_1 (sol/mon)	Temperatura (°C)
1	1.736	70	30	9	40
2	1.736	70	30	9	50
3	1.736	70	30	9	60
4	1.736	70	30	9	70

Nota: EL tiempo de 30 minutos se fija arbitrariamente.

En base a los resultados de los experimentos 1-4 se decidirá la temperatura ($T_{op.}$) más adecuada para llevar a cabo el resto de los experimentos.

D) MICROESTRUCTURA (DETERMINACIÓN DE LAS CANTIDADES DE ALCÓXIDO DE BARIO Y TRIALQUIL-ALUMINIO A EMPLEAR).

Una vez que se eligió la temperatura (T_{op}) a la que se realizarían las reacciones, se procedió a determinar las cantidades de alcóxido de bario y alquil-aluminio necesarias para sintetizar el polibutadieno con alto contenido de entaces 1,4-trans. Para lograrlo, se decidió probar con diversas relaciones molares de alcóxido de bario y alquil-aluminio referidas al alquil-litio empleado como iniciador, por lo que la cantidad a emplear de cada uno de ellos se calcula a partir de la cantidad de iniciador a emplear, de la siguiente forma:

Definiendo:

$$r_2 = \frac{n_{\text{Alcóxido de Barro}}}{n_{\text{Iniciador}}} \quad \text{y} \quad r_3 = \frac{n_{\text{Alquil-Aluminio}}}{n_{\text{Iniciador}}}$$

Y tomando en consideración que las relaciones que se decidió emplear en el presente trabajo, tomando como base otros trabajos⁽³⁴⁾, son: $r_2 = 2, 4$ ó 6 y $r_3 = 0$ ó 1 , el número de moles de alcóxido de bario y alquil-aluminio a emplear es:

$$n_{\text{Alcóxido de Barro}} = n_{AB} = r_2 \times n_{\text{Iniciador}}$$

$$n_{\text{Alquil-aluminio}} = n_{AA} = r_3 \times n_{\text{Iniciador}}$$

En base a lo anterior, se llega a las condiciones de reacción y cantidades de reactivos indicadas en la Tabla 1, aclarando que el tiempo de reacción empleado en los exp. que ahí se muestran es el doble del empleado en los exp. 1-4 debido a que no se conocen los efectos del alcóxido de bario y el alquil-aluminio sobre el tiempo de reacción.

Tabla 1: Descripción de las condiciones de reacción empleadas para determinar los valores de r_2 y r_3 .

Exp.	n-BuLi (mmol)	1,3-Butadieno (mL)	Tiempo (min)	r_1 (sol/mon)	r_2	n_{AB} (mmol)	r_3	n_{AA} (mmol)	PM (g/mol)
5	0.868	70	60	9	2	1.736	0	0.000	50000
6	0.868	70	60	9	2	1.736	1	0.868	
7	0.868	70	60	9	4	3.472	0	0.000	
8	0.868	70	60	9	4	3.472	1	0.868	
9	0.868	70	60	9	6	5.208	0	0.000	
10	0.868	70	60	9	6	5.208	1	0.868	

Nota: Los experimentos 5 - 10 se realizarán a la temperatura que se haya considerado más adecuada como resultado de los exp. 1-4.

Como se puede ver, en los experimentos 5 a 10 se centra el objetivo de la presente tesis, ya que el resultado de ellos es la obtención ó no, del polibutadieno con un contenido de enlaces 1,4-trans mayor al 80 %. Para poder determinar la microestructura de los polímeros sintetizados en los experimentos mencionados, y con ello determinar que condiciones son las que nos permiten alcanzar la obtención del polibutadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans, se empleó el método descrito en la sección 1.6.2, en el cual se requiere analizar mediante resonancia magnética nuclear ($^1\text{H}^{\text{RMN}}$) y espectroscopía de IR una muestra de polibutadieno que se consideró como estándar y que permite determinar la microestructura de los polímeros restantes empleando sólo su espectro de IR.

Es importante recalcar que todos los polímeros sintetizados durante esta sección fueron analizados de esta manera, utilizando disoluciones de concentración conocida de polímero en tetracloruro de carbono ó disulfuro de carbono, ya que estos disolventes no muestran señales en el IR que pudiesen sobreponerse u ocultar las señales mostradas por las formas cis, trans ó vinílicas del polibutadieno, al menos en un rango de longitud de onda 400-4000 cm^{-1} , que es el rango en el cual se analizaron las muestras.

Adicionalmente, y de forma cualitativa, se empleó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) como método de análisis para corroborar el contenido de enlaces 1,4-trans en los polibutadienos sintetizados, ya que se ha observado que el polibutadieno con un contenido de enlaces 1,4-trans superior al 75% (obtenido mediante el empleo de catalizadores de tipo Ziegler-Natta), presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) y una temperatura de fusión (T_f) en el rango de -120 a 120 $^{\circ}\text{C}$, mientras que el polibutadieno "normal" solo presenta la T_g ⁽²⁹⁾.

E) DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN :

Una vez que se han determinado la temperatura y las cantidades de alquilbario y triálquil-aluminio a emplear para la obtención de polímeros con contenido de enlaces 1,4-trans mayor al 80% y con un PM específico, fue necesario determinar el tiempo de reacción de los componentes con el monómero. Para ello se llevó a cabo el experimento 11, consistente en realizar una reacción de polimerización, empleando la temperatura y cantidades de alquilbario y triálquil-aluminio consideradas como adecuadas al analizar los resultados de los experimentos 1-10 de las Tablas H e I, y tomando muestras (aprox. 20 mL) del producto de reacción a distintos tiempos (para observar la variación del PM con respecto al tiempo de reacción), cuyos datos se muestran en la Tabla J y K.

Tabla J : Tiempo de muestreo para determinar el tiempo de reacción.

Nombre de la muestra	Tiempo (min.)	Nombre de la muestra	Tiempo (min.)
CIN 1	3	CIN 5	60
CIN 2	6	CIN 6	90
CIN 3	9	CIN 7	120
CIN 4	30		

Tabla K : Condiciones de reacción del experimento 11.

Exp.	n-BuLi (mmol)	1,3-Butadieno (mL)	Tiempo (min)	r ₁ (sol/mon)	PM (g/mol)
11	0.868	70	3	9	50000
			6		
			9		
			30		
			60		
			90		
			120		

Nota: Este experimento se realizará a la temperatura que se haya considerado mas adecuada como resultado de los exp. 1- 4 y empleando las cantidades de alcóxido de bario y alquil-aluminio consideradas mas adecuadas según los resultados de los experimentos 5-10

Después se procedió a determinar el peso molecular de cada una de las muestras mediante GPC y, en base al análisis de los pesos moleculares de cada muestra, se consideró que el tiempo de reacción adecuado sería aquel en el cual el peso molecular de la muestra CIN (n) fuese prácticamente igual al peso molecular de la muestra CIN (n+1) , lo cual implicaría que casi todo el monómero se ha consumido en la reacción.

Una vez definidas las condiciones y aspectos referentes a cada uno de los experimentos a realizar, solo resta explicar del procedimiento de operación del reactor empleado para su realización.

2.3.1.2 OPERACIÓN DEL REACTOR

El procedimiento empleado para realizar cada uno de los experimentos indicados en las Tablas H, I y K esta constituido de las siguientes etapas:

1. **Acondicionamiento del sistema de reacción:** En esta parte se comprueba que no existan fugas (ya sea en el reactor, en los sistemas de purificación de ciclohexano y butadieno ó en las tuberías por las cuales se transporta el nitrógeno); se verifica que los medidores de presión y temperatura se encuentren funcionando correctamente, ya que a través de ellos se dará seguimiento a la reacción; y se desplaza el aire contenido en el reactor, introduciendo para ello N_2 , que además creará una atmósfera inerte dentro del mismo.
2. **Introducción del disolvente y fijación de la temperatura a la cuál se realizará la reacción:** En esta etapa el disolvente, previamente purificado, se introduce al reactor, y se calienta a la temperatura a la que se desea llevar a cabo la reacción, haciendo uso de un baño de recirculación.
3. **Eliminación de impurezas en el sistema de reacción:** Este paso es importante, porque las impurezas presentes en el sistema pueden reaccionar con el iniciador provocando que este se desactive, lo cual se traduce en que el polímero final no posea el peso molecular deseado, ó incluso que la reacción no se lleve a cabo. Para verificar que el sistema se encuentra libre de impurezas se recurre a una titulación con n-butil litio como agente titulante y empleando una disolución de Fenantrolina en ciclohexano como indicador colorimétrico, esto debe realizarse manteniendo una agitación moderada pero constante dentro del reactor. Primero se inyecta una cantidad pequeña de indicador (de 0.1 a 0.3 mL), con lo que el disolvente tomará un color amarillo pálido, y luego se empezará a inyectar n-butil litio, gota a gota, hasta que la solución cambie de color, de amarillo a naranja, y la coloración permanezca constante, es decir que no desaparezca poco tiempo después. La coloración naranja es indicativo de que el sistema se encuentra libre de sustancias capaces de desactivar el iniciador.
4. **Inyección del iniciador y modificador:** En esta etapa se inyectan las cantidades necesarias de n-butil-litio, alcóxido de bario y triálquil-aluminio, sin olvidar que la mezcla de reacción debe ser agitada en forma constante y moderada. Primero debe introducirse el iniciador (n-butil litio), esperar de 1 a 2 minutos antes de inyectar el alcóxido (2-Etil-hexóxido de bario), y una vez inyectado el modificador, dejar pasar de 5 a 10 minutos para inyectar el triálquil-aluminio (Triocil Aluminio).
5. **Alimentación del monómero:** Dado que el 1,3-butadieno debe pasar por el sistema de purificación antes de entrar al reactor, es recomendable iniciar este proceso 10 - 15 minutos antes de cargarlo al reactor, ya que mientras mas tiempo permanezca el butadieno dentro de las columnas mayor será la pureza del butadieno empleado en la reacción, considerando que debe introducirse al reactor inmediatamente después de haberse agregado el triálquil aluminio (paso anterior).

6. Seguimiento de la reacción: Un criterio para dar seguimiento a la reacción de polimerización es medir la presión del sistema en función del tiempo, ya que a medida que el butadieno sea consumido por la reacción, la presión dentro del sistema irá disminuyendo.
7. Desactivación del polímero: Después de transcurrido el tiempo de reacción programado para cada experimento, es necesario terminar la reacción de polimerización desactivando las cadenas poliméricas activas que se formaron durante la misma. Para lograr esto, se vacía el contenido del reactor en un recipiente que contenga un volumen suficiente de disolución desactivante (cuya composición es 50% - 50% de ciclohexano y etanol) y, se introduce nitrógeno al reactor para provocar que el polímero sea expulsado, a través del tubo buzo del reactor hacia el recipiente.
8. Protección y almacenamiento del polímero: Una vez que el polímero se encuentra en el recipiente, se agrega la cantidad determinada de antioxidante, se agita, se tapa el recipiente y se almacena procurando mantenerlo lo más hermético posible para precipitarlo ó coagularlo posteriormente.
9. Lavado del reactor: Después de vaciar el polímero, se deben introducir de 300- 500 mL de ciclohexano al reactor y agitarlo vigorosamente durante 5-10 minutos para eliminar los residuos de la reacción. Este paso debe realizarse tres veces después de cada reacción y se debe dejar una cantidad de ciclohexano dentro del reactor hasta que vuelva a ser usado, con la finalidad de que disolver los restos de la reacción que no hallasen sido removidos durante los lavados y mantener el reactor lo más libre posible de impurezas.

2.3.2 ACOPLAMIENTO CON SiCl_4

Esta sección se divide en tres partes, en la primera, se muestran los cálculos necesarios para llevar a cabo la síntesis de polímeros acoplados, en la segunda, se hace el planteamiento de los polímeros a sintetizar y, en la tercera, se describe el procedimiento empleado para realizar la síntesis de dichos polímeros.

