



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DISEÑO DE SBR CON ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DEFINIDAS
VÍA LA SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA POLIMERIZACIÓN
ANIÓNICA EN SOLUCIÓN DE ESTIRENO-BUTDIENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

(INGENIERÍA QUÍMICA)

PRESENTA :

M. en C. JOSÉ ALFREDO TENORIO LÓPEZ

Tutor: Dr. Rafael Herrera Nájera



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

| | | |
|-------------|--------------------------------------|--------------|
| Presidente: | Dr. Leonardo Ríos guerrero | (IMP) |
| Vocal 1: | Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez | (FESC-UNAM) |
| Vocal2: | Dr. Edmundo J. Etchechury | (ESIQIE-IPN) |
| Vocal 3: | Dr. Eduardo Vivaldo Lima | (FQ-UNAM) |
| Secretario: | Dr. Francisco López-Serrano ramos | (FQ-UNAM) |
| Suplente 1: | Dr. Alfredo Rosales Jasso | (CIQA) |
| Suplente 2: | Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos | (FQ-UNAM) |

Lugar de desarrollo de la tesis:

Laboratorio 213,
Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos,
Conjunto E, Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM

Alumno: M. en C. José Alfredo Tenorio López

Tutor: Dr. Rafael Herrera Nájera

Esta tesis fue apoyada por las siguientes personas e instituciones:

Cristina Zarraga Alvarez (FQ): Material didáctico

Luz María Figueroa (FQ): Impresora

Marisela Gutiérrez (USAI-FQ): Caracterización por infrarrojo

Rosa Isela del Villar Morales (USAI-FQ): Caracterización por RMN

Lydia Berlanga Duarte (CIQA): Caracterización por GPC

Norma García Navarro (UV): Computadora portátil

Gabriela Chávez González: Ayuda alimenticia

Celestino Montiel Maldonado (FQ): Estancia, financiamiento, congresos

José Antonio Ortiz Ramírez (FQ): Autorización para caracterización de muestras en la USAI

Ángel Enrique Chávez Castellanos (FQ): Equipo de vidrio, reactivos, congresos

Francisco López-Serrano Ramos (FQ): Computadora

Alfredo Rosales Jasso (CIQA): Caracterización por GPC

Leonardo Ríos Guerrero (IMP): Beca

Guillermo Costilla Morales (FQ): Ayuda en la parte experimental

Samuel Armando delgado Espinosa: Soporte técnico de computo

Beca otorgada por el CONACYT y DGAPA

Proyectos:

PAPIIT 114-303-3 UNAM

CONACYT 27981-U

Dedicatorias

A mi madre, Cecilia López Jacobo por que siempre me ha mostrado su amor y por su entrega al trabajo, ha sido mi ejemplo.

A mi padre, Onesimo Cruz Vázquez por su amistad, enseñanzas y por la familia que formó.

A mi hermana, Fabiola Cruz López porque siempre me ha apoyado y por su amistad.

A Ana Luisa González Cruz por ser uno de los motivos para continuar y hacer realidad los sueños.

Con dedicatoria especial al Ing. Celestino Montiel Maldonado por siempre tener su apoyo, por darme un lugar de trabajo y ayudarme en los momentos difíciles, y por tantas cosas solo agrego, muchas gracias Jefe.

A Ana Cristina Zárraga Álvarez por su amistad, y su apoyo en los momentos tristes.

A Gabriela Chávez González por su ayuda, paciencia, sus atenciones y consentirme con los alimentos. Por siempre con todo respeto mi agradecimiento y cariño.

A mi maestra Carmelina Dávila por su paciencia y enseñanza del idioma inglés durante tanto tiempo y su bella amistad.

A Guillermo Costilla Morales porque siempre me ha ayudado, porque siempre tiene solución para todo los problemas del laboratorio. Y lo importante, por ser mi mejor amigo.

Agradecimientos

A mi tía Luvia López Jacobo por su hospitalidad durante tantos años.

A María del Carmen Chairez López y familia por su amistad y apoyo económico.

A Nancy Edith Castillo Hernández por su ayuda económica incondicional.

Lorena Valadez Jaimes por su amistad, y las excelentes pláticas.

Patricia Vargas Valencia, Maria Elena Sordo y Susana Ramírez por su amabilidad y atenciones en los muchos trámites administrativos de posgrado.

A. Enrique Chávez Castellanos por ser mi mejor profesor de posgrado, su enseñanza de fenómenos de transporte, reactores, además por facilitarme el material de vidrio, reactivos para la realización de los experimentos y apoyo para la asistencia a congresos.

A Rafael Herrera Nájera por su ayuda en el momento difícil y por su amistad.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | 3 |
| CONTEXTO | 5 |
| HIPÓTESIS | 7 |
| OBJETIVOS | 7 |
| CAPÍTULO 1 | |
| ESTRUCTURA QUÍMICA | |
| 1.1 Butadieno | 8 |
| 1.2 Aplicaciones del PB y SBR | 9 |
| 1.3 Estructura del polibutadieno | 9 |
| 1.4 Efecto de la microestructura en las propiedades | 10 |
| 1.5 Polimerización aniónica de butadieno y estireno | 10 |
| 1.6 Efecto del disolvente | 12 |
| 1.7 Efecto del contraíón | 13 |
| 1.8 Especies iónicas | 13 |
| 1.9 Reactividad de los carbaniones | 15 |
| 1.10 Mecanismo de reacción | 15 |
| 1.11 Efecto del modificador | 19 |
| 1.12 Copolimerización aniónica de butadieno y estireno | 21 |
| Efecto del modificador | 22 |
| Efecto del disolvente y la temperatura | 23 |
| 1.13 Cinética de polimerización | 23 |
| Resumen | 26 |
| CAPÍTULO 2 | |
| APLICACIÓN DE CADENAS DE MARKOV A REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN | |
| 2.1 Teorema de multiplicación | 27 |
| 2.2 Cadena de Markov | 29 |
| 2.3 Microestructura | |
| Vector de probabilidad inicial | 30 |
| Vector de probabilidad estacionaria | 30 |
| 2.4 Distribución de secuencias | 32 |
| Utilización en el sistema estireno-butadieno | 36 |

CAPÍTULO 3
DETERMINACIÓN DE MICROESTRUCTURA Y DÍADAS POR
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE C¹³

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Introducción | 37 |
| 3.2 | Determinación de díadas del polibutadieno | 38 |
| 3.3 | Determinación de microestructura del polibutadieno | 43 |
| | Resumen | 44 |

CAPÍTULO 4
MODELO MATEMÁTICO

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Esquema de reacción | 45 |
| 4.2 | Modelo de polimerización de estireno | 51 |
| | Velocidad de polimerización de estireno | 54 |
| 4.3 | Modelo de polimerización de butadieno | 55 |
| | Balance de sitios activos | 57 |
| | Velocidad de polimerización de butadieno | 58 |
| | Velocidad de formación de isómeros y díadas | 58 |
| | Distribución de secuencias (cadenas de Markov de primer orden) | 59 |
| | Distribución de longitudes de secuencias | 61 |
| 4.4 | Modelo de copolimerización de estireno-butadieno | 62 |
| | Balance de sitios activos | 64 |
| | Velocidad de copolimerización | 66 |
| | Velocidad de formación de isómeros y díadas | 67 |
| | Distribución de secuencias (cadenas de Markov de primer orden) | 68 |
| | Distribución de longitudes de secuencias | 70 |

CAPÍTULO 5
ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

| | | |
|-----|--|----|
| 5.1 | Procedimiento de estimación de parámetros | |
| | Modelo de polimerización de butadieno | 71 |
| | Prueba del modelo de polimerización de butadieno | 74 |
| | Modelo de copolimerización de estireno-butadieno | 82 |
| 5.2 | Procedimiento experimental | |
| | Polimerización | 84 |
| | Resonancia magnética nuclear de C ¹³ | 85 |
| | Cromatografía de permeación en gel | 85 |
| | Datos de polibutadieno con alto trans | 85 |
| | Datos de copolimerización de estireno-butadieno | 85 |

| | | |
|------------------------|---|-----|
| CAPÍTULO 6 | | |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | | |
| 6.1 | Microestructura y α -fases | 86 |
| 6.2 | Relaciones de reactividad | 89 |
| 6.3 | Parámetros cinéticos | 90 |
| 6.4 | Ajuste de conversión | 94 |
| 6.5 | Parámetros termodinámicos de activación | 101 |
| 6.6 | Sitios activos aniónicos | 102 |
| 6.7 | Polibutadieno con alto trans | 104 |
| 6.8 | Sitios activos organometálicos | 112 |
| 6.9 | Copolímero estireno-butadieno | 113 |
| CONCLUSIONES | | 118 |
| REFERENCIAS | | 119 |
| APÉNDICE A | | |
| | Espectros de resonancia magnética nuclear de C^{13} | 128 |

RESUMEN

El uso de hule natural ha disminuido debido a la mayor utilización de materiales poliméricos sintéticos. La síntesis de estos materiales ha permitido una mayor aplicación en diferentes áreas. Entre los materiales más utilizados están los formados por el polímero de butadieno y el copolímero de estireno-butadieno. Las propiedades físicas y químicas de estos materiales han sido estudiadas extensamente, mostrando que los diferentes valores se deben al contenido presente de estructuras isoméricas del polibutadieno cis, trans, vinil, y de estireno. Por otro lado, el modo de síntesis juega un papel importante en las propiedades de los polímeros, siendo la polimerización aniónica la que permite obtener polímeros con estructuras predefinidas, las cuales se obtienen una vez especificado completamente el sistema de reacción. El estudio de las reacciones de polimerización aniónica de butadieno y estireno-butadieno se ha hecho desde los enfoques químico y cinético. En breve, a partir de la revisión de la literatura del tema, se concluye que se han establecido las interacciones de los componentes del sistema de polimerización y el modelado del mismo se ha realizado para diferentes condiciones de reacción. En todos los casos de estudios cinéticos de la síntesis de polibutadieno solamente se considera un tipo de sitio activo. A pesar de la gran cantidad de estudios reportados, todavía existen muchas preguntas de interés científico por responder. En especial para el enfoque cinético, nos planteamos específicamente las siguientes interrogantes:

¿Cuál es la reactividad que presentan los diferentes sitios activos del polibutadieno y, el copolímero butadieno-estireno?

¿Cuál es el efecto del modificador de estructura en la reactividad de los sitios activos?

Para responder a estas preguntas se propuso un esquema de reacción para la polimerización aniónica del butadieno y el estireno-butadieno. En este esquema se consideró que los sitios activos son diferentes en configuración del tipo cis, trans, vinil y estirenil. A partir del esquema de reacción se obtuvieron las expresiones de rapidez de consumo de los monómeros, de la velocidad de formación de los isómeros y de las díadas. Además, con la aplicación del concepto de cadenas de Markov de primer orden se complementó el modelo matemático y así se obtuvieron las expresiones para la fracción de sitios activos (en el caso del polibutadieno la microestructura) y la distribución de díadas, en función de las probabilidades condicionales.

Se tomaron datos reportados en la literatura, así como experimentales para probar el modelo matemático propuesto, y así se determinaron las constantes cinéticas del esquema de reacción para diferentes sistemas de polimerización. Se realizaron reacciones de polimerización de butadieno en un reactor por lotes a temperatura constante en el intervalo de 40-80 °C, el disolvente utilizado fue ciclohexano. Se determinó la conversión del butadieno por gravimetría, la cantidad presente de isómeros cis, trans y vinil (microestructura) y la distribución de díadas se determinó por resonancia magnética nuclear

de C^{13} . Con la información experimental y usando un método de regresión no lineal se determinaron las relaciones de reactividad y las constantes cinéticas.

Para el polibutadieno, la distribución de díadas experimentales es igual a la calculada al suponer distribución al azar (Bernoulli), entonces para conocerla es suficiente con la microestructura. Los resultados de la optimización permiten decir que el modelo cinético propuesto predice correctamente los resultados experimentales de conversión de butadieno, formación de isómeros y de díadas; por lo cual, se puede decir que el esquema de reacción permite conocer la distribución de secuencias a partir de un enfoque cinético. En ausencia de un modificador de microestructura el modo de adición del butadieno a los sitios activos es entrópico, y en presencia de éste cambia a entrópico-entálpico. El modelo cinético también se aplicó a polibutadieno con alto contenido de estructuras trans obtenido por un sistema catalítico organometálico. Para este caso el modelo cinético es adecuado para modelar el sistema de polimerización.

Para la copolimerización aniónica de estireno-butadieno sólo se realizó la aplicación del modelo cinético con datos de la literatura, debido a la falta de un método experimental para la determinación de la distribución de díadas. Con datos de conversión, microestructura y díadas Bernoulli, con agente quelante, el modelo cinético predice correctamente los datos de la literatura.

Las constantes cinéticas de cada sistema estudiado se pueden comparar en sus valores numéricos pero éstas no permiten conocer la reactividad propia de cada sitio activo, debido a que las constantes cinéticas dependen de la concentración de los sitios activos. Es decir, las constantes cinéticas son parámetros extensivos, no representan la reactividad intrínseca de cada sitio activo.

Tomando en cuenta las consideraciones hechas el modelo cinético se puede extender a otros sistemas de polimerización aniónicos con n monómeros.

ABSTRACT

The natural rubber use has diminished due to the greater utilization of synthetic polymeric materials. The synthesis of these materials has allowed greater application in different areas. Between used the materials more used they are formed by polymer of butadiene and the copolymer of styrene-butadiene. The physical and chemical properties of these materials have been studied extensively, showing that the different values must to the present content of isomeric structures of the polybutadiene cis, trans, vinyl, and styrene. On the other hand, the synthesis way plays an important role in the properties of polymers, being the anionic polymerization that one allows to obtain polymers with predefined structures, which are obtained one specified the reaction system completely. The study of the reactions of anionic polymerization of butadiene and styrene-butadiene has become from the chemical and kinetic approaches. Shortly, from the revision of the literature of the subject, one concludes that the interactions of the components of the polymerization system have settled down and modeled one of the same one has been made for different conditions of reaction. In all the cases of kinetic studies of the polybutadiene synthesis a type of active site is only considered. In spite of the great amount of reported studies, still many questions of scientific interest exist to respond. In special for the kinetic approach, we considered the following the questions specifically:

Which is the reactivity that presents the different active sites from the polybutadiene and, the copolymer butadiene-styrene?

Which is the effect of modifier of structure in the reactivity of the active sites?

In order to respond to these questions a scheme of reaction for the anionic polymerization of butadiene and styrene-butadiene was proposed. In this scheme it was considered that the active sites are different in configuration from the type cis, trans, vinyl and styrenil. From the reaction scheme the expressions of rate of monomer consumption, formation rate of isomers and dyads were obtained. In addition, with the application of the concept of first order Markov chains the mathematical model was complemented and thus the expressions for the fraction of active sites (in the case of the polybutadiene the microstructure) and the dyads distribution were obtained, in function of the conditional probabilities.

Data reported from literature were taken, as well as experimental to prove mathematical model proposed, and thus the rate constants of the scheme of reaction for different polymerization systems were determined. Reactions of butadiene polymerization were made in a batch reactor at constant temperature in the range 40-80 °C, the dissolvent used was ciclohexane. The conversion of butadiene was determined by gravimetry, the present amount of isomers cis, trans and vinyl (microstructure) and dyads distribution was determined by ^{13}C nuclear magnetic resonance. With the experimental information and using a method of regression nonlinear the reactivity relation and rate constants were determined.

For the polybutadiene, the experimental dyads distribution is equal to calculated to the supposition the distribution at random (Bernoulli), then to know it is sufficient with the microstructure. The results of the optimization allow to say that the kinetic model proposed predicts correctly the experimental results of butadiene conversion, dyads and isomers formation; thus, it is possible to said that the reaction scheme allows to know the distribution sequences from a kinetic approach. In absence of a microstructure modifier the way of addition from butadiene to the active sites is entropic, and in the presence of this one it changes entropic-enthalpic. The kinetic model also was applied to polybutadiene with high content of trans structures obtained by a organometallic catalytic system. For this case the kinetic model is adapted to model the system polymerization.

For the anionic polymerization of styrene-butadiene was only made the application of the kinetic model with data of literature, due to the lack of an experimental method for the determination of dyads distribution. With conversion data, microstructures and Bernoulli diads, with quelante agent, the kinetic model correctly predicts the data of literature.

The rate constants of each studied system can be compared in their numerical values but these do not allow to know the reactivity own each active site, because the rate constants depend on the concentration of the active sites. That is to say, the rate constants are extensive parameters; do not represent the intrinsic reactivity of each active site.

Taking into account the done considerations the kinetic model can be extended to other anionic systems with n monomers.

CONTEXTO

La sociedad actual se ha beneficiado del uso de los polímeros, mejor conocidos como plásticos. Como sociedad, en términos generales, no importa cómo se fabrican los plásticos, solamente para qué sirven. El descubrimiento de nuevas aplicaciones de los polímeros existentes, así como de los que se han ido desarrollando, es un proceso que necesita de un tiempo considerable. El avance de lo que hoy conocemos como ciencia de los polímeros, ha implicado años de estudio, requiriendo del conocimiento logrado durante siglos. Los beneficios que se obtienen de la ciencia se deben a las personas que se dedican a la investigación. En cada nuevo material deben responder a la pregunta ¿para qué?, pero un producto novedoso se logra después de un largo camino de diseño y las propiedades físicas y químicas del material dependen de las variables de proceso. No basta conocer cómo afecta el cambio de alguna variable de proceso en el funcionamiento del material; es cuando los investigadores deben responder a la pregunta ¿por qué? Aquí es donde se considera importante el conocimiento científico del fenómeno.

De todos los materiales poliméricos existentes el hule natural tuvo gran importancia en el desarrollo económico del mundo, pero debido a que el suministro de la materia prima dependía de la producción del látex del árbol del chicle, el aumento de la producción de hule natural para sus diferentes usos se hizo difícil, más en tiempo de guerra. El hule natural se compone principalmente de moléculas de isopreno que forman un polímero de alto peso molecular, mientras que el hule sintético o elastómero se produce comercialmente polimerizando mono-olefinas como el isobutileno y diolefinas como el butadieno y el isopreno. También se pueden obtener elastómeros por la copolimerización de olefinas con diolefinas como en el caso del estireno-butadieno (SBR). Muchos de los principales hules sintéticos fabricados están basados en los butilenos. El butadieno forma parte de casi todas las fórmulas.

El polibutadieno puede presentar diferentes configuraciones debido a las estructuras isoméricas cis, trans y vinil, obtenidas durante la reacción de polimerización la cual llamamos microestructura. Cada método de polimerización, por ejemplo, radicales libres; emulsión; o aniónica permite obtener un producto con diferentes propiedades. La variación de la microestructura modifica las características del polibutadieno; por eso la producción de polibutadieno con diferente contenido de estructuras cis, trans y vinil. Los catalizadores Ziegler-Natta permiten sintetizar un polímero con microestructura específica, por ejemplo 1,4-cis-polibutadieno, así también, con la polimerización aniónica se logra obtener polibutadieno con diferente micro y macroestructura, con esto último nos referimos al tamaño de las cadenas del polímero.

El producir un polibutadieno por vía aniónica permite obtener una macroestructura estrecha, esto es, adecuado para diferentes aplicaciones en comparación a los sintetizados por otros métodos de polimerización. El sistema de polimerización aniónica está constituido básicamente por reactivos (monómeros), disolvente, catalizador (iniciador); en

algunos casos se tiene presente una pequeña cantidad de un agente quelante que esencialmente modifica la microestructura. Otros factores que influyen en las propiedades del polibutadieno son las características del sistema de reacción: temperatura y configuración del reactor. La química de la polimerización aniónica no es tan sencilla como la que se realiza por radicales libres, ya que en este caso, la reactividad del butadieno y estireno-butadieno está en función del disolvente, iniciador, y agente quelante utilizado.

En la polimerización aniónica ideal no se presentan reacciones de transferencia y terminación en el desarrollo de la reacción. Solamente se tienen en forma consecutiva reacciones de iniciación, propagación y terminación de los sitios activos, en algunos casos se realiza la iniciación y propagación en forma simultánea. Para el método de polimerización aniónica ya se han realizado extensos estudios desde el punto de vista de ingeniería de reactores, por ejemplo: el efecto de iniciación lenta, iniciadores bifuncionales, efecto de la configuración del reactor en las propiedades del polímero, etc., lo anterior se ha realizado para diferentes sistemas de reacción. Además de contar con investigaciones en ingeniería de reactores es necesario, para la solución de las ecuaciones de diseño, conocer las constantes cinéticas de polimerización, cuando el planteamiento se realiza desde un punto de vista cinético. La propuesta de modelos cinéticos en comparación con otros tipos de modelos permite responder a cuestiones de interés científico.

Los estudios cinéticos de la polimerización de butadieno y de estireno-butadieno en distintos métodos de polimerización, pero con respecto a la obtención de constantes cinéticas en polimerización aniónica, esta última presenta particularidades. Así con la presencia de sólo dos tipos de reacciones pareciera que tenemos enfrente un sistema de reacción básico, sin considerar que la etapa de propagación implica la realización de muchas reacciones del mismo tipo, en otras palabras, las especies activas en esta etapa son de diferentes tamaños. También es importante considerar que los sitios activos de reacción están presentes en diferentes estados de asociación, desde covalente a iónico, las especies asociadas dependen del tipo de disolvente, cantidad de iniciador, temperatura; esto implica que una vez especificado el sistema reaccionante a estudiar y las condiciones iniciales de reacción (monómero, iniciador, disolvente) se logra obtener un sistema de polimerización sencillo de analizar. Para lo cual, al sistema de reacción se le deben eliminar las impurezas, siendo esta parte "el arte" de la polimerización aniónica.

Los estudios cinéticos de la polimerización aniónica del sistema comprenden diferentes temas como: velocidad de polimerización, orden de reacción con respecto al monómero, iniciador, las constantes de velocidad de las especies asociadas y disociadas, efecto de agentes quelantes. El análisis de la microestructura del polibutadieno sólo se ha reportado a partir de un ajuste estadístico, o en función de cadenas de Markov, pero no se ha mostrado cómo se puede conocer la microestructura y diadas a partir de un esquema cinético. En todas las síntesis del polibutadieno y copolímero de estireno-butadieno la microestructura se determina a posteriori, con este trabajo se podrá determinar a priori.

HIPÓTESIS

Aprovechando el conocimiento que se tiene de la polimerización aniónica en solución, de las técnicas de caracterización, en específico de la RMN de C^{13} , para la determinación de microestructura y díadas, se puede modelar el comportamiento del proceso en términos de los isómeros como especies reactivas y predecir las propiedades características de los polímeros, tales como peso molecular promedio, microestructura y distribución de díadas, es decir, se puede abordar el estudio de la distribución de cis, trans y vinyl como si se tratara de un sistema de terpolimerización y tetrapolímero en el caso de la copolimerización aniónica de estireno-butadieno.

OBJETIVOS

Obtener un modelo cinético de la polimerización aniónica en solución de butadieno y butadieno-estireno que permita predecir las características estructurales y de composición de dichos polímeros.

Validar el modelo cinético vía el estudio cinético de la polimerización aniónica en solución de butadieno y copolimerización de estireno-butadieno en términos de su microestructura y díadas.

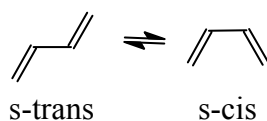
CAPÍTULO 1

ESTRUCTURA QUÍMICA

El estudio cinético de la polimerización aniónica de butadieno y estireno-butadieno se ha realizado para diferentes componentes del sistema, con lo cual se han establecido las características del sistema de polimerización; estas permitieron elaborar el esquema de reacción. Por eso, para el conocimiento del sistema físico se presentan lo más importantes tópicos de la estructura química del sistema de reacción.

1.1 Butadieno

El butadieno (C_4H_6) existe en dos formas isoméricas: 1,3-butadieno, $CH_2=CH-CH=CH_2$ y 1,2-butadieno, $CH_2=C=CH-CH_3$. La forma utilizada para producir cualquier tipo de polímero de butadieno es la 1,3-butadieno, la cual es el más simple dieno conjugado. La conjugación de los dobles enlaces lo hace 15 kJ/mol termodinámicamente más estable que una molécula con dos enlaces aislados ⁽¹⁾. El 1,3-butadieno presenta dos formas isoméricas. El isómero s-trans, algunas veces llamado la forma trans, es más estable que la forma s-cis a temperatura ambiente. Evidencias químicas y espectroscópicas sugieren que el s-cis-butadieno está presente en un 3 por ciento a temperatura ambiente. A la temperatura de -78.5 °C las dos formas están presentes en la misma proporción.



La menor longitud del enlace central C-C provee una barrera de rotación suficiente para prevenir fácilmente una interconversión entre los dos isómeros del butadieno, el no polar s-trans y el polar s-cis, de 20 kJ/mol de barrera rotacional ^(2,3). La resistencia a la rotación en el enlace central es atribuida a la conjugación- π . Un rápido equilibrio permite reacciones que toman lugar con cualquiera de las formas s-cis o s-trans ^(4,5).

La longitud del enlace doble en el 1,3-butadieno es 0.134 nm y del enlace sencillo 0.148 nm donde las longitudes de los enlaces sencillos normales son 0.154 nm, ésto indica la extensión del carácter de enlace doble en el enlace sencillo intermedio (enlace C_2-C_3). Los ángulos de enlace son $C=C-C$ 122.4° y $C=C-H$ 119.8°. Algunas de las explicaciones propuestas para este comportamiento del butadieno pueden expresarse en términos de resonancia, estructura di-radical terminal con algún enlace largo o interacción entre los carbonos terminales.

1.2 Aplicaciones del PB y SBR

El polibutadieno (PB) es usado en la manufactura de llantas, mangueras y otros artículos, puede ser mezclado con copolímero de estireno-butadieno (SBR) para mejorar el funcionamiento de estos materiales. El PB con alto contenido de 1,2-vinil, el cual es parcialmente cristalino y no es elastomérico es producido como un polímero de especialidad para usarse como dispersante, o revestimiento de fibras ópticas.

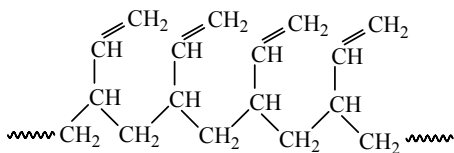
Los copolímeros en bloque de estireno y dienos (isopreno y butadieno) son fabricados industrialmente por polimerización aniónica viviente ⁽⁶⁾, pueden agruparse en dos tipos principales: con más de 50 por ciento de estireno, los cuales encuentran aplicación como elastómeros termoplásticos y aquellos con menos de 50 por ciento de estireno son usados como resinas termoplásticas.

1.3 Estructura del polibutadieno

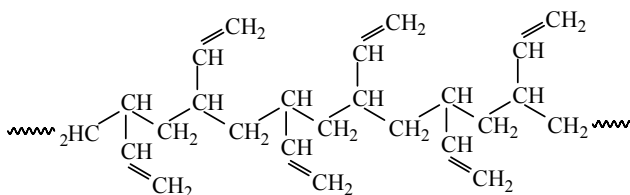
La macroestructura y microestructura del polibutadieno se han considerado separadamente. La macroestructura se refiere a la longitud de las cadenas características tales como extensión de ramificación, peso molecular y su distribución, y la microestructura se refiere a la disposición de los dobles enlaces presentes en la cadena del polímero.

Microestructura

El butadieno polimeriza por adición, teniendo dos dobles enlaces se forma una variedad de estructuras de polímeros. Una de éstas, conocida como vinil o tipo 1,2 resulta de la adición a través de uno de los dobles enlaces. Tres estructuras de vinil son posibles: el isotáctico en el cual todos los grupos vinil están unidos a los carbonos principales con el mismo arreglo espacial, el sindiotáctico en el cual los grupos vinil están unidos a los carbonos principales con alternancia de configuración, y el heterotáctico (o atáctico) con una mezcla de aleatorización de configuración.

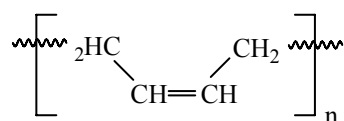


isotáctico 1,2

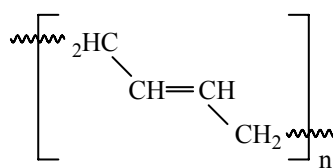


sindiotáctico 1,2

Una segunda estructura se origina por la adición 1,4 cuando ambos dobles enlaces participan. El doble enlace que permanece en el polímero permite dos estructuras isoméricas 1,4: el cis-1,4 y el trans-1,4. En ausencia de cadenas laterales no hay tacticidad.



cis-1,4



trans-1,4

1.4 Efecto de la microestructura en las propiedades físicas

Las diferentes configuraciones geométricas del PB afectan las propiedades drásticamente. La variación de la microestructura puede dar polímeros con un amplio intervalo de temperaturas de transición vítrea, (T_g). La temperatura de transición vítrea de cis- y trans-1,4-polibutadieno difiere solamente por 12 °C (-95 y -83 °C respectivamente), la temperatura de fusión, (T_m), difiere grandemente (6 °C para cis y 145 °C para trans forma II) ⁽⁷⁾. Se puede producir una gran variedad de polímeros cambiando la relación de estas unidades y su tacticidad ⁽⁸⁾. Por ejemplo, el polibutadieno con alto contenido de unidades 1,2 incluye polibutadieno sindiotáctico con varios puntos de fusión, polibutadieno isotáctico con una T_m de 170 °C y un polibutadieno atáctico amorfo con una T_g igual a 5 °C. El polibutadieno con alto trans-1,4 es un material cristalino resinoso con tres estructuras cristalinas teniendo una T_m de 55, 150 y 175 °C. El polibutadieno con alto trans-1,4 es parcialmente amorfo cuando contiene cualquiera de las unidades cis-1,4 o 1,2 las cuales rompen la estructura cristalina y reducen su punto de fusión a 20-60 °C y tiene una temperatura de transición vítrea de -80 °C. Otros elastómeros útiles hechos de 1,3-butadieno incluyen alto cis-1,4-polibutadieno (99 por ciento) con una T_m de -13 °C y una T_g de -100 °C ⁽⁸⁾.

La composición del copolímero influye en diferentes propiedades, por ejemplo, la temperatura de transición vítrea de un polímero puede incrementarse por la adición de un polímero de más alta T_g , el mejor ejemplo es el poli(estireno-co-butadieno). La temperatura de transición vítrea del polibutadieno es -90 °C mientras que para el poliestireno es 100 °C, por eso la T_g de un copolímero de los dos se espera que se encuentre entre estos dos valores ⁽⁹⁾. En este caso, el grupo lateral aromático del monómero de estireno incrementará la T_g arriba del valor del homopolímero de butadieno ⁽⁷⁾.

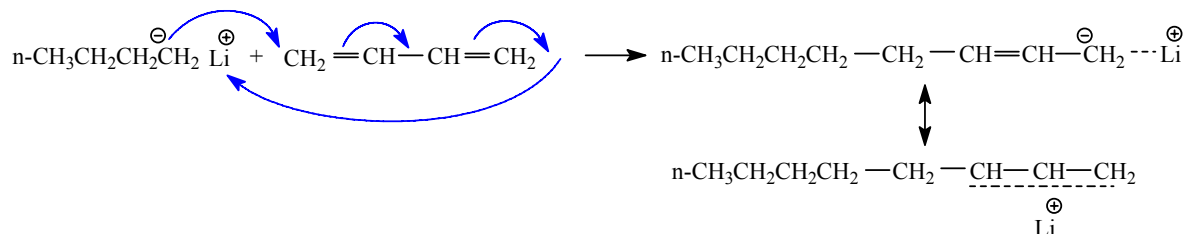
1.5 Polimerización aniónica de butadieno y estireno

El polibutadieno es fabricado industrialmente por polimerización aniónica viviente ⁽¹⁰⁾, involucrando las tres principales reacciones encontradas en toda reacción de polimerización: iniciación, propagación y terminación. La polimerización aniónica tiene la ventaja de producir una distribución de pesos moleculares estrecha y alta conversión con una pequeña cantidad de catalizador (iniciador). La remoción del catalizador no es un problema serio y la polimerización está libre de la formación de gel aún al 100 por ciento de conversión. Las cadenas de polímeros crecientes permanecen activas después de consumido el monómero. Este sistema fue descubierto por Szwarc ⁽¹¹⁾ en la polimerización

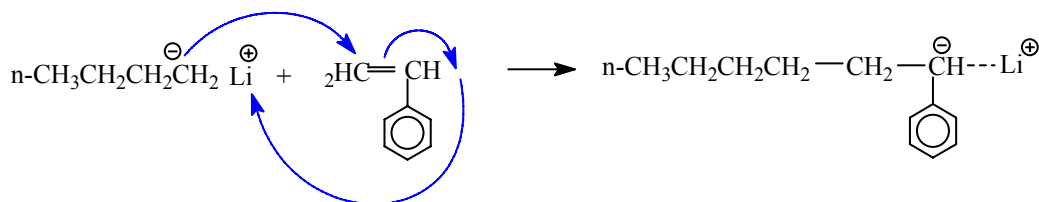
aniónica de estireno y lo llamó polimerización viviente. Se han realizado muchos avances y desarrollos en el campo de la polimerización aniónica a partir del descubrimiento de los polímeros vivientes. La naturaleza no terminante de este sistema facilita la síntesis controlada de polímeros con pesos moleculares determinados, con distribución de pesos moleculares estrecha, copolímeros en bloque; y especialmente polímeros de diferentes formas tales como estrella, peine, estructuras cíclicas y polímeros funcionalizados ⁽¹²⁾. Así, la polimerización aniónica viviente es el método escogido para construir una amplia variedad de polímeros con arquitectura molecular prediseñada y funcionalizados.

A continuación se presentan las reacciones de polimerización para el butadieno y estireno, con n-butil-litio como iniciador ⁽¹³⁻¹⁵⁾.

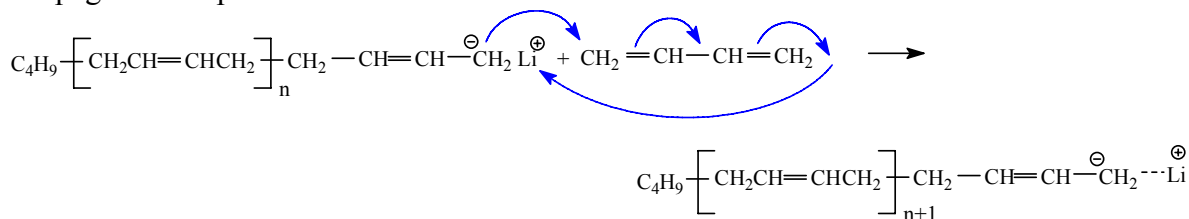
Iniciación de butadieno:



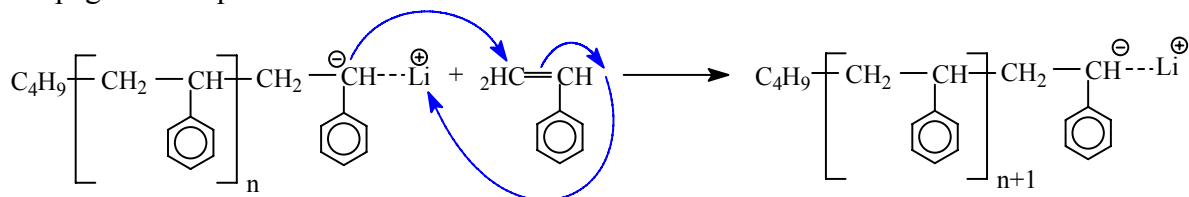
Iniciación de estireno:



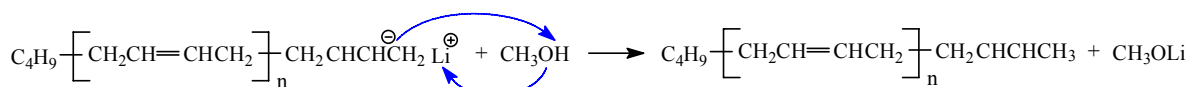
Propagación de polibutadieno:



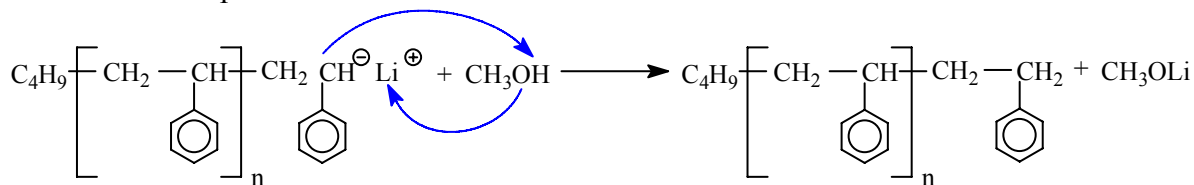
Propagación de poliestireno:



Terminación de polibutadieno:



Terminación de poliestireno:



La polimerización aniónica se afecta por: el tipo de disolvente, el contraión metálico, el iniciador y el modificador de microestructura. Los efectos de estos componentes se describen brevemente a continuación.