2.3.2.1 CÁLCULOS BÁSICOS.

Como se sabe, la cantidad de agente acoplante que se debe emplear para la obtención de un polímero con un determinado número de ramas está relacionado con el número y la longitud de las cadenas poliméricas activas formadas durante la reacción de polimerización, y por lo tanto con la cantidad de iniciador empleado durante la misma, así como de las características que el acoplante presenta.

En este caso, el agente acoplante empleado fue SiCl_4 por lo que, la cantidad de acoplante a emplear se calcula tomando como base la siguiente reacción:



Donde P es la cadena polimérica

De acuerdo con la estequiometría de esta reacción, y considerando como base de cálculo que 1 mol de iniciador da lugar a 1 mol de cadenas de polímero, se obtiene lo siguiente:

$$\text{Para el SiCl}_4: \quad n_{\text{acoplante}} = \frac{n_{\text{iniciador}}}{4}$$

Ahora, dado que el acoplante se encuentra comercialmente en disoluciones muy concentradas (99% p/p), y su manejo puede generar algunos problemas debido a que es altamente tóxico, corrosivo y volátil, fue necesario realizar diluciones de éste (empleando como disolvente una mezcla de ciclohexano y n-hexano 50 - 50 % v/v), hasta obtener una disolución de tetracloruro de silicio (SiCl_4) con una concentración 1M, aproximadamente, ya que las cantidades a emplear serán muy pequeñas.

2.3.2.2 POLÍMEROS SINTETIZADOS.

Para observar la reactividad del polibutadienil litio de los polímeros vivos con un alto contenido de enlaces 1,4-Trans ante un agente acoplante como el SiCl_4 , se sintetizaron tres polímeros, cuyas condiciones de síntesis se muestran en la Tabla L y M.

Tabla L: Condiciones de síntesis para las ramas de los polímeros acoplados

Nombre del polímero	PBSA	Alcóxido de bario (mmol)	2.48
Temperatura(°C)	60	Tialquil-aluminio	0.62
n-BuLi (mmol)	0.62	PM (g/mol)	70000
1,3-Butadieno (mL)	70	SiCl_4 a emplear para acoplamiento (mmol)	0.155
r_1 (sol/mon)	9		

Para determinar el grado de acoplamiento obtenido en la reacción, se dividió a la reacción en tres etapas y se tomo una muestra al final de cada etapa. Las etapas son las siguientes:

A = Formación del polibutadienil litio: Comprende la polimerización normal del butadieno

B = Primera adición de acoplante : Se agrega una cantidad de la disolución de SiCl_4 equivalente a 0.0775 mmol y se deja reaccionar durante 5 minutos

C = Segunda adición del acoplante: Se agrega una cantidad de disolución de SiCl_4 equivalente a 0.0775 mmol y se le deja reaccionar durante 5 minutos

Tabla III : Datos de la toma de muestras durante el acoplamiento

Muestra	Acoplante empleado	Etapas de reacción	Cantidad de acoplante agregado (mmol)
PBSA		A	0
PBACOP I	SiCl_4	B	0.0775
PBACOP II		C	0.1550

2.3.2.3 PROCEDIMIENTO

El procedimiento utilizado para realizar la síntesis de los polímeros con alto Trans y acoplados fue prácticamente idéntico al descrito en la sección 2.3.1.2, excepto en tres pasos previos al punto 7 de este procedimiento, como se muestra a continuación:

1. Acondicionamiento del sistema de reacción.
2. Introducción del disolvente y fijación de la temperatura a la cuál se realizará la reacción.
3. Eliminación de impurezas en el sistema de reacción.
4. Inyección del iniciador, modificador y catalizador.
5. Entrada del monómero.
6. Seguimiento de la reacción.

7. Toma de la muestra PBSA : Una vez que ha transcurrido el tiempo de reacción para la síntesis de las cadenas poliméricas lineales que se pretenden acoplar, el cuál se obtiene al analizar los resultados del experimento 11, y considerando que cada cadena activa se convertirá en una rama o brazo del polímero acoplado , se debe tomar una muestra de la mezcla de reacción para desactivarla y protegerla, en la forma descrita en los pasos 7 y 8 del procedimiento de la sección 2.3.1.2, con el fin de caracterizar dicha muestra mediante GPC y DSC, ya que se necesita conocer el peso molecular del polímero precursor para determinar el grado de acoplamiento.
8. Primera adición del agente acoplante : Después de tomar la muestra, se procedió a inyectar al reactor la mitad de la cantidad estequiométrica del agente acoplante (0.0775 mmol); después se dejó proseguir la reacción durante un tiempo de 5 a 10 minutos; pasado este tiempo, se toma la muestra PBACOP I , que debe ser de un tamaño similar a la muestra PBSA, ya que será tratada de la misma forma
9. Segunda adición del agente acoplante : Inmediatamente después de tomar la muestra PBACOP I, se inyecta el resto del agente acoplante (0.0775 mmol), y se deja proseguir la reacción por 10 minutos, que se considera tiempo suficiente para el total acoplamiento del polímero.
10. Desactivación del polímero: De este paso en adelante, el procedimiento es el mismo que el descrito en la sección 2.3.1.2, y el polímero obtenido será el llamado PBACOP II. Cabe mencionar que, si la reacción de acoplamiento fue total, el polímero acoplado no contiene sitios reactivos, por lo que no procedería desactivación alguna sin embargo, para prevenir cualquier reacción indeseable entre residuos de polímero vivo y el oxígeno del aire (formación de peróxidos, precursores de radicales libres que modificarían el polímero obtenido o provocarían la obtención de otros productos), se optó por adicionar alcohol a todas las muestras de polímero acoplado.
11. Protección y almacenamiento del polímero.
12. Lavado del reactor.

2.3.2.4 CÁLCULO DEL GRADO DE ACOPLAMIENTO.

Para determinar el grado de acoplamiento, que en este caso se referirá al número de ramas que es capaz de coordinar cada uno de los agentes acoplantes al reaccionar con las cadenas poliméricas activas de polibutadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans , se empleó la siguiente expresión:

$$N = \frac{Mw_{PA}}{Mw_{rama}}$$

Donde : N = Numero de ramas unidas al agente acoplante
 Mw_{PA} = Peso molecular promedio peso del polímero acoplado.
 Mw_{rama} = Peso molecular promedio peso del polímero lineal antes del acoplamiento.

Es importante considerar que, en el caso de los acoplantes empleados, el valor de N debe tener un valor entre 1 y 4, siendo 4 el valor máximo para N al emplear el $SiCl_4$, y que, debido a que el peso molecular de un brazo puede ser mayor a otro, es muy posible que se obtengan valores fraccionarios para N , en cuyo caso se tomó como valor representativo del proceso de acoplamiento al número entero superior mas cercano.

2.3.3 SÍNTESIS DE POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS.

Como se mencionó al inicio de la presente tesis, uno de los objetivos de este trabajo fue conocer la capacidad del polibutadienil lito, de un polímero con alto contenido de enlaces 1,4 - trans, de reaccionar ante ciertos agentes funcionalizantes, en este caso óxido de propileno y el anhídrido ftálico, para obtener polímeros de butadieno que cuenten con grupos $-OH$ ó $-COOH$, respectivamente, al final de la cadena polimérica. Para investigar esto se realizaron diversos experimentos cuyas condiciones de síntesis y los cálculos referentes a cada uno de ellos se describen mas adelante.

Antes de mencionar los experimentos realizados, es importante decir que, las reacciones involucradas en la funcionalización del polibutadieno están reportadas en la sección 1.4 de la presente tesis.

Como se puede observar al final de la sección 1.4, el producto de la reacción (1) no solo puede dar lugar a la especie con el grupo funcional $-OH$ al final de cadena, si no que también es un intermediario en la obtención de polímeros con grupos $-COOH$ en la parte final del polímero. Así, aprovechando las ventajas de la polimerización aniónica en solución, se puede lograr obtener un polímero con el grupo funcional $-OH$ y un polímero con el grupo $-COOH$ en un solo experimento. Para ello basta que, una vez que se ha realizado la polimerización del butadieno de manera normal, se agregue óxido de propileno a la mezcla de reacción, para que después de un determinado tiempo, se desaloje la mitad del contenido del reactor en un recipiente y se agregue a esta muestra algún alcohol, para desactivar las cadenas poliméricas, obteniendo así el polímero con el grupo $-OH$ al final de la cadena. Por otro lado, a la mezcla reaccionante que aún se encuentra dentro del reactor se le puede agregar el

anhídrido ftálico para obtener el producto (B); y, una vez terminada la reacción de funcionalización, proceder al vaciado del reactor y la desactivación del polímero final, con lo que se obtendrá el polímero con el grupo $-\text{COOH}$ en la parte final de la cadena polimérica.

2.3.3.1 CÁLCULOS BASICOS.

En esta parte, se explica la forma en que se calcularon las cantidades necesarias de cada agente funcionalizante; anhídrido ftálico y óxido de propileno, para la obtención de los polímeros de butadieno con grupos $-\text{OH}$ o $-\text{COOH}$ en el extremo final de la cadena polimérica.

Para ello, se hizo uso de las expresiones y consideraciones siguientes:

$$n_{AF} = n_{CA} = n_{\text{iniciador}}$$

De acuerdo a la estequiometría de las reacciones de funcionalización, mostradas en la sección 1.4, por cada mol de iniciador se genera 1 mol de cadenas activas (CA) y, a su vez, se necesita 1 mol de agente funcionalizante (AF) para funcionalizar 1 mol de CA.

Tomando en cuenta trabajos anteriores^(9,25) en los que se ha demostrado que al existir un exceso de agente funcionalizante se eleva el porcentaje de funcionalización, se decidió utilizar f veces más de funcionalizante y, por lo tanto, el número de moles del agente funcionalizante empleados en el experimento (n_{AFExp}) fueron:

$$n_{AFExp} = n_{AF}(f)$$

Donde $f = 2$ en el caso del óxido de propileno y $f = 4$ para el anhídrido ftálico.

Considerando que el óxido de propileno se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente y que el anhídrido ftálico debe disolverse para introducirse al reactor, fue necesario determinar el volumen a emplear de cada uno de ellos en cada experimento, de la siguiente forma:

$$V_{AF} = \frac{n_{AFExp}}{C_{AF}}$$

Donde C es la concentración de agente funcionalizante en disolución expresada en mmol / mL , n es la cantidad de agente funcionalizante que se emplearon en la reacción expresada en mol y V es el volumen de la disolución de funcionalizante a emplear expresada en mL .

2.3.3.2 POLÍMEROS SINTETIZADOS.

Debido a que en algunas ocasiones es difícil observar la presencia de ciertos grupos funcionales, como el grupo $-OH$ en cadenas poliméricas con un peso molecular elevado (aprox. $>30,000$) por medio de las técnicas de caracterización más comunes como DSC o espectroscopía de IR, se decidió sintetizar polímeros de butadieno que contaran con un peso molecular comprendido en un rango de 8,000 a 15,000, empleando las condiciones de síntesis descritas en los puntos anteriores y utilizando como medio principal para la caracterización de los polímeros sintetizados una valoración química, directa o indirecta, de los grupos funcionales.

Las condiciones de síntesis para los polímeros funcionalizados se encuentran expresadas en la Tabla L y los datos relacionados con las muestras que se tomaron en cada reacción se muestran en la Tabla N.

Tabla N: Nombre y condiciones de síntesis de los polímeros funcionalizados.

Nombre	Condiciones de síntesis de la cadena polimérica activa					Condiciones en las que se realizó la reacción de funcionalización				
	r_1	r_2	r_3	T. ($^{\circ}C$)	tiempo (min.)	I (mmol)	Agente Funcionalizante	r_4	tiempo (min.)	Mw esperado
PBOH	9	4	1	60	60	4.34	Oxido de Propileno	2	30	10000
PBFTAL							Anhídrido Ftálico	4	30	12000

r_1 = volumen de disolvente/ volumen de monómero

r_3 = moles de trialquil Al / moles de iniciador

I = Cantidad de iniciador.

r_2 = moles de Alcóxido de Ba / moles de iniciador

r_4 = moles de AF agregadas / moles de AF necesarias

Tabla O: Nombre y momento de toma de las muestras durante la funcionalización.