1.6 Efecto del disolvente

El disolvente tiene una fuerte influencia en la estereoquímica de los polidienos cuando la polimerización se inicia con alquil-litio. El uso de disolventes de hidrocarburos tiene una ventaja en la polimerización de dienos conjugados, ya que permite algún control estérico sobre la colocación del monómero ⁽¹³⁾. La polimerización de isopreno en disolventes no polares resulta en una gran cantidad de cis (70-90 %), donde en el caso del butadieno, el polímero muestra igual cantidad de cis y trans. Disolventes aromáticos, tales como el tolueno, tienden a incrementar la cantidad de enlaces 1,2 o 3,4. Los polímeros preparados en la presencia de compuestos polares activos tales como éteres y aminas muestran un incremento de 1,2 (o 3,4 en el caso de isopreno) y trans ⁽¹⁶⁾. Parece que el disolvente influye en el carácter iónico del par iónico de propagación lo cual determina la estereoquímica ⁽¹⁷⁻²⁰⁾.

Diversos factores afectan a la constante de velocidad de polimerización k_p , pero el más importante es el disolvente. La tabla 1.1 muestra el efecto de disolventes polares en la polimerización aniónica de estireno en función de la constante dieléctrica.

Tabla 1.1 Efecto de la polaridad del disolvente en la k_p de polimerización aniónica de estireno

| disolvente | constante dieléctrica | k_p , L/mol s |
|-------------------|-----------------------|-----------------|
| benceno | 2.2 | 2 |
| dioxano | 2.2 | 5 |
| tetrahidrofurano | 7.6 | 550 |
| 1,2-dimetoxietano | 5.5 | 3800 |

El efecto de solvatación (para disolventes con grandes constantes dieléctricas) permite en todos los casos la separación del metal alquilo del complejo activado. Estos resultados indican que en medios muy polares el catión metálico alquilo no participa en la formación del complejo activado ⁽²¹⁾.

1.7 Efecto del contraíón

La microestructura del polibutadieno que se obtiene en hidrocarburos con catalizadores de metales alcalinos se muestra en la tabla 1.2. El metal litio produce el más alto porcentaje de cis y el más bajo contenido de vinilos en el polibutadieno. La estructura de polibutadienos producidos en la presencia de sodio y litio depende poco de la temperatura (-96 a 40 °C). Con esta excepción, la estructura vinil predomina en los polímeros catalizados con metales alcalinos. El peso molecular del polímero decrece conforme la electropositividad del catalizador metálico se incrementa.

Los metales alcalinos más altos son también más caros y venenosos. El sodio metálico, la amalgama de sodio y el hidruro de sodio producen polímeros con la misma microestructura. Con catalizadores metálicos mezclados, por ejemplo NaK, las características del polímero son determinadas por el metal más activo. El mayor factor que induce la diferencia en la relación 1,4/1,2 es el tamaño del contraíón debido a que la carga en la posición α del centro activo decrece al incrementarse el tamaño del contraíón metálico, esto se ha observado en tetrahidrofurano y probablemente también ocurra con otros disolventes ⁽²²⁾.

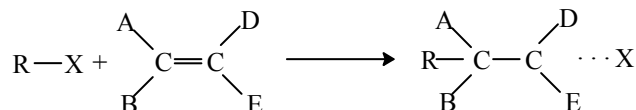
Tabla 1.2 Microestructura del polibutadieno con diferentes metales alcalinos

| catalizador | % cis | % trans | % vinil |
|-------------|-------|---------|---------|
| litio | 35 | 52 | 13 |
| sodio | 10 | 25 | 65 |
| potasio | 15 | 40 | 45 |
| rubidio | 7 | 31 | 62 |
| cesio | 6 | 35 | 59 |

La idea convencional de que el enlace carbono-litio en alquilos es parcialmente covalente y que el carácter iónico se incrementa en compuestos de álcalis más pesados parece correcta. La deslocalización de la carga incrementa la estabilidad de la forma iónica.

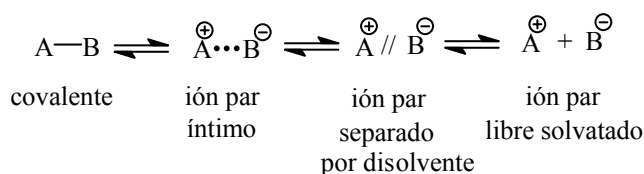
1.8 Especies iónicas

La iniciación por metales alcalinos se realiza por adición al doble enlace del monómero (adición de Michael), así:



Los carbaniones formados son entonces fácilmente atacados por otra molécula de monómero y así se propaga la polimerización. La facilidad con la cual ocurre la reacción depende de la basicidad del iniciador con respecto a la afinidad electrónica del monómero particular en el disolvente escogido. El enlace $\text{C}\cdots\text{X}$ puede tener carácter variable, desde el

parcialmente covalente con iniciador de litio en disolventes no polares a completamente iónico con otros metales alcalinos en disolventes polares ⁽²³⁾. Estudios de soluciones de sales han mostrado que varias especies en equilibrio pueden existir en solución ^(24,25).



Sin embargo, no todas las especies est3n presentes en un 3nico disolvente, los disolventes no polares favorecen las especies covalentes e i3n par 3ntimo, y en los disolventes polares las especies i3n par 3ntimo, i3n par separado por disolvente e i3n par libre solvatado.

A altas concentraciones de sales, pueden ocurrir iones triples tales como $(\text{A}^+\text{B}^-\text{A}^+)\text{B}^-$ y hasta agregados m3s altos. Los tipos de especies i3nicas presentes en soluci3n dependen grandemente de la naturaleza del disolvente y particularmente de su constante diel3ctrica. Los electrolitos fuertes en disolventes de alta constante diel3ctrica, tales como el agua, son altamente disociados a iones libres y solamente forman iones par a altas concentraciones. Por otro lado, en disolventes de baja constante diel3ctrica predominan los iones par y a altas concentraciones existen agregados m3s altos ⁽²⁶⁾.

Es importante reconocer que los cationes met3licos imparten un grado de orden a los aniones con los que est3n asociados ⁽²⁷⁾. Una f3rmula qu3mica simple tal como M^+A^- requiere clarificaci3n adicional para denotar un alto grado de asociaci3n tal como $(\text{M}^+\text{A}^-)_x$, donde el sub3ndice x denota el estado de asociaci3n de las especies. El conocimiento del estado de asociaci3n es crucial porque la reactividad de los aniones est3 relacionada al grado de asociaci3n y a su estructura ⁽²⁸⁾. La estructura de la asociaci3n tambi3n depende cr3ticamente de la solvataci3n de los cationes.

Los carbaniones son solubles en disolventes no polares (hidrocarburos) y se encuentran extensamente en formas asociadas, usualmente d3meros, tetr3meros, hex3meros, formando micelas en equilibrio con una peque3a cantidad del mismo ⁽²³⁾. En estos disolventes la solvataci3n cati3nica fuerte est3 ausente, as3 pares de carbaniones de pol3meros se asocian en soluci3n y producen una forma de solvataci3n. Este fen3meno es particularmente evidente con compuestos de litio, por ejemplo los agregados se parecen a aquellos de alquil de litio ⁽²⁹⁾, y los 3tomos de litio est3n en el centro agregados rodeados por grupos alquilo, los cuales parecen estar unidos a m3s de uno en el litio y el enlace C-Li es altamente covalente. Sin embargo, la asociaci3n es un fen3meno m3s general, donde existe con contrai3n de Na^+ y K^+ en el caso de la polimerizaci3n de estireno en benceno o ciclohexano ⁽³⁰⁾. Las polimerizaciones ani3nicas son usualmente realizadas en disolventes de baja constante diel3ctrica tales como hidrocarburos, 3teres y entonces son grandemente influidas por la aglomeraci3n i3nica.

Los disolventes polares causan una fuerte solvataci3n que aumenta la estabilidad de las formas i3nicas. La deslocalizaci3n de las cargas produce una estructura planar h3brida sp^2 , diferente en el caso de carbaniones localizados; estas estructuras, por analog3a con las

aminas terciarias isoelectricas son probablemente de forma piramidal. Estudios de RMN con carbaniones de bajo peso molecular del tipo benzílico, alílico y tipo metacrilato están de acuerdo con esta hipótesis ⁽³¹⁾. Aunque los pares carbaniones forman la vasta proporción de centros activos presentes en disolventes polares tales como tetrahidrofurano, alguna disociación a aniones libres y cationes debe ocurrir. La extensión de disociación es muy pequeña en tetrahidrofurano, completamente despreciable en dioxano y llega a ser significativa solamente en disolventes de muy alta constante dieléctrica, tales como dimetil sulfóxido.

1.9 Reactividad de los carbaniones

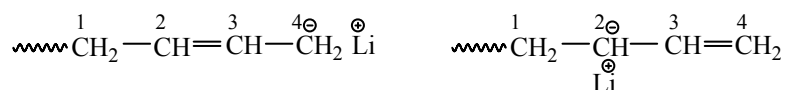
Cualquiera de las formas asociadas puede ser activa en la adición del monómero, la velocidad de adición de monómero es usualmente diferente y generalmente se incrementa de asociadas a disociadas. De manera similar con la reacción de iniciación parece que las especies activas son las formas monoméricas del n-butil-litio. El butil-litio secundario y terciario están menos asociados en solución que el n-butil-litio por el tamaño de sus cadenas laterales, éstos son iniciadores más activos.

Evidencias de estudios cinéticos y de conductividad en polimerización como una función de la temperatura sugieren que los pares separados existen en pequeñas cantidades y pueden jugar un papel importante en el proceso de polimerización, a pesar de su baja concentración. Es de esperarse que los pares separados estén presentes a la menor concentración en el caso de los dienos debido a la estructura π más pequeña.

La disociación iónica no es necesariamente despreciable porque la reactividad de los aniones libres hacia el monómero puede ser mucho más grande que la de los pares de aniones. El factor de 10^3 de la constante de velocidad de propagación de los iones libres e iones par podría en primera instancia invalidar uno de los requerimientos para la distribución de peso molecular Poisson, que todas las cadenas crecerán a la misma velocidad, sin embargo, el equilibrio entre las varias especies iónicas es rápido y se produce una distribución de peso molecular estrecha ⁽³²⁾.

1.10 Mecanismo de reacción

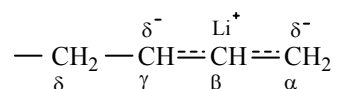
La estructura conjugada del 1,3-butadieno tiene la habilidad de aceptar nucleófilos y distribuir la carga en los carbonos 2 y 4. La adición de nucleófilos permite los estados de transición complejos π -alílicos. Estos forman los centros de propagación en la polimerización de butadieno.



De hecho, se ha encontrado una preponderancia de unidades 1,4; esto se atribuye a la mayor accesibilidad del radical primario comparada con el radical secundario. La forma

trans es ligeramente más favorecida energéticamente que la forma cis y entonces las unidades 1-4-trans predominan en el polímero, particularmente cuando la reacción se realiza a baja temperatura.

El mayor contenido de unidades 1,4 en la polimerización basada en litio bajo condiciones no polares está generalmente de acuerdo con la preferencia del litio a unirse al carbono terminal en los sitios activos. Algunos autores consideran esto como el comienzo de un enlace covalente ⁽¹⁴⁾, otros lo consideran como todavía iónico, pero principalmente localizado en el carbono α . En cualquier caso, se espera que el monómero reaccionante pueda agregarse en esta posición, convirtiendo el centro activo a unidades de polímero 1,4. Investigaciones de RMN en compuestos modelo, esencialmente de una o dos unidades de monómeros, están de acuerdo con esta localización del litio. Estos espectros también muestran que en disolventes polares una mayor deslocalización de la carga a la posición alílica γ ocurre con todos los metales alcalinos, presumiblemente asociado con un movimiento del contraión a una posición intermedia entre las posiciones α y γ .



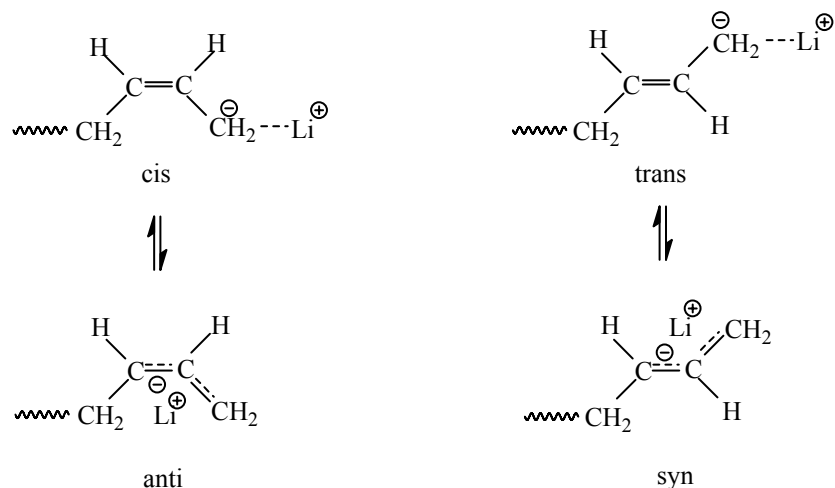
Es razonable suponer que el aumento en la reactividad de la posición γ resulta en un incremento de vinilos en el polímero en disolventes polares. Cualitativamente, este modelo está de acuerdo con las observaciones en microestructura, pero falla cuantitativamente, donde la deslocalización es más alta con contraiones metálicos alcalinos más pesados, donde la iniciación en disolventes polares produce polímeros con la más alta instauración de vinilos. Otros factores diferentes a la distribución de carga son importantes, por ejemplo el bloqueo estérico por el catión de litio solvatado fuertemente ⁽³³⁾, O'Driscoll et al. ⁽³⁴⁾ propusieron un mecanismo para el control estérico.

La alta proporción cis-trans en polímeros con alto 1,4 también requiere alguna explicación. Algunos reportes sugieren que los sistemas hidrocarburos-litio producen 94-95 % de poliisopreno cis-1,4, sin embargo, otros reportes de algunos polibutadienos muestran que tienen aproximadamente igual proporción de estructuras cis-trans; en ambos casos, la proporción cis-trans es dependiente de las condiciones de polimerización, aunque el poliisopreno preparado bajo las mismas condiciones siempre tiene un mayor contenido de cis. La relación monómero/iniciador parece ser un factor importante en el contenido de cis, a más alta relación es mayor la proporción de estructuras cis, se ha sugerido una posible explicación para este comportamiento ⁽³³⁾. Se mostró que los centros activos existen en las formas cis y trans, la forma trans predomina en equilibrio en disolventes hidrocarburos ⁽³⁵⁾. Los centros activos en ambas formas cis y trans tienen diferente reactividad hacia el monómero ^(35,36), su selectividad hacia el ataque en las posiciones α o γ presumiblemente también difiere. La proporción de centros activos cis y trans presentes durante la polimerización depende de las condiciones de reacción, incluyendo la temperatura y no siempre se encuentra en condiciones de equilibrio ^(35,36). En polibutadieno, se encontró que la velocidad de polimerización de los centros activos es mucho más rápida que en el caso del isopreno, cualitativamente esta observación es obvia de acuerdo con el más alto contenido trans de los polímeros formados en la polimerización de butadieno, porque la

microestructura del polibutadieno también sigue una variación similar con la relación monómero/iniciador.

Con iniciación basada en potasio la proporción de sitios activos *cis* y *trans* no cambia con la temperatura, lo cual se correlaciona con observaciones hechas sobre la velocidad de isomerización de los centros activos la cual es mucho más baja en estos compuestos alcalinos. De hecho, la velocidad decrece en el orden $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$, sin embargo, los polibutadienos formados particularmente en sistemas basados en litio y sodio presentan predominantemente estructuras 1,2 en THF; así, ambos tipos de centros activos reaccionan preferencialmente en la posición γ . Con ambos contraiones, paralelamente al decremento en la proporción de estructuras *cis*-1,4 a bajas temperaturas, se incrementa la proporción de unidades 1,2 en el polímero. Esto sugiere que, aunque ambos tipos de centros prefieren dar unidades 1,2; los centros *trans* son más selectivos en este aspecto. En todos los sistemas de dienos la proporción efectiva de centros *cis* y *trans* tiene importantes efectos en la microestructura del polímero. El fenómeno de los dos tipos de centros activos de monómeros de dienos tiene alguna relevancia para la polimerización en disolventes polares, aunque la preponderancia de unidades vinil en los polímeros formados tiene correlaciones menos directas con la microestructura ⁽³⁷⁾.

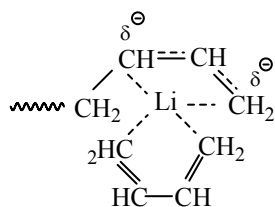
Se ha postulado que la estructura *syn* π -alil produce el polímero *trans*-1,4, y la estructura *anti* π -alil produce el polímero *cis*-1,4 y ambas estructuras originan unidades 1,2. Se postula que la forma *syn* π -alil origina la estructura *sindiotáctica*, por lo cual la forma *anti* π -alil origina la estructura *isotáctica* ^(8,38).



En disolventes altamente solvatantes, como los éteres, las estructuras alílicas π son dominantes permitiendo una mayor cantidad de enlaces 1,2 porque el enlace 2,3 se mantiene, y por lo tanto es de esperarse que el equilibrio mostrado no permita la isomerización de *cis*-*trans* ⁽³⁹⁾. Tales isomerizaciones no ocurren con el butadieno o el isopreno cuando se polimerizan en disolventes de hidrocarburos, pero esto si ocurre en disolventes polares a altas temperaturas. Esto sugiere que existe un equilibrio adicional entre las estructuras alílicas π y las cadenas terminales covalentes 1,2.

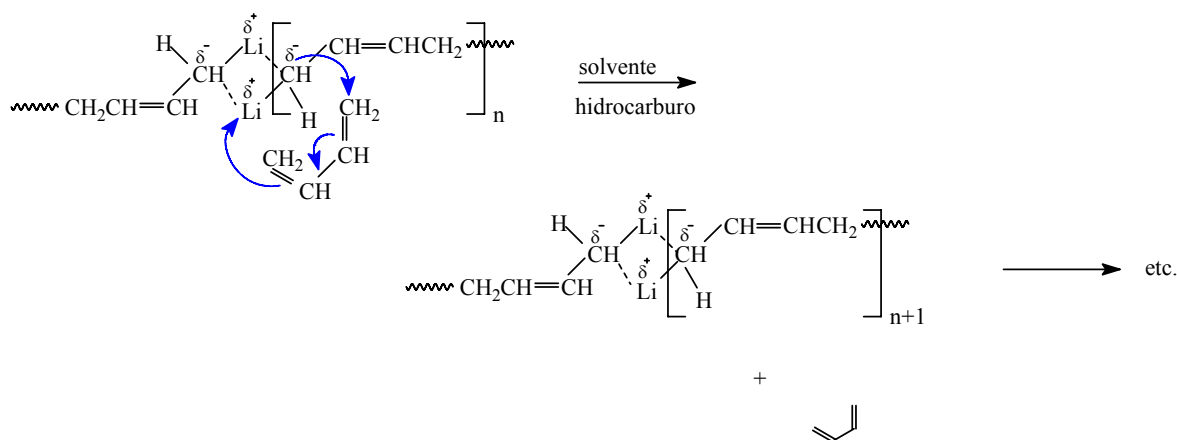
La etapa de isomerización ocurre cuando el monómero se inserta en la forma cis entre el carbono y el litio, entonces el nuevo centro activo formado estará en la configuración cis. Sin embargo, si el lado izquierdo no se perturba, la mayor parte se revertirá a la forma trans. En una nueva etapa de adición de monómero, si esta es rápida, se previene la reversión, y en adición se producirá un nuevo centro cis. Como esto es extremadamente probable, los centros activos cis en la adición de monómero estarán dirigidos hacia estructuras de polímeros con cis-1,4 y los centros activos trans como unidades trans-1,4, entonces la microestructura del polímero dependerá de la velocidad de adición del monómero y de la isomerización de los centros activos. Cuando la velocidad de adición de monómero es lenta aparecerán algunas unidades trans en el polímero, ya que entonces es posible la isomerización parcial de los centros activos. El contenido final tendrá un límite, decidido por la fracción de los centros trans en equilibrio y la velocidad de adición de monómero a los centros activos cis y trans.

En la polimerización de isopreno, la carga terminal forma un complejo con el catión metálico. El catión metálico está cerca de los centros activos por medio de los orbitales π ocupados de las cadenas terminales y los orbitales π desocupados del ión litio de la misma forma. En el estado de transición el monómero forma un complejo con el catión ⁽³⁴⁾. Se supone que los cationes de litio están en configuración sp^3 tetraédrica hibridizada con cuatro orbitales vacantes; se cree que las cadenas terminales están en forma alílica y los monómeros son bidentados ⁽³⁴⁾. Durante las etapas de propagación, ambos, el monómero y las cadenas terminales, forman un complejo con el mismo contraión.



En disolventes de hidrocarburos, los complejos de transición son estrechos y la rotación del enlace C_2-C_3 está impedida estéricamente por los grupos metilo. Esto impide las adiciones 1,4 a las configuraciones cis. En disolventes polares, como en tetrahidrofurano, los complejos de transición están holgados y se favorecen termodinámicamente las adiciones trans ⁽³⁴⁾. Sin embargo, la polimerización de 2,3-dimetilbutadieno con iniciador de organolitio en disolventes no polares produce gran cantidad de estructuras trans-1,4 ⁽⁴⁰⁾, esto parece contradecir el mecanismo antes propuesto.

Aparentemente la iniciación ocurre cuando las especies monomoleculares en equilibrio con las especies asociadas se adicionan en forma 1,4 al butadieno para dar origen a un compuesto de litio alílico, el cual se propaga por repetidas adiciones 1,4 hasta que se consume todo el butadieno. Los compuestos de litio alílicos intermedios son lo suficientemente estables para permanecer activos a temperatura ambiente casi indefinidamente. Se cree que los polímeros alílicos que crecen están asociados. La forma probable de propagación de la aproximación cis de un monómero de butadieno a una cadena dimérica de polibutadienil-litio ocurre por la inserción sucesiva de monómeros hacia el enlace parcial entre el anión de propagación y su contraión catiónico.



1.11 Efecto del modificador

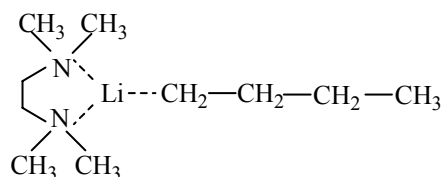
Se sabe que la adición de un compuesto polar (éteres, aminas y sulfuros) indudablemente altera la microestructura de polibutadienos preparados por iniciadores de alquil-litio ^(41,42). La consecuencia usual es un incremento en la adición de 1,2 y la cantidad de modificador polar requerido no necesita ser excesiva. Usualmente el modificador no se usa como disolvente, pero se agrega a la solución de hidrocarburo, la concentración puede variarse y así se produce polibutadieno que difiere en la cantidad de vinilos desde 10 a 80-90 %. La concentración exacta varía dependiendo en parte de la eficiencia del modificador. Entonces, es posible preparar polibutadieno con un amplio intervalo de contenido de vinilos sencillamente variando la concentración del modificador polar. De todos los agentes quelantes estudiados la peculiar eficiencia del 1,2-dipiperidinoetano parece resultar del hecho que produce casi solamente centros activos trans con butadieno ⁽⁴³⁾.

Puede mostrarse principalmente por mediciones de RMN en oligómeros modelos que los agentes quelantes afectan profundamente la estructura de los centros activos cuando están presentes en bajas concentraciones, ellos incrementan la extensión de la deslocalización de la carga a la posición γ y cambian la proporción de cis-trans. Esto confirma la sugerencia que la alta deslocalización de los centros activos trans generalmente produce polímeros con altas insaturaciones (vinilos).

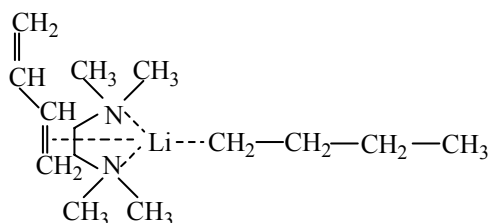
Se ha utilizado la diamina quelante N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) para obtener un polímero con 80 % de 1,2 y con una Tg de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^(44,45). Se ha encontrado que las especies activas en muchas reacciones están en la forma monomérica del n-butil-litio y si el equilibrio se fuerza hacia el estado monomérico por un agente acomplejante como TMEDA entonces el n-butil-litio llega a ser más reactivo que lo normal ⁽⁴⁶⁾. Diversos reportes en la literatura describen la preparación y caracterización de bajos, medios y altos vinilos en polibutadieno ⁽⁴⁷⁾. Cada una de estas referencias usó modificadores polares incluyendo diaminas quelantes, compuestos de éteres oxigenados, acetales, cetales y compuestos con estructuras similares. El contenido de vinilos en el polibutadieno se controla por la relación del modificador polar a sitios activos del litio y la temperatura de polimerización ⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾. Un aumento en la relación de modificador/litio incrementa la cantidad de vinilos y la Tg del polibutadieno.

Una sencilla explicación de los resultados observados en el estudio del efecto de la concentración de modificador y temperatura en la polimerización aniónica de butadieno se basa en el acoplamiento entre el polimerilitio (alquil-litio) y el modificador. Tal complejo involucra la coordinación del modificador con el litio ⁽⁵¹⁾. El resultado de la donación de electrones por el modificador es un aumento del carácter iónico del alquil-litio. El efecto de la temperatura observada es consistente con la formación de un complejo entre el alquil-litio y el modificador. Uno puede visualizar un equilibrio entre el alquil-litio asociado y disociado, el cual puede afectarse por la temperatura. A más altas temperaturas se favorece la disociación del complejo, lo que causa que la reacción se revierta hacia el mecanismo observado para la polimerización en disolventes inertes.

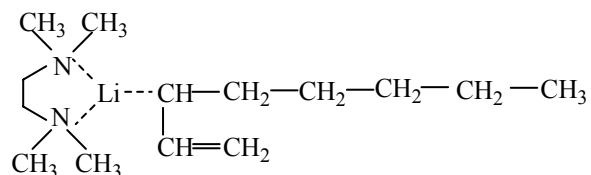
Langer postuló la presencia del quelante 1:1 a partir de medidas de cambios químicos del protón α en el espectro de RMN de n-butil-litio en TMEDA, y atribuyó su reactividad en la polimerización del butadieno a la ausencia de asociación y al incremento de la polarización del enlace C-Li ⁽⁴¹⁾. Con la relación 1:2 de BuLi/TMEDA se logra la máxima velocidad de polimerización; la especie activa, ión litio, está tetrahedricamente coordinada a dos moles de TMEDA. Se postula que la unión 1,2 procede primero por la formación de un complejo entre la base y el butil-litio ⁽¹³⁾.



El complejo reacciona con el butadieno para formar un nuevo complejo.



Esto es seguido por la inserción del butadieno en el enlace litio-carbono.



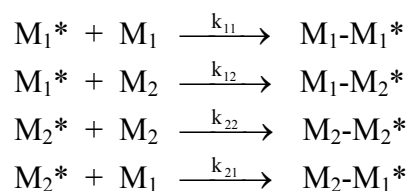
El proceso se repite muchas veces durante la reacción de propagación entre el complejo y las especies activas para inserción.

1.12 Copolimerización aniónica de butadieno y estireno

La velocidad de copolimerización aniónica y composición del copolímero muestra un marcado efecto por el disolvente ^(14,52,53). Además, el contraión metálico y la temperatura de polimerización pueden influir en la reacción del monómero con la cadena terminal aniónica. La relativa basicidad de la cadena terminal y el carácter nucleofílico son también de importancia considerable ⁽⁵²⁾, debido al carácter iónico de la cadena terminal, esta puede existir como carbanión disociado o en estado de asociación (más enlaces covalentes carbono-metal) ⁽⁵²⁾. La naturaleza del contraión y el disolvente controlan la estructura de la cadena terminal, lo mismo que la cinética de copolimerización depende del iniciador y disolvente de polimerización. En contraste, la copolimerización por radicales libres es generalmente independiente del iniciador y disolvente empleados en la copolimerización.

Aunque la reactividad de un monómero en copolimerización no es correcto predecirla a partir de su homopolimerización puede ser predicha por este comportamiento. El modelo terminal (también llamado “cinética de copolimerización sencilla”) puede predecir con aceptable exactitud la microestructura de cadenas de copolímeros y la velocidad de consumo de monómero en muchos casos, en otros, puede ser necesario usar modelos más refinados para predecir con detalle la microestructura de las cadenas de polímeros. Hay numerosos estudios sobre la copolimerización aniónica, los cuales se resumen en el libro de Morton ⁽¹⁴⁾.

Como en la copolimerización de radicales libres, la copolimerización de dos monómeros por el método aniónico involucra las cuatro ecuaciones de velocidad básicas del esquema de reacción de copolimerización.



El asterisco representa las cadenas terminales de carbaniones activos de los monómeros M_1 o M_2 . En este tratamiento cinético, una suposición básica es que solamente la unidad terminal de la cadena creciente controla la reactividad. Esta suposición se ha supuesto en el tratamiento de copolimerización de radicales libres y se aplica en el mecanismo de polimerización de cadenas "vivientes". La composición del copolímero se determina como una función de la relación de monómeros para determinar la relación de reactividades r_1 y r_2 de los dos tipos de centros activos. Cada “r” se define como la relación de la reactividad de los centros activos hacia sus propios monómeros comparados con sus reactividades hacia el otro.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

El copolímero que se puede obtener depende de los valores de r, por ejemplo:

| Relación de reactividad de monómero. | |
|--------------------------------------|--|
| $r_1 = 0$ | No homopolimerización de M_1 , sólo cruzamiento de M_1^* con M_2 . |
| $r_1 = 1$ | Igual probabilidad de M_1^* de agregar M_1 o M_2 . |
| $r_1 \gg 1$ | Fuerte tendencia de M_1^* para agregar preferencialmente M_1 . |

| Comportamiento de copolimerización. | |
|-------------------------------------|--|
| $r_1 r_2 = 0$ | Tendencia a obtener copolímero alternante. |
| $r_1 r_2 = 1$ | Tendencia a obtener copolímero al azar. |
| $r_1 r_2 \gg 1$ | Tendencia a obtener copolímero en bloque. |

En el caso de la polimerización catalizada por alquil-litio, el monómero de butadieno está limitado a materiales tales como isopreno y estireno que no presentan reacciones laterales con bases fuertes. El monómero más útil es el estireno. El butadieno tiene una velocidad de polimerización mucho menor que el estireno en la homopolimerización, pero tiene una mayor velocidad que el estireno en la copolimerización en disolventes no polares^(14,54), en el caso de disolventes polares, tales como dietil éteres o THF, se prefiere la reacción de las cadenas carbaniónicas terminales con monómero de estireno sobre los monómeros de dienos. En la copolimerización en un reactor por lotes la porción inicial de la cadena de copolímero es principalmente butadieno, ésta es entonces seguida por un bloque de poliestireno debido al agotamiento del butadieno. Este aparente comportamiento anómalo puede entenderse fácilmente cuando uno examina las velocidades de cruzamiento⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾. La exclusión del estireno opuesto al butadieno basado puramente en argumentos estéricos no es obvia. Es posible que el monómero de dieno se acople a las cadenas terminales asociadas, además, favorece la propagación del dieno contra la adición de estireno. Se requiere de una caracterización estructural más detallada para determinar el mecanismo exacto de la copolimerización de dienos y estireno.

Efecto del modificador

La distribución al azar de las unidades de estireno puede alcanzarse por incremento del monómero de butadieno o usando un agente aleatorizante polar tal como el terbutóxido de potasio. El aditivo polar usado como agente aleatorizante puede alterar la configuración de las unidades de butadieno. Éteres y aminas producen niveles relativamente altos de isómeros vinil aumentando la temperatura de transición vítrea.

La adición de un terbutóxido de metal alcalino a la copolimerización de butadieno y estireno, iniciada por n-butil-litio produce algunos resultados sobresalientes. El terbutóxido de litio retarda la velocidad de copolimerización, pero a más alta concentración de terbutóxido de metal alcalino se incrementa la velocidad de copolimerización y cambia la pendiente de la curva de conversión contra el tiempo que es característica de la copolimerización en bloque. El terbutóxido de sodio incrementa la velocidad de incorporación de estireno, se aprecia que el estireno se agota antes que se complete la polimerización. A una relación de 0.2 de terbutóxido de sodio/butil-litio se forma un copolímero prácticamente al azar de estireno y butadieno. La uniformidad del copolímero puede mejorarse incrementando la cantidad de sal.

Cuando la concentración de THF es muy baja, la composición del copolímero es la misma que la obtenida en la completa ausencia de THF ⁽⁵⁸⁾, con un ligero incremento en la relación (THF/BuLi en 0.04) se observa un efecto del THF, y se incorpora más estireno hacia el copolímero conforme la reacción avanza. El comportamiento composición-conversión es independiente de la relación THF/BuLi en el intervalo de 0.4 a 20, sin embargo, cuando la relación estireno/butadieno en el copolímero permanece constante en este intervalo la cantidad de la estructura 1,2-polibutadieno se incrementa con el aumento de la concentración de éter.

Para copolímeros de butadieno y estireno a relaciones de TMEDA/butil-litio de 1:1 o menor, un incremento en la temperatura resulta en un decremento en la aleatorización de estireno en las cadenas de polímero. Incrementando la concentración de TMEDA a una relación de 2:1 de modificador/butil-litio se produce la eliminación de la influencia de la temperatura en la distribución del estireno ⁽⁵⁹⁾.

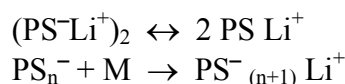
Efecto del disolvente y la temperatura

Se han realizado estudios del efecto de la temperatura de reacción y tipo de disolvente en la relación de reactividad. En el caso de hidrocarburos como disolventes, la temperatura de reacción muestra una influencia mínima en la relación de reactividades. Sin embargo, en el caso de disolventes polares tales como THF la relación de reactividades varía considerablemente cuando se comparan resultados obtenidos a -78 °C y 25 °C. Los resultados obtenidos con THF son razonables considerando la solvatación del enlace carbono-litio. Cuando la temperatura se incrementa de -78 °C a 25 °C la extensión de solvatación por THF decrece, el resultado es un enlace más covalente de carbono-litio sugiriendo que el efecto de asociación de las cadenas terminales influye en la velocidad de adición del monómero. Aparentemente, más cadenas terminales de organolitio asociadas favorecen la adición de butadieno relativa a estireno, esto es claramente el caso con disolventes de hidrocarburos.

1.13 Cinética de polimerización

La polimerización aniónica viviente muestra el comportamiento más sencillo, solamente la iniciación y la propagación son de importancia en un intervalo de temperatura de 20-50 °C. La velocidad de iniciación de las cadenas depende del tipo de disolvente, por ejemplo, alifático o aromático, y de la naturaleza del grupo alquil unido al litio. El mecanismo global es por consiguiente complejo, porque existen varios agregados conteniendo iniciador y especies de polímero-litio y la composición cambia gradualmente conforme el iniciador se reduce. Todas estas especies pueden producir diferentes velocidades de iniciación. Las especies (RLi)_n no son muy reactivas, las especies asociadas son esencialmente no reactivas en la propagación ^(60,61), estas son aparentemente reactivas en benceno, debido al mecanismo de disociación ⁽³⁸⁾. La baja dependencia de la velocidad de iniciación con la concentración de iniciador, por ejemplo [RLi]^{1/n}, está de acuerdo con la hipótesis, la cual requiere que los disolventes aromáticos promuevan el proceso de disociación a formas más reactivas por solvatación.