Nombre	Momento en que debe tomarse la muestra
PBSF	Antes de agregar el agente funcionalizante
PBOH ó PBFTAL (según sea el caso)	Una vez terminada la reacción de funcionalización.

Nota: La forma en que debe tomarse y tratarse cada muestra es la misma mencionada en las secciones anteriores.

Por último, es importante mencionar que cada reacción fue repetida en tres ocasiones, con el fin de comparar los resultados de la caracterización de cada producto obtenido.

2.3.3.3 PROCEDIMIENTO.

El procedimiento empleado para la síntesis de estos polímeros funcionalizados, es muy similar al empleado en la síntesis de polímeros acoplados, y consiste en lo siguiente:

1. Acondicionamiento del sistema de reacción.
2. Introducción del disolvente y fijación de la temperatura a la cuál se realizará la reacción.
3. Eliminación de impurezas en el sistema de reacción.
4. Inyección del iniciador, modificador y catalizador.
5. Entrada del monómero.
6. Formación del polibutadienil-litio con un contenido de enlaces 1,4-trans mayor o igual al 80 %
7. Toma de la muestra PBSF: En este caso, como se puede ver en la sección 1.4, se empleó el óxido de propileno para dar origen a una especie activa que, además de proporcionar el polímero funcionalizado con un grupo -OH terminal, sirvió como intermediario en la obtención del polímero funcionalizado con un grupo -COOH terminal. Por ello, para poder calcular el grado de funcionalización alcanzado en cada reacción, fue necesario tomar una muestra del polímero no funcionalizado (PBSF). Para tomar esta muestra únicamente se debe expulsar una cantidad suficiente del polímero normal de butadieno en un recipiente y darle el tratamiento mencionado en el paso 7 de la sección 2.3.1.2.
8. Inyección del óxido de propileno: Una vez tomada la muestra PBSF, se procede a inyectar el óxido de propileno, en la misma forma que se inyectaron los otros reactivos, y se le deja reaccionar con el polímero de butadieno durante 10-20 minutos.
9. Obtención de PBOH: Después de 15 - 20 minutos de agregado el óxido de propileno, se procedió a vaciar la mitad de la solución del reactor en un recipiente, de la forma descrita en el paso 7 de la sección 2.3.1.2, y se le agregó una pequeña cantidad de la disolución de antioxidante, para almacenarla y proceder a su purificación una vez terminado el experimento.

10. Introducción del Anhídrido Ftálico: Luego de desalojar la mitad de la mezcla reaccionante para obtener PBOH, se procedió a introducir la disolución de anhídrido ftálico, empleando una jeringa para este fin, y se le dejó reaccionar por un periodo de 10-20 minutos mas.
11. Obtención de PBFTAL: Por último, se desaloja el contenido del reactor en un recipiente y se le da el mismo tratamiento que al polímero PBOH para proceder a la limpieza del reactor.
12. Lavado del reactor.

2.3.3.4 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN.

Para determinar el grado de funcionalización alcanzado, que en este caso se puede entender como el porcentaje de cadenas poliméricas en cuyo extremo se logró colocar un grupo funcional, se empleó la relación siguiente:

$$n_{SA} = \frac{m_{NF}}{Mw_{NF}} \approx \frac{m_F}{Mw_F}$$

En este caso: n_{SA} = Cantidad de cadenas poliméricas activas capaces de ser funcionalizadas expresada en mol
 m = Masa de polímero en gramos.
 Mw = Peso molecular promedio en peso del polímero.
 NF = Hace referencia al polímero no funcionalizado.
 F = Hace referencia al polímero funcionalizado.

Lo anterior se establece considerando que la diferencia entre el Mw del polímero no funcionalizado y el Mw del polímero funcionalizado, ocasionada por la presencia del grupo OH en el polímero funcionalizado, no es significativa al considerar el Mw de la cadena polimérica que ambos tienen en común.

Así que, si consideramos el valor de n_{SA} como el valor máximo de cadenas poliméricas en cuyo extremo final se debería tener un grupo funcional; y n_F como la cantidad de cadenas poliméricas en cuyo extremo final se encuentra presente el grupo funcional; por lo tanto, el porcentaje de funcionalización (% F) fue definido como:

$$\% F = \frac{100 n_F}{n_{SA}}$$

Donde n_{SA} y n_F son cantidades molares.

La forma en que se determinó el valor de n_f se muestra mas adelante, en la sección referente a la caracterización por valoración química.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS.

Como se anotó en la descripción del procedimiento experimental, la caracterización de los polímeros sintetizados jugó un papel muy importante para conocer los resultados obtenidos tanto del grado de acoplamiento como del grado de funcionalización logrado en cada caso. Enseguida se muestra la forma en que deben tratarse las muestras de polímero, de acuerdo con la técnica de caracterización que se vaya a emplear para su análisis.

2.4.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).

Dado que esta técnica se empleará para determinar el factor de absorbanza F , con lo que se podrá determinar la microestructura de los polímeros sintetizados empleando los espectros de IR, mediante el método descrito en la sección 1.6.2. La forma de preparar las muestras para ser analizadas mediante RMN es la siguiente:

- Se prepara una disolución del polibutadieno estándar, en cloroformo deuterado ($CDCl_3$), con una concentración del 5% p/v.
- Después de elaborada la disolución del polibutadieno estándar, esta se envía al laboratorio de RMN de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) para su análisis mediante H^1 RMN.
- El equipo y las condiciones bajo las cuales se realizó el análisis de la muestra son: Espectrómetro BRUCKER AC300 a 300 MHz y 30°C, los desplazamientos químicos para los diferentes tipo de átomos de H fueron determinados a partir del desplazamiento del cloroformo ($CHCl_3$), el cual es de 7.26 ppm relativas al tetrametilsilano (TMS), el ancho espectral fue de 3400 Hz (11.3ppm), con un pulso de 7.9 μ segundos (pulso de 90°) y con un número de puntos adquiridos de 16K (16000), a una velocidad de repetición de 10.3 segundos.

2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR).

Para llevar a cabo la preparación de las muestras a analizar mediante esta técnica, fue necesario tomar en cuenta que los polímeros a analizar tenían que

purificarse según los procedimientos descritos para cada tipo de polímero en las secciones anteriores. Una vez que el polímero fue purificado, la muestra se trató mediante los siguientes pasos:

- Se pesó aproximadamente 0.115 g del polímero a analizar y se colocó dentro de un matraz aforado de 10 mL.
- Luego, se agregó CCl_4 (Tetracloruro de carbono) al interior del matraz hasta alcanzar la marca de aforo del mismo, y se agitó hasta lograr que el polímero se disolviera totalmente.
- Una vez lograda la disolución del polímero, el matraz fue sellado de la mejor forma posible y enviado al laboratorio de espectroscopia de IR de la USAI para su análisis con un espectrómetro NICOLET 20SXB.

2.4.3 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC).

En el caso del análisis de los polímeros sintetizados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), estos fueron tratados de la siguiente forma:

- Se pesó 0.012 g del polímero a analizar y previamente purificado.
- El polímero fue disuelto dentro de un matraz aforado de 5 mL empleando THF (Tetrahidrofurano) como solvente.
- Se filtró la solución obtenida empleando un filtro con un tamaño de poro de 40 micras para separar las trazas de polímero que no se hayan disueltos y que pudiesen afectar al equipo que se empleó para su análisis. El proceso de filtración se repitió por lo menos en tres ocasiones antes del análisis de la muestra.
- La muestra del polímero fue analizada empleando un cromatógrafo WATTERS 1050, a una T de columna de 40 °C y empleando un flujo de la solución del polímero de 0.5 mL / min.

2.4.4 VALORACIÓN QUÍMICA.

Dado que la determinación del grado de funcionalización se hizo mediante valoración química, y esta es una técnica muy susceptible a la presencia de impurezas, principalmente restos de los reactivos empleados como agentes funcionalizantes, fue necesario que los polímeros sintetizados se purificaran en la

medida de lo posible para obtener datos con mayor confiabilidad. La manera de purificar cada uno de los polímeros sintetizados estuvo en función de los posibles contaminantes que estos pudiesen tener, principalmente la remoción del exceso de funcionalizante, que en un momento dado pudiesen influir en la determinación del grado de funcionalización alcanzado para cada reacción estudiada, y la remoción del disolvente de las muestras de polímero.

Por lo anterior, se consideró conveniente dividir esta sección en dos partes, la primera de ellas dedicada a la descripción del método a emplear para la purificación de los polímeros funcionalizados y la segunda, dedicada al procedimiento empleado para realizar la valoración de cada uno de los grupos funcionales, según el polímero del que se trate.

2.4.4.1 PURIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

Purificación del PBOH.

Para retirar el disolvente y el exceso de agente funcionalizante, presentes en el producto final de la reacción de funcionalización, se optó por emplear un método sencillo, rápido y que permite obtener el polímero funcionalizado con una alta pureza, pero cuyo inconveniente principal radica en la cantidad a emplear de cada uno de los reactivos, como se describe enseguida:

- Primero es necesario precipitar el polímero disuelto de la muestra obtenida al final de la reacción, lo cual se hizo agregando i-propanol en exceso a dicha solución.
- Una vez que el polímero fue precipitado se procedió a separarlo de la solución mediante filtración, y posteriormente se colocó dentro de un desecador a vacío durante 24 hrs., empleando cloruro de calcio como agente desecante.
- El polímero seco, se lavó con ciclohexano en 3 ocasiones para retirar la mayor cantidad posible de impurezas al polímero, principalmente el exceso de óxido de propileno, dejando secar el polímero durante 24 hrs. entre cada lavado.

Purificación de PBFTAL.

En este caso el método de purificación es un poco más largo debido a que es necesario retirar el excedente de anhídrido ftálico de la solución donde se encuentra disuelto el polímero, y para ello se procede de la siguiente forma:

- Para separar el polímero del resto de la disolución se agrega HCl 0.1 M a la mezcla de reacción ,tan pronto como ésta sea desalojada del reactor, con la finalidad de desactivar el polímero y obtener dos fases a separar.
- Las dos fases obtenidas después de agregar el HCl se separan empleando un embudo de separación, y se procede a eliminar el exceso de disolvente de la fase orgánica mediante su evaporación.
- Una vez que se ha retirado la mayor cantidad posible de disolvente del polímero, se procedió a secar el polímero colocándolo dentro de un desecador a vacío , empleando cloruro de calcio como agente desecante, por un periodo de 24 hrs.
- Después de secar el polímero, este fue disuelto en Acetona, con la finalidad de disolver tanto el polímero como el agente funcionalizante que no hubiese reaccionado.
- Enseguida se reprecipitó el polímero, empleando metanol; y finalmente se separó del resto de la disolución por decantación.
- La disolución y reprecipitación del polímero se repitieron en tres ocasiones , al término de las cuales, se dejó secar el polímero por un periodo de 24 hrs. dentro de un desecador a vacío, empleando cloruro de calcio como agente desecante.

2.4.4.2 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN VIA TITULACIÓN QUÍMICA.

Determinación del grado de funcionalización en PBFTAL (Grupos -COOH)

Para determinar el porcentaje de funcionalización en PBFTAL (Grupos -COOH), se procedió de la forma siguiente:

- Se tomó 0.4 g de polímero seco y se colocó en un matraz de vidrio.
- El polímero fue disuelto en una mezcla de THF-Tolueno 50:50 volumen .
- La muestra se sometió a agitación magnética durante 10 minutos.
- Se agregaron 2 – 3 gotas de fenoftaleina como indicador.
- La mezcla se tituló empleando KOH en metanol 0.04M.