El proceso de propagación de cadenas es también dominado por el fenómeno de asociación. La velocidad de propagación es totalmente insensible a la concentración de cadenas en crecimiento, la cual es proporcional a la concentración de organolitio agregado originalmente. El poliestirenil-litio se supone ser dimérico en ciclohexano y en benceno, con una pequeña cantidad en equilibrio con iones libres los cuales son los centros activos. Para la polimerización de estireno, la velocidad es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de los centros activos; con dienos, el orden es aún más bajo, por ejemplo, proporcional a la raíz cúbica. Se acepta en general que el mecanismo para el estireno es:



La velocidad de polimerización se expresa fundamentalmente por $R_p = k_p[M][M^-]$, donde $[M^-]$ es la concentración de especies activas. Cuando se usan disolventes no polares tales como dioxano, todas las especies activas pueden ser iones par, sin embargo, en disolventes polares tales como THF el efecto de disociación a iones libres en la velocidad de polimerización no se puede despreciar. Por consiguiente, la velocidad de propagación está dada por la suma de las velocidades de los aniones libres de propagación (R^-) y de iones par $R^-(G^+)$.

$$R_p = (k_p^- [R^-] + k_p^\pm [R^-(G^+)]) [M]$$

Las dos especies de propagación están en equilibrio:



donde K es la constante de disociación y está dada por:

$$K = [R^-][G^+]/[R^-(G^+)]$$

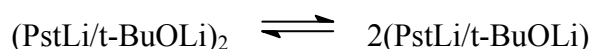
Algunos valores experimentales para k_p^\pm y k_p^- se enlistan en la Tabla 1.3 ^(62,63). Consideremos el ejemplo sencillo de la polimerización aniónica en THF a 25 °C, iniciada por naftalato de sodio con una concentración inicial, $[I]_0 = 1 \times 10^{-3}$ mol/L. Suponiendo que la reacción de iniciación es instantánea, $[R^-] = 1.22 \times 10^{-5}$ y $[R^-(G^+)] = 9.88 \times 10^{-4}$ mol/L. Por consiguiente, Hamielec ⁽⁶⁴⁾ muestra que aunque la concentración de iones libres es del 1.2 % de las especies totales de propagación, aproximadamente el 90 % del monómero se consume por los iones libres.

Para la polimerización aniónica de butadieno la complicación aumenta ya que existen dos formas de los centros activos (cis y trans), estos tienen reactividades diferentes y su proporción depende de la temperatura y del contraión ⁽³¹⁾. En disolventes polares, la forma cis es termodinámicamente estable, pero la forma trans se forma preferencialmente en el estado de transición y es algo más reactiva. Con pares de iones de sodio, la relajación de trans \rightarrow cis puede ocurrir a temperaturas altas, pero no a bajas, así la población de trans decrece con la temperatura y se produce una dependencia anormal de la velocidad de polimerización ⁽⁶⁵⁾.

Tabla 1.3 Efecto del contraión en k_p^- y k_p^\pm en la polimerización aniónica de estireno a 25 °C ^(62,63)

| contraión | k_p^\pm | $k_p^- (10^4)$ | K (10^7) |
|-----------------|-----------|----------------|--------------|
| Li ⁺ | 160 | 6.5 | 2.2 |
| Na ⁺ | 80 | 6.5 | 1.5 |
| K ⁺ | 60-80 | 6.5 | 0.8 |
| Rb ⁺ | 50-80 | 6.5 | 0.1 |
| Cs ⁺ | 22 | 6.5 | 0.02 |

Roovers y Bywater ⁽⁶⁶⁾ realizaron estudios del efecto del t-BuOLi en las velocidades de iniciación y propagación a temperatura ambiente de la polimerización aniónica de estireno en benceno. Ellos encontraron que la adición de t-BuOLi causa que la velocidad de iniciación cambie de orden, de 1/6 con respecto al BuLi a 1/2, posiblemente debido a una ruptura de los álcalis hexaméricos por acción del alcóxido. Para el estireno la velocidad de propagación es de 1/2 de orden con respecto al anión poliestirenil en la síntesis aniónica, pero el orden de reacción se reduce cuando relación de t-BuOLi/BuLi es la unidad. Roovers y Bywater entonces propusieron que la polimerización procede con el ión poliestirenil en asociación con el alcóxido en forma dimérica.



Resumen

La descripción de los temas más importantes de la polimerización aniónica de butadieno y estireno-butadieno se puede resumir en términos generales en los siguientes enunciados.

El monómero de butadieno presenta dos formas isómericas, s-trans y s-cis, donde un rápido equilibrio entre ellas permite reacciones con cualquiera de las formas. El butadieno al polimerizar puede tener tres estructuras isómericas: cis, trans y vinil, las cuales dependiendo de la cantidad presente otorgan al polímero diferentes propiedades físicas y químicas.

La polimerización aniónica involucra tres tipos de reacciones: iniciación, propagación y terminación; además se afecta por el tipo de disolvente, contraión metálico, iniciador y modificador de microestructura.

Los carbaniones son solubles en hidrocarburos donde se encuentran en formas asociadas formando micelas en equilibrio con una pequeña cantidad disociada de ellos. En medios muy polares, el catión metálico alcalino no participa en la formación del complejo activado. El enlace carbono-litio en alquilos es parcialmente covalente y el carácter iónico se incrementa en compuestos de los álcalis más pesados. El conocimiento del estado de asociación de los centros activos es crucial porque la reactividad de los aniones está relacionada al estado de asociación y a su estructura.

La velocidad de adición de monómero es usualmente diferente y generalmente se incrementa de asociados a disociados. Los centros activos existen en la forma cis, trans y vinil, y tienen diferente reactividad hacia el monómero. La proporción de los centros activos presentes durante la polimerización depende de las condiciones de reacción. El orden de reacción con respecto a los centros activos está en función del estado de asociación y el modificador de microestructura altera el orden de reacción a un valor de uno.

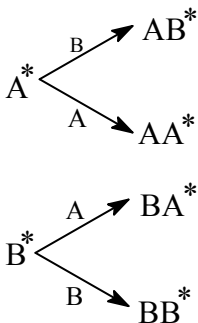
CAPÍTULO 2

APLICACIÓN DE CADENAS DE MARKOV A REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

A partir del esquema de reacción se determinaron las expresiones de velocidad de consumo de monómero y formación de los isómeros y díadas, pero la consideración de sólo estas ecuaciones no facilitó la determinación de las constantes cinéticas, por no tener expresiones que permitan conocer la concentración de los sitios activos cis, trans y vinyl. Por tal motivo se utilizaron los conceptos de cadenas de Markov en el sistema de reacción de polimerización estudiado, lo que permitió obtener expresiones para el cálculo de la fracción de sitios activos, para el polibutadieno la microestructura, y la distribución de díadas. Por eso, el objetivo de este capítulo es dar a conocer los conceptos básicos de las cadenas de Markov que se utilizaron en este trabajo.

2.1 Teorema de multiplicación ^(67,a)

En la copolimerización tenemos la adición de A y B a dos diferentes cadenas terminales:



Para conocer la probabilidad de formación AB* dado que A* ha ocurrido se puede usar el principio de frecuencia relativa para calcular la probabilidad que AB ocurrirá considerando el número total de eventos ocurriendo en un instante de tiempo. La probabilidad condicional ^(b) P(B/A) que un evento B ocurra dado que un evento A ha ocurrido primero es:

^a Boeing, Jack L.; Chemical Microstructure of Polymer Chains, John Wiley & Sons, New York (1980)

^b Supóngase que se realiza un experimento cuyo espacio muestral de resultados es S y también que se han especificado las probabilidades para todos los sucesos de S. Se estudiará ahora la forma en que cambia la probabilidad de un suceso A cuando se sabe que otro suceso B ha ocurrido. Esta nueva probabilidad de A se denomina la probabilidad condicional del suceso A dado que el suceso B ha ocurrido. La notación para esta probabilidad condicional es Pr(A|B). Por conveniencia, esta notación se lee simplemente como la probabilidad condicional de A dado B.

Si se conoce que el suceso B ha ocurrido, entonces se sabe que el resultado del experimento es uno de los incluidos en B. Por tanto, para evaluar la probabilidad de que A ocurra, se debe considerar el conjunto de los resultados incluidos en B que también implican la ocurrencia de A.

$$P(B/A) = \frac{\text{número de eventos } AB}{\text{número de eventos } A} = \frac{N_{AB}}{N_A} \quad (2.1)$$

donde N_{AB} da el número de eventos AB ocurriendo, similarmente

$$P(A/A) = \frac{N_{AA}}{N_A} \quad P(A/B) = \frac{N_{BA}}{N_B} \quad P(B/B) = \frac{N_{BB}}{N_B}$$

Dividiendo el numerador y denominador de estas probabilidades entre N, se obtiene:

$$P(B/A) = \frac{N_{AB}/N}{N_A/N}$$

pero

$$N_{AB}/N = P(AB) \text{ y } N_A/N = P(A)$$

Así

$$P(B/A) = P(AB)/P(A)$$

La probabilidad que el evento AB ocurra está dada por el producto de la probabilidad simple, P(A) y la probabilidad condicional P(B/A), así:

$$P(AB) = P(A)P(B/A) \quad (2.2)$$

Esta ecuación se conoce como el teorema de multiplicación ^(c), similarmente:

Resulta, por tanto, natural definir la probabilidad condicional $\Pr(A|B)$ como la proporción de la probabilidad total $\Pr(B)$ representada por la probabilidad $\Pr(AB)$. Estas consideraciones conducen a la siguiente definición: Si A y B son dos sucesos cualesquiera tales que $\Pr(B) > 0$, entonces,

$$\Pr(A|B) = \frac{\Pr(AB)}{\Pr(B)}$$

Degroot, Morris H.; Probabilidad y Estadística, Addison-Wesley Iberoamericana S. A., México, p. 55 (1988)

^c Ley multiplicativa para probabilidad condicional

En un experimento que involucra dos sucesos A y B que no son independientes, a menudo es conveniente calcular la probabilidad $\Pr(AB)$ de que ambos sucesos ocurran utilizando una de las dos ecuaciones siguientes:

$$\Pr(AB) = \Pr(B)\Pr(A|B)$$

$$\Pr(AB) = \Pr(A)\Pr(B|A)$$

El principio que se acaba de aplicar se puede extender a cualquier número finito de sucesos, como se afirma en el siguiente teorema.

Teorema: Supóngase que A_1, A_2, \dots, A_n son sucesos que verifican la condición

$$\Pr(A_1 A_2 \dots A_n) = \Pr(A_1)\Pr(A_2|A_1) \dots \Pr(A_n|A_1 A_2 \dots A_{n-1}) \quad (1)$$

Demostración: El producto de probabilidades en la parte derecha de la ecuación (1) es igual a

$$\Pr(A_1) \cdot \frac{\Pr(A_1 A_2)}{\Pr(A_1)} \cdot \frac{\Pr(A_1 A_2 A_3)}{\Pr(A_1 A_2)} \dots \frac{\Pr(A_1 A_2 \dots A_n)}{\Pr(A_1 A_2 \dots A_{n-1})}$$

Puesto que $\Pr(A_1 A_2 \dots A_{n-1}) > 0$, cada uno de los denominadores de este producto debe ser positivo. Todos los términos del producto se cancelan excepto el último numerador $\Pr(A_1 A_2 \dots A_n)$, que precisamente es la parte izquierda de la ecuación (1).

Degroot, Morris H.; Probabilidad y Estadística, Addison-Wesley Iberoamericana S. A., México, p. 57-58 (1988)

$$\begin{aligned}
P(AA) &= P(A)P(A/A) \\
P(BA) &= P(B)P(A/B) \\
P(BB) &= P(B)P(B/B)
\end{aligned}$$

2.2 Cadenas de Markov

El proceso de cadenas de Bernoulli o al azar está definido como una serie de eventos independientes, en otras palabras, son procesos sin memoria. El proceso de Markov ^(d) es un método de caracterización de una serie de eventos dependientes, cuya dependencia de eventos futuros sobre los eventos pasados es de una naturaleza sencilla; solo dependen del último suceso anterior en la serie de eventos. Los métodos de cadenas de Markov tienen un amplio intervalo de aplicación en el análisis de polímeros.

Considere una cadena que puede describirse en cualquier tiempo como un conjunto de estados S_1, S_2, \dots, S_m los cuales son mutuamente excluyentes y completos. Para un proceso de polimerización en cadena, por ejemplo, los estados de propagación (S_p) o terminación (S_t). El sistema puede cambiar de estado (o estado de transición). Se enumeran los cambios particulares como un resultado de cada transición como la primera transición, segunda transición y así sucesivamente. Así, permitimos que $S_i(n)$ sea el evento en que el sistema está en el estado S_i inmediatamente después de n transiciones. La probabilidad de este evento puede ser escrita $P[S_i(n)]$. Cada prueba puede describirse por las probabilidades de transición de la forma:

$$P[S_j(n)/S_a(n-1)S_b(n-2)S_c(n-3)\dots] \quad (2.3)$$

Estas probabilidades de transición especifican las probabilidades asociadas con cada prueba y están condicionadas a la historia completa del proceso. Si las probabilidades de transición para una serie de pruebas dependientes satisfacen la condición de Markov:

$$P[S_j(n)/S_a(n-1)S_b(n-2)\dots] = P[S_j(n)/S_i(n-1)] = P_{ij} \quad (2.4)$$

Entonces P_{ij} pertenece a una condición de Markov de primer orden y el sistema depende solamente del estado previo.

La cantidad P_{ij} es la probabilidad condicional de que el sistema esté en el estado S_j inmediatamente después del siguiente evento dado que el estado del sistema es S_i . La cantidad P_{ij} es una función de probabilidad de transición de una etapa para una cadena de Markov de primer orden. También se requiere que $0 \leq P_{ij} \leq 1$ y

$$\sum_j P_{ij} = 1 \quad \text{para } i = \text{constante}; \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, m$$

^d Un proceso de Markov tiene dos propiedades esenciales:

La primera propiedad se refleja en el hecho de que cada columna de la matriz de transición suma 1. La segunda propiedad es que la matriz de transición no tiene entradas negativas.

Strang, Gilbert; Algebra lineal y sus Aplicaciones, Fondo Educativo Interamericano S.A., México, p. 223 (1982)

Son posibles órdenes más altos de cadenas de Markov y siguen el mismo proceso, excepto que deben incluirse etapas adicionales, (ver ecuación 2.20).

Es conveniente mostrar estas probabilidades de transición como una matriz de transición P , para lo cual P_{ij} son las probabilidades en i -ésimas filas y j -ésimas columnas que corresponden a los estados inicial y final:

$$P = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1m} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_{m1} & P_{m2} & \dots & P_{mm} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

La matriz de transición puede usarse para calcular los promedios y momentos de los procesos estocásticos.

2.3 Microestructura

Vector de probabilidad inicial

Se pueden calcular los estados actuales del sistema como una función de los estados previos, pero necesitamos conocer el estado inicial del sistema, las probabilidades iniciales, $P_i^{(0)}$, dada la probabilidad del sistema originado en el estado i -enésimo. La función inicial puede arreglarse en forma vectorial:

$$P(0) = (P_1^0, P_2^0 \dots)$$

y

$$\sum_i P_i^0 = 1$$

Así la probabilidad que el sistema esté en el estado k después de n etapas es:

$$P_{ik}^{(n)} = \sum_i P_i^{(0)} P_{ik}^{(n)}$$

o

$$P^{(n)} = P^{(0)} P^n \quad (2.6)$$

Vector de probabilidad estacionaria

Para muchos sistemas, después de n estados de transición un “estado estacionario, P^s ” puede alcanzarse tal que la función de probabilidad es constante cuando $n \rightarrow \infty$. Esto implica que:

$$P^{(s)} P = P^{(s)}$$

En otras palabras un vector de probabilidad estacionario P^s se alcanza, cuando:

$$\sum_i P_i^s = 1$$

Físicamente esto corresponde al estado estacionario. Si para todas las potencias de la matriz de transición hay solamente entradas positivas, la matriz de transición se define como una matriz de transición regular. Si $P^{(0)}$ es el vector de probabilidades iniciales, entonces cuando n se incrementa los elementos de $P^{(n)} = P^{(0)}P^{(n)}$ se aproximan a los elementos correspondientes de P^s .

Este método es útil para sistemas con muchos estados disponibles y tiene las implicaciones asociadas con la aproximación al estado estacionario en las propuestas cinéticas. Para sistemas complicados el vector P^s representa el estado del sistema y la determinación de los elementos del vector P^s constituyen una descripción completa del sistema.

Se puede usar la matriz de probabilidad de transición para predecir los estados del sistema sin tener en cuenta su estado inicial, porque P_n se aproxima a una forma límite. Los elementos de cada fila de P_n llegan a ser idénticos y éstos, en cada columna, son idénticos a los correspondientes elementos en P^s . Si la matriz de transición es multiplicada por sí misma repetidas veces, se obtienen valores constantes que son las probabilidades del sistema en el estado correspondiente. La normalización no es necesaria. Los términos de composición $P(A)$, $P(B)$, $P(C)$, ..., $P(n)$ son los elementos de cualquier columna de la matriz.

Otro método general de encontrar P^s para grandes matrices es obtener los valores propios de P y realizar una transformación similar⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾. Si P es de orden m :

$$|P - \lambda I| = 0 \quad (2.7)$$

Obteniéndose $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ los valores propios de P . En este caso P es una matriz estocástica, donde la suma de cada fila es:

$$\sum_j P_{ij} = 1 \quad \text{para } i = \text{constante}; \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, m$$

Para este tipo de matriz es posible mostrar que (a) hay un valor propio igual a uno, (b) todos los otros valores propios son menores, y (c) hay solamente un valor propio igual a la unidad^(67, 69). Así el valor propio buscado es la unidad^(67, e)

^e El paso clave es entender porqué $\lambda = 1$ es siempre un valor propio y porqué su vector propio es el estado estacionario. El primer punto es fácil de explicar: cada columna de $A-I$ suma $1-1 = 0$. Por lo tanto, las filas de $A-I$ suman cero, son linealmente dependientes, $A-I$ es singular y $\lambda_1 = 1$ es un valor propio. Esto lo sugiere la fórmula $u_k = c_1 \lambda_1 x_1 + \dots + c_n \lambda_n x_n$, en la que ningún valor puede ser mayor que 1; de lo contrario, las probabilidades u_k crecerían como los números de Fibonacci, lo cual es imposible. Si todos los otros valores propios son estrictamente menores que $\lambda_1 = 1$, entonces el primer término de la fórmula será completamente dominante; las otras λ_i^k tenderán rápidamente a cero $u_k \rightarrow c_1 x_1 = u_\infty$. El estado estacionario se garantiza si la matriz A no sólo no es negativa sino de hecho positiva: $a_{ij} > 0$. Entonces el vector $c_1 x_1$ tiene componentes positivas, suman uno y son las probabilidades que limitan el proceso de Markov.

$$|A| = |P - I| = 0 \quad (2.8)$$

La solución del sistema es

$$P_j^s = \gamma A^{ji} \quad (2.9)$$

donde A^{ij} es el cofactor de elemento A_{ij} en el determinante $|A|$ y γ es una constante^(70,f).

2.4 Distribución de secuencias

Definimos $P_n(x_1x_2x_3\dots x_n)$ como la medida de fracción numeral de una secuencia particular de $x_1x_2x_3x_4\dots x_n$, tomando n a cualquier tiempo, donde $x_1x_2x_3\dots x_n$ representan las posibles variaciones de estructura de las unidades repetidas. Con esta notación, $P(A)$ es la fracción mol de A en el polímero. La fracción numeral de unidades tomada a cualquier tiempo debe estar relacionada:

$$P(A) + P(B) = 1 \quad (2.10)$$

Similarmente, cuando se consideran pares de unidades, la definición requiere que:

$$P(AA) + P(AB) + P(BA) + P(BB) = 1$$

Donde cualquier secuencia tiene un sucesor o un predecesor de unidades A o B , la concentración de más bajo orden puede expresarse como la suma de las dos secuencias apropiadas de más alto orden, por ejemplo

$$\begin{aligned} P(A) &= P(AA) + P(AB) = P(AA) + P(BA) \\ P(B) &= P(BB) + P(AB) = P(BB) + P(BA) \end{aligned}$$

Estas unidades representan todas las posibles formas de arreglo de las unidades antes y después de las unidades A y B , respectivamente, se observa que:

$$P(AB) = P(BA) \quad (2.11)$$

Relaciones de este tipo son llamadas relaciones de reversibilidad y son el resultado de la suposición de estadística estacionaria. Las mediciones resultantes son independientes de la dirección de contar las secuencias. Esto es porque las dos unidades AB y BA son indistinguibles experimentalmente. Similarmente para las díadas en términos de tríadas, se puede escribir, añadiendo antes y después cada díada, los elementos de A y B :

Strang, Gilbert; Álgebra lineal y sus Aplicaciones, Fondo Educativo Interamericano S. A., México, p. 224-225 (1982)

^f Teorema: Si los coeficientes de la matriz A de un sistema homogéneo de n ecuaciones lineales en n desconocidas es de rango $n-1$ y si la submatriz obtenida de A por omisión de las k filas es también de rango $n-1$, entonces una solución completa de $Ax = 0$ es dada por $x = cv$, donde $v = [A_{k1} \ A_{k2} \ \dots \ A_{kn}]^T$ es la columna matriz cuyos componentes son los cofactores de los elementos de las k filas del $\det A$ y c es una constante arbitraria.

Ray Wylie, C.; Barret, Louis C.; Advanced Engineering Mathematics, sexta edición, McGraw-Hill (1995)

$$\begin{aligned}
P(AA) &= P(AAA) + P(AAB) = P(AAA) + P(BAA) \\
P(AB) &= P(AAB) + P(BAB) = P(ABA) + P(ABB) \\
P(BA) &= P(BAA) + P(BAB) = P(ABA) + P(BBA) \\
P(BB) &= P(BBB) + P(BBA) = P(BBB) + P(ABB)
\end{aligned}
\tag{2.12}$$

lo cual requiere que:

$$\begin{aligned}
P(AAB) &= P(BAA) \\
P(BBA) &= P(ABB)
\end{aligned}
\tag{2.13}$$

Obteniéndose las relaciones de reversibilidad para las tríadas.

La adición de una unidad a la cadena puede depender de cualquiera de las unidades terminales A o B, o cualquier secuencia terminal adicional. Se utiliza la siguiente nomenclatura, $P(x_{n+1}/x_1 \dots x_n)$ que define la probabilidad condicional que una cadena de polímero con secuencia terminal $x_1 x_2 \dots x_n$ agregue el monómero particular x_{n+1} como la siguiente unidad, por ejemplo, $P(A/B)$ es la probabilidad de agregar una unidad A dada la unidad previa B. Usando esta definición y el teorema de Bayes ^(g) se obtiene la probabilidad relativa de cualquier secuencia, es decir:

$$\begin{aligned}
P(BA) &= P(B)P(A/B) \\
P(AA) &= P(A)P(A/A) \\
P(AAA) &= P(A)P(A/A)P(A/AA) \\
P(BAA) &= P(B)P(A/B)P(A/BA)
\end{aligned}
\tag{2.14}$$

Donde $P(A/A)$, $P(A/B)$, $P(A/AA)$, $P(A/AB)$ representan las probabilidades condicionales de que se agregue la unidad A, dado que precede A, B, o pares AA, AB, respectivamente. Arreglando estas ecuaciones, las probabilidades condicionales pueden calcularse como la relación de las probabilidades no condicionadas o la medida de fracción numeral:

$$\begin{aligned}
P(A/A) &= \frac{P(AA)}{P(A)} & P(B/A) &= \frac{P(AB)}{P(A)} \\
P(A/B) &= \frac{P(BA)}{P(B)} & P(B/B) &= \frac{P(BB)}{P(B)} \\
P(A/AA) &= \frac{P(AAA)}{P(AA)} & P(B/AA) &= \frac{P(AAB)}{P(AA)}
\end{aligned}
\tag{2.15}$$

^g Teorema de Bayes

Supóngase que los sucesos A_1, \dots, A_k constituyen una partición del espacio S tal que $\Pr(A_j) > 0$ para $j = 1, \dots, k$ y sea B cualquier suceso tal que $\Pr(B) > 0$. Entonces, para $i = 1, \dots, k$,

$$\Pr(A_i|B) = \frac{\Pr(A_i) \Pr(B|A_i)}{\sum_{j=1}^k \Pr(A_j) \Pr(B|A_j)}$$

El teorema de Bayes proporciona una regla sencilla para calcular la probabilidad condicional de cada suceso A_i dado B a partir de las probabilidades condicionales de B dado uno de los sucesos A_i y la probabilidad incondicional de cada A_i .

Degroot, Morris H.; Probabilidad y Estadística, Addison-Wesley Iberoamericana S.A., México, p. 64 (1988)

$$\begin{aligned}
P(A/BA) &= \frac{P(BAA)}{P(BA)} & P(B/BA) &= \frac{P(BAB)}{P(BA)} \\
P(A/AB) &= \frac{P(ABA)}{P(AB)} & P(B/AB) &= \frac{P(ABB)}{P(AB)} \\
P(A/BB) &= \frac{P(BBA)}{P(BB)} & P(B/BB) &= \frac{P(BBB)}{P(BB)}
\end{aligned}$$

Existen relaciones adicionales, por la ley de la probabilidad total:

$$\begin{aligned}
P(A/A) + P(B/A) &= 1 \\
P(A/B) + P(B/B) &= 1
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Las cuales son los enunciados que indican que estas probabilidades condicionales representan todas las posibles formas de agregar A y B, respectivamente, de igual manera:

$$\begin{aligned}
P(A/AA) + P(B/AA) &= 1 \\
P(A/BA) + P(B/BA) &= 1 \\
P(A/AB) + P(B/AB) &= 1 \\
P(A/BB) + P(B/BB) &= 1
\end{aligned} \tag{2.17}$$

En general, el número de fracciones o probabilidad de secuencia de n unidades consecutivas de A es:

$$P_n(A^n) = P(A)P(A/A)P(A/AA)\dots P(A/A^{n-1}) \tag{2.18}$$

Escribiendo en términos de un particular conjunto de probabilidades condicionales, es decir:

$$P_n(A^n) = P(A^k)P(A^{n-k}/A^k)$$

Si k es el más pequeño entero que tenemos, para cualquier secuencia $T^{(j)}$ de cualquier longitud j:

$$P(X/T^{(j)}S^{(k)}) = P(X/S^k) \text{ donde } X, S = A \text{ o } B \tag{2.19}$$

se llama la distribución de comonomero de Markov de k-ésimo orden, y sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$\begin{aligned}
P_n(A^n) &= P(A)P(A/A)\dots P(A/A^{k-1})[P(A/A^k)]^{n-k} \\
&= P(A^k)[P(A/A^k)]^{n-k}
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Por ejemplo, si k = 2 tenemos una cadena de Markov de segundo orden:

$$\begin{aligned}
P_n(A^n) &= P(A)P(A/A)[P(A/AA)]^{n-2} \\
&= P(AA)[P(A/AA)]^{n-2}
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Así, para k = 1 tenemos una cadena de Markov de primer orden:

$$P_n(A^n) = P(A)[P(A/A)]^{n-1} \tag{2.22}$$

Finalmente, si $k = 0$, tenemos una cadena de Markov de orden cero o distribución Bernoulli, para lo cual:

$$P_n(A^n) = [P(A)]^n \quad (2.23)$$

Si la distribución no es de orden finito de Markov, es llamada no Markov.

Se han realizado estudios de distribución de secuencias de distintos polímeros por los métodos estadísticos antes mencionados; a manera de información, en las referencias se mencionan algunas que usan estos métodos, con el título del trabajo para una mayor identificación de la aplicación ⁽⁷¹⁾.

Utilización en el sistema estireno-butadieno

Para una mayor claridad de los conceptos antes descritos estos se aplican al sistema de copolimerización estireno-butadieno, para determinar la distribución de díadas: cis (C), trans (T), vinil (V) y estireno (S).

La determinación de la fracción de sitios activos se realiza por medio de la ecuación (2.9), y la determinación de la distribución de díadas en función de cadenas de Markov de primer orden se realiza por las ecuaciones siguientes:

$$\begin{array}{llll} CC = P(C)P(C/C) & CT = P(C)P(T/C) & CV = P(C)P(V/C) & CS = P(C)P(S/C) \\ TC = P(T)P(C/T) & TT = P(T)P(T/T) & TV = P(T)P(V/T) & TS = P(T)P(S/T) \\ VC = P(V)P(C/V) & VT = P(V)P(T/V) & VV = P(V)P(V/V) & VS = P(V)P(S/V) \\ SC = P(S)P(C/S) & ST = P(S)P(T/S) & SV = P(S)P(V/S) & SS = P(S)P(S/S) \end{array}$$

donde

$$\begin{array}{l} P(C/C) + P(T/C) + P(V/C) + P(S/C) = 1 \\ P(C/T) + P(T/T) + P(V/T) + P(S/T) = 1 \\ P(C/V) + P(T/V) + P(V/V) + P(S/V) = 1 \\ P(C/S) + P(T/S) + P(V/S) + P(S/S) = 1 \end{array}$$

Estas igualdades se deben a la independencia de los centros activos, además:

$$P(C) + P(T) + P(V) + P(S) = 1$$

Para la determinación de la distribución de díadas se cumplen las siguientes igualdades:

$$\begin{array}{lll} CT = TC & CV = VC & CS = SC \\ TV = VT & TS = ST & VS = SV \end{array}$$

Lo anterior se debe a las relaciones de reversibilidad, que son el resultado de la suposición de estadística estacionaria, además las mediciones son independientes de la dirección de contar las secuencias, esto es porque son indistinguibles experimentalmente.

CAPÍTULO 3

DETERMINACIÓN DE MICROESTRUCTURA Y DÍADAS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE C¹³

El conocer la distribución de secuencias es importante para cualquier polímero porque se puede correlacionar con sus propiedades. Para el caso del polibutadieno, la microestructura se correlaciona con las propiedades físicas, pero para un estudio cinético donde se conceptualizan los sitios activos cis, trans y vinil, es necesaria la determinación de la microestructura y la distribución de díadas experimentales. La lectura de este capítulo nos permitirá conocer el soporte de los métodos para la valoración de la distribución de secuencias.

3.1 Introducción

Las espectroscopias de infrarrojo y Raman ^(72,73) se emplean para la determinación de la microestructura de polibutadienos, la cual se ha definido en términos del contenido de unidades cis-1,4, trans-1,4 y vinil-1,2, no obstante que ambos métodos requieren de polímeros que contengan una concentración relativamente alta de una de las tres unidades. Además se requiere de un estándar con microestructura y composición conocidas. Por otro lado, el empleo de la RMN de H¹ proporciona información directa acerca de la relación de unidades 1,2 a 1,4, es decir, vinil/(cis+trans) ⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾, sin necesidad de tener que usar estándares, pero aún en espectrómetros de RMN de H¹ a 400 MHz la resolución de las señales de resonancia, tanto en la región olefínica como en la alifática, es insignificante como para obtener los porcentajes de unidades cis y trans independientemente ⁽⁷⁷⁾. No obstante, la RMN de H¹ es una herramienta importante para el estudio de la microestructura de polímeros olefínicos. Por otra parte, polibutadienos con diferentes proporciones de unidades cis-1,4, trans-1,4 y vinil-1,2 se han estudiado por dicha técnica, obteniéndose resultados en cuanto a la relación de unidades 1,4/1,2 ⁽⁷⁸⁾. Sin embargo, esta técnica proporciona poca información acerca de la distribución de las varias secuencias estructurales a lo largo de las cadenas del polímero. En cuanto a la RMN de C¹³, ésta ofrece una mayor información debido al ancho espectral, el cual permite que las señales de resonancia se distribuyan sobre un intervalo más amplio de frecuencias, logrando así una detallada asignación de las señales, tanto para la región de carbonos alifáticos como olefínicos ⁽⁷⁹⁻⁸³⁾, a partir de las cuales es posible obtener información estructural acerca de los polímeros.

Trabajos de espectroscopia de RMN de H¹ ⁽⁸⁴⁻⁸⁷⁾ y C¹³ ⁽⁸⁸⁻¹⁰⁴⁾ enfocaron su atención hacia la asignación de señales de resonancia para PB y SBR en términos de una distribución de secuencias de díadas y tríadas configuracionales de unidades cis, trans y vinil en polibutadienos aniónicos. El uso de espectroscopia de RMN de C¹³ como una herramienta para investigar la microestructura de los polibutadienos fue reportada por primera vez por Duch y Grant ⁽¹⁰⁵⁾, ellos observaron inicialmente que la incorporación de unidades cis y

trans pueden distinguirse a partir del espectro de RMN, ya que existe una diferencia de aproximadamente 5.4 ppm entre los átomos de carbono alifáticos (metilenos) de tipo cis y trans, y una diferencia de 0.7 ppm entre los carbonos de tipo olefínicos (metinos). Posteriormente, Mochel ⁽⁸⁷⁾ observó que los 1,2-polibutadienos despliegan una serie de señales completamente diferentes de los de 1,4-polibutadienos. Esto refleja la sensibilidad de los desplazamientos químicos en RMN de C¹³ la que permite analizar la microestructura de polibutadienos.

3.2 Determinación de díadas del polibutadieno

El método empleado para calcular las díadas del polibutadieno fue desarrollado por Hisaya et al. ⁽¹⁰⁶⁾. Estos investigadores estudiaron la estructura de polibutadienos por RMN de C¹³, asignando las señales de los carbonos de la región alifática de polibutadienos en términos de secuencias de díadas o tríadas de unidades cis-1,4 (C), trans-1,4 (T) y vinil-1,2 (V) empleando compuestos modelo de bajo peso molecular y presuponiendo que solamente existen efectos debido a una unidad estructural adyacente al átomo en cuestión. En la figura 3.1 se muestran las unidades estructurales en las cuales se basaron las asignaciones y en la tabla 3.1 se reportan las asignaciones.