- La determinación del punto de equivalencia se realizó visualmente y la prueba se hizo por triplicado.

Determinación del grado de funcionalización en PBOH (Grupos –OH)

Para la determinación de grupos hidroxilo en la cadena polimérica de PBOH se empleó el método siguiente⁽²⁶⁾:

- Se preparó una mezcla (A) compuesta por: 2.4 g de ácido p-toluensulfónico, 60 mL de ácido acético y 8.5 mL de anhídrido acético.
- Se colocó 2 g del polímero funcionalizado (PBOH) dentro de un matraz, se agregó 5 mL de la mezcla (A) y se calentó a 50 °C durante 30 minutos.
- Se agregó 2 mL de agua y se agitó, posteriormente se añadió 5 mL de una solución 1:1 en volumen de piridina-agua.
- La solución se dejó reposar durante 5 minutos ,al término de los cuales se observa un precipitado.
- El precipitado se disolvió en cloroformo (aprox. 25 mL.).
- La disolución formada se tituló con KOH 0.2 M en metanol empleando fenoftaleína como indicador.
- Se realizó el mismo procedimiento para una muestra de polímero no funcionalizado que sirvió como blanco.
- La determinación del punto de equivalencia se realizó visualmente y la prueba se hizo por triplicado.

2.4.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Para analizar el polímero mediante DSC, se procedió de la siguiente forma:

- Se tomó de 15 - 20 mg. del polímero seco y se colocó en una charola de aluminio dentro del equipo, en la celda respectiva a la muestra.
- Se colocó una charola de aluminio vacía dentro del equipo, en la celda especificada al material de referencia.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

- Las muestras fueron analizadas en un rango de temperatura de -130 a 130 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C / minuto bajo una atmósfera de nitrógeno y empleando nitrógeno líquido como medio de enfriamiento.
- Una vez hecha la lectura, los recipientes empleados para la muestra y referencia se desechan y se limpia el equipo.

**PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE
RESULTADOS**

59A

3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 CONDICIONES DE REACCIÓN

TEMPERATURA:

Los resultados obtenidos en los experimentos descritos en las Tablas H. I y J de la sección 2.3.1.1, y que tuvieron como propósito la determinación de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo y cantidades de alcóxido de bario y trióxido de aluminio), se muestran a continuación, aclarando que cada experimento se realizó por lo menos en tres ocasiones y que los resultados mostrados son el promedio, ó los mas cercanos a él, de los obtenidos para cada experimento.

Primero se muestran los resultados de los experimentos 1 a 4 , de donde se obtuvo la temperatura mas adecuada para llevar a cabo la reacción de polimerización, dentro del rango de T estudiado. Esto se hizo mediante el análisis de los perfiles de % de conversión vs. tiempo obtenidos a las temperaturas de reacción propuestas, los cuales se muestran en el siguiente grafico:

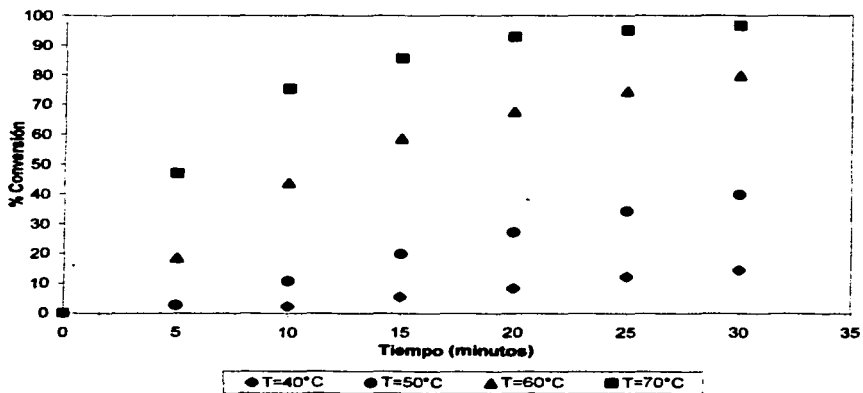


Figura 14: Perfiles % de conversión vs. tiempo a distintas temperaturas

Como se observa en la figura anterior, para la reacción de polimerización del 1,3- butadieno el % de conversión alcanzado en cada reacción, dentro del rango de tiempo estudiado, aumenta al aumentar la temperatura de reacción, por lo que la temperatura mas adecuada para llevar acabo la síntesis del polibutadieno sería 70°C, sin embargo, considerando que la temperatura de ebullición del ciclohexano es de 80°C y que la reacción de polimerización es exotérmica, se optó por realizar todas las reacciones a una temperatura de 60°C para evitar una posible evaporación del ciclohexano, lo que provocaría un aumento en la presión del sistema de reacción haciendo mas difícil la inyección de los otros reactivos al reactor.

MICROESTRUCTURA

Como primer paso para determinar la microestructura de los polímeros sintetizados, empleando el método descrito en la sección 1.6.2, es necesario determinar la microestructura de un polibutadieno, que será considerado como estándar, mediante H¹RMN y espectroscopia de IR, con el fin de determinar el valor del factor F, con el cual se podrá determinar la microestructura del resto de los polímeros empleando únicamente la espectroscopia de IR.

A continuación se muestran los resultados obtenidos, mediante H¹RMN y espectroscopia de IR, en la determinación de la microestructura del polibutadieno estándar, aclarando que los espectros correspondientes se muestran en el apéndice 1.

Tabla P: Resultados de H¹RMN y espectroscopia de IR para el polibutadieno estándar.

<i>Datos obtenidos:</i>			
H¹RMN			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
M	0.115 g	Z _B	0.96
PM	50000 g/mol	Z _C	20.32
Z _A	8.81	Z _{C'}	8.06
Z _{A'}	4.34	Z _{C''}	12.26
Z _{A''}	4.37		
Espectroscopia de IR			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Absorbancia (λ=968 cm ⁻¹)	0.570	Absorbancia (λ=913 cm ⁻¹)	0.135

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

<i>Resultados obtenidos:</i>			
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
M_1	0.48	% Cis	32.0
M_2	2.48	% Trans	51.8
(Cis / Trans)	0.6182	F_{trans}	10.43
% Vinilos	16.2	$F_{vinilos}$	13.80
% Cis + % Trans	83.8		

Nota: Estos resultados se obtienen empleando las ecuaciones B, C, D y F de la sección 1.6.2.

Posteriormente, para determinar las cantidades de alcóxido de bario y trialquil aluminio que habrían de emplearse para la síntesis de polibutadieno con un contenido de enlaces 1,4-Trans $\geq 80\%$, se analizaron los resultados de los experimentos 5 a 10, siendo el aspecto principal a considerar la cantidad de enlaces 1,4-Trans logrado en cada uno de ellos, lo cual se muestra en la Tabla Q.

Tabla Q: Porcentaje de enlaces 1,4-Trans alcanzado en los experimentos 5-10

Experimento	r_2	r_3	T (°C)	% enlaces 1,4-Trans en el polímero
5	2	0	60	55.02
6	2	1	60	65.76
7	4	0	60	61.87
8	4	1	60	90.69
9	6	0	60	67.10
10	6	1	60	90.72

Como se puede observar en la Tabla N, el porcentaje mayor de enlaces 1,4-Trans alcanzado es de 90.69 %, sin embargo, se consideró que las cantidades de alcóxido de bario y trialquil aluminio más adecuadas para llevar a cabo la síntesis del polibutadieno alto trans corresponden a una relación molar alcóxido de bario/ n-butil litio (r_2) = 4 y a una relación molar de trialquil aluminio/ n-butil litio (r_3) = 1, correspondientes al experimento 8, debido a que se logra un porcentaje de enlaces 1,4-Trans prácticamente igual al alcanzado en el experimento 10 pero con una cantidad menor de alcóxido de bario.

Una vez que se determinaron las cantidades de 2-Etilhexóxido de bario y de Trioctilaluminio a emplear, así como el % de enlaces 1,4-Trans en el polibutadieno obtenido bajo dichas condiciones, se procedió a caracterizar completamente al polímero, estructuralmente hablando, determinando el porcentaje de enlaces 1,4-Cis y 1,2-Vinilo que dicho polímero posee, de la forma descrita en la sección 1.6.2 del Desarrollo Experimental, los resultados se muestran en la Tabla R.

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla R: Microestructura del polibutadieno obtenido empleando 2-Etilhexóxido de Bario y Trióctilaluminio como modificadores y del polibutadieno normal.

Microestructura Polibutadieno Normal		Microestructura Polibutadieno Alto Trans	
Tipo de Enlace	Porcentaje	Tipo de Enlace	Porcentaje
1,4 - Trans	51.8	1,4 - Trans	90.89
1,4 - Cis	32.0	1,4 - Cis	3.31
1,2 - Vinilo	16.2	1,2 - Vinilo	6.00

Nota: Los análisis de IR y ¹H RMN del polibutadieno tomado como estándar, así como, el espectro de IR de los polibutadienos obtenidos al emplear el 2-Etilhexóxido de Bario y Trióctilaluminio como modificadores, en las distintas relaciones probadas en los experimentos 5 a 10 de la Tabla I, se muestran en el Apéndice 1.

Por otra parte, y solo de manera cualitativa, se empleó la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), mediante la cual se pudo comparar el comportamiento térmico del polibutadieno alto trans y el de el polibutadieno común, ya que se ha reportado⁽²⁰⁾ que el polibutadieno alto trans obtenido por otros medios de síntesis (esencialmente empleando catalizadores tipo Ziegler-Natta), posee dos cambios térmicos característicos en el rango de temperatura de -130 a 130 °C, una temperatura de transición vítrea (T_g) y una temperatura de fusión (T_m), a diferencia del polibutadieno normal que solo muestra T_g. En seguida se muestran los resultados obtenidos mediante DSC para el polibutadieno normal y el polibutadieno alto trans (obtenido en el experimento 8).

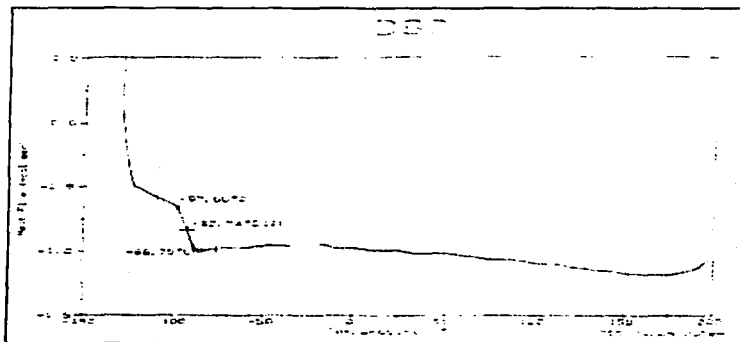


Figura 15: DSC del polibutadieno normal

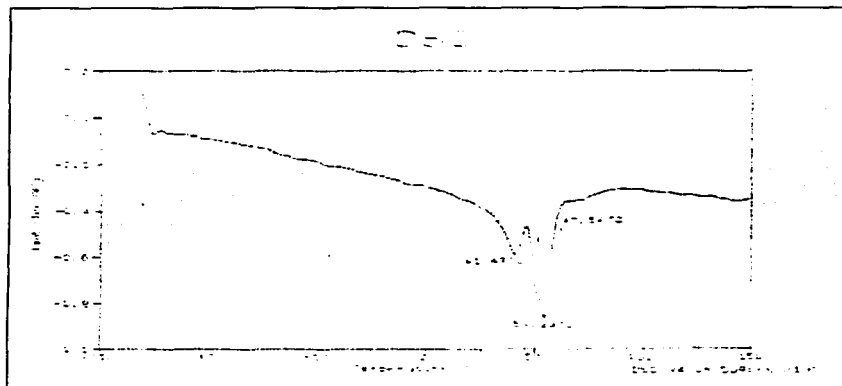


Figura 16: DSC del polibutadieno alto trans (% trans mayor a 80)

Como se puede observar en las figuras 15 y 16, el polibutadieno "normal" muestra una $T_g = -92\text{ }^{\circ}\text{C}$, en tanto que el polibutadieno con un alto contenido de enlaces 1,4-trans, obtenido en el experimento 8, muestra una $T_g = 41.47\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una $T_{\text{fusión}} = 54.99\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que implica que el polibutadieno sintetizado en el experimento 8 tiene una estructura más cristalina que el polibutadieno normal, con lo que se comprueba un contenido mínimo de enlaces 1,4-trans del 75 % según lo dicho al final del punto D en la sección 2.3.1.1.