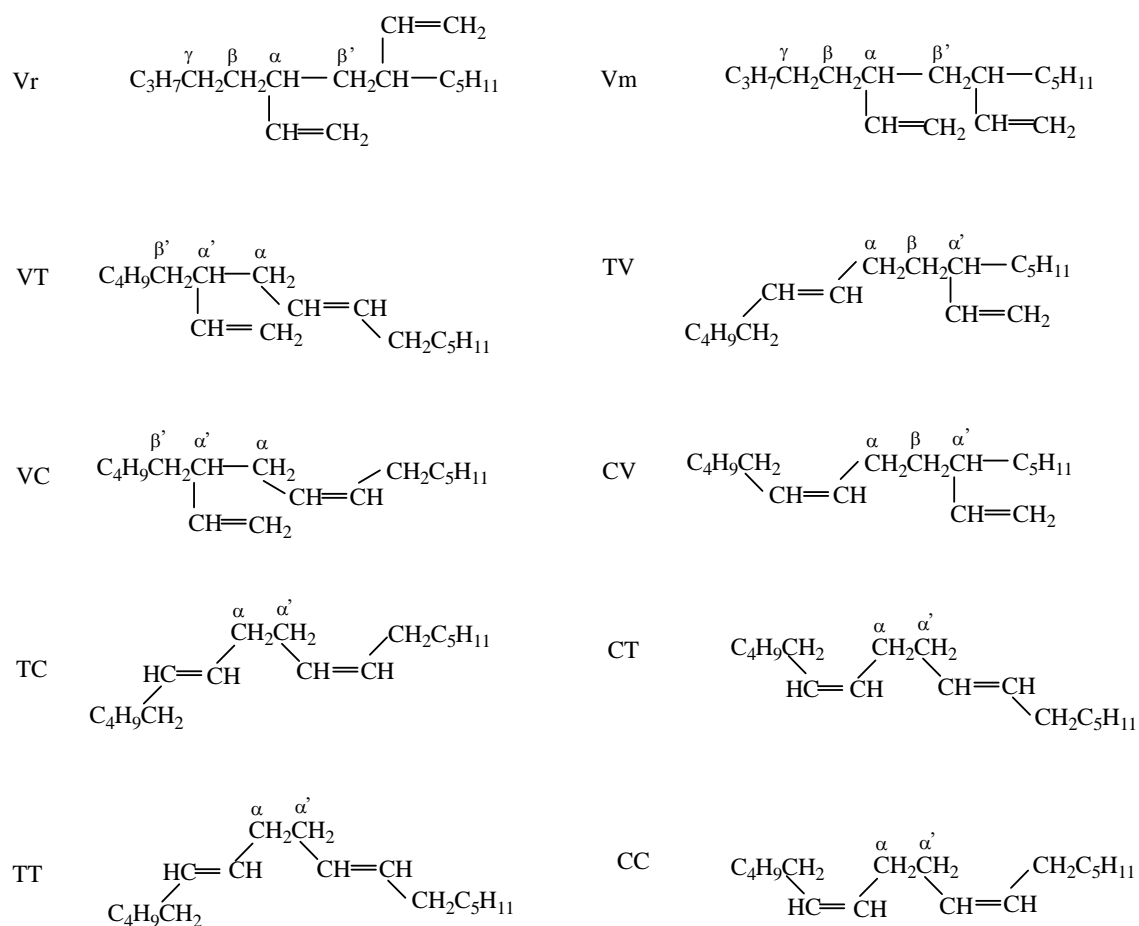


Figura 3.1 Estructura de los dímeros (díadas) de butadieno

Tabla 3.1 Asignación de las señales del polibutadieno ⁽¹⁰⁶⁾

| secuencia | carbono ^a | señal química (ppm) | | | |
|------------|----------------------|---------------------|-------------|-------------|--------------------------|
| | | señal | calculado | observado | Bywater ⁽¹⁰⁷⁾ |
| C-v | 4 | 1 | 24.52-24.91 | 24.98-25.10 | 24.9 |
| C-1,4 | 4 | 2 | 27.44 | 27.42-27.57 | 27.32 |
| 1,4-C | 1 | | 27.44 | | |
| T-v | 4 | 3 | 29.96-30.22 | 30.16 | 30.1 |
| v-v-C(m) | 1 | 4 | 31.88 | 31.60-32.13 | 32.1 |
| 1,4-v-C | 1 | 5 | 32.67 | 32.72 | 32.65 |
| T-1,4 | 4 | | 32.75 | | |
| 1,4-T | 1 | | 32.75 | | |
| v-v-C(r) | 1 | 6 | 33.39 | 33.35-33.53 | 33.35 |
| 1,4-V-1,4 | 1 | 7 | 34.97-35.08 | 33.99-34.16 | 34.15 |
| 1,4-V-v(m) | 1 | 8 | 34.37-34.49 | 34.31 | 34.40 |
| 1,4-V-v(r) | 1 | 9 | 35.88-36.00 | 35.63-36.00 | 35.75 |
| v-v-T(m) | 1 | 10 | 37.32 | 37.24-37.48 | 37.4 |
| 1,4-v-T | 1 | 11 | 38.26 | 38.18 | 38.1 |
| v-V-v | 2 | 12 | 38.68-39.16 | 38.57-39.13 | 38.6 |
| v-v-T(r) | 1 | 13 | 38.82 | 38.96-39.13 | |
| v-V | 1 | 14 | 39.82-41.33 | 39.43-41.72 | 38.9,40.2,41.8 |
| 1,4-V-v | 2 | 15 | 40.67-41.44 | 40.55-41.00 | 40.7 |
| v-V-1,4 | 2 | 16 | 41.13-41.73 | 41.00-41.66 | 41.4 |
| 1,4-V-1,4 | 2 | 17 | 43.60-44.05 | 43.47-43.70 | 43.5 |

^aCarbono: unidad 1,4, -C(1)H₂C(2)H=C(3)HC(4)H₂-; unidad 1,2 -C(1)H₂C(2)H(C(3)H=C(4)H₂)-

Los compuestos modelos empleados en dicho estudio fueron oligómeros y dímeros de butadieno, los oligómeros se prepararon con n-butil-litio, terminados con 1-bromopentano y separados por cromatografía por permeación en gel. Las señales que presenta el polibutadieno en todo el ancho espectral del C¹³ se presentan en la tabla 3.2 con la asignación de la estructura del polibutadieno ⁽¹⁰⁸⁾. La distribución de díadas de cis-1,4 (C), trans-1,4 (T) y 1,2 (V) de los polímeros de Hisaya et al. se calculó a partir de los desplazamientos químicos y factores de desplazamiento para los diferentes tipos de átomos de carbonos metilenos presentes en los oligómeros y dímeros reportados en la tabla 3.1; usando las siguientes ecuaciones ⁽¹⁰⁶⁾:

$$\begin{aligned}
 C V &= I_1 / T I \\
 T V &= I_3 / T I \\
 V C &= (C V + T V) - V T \\
 V T &= (I_{10} + I_{11} + I_{13}) / T I \\
 C C + C T &= \frac{1}{2} I_2 / T I \\
 T T + T C &= \frac{1}{2} [(I_5 + I_4 + I_6) / T I - V C]
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

$$V = I_{14} / TI$$

$$TI = 3/2(I_1 + I_3) + 1/2(I_2 + I_4 + I_5 + I_6 + I_{10} + I_{11} + I_{13}) + I_{14}$$

donde I_n indica la intensidad de la señal n.

Tabla 3.2 Asignación completa para el polibutadieno ⁽¹⁰⁸⁾

| carbono ^b | asignación | señal química (ppm) |
|----------------------|------------|-----------------------------|
| CH ₂ | CVT | 24.92 |
| CH ₂ | CVC | 25.02 |
| CH ₂ | CC + CT | 27.46 |
| CH ₂ | TVT | 30.10 |
| CH ₂ | TVC | 30.17 |
| CH ₂ | TT + TC | 32.66,32.68,32.70 |
| CH ₂ | VC | 32.76 |
| CH ₂ | TVT | 34.08 |
| CH ₂ | TVC + CVT | 34.18,34.23 |
| CH ₂ | CVC | 34.37 |
| CH ₂ | VT | 38.14,38.17 |
| CH | TVT | 43.46 |
| CH | TVC + CVT | 43.54,43.59 |
| CH | CVC | 43.69 |
| CH ₂ = | TVT | 114.08 |
| CH ₂ = | TVC + CVT | 114.16 |
| CH ₂ = | CVC | 114.26 |
| CH(3)= | VCT | 127.88 |
| CH(3)= | VCC | 128.06 |
| CH(3)= | VTT | 128.38 |
| CH(3)= | VTC | 128.52 |
| CH(1)= | CV | 129.28 |
| CH= | CT | 129.44,129.46,129.48 |
| CH= | CC | 129.63,129.65 |
| CH(1)= | TV | 129.87 |
| CH= | TT | 130.01,130.03,130.05,130.07 |
| CH= | TC | 130.14,130.16,130.18 |
| CH(4)= | VT | 130.49 |
| CH(2)= | TV | 131.28 |
| CH= | CVC | 142.63 |
| CH= | CVT + TVC | 142.69 |
| CH= | TVT | 142.75 |

^b carbonos olefinicos de unidades 1,4 adyacentes a unidades 1,2 son identificadas por el siguiente esquema numerado: -CH₂CH(1)=CH(2)CH₂CH₂CH(CH=CH₂)-CH₂CH(3)=CH(4)CH₂-

La tabla 3.3 muestra la distribución de secuencias observadas para los diversos polímeros preparados, los valores coinciden bien con los valores calculados suponiendo una distribución al azar de las tres unidades (distribución Bernoulli) ⁽¹⁰⁶⁾. La distribución al azar de estas unidades en los polibutadienos preparados con alquil-litio y catalizadores de

cobalto también fueron reportados por Suman et al. ⁽¹⁰⁹⁾ y Makino et al. ⁽¹¹⁰⁾ respectivamente.

Tabla 3.3 Distribución de secuencia de polibutadienos ⁽¹⁰⁶⁾

| díadas | polímero A | | Polímero B | | polímero C | | polímero D | |
|-------------------------|------------|------|------------------------|------|---|------|------------|------|
| | obs | calc | obs | calc | obs | calc | obs | calc |
| C V | 4.9 | 5.2 | 10.4 | 10.1 | 11.9 | 12.3 | 4.4 | 4.5 |
| V C | 4.5 | 5.2 | 10.1 | 10.0 | 11.7 | 12.3 | 5.1 | 4.5 |
| T V | 8.5 | 7.1 | 13.7 | 14.5 | 0.0 | 0.0 | 12.1 | 10.9 |
| V T | 8.9 | 7.1 | 13.8 | 14.5 | 0.0 | 0.0 | 11.4 | 10.9 |
| C C+C T | 31.3 | 30.9 | 7.8 | 7.6 | 2.5 | 2.7 | 18.9 | 19.2 |
| T T+T C | 40.9 | 42.4 | 11.7 | 11.0 | 0.0 | 0.0 | 45.6 | 46.4 |
| V V | 1.1 | 2.1 | 32.3 | 32.3 | 74.2 | 73.3 | 2.5 | 3.6 |
| cis | 36.1 | | 17.7 | | 14.4 | | 23.7 | |
| trans | 49.6 | | 25.5 | | 0.0 | | 57.3 | |
| vinil | 14.3 | | 56.8 | | 85.6 | | 19.0 | |
| vinil (H ¹) | 14.9 | | 53.2 | | 83.3 | | 19.6 | |
| catalizador | BuLi | | BuLi/Et ₂ O | | CoBr ₂ [P(Ph ₃) ₂ - Al(i-Bu) ₃ H ₂ O | | AIBN | |

A partir de las ecuaciones para calcular las díadas del polibutadieno ⁽¹⁰⁶⁾ no es posible determinar todas las díadas, sólo se determinan las díadas CV, TV, VV, CC + CT, y TT + CT. La determinación completa de las díadas se realizó considerando el trabajo de Tanaka et al. ⁽¹¹¹⁾ en el cual se determinaron las díadas TT, TC y CC; que están acopladas en el sistema de ecuaciones (3.1). Tanaka et al. utilizaron las resonancias de los carbonos olefínicos a 130.30, 130.19, 129.77 y 129.59 ppm.

La figura 3.2 presenta los espectros obtenidos por Tanaka et al. de los polibutadienos con diferentes cantidades de cis y trans. La asignación de los cuatros picos se muestra en la tabla 3.4. La fracción de cis, trans y de las secuencias de díadas determinadas por la asignación mencionada estuvo de acuerdo con aquellos obtenidos por espectroscopia PMR ⁽¹¹²⁾ como se muestra en la tabla 3.5, esto indica claramente la validez de la asignación ⁽¹¹¹⁾.

Tabla 3.4 Asignación de los carbonos olefínicos en 1,4-polibutadieno

| pico | señal química (ppm) | carbono | asignación |
|------|---------------------|------------|--------------------|
| A | 130.30 | Td, Te, Tf | CTC + ½ TTC (= TC) |
| B | 130.19 | Ta, Tb, Tc | TTT + ½ TTC (= TT) |
| C | 129.77 | Ca, Cb, Cc | CCC + ½ CCT (= CC) |
| D | 129.59 | Cd, Ce, Cf | TCT + ½ CCT (= CT) |

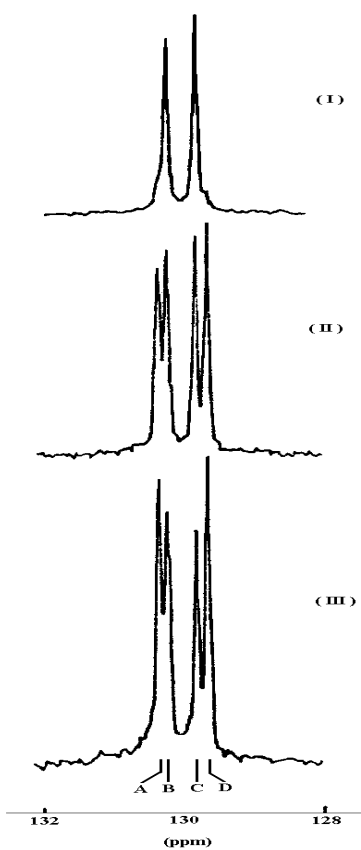
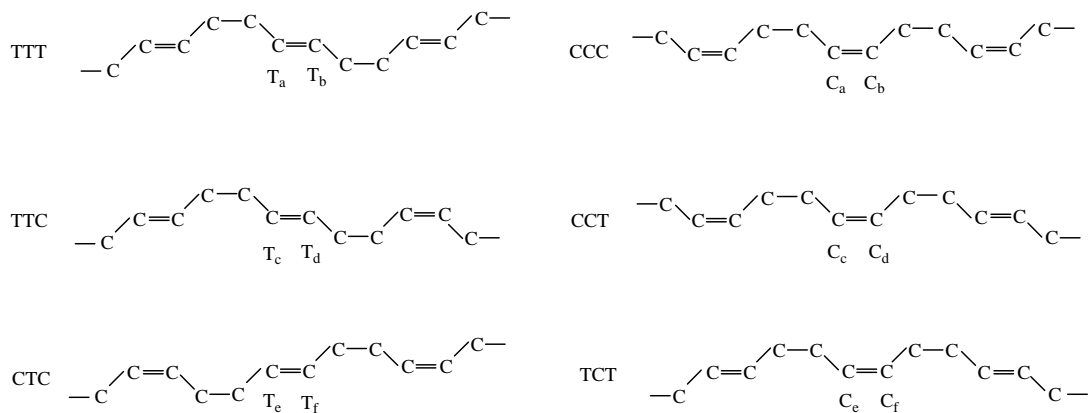


Figura 3.2 Resonancia de carbono olefínico de mezclas de cis y trans de polibutadieno: (I) polibutadieno isomerizado cis-trans, (II) polibutadieno equibinario cis-trans, y (III) medido a 50 °C.

Tabla 3.5 Microestructura cis-trans de polibutadieno isomerizado y equibinario

| muestra | RMN C ¹³ observado | | | | | |
|-------------|-------------------------------|------|------|------------------------|------|------|
| | trans | cis | T T | T C | C T | C C |
| isomerizada | 48.8 | 51.2 | 24.1 | 24.6 | 27.0 | 24.3 |
| equibinaria | 49.9 | 50.1 | 23.4 | 26.5 | 28.3 | 21.8 |
| | PMR | | | | | |
| | observado ^a | | | calculado ^b | | |
| | T T | T C | C C | T T | T C | C C |
| | 28.4 | 46.8 | 24.8 | 23.8 | 50.0 | 26.2 |
| | 24.7 | 50.0 | 25.3 | 24.9 | 50.0 | 25.1 |

^aDeterminado por el método de desacoplamiento de spin PMR ⁽¹¹²⁾.

^bValores calculados suponiendo distribución al azar de unidades cis y trans.

La determinación de las díadas TT, TC y CC del sistema (3.1) se logró al considerar las relaciones CC/CT y TT/CT de los carbonos olefínicos.

$$\frac{CC}{CT} = \frac{129.77 \text{ ppm}}{130.30 \text{ ppm} + 129.59 \text{ ppm}}, \quad \frac{TT}{CT} = \frac{130.19 \text{ ppm}}{130.30 \text{ ppm} + 129.59 \text{ ppm}} \quad (3.2)$$

Debido a que por RMN no es posible distinguir la dirección en la que se formaron las díadas ⁽¹¹³⁾, por ejemplo CT o TC, consideramos las relaciones de reversibilidad ⁽⁶⁷⁾ y la idea propuesta por Hamm ^(114,115) quien sugirió que la probabilidad de formar cualquier secuencia en ambas direcciones es la misma, se propusieron las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{CT} &= 1/2 CT & \overrightarrow{CV} &= 1/2 CV & \overrightarrow{TV} &= 1/2 TV \\ \overrightarrow{TC} &= 1/2 CT & \overrightarrow{VC} &= 1/2 CV & \overrightarrow{VT} &= 1/2 TV \end{aligned} \quad (3.3)$$

En este caso la flecha sobre las díadas indica la dirección de formación y su valor será igual a la mitad calculada por RMN de C¹³. Para las díadas reportadas eliminamos la flecha y la dirección de formación de las díadas se especifica de izquierda a derecha.

3.3 Determinación de microestructura del polibutadieno

La determinación de la microestructura se realizó por el método propuesto por Xiaonong ⁽¹¹⁶⁾, con base en las señales químicas de RMN de C¹³ presentadas en la tabla 3.6, mediante el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{trans} &= 0.50(I_{S_3} + I_{S_4} + I_{S_5} + I_{S_6} + I_{S_7} + I_{S_{11}} + I_{S_{12}} + I_{S_{14}} - I_{S_1}) \\ \text{cis} &= 0.50(2I_{S_1} + I_{S_a} + I_{S_2}) \\ \text{vinil} &= 0.50(I_{S_8} + I_{S_9} + I_{S_{10}} + I_{S_{13}} + I_{S_{15}} + I_{S_{22}}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Tabla 3.6 Señales para el cálculo de la microestructura ⁽¹¹⁶⁾

| región parafínica | | | |
|-------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| señal | corrimiento | señal | corrimiento |
| Is _a | 26.9 | Is ₉ | 34.31 |
| Is ₁ | 24.98-25.10 | Is ₁₀ | 35.63-36.00 |
| Is ₂ | 27.42-27.57 | Is ₁₁ | 37.24-37.48 |
| Is ₃ | 30.16 | Is ₁₂ | 38.18 |
| Is ₄ | 31.60-32.13 | Is ₁₃ | 38.57-39.13 |
| Is ₅ | 32.67 | Is ₁₄ | 38.96-39.13 |
| Is ₆ | 32.72 | Is ₁₅ -Is ₂₁ | 39.43-41.72 |
| Is ₇ | 33.35-33.53 | Is ₂₂ | 43.47-43.70 |
| Is ₈ | 33.99-34.16 | | |

Resumen

La determinación de díadas se realizó por el sistema de ecuaciones (3.1) y (3.2)

$$\begin{aligned}
 C V &= I_1 / T I \\
 T V &= I_3 / T I \\
 V C &= (C V + T V) - V T \\
 V T &= (I_{10} + I_{11} + I_{13}) / T I \\
 C C + C T &= \frac{1}{2} I_2 / T I \\
 T T + T C &= \frac{1}{2} [(I_5 + I_4 + I_6) / T I - V C] \\
 V V &= I_{14} / T I \\
 T I &= \frac{3}{2}(I_1 + I_3) + \frac{1}{2}(I_2 + I_4 + I_5 + I_6 + I_{10} + I_{11} + I_{13}) + I_{14}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

$$\frac{C C}{C T} = \frac{129.77 \text{ ppm}}{130.30 \text{ ppm} + 129.59 \text{ ppm}} \quad \frac{T T}{C T} = \frac{130.19 \text{ ppm}}{130.30 \text{ ppm} + 129.59 \text{ ppm}} \tag{3.2}$$

y la utilización de las relaciones de reversibilidad

$$\begin{aligned}
 \overrightarrow{C T} &= 1/2 C T & \overrightarrow{C V} &= 1/2 C V & \overrightarrow{T V} &= 1/2 T V \\
 \overrightarrow{T C} &= 1/2 C T & \overrightarrow{V C} &= 1/2 C V & \overrightarrow{V T} &= 1/2 T V
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

La microestructura se obtuvo por el sistema de ecuaciones (3.4).

CAPÍTULO 4

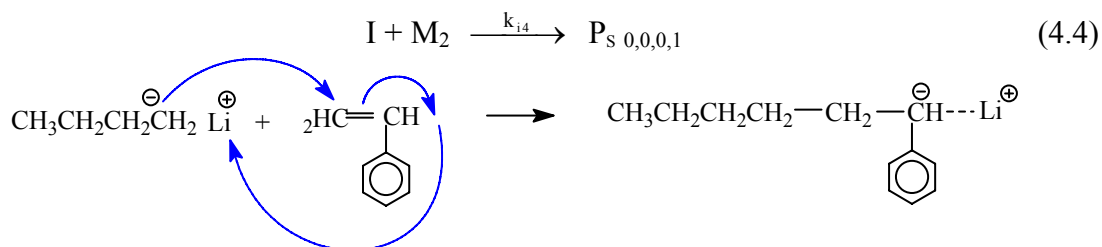
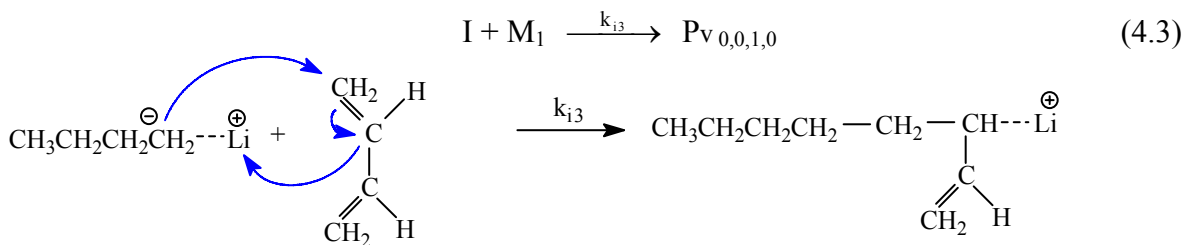
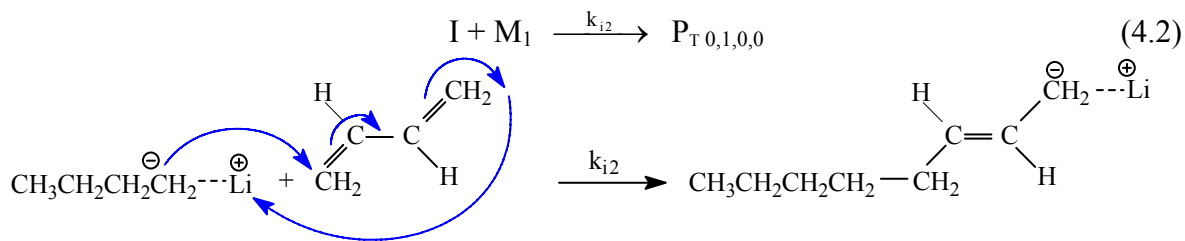
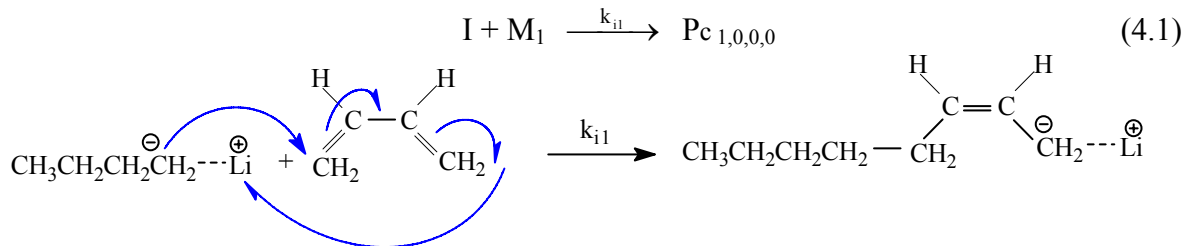
MODELO MATEMÁTICO

Las expresiones cinéticas obtenidas para la polimerización aniónica reportan la rapidez de polimerización y, en algunos casos, se muestra el comportamiento de la reacción de polimerización en presencia de reacciones de terminación y transferencia. La importancia de estos trabajos radica en el conocimiento de la macroestructura. En el caso de los sistemas de estireno, butadieno y estireno-butadieno se han realizado estudios del efecto de disolventes, iniciadores, relación de monómeros, y modificadores de estructura (agente quelante) sobre la velocidad de polimerización y microestructura. Para explicar el comportamiento sólo se considera un sitio activo durante la reacción de polimerización del butadieno y estireno, aunque se sabe de la existencia de diferentes sitios activos durante la reacción y que estos presentan diferente reactividad hacia el butadieno y estireno. En este caso no basta conocer el fenómeno, ya que la ciencia gira en torno al principio de cuantificación de la realidad, lo cual permite interpretarla. Por eso, a falta de evaluación de la interacción de los sitios activos cis, trans, vinil y esterenil se propuso un esquema de reacción con éstos, del cual se obtuvieron las expresiones de cambio para los sitios activos, consumo de los monómeros, formación de los isómeros (microestructura) y díadas. A partir de la aplicación de cadenas de Markov de primer orden se obtuvieron expresiones para calcular la distribución de secuencias sólo en función de las relaciones de reactividad y probabilidades condicionales. Además, el esquema de reacción propuesto lo podemos considerar un “modelo cinético fino”, porque permite conocer la distribución de secuencias, microestructura y díadas, lo cual no se ha realizado a partir de un enfoque cinético; por eso en este capítulo se describe en detalle el esquema de reacción, el modelo matemático, las expresiones cinéticas, la fracción de sitios activos y la distribución de díadas y, ante todo, las suposiciones consideradas en el modelo matemático.

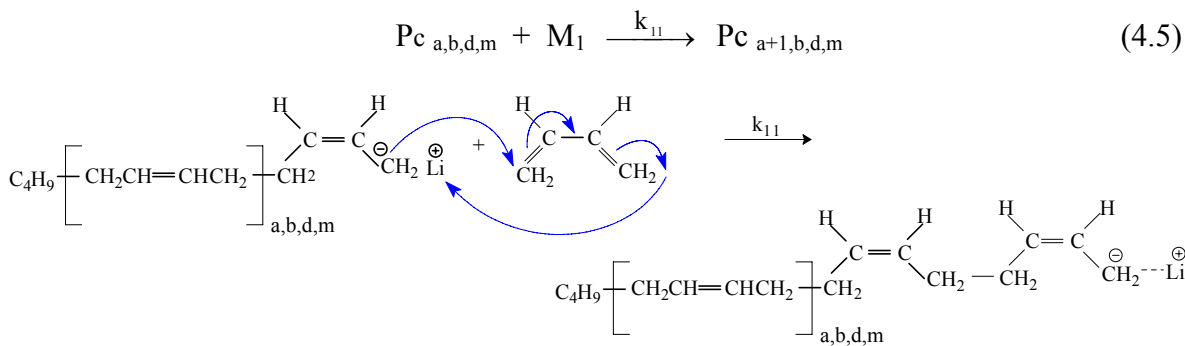
4.1 Esquema de reacción

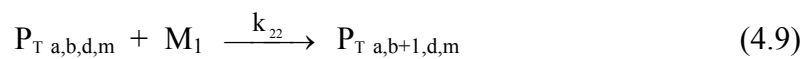
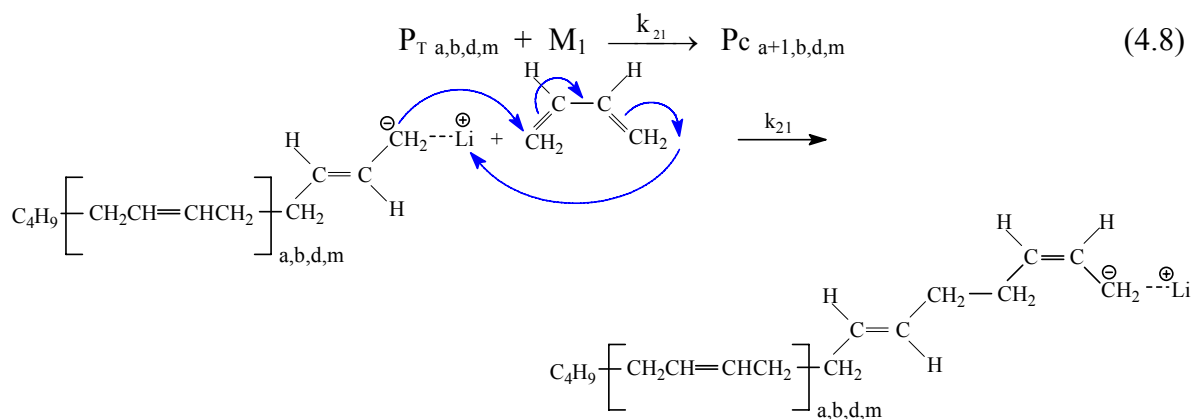
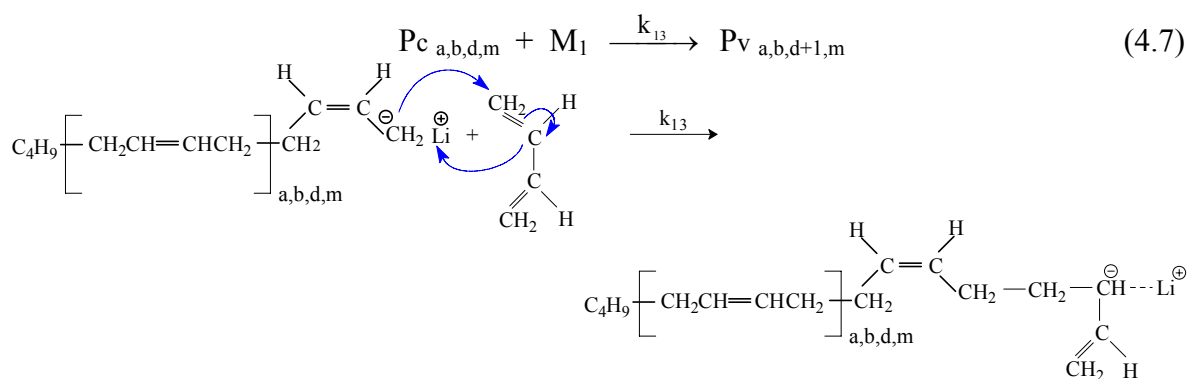
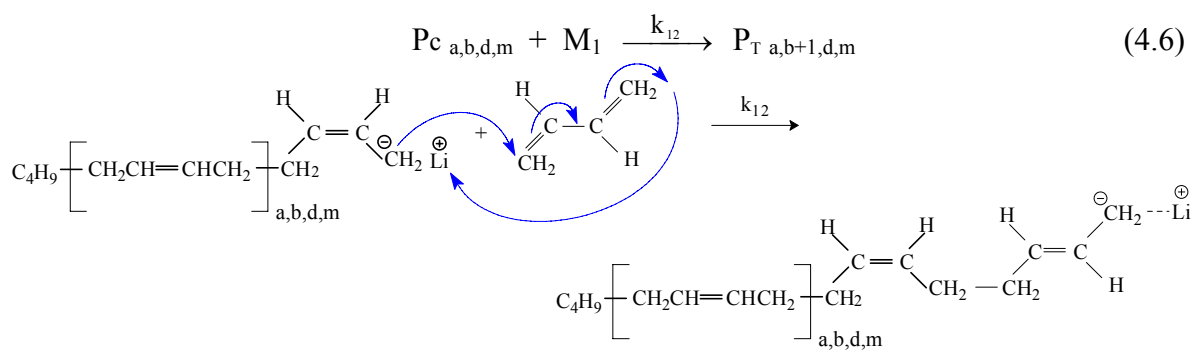
En el esquema de reacción propuesto para las reacciones de polimerización aniónica de estireno, butadieno y estireno-butadieno se consideró que no existen reacciones de terminación y transferencia ^(117,118), donde I, M y P son las concentraciones del iniciador, del monómero y del polímero viviente respectivamente. Los subíndices 1 y 2 del monómero se refieren al butadieno y al estireno respectivamente. En $P_{x a,b,d,m}$ los subíndices son: a unidades de cis, b unidades de trans, d unidades de vinil y m unidades de estireno con unidad terminal aniónica viviente en x (x = C, T, V, S) y k_{ij} son las constantes cinéticas.

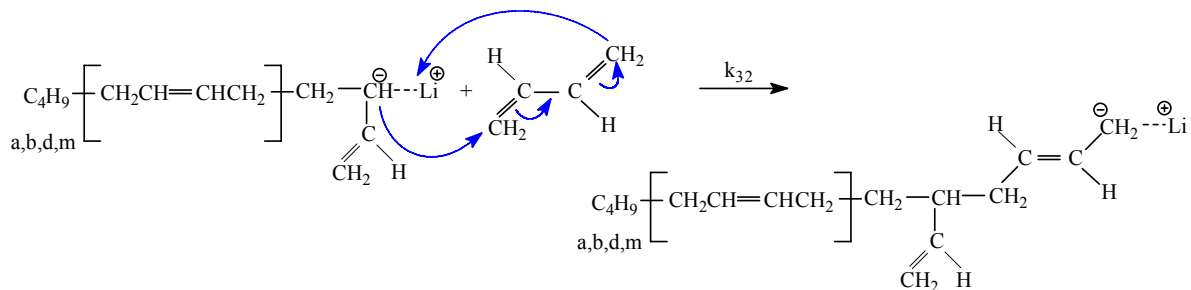
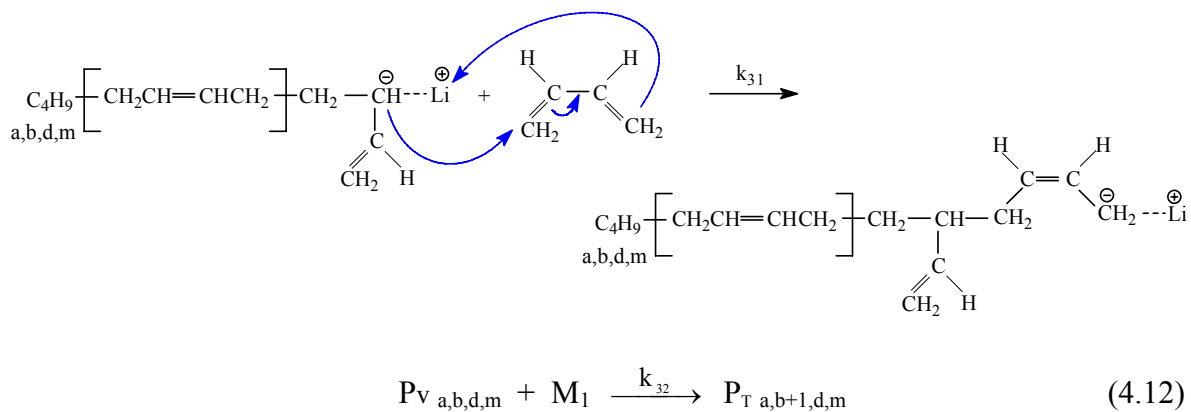
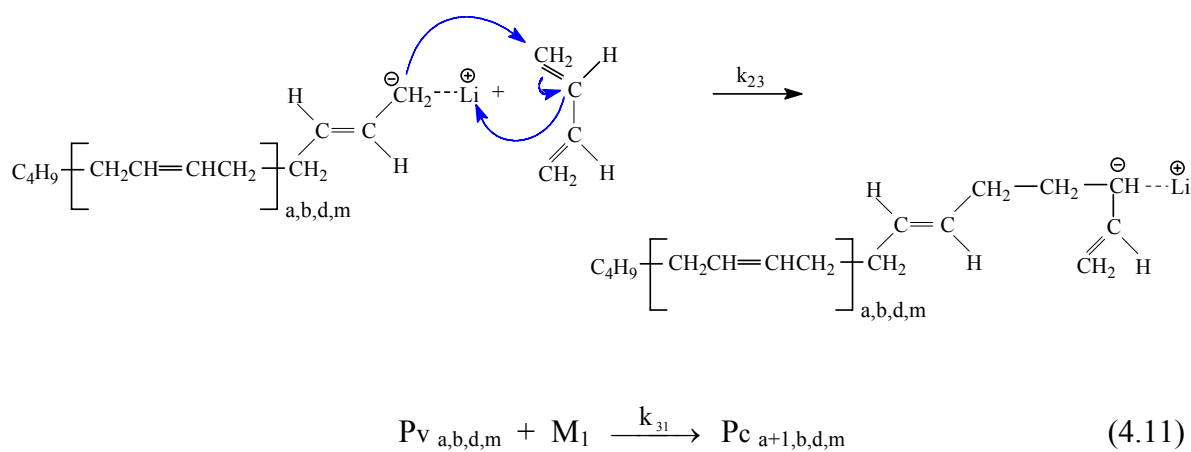
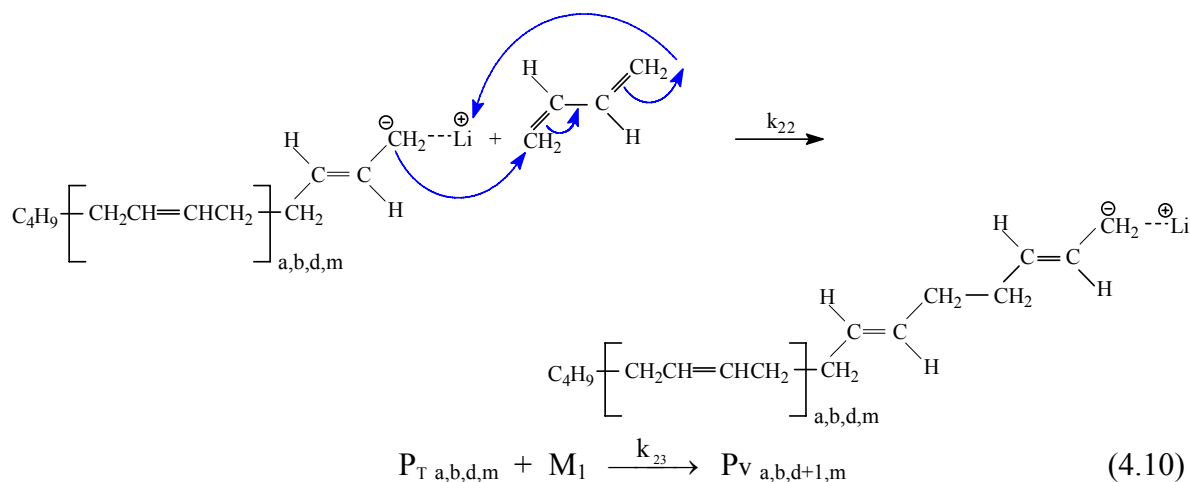
Iniciación de butadieno y estireno:

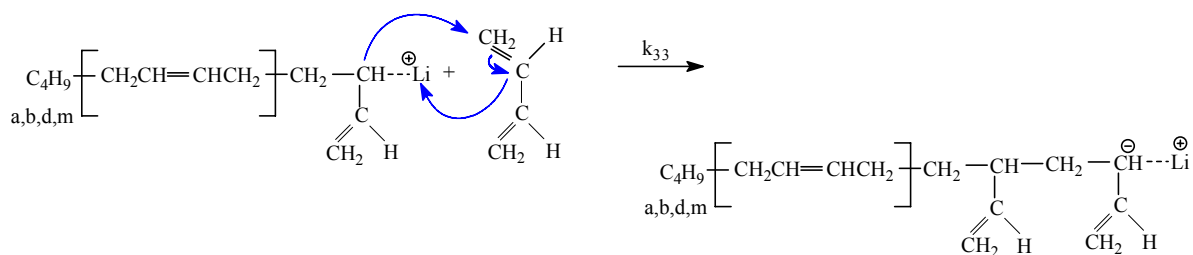
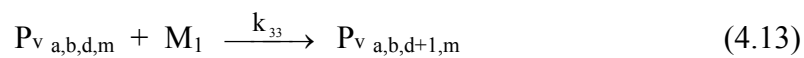


Homopolimerización de butadieno:

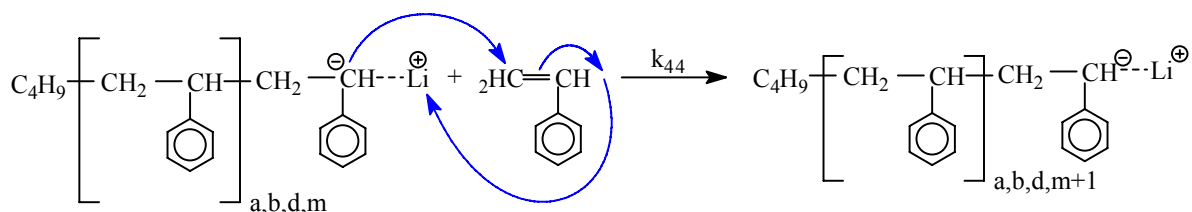
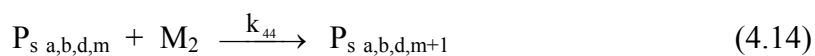




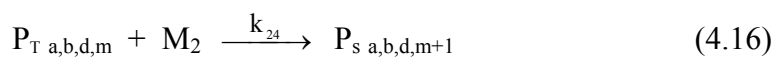
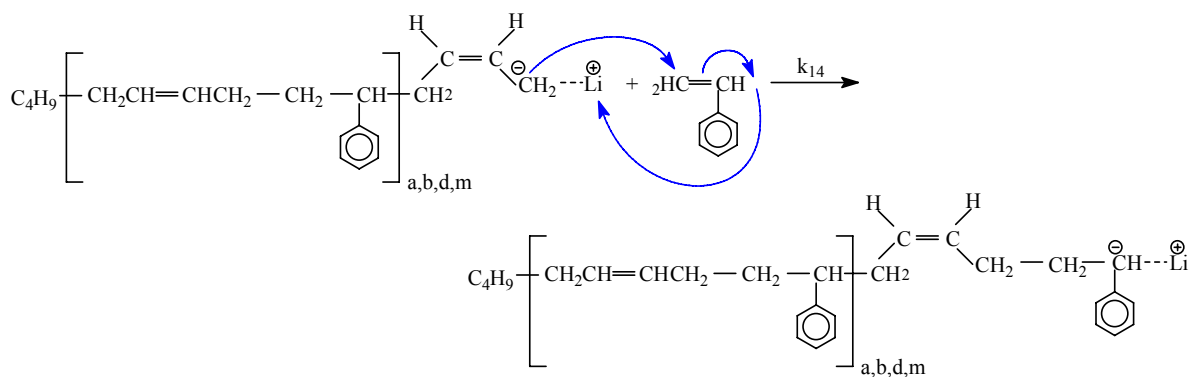
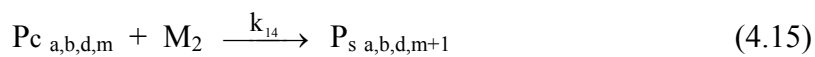


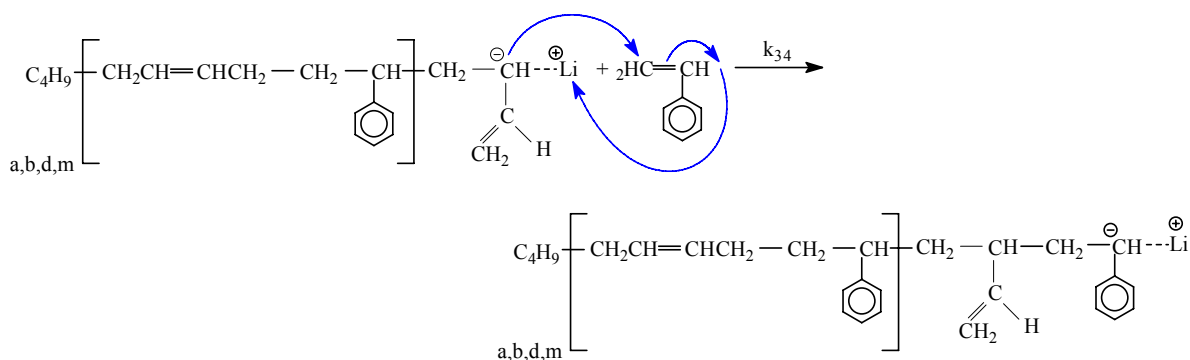
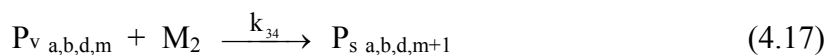
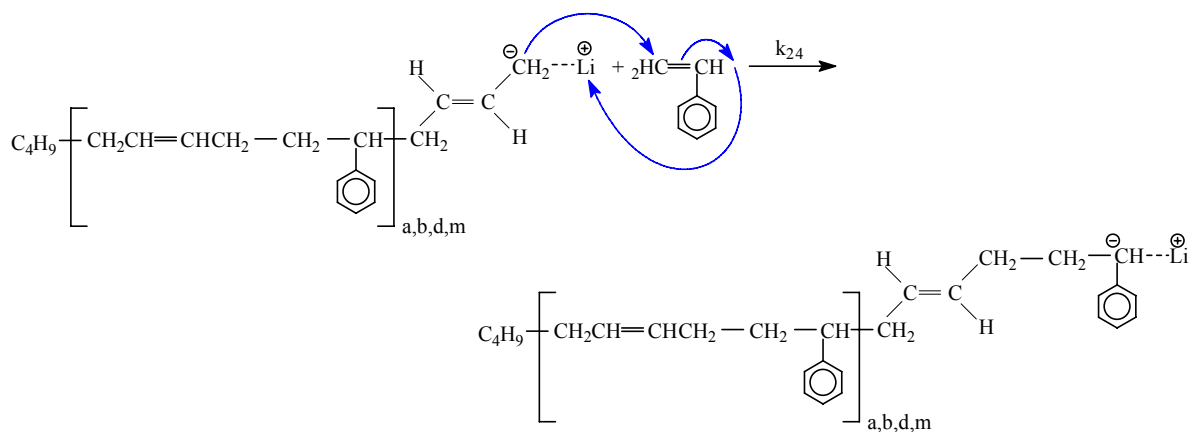


Homopropagación de estireno:

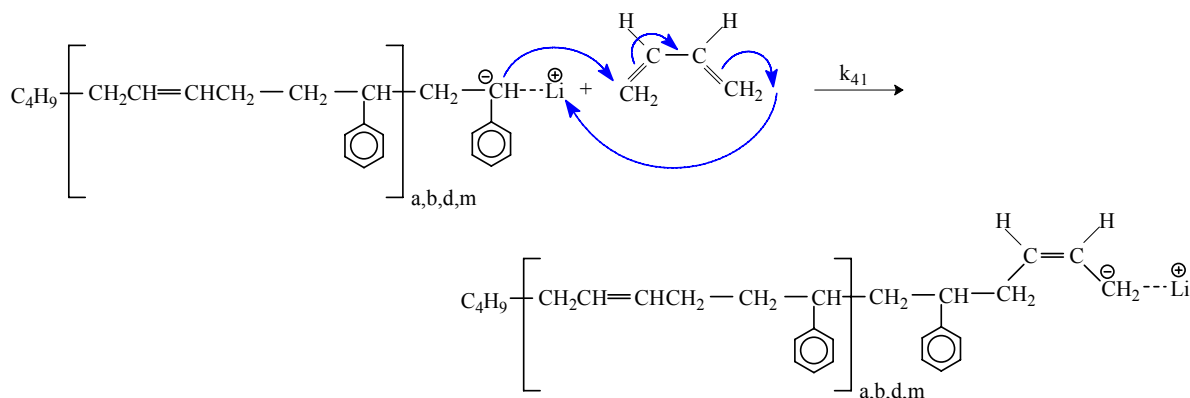
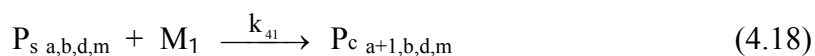


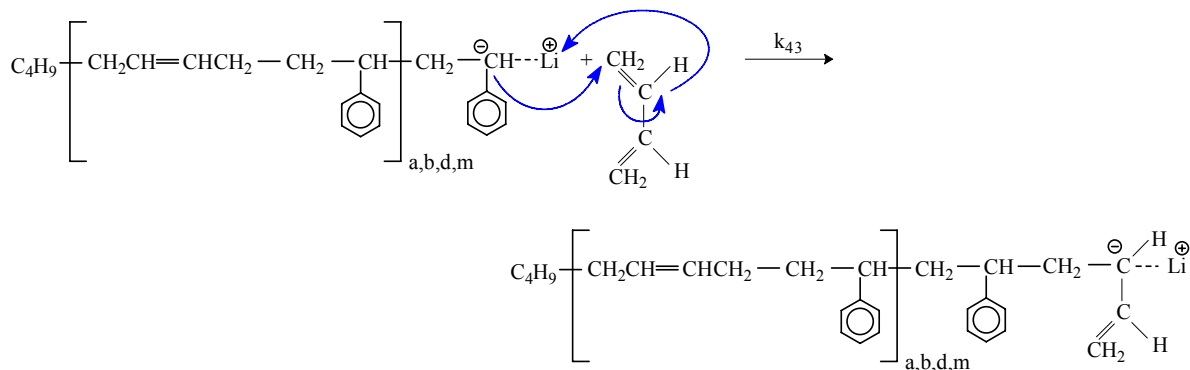
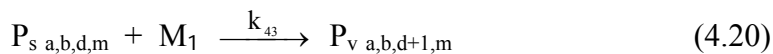
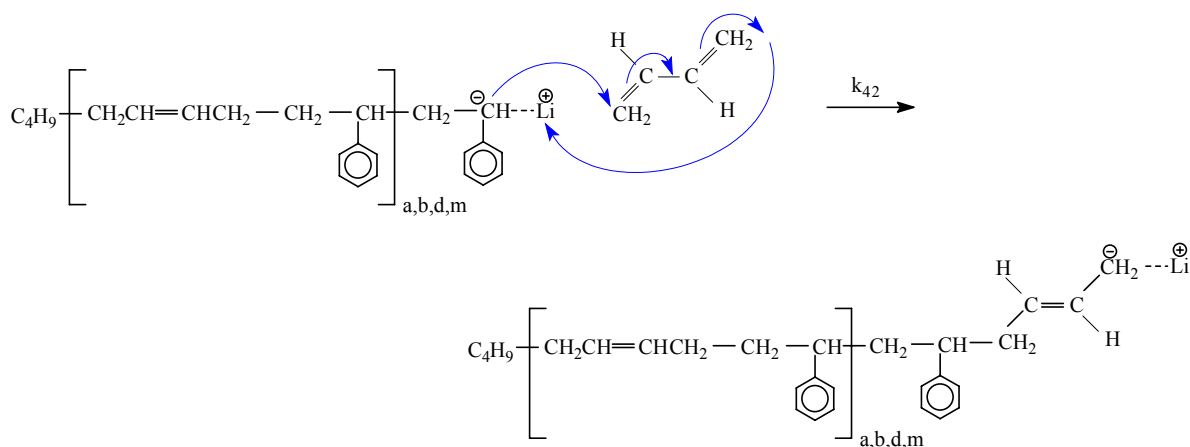
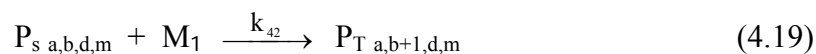
Reacciones de cruzamiento de estireno:





Reacciones de cruzamiento de butadieno:





4.2 Modelo de polimerización de estireno

Las reacciones que se consideraron para realizar el modelo de polimerización aniónica de estireno fueron las ecuaciones (4.4) y (4.14), en este caso no hay unidades cis, trans y vinil.

Iniciación:



Propagación:



Donde I, M_2 y P son las concentraciones del iniciador, del estireno y del polímero viviente respectivamente, donde $P_{s\ m}$ es un polímero viviente con m unidades de estireno.

Las especies asociadas son las predominantes en la polimerización aniónica en disolventes no polares ⁽¹¹⁹⁾. Se supuso que la propagación ocurre exclusivamente vía especies no asociadas ⁽¹²⁰⁻¹²²⁾. Así, se consideró que el polímero asociado es inactivo para la propagación y está en equilibrio con el polímero disociado activo (ver figura 4.1). Para este caso de estudio, se supuso que el poliestireno tiene un grado de asociación de dos ^(123,124).



donde $(P_{s d})$ es un polímero disociado, $(P_{s z})$ es un polímero asociado y n es el grado de asociación. La concentración de polímero disociado puede relacionarse con la concentración de polímero total por ^(123,125,126)

$$[P_s] = [P_{s d}] + n[P_{s z}] = [P_{s d}] + n[P_{s d}]^n \quad (4.22)$$

Para el polímero altamente asociado, tenemos:

$$[P_{s d}] = (nK_a)^{-1/n} [P_s]^{1/n} \quad (4.23)$$

centros activos asociados centros activos disociados

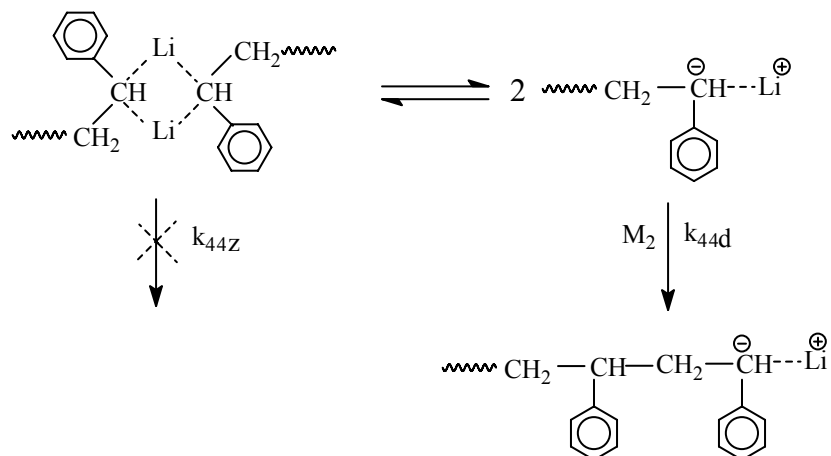


Figura 4.1 Esquema de reacción de los centros activos.

Se consideró ^(123,125,126) que la relación de polímero disociado a polímero total (h) es constante en cada longitud de cadena, por ejemplo:

$$h = \frac{[P_{s1d}]}{[P_{s1}]} = \frac{[P_{s2d}]}{[P_{s2}]} = \dots = \frac{[P_{sd}]}{[P_s]} \quad (4.24)$$

Para derivar las ecuaciones de velocidad del sistema no modificado ($G = 0$) y modificado con TMEDA ($G = 1$), $G = [TMEDA]/[I]_0$, la constante k_{44} se define en función de h como:

$$\begin{array}{ll} k_{44} = k_{44u} h & \text{sistema no modificado} \\ k_{44} = k_{44m} & \text{modificado} \end{array} \quad (4.25)$$

$$k_{44} = f k_{44m} + (1-f) k_{44u} h \quad \text{modificado parcialmente}$$

Donde k_{44u} y k_{44m} son las constantes de velocidad del sistema no modificado y modificado, respectivamente, y f es la fracción del polímero que forma un complejo con el modificador. El sistema no modificado tiene el término h para convertir la concentración de polímero total a concentración de polímero disociado en las expresiones cinéticas de propagación. Un sistema no modificado ($G = 0$) consiste de ambos polímeros asociados y disociados y su expresión cinética de propagación tiene el parámetro h para convertir la concentración total de polímero a la concentración de polímero disociado. Un sistema modificado completamente es definido como aquel en el cual todo el polímero viviente está acomplejado con el modificador y existe en forma disociada ($G = 1$). Entonces un sistema modificado parcialmente contiene una mezcla de polímero viviente modificado y no modificado.

El orden de reacción con respecto a los centros activos lo expresamos como $k_{44}[\text{Is}]$, donde este cambia con el grado de asociación de los centros activos expresado como:

Sistema no modificado:

$$\begin{aligned} k_{44} [\text{Is}] &= k_{44u} h [\text{Is}] \\ k_{44} [\text{Is}] &= k_{44u} (nK_a)^{-1/n} [\text{Is}]^{1/n} \\ k_{44} [\text{Is}] &= k_{44u} e^{(-E/RT)} [\text{Is}]^{1/2} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Sistema modificado:

$$\begin{aligned} k_{44} [\text{Is}] &= k_{44m} [\text{Is}] \\ k_{44} [\text{Is}] &= k_{44m} e^{(-E/RT)} [\text{Is}] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Donde $[\text{Is}]$ es la concentración total de centros activos

$$[\text{Is}] = \sum_{m=1}^{\infty} [\text{P}_{s\ m}] \quad (4.28)$$

Las ecuaciones cinéticas basadas en el mecanismo propuesto son:

$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_{i4} [\text{M}_2] [\text{I}] \quad (4.29)$$

$$\frac{d[\text{P}_{s\ m}]}{dt} = k_{44} [\text{P}_{s\ m-1}] [\text{M}_2] - k_{44} [\text{P}_{s\ m}] [\text{M}_2] \quad (4.30)$$

En la mayoría de las polimerizaciones estudiadas que involucran centros activos asociados la propagación es de primer orden con respecto al monómero ⁽¹²⁷⁾. Al considerar que la velocidad de iniciación es mucho más rápida que la velocidad de polimerización se puede descartar la ecuación (4.29) ⁽¹²³⁾.

Multiplicando la ecuación de velocidad de formación de cadenas de poliestireno con tamaño m (4.30) por m^j y sumando para m, j es un entero positivo, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\left(\sum_{m=0}^{\infty} m^j [P_{S\ m}]\right)}{dt} = k_{44} [M_2] \sum_{m=0}^{\infty} m^j [P_{S\ m-1}] - k_{44} [M_2] \sum_{m=0}^{\infty} m^j [P_{S\ m}] \quad (4.30.a)$$

Definiendo ⁽¹²⁸⁾ $\lambda_j^{P_s} = \sum_{m=0}^{\infty} m^j [P_{S\ m}]$ como el momento j de las cadenas de poliestireno y realizando una expansión binomial ⁽¹²⁹⁾ de los términos del lado derecho de la ecuación (4.30.a), para expresar la suma en función de los momentos de P_s ; por ejemplo, expandiendo el primer término del lado derecho de la ecuación (4.30.a) y sustituyendo la definición de $\lambda_j^{P_s}$ se obtiene:

$$\begin{aligned} k_{44} [M_2] \sum_{m=0}^{\infty} m^j [P_{S\ m-1}] &= k_{44} [M_2] \sum_{m=0}^{\infty} ((m-1)+1)^j [P_{S\ m-1}] \\ k_{44} [M_2] \sum_{m=0}^{\infty} m^j [P_{S\ m-1}] &= k_{44} [M_2] \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{i=0}^j \binom{j}{i} (m-1)^i [P_{S\ m-1}] \\ k_{44} [M_2] \sum_{m=0}^{\infty} m^j [P_{S\ m-1}] &= k_{44} [M_2] \sum_{i=0}^j \binom{j}{i} \lambda_{j-i}^{P_s} \end{aligned} \quad (4.31)$$

Aplicando este procedimiento a todos los términos de la ecuación (4.30) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d\lambda_j^{P_s}}{dt} = k_{44} [M_2] \sum_{i=0}^j \binom{j}{i} \lambda_{j-i}^{P_s} - k_{44} [M_2] \lambda_j^{P_s} \quad (4.32)$$

por inducción se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d\lambda_j^{P_s}}{dt} = k_{44} [M_2] \sum_{i=1}^j \binom{j}{i} \lambda_{j-i}^{P_s} \quad (4.33)$$

La cual permite calcular los grados promedio de polimerización por:

$$DP_n = \frac{\lambda_1^{P_s}}{\lambda_0^{P_s}} \quad DP_w = \frac{\lambda_2^{P_s}}{\lambda_1^{P_s}} \quad DP_z = \frac{\lambda_3^{P_s}}{\lambda_2^{P_s}} \quad DP_j = \frac{\lambda_{j+1}^{P_s}}{\lambda_j^{P_s}} \quad (4.34)$$

Velocidad de polimerización de estireno

La velocidad de polimerización se define como la rapidez de consumo de monómero en el sistema reaccionante. El estireno se consume en reacciones de iniciación y propagación. Se consideró que el consumo de estireno es despreciable en la iniciación, entonces solamente se tomó la velocidad de propagación, indicada por la ecuación (4.14), por lo cual la velocidad de polimerización es:

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_{44} [Is][M_2] \quad (4.35)$$

De acuerdo a la definición ⁽¹¹⁹⁾, el momento cero del polímero es el número total de cadenas de polímero y si la iniciación es rápida, $\lambda_o^{Ps} = \sum_{m=1}^{\infty} [P_{S\ m}] = [Is] = [I]_o$ que es la concentración inicial de iniciador, y sustituyendo esta expresión en la ecuación anterior, se obtiene la expresión matemática para la velocidad de polimerización de estireno en función del momento cero.

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_{44} \lambda_o^{Ps} [M_2] \quad (4.36)$$

4.3 Modelo de polimerización de butadieno

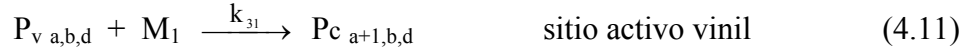
El esquema de reacción propuesto para la polimerización aniónica de butadieno se tomó de la sección 4.1 con m igual a cero, donde los sitios activos son del tipo cis, trans y vinil. Donde I, M₁ y P son las concentraciones del iniciador, del butadieno y del polímero viviente respectivamente. En P_{x a,b,d} los subíndices son: a unidades de cis, b unidades de trans y d unidades de vinil con unidad terminal aniónica viviente en x (x = C, T, V) y k_{ij} son las constantes cinéticas. Además se consideró que la interconversión (isomerización) de las terminales cis y trans es mucho más rápida que la propagación.

Iniciación:



Propagación:





En los sistemas de polimerización de olefinas iniciadas con alquil-litio, en muchos casos, el mecanismo puede representarse por las ecuaciones (4.37) y (4.38) donde las especies activas son una pequeña fracción de alquilos disociados en equilibrio con un gran exceso de material asociado. El orden de reacción en alquil-litio es, de acuerdo con este esquema, fraccional (1/n) y puede correlacionarse con el grado de asociación, n. Para este caso consideramos que el polibutadieno presenta un grado de asociación de tres ⁽¹²⁶⁾.



Para este sistema de polimerización se hicieron las mismas suposiciones que para el poliestireno con respecto a la relación de polímero disociado a polímero total, sistema no modificado y modificado (ver sección 4.2). La dependencia del orden de reacción de los sitios activos con respecto al grado de asociación lo expresamos como:

$$\begin{aligned} \text{Sistema no modificado:} \quad & k_{1j} \lambda_o^{P_c} = k_{1ju} [I_c]^{1/3} \\ & k_{2j} \lambda_o^{P_t} = k_{2ju} [I_t]^{1/3} \\ & k_{3j} \lambda_o^{P_v} = k_{3ju} [I_v]^{1/3} \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} \text{Sistema modificado:} \quad & k_{1j} \lambda_o^{P_c} = k_{1jm} [I_c] \\ & k_{2j} \lambda_o^{P_t} = k_{2jm} [I_t] \\ & k_{3j} \lambda_o^{P_v} = k_{3jm} [I_v] \quad j = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (4.40)$$

Donde [I_c], [I_t] y [I_v] son la concentración de los sitios activos cis, trans y vinil respectivamente.

$$[I_c] = \sum_{a=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{d=0}^{\infty} P_{C\ a,b,d} \quad [I_t] = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{d=0}^{\infty} P_{T\ a,b,d} \quad [I_v] = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{d=1}^{\infty} P_{V\ a,b,d}$$

Las ecuaciones cinéticas basadas en el mecanismo propuesto son:

$$-\frac{d[I]}{dt} = (k_{i1} + k_{i2} + k_{i3})[M_1][I] \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{C_{a,b,d}}]}{dt} = & k_{11} [P_{C_{a-1,b,d}}][M_1] - k_{11} [P_{C_{a,b,d}}][M_1] \\ & - k_{12} [P_{C_{a,b,d}}][M_1] - k_{13} [P_{C_{a,b,d}}][M_1] \\ & + k_{21} [P_{T_{a-1,b,d}}][M_1] + k_{31} [P_{V_{a-1,b,d}}][M_1] \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{T_{a,b,d}}]}{dt} = & k_{12} [P_{C_{a,b-1,d}}][M_1] + k_{22} [P_{T_{a,b-1,d}}][M_1] \\ & - k_{22} [P_{T_{a,b,d}}][M_1] - k_{21} [P_{T_{a,b,d}}][M_1] \\ & - k_{23} [P_{T_{a,b,d}}][M_1] + k_{32} [P_{V_{a,b-1,d}}][M_1] \end{aligned} \quad (4.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{V_{a,b,d}}]}{dt} = & k_{13} [P_{C_{a,b,d-1}}][M_1] + k_{23} [P_{T_{a,b-1,d}}][M_1] \\ & - k_{31} [P_{V_{a,b,d}}][M_1] - k_{32} [P_{V_{a,b,d}}][M_1] \\ & + k_{33} [P_{V_{a,b,d-1}}][M_1] - k_{33} [P_{V_{a,b,d}}][M_1] \end{aligned} \quad (4.44)$$

Se ha demostrado que la velocidad de iniciación es mucho más rápida que la velocidad de polimerización ^(123,125), por lo cual se descartó la ecuación (4.41). Obviamente, la distribución de pesos moleculares (tales como M_n y M_w) del polímero producido puede calcularse si se conoce la distribución detallada de $P_{x_{a,b,d}}$ ⁽¹²³⁾.

Balance de sitios activos

Con la aplicación del método de momentos a las ecuaciones (4.42)-(4.44) se obtiene el sistema de ecuaciones de los j -ésimos momentos de la polimerización aniónica de butadieno.

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_j^{Pc}}{dt} = & -(k_{12} + k_{13})\lambda_j^{Pc} + k_{21}\lambda_j^{P_T} + k_{31}\lambda_j^{P_V} + \sum_{i=1}^j \binom{j}{i} (k_{11}\lambda_{j-i}^{Pc} + k_{21}\lambda_{j-i}^{P_T} + k_{31}\lambda_{j-i}^{P_V})[M_1] \\ \frac{d\lambda_j^{P_T}}{dt} = & (k_{12}\lambda_j^{Pc} - (k_{21} + k_{23})\lambda_j^{P_T} + k_{33}\lambda_j^{P_V} + \sum_{i=1}^j \binom{j}{i} (k_{12}\lambda_{j-i}^{Pc} + k_{22}\lambda_{j-i}^{P_T} + k_{32}\lambda_{j-i}^{P_V})) [M_1] \quad (4.45) \\ \frac{d\lambda_j^{P_V}}{dt} = & (k_{13}\lambda_j^{Pc} + k_{23}\lambda_j^{P_T} - (k_{31} + k_{32})\lambda_j^{P_V} + \sum_{i=1}^j \binom{j}{i} (k_{13}\lambda_{j-i}^{Pc} + k_{23}\lambda_{j-i}^{P_T} + k_{33}\lambda_{j-i}^{P_V})) [M_1] \end{aligned}$$

El esquema de reacción propuesto presenta cambios en la concentración de los centros activos, por lo cual se realizó el balance de éstos, entonces las expresiones cinéticas son:

$$\frac{d[P_{c\ a,b,d}]}{dt} = -k_{12} [P_{c\ a,b,d}][M_1] - k_{13} [P_{c\ a,b,d}][M_1] + k_{21} [P_{T\ a-1,b,d}][M_1] + k_{31} [P_{V\ a-1,b,d}][M_1] \quad (4.46)$$

$$\frac{d[P_{T\ a,b,d}]}{dt} = k_{12} [P_{c\ a,b,d}][M_1] - k_{21} [P_{T\ a,b,d}][M_1] - k_{23} [P_{T\ a,b,d}][M_1] + k_{32} [P_{V\ a,b,d}][M_1] \quad (4.47)$$

$$\frac{d[P_{V\ a,b,d}]}{dt} = k_{13} [P_{c\ a,b,d}][M_1] + k_{23} [P_{T\ a,b,d}][M_1] - k_{31} [P_{V\ a,b,d}][M_1] - k_{32} [P_{V\ a,b,d}][M_1] \quad (4.48)$$

A las ecuaciones (4.46)-(4.48) se le aplica el método de momentos, o con $j = 0$ para el sistema de ecuaciones (4.45), y se obtiene el sistema de ecuaciones (4.49) que permite conocer el cambio en la concentración de los sitios activos.

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_o^{P_c}}{dt} &= (-k_{12} + k_{13}) \lambda_o^{P_c} + k_{21} \lambda_o^{P_T} + k_{31} \lambda_o^{P_V} [M_1] \\ \frac{d\lambda_o^{P_T}}{dt} &= (k_{12} \lambda_o^{P_c} - (k_{21} + k_{23}) \lambda_o^{P_T} + k_{32} \lambda_o^{P_V}) [M_1] \\ \frac{d\lambda_o^{P_V}}{dt} &= (k_{13} \lambda_o^{P_c} + k_{23} \lambda_o^{P_T} - (k_{31} + k_{32}) \lambda_o^{P_V}) [M_1] \end{aligned} \quad (4.49)$$

Velocidad de polimerización de butadieno

El butadieno se consume en las reacciones de iniciación y propagación, se consideró que el consumo de butadieno es despreciable en la iniciación, entonces solamente se tomaron las reacciones de propagación.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = ((k_{11} + k_{12} + k_{13})[I_c] + (k_{21} + k_{22} + k_{23})[I_T] + (k_{31} + k_{32} + k_{33})[I_V])[M_1] \quad (4.50.a)$$

La concentración de sitios activos se puede expresar en función del momento cero, así, se obtiene la expresión para la velocidad de polimerización de butadieno en función del momento cero de cada sitio activo.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = ((k_{11} + k_{12} + k_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{21} + k_{22} + k_{23})\lambda_o^{Pr} + (k_{31} + k_{32} + k_{33})\lambda_o^{Pv})[M_1] \quad (4.50.b)$$

La velocidad de polimerización de butadieno también se puede expresar en función de las relaciones de reactividad, $r_{ij} = k_{ii}/k_{ij}$.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = ((k_{11} + k_{11}/r_{12} + k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{21} + k_{22} + k_{22}/r_{23})\lambda_o^{Pr} + (k_{33}/r_{31} + k_{33}/r_{32} + k_{33})\lambda_o^{Pv}) [M_1] \quad (4.50.c)$$

Velocidad de formación de isómeros y díadas

La rapidez de formación de las cadenas de isómeros de polibutadieno: cis, F_C ; trans, F_T ; y vinil, F_V ; se expresan por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{d[F_C]}{dt} &= (k_{11}\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{21})\lambda_o^{Pr} + (k_{33}/r_{31})\lambda_o^{Pv})[M_1] \\ \frac{d[F_T]}{dt} &= ((k_{11}/r_{12})\lambda_o^{Pc} + k_{22}\lambda_o^{Pr} + (k_{33}/r_{32})\lambda_o^{Pv})[M_1] \\ \frac{d[F_V]}{dt} &= ((k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{23})\lambda_o^{Pr} + k_{33}\lambda_o^{Pv})[M_1] \end{aligned} \quad (4.51)$$

En este caso, las expresiones de formación de las estructuras isoméricas incluyen las expresiones de formación de las díadas que son:

$$\begin{aligned} \frac{d[F_{CC}]}{dt} &= k_{11}\lambda_o^{Pc} [M_1] & \frac{d[F_{CT}]}{dt} &= (k_{11}/r_{12})\lambda_o^{Pc} [M_1] & \frac{d[F_{CV}]}{dt} &= (k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} [M_1] \\ \frac{d[F_{TC}]}{dt} &= (k_{22}/r_{21})\lambda_o^{Pr} [M_1] & \frac{d[F_{TT}]}{dt} &= k_{22}\lambda_o^{Pr} [M_1] & \frac{d[F_{TV}]}{dt} &= (k_{22}/r_{23})\lambda_o^{Pr} [M_1] \\ \frac{d[F_{VC}]}{dt} &= (k_{33}/r_{31})\lambda_o^{Pv} [M_1] & \frac{d[F_{VT}]}{dt} &= (k_{33}/r_{32})\lambda_o^{Pv} [M_1] & \frac{d[F_{VV}]}{dt} &= k_{33}\lambda_o^{Pv} [M_1] \end{aligned} \quad (4.52)$$

El balance de materia se cumple al considerar la formación de los isómeros (4.51) o la formación de díadas (4.52) menos el consumo de butadieno (4.50.c).