TIEMPO DE REACCIÓN

Finalmente, para conocer el desarrollo de la reacción de polimerización, se tomaron muestras del interior del reactor a diferentes tiempos (exp. 11), y se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar el peso molecular del polímero correspondiente a cada muestra. Los datos relacionados con cada muestra se encuentran ilustrados en la Figura 17 y reportados en la Tabla R, como se muestra a continuación.

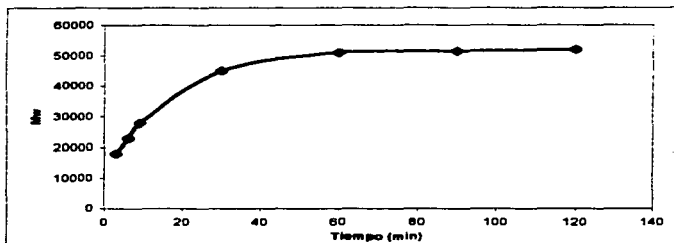


Figura 17: Variación del peso molecular (M_w) en función del tiempo de reacción durante la síntesis del polibutadieno alto trans.

Tabla S: Peso molecular del polibutadieno alto trans a diferentes tiempos de reacción

Nombre	Tiempo (min)	IP*	Mn	$M_{w,GPC}$	$M_{w,real}^{(1)}$
CIN1	3	1.27	27837	35372	17686
CIN2	6	1.18	37118	43953	21976
CIN3	9	1.55	34946	56327	28163
CIN4	30	1.57	57358	92575	46287
CIN5	60	1.20	85982	103422	51711
CIN6	90	1.29	81083	104488	52244
CIN7	120	1.26	81742	103312	51656

* IP = Índice de Poldispersidad

(1) Por cuestiones relacionadas al cromatógrafo empleado se tiene que, el peso molecular reportado por el equipo ($M_{w,GPC}$) es el doble del peso molecular real ($M_{w,real}$)

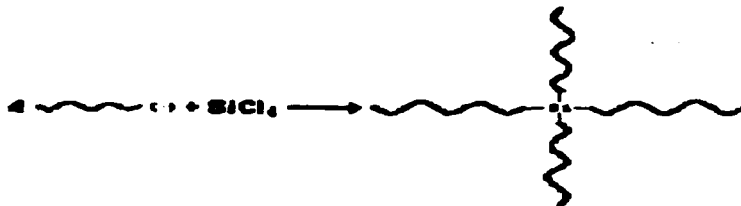
Nota: Los cromatogramas obtenidos via GPC de cada una de las muestras mencionadas en la Tabla S se encuentran en el Apéndice 2.

Al analizar los datos mostrados en la Tabla P, se observa que el peso molecular peso (M_w) de la muestra CIN5, con un tiempo de reacción =1 h, varía relativamente poco al M_w de las muestra CIN6 y CIN7, por lo que se consideró que este sería el tiempo de reacción de los experimentos posteriores.

3.2 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE ACOPLAMIENTO

Para conocer si el polibutadienil litio con un alto contenido de enlaces 1,4-Trans era capaz de formar polímeros acoplados, se puso en contacto al polímero "vivo" y al SiCl_4 (agente acoplante), inmediatamente después de que se produjo el polímero lineal, bajo las siguientes condiciones: $T = 60^\circ\text{C}$, $r_2 = 4$, $r_3 = 1$ y un tiempo de reacción de 1 h, las cuales se determinaron en función de los resultados obtenidos en los experimentos 1 a 11.

Al emplear el tetracloruro de silicio como agente acoplante la reacción esperada es la siguiente:



Así que, en caso de ser posible la reacción de acoplamiento entre el polibutadienil litio y el SiCl_4 , el polímero acoplado debería tener un peso molecular mayor al polímero normal y, dado de que cada una las ramas del polímero acoplado poseen pesos moleculares similares entre sí, el polímero acoplado tendría un peso molecular de 2 a 4 veces mayor que el polímero lineal, dependiendo del grado de acoplamiento.

El peso molecular promedio en peso (M_w) de los polibutadienos alto trans acoplados se muestra en la Tabla T.

Tabla T: Pesos moleculares de los polímeros acoplados con SiCl_4 .

Nombre	IP	Mn	MW_{gpc}	MW_{real}	No. de Ramas
PBSA	1.17	59852	70141	35070	1.0
PBACOP I	1.77	78914	140101	70050	2.0
PBACOP II	1.32	128322	170560	85280	2.4

Nota: Los cromatogramas de GPC de los polímeros acoplados se muestran en el Apéndice 3.

De los datos mostrados en la Tabla T se tiene que, el peso molecular del polibutadieno PBACOP II (producto final de la reacción de acoplamiento), posee un Mw 2.4 veces mayor al polibutadieno PBSA (polímero lineal) , del cual se origina, por lo que, considerando que el número de ramas del polímero acoplado debe ser un número entero entre 2 y 4, que el Mw del polibutadieno PBACOP I, obtenido al agregar solo la mitad del SiCl_4 al reactor, es 2 veces mayor al de PBSA, y que el índice de polidispersidad (IP) es alto, lo que implica que no hay homogeneidad en la longitud de las cadenas poliméricas, por lo que se puede asegurar que PBACOP posee, como máximo, 3 ramas unidas al núcleo de silicio, lo que se atribuye a la presencia de venenos en el sistema de reacción, principalmente aire o humedad introducidos al reactor al momento de inyectar el agente acoplante, que inactivan las cadenas poliméricas disminuyendo el grado de acoplamiento.

3.3 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN

Para determinar la presencia de grupos $-\text{OH}$ al final de las cadenas de polibutadieno fue necesario transformar los grupos $-\text{OH}$ en grupos $-\text{COOH}$, empleando el método descrito en la sección 2.4.4.2 , debido a que no es posible cuantificar el grupo $-\text{OH}$ a través de las técnicas analíticas que se tienen implementadas en el laboratorio.

Una vez hecho lo anterior, se procedió a determinar el grado de funcionalización alcanzado para cada reacción, empleando las relaciones mostradas en la sección 2.3.3.4. Los resultados obtenidos son:

Tabla U: Peso Molecular de los polímeros funcionalizados con grupos $-\text{OH}$.

Nombre	I.P	Mn	Mw _{gpc}	Mw _{real}
PBOH1	1.267	13412	16997	8499
PBOH2	1.249	13299	16614	8307
PBOH3	1.253	13354	16803	8402
Promedio	1.256	13355	16805	8402

Nota: Por cuestiones referentes al cromatógrafo empleado, el peso molecular reportado por el mismo es equivalente a 2 veces el peso molecular real del polímero analizado.

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla V: Grado de funcionalización obtenido para el polibutadieno con grupo -OH terminal.

Muestra	Vol. de KOH consumido ($V_b - V_m$) ⁽¹⁾ (mL)	Grupos OH esperados (mol)	Grupos OH determinados ⁽²⁾ (mol)	Grado de funcionalización (%)
PBOH1	0.90	5.88 E-5	4.50 E-5	76.5
PBOH2	0.95	6.02 E-5	4.75 E-5	78.9
PBOH3	0.90	5.95 E-5	4.50 E-5	75.6
Promedio	0.475	5.95E-5	4.58 E-5	77.0

- (1) Los subíndices b y m se refieren al blanco (b) y la muestra (m) respectivamente.
 (2) La cantidad de grupos OH se determinó de forma indirecta, valorando la cantidad de ácido acético producido en la reacción entre polímero con grupos -OH al final de la cadena y el anhídrido acético, que se muestra en la sección 1.7.5.

Tabla W: Grado de funcionalización obtenido para el polibutadieno con grupo -COOH terminal.

Muestra	Vol. de KOH consumido ($V_b - V_m$) ⁽¹⁾ (mL)	Grupos COOH esperados (mol)	Grupos COOH valorados (mol)	Grado de funcionalización (%)
PBFTAL1	0.45	5.88 E-5	2.25 E-5	38.26
PBFTAL2	0.50	6.02 E-5	2.50 E-5	41.60
PBFTAL3	0.45	5.95 E-5	2.25 E-5	37.81
Promedio	0.48	5.95E-5	2.33 E-5	39.22

- (1) Los subíndices b y m se refieren al blanco (b) y la muestra (m) respectivamente.

Adicionalmente, se corroboró la presencia de los grupos carboxílicos en el polímero PBFTAL analizando el espectro de IR obtenido para este (Figura 18), cuyos resultados mas importantes se muestran en las Tablas X e Y.

Tabla X: Grupos funcionales localizados en el espectro de IR del polímero no funcionalizado.

Grupo funcional identificado	Longitud de onda Característica (nm)	Longitud de onda atribuida al gpo. funcional (nm)
C-C-O	1290	1314
CH ₂	1441	1432
C=C	1600	1600
H-C-H	2938 , 2845	2916 , 2844
Enlace 1,2 -Vinilo	914	913
Enlace 1,4 - Trans	968	968

Tabla Y : Grupos funcionales localizados en el espectro de IR del polímero PBFTAL.

Grupo funcional identificado	Longitud de onda Característica (nm)	Longitud de onda atribuida al gpo. funcional (nm)
C-C-O	1290	1286
C=O	1704	1729
CH ₂	1441	1447
C=C	1600	1600
H-C-H	2938 , 2845	2920 , 2845
Enlace 1,2 -Vinilo	914	914
Enlace 1,4 - Trans	968	968

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

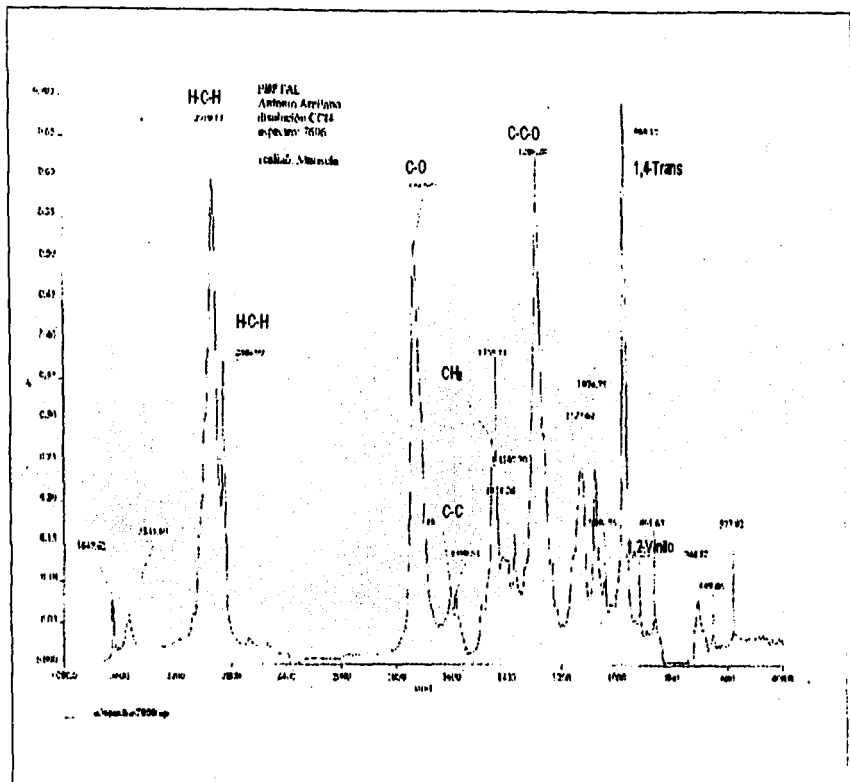


Figura 18: Espectro de IR del polímero PBFTAL

CONCLUSIONES

FOA

CONCLUSIONES.