Distribución de secuencias (cadenas de Markov de primer orden)

La teoría de Markov se basa en el concepto de estado y las probabilidades asociadas a cada estado. La forma como se definen los estados para un proceso estocástico puede variar de

acuerdo a las cantidades que se deseen determinar. En este caso, para obtener expresiones que permitan conocer la distribución de secuencias empleamos la teoría de cadenas de Markov de primer orden, para lo cual se definieron tres estados: 1 = C, 2 = T, y 3 = V. Entonces, se tienen tres probabilidades para cada estado, por ejemplo, la probabilidad de ir del estado 1 a 1, P_{CC} , es igual a:

$$P_{CC} = \frac{k_{11} [I_C][M_1]}{k_{11} [I_C][M_1] + k_{12} [I_C][M_1] + k_{13} [I_C][M_1]}$$

Entonces la probabilidad condicional para la polimerización de butadieno se generaliza como:

$$P_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sum_{j=1}^3 k_{ij}} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (4.53)$$

$$\begin{aligned} P_{CC} &= \frac{k_{11}}{k_{11} + k_{12} + k_{13}} & P_{CT} &= \frac{k_{12}}{k_{11} + k_{12} + k_{13}} & P_{CV} &= \frac{k_{13}}{k_{11} + k_{12} + k_{13}} \\ P_{TC} &= \frac{k_{21}}{k_{21} + k_{22} + k_{23}} & P_{TT} &= \frac{k_{22}}{k_{21} + k_{22} + k_{23}} & P_{TV} &= \frac{k_{23}}{k_{21} + k_{22} + k_{23}} \\ P_{VC} &= \frac{k_{31}}{k_{31} + k_{32} + k_{33}} & P_{VT} &= \frac{k_{32}}{k_{31} + k_{32} + k_{33}} & P_{VV} &= \frac{k_{33}}{k_{31} + k_{32} + k_{33}} \end{aligned}$$

Las probabilidades condicionales en función de las relaciones de reactividad son:

$$\begin{aligned} P_{CC} &= \frac{1}{1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}} & P_{CT} &= \frac{r_{12}^{-1}}{1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}} & P_{CV} &= \frac{r_{13}^{-1}}{1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}} \\ P_{TC} &= \frac{r_{21}^{-1}}{1 + r_{21}^{-1} + r_{23}^{-1}} & P_{TT} &= \frac{1}{1 + r_{21}^{-1} + r_{23}^{-1}} & P_{TV} &= \frac{r_{23}^{-1}}{1 + r_{21}^{-1} + r_{23}^{-1}} \\ P_{VC} &= \frac{r_{31}^{-1}}{1 + r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1}} & P_{VT} &= \frac{r_{32}^{-1}}{1 + r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1}} & P_{VV} &= \frac{1}{1 + r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1}} \end{aligned} \quad (4.54)$$

Estas probabilidades pueden arreglarse en una matriz \mathbf{P} de tipo cadenas de Markov:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_{CC} & P_{CT} & P_{CV} \\ P_{TC} & P_{TT} & P_{TV} \\ P_{VC} & P_{VT} & P_{VV} \end{bmatrix} \quad (4.55)$$

donde

$$P_{CC} + P_{CT} + P_{CV} = 1$$

$$\begin{aligned} P_{TC} + P_{TT} + P_{TV} &= 1 \\ P_{VC} + P_{VT} + P_{VV} &= 1 \end{aligned}$$

La fracción de sitios activos en el estado estacionario en las cadenas infinitas se obtiene de la solución de la ecuación (4.56)⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾, (ver sección 2.3):

$$\mathbf{F} * \mathbf{P} = \lambda \mathbf{F} \quad (4.56)$$

Donde F_1 , F_2 y F_3 representa la fracción de sitios activos cis, trans y vinil en las cadenas de polímero respectivamente. Entonces el sistema a resolver para conocer la F_i es el siguiente⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾.

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{(1 - P_{VV})(P_{TC} + P_{TV}) - P_{TV} P_{VT}}{(1 - P_{VV})P_{CT} + P_{VT}(1 - P_{CC} - P_{CT})} \quad (4.57)$$

$$\frac{F_3}{F_2} = \frac{P_{CT} P_{TV} + (P_{TC} + P_{TV})(1 - P_{CC} - P_{CT})}{(1 - P_{VV})P_{CT} + P_{VT}(1 - P_{CC} - P_{CT})}$$

La distribución de díadas esta en función de la fracción de los sitios activos y de las probabilidades condicionales, por lo cual el sistema de ecuaciones para su cálculo es:

$$\begin{aligned} CC &= F_1 P_{CC} & CT &= F_1 P_{CT} & CV &= F_1 P_{CV} \\ TC &= F_2 P_{TC} & TT &= F_2 P_{TT} & TV &= F_2 P_{TV} \\ VC &= F_3 P_{VC} & VT &= F_3 P_{VT} & VV &= F_3 P_{VV} \end{aligned} \quad (4.58)$$

Como nota, las díadas del tipo Bernoulli se calculan de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} CC &= F_1 F_1 & CT &= F_1 F_2 & CV &= F_1 F_3 \\ TC &= F_2 F_1 & TT &= F_2 F_2 & TV &= F_2 F_3 \\ VC &= F_3 F_1 & VT &= F_3 F_2 & VV &= F_3 F_3 \end{aligned} \quad (4.59)$$

Distribución de longitudes de secuencias

La distribución de longitudes de secuencia se puede obtener considerando válida la aproximación de cadenas largas mediante la teoría de probabilidades. Definiendo la fracción de secuencias N_n^x como la cantidad de secuencias de longitud n de unidades isoméricas (cis, trans y vinil), x en la cadena macromolecular entre la cantidad total de secuencias posibles del mismo tipo de isómero. Se tiene que, para obtener secuencias simples ($n = 1$) debe ocurrir una reacción de propagación entre un sitio activo en cis y la

reacción que proporciona el sitio activo diferente a cis, por ejemplo, para cis, las reacciones de propagación del sitio activo $P_{c,a,b,d}$ excepto la reacción que da otro cis (k_{11}) producirán secuencias simples de cis. En términos de probabilidades condicionales esto es:

$$N_1^{\text{cis}} = 1 - P_{CC} \quad (4.60)$$

para el caso de secuencias simples de trans se tiene:

$$N_1^{\text{trans}} = 1 - P_{TT}$$

y para el isómero vinil:

$$N_1^{\text{vinil}} = 1 - P_{VV}$$

Para secuencias mayores ($n > 1$) de cualquiera de los isómeros la expresión resultante para la fracción de secuencias es:

$$N_n^{\text{cis}} = P_{CC}^{n-1}(1-P_{CC}) \quad N_n^{\text{trans}} = P_{TT}^{n-1}(1-P_{TT}) \quad N_n^{\text{vinil}} = P_{VV}^{n-1}(1-P_{VV})$$

Las longitudes de secuencias promedio numeral en el sistema del polibutadieno considerado como un terpolímero se pueden obtener por medio de las siguientes ecuaciones (67,130):

$$\begin{aligned} t_c &= (CC + \frac{1}{2} CT + \frac{1}{2} CV) / (\frac{1}{2} CT + \frac{1}{2} CV) \\ t_t &= (TT + \frac{1}{2} CT + \frac{1}{2} TV) / (\frac{1}{2} CT + \frac{1}{2} TV) \\ t_v &= (VV + \frac{1}{2} TV + \frac{1}{2} CV) / (\frac{1}{2} TV + \frac{1}{2} CV) \end{aligned} \quad (4.61)$$

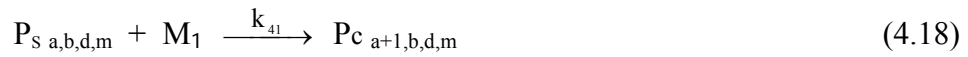
4.4 Modelo de copolimerización de estireno-butadieno

En el esquema de reacción propuesto para las reacciones de polimerización aniónica de estireno-butadieno se consideró que no existen reacciones de terminación y transferencia (117,118), donde I, M y P son las concentraciones del iniciador, del monómero y del polímero viviente respectivamente. Los subíndices 1 y 2 del monómero se refieren al butadieno y al estireno respectivamente. En $P_{x,a,b,d,m}$ los subíndices son: a unidades de cis, b unidades de trans, d unidades de vinil y m unidades de estireno con unidad terminal aniónica viviente en x (x = C, T, V, S) y k_{ij} son las constantes cinéticas.

Iniciación:



Propagación:



Las ecuaciones cinéticas basadas en el esquema de reacción propuesto son:

$$-\frac{d[I]}{dt} = ((k_{i1} + k_{i2} + k_{i3})[M_1] + k_{i4}[M_2])[I] \quad (4.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{c\ a,b,d,m}]}{dt} = & k_{11} [P_{c\ a-1,b,d,m}][M_1] - k_{11} [P_{c\ a,b,d,m}][M_1] \\ & - k_{12} [P_{c\ a,b,d,m}][M_1] - k_{13} [P_{c\ a,b,d,m}][M_1] \\ & + k_{21} [P_{T\ a-1,b,d,m}][M_1] + k_{31} [P_{V\ a-1,b,d,m}][M_1] \\ & - k_{14} [P_{c\ a,b,d,m}][M_2] + k_{41} [P_{S\ a-1,b,d,m}][M_1] \end{aligned} \quad (4.63)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[P_{T a,b,d,m}]}{dt} = & k_{12} [P_{c a,b-1,d,m}][M_1] + k_{22} [P_{T a,b-1,d,m}][M_1] \\
& - k_{22} [P_{T a,b,d,m}][M_1] - k_{21} [P_{T a,b,d,m}][M_1] \\
& - k_{23} [P_{T a,b,d,m}][M_1] + k_{32} [P_{v a,b-1,d,m}][M_1] \\
& - k_{24} [P_{T a,b,d,m}][M_2] + k_{42} [P_{s a,b-1,d,m}][M_1]
\end{aligned} \tag{4.64}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[P_{v a,b,d,m}]}{dt} = & k_{13} [P_{c a,b,d-1,m}][M_1] + k_{23} [P_{T a,b,d-1,m}][M_1] \\
& - k_{31} [P_{v a,b,d,m}][M_1] - k_{32} [P_{v a,b,d,m}][M_1] \\
& + k_{33} [P_{v a,b,d-1,m}][M_1] - k_{33} [P_{v a,b,d,m}][M_1] \\
& - k_{34} [P_{v a,b,d,m}][M_2] + k_{43} [P_{s a,b,d-1,m}][M_1]
\end{aligned} \tag{4.65}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[P_{s a,b,d,m}]}{dt} = & k_{44} [P_{s a,b,d,m-1}][M_2] - k_{44} [P_{s a,b,d,m}][M_2] \\
& + k_{14} [P_{c a,b,d,m-1}][M_2] + k_{24} [P_{T a,b,d,m-1}][M_2] \\
& + k_{34} [P_{v a,b,d,m-1}][M_2] - k_{41} [P_{s a,b,d,m}][M_1] \\
& - k_{42} [P_{s a,b,d,m}][M_1] - k_{43} [P_{s a,b,d,m}][M_1]
\end{aligned} \tag{4.66}$$

El estudio del efecto del N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, TMEDA, en las constantes cinéticas se analizó de la misma forma que en los dos casos anteriores. Se consideró que las especies asociadas no son reactivas a la polimerización y están en equilibrio con las especies disociadas, el grado de asociación de los sitios activos del polibutadieno es de tres y de dos para el sitio activo de estirenil, las fracciones de polímeros acoplados con el modificador con terminal en M₁ y M₂ son iguales, el sistema completamente modificado se definió para G = 2 ⁽¹²³⁾.

Balance de sitios activos

Con el método de momentos se obtiene el sistema de ecuaciones de los j-ésimos momentos de la copolimerización aniónica de estireno-butadieno:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_j^{Pc}}{dt} = & - (k_{12} + k_{13}) \lambda_j^{Pc} [M_1] - k_{14} \lambda_j^{Pc} [M_2] + (k_{21} \lambda_j^{P_T} + k_{31} \lambda_j^{P_v} + k_{41} \lambda_j^{P_s}) [M_1] \\
& + [M_1] \sum_{i=1}^j \binom{j}{i} (k_{11} \lambda_{j-i}^{Pc} + k_{21} \lambda_{j-i}^{P_T} + k_{31} \lambda_{j-i}^{P_v} + k_{41} \lambda_{j-i}^{P_s})
\end{aligned}$$

$$\frac{d\lambda_j^{P_T}}{dt} = - (k_{21} + k_{23}) \lambda_j^{P_T} [M_1] - k_{24} \lambda_j^{P_T} [M_2] + (k_{12} \lambda_j^{Pc} + k_{32} \lambda_j^{P_v} + k_{42} \lambda_j^{P_s}) [M_1]$$

$$+ [M_1] \sum_{i=1}^j \binom{j}{i} (k_{12} \lambda_{j-i}^{Pc} + k_{22} \lambda_{j-i}^{P_T} + k_{32} \lambda_{j-i}^{Pv} + k_{42} \lambda_{j-i}^{Ps}) \quad (4.67)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_j^{Pv}}{dt} = & - (k_{31} + k_{32}) \lambda_j^{Pv} [M_1] - k_{34} \lambda_j^{Pv} [M_2] + (k_{13} \lambda_j^{Pc} + k_{23} \lambda_j^{P_T} + k_{43} \lambda_j^{Ps}) [M_1] \\ & + [M_1] \sum_{i=1}^j \binom{j}{i} (k_{13} \lambda_{j-i}^{Pc} + k_{23} \lambda_{j-i}^{P_T} + k_{33} \lambda_{j-i}^{Pv} + k_{43} \lambda_{j-i}^{Ps}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_j^{Ps}}{dt} = & - (k_{41} + k_{42} + k_{43}) \lambda_j^{Ps} [M_1] + (k_{14} \lambda_j^{Pc} + k_{24} \lambda_j^{P_T} + k_{34} \lambda_j^{Pv}) [M_2] \\ & + [M_2] \sum_{i=1}^j \binom{j}{i} (k_{14} \lambda_{j-i}^{Pc} + k_{24} \lambda_{j-i}^{P_T} + k_{34} \lambda_{j-i}^{Pv} + k_{44} \lambda_{j-i}^{Ps}) \end{aligned}$$

El esquema de reacción propuesto presenta cambios en la concentración de los sitios activos, entonces se realizó un balance de éstos, las ecuaciones de rapidez de cambio de los sitios activos son:

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{C \ a,b,d,m}]}{dt} = & - k_{12} [P_{C \ a,b,d,m}][M_1] - k_{13} [P_{C \ a,b,d,m}][M_1] \\ & + k_{21} [P_{T \ a-1,b,d,m}][M_1] + k_{31} [P_{V \ a-1,b,d,m}][M_1] \\ & - k_{14} [P_{C \ a,b,d,m}][M_2] + k_{41} [P_{S \ a-1,b,d,m}][M_1] \end{aligned} \quad (4.68)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{T \ a,b,d,m}]}{dt} = & k_{12} [P_{C \ a,b-1,d,m}][M_1] - k_{21} [P_{T \ a,b,d,m}][M_1] \\ & - k_{23} [P_{T \ a,b,d,m}][M_1] + k_{32} [P_{V \ a,b-1,d,m}][M_1] \\ & - k_{24} [P_{T \ a,b,d,m}][M_2] + k_{42} [P_{S \ a,b-1,d,m}][M_1] \end{aligned} \quad (4.69)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{V \ a,b,d,m}]}{dt} = & k_{13} [P_{C \ a,b,d-1,m}][M_1] + k_{23} [P_{T \ a,b,d-1,m}][M_1] \\ & - k_{31} [P_{V \ a,b,d,m}][M_1] - k_{32} [P_{V \ a,b,d,m}][M_1] \\ & - k_{34} [P_{V \ a,b,d,m}][M_2] + k_{43} [P_{S \ a,b,d-1,m}][M_1] \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{S \ a,b,d,m}]}{dt} = & k_{14} [P_{C \ a,b,d,m-1}][M_2] + k_{24} [P_{T \ a,b,d,m-1}][M_2] \\ & + k_{34} [P_{V \ a,b,d,m-1}][M_2] - k_{41} [P_{S \ a,b,d,m}][M_1] \\ & - k_{42} [P_{S \ a,b,d,m}][M_1] - k_{43} [P_{S \ a,b,d,m}][M_1] \end{aligned} \quad (4.71)$$

A las ecuaciones (4.68)-(4.71) se les aplica el método de momentos, o con $j = 0$ para el sistema de ecuaciones (4.67), se obtiene el sistema de ecuaciones (4.72) que permite conocer el cambio de la concentración de los sitios activos:

$$\begin{aligned}\frac{d\lambda_o^{Pc}}{dt} &= -(k_{12} + k_{13})\lambda_o^{Pc} + k_{21}\lambda_o^{Pt} + k_{31}\lambda_o^{Pv} + k_{41}\lambda_o^{Ps} [M_1] - k_{14}\lambda_o^{Pc} [M_2] \\ \frac{d\lambda_o^{Pt}}{dt} &= (k_{12}\lambda_o^{Pc} - (k_{21} + k_{23})\lambda_o^{Pt} + k_{32}\lambda_o^{Pv} + k_{42}\lambda_o^{Ps} [M_1] - k_{24}\lambda_o^{Pt} [M_2] \\ \frac{d\lambda_o^{Pv}}{dt} &= (k_{13}\lambda_o^{Pc} + k_{23}\lambda_o^{Pt} - (k_{31} + k_{32})\lambda_o^{Pv} + k_{43}\lambda_o^{Ps} [M_1] - k_{34}\lambda_o^{Pv} [M_2] \\ \frac{d\lambda_o^{Ps}}{dt} &= -(k_{41} + k_{42} + k_{43})\lambda_o^{Ps} [M_1] + (k_{14}\lambda_o^{Pc} + k_{24}\lambda_o^{Pt} + k_{34}\lambda_o^{Pv} [M_2]\end{aligned}\quad (4.72)$$

El sistema de ecuaciones (4.72) se puede expresar en función de las relaciones de reactividad:

$$\begin{aligned}\frac{d\lambda_o^{Pc}}{dt} &= -(k_{11}/r_{12} + k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{21})\lambda_o^{Pt} + (k_{33}/r_{31})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{41})\lambda_o^{Ps} [M_1] - (k_{11}/r_{14})\lambda_o^{Pc} [M_2] \\ \frac{d\lambda_o^{Pt}}{dt} &= ((k_{11}/r_{12})\lambda_o^{Pc} - (k_{22}/r_{21} + k_{22}/r_{23})\lambda_o^{Pt} + (k_{33}/r_{32})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{42})\lambda_o^{Ps} [M_1] - (k_{22}/r_{24})\lambda_o^{Pt} [M_2] \\ \frac{d\lambda_o^{Pv}}{dt} &= ((k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{23})\lambda_o^{Pt} - (k_{33}/r_{31} + k_{33}/r_{32})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{43})\lambda_o^{Ps} [M_1] - (k_{33}/r_{34})\lambda_o^{Pv} [M_2] \\ \frac{d\lambda_o^{Ps}}{dt} &= -(k_{44}/r_{41} + k_{44}/r_{42} + k_{43}/r_{43})[M_1]\lambda_o^{Ps} + ((k_{11}/r_{14})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{24})\lambda_o^{Pt} + (k_{33}/r_{34})\lambda_o^{Pv} [M_2]\end{aligned}\quad (4.73)$$

Velocidad de copolimerización

Se consideró que el consumo de los monómeros es despreciable en la iniciación, entonces solamente se tomaron las reacciones de la etapa de propagación:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = ((k_{11} + k_{12} + k_{13})[I_C] + (k_{21} + k_{22} + k_{23})[I_T] + (k_{31} + k_{32} + k_{33})[I_V] + (k_{41} + k_{42} + k_{43})[I_S])[M_1] \quad (4.74.a)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = (k_{14}[I_C] + k_{24}[I_T] + k_{34}[I_V] + k_{44}[I_S])[M_2] \quad (4.75.a)$$

donde $[I_C]$, $[I_T]$, $[I_V]$ y $[I_S]$ son las concentraciones de los sitios activos de cis, trans, vinil y estirenil respectivamente.

$$[I_C] = \sum_{a=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{d=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{C \ a,b,d,m}], \quad [I_T] = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{d=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{T \ a,b,d,m}]$$

$$[I_V] = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{d=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{V \ a,b,d,m}], \quad [I_S] = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{d=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [P_{S \ a,b,d,m}]$$

La concentración de sitios activos también se puede expresar en función del momento cero, entonces las expresiones de velocidad de polimerización de butadieno y estireno son:

$$- \frac{d[M_1]}{dt} = ((k_{11} + k_{12} + k_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{21} + k_{22} + k_{23})\lambda_o^{Pt} + (k_{31} + k_{32} + k_{33})\lambda_o^{Pv} + (k_{41} + k_{42} + k_{43})\lambda_o^{Ps})[M_1] \quad (4.74.b)$$

$$- \frac{d[M_2]}{dt} = (k_{14}\lambda_o^{Pc} + k_{24}\lambda_o^{Pt} + k_{34}\lambda_o^{Pv} + k_{44}\lambda_o^{Ps})[M_2] \quad (4.75.b)$$

Las expresiones de estas ecuaciones en función de las relaciones de reactividad son:

$$- \frac{d[M_1]}{dt} = ((k_{11} + k_{11}/r_{12} + k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{21} + k_{22} + k_{22}/r_{23})\lambda_o^{Pt} + (k_{33}/r_{31} + k_{33}/r_{32} + k_{33})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{41} + k_{44}/r_{42} + k_{44}/r_{43})\lambda_o^{Ps})[M_1] \quad (4.74.c)$$

$$- \frac{d[M_2]}{dt} = ((k_{11}/r_{14})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{24})\lambda_o^{Pt} + (k_{33}/r_{34})\lambda_o^{Pv} + k_{44}\lambda_o^{Ps})[M_2] \quad (4.75.c)$$

La suma de las ecuaciones (4.74.c) y (4.75.c) representa la velocidad de copolimerización.

Velocidad de formación de isómeros y díadas

La rapidez de formación de las cadenas de isómeros del polibutadieno, cis, F_C ; trans, F_T y vinil, F_V ; y del poliestireno, F_S se expresan por las ecuaciones siguientes:

$$\frac{d[F_C]}{dt} = (k_{11}\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{21})\lambda_o^{Pt} + (k_{33}/r_{31})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{41})\lambda_o^{Ps})[M_1]$$

$$\frac{d[F_T]}{dt} = ((k_{11}/r_{12})\lambda_o^{Pc} + k_{22}\lambda_o^{Pt} + (k_{33}/r_{32})\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{42})\lambda_o^{Ps})[M_1] \quad (4.76)$$

$$\frac{d[F_V]}{dt} = ((k_{11}/r_{13})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{23})\lambda_o^{Pt} + k_{33}\lambda_o^{Pv} + (k_{44}/r_{43})\lambda_o^{Ps})[M_1]$$

$$\frac{d[F_S]}{dt} = ((k_{11}/r_{14})\lambda_o^{Pc} + (k_{22}/r_{24})\lambda_o^{Pr} + (k_{33}/r_{34})\lambda_o^{Pv} + k_{44}\lambda_o^{Ps})[M_2]$$

Para completar el modelo cinético, las ecuaciones de formación de díadas son (4.77):

$$\begin{aligned} \frac{d[F_{CC}]}{dt} &= k_{11}\lambda_o^{Pc}[M_1] & \frac{d[F_{CT}]}{dt} &= k_{12}\lambda_o^{Pc}[M_1] & \frac{d[F_{CV}]}{dt} &= k_{13}\lambda_o^{Pc}[M_1] & \frac{d[F_{CS}]}{dt} &= k_{14}\lambda_o^{Pc}[M_2] \\ \frac{d[F_{TC}]}{dt} &= k_{21}\lambda_o^{Pr}[M_1] & \frac{d[F_{TT}]}{dt} &= k_{22}\lambda_o^{Pr}[M_1] & \frac{d[F_{TV}]}{dt} &= k_{23}\lambda_o^{Pr}[M_1] & \frac{d[F_{TS}]}{dt} &= k_{24}\lambda_o^{Pr}[M_2] \\ \frac{d[F_{VC}]}{dt} &= k_{31}\lambda_o^{Pv}[M_1] & \frac{d[F_{VT}]}{dt} &= k_{32}\lambda_o^{Pv}[M_1] & \frac{d[F_{VV}]}{dt} &= k_{33}\lambda_o^{Pv}[M_1] & \frac{d[F_{VS}]}{dt} &= k_{34}\lambda_o^{Pv}[M_2] \\ \frac{d[F_{SC}]}{dt} &= k_{41}\lambda_o^{Ps}[M_1] & \frac{d[F_{ST}]}{dt} &= k_{42}\lambda_o^{Ps}[M_1] & \frac{d[F_{SV}]}{dt} &= k_{43}\lambda_o^{Ps}[M_1] & \frac{d[F_{SS}]}{dt} &= k_{44}\lambda_o^{Ps}[M_2] \end{aligned}$$

El balance de materia para la copolimerización de estireno-butadieno se cumple al considerar la formación de los isómeros del polibutadieno y poliestireno (4.76) o la formación de díadas (4.77) menos el consumo de butadieno (4.74.c) y estireno (4.75.c).

Distribución de secuencias (cadenas de Markov de primer orden)

Las probabilidades condicionales de reacción en función de las relaciones de reactividad para la copolimerización de butadieno-estireno están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} P_{CC} &= \frac{1}{(1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}) + r_{14}^{-1}\alpha} & P_{CT} &= \frac{r_{12}^{-1}}{(1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}) + r_{14}^{-1}\alpha} \\ P_{CV} &= \frac{r_{13}^{-1}}{(1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}) + r_{14}^{-1}\alpha} & P_{CS} &= \frac{r_{14}^{-1}\alpha}{(1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}) + r_{14}^{-1}\alpha} \\ P_{TC} &= \frac{r_{21}^{-1}}{(r_{21}^{-1} + 1 + r_{23}^{-1}) + r_{24}^{-1}\alpha} & P_{TT} &= \frac{1}{(r_{21}^{-1} + 1 + r_{23}^{-1}) + r_{24}^{-1}\alpha} \\ P_{TV} &= \frac{r_{23}^{-1}}{(r_{21}^{-1} + 1 + r_{23}^{-1}) + r_{24}^{-1}\alpha} & P_{TS} &= \frac{r_{24}^{-1}\alpha}{(r_{21}^{-1} + 1 + r_{23}^{-1}) + r_{24}^{-1}\alpha} \\ P_{VC} &= \frac{r_{31}^{-1}}{(r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1} + 1) + r_{34}^{-1}\alpha} & P_{VT} &= \frac{r_{32}^{-1}}{(r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1} + 1) + r_{34}^{-1}\alpha} \\ P_{VV} &= \frac{1}{(r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1} + 1) + r_{34}^{-1}\alpha} & P_{VS} &= \frac{r_{34}^{-1}\alpha}{(r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1} + 1) + r_{34}^{-1}\alpha} \end{aligned} \quad (4.78)$$

$$P_{SC} = \frac{r_{41}^{-1}}{(r_{41}^{-1} + r_{42}^{-1} + r_{43}^{-1}) + \alpha} \quad P_{ST} = \frac{r_{42}^{-1}}{(r_{41}^{-1} + r_{42}^{-1} + r_{43}^{-1}) + \alpha}$$

$$P_{SV} = \frac{r_{43}^{-1}}{(r_{41}^{-1} + r_{42}^{-1} + r_{43}^{-1}) + \alpha} \quad P_{SS} = \frac{\alpha}{(r_{41}^{-1} + r_{42}^{-1} + r_{43}^{-1}) + \alpha}$$

donde α es la relación de concentración de monómeros, $[M_2]/[M_1]$.

Estas probabilidades pueden arreglarse en una matriz \mathbf{P} de tipo de cadenas de Markov, con cuatro estados de transición:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_{CC} & P_{CT} & P_{CV} & P_{CS} \\ P_{TC} & P_{TT} & P_{TV} & P_{TS} \\ P_{VC} & P_{VT} & P_{VV} & P_{VS} \\ P_{SC} & P_{ST} & P_{SV} & P_{SS} \end{bmatrix}$$

donde:

$$\begin{aligned} P_{CC} + P_{CT} + P_{CV} + P_{CS} &= 1 \\ P_{TC} + P_{TT} + P_{TV} + P_{TS} &= 1 \\ P_{VC} + P_{VT} + P_{VV} + P_{VS} &= 1 \\ P_{SC} + P_{ST} + P_{SV} + P_{SS} &= 1 \end{aligned}$$

Por aplicación del mismo método para calcular la fracción de sitios activos en la reacción de polimerización aniónica de butadieno se obtuvo el sistema de ecuaciones (4.79) para determinar la fracción de sitios activos cis (F_1), trans (F_2), vinil (F_3) y estirenil (F_4):

$$\begin{aligned} \frac{F_1}{F_2} &= \frac{(P_{TT} - 1)[(P_{VV} - 1)(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{VS}] - P_{VT}[P_{TV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{TS}] + P_{ST}[P_{TV}P_{VS} - P_{24}(P_{VV} - 1)]}{-P_{CT}[(P_{VV} - 1)(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{VS}] + P_{VT}[P_{CV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{CS}] - P_{ST}[P_{CV}P_{VS} - (P_{VV} - 1)P_{CS}]} \\ \frac{F_3}{F_2} &= \frac{P_{CT}[P_{TV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{TS}] - (P_{TT} - 1)[P_{CV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{CS}] + P_{ST}[P_{CV}P_{TS} - P_{TV}P_{CS}]}{-P_{CT}[(P_{VV} - 1)(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{VS}] + P_{VT}[P_{CV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{CS}] - P_{ST}[P_{CV}P_{VS} - (P_{VV} - 1)P_{CS}]} \quad (4.79) \\ \frac{F_4}{F_2} &= \frac{-P_{CT}[(P_{TV}P_{VS} - (P_{VV} - 1)P_{TS})] + (P_{TT} - 1)[P_{CV}P_{TS} - (P_{VV} - 1)P_{CS}] - P_{VT}[P_{CV}P_{TS} - P_{TV}P_{CS}]}{-P_{CT}[(P_{VV} - 1)(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{VS}] + P_{VT}[P_{CV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{CS}] - P_{ST}[P_{CV}P_{VS} - (P_{VV} - 1)P_{CS}]} \end{aligned}$$

La distribución de díadas del copolímero de estireno-butadieno esta en función de la fracción de sitios activos y de las probabilidades condicionales, entonces el sistema de ecuaciones para su cálculo es:

$$\begin{aligned} CC &= F_1 P_{CC} & CT &= F_1 P_{CT} & CV &= F_1 P_{CV} & CS &= F_1 P_{CS} \\ TC &= F_2 P_{TC} & TT &= F_2 P_{TT} & TV &= F_2 P_{TV} & TS &= F_2 P_{TS} \end{aligned} \quad (4.80)$$

$$\begin{array}{cccc}
VC = F_3 P_{VC} & VT = F_3 P_{VT} & VV = F_3 P_{VV} & VS = F_3 P_{VS} \\
SC = F_4 P_{SC} & ST = F_4 P_{ST} & SV = F_4 P_{SV} & SS = F_4 P_{SS}
\end{array}$$

Como nota, las díadas del tipo Bernoulli se calculan de la forma siguiente:

$$\begin{array}{cccc}
CC = F_1 F_1 & CT = F_1 F_2 & CV = F_1 F_3 & CS = F_1 F_4 \\
TC = F_2 F_1 & TT = F_2 F_2 & TV = F_2 F_3 & TS = F_2 F_4 \\
VC = F_3 F_1 & VT = F_3 F_2 & VV = F_3 F_3 & VS = F_3 F_4 \\
SC = F_4 F_1 & ST = F_4 F_2 & SV = F_4 F_3 & SS = F_4 F_4
\end{array} \quad (4.81)$$

Distribución de longitudes de secuencias

Las secuencias simples de cis, trans, vinil y estireno para la copolimerización de butadieno-estireno se obtienen a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{array}{ll}
N_1^{\text{cis}} = 1 - P_{CC} & N_1^{\text{trans}} = 1 - P_{TT} \\
N_1^{\text{vinil}} = 1 - P_{VV} & N_1^{\text{estireno}} = 1 - P_{SS}
\end{array} \quad (4.82)$$

Para secuencias mayores ($n > 1$) de cualquiera de los isómeros del polibutadieno y poliestireno la expresión resultante para la fracción de secuencias es:

$$\begin{array}{ll}
N_n^{\text{cis}} = P_{CC}^{n-1} (1 - P_{CC}) & N_n^{\text{trans}} = P_{TT}^{n-1} (1 - P_{TT}) \\
N_n^{\text{vinil}} = P_{VV}^{n-1} (1 - P_{VV}) & N_n^{\text{estireno}} = P_{SS}^{n-1} (1 - P_{SS})
\end{array} \quad (4.83)$$

CAPÍTULO 5

ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

La estimación de parámetros consistió en la determinación de los valores de las constantes cinéticas (principio de cuantificación), de acuerdo al esquema de reacción propuesto para la polimerización aniónica de butadieno y estireno-butadieno. Para el caso del butadieno se determinaron nueve constantes cinéticas y para la copolimerización de estireno-butadieno dieciséis constantes cinéticas. Esto implica tener presente las suposiciones consideradas en el desarrollo del modelo matemático. Por eso, para una mayor claridad del método de solución sólo se muestran las ecuaciones utilizadas para determinar las constantes cinéticas.

5.1 Procedimiento de estimación de parámetros

La estimación de las relaciones de reactividad y constantes cinéticas se realizó por el “método de error variable” que es un método de regresión no lineal multivariable, con pesos que consideran el error de todas las variables, programa de optimización UWHAUS⁽¹³¹⁾, y la funcionalidad con el tiempo se resolvió con un Runge-Kutta de cuarto orden. Cada análisis de regresión se repitió con diferentes estimados de valores iniciales, estos se mueven gradualmente al mejor conjunto de datos, minimizando la diferencia entre los datos experimentales y los calculados, las soluciones muestran unicidad.

Modelo de polimerización de butadieno

La estimación de parámetros para el polibutadieno se realizó para dos casos:

- con datos experimentales de microestructura y díadas Bernoulli
- con datos experimentales de díadas

Las condiciones iniciales fueron:

$$\begin{aligned} [I] &= [I]_0 \\ [P_x] &= 0, \quad x = 2, 3, 4, \dots \\ [M_1] &= [M_1]_0 \\ \lambda_0^{P_c} &= F_1[I]_0 \\ \lambda_0^{P_r} &= F_2[I]_0 \\ \lambda_0^{P_v} &= F_3[I]_0 \end{aligned}$$

En este punto es conveniente recordar la siguiente igualdad:

$$\lambda_0^{P_c} + \lambda_0^{P_r} + \lambda_0^{P_v} = [I]_0$$

Con datos de distribución de díadas y con el sistema de ecuaciones (4.54), (4.57) y (4.58) se determinaron las relaciones de reactividad, r_{ij} (optimización A):

Probabilidad condicional:

$$\begin{aligned}
 P_{CC} &= \frac{1}{1+r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}} & P_{CT} &= \frac{r_{12}^{-1}}{1+r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}} & P_{CV} &= \frac{r_{13}^{-1}}{1+r_{12}^{-1}+r_{13}^{-1}} \\
 P_{TC} &= \frac{r_{21}^{-1}}{1+r_{21}^{-1}+r_{23}^{-1}} & P_{TT} &= \frac{1}{1+r_{21}^{-1}+r_{23}^{-1}} & P_{TV} &= \frac{r_{23}^{-1}}{1+r_{21}^{-1}+r_{23}^{-1}} \\
 P_{VC} &= \frac{r_{31}^{-1}}{1+r_{31}^{-1}+r_{32}^{-1}} & P_{VT} &= \frac{r_{32}^{-1}}{1+r_{31}^{-1}+r_{32}^{-1}} & P_{VV} &= \frac{1}{1+r_{31}^{-1}+r_{32}^{-1}}
 \end{aligned} \tag{4.54}$$

Fracción de sitios activos:

$$\begin{aligned}
 \frac{F_1}{F_2} &= \frac{(1-P_{VV})(P_{TC}+P_{TV})-P_{TV}P_{VT}}{(1-P_{VV})P_{CT}+P_{VT}(1-P_{CC}-P_{CT})} \\
 \frac{F_3}{F_2} &= \frac{P_{CT}P_{TV}+(P_{TC}+P_{TV})(1-P_{CC}-P_{CT})}{(1-P_{VV})P_{CT}+P_{VT}(1-P_{CC}-P_{CT})}
 \end{aligned} \tag{4.57}$$

Distribución de díadas:

$$\begin{aligned}
 CC &= F_1 P_{CC} & CT &= F_1 P_{CT} & CV &= F_1 P_{CV} \\
 TC &= F_2 P_{TC} & TT &= F_2 P_{TT} & TV &= F_2 P_{TV} \\
 VC &= F_3 P_{VC} & VT &= F_3 P_{VT} & VV &= F_3 P_{VV}
 \end{aligned} \tag{4.58}$$

Del sistema de ecuaciones (4.54) se observa que existe solución única porque tenemos las expresiones de probabilidad para determinar los valores de r_{ij} y $\sum P_{ij} = 1$. Al conocer los valores de las relaciones de reactividad es más fácil determinar las constantes cinéticas. Las k_{ij} se expresaron en función de las relaciones de reactividad, $k_{ij} = k_{ii}/r_{ij}$, entonces solo se encontraron los valores de k_{11} , k_{22} y k_{33} (optimización B). Los datos experimentales son conversión de butadieno, y conversión de díadas (conversión de butadieno*distribución de díadas). Se utilizó el sistema de ecuaciones (4.52) formación de díadas. En la figura 5.1 se muestra el diagrama de flujo para la determinación de las k_{ij} .

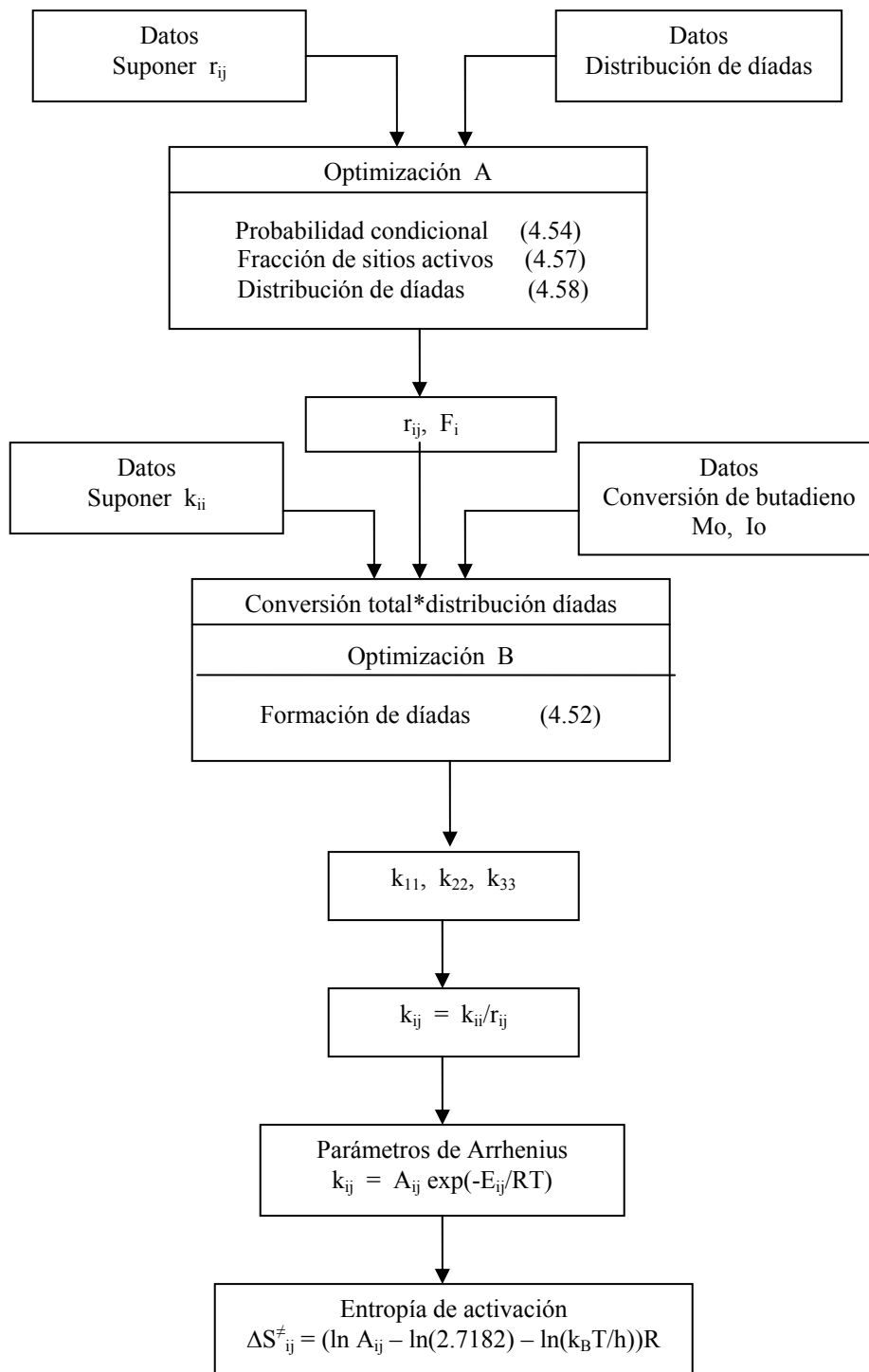


Figura 5.1 Diagrama de flujo para la determinación de las k_{ij}

Formación de díadas:

$$\begin{aligned} \frac{d[F_{CC}]}{dt} &= k_{11} \lambda_o^{Pc} [M_1] & \frac{d[F_{CT}]}{dt} &= (k_{11}/r_{12}) \lambda_o^{Pc} [M_1] & \frac{d[F_{CV}]}{dt} &= (k_{11}/r_{13}) \lambda_o^{Pc} [M_1] \\ \frac{d[F_{TC}]}{dt} &= (k_{22}/r_{21}) \lambda_o^{Pr} [M_1] & \frac{d[F_{TT}]}{dt} &= k_{22} \lambda_o^{Pr} [M_1] & \frac{d[F_{TV}]}{dt} &= (k_{22}/r_{23}) \lambda_o^{Pr} [M_1] \quad (4.52) \\ \frac{d[F_{VC}]}{dt} &= (k_{33}/r_{31}) \lambda_o^{Pv} [M_1] & \frac{d[F_{VT}]}{dt} &= (k_{33}/r_{32}) \lambda_o^{Pv} [M_1] & \frac{d[F_{VV}]}{dt} &= k_{33} \lambda_o^{Pv} [M_1] \end{aligned}$$

Prueba del modelo de polimerización de butadieno

La prueba del modelo para la polimerización aniónica de butadieno se realizó con datos de conversión y microestructura tomados del trabajo realizado por Chang et al. ⁽¹²⁵⁾. Para la microestructura se consideró que la cantidad de cis y trans es equivalente. La distribución de díadas se calculó como una distribución al azar (Bernoulli). Las condiciones iniciales fueron $[M_1]_o = 1.898$ mol/L, $[I]_o = 0.3760$ mmol/L, con G a 0 y 1. La tabla 5.1 muestra los resultados obtenidos para la distribución de secuencias a G = 0, así como el error porcentual absoluto de los resultados.

Tabla 5.1 Distribución de secuencias de polibutadieno a G = 0

| | microestructura | | | díadas | | | | | | | | |
|-------|-----------------|-------|-------|--------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| | cis | trans | vinil | CC | CT | CV | TC | TT | TV | VC | VT | VV |
| datos | 45 | 45 | 10 | 20.25 | 20.25 | 4.50 | 20.25 | 20.25 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 1.0 |
| calc | 45.01 | 45.01 | 9.98 | 20.26 | 20.26 | 4.50 | 20.26 | 20.26 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 0.96 |
| error | 0.02 | 0.02 | 0.20 | 0.05 | 0.05 | 0 | 0.05 | 0.05 | 0 | 0 | 0 | 4.0 |

La distribución de secuencias en presencia del agente quelante cambia con la temperatura. La tabla 5.2 muestra los resultados obtenidos para la distribución de secuencias a G = 1.

Tabla 5.2 Distribución de secuencias de polibutadieno a G = 1

| | microestructura | | | díadas | | | | | | | | |
|-------|-----------------|-------|-------|--------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | cis | trans | vinil | CC | CT | CV | TC | TT | TV | VC | VT | VV |
| 50°C | | | | | | | | | | | | |
| datos | 14 | 14 | 72 | 1.96 | 1.96 | 10.08 | 1.96 | 1.96 | 10.08 | 10.08 | 10.08 | 51.84 |
| calc | 13.78 | 13.78 | 72.44 | 1.90 | 1.90 | 9.98 | 1.90 | 1.90 | 9.98 | 9.98 | 9.98 | 52.48 |
| error | 1.57 | 1.57 | 0.61 | 3.06 | 3.06 | 1.0 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 3.06 | 1.23 |
| 60°C | | | | | | | | | | | | |
| datos | 17 | 17 | 66 | 2.89 | 2.89 | 11.22 | 2.89 | 2.89 | 11.22 | 11.22 | 11.22 | 43.56 |
| calc | 17.37 | 17.37 | 65.26 | 3.02 | 3.02 | 11.33 | 3.02 | 3.02 | 11.33 | 11.33 | 11.33 | 42.60 |
| error | 2.18 | 2.18 | 1.12 | 4.50 | 4.50 | 0.98 | 4.50 | 4.50 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 2.20 |

Tabla 5.2 Distribución de secuencias de polibutadieno a G = 1, continuación

| 70°C | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| datos | 21 | 21 | 58 | 4.41 | 4.41 | 12.18 | 4.41 | 4.41 | 12.18 | 12.18 | 12.18 | 33.64 |
| calc | 21.1 | 21.1 | 57.8 | 4.45 | 4.45 | 12.20 | 4.45 | 4.45 | 12.20 | 12.20 | 12.20 | 33.40 |
| error | 0.48 | 0.48 | 0.34 | 0.91 | 0.91 | 0.16 | 0.91 | 0.91 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.71 |
| 80°C | | | | | | | | | | | | |
| datos | 25 | 25 | 50 | 6.25 | 6.25 | 12.50 | 6.25 | 6.25 | 12.50 | 12.50 | 12.50 | 25.0 |
| calc | 24.8 | 24.8 | 50.4 | 6.15 | 6.15 | 12.50 | 6.15 | 6.15 | 12.50 | 12.50 | 12.50 | 25.4 |
| error | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 1.60 | 1.60 | 0 | 1.60 | 1.60 | 0 | 0 | 0 | 1.60 |

Para G = 0.50 se determinó la distribución de secuencias, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.3. En estos se aprecia una diferencia mayor entre los datos calculados y los de la literatura.

Tabla 5.3 Distribución de secuencias de polibutadieno a G = 0.50

| | microestructura | | | díadas | | | | | | | | |
|-------|-----------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 50°C | cis | trans | vinil | CC | CT | CV | TC | TT | TV | VC | VT | VV |
| datos | 23 | 23 | 54 | 5.29 | 5.29 | 12.42 | 5.29 | 5.29 | 12.42 | 12.42 | 12.42 | 29.16 |
| calc | 27.21 | 26.72 | 46.07 | 10.07 | 9.58 | 7.78 | 9.51 | 9.51 | 7.61 | 7.63 | 7.64 | 30.67 |
| error | 18.30 | 13.92 | 14.66 | 90.36 | 81.10 | 37.36 | 79.77 | 79.77 | 38.72 | 38.57 | 38.49 | 4.92 |

Las tablas 5.4 y 5.5 muestran los valores obtenidos de las seis relaciones de reactividad a G = 0 y 1. En este caso, debido al cambio de la relación 1,4/1,2 con la temperatura, también cambian algunos valores de las relaciones de reactividad.

Tabla 5.4 Relaciones de reactividad a G = 0

| r_{12} | r_{13} | r_{21} | r_{23} | r_{31} | r_{32} |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 4.50 | 1 | 4.50 | 0.22 | 0.22 |

Tabla 5.5 Relaciones de reactividad a G = 1

| °C | r_{12} | r_{13} | r_{21} | r_{23} | r_{31} | r_{32} |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 50 | 1 | 0.19 | 1 | 0.19 | 5.14 | 5.14 |
| 60 | 1 | 0.26 | 1 | 0.26 | 3.88 | 3.88 |
| 70 | 1 | 0.36 | 1 | 0.36 | 2.76 | 2.76 |
| 80 | 1 | 0.50 | 1 | 0.50 | 2 | 2 |

La figura 5.2 muestra los resultados de conversión del modelo cinético cuando G = 0 a diferentes temperaturas. El error en el cálculo de la conversión es menor al 0.02 por ciento.

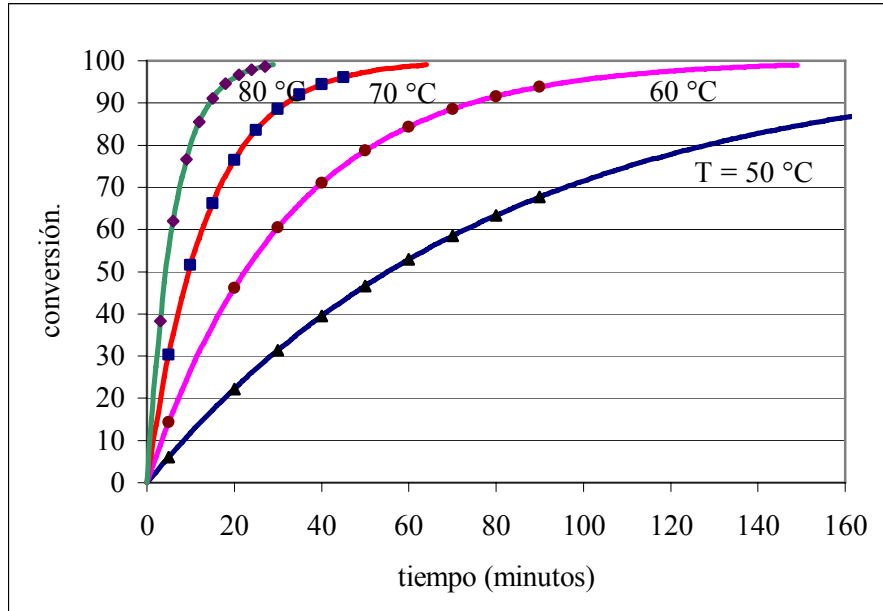


Figura 5.2 Conversión de butadieno a diferentes temperaturas a $G = 0$

La figura 5.3 muestra la conversión de butadieno y la formación de los isómeros a 50 °C y $G = 0$, no se observan diferencias importantes entre los valores calculados y los datos. El error para la microestructura es menor al 0.30 por ciento.

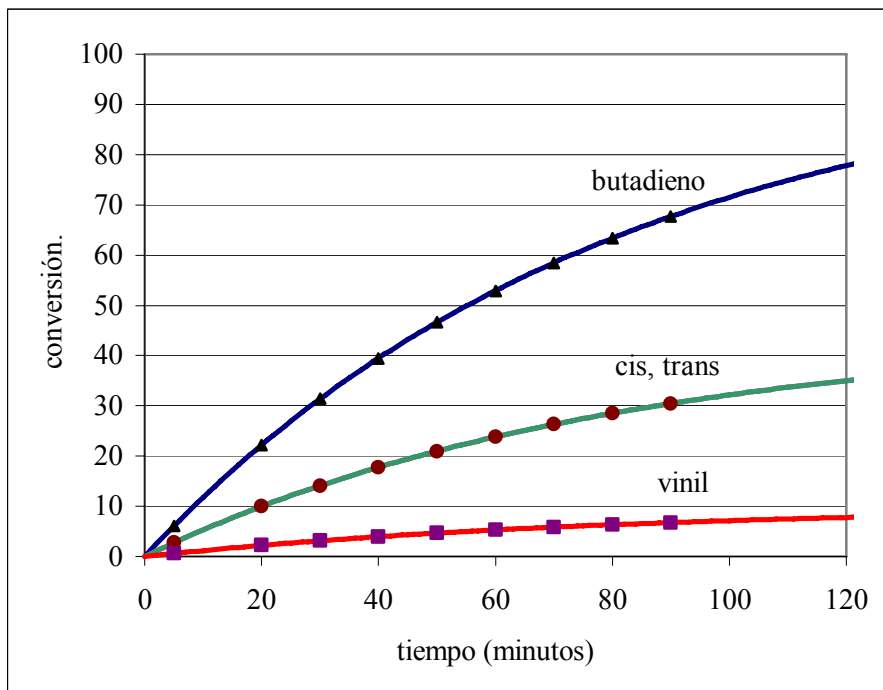


Figura 5.3 Consumo de butadieno y formación de los isómeros a 50 °C y $G = 0$

La figura 5.4 muestra la formación de diádas a partir de sitios activos cis a 50 °C y $G = 0$, en este caso el error es menor al 0.04 por ciento.

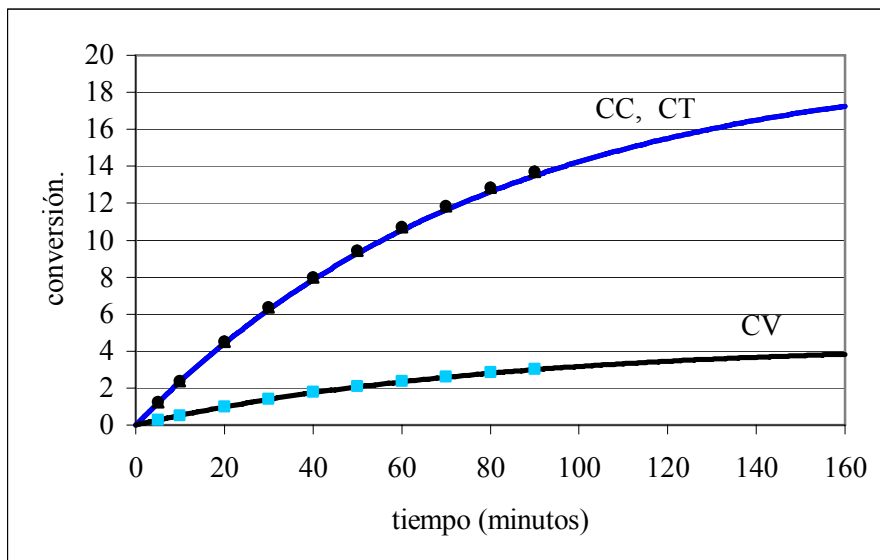


Figura 5.4 Formación de diádas a partir de los sitios activos cis a 50 °C y $G = 0$

La figura 5.5 muestra la formación de diádas a partir de sitios activos trans a 50 °C y $G = 0$, con un error máximo del 0.04 por ciento.

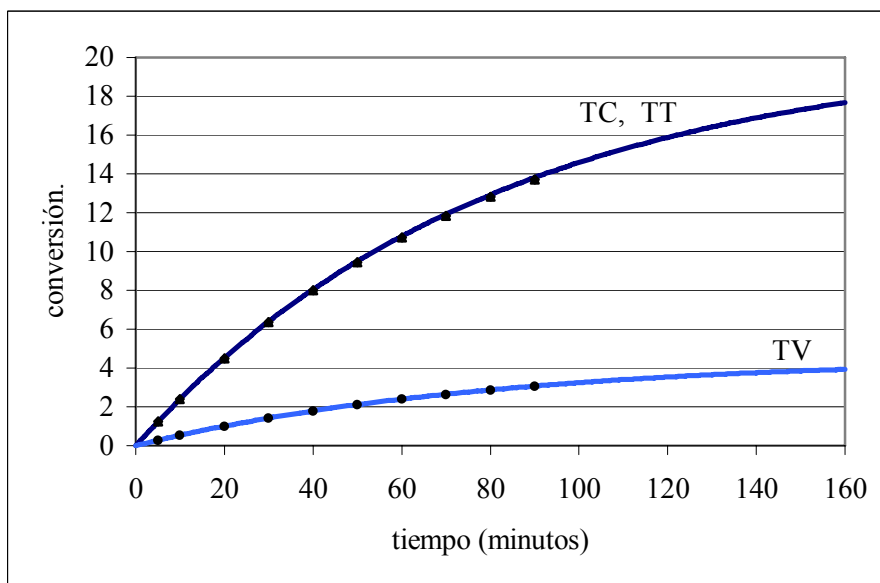


Figura 5.5 Formación de diádas a partir de los sitios activos trans a 50 °C y $G = 0$

La figura 5.6 muestra la formación de diádas a partir de sitios activos vinil a 50 °C y $G = 0$, con un error en las diádas VC y VT de 0.10 y en VV de 3.0 por ciento.

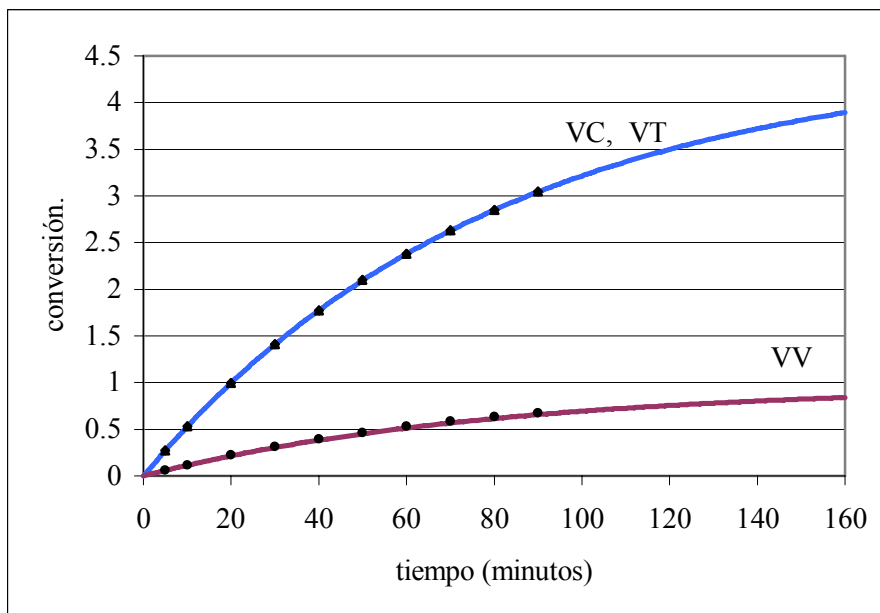


Figura 5.6 Formación de diadas a partir de los sitios activos vinil a 50 °C y $G = 0$

La figura 5.7 muestra el consumo de butadieno a 50 °C y $G = 1$, el error máximo es de 1.28 por ciento y disminuye con el avance de la reacción.

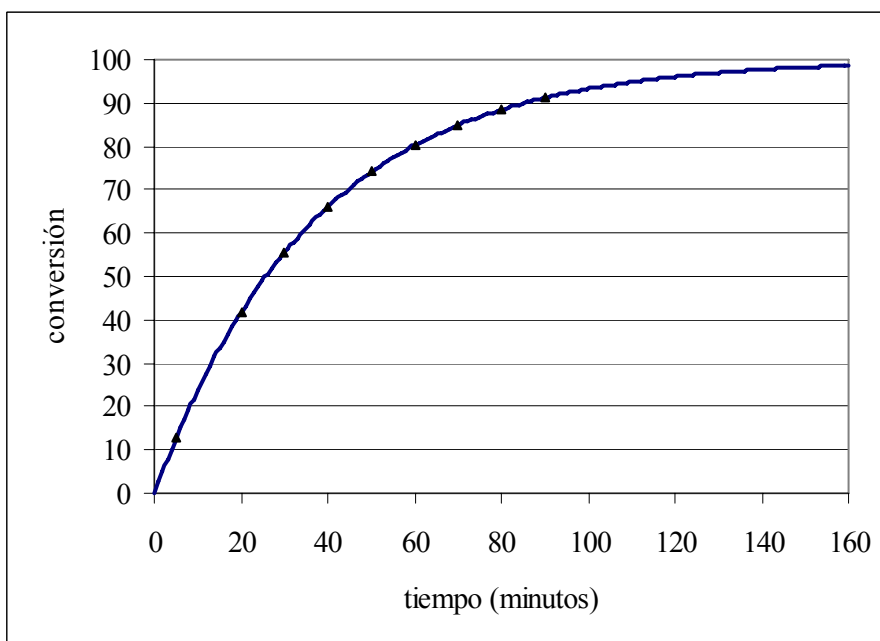


Figura 5.7 Consumo de butadieno a 50 °C y $G = 1$

La figura 5.8 muestra la formación de los isómeros a 50 °C y $G = 1$, el error para la microestructura es para cis y trans de 1.30 y vinil de 1.91 por ciento.

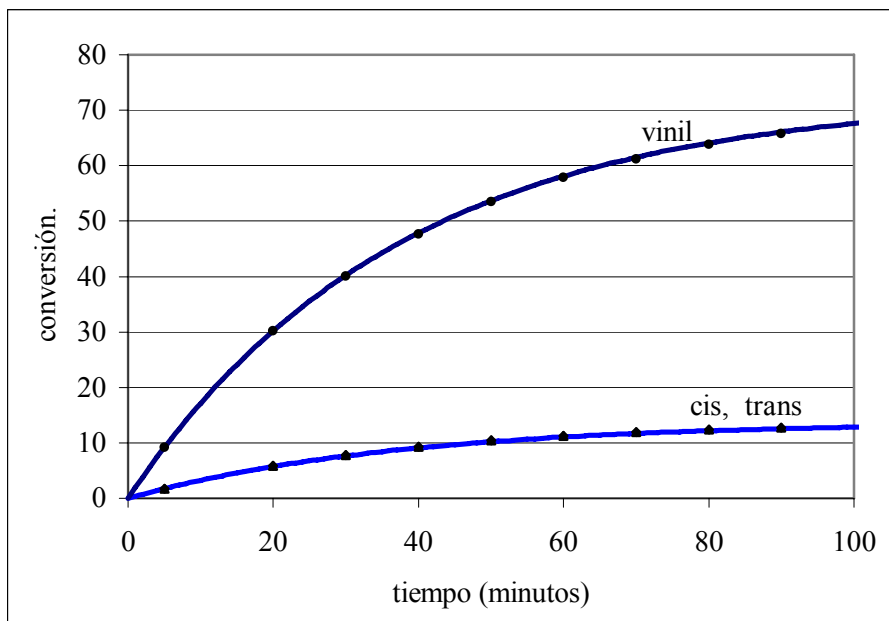


Figura 5.8 Formación de los isómeros a 50 °C y G = 1

La figura 5.9 muestra la formación de díadas a partir de sitios activos cis a 50 °C y G = 1, con un error para CC y CT de 2.87 y CV de 0.69 por ciento.

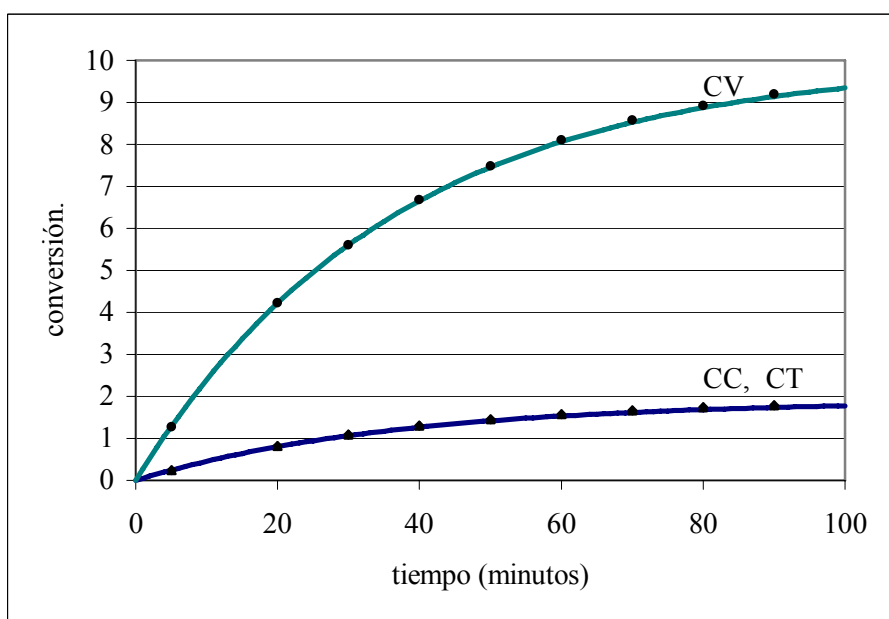


Figura 5.9 Formación de díadas a partir de los sitios activos cis a 50 °C y G = 0

La figura 5.10 muestra la formación de díadas a partir de sitios activos trans a 50 °C y G = 1, el error para la formación de díadas para TC y TT es 2.87 y TV es de 0.69 por ciento.

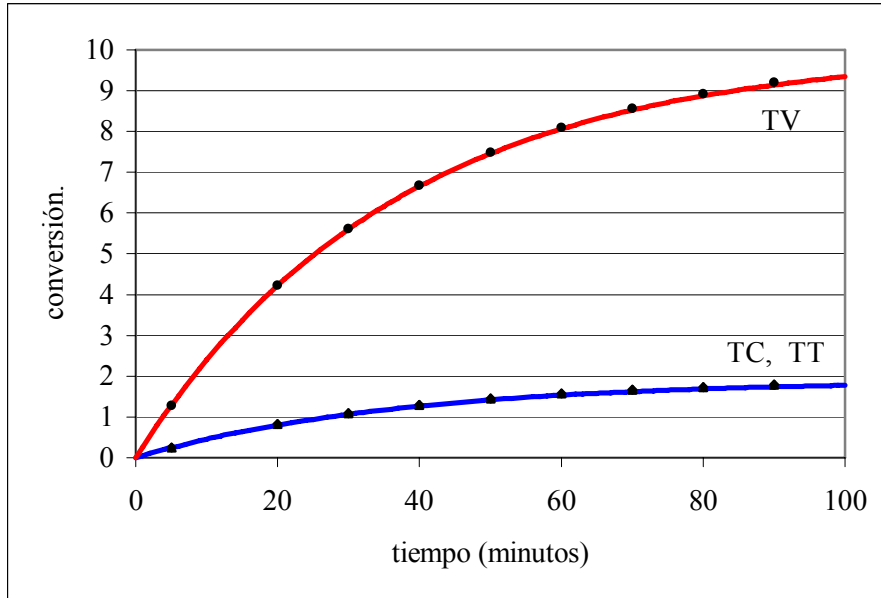


Figura 5.10 Formación de diádas a partir de los sitios activos trans a 50 °C y G = 0

La figura 5.11 muestra la formación de diádas a partir de sitios activos vinil a 50 °C y G = 1, el error para la formación de diádas VC y VT es de 0.28 y para VV de 2.54 por ciento.

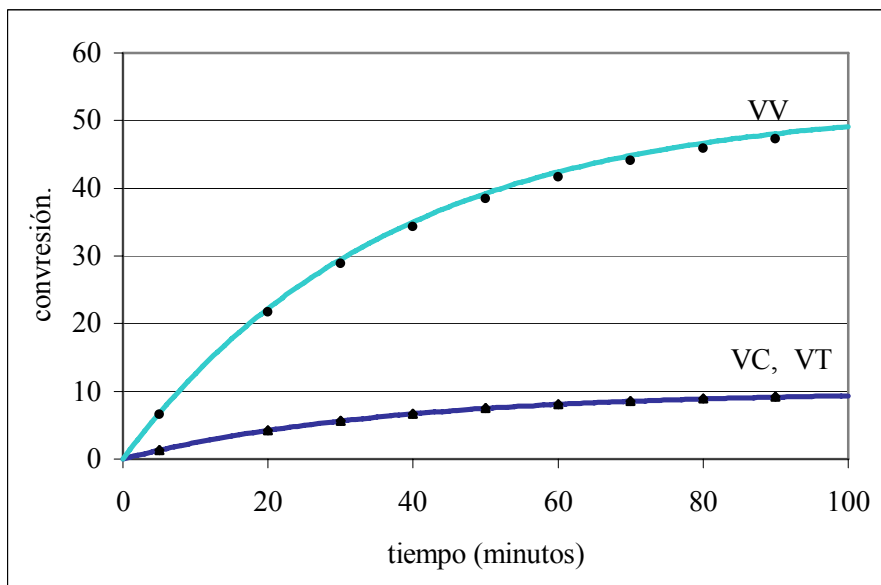


Figura 5.11 Formación de diádas a partir de los sitios activos vinil a 50 °C y G = 0

Para el caso de $G = 0.50$ el ajuste por el modelo cinético es menor a los casos para $G = 0$ y 1 , esto se puede observar en la figura 5.12.

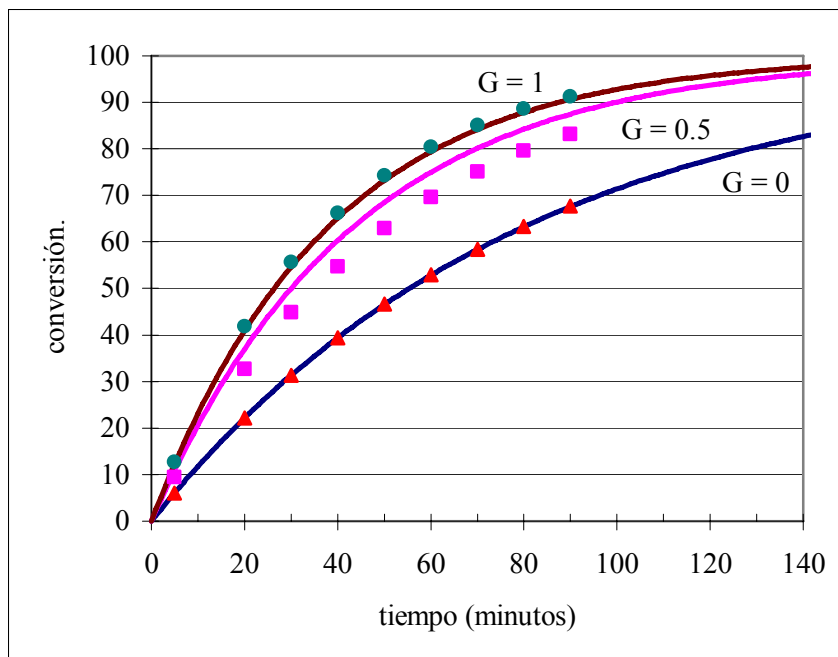


Figura 5.12 Conversión de butadieno a 50 °C a diferentes valores de G

La tabla 5.6 muestra los parámetros cinéticos obtenidos para las nueve k_{ij} .

Tabla 5.6 Parámetros cinéticos de k_{ij}

| | G = 0 | | G = 1 | |
|----------|--------|------------|--------|------------|
| | ln A | E (kJ/mol) | ln A | E (kJ/mol) |
| k_{11} | 27.040 | 80.78 | 25.292 | 61.75 |
| k_{12} | 26.984 | 80.78 | 25.292 | 61.75 |
| k_{13} | 25.480 | 80.78 | 15.758 | 31.68 |
| k_{21} | 26.984 | 80.78 | 25.292 | 61.75 |
| k_{22} | 26.984 | 80.78 | 25.292 | 61.75 |
| k_{23} | 25.480 | 80.78 | 15.758 | 31.68 |
| k_{31} | 25.981 | 80.78 | 25.292 | 61.75 |
| k_{32} | 25.981 | 80.78 | 25.292 | 61.75 |
| k_{33} | 24.447 | 80.78 | 15.758 | 31.68 |

Con los resultados obtenidos para los valores extremos de G se probó el modelo cinético.

Modelo de copolimerización de estireno-butadieno

Con respecto al copolímero se estudio sólo un caso: usando datos experimentales de microestructura y díadas Bernoulli, porque hasta el momento no se cuenta con un método experimental para determinar las díadas. Las condiciones iniciales fueron:

$$\begin{aligned}
 [I] &= [I]_0 \\
 [P_x] &= 0, \quad x = 2, 3, 4, \dots \\
 [M_1] &= [M_1]_0 \\
 [M_2] &= [M_2]_0 \\
 \lambda_o^{Pc} &= F_1[I]_0 \\
 \lambda_o^{Pr} &= F_2[I]_0 \\
 \lambda_o^{Pv} &= F_3[I]_0 \\
 \lambda_o^{Ps} &= F_4[I]_0
 \end{aligned}$$

También en este caso, es importante recordar la siguiente igualdad:

$$\lambda_o^{Pc} + \lambda_o^{Pr} + \lambda_o^{Pv} + \lambda_o^{Ps} = [I]_0$$

Para determinar las 16 k_{ij} de la copolimerización se resuelve el sistema de ecuaciones: (4.78) probabilidad condicional, (4.79) fracción de sitios activos y (4.77) formación de díadas.