Con base en los resultados obtenidos en los experimentos 5-10, se puede concluir que el empleo del 2-Etilhexóxido de bario y el Trioctilaluminio, presuntamente mediante la formación de un complejo Ba / Al, favorece la formación de enlaces 1,4-Trans en la cadena polimérica, permitiendo alcanzar un porcentaje alrededor del 90% como máximo, pero a la vez genera un aumento en el índice de polidispersidad del polímero resultante ($IP \approx 1.5$), lo que representa un grado considerable de heterogeneidad en la longitud de las cadenas, y por tanto en el peso molecular de las mismas.

En cuanto al orden de agregación de los reactivos, se observó en forma práctica que, para lograr un alto contenido de enlaces 1,4-Trans en el polibutadieno, es indispensable que los reactivos sean agregados estrictamente en el siguiente orden:

- n- Butil litio (iniciador)
- 2-Etilhexóxido de bario (primer componente del complejo que favorece la formación de enlaces 1,4-Trans).
- Trioctilaluminio (segundo componente del complejo que favorece la formación de enlaces 1,4-Trans).
- 1,3-Butadieno (Monómero)

Lo anterior obedece principalmente a que cuando se agregaba el trioctilaluminio después de haber agregado el n-butil-litio, y en ausencia del alcóxido de bario, la reacción de polimerización no se llevaba a cabo y, por otro lado, se observó que para favorecer formación de enlaces 1,4-Trans es indispensable el empleo del alcóxido de bario y el trioctilaluminio, ya que de faltar alguno de ellos no es posible lograr un porcentaje de enlaces 1,4-trans mayor al 70% como se muestra en los resultados obtenidos en los experimentos 5 a 10, lo que obliga a que el alcóxido de bario se agregue después de agregar el n-butil-litio.

Por otra parte, en base a los resultados obtenidos en las reacciones de acoplamiento, queda demostrado que el polibutadienil litio alto trans es capaz de reaccionar con agentes acoplantes, en este caso $SiCl_4$, haciendo posible la obtención de polímeros acoplados con una microestructura predeterminada. Sin embargo, también se puede concluir que el método empleado para la obtención del polibutadienil-litio con alto contenido de enlaces 1,4-trans, no permite un control sobre el peso molecular de los polímeros acoplados, dado que los polímeros precursores muestran índices de polidispersidad (IP) relativamente altos, y que el grado de acoplamiento obtenido (75%) es bajo en comparación con las reacciones de acoplamiento empleando polibutadieno "normal", donde se ha

CONCLUSIONES

reportado un 100% de acoplamiento y un mejor control del peso molecular⁽²⁷⁾, por lo que habría que mejorar el método empleado para lograr polímeros acoplados con morfología, peso molecular y microestructura predeterminadas.

En el caso de las reacciones de funcionalización del polibutadienil litio alto trans con el óxido de propileno y el anhídrido ftálico, los resultados muestran que el grado de funcionalización alcanzado en ambos casos es prácticamente igual al reportado en otros trabajos^(9,25,26), donde se obtiene un 40% de funcionalización al emplear anhídrido ftálico y un 70% de funcionalización empleando el óxido de propileno, en la obtención de polibutadieno funcionalizado por medio de una polimerización en solución, lo que significa que el aumento en el contenido de enlaces 1,4-trans en el polímero no afecta o favorece significativamente la reactividad del polibutadienil-litio.

Por tanto, al tener en cuenta los dos párrafos anteriores, se puede concluir que el polibutadienil litio alto trans sintetizado en la presente tesis posee prácticamente la misma reactividad que el normal, es decir, que el aumento en la cantidad de enlaces 1,4-Trans en la cadena polimérica no disminuye o afecta en forma alguna el carácter "viviente" ni a la reactividad del mismo.

En cuanto al método descrito en la presente tesis, se puede observar que es necesario mejorar algunos aspectos, como la forma de introducir los reactivos al reactor y los métodos de purificación de los polímeros funcionalizados. Además, sería conveniente probar otros compuestos para aumentar el contenido de enlaces 1,4-trans en la cadena polimérica manteniendo un índice de polidispersidad mas bajo, lo que implicaría un mejor control sobre el peso molecular.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Hattori Y., Kitagawa Y., "Selectively, partially hydrogenated polymer and rubber composition and impact resistant styrenic resin containing the same", E.P. Patent 0,502,305, 1989.
- 2) Halasa A. F., Carlson D.W., Hall J., "New hydrogenation catalysts for elastomers, and the process of hydrogenation", U.S. Patent 4,252,914, 1981.
- 3) Stevens M.P., "Polymer Chemistry. An Introduction", 2a Ed., Oxford University Press, USA (1990).
- 4) Alonso H.M., "Síntesis y caracterización de polibutadienos estrellados y funcionalizados obtenidos vía polimerización aniónica en solución". Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México (1997).
- 5) Alonso H.M., "Síntesis y caracterización de polibutadienos obtenidos mediante polimerización aniónica a partir de un iniciador funcionalizado". Tesis Maestría, Facultad de Química, UNAM, México (1999).
- 6) Fontanille M., "Comprehensive Polymer Science", Vol. 3, Ed. Pergamon, Gran Bretaña, (1989).
- 7) Harlan L., Brown L.T., J. Am. Chem. Soc., [92], 4664-4670, (1970).
- 8) Guzmán R.L. "Reactividad de n.BuLi y benzofenonas y Síntesis de polímeros funcionalizados". Tesis de Licenciatura, FES Cuautitlan, UNAM, México (1995).
- 9) Jaens C. T., "Síntesis y caracterización de polibutadienos funcionalizados con un grupo carboxílico terminal". Tesis de Licenciatura, FES Cuautitlan, UNAM, México (1995).
- 10) Kawanaka T., Yosioka A., Nagata M., "Analysis of Chain end modified rubber structure", Nippon Zeon Co., 1990. Doc. interno.
- 11) Okamoto K. Polym. Eng. Sci., [23], 222-225, (1983).
- 12) Reemp P., Loucheaux M.H., Bull. Soc. Chim. Fr., [252], 1497-1501, (1956).
- 13) Documento confidencial Industrias Negromex S.A. de C.V., Tamaulipas, México, 1997
- 14) Quirk R.P., Hsieh H.L., "Anionic Polymerization. Principles and Practical Applications", 1a Ed., Marcel Dekker Inc., USA (1996).

- 15) Reemp P., Lutz P., Franta E., J. Macromol. Sci.-Chem. , [A31], 891-909, (1994).
- 16) Eschwey H., Hallensleben M., Burchard W., Makromol. Chem., [173], 235-239, (1973).
- 17) Tsitsilianis C., Lutz P., Graff S., Lamps J., Reemp P., Macromol, [24], 5897-5902, (1991).
- 18) Lutz P., Reemp P., Makromol. Chem., [189], 1051-1060, (1988).
- 19) Eschwey H., Burchard W., Polymer, [16], 180-184, (1975).
- 20) Campbell D, White JR, "Polymer characterization . Physical Techniques", Chapman and Hall ,USA (1989).
- 21) Dawkins J, Richards DH, Adv. Polymer. Sci., [86], 145 ,(1988).
- 22) Mark JE, Eisenberg A, Graessley VVW., Mandelkern L., Samulski ET., Koenig JL.,Wignall GD., "Physical Properties of Polymers" , American Chemical Society, USA (1993).
- 23) Abraham R.J., Fisher J., Loftus P., "Introduction to NMR Spectroscopy", John Willey and Sons Ltd., USA (1988).
- 24) Morton M. " Anionic Polymerization. Principles and Practice", Academic Press, (1983)
- 25) Livigni I. G., Hargis H.J. "Functional Group Terminated polymers Having High 1-4 Diene Microstructure" , GenCorp Research , Akron , Ohio, USA (1990).
- 26) Podesva J., Spevacek J, Dibal J. "Hydrogenation of low-molar-mass, OH-telechelic polybutadienes . Nuclear magnetic resonance and infrared spectrometric determination of hydroxyl end groups before and after hydrogenation by diimide", Journal of Applied Polymer Science, [74], 3214-3224 (1999).
- 27) Escobar B. V., "Síntesis de polibutadieno y copolímeros de butadieno-estireno con microestructura controlada", Tesis Licenciatura, FES Cuautitlan, UNAM, México (1992).
- 28) Phillips Petroleum Company, Reporte No. 9600-83
- 29) Yasumasa Y., Shigeru I., "New Polymeric Material for Latent Heat Thermal Energy Storage", Ube Industries Ltd., Japan (2000).

BIBLIOGRAFÍA

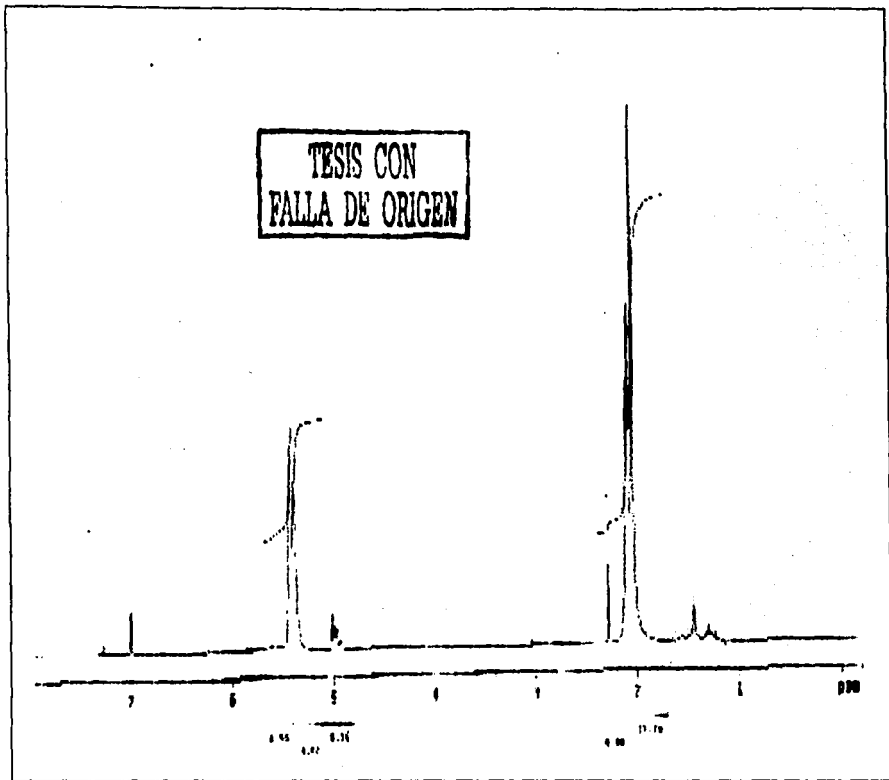
- 30) Eguiluz, "Diagnóstico de la industria de los polímeros en México", en Memorias del Segundo simposio nacional de polímeros, Urea, México (1986).
- 31) Hattori Y., Ikematu T., Ibaragi T., "Process for producing polymers or copolymers of conjugated dienes", U.S. Patent 4,424,322, 1984.
- 32) Bingham R.E., Cuyahoga F., Durts R., Livigni A., " Solution Polymerization", U.S. Patent 4,503,204, 1985.
- 33) Van Der Huizen A.A., "Anionic Polymerization Catalyst Compositions", U.S. Patent 4,996,273, 1991.
- 34) Hsu W. L., "Process for synthesizing high trans polymers", U.S. Patent 5,100,965, 1992.
- 35) Halasa A.F., "Process and catalyst system for synthesizing random trans SBR with low vinyl microstructure", U.S. Patent 6,103,842, 2000.
- 36) Gutiérrez N.M., "Caracterización por RMN de ^{13}C y ^1H de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno al azar y en bloque con microestructura y composición controladas via polimerización aniónica". Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México (1999).

APÉNDICE 1

**ESPECTROS DE IR DE POLÍMEROS
SINTETIZADOS EN LOS EXP. 5-10, ELUGRAMAS
DE LAS MUESTRAS CIN1 A CIN7 Y ESPECTROS DE
IR Y H¹ RMN DEL POLUBITADIENO NORMAL**

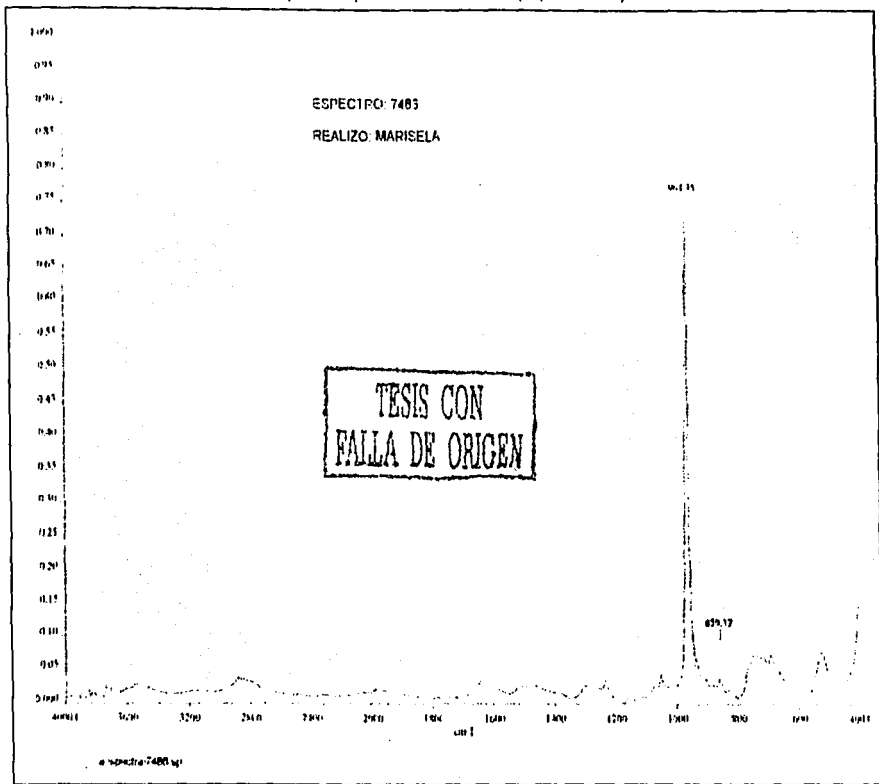
ESPECTRO DE H¹RMN DEL POLIBUTADIENO ESTÁNDAR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



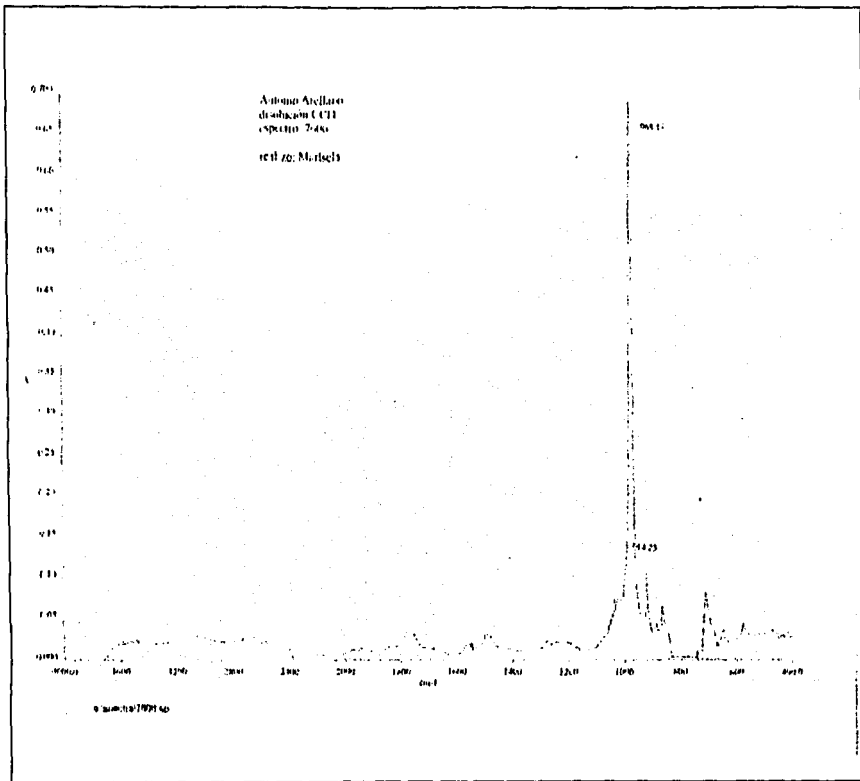
bt

Espectroscopia de IR Polibutadieno (Experimento 6)



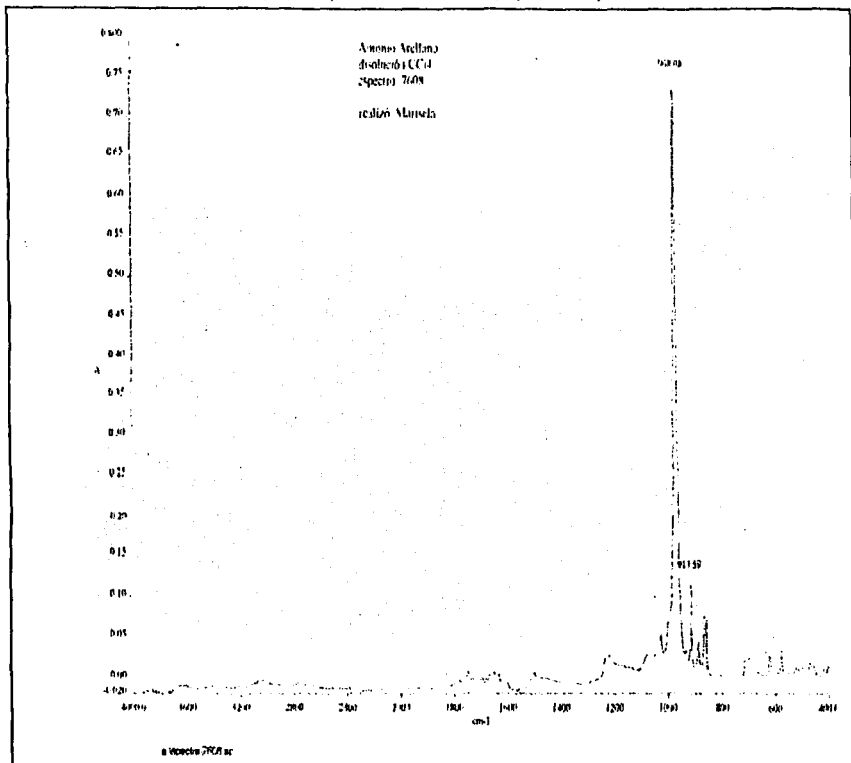
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectroscopia de IR Polibutadieno (Experimento 7)



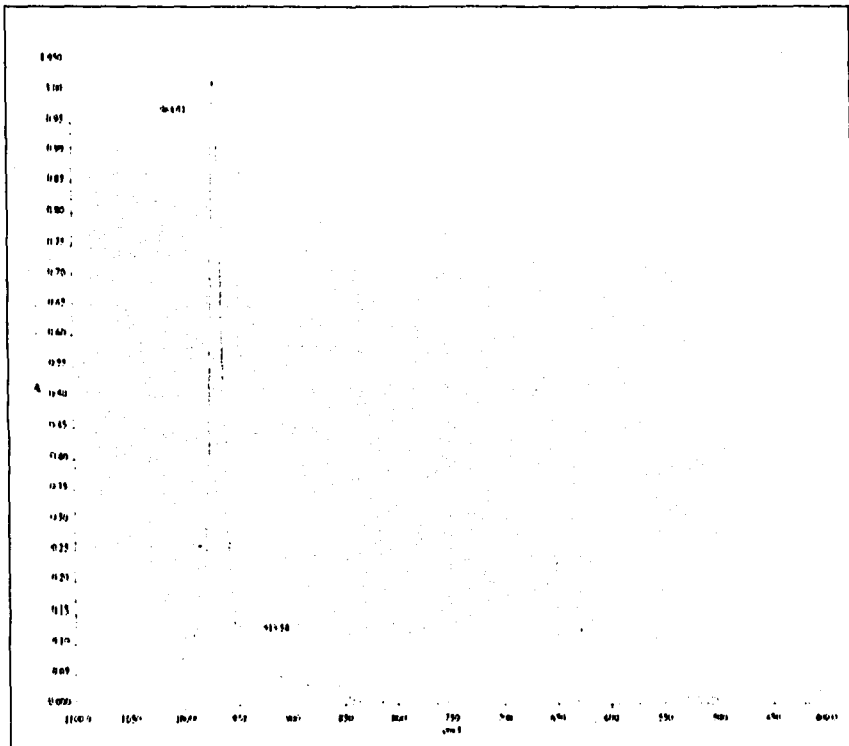
TESIS CON
 DATA DE ORIGEN

Espectroscopia de IR Polibutadieno (Experimento 9)



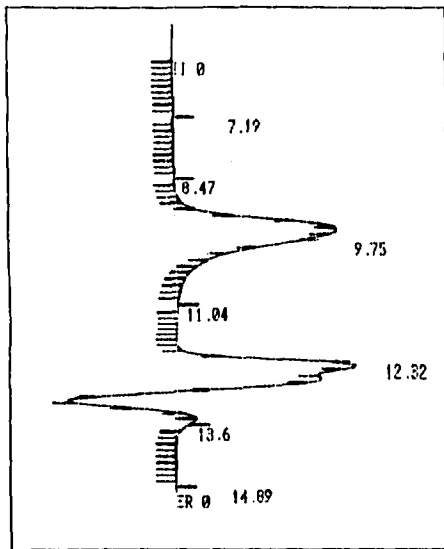
TESIS CON
 FOLIA DE ORIGEN

Espectroscopia de IR Polibutadieno (Experimento 10)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ELUGRAMA DE LA MUESTRA CIN 7

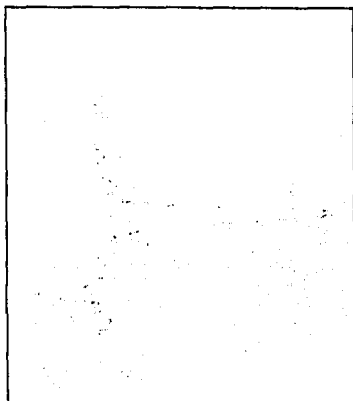


TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

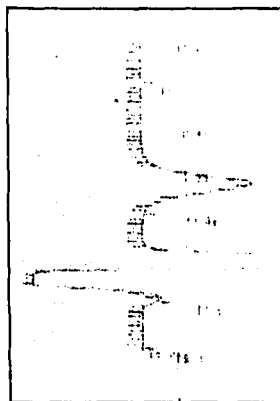
CIN 7	
M_w	103312
M_n	81742
M_z	122284
M_{z+1}	138375
PD	1.2639