Probabilidad condicional:

$$\begin{aligned}
 P_{CC} &= \frac{1}{(1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}) + r_{14}^{-1} \alpha} & P_{CT} &= \frac{r_{12}^{-1}}{(1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}) + r_{14}^{-1} \alpha} \\
 P_{CV} &= \frac{r_{13}^{-1}}{(1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}) + r_{14}^{-1} \alpha} & P_{CS} &= \frac{r_{14}^{-1} \alpha}{(1 + r_{12}^{-1} + r_{13}^{-1}) + r_{14}^{-1} \alpha} \\
 P_{TC} &= \frac{r_{21}^{-1}}{(r_{21}^{-1} + 1 + r_{23}^{-1}) + r_{24}^{-1} \alpha} & P_{TT} &= \frac{1}{(r_{21}^{-1} + 1 + r_{23}^{-1}) + r_{24}^{-1} \alpha} \\
 P_{TV} &= \frac{r_{23}^{-1}}{(r_{21}^{-1} + 1 + r_{23}^{-1}) + r_{24}^{-1} \alpha} & P_{TS} &= \frac{r_{24}^{-1} \alpha}{(r_{21}^{-1} + 1 + r_{23}^{-1}) + r_{24}^{-1} \alpha} \\
 P_{VC} &= \frac{r_{31}^{-1}}{(r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1} + 1) + r_{34}^{-1} \alpha} & P_{VT} &= \frac{r_{32}^{-1}}{(r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1} + 1) + r_{34}^{-1} \alpha} \\
 P_{VV} &= \frac{1}{(r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1} + 1) + r_{34}^{-1} \alpha} & P_{VS} &= \frac{r_{34}^{-1} \alpha}{(r_{31}^{-1} + r_{32}^{-1} + 1) + r_{34}^{-1} \alpha} \\
 P_{SC} &= \frac{r_{41}^{-1}}{(r_{41}^{-1} + r_{42}^{-1} + r_{43}^{-1}) + \alpha} & P_{ST} &= \frac{r_{42}^{-1}}{(r_{41}^{-1} + r_{42}^{-1} + r_{43}^{-1}) + \alpha}
 \end{aligned} \tag{4.78}$$

$$P_{SV} = \frac{r_{43}^{-1}}{(r_{41}^{-1} + r_{42}^{-1} + r_{43}^{-1}) + \alpha} \quad P_{SS} = \frac{\alpha}{(r_{41}^{-1} + r_{42}^{-1} + r_{43}^{-1}) + \alpha}$$

donde α es la relación de monómeros, $[M_2]/[M_1]$.

Fracción de sitios activos:

$$\begin{aligned} \frac{F_1}{F_2} &= \frac{(P_{TT} - 1)[(P_{VV} - 1)(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{VS}] - P_{VT}[P_{TV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{TS}] + P_{ST}[P_{TV}P_{VS} - P_{24}(P_{VV} - 1)]}{-P_{CT}[(P_{VV} - 1)(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{VS}] + P_{VT}[P_{CV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{CS}] - P_{ST}[P_{CV}P_{VS} - (P_{VV} - 1)P_{CS}]} \\ \frac{F_3}{F_2} &= \frac{P_{CT}[P_{TV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{TS}] - (P_{TT} - 1)[P_{CV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{CS}] + P_{ST}[P_{CV}P_{TS} - P_{TV}P_{CS}]}{-P_{CT}[(P_{VV} - 1)(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{VS}] + P_{VT}[P_{CV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{CS}] - P_{ST}[P_{CV}P_{VS} - (P_{VV} - 1)P_{CS}]} \quad (4.79) \\ \frac{F_4}{F_2} &= \frac{-P_{CT}[P_{TV}P_{VS} - (P_{VV} - 1)P_{TS}] + (P_{TT} - 1)[P_{CV}P_{TS} - (P_{VV} - 1)P_{CS}] - P_{VT}[P_{CV}P_{TS} - P_{TV}P_{CS}]}{-P_{CT}[(P_{VV} - 1)(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{VS}] + P_{VT}[P_{CV}(P_{SS} - 1) - P_{SV}P_{CS}] - P_{ST}[P_{CV}P_{VS} - (P_{VV} - 1)P_{CS}]} \end{aligned}$$

donde: F_1 = fracción de sitios activos cis F_2 = fracción de sitios activos trans
 F_3 = fracción de sitios activos vinil F_4 = fracción de sitios activos estirenil

Formación de díadas (4.77):

$$\begin{aligned} \frac{d[F_{CC}]}{dt} &= k_{11} \lambda_o^{Pc} [M_1] & \frac{d[F_{CT}]}{dt} &= k_{12} \lambda_o^{Pc} [M_1] & \frac{d[F_{CV}]}{dt} &= k_{13} \lambda_o^{Pc} [M_1] & \frac{d[F_{CS}]}{dt} &= k_{14} \lambda_o^{Pc} [M_2] \\ \frac{d[F_{TC}]}{dt} &= k_{21} \lambda_o^{Pr} [M_1] & \frac{d[F_{TT}]}{dt} &= k_{22} \lambda_o^{Pr} [M_1] & \frac{d[F_{TV}]}{dt} &= k_{23} \lambda_o^{Pr} [M_1] & \frac{d[F_{TS}]}{dt} &= k_{24} \lambda_o^{Pr} [M_2] \\ \frac{d[F_{VC}]}{dt} &= k_{31} \lambda_o^{Pv} [M_1] & \frac{d[F_{VT}]}{dt} &= k_{32} \lambda_o^{Pv} [M_1] & \frac{d[F_{VV}]}{dt} &= k_{33} \lambda_o^{Pv} [M_1] & \frac{d[F_{VS}]}{dt} &= k_{34} \lambda_o^{Pv} [M_2] \\ \frac{d[F_{SC}]}{dt} &= k_{41} \lambda_o^{Ps} [M_1] & \frac{d[F_{ST}]}{dt} &= k_{42} \lambda_o^{Ps} [M_1] & \frac{d[F_{SV}]}{dt} &= k_{43} \lambda_o^{Ps} [M_1] & \frac{d[F_{SS}]}{dt} &= k_{44} \lambda_o^{Ps} [M_2] \end{aligned}$$

5.2 Procedimiento experimental

Las propuestas de modelos para representar el medio físico necesitan corroborarse con datos experimentales, aunque algunas veces la información disponible no es la adecuada porque dependemos del alcance de las técnicas de caracterización existentes. En el caso de este trabajo, la parte experimental consistió en la obtención de datos necesarios y suficientes para validar el modelo cinético propuesto para la polimerización aniónica de butadieno. Se obtuvieron datos de conversión por gravimetría, índice de polidispersidad por GPC, microestructura y distribución de díadas por RMN de C^{13} .

Polimerización

El butadieno y el ciclohexano se purificaron a través de un sistema de columnas empacadas con alúmina y malla molecular de 3 Å. Esto se realiza con el objeto de eliminar la mayor cantidad de impurezas presentes, tales como trazas de agua, inhibidor de la polimerización térmica (t-butilcatecol), los cuales promueven la desactivación del proceso de polimerización. El iniciador usado fue n-BuLi, el más comúnmente disponible y menos costoso con una concentración de 1.9 mmol/mL, marca Aldrich. El agente quelante fue N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) marca Aldrich. El n-BuLi y el agente quelante se almacenaron en refrigeración. Se requirió diluir con hexano HPLC la solución concentrada de TMEDA a 0.9 mmol/mL para una apropiada medición, esta solución se almacenó en atmósfera de nitrógeno de alta pureza y malla molecular de 3 Å^(125,126). Se utilizó etanol como agente desactivador y 2,6-diterbutil-4-metilfenol como antioxidante.

Para obtener los datos cinéticos las polimerizaciones se hicieron en un reactor por lotes. Para cada reacción, se enjuagó el reactor con ciclohexano aproximadamente durante cinco minutos, después se desechó el disolvente y se hizo circular nitrógeno de alta pureza en el reactor, para tener una atmósfera inerte. Antes de la síntesis se empleó el método de titulación de venenos con el objeto de eliminar las impurezas persistentes en el sistema de reacción. El reactor con 1000 mL de ciclohexano fue desgasificado, en el disolvente se hizo circular nitrógeno de alta pureza, se tituló y después se calentó hasta la temperatura de reacción. Entonces se inyectó la cantidad requerida de n-butil-litio (0.20 mL, $[I]_0 = 0.38$ mmol/L), en su caso adición del agente quelante, y butadieno (40 mL, $[M_1]_0 = 0.4666$ mol/L) para comenzar la polimerización. Durante la polimerización se tomaron muestras a diferentes tiempos en viales conteniendo desactivador y antioxidante, donde el tiempo de muestreo depende de la temperatura de reacción. Las muestras de polímero se secaron en una estufa a 40 °C. Las reacciones se realizaron a temperatura constante de 40, 50, 60, 70 y 80 °C. La modificación de la microestructura del polímero se llevó a cabo variando la relación $[TMEDA]/[I]_0 = G$, en 0, 0.5, 1.0, 1.5 y 2. La tabla 5.7 muestra las reacciones consideradas para el estudio cinético.

Tabla 5.7 Reacciones consideradas para el estudio cinético
temperatura, °C

| | temperatura, °C | | | | |
|-----|-----------------|----|----|----|----|
| G | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| 0 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 0.5 | | ✓ | ✓ | | |
| 1.0 | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1.5 | | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 2.0 | | ✓ | | ✓ | ✓ |

Resonancia magnética nuclear de C¹³

Las condiciones para la obtención de los espectros de RMN de C¹³ fueron las siguientes: espectrómetro Varian modelo unity INOVA-300 a 75.50 MHz, a temperatura ambiente. Las muestras de los polímeros se disolvieron en cloroformo deuterado (CDCl₃), con una concentración de aproximadamente 10 % w/v y los desplazamientos químicos se refirieron al tetrametilsilano como estándar interno. El ancho espectral fue de 23.101 kHz (305.10 ppm) con un pulso de 1.815 μsegundos, pulso de 90°, con una velocidad de repetición de pulso de 8.0 segundos y un número de barridos del espectro de 5,596. Las señales de carbonos metinos se midieron separadamente por la técnica de spin-echo (distortionless enhancement of polarization transfer: DEPT) debido a que en el intervalo 38-44 ppm las señales de carbonos de metinos y metilenos se sobreponen ⁽¹⁰⁶⁾. En el apéndice A se muestran los espectros de RMN de C¹³.

Cromatografía de permeación en gel

La polidispersidad obtenida por cromatografía fue, en términos generales, cercana a uno para todos los experimentos y con una distribución Poisson, lo cual prueba que las especies disociadas y asociadas (durmientes) se encuentran en equilibrio dinámico. Además la distribución Poisson confirma la iniciación instantánea de la polimerización.

Datos de polibutadieno con alto trans

Los datos de conversión y microestructura de los polibutadienos con alto trans se obtuvieron vía polimerización aniónica en solución, la reacción se realizó de acuerdo a lo descrito en la sección de polimerización, el cambio fundamental es el sistema catalítico empleado ⁽¹³²⁾: como iniciador un complejo organometálico basado en n-butil-litio con concentración inicial de 1.8 mmol/L, trioctil aluminio [Al(C₈H₁₇)₃] con concentración inicial de 1.8 mmol/L y etil-hexóxido de bario (RO)₂Ba con concentración inicial de 0.45 mmol/L. La concentración inicial de butadieno fue 1.0046 mol/L. La concentración de sitios activos se determinó por GPC del producto final la cual fue igual a la concentración inicial de bario. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de 40 a 80 °C.

Datos de copolimerización de estireno-butadieno

Los datos experimentales para aplicar el modelo cinético de la copolimerización aniónica de butadieno-estireno se tomaron del trabajo realizado por Chang ⁽¹²³⁾ a tres temperaturas 40, 50 y 60 °C. n-butil-litio como iniciador y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina como agente quelante. La relación de [TMEDA]/[I]₀ estudiada fue de 2, a esta relación todas las especies están disociadas. Las condiciones iniciales para este estudio fueron: butadieno [M₁]₀ = 1.8782 mol/L, estireno [M₂]₀ = 0.2547 mol/L (80/20 % en peso), iniciador [I]₀ = 0.7260 mmol/L, λ₀^{pc} = F₁[I]₀, λ₀^{pr} = F₂[I]₀, λ₀^{pv} = F₃[I]₀, λ₀^{ps} = F₄[I]₀. Las diadas se calcularon como una distribución al azar (Bernoulli) a partir de la microestructura reportada. Además la relación de los sitios activos del polibutadieno se consideró constante ⁽¹³²⁾.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Microestructura y díadas

Para la polimerización de butadieno en ausencia de modificador, $G = 0$, la determinación de la microestructura mostró que ésta no cambia con la conversión y estos valores se mantienen constantes en el intervalo de temperatura estudiado, 40-80 °C. Este comportamiento ya se ha reportado ^(133,134), pero los resultados obtenidos no se pueden extender a otras condiciones, como son: el tipo de disolvente, la temperatura, el iniciador, y sólo son válidos para las condiciones estudiadas. Dado que la microestructura no cambia, lo mismo aplica para la distribución de díadas. El comportamiento anterior está contenido en el modelo cinético al observar que las probabilidades condicionales sólo dependen de los valores de las constantes cinéticas, en otras palabras, el modelo cinético propuesto para modelar la polimerización aniónica de butadieno muestra que la distribución de secuencias no cambia con el grado de avance de la reacción, o sea, la relación de isómeros se define antes de la etapa de propagación, por el tipo de iniciador, teniendo también influencia el disolvente, y la temperatura; además que se consideró iniciación instantánea. La tabla 6.1 muestra la distribución de secuencias para el polibutadieno cuando $G = 0$, los datos de la fila exp, se refieren a los datos experimentales de díadas, la microestructura para este caso se obtuvo a partir de las díadas, y en la fila bern los datos experimentales son la microestructura (ecuación 3.1) y las díadas se obtuvieron al azar (Bernoulli), debajo de estas filas se muestran los resultados obtenidos con el modelo cinético y el error porcentual. La tabla 6.2 muestra los resultados de distribución de secuencias experimentales y calculadas en presencia de modificador. El resultado obtenido de la microestructura con el sistema de ecuaciones (3.1) está de acuerdo con los obtenidos por Kunt, Hsieh usando hidrocarburos como disolventes ^(133,135).

Tabla 6.1 Distribución de secuencias de polibutadieno a $G = 0$

| | microestructura | | | díadas | | | | | | | | |
|-------|-----------------|-------|-------|--------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| | cis | trans | vinil | CC | CT | CV | TC | TT | TV | VC | VT | VV |
| exp | 41.35 | 47.09 | 11.56 | 17.22 | 19.48 | 4.65 | 19.48 | 21.30 | 6.31 | 4.65 | 6.31 | 0.60 |
| calc | 41.31 | 47.14 | 11.55 | 17.20 | 19.46 | 4.65 | 19.47 | 21.28 | 6.30 | 4.64 | 6.40 | 0.60 |
| error | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.12 | 0.10 | 0 | 0.05 | 0.09 | 0.16 | 0.22 | 1.43 | 0 |
| bern | 41 | 51 | 8 | 16.81 | 20.91 | 3.28 | 20.91 | 26.01 | 4.08 | 3.28 | 4.08 | 0.64 |
| calc | 41.11 | 50.90 | 7.99 | 17.00 | 20.88 | 3.28 | 20.84 | 25.95 | 4.08 | 3.27 | 4.07 | 0.63 |
| error | 0.27 | 0.20 | 0.13 | 1.13 | 0.14 | 0 | 0.33 | 0.23 | 0 | 0.31 | 0.25 | 1.56 |

Al comparar los resultados de díadas experimentales (exp) y Bernoulli (bern) se observa que los valores de la microestructura y díadas están en el mismo orden. Por lo cual, en ausencia de modificador la polimerización aniónica de butadieno es del tipo Bernoulli. Esto

ya había sido reportado ⁽¹⁰⁶⁾, lo cual se confirmó con el método técnico desarrollado con base en la literatura ^(106,111) el cual aporta mayor información que los trabajos anteriores ^(106,111,136), y permite calcular las díadas acopladas siguiendo el método de Hisaya et al. ⁽¹⁰⁶⁾.

Tabla 6.2 Distribución de secuencias de polibutadieno a G = 1

| | microestructura | | | díadas | | | | | | | | |
|-------|-----------------|-------|-------|--------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 50°C | cis | trans | vinil | CC | CT | CV | TC | TT | TV | VC | VT | VV |
| exp | 14.10 | 21.32 | 64.58 | 1.44 | 0.84 | 11.82 | 0.84 | 2.17 | 18.31 | 11.82 | 18.31 | 34.45 |
| calc | 13.94 | 21.10 | 64.96 | 1.40 | 0.88 | 11.56 | 0.88 | 2.08 | 18.05 | 11.67 | 18.14 | 35.34 |
| error | 1.13 | 1.03 | 0.60 | 2.78 | 4.76 | 2.2 | 4.76 | 4.15 | 1.42 | 1.27 | 0.93 | 2.58 |
| bern | 12 | 19 | 69 | 1.44 | 2.28 | 8.28 | 2.28 | 3.61 | 13.11 | 8.28 | 13.11 | 47.61 |
| calc | 11.95 | 18.61 | 69.44 | 1.43 | 2.22 | 8.30 | 2.22 | 3.46 | 12.92 | 8.31 | 12.91 | 48.23 |
| error | 0.42 | 2.05 | 0.64 | 0.69 | 2.63 | 0.24 | 2.63 | 4.16 | 1.45 | 3.62 | 1.53 | 1.30 |
| 60°C | | | | | | | | | | | | |
| exp | 16.33 | 23.78 | 59.89 | 1.75 | 1.77 | 12.81 | 1.77 | 2.84 | 19.17 | 12.81 | 19.17 | 27.91 |
| calc | 16.38 | 24.01 | 59.61 | 1.81 | 1.66 | 12.89 | 1.66 | 2.98 | 19.35 | 12.91 | 19.38 | 27.36 |
| error | 0.31 | 0.97 | 0.47 | 3.43 | 6.21 | 0.62 | 6.21 | 4.93 | 0.94 | 0.78 | 1.09 | 1.97 |
| bern | 15 | 23 | 62 | 2.25 | 3.45 | 9.30 | 3.45 | 5.29 | 14.26 | 9.30 | 14.26 | 38.44 |
| calc | 14.99 | 23.51 | 61.50 | 2.24 | 3.52 | 9.22 | 3.53 | 5.52 | 14.46 | 9.22 | 14.46 | 37.83 |
| error | 0.07 | 2.22 | 0.81 | 0.44 | 2.03 | 0.86 | 2.32 | 4.35 | 1.40 | 0.86 | 1.40 | 1.59 |
| 70°C | | | | | | | | | | | | |
| exp | 18.60 | 26.71 | 54.69 | 2.23 | 3.03 | 13.34 | 3.03 | 3.94 | 19.74 | 13.34 | 19.74 | 21.61 |
| calc | 18.82 | 26.80 | 54.22 | 2.22 | 2.88 | 13.74 | 2.88 | 4.03 | 19.90 | 13.72 | 19.90 | 20.73 |
| error | 1.18 | 3.37 | 0.57 | 0.45 | 4.95 | 3.00 | 4.95 | 2.28 | 0.81 | 2.85 | 0.81 | 4.07 |
| bern | 18 | 28 | 54 | 3.24 | 5.04 | 9.72 | 5.04 | 7.84 | 15.12 | 9.72 | 15.12 | 29.16 |
| calc | 18.06 | 28.53 | 53.41 | 3.25 | 5.15 | 9.65 | 5.16 | 8.14 | 15.24 | 9.65 | 15.24 | 28.52 |
| error | 0.33 | 1.89 | 1.09 | 0.31 | 2.18 | 0.72 | 2.38 | 3.83 | 0.79 | 0.72 | 0.79 | 2.19 |
| 80°C | | | | | | | | | | | | |
| exp | 21.35 | 29.59 | 49.06 | 2.62 | 4.40 | 14.33 | 4.40 | 5.33 | 19.86 | 14.33 | 19.86 | 14.87 |
| calc | 21.26 | 29.50 | 49.24 | 2.61 | 4.69 | 14.11 | 4.68 | 5.19 | 19.78 | 13.97 | 19.62 | 15.35 |
| error | 0.42 | 0.30 | 0.37 | 0.38 | 6.60 | 1.53 | 6.36 | 2.62 | 0.40 | 2.51 | 1.21 | 3.23 |
| bern | 21 | 34 | 45 | 4.41 | 7.14 | 9.45 | 7.14 | 11.56 | 15.30 | 9.45 | 15.30 | 20.25 |
| calc | 21 | 33.42 | 45.58 | 4.40 | 7.01 | 9.57 | 7.02 | 11.17 | 15.24 | 9.58 | 15.23 | 20.78 |
| error | 0 | 1.71 | 1.29 | 0.23 | 1.82 | 1.27 | 1.68 | 3.37 | 0.39 | 1.38 | 0.46 | 2.62 |

Por lo cual, para conocer la distribución de díadas es suficiente obtenerla por medio de estadística Bernoulli, no es necesario emplear el método técnico desarrollado. Con respecto a la microestructura prácticamente no existen diferencias entre los datos experimentales y

los calculados en ausencia de modificador, es suficiente tomar los datos de díadas Bernoulli, para conocer la microestructura por medio del esquema cinético propuesto. El modelo cinético predice de forma correcta (error menor a 1.60 por ciento) la distribución de secuencias para los dos casos, experimental y Bernoulli.

El análisis del efecto de modificador de estructura se realizó a $G = 1$ porque la distribución de secuencias no cambia de forma significativa a los valores de $G = 1, 1.5$ y 2 . En este caso, la temperatura sí tiene efecto en la distribución de secuencias ya que la cantidad de vinilos y de díadas VV disminuyen al aumentar la temperatura. Esto se explica cualitativamente por disminución del efecto electrónico del modificador en los sitios activos al aumentar la temperatura. Las díadas experimentales y de Bernoulli presentan una diferencia mayor que en el caso de la ausencia de modificador. Ésto se explica al considerar que en los espectros de resonancia no se pudieron separar correctamente las señales de díadas con vinil, aunque se ha reportado que es posible realizarlo ⁽¹⁰⁶⁾. El modelo cinético predice adecuadamente la distribución de díadas para los casos Bernoulli (error menor al 4.5 %) y experimental (error menor al 6.5 %). Al igual que en el caso de la polimerización aniónica en ausencia de TMEDA, para determinar la microestructura en función de parámetros cinéticos es suficiente considerar la información de las díadas Bernoulli. Para ambos casos, $G = 0$ y 1 , la concordancia de la distribución de díadas experimentales con la estadística Bernoulli se debe a que la isomerización de las terminales cis y trans es más rápida que la propagación ^(137,138).

Para apreciar mejor el efecto del modificador en la microestructura, los resultados experimentales se presentan en la figura 6.1, en la cual podemos observar claramente la disminución de la estructura isomérica vinil y el aumento de las estructuras cis y trans al incrementarse la temperatura.

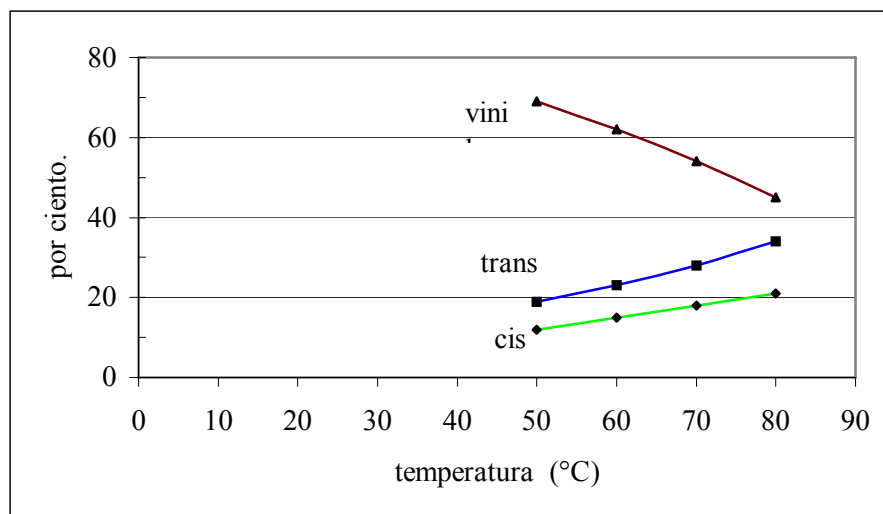


Figura 6.1 Microestructura en función de la temperatura a $G = 1$

Los resultados de microestructura obtenidos con modificador cuando $G = 1$ muestran que la cantidad de cis y trans no aumenta en la misma proporción con la temperatura, el incremento de la estructura cis es constante, lo cual muestra una diferencia de reactividad

de los sitios activos. El efecto de la temperatura de polimerización en la estereoquímica puede expresarse por una función tipo Arrhenius, por ejemplo $\ln(V/T) = p + m(1/T)$, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 Ajuste de la microestructura

| | p | m |
|---------------|---------|---------|
| $\ln(V/T)$ | -7.0273 | 2645.8 |
| $\ln(V/C)$ | -6.8237 | 2712.1 |
| $\ln V/(C+T)$ | -7.6187 | 2672.3 |
| $\ln(T/V)$ | 7.0273 | -2645.8 |
| $\ln T/(V+C)$ | 4.8940 | -2015.9 |

6.2 Relaciones de reactividad

Se reportan las relaciones de reactividad obtenidas con el empleo de cadenas de Markov de primer orden ya que este es igual al modelo último empleado en el esquema de reacción (ver sección 4.1, optimización A). Los resultados de las relaciones de reactividad en ausencia de modificador se presentan en la tabla 6.4, mostrando los resultados obtenidos a partir de los datos experimentales y de Bernoulli. Para este caso, debido a que la distribución de secuencias no está en función de la temperatura para el intervalo de temperatura estudiado, las relaciones de reactividades son insensibles a la temperatura.

Tabla 6.4 Relaciones de reactividad a $G = 0$

| | r_{12} | r_{13} | r_{21} | r_{23} | r_{31} | r_{32} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| bern | 0.8039 | 5.1250 | 1.2439 | 6.3750 | 0.1951 | 0.1568 |
| exp | 0.8839 | 3.7032 | 1.0934 | 3.3756 | 0.1290 | 0.0950 |

En la tabla 6.5 se muestran los valores de las relaciones de reactividad cuando el sistema es modificado con TMEDA, $G = 1$, además como la distribución de secuencias está en función de la temperatura, las relaciones de reactividad presentan diferentes valores.

Tabla 6.5 Relaciones de reactividad a $G = 1$

| °C | | r_{12} | r_{13} | r_{21} | r_{23} | r_{31} | r_{32} |
|----|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 50 | bern | 0.6315 | 0.1739 | 1.5833 | 0.2753 | 5.7500 | 3.6315 |
| | exp | 1.7142 | 0.1218 | 2.5833 | 0.1185 | 2.9145 | 1.8815 |
| 60 | bern | 0.6521 | 0.2419 | 1.5333 | 0.3709 | 4.1333 | 2.6956 |
| | exp | 0.9870 | 0.1366 | 1.6045 | 0.1481 | 2.1787 | 1.4559 |
| 70 | bern | 0.6428 | 0.3333 | 1.5555 | 0.5185 | 3.0000 | 1.9285 |
| | exp | 0.7359 | 0.1672 | 1.3003 | 0.1995 | 1.6199 | 1.0947 |
| 80 | bern | 0.6176 | 0.4666 | 1.6190 | 0.7555 | 2.1428 | 1.3235 |
| | exp | 0.5954 | 0.1828 | 1.2113 | 0.2683 | 1.0378 | 0.7487 |

El efecto de la temperatura en las relaciones de reactividad puede expresarse por una función tipo Arrhenius $\ln(r_{ij}) = B + m(1/T)$, los resultados obtenidos del ajuste se muestran en la tabla 6.6. La linealidad exhibida por el $\ln r_{ij}$ y $1/T$ en el intervalo de temperatura estudiado justifica la aplicación del modelo propuesto, modelo terminal (Mayo-Lewis), aunque la curvatura presente en las relaciones de reactividad de r_{12} y r_{21} se debe a otros factores.

Tabla 6.6 Relaciones de reactividad en función de la temperatura

| | Bernoulli | | | experimental | | |
|--------------|-----------|---------|----------------|--------------|---------|----------------|
| | B | M | R ² | B | m | R ² |
| $\ln r_{12}$ | -1.36 | 314.4* | 0.917 | -11.84 | 3976.4 | 0.962 |
| $\ln r_{13}$ | 9.82 | -3742.7 | 0.999 | 2.91 | -1623.3 | 0.980 |
| $\ln r_{21}$ | 1.38 | -318.4* | 0.922 | -7.99 | 2858.8 | 0.897 |
| $\ln r_{23}$ | 10.53 | -3830.5 | 0.994 | 7.52 | -3131.1 | 0.992 |
| $\ln r_{31}$ | -9.82 | 3742.7 | 0.999 | -10.84 | 3861.1 | 0.982 |
| $\ln r_{32}$ | -10.54 | 3830.5 | 0.994 | -10.07 | 3470.1 | 0.986 |

* no incluye la temperatura de 50 °C.

Valverossi et al. ^(139,140) modificaron las expresiones de las ecuaciones de composición para sistemas multicomponentes en estado estacionario, para un sistema de terpolímero obtuvieron la relación $r_{12}r_{23}r_{31} = r_{21}r_{13}r_{32}$ la cual se aplicó a las relaciones de reactividad; los valores obtenidos para esta relación se muestran en la tabla 6.7. Con estas igualdades se muestra que el modelo cinético se ajusta a las suposiciones de estado estacionario realizadas por Valverossi et al., los valores de la igualdad de Valverossi solo nos indican que se cumple el estado estacionario.

Tabla 6.7 Valores de la ecuación $r_{12}r_{23}r_{31} = r_{21}r_{13}r_{32}$

| | Bernoulli | experimental |
|--------|-----------|--------------|
| G = 0 | 1.0 = 1.0 | 0.38 = 0.38 |
| T (°C) | G = 1 | |
| 50 | 1.0 = 1.0 | 0.59 = 0.59 |
| 60 | 1.0 = 1.0 | 0.31 = 0.31 |
| 70 | 1.0 = 1.0 | 0.23 = 0.23 |
| 80 | 1.0 = 1.0 | 0.16 = 0.16 |

6.3 Parámetros cinéticos

Considerando que las constantes cinéticas obedecen la ecuación de Arrhenius

$$k = A \exp(-E/RT)$$

se evaluaron los factores pre-exponenciales (A) y energía de activación (E) de las constantes cinéticas del modelo cinético propuesto. Antes de mostrar los resultados obtenidos para el modelo cinético reportamos el ajuste de los datos de conversión (velocidad de polimerización) con un solo sitio activo. Dado que el mecanismo exacto de la propagación de butadieno no está totalmente esclarecido ⁽¹²⁵⁾, se calcularon los parámetros cinéticos de la velocidad de polimerización en función del orden cinético de la concentración de butadienil-litio, en ausencia de modificador se consideró un orden de 1, 1/2, 1/3, 1/4 y 1/6, el orden para los valores de G = 1, 1.5 y 2 se estableció de 1. La tabla 6.8 muestra los parámetros cinéticos para la velocidad de polimerización a diferentes grados de asociación.

Tabla 6.8 Parámetros cinéticos para k_p

| | ln A | E (kJ/mol) |
|---------|-------|------------|
| G = 0 | | |
| 1 | 34.66 | 85.16 |
| 1/2 | 30.73 | 85.16 |
| 1/3 | 29.41 | 85.16 |
| 1/4 | 28.76 | 85.16 |
| 1/6 | 28.10 | 85.16 |
| G = 1.0 | 22.85 | 50.19 |
| G = 1.5 | 23.44 | 51.61 |
| G = 2.0 | 23.16 | 50.57 |

Para G = 0 se muestra que la energía de activación no depende del grado de asociación y solamente se presentan cambios en el factor pre-exponencial, o sea, el modo de adición del monómero al sitio activo en función del grado de asociación es entrópico. En este trabajo se tomó un grado de asociación de tres ⁽¹²⁶⁾, el resultado obtenido para este grado de asociación está dentro de la magnitud reportada en la literatura con ciclohexano como disolvente, (a 30 °C, k_p calc. 0.012, k_p Hsieh ⁽¹⁴¹⁾: 0.020); la energía de activación fue de 20.35 kcal/mol cercano al valor reportado por Morton ⁽¹⁴²⁾ de 21.5 kcal/mol en n-hexano. En el caso de G =1, 1.5, 2 los parámetros cinéticos tienen una pequeña diferencia.

La tabla 6.9 muestra los parámetros cinéticos de las k_{ij} a G = 0 con díadas Bernoulli y experimentales. Debido a que en el sistema sin modificar existe una correcta concordancia de la distribución de secuencias Bernoulli y experimental los valores de k_{ij} son muy similares. Cada sitio activo presenta la misma selectividad hacia trans, cis y vinil: sitio activo cis $k_{12} > k_{11} > k_{13}$, sitio activo trans $k_{22} > k_{21} > k_{23}$, sitio activo vinil $k_{32} > k_{31} > k_{33}$, lo cual concuerda con el hecho de que el polibutadieno producido en ausencia de modificador de microestructura tiene un mayor contenido de isómeros 1,4 (51 % trans y 41 % cis). De acuerdo con los valores de las k_{ij} , se observa que a cualquier temperatura se pueden ordenar de la siguiente manera: $k_{22} > k_{12} > k_{21} > k_{11} > k_{32} > k_{31} > k_{23} > k_{13} > k_{33}$. Por lo que se refiere a los parámetros cinéticos, el hecho de que las nueve trayectorias de reacción tienen una energía de activación prácticamente igual (85.16 kJ/mol) y diferentes valores del factor pre-exponencial indica que dichas reacciones están controladas

principalmente por efectos estéricos, decimos que el modo de adición del butadieno es entrópico, es decir que una vez que las especies reaccionantes tienen la energía mínima necesaria para reaccionar, la selectividad de la reacción está gobernada por el acomodo que se logra entre el sitio activo y el butadieno. El impedimento estérico es más grande para el caso de la formación de vinilos ya que a más grado de impedimento más pequeño factor pre-exponencial.

Tabla 6.9 Parámetros cinéticos de k_{ij} a $G = 0$

| | Bernoulli | | experimental | |
|----------|-----------|------------|--------------|------------|
| | ln A | E (kJ/mol) | ln A | E (kJ/mol) |
| k_{11} | 28.044 | 85.46 | 27.951 | 85.16 |
| k_{12} | 28.148 | 85.16 | 28.074 | 85.16 |
| k_{13} | 26.296 | 85.16 | 26.641 | 85.16 |
| k_{21} | 28.075 | 85.16 | 28.031 | 85.16 |
| k_{22} | 28.294 | 85.16 | 28.120 | 85.16 |
| k_{23} | 26.443 | 85.16 | 26.903 | 85.16 |
| k_{31} | 26.840 | 85.16 | 27.066 | 85.16 |
| k_{32} | 27.059 | 85.16 | 27.193 | 84.64 |
| k_{33} | 25.206 | 85.16 | 25.019 | 85.16 |

En la tabla 6.10 se muestran los parámetros cinéticos para $G = 1, 1.5, 2$ donde se observa que para diadas Bernoulli, los valores obtenidos son muy cercanos entre los diferentes valores de G .

Tabla 6.10 Parámetros cinéticos de k_{ij} , Bernoulli

| | G = 1 | | G = 1.5 | | G = 2 | |
|----------|--------|------------|---------|------------|--------|------------|
| | ln A | E (kJ/mol) | ln A | E (kJ/mol) | ln A | E (kJ/mol) |
| k_{11} | 27.332 | 67.90 | 27.960 | 69.39 | 27.506 | 67.86 |
| k_{12} | 28.045 | 68.62 | 28.663 | 70.12 | 27.646 | 67.02 |
| k_{13} | 17.509 | 36.77 | 18.127 | 38.26 | 18.096 | 37.87 |
| k_{21} | 27.329 | 67.88 | 27.947 | 69.38 | 27.492 | 67.82 |
| k_{22} | 28.042 | 68.61 | 28.660 | 70.11 | 27.632 | 66.98 |
| k_{23} | 17.506 | 36.76 | 18.124 | 38.26 | 18.082 | 37.83 |
| k_{31} | 27.330 | 67.88 | 27.948 | 69.38 | 27.497 | 67.83 |
| k_{32} | 28.043 | 68.61 | 28.661 | 70.11 | 27.638 | 67.00 |
| k_{33} | 17.507 | 36.76 | 18.125 | 38.26 | 18.087 | 37.84 |

De acuerdo con los valores de las k_{ij} , los tres sitios activos presentan la misma selectividad hacia la producción de vinil, trans y cis: sitio activo cis $k_{13} > k_{12} > k_{11}$, sitio activo trans $k_{23} > k_{22} > k_{21}$ y sitio activo vinil $k_{33} > k_{32} > k_{31}$. Este comportamiento de las k_{ij} es lo que permite un mayor contenido de vinilos (69 % vinil, 19 % trans y 12 % cis a 50 °C). Se observa que las k_{ij} a cualquier temperatura y de acuerdo con sus valores se pueden ordenar de la siguiente manera: $k_{23} \approx k_{13} \approx k_{33} > k_{22} \approx k_{12} \approx k_{32} > k_{21} \approx k_{11} \approx k_{31}$. Con respecto a los parámetros cinéticos, las k_{ij} tienen diferentes valores del factor pre-exponencial y energía de activación, por lo cual decimos que el TMEDA modifica el modo