ELUGRAMAS DE LAS MUESTRAS CIN 1 Y CIN 2

CIN 1



CIN 2

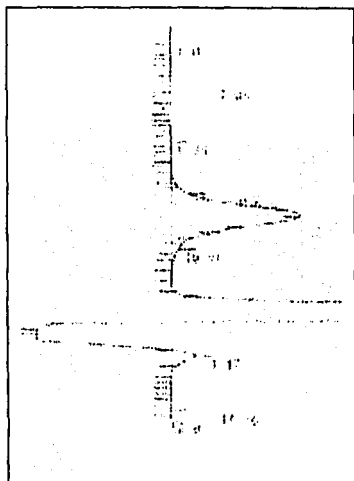


TESIS CON
FALTA DE ORIGINAL

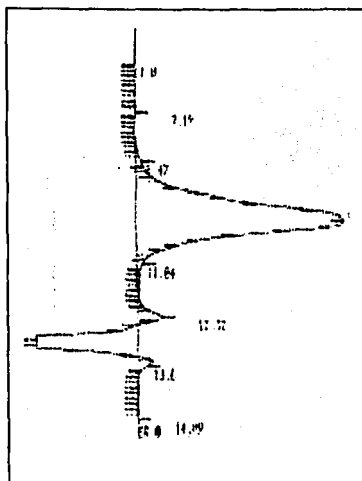
CIN 1		CIN 2	
M_w	35372	M_w	43953
M_n	27837	M_n	37113
M_z	54542	M_z	52024
M_{z+1}	95894	M_{z+1}	61135
IP	1.2706	IP	1.1843

ELUGRAMAS DE LAS MUESTRAS CIN3 Y CIN 4

CIN3



CIN4

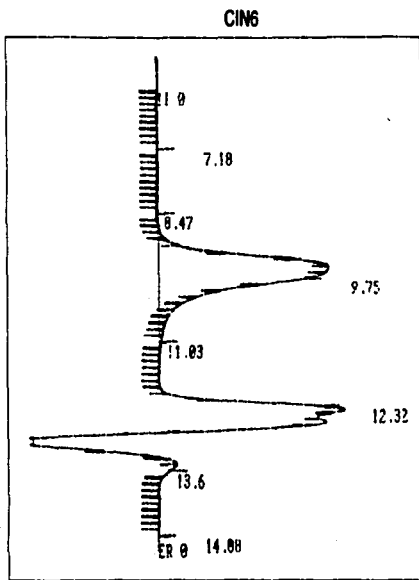
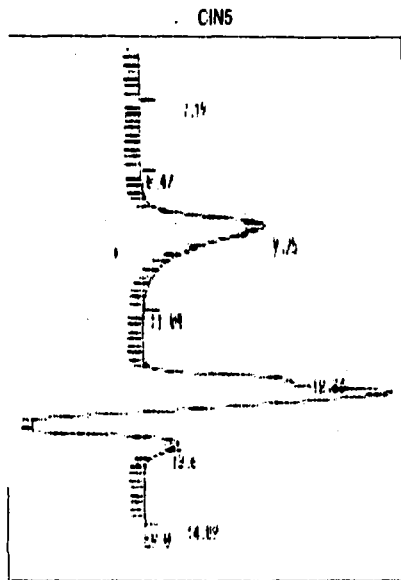


CIN 3		CIN 4	
M_w	54327	M_w	92575
M_n	34966	M_n	57358
M_z	93127	M_z	159331
M_{z+1}	149553	M_{z+1}	276967
IP	1.5546	IP	1.5791

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN



ELUGRAMAS DE LAS MUESTRAS CIN 5 Y CIN 6



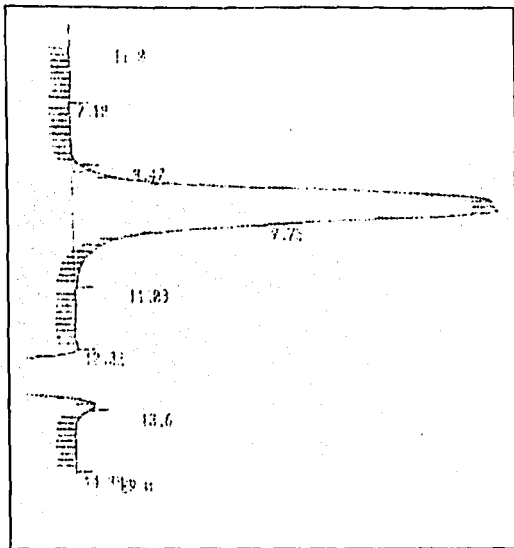
CIN 5		CIN 6	
M_w	103422	M_w	104488
M_n	85982	M_n	81073
M_z	120080	M_z	126801
M_{z+1}	135580	M_{z+1}	147021
IP	1.2039	IP	1.2888

TESIS CON
 PALTA DE ORO

APÉNDICE 2
ELUGRAMAS DE POLÍMEROS ACOPLADOS

ELUGRAMA DEL POLÍMERO PBACOP II

PBACOP II

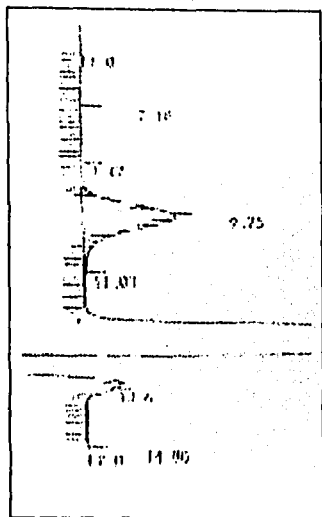


PBACOP II	
M_w	170560
M_n	128322
M_z	214603
M_{z+1}	258893
PD	1.3291

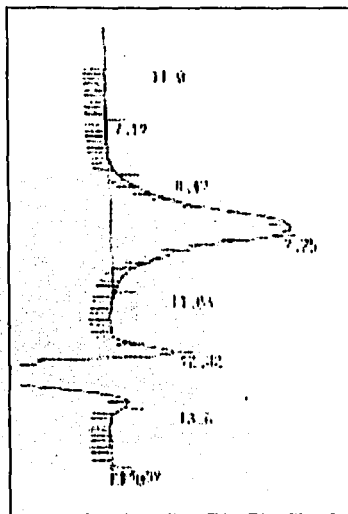
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

ELUGRAMAS DE LOS POLÍMEROS PBSA Y PBACOPI

PBSA



PBACOPI



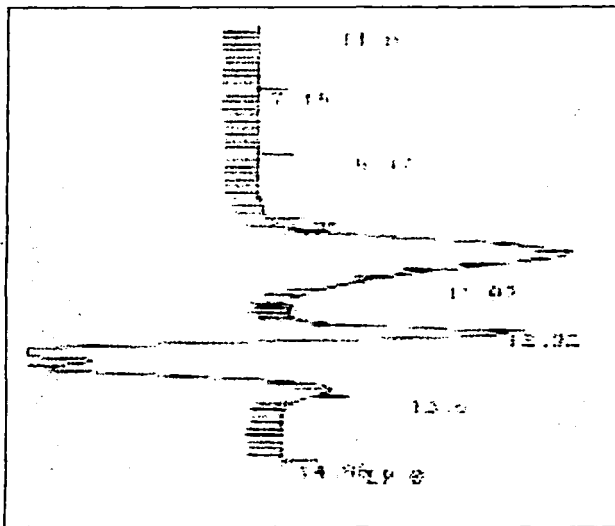
PBSA		PBACOPI	
M_w	70141	M_w	140101
M_n	59852	M_n	78914
M_z	81089	M_z	237400
M_{z+1}	91051	M_{z+1}	363664
PD	1.1720	PD	1.7764

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE 3

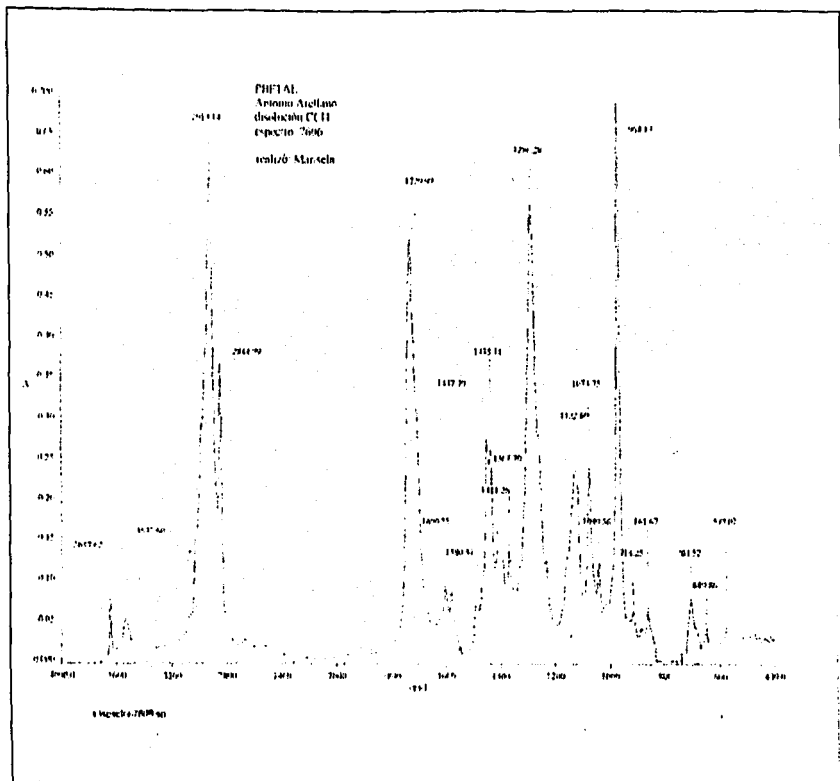
**ESÉCTROS DE IR Y ELUGRAMAS DE GPC DEL
POLIBUTADIENO ALTO TRANS FUNCIONALIZADO**

ELUGRAMA DE GPC DEL PBFTAL



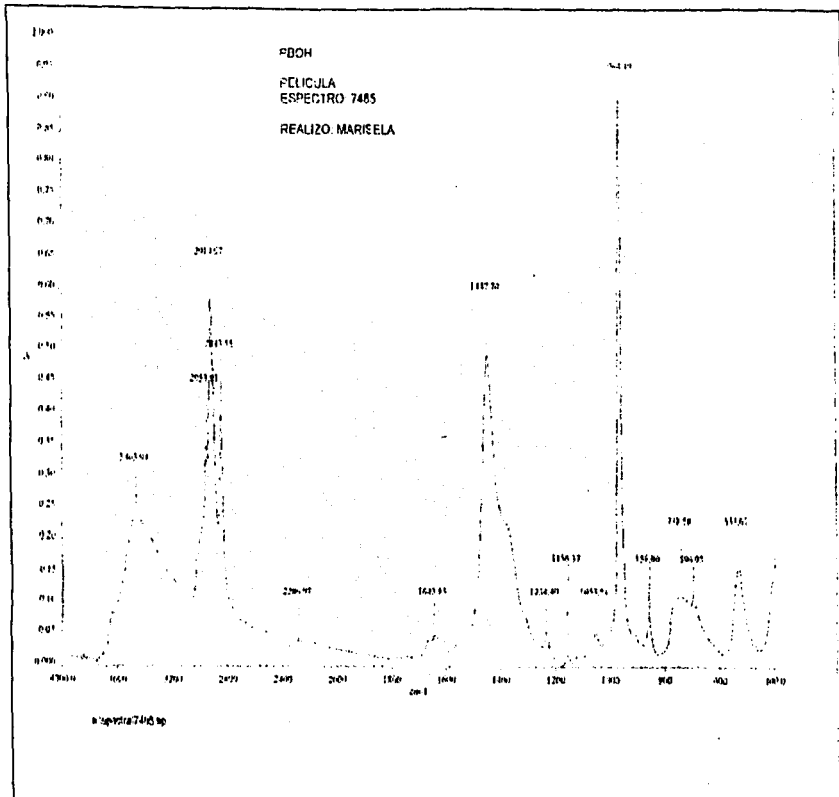
PBFTAL	
M_w	24020
M_n	19536
M_z	28823
$M_{(z)}$	33517
PD	1.2295

ESPECTRO DE IR DE PBFTAL



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

ESPECTRO DE IR DE PBOH



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

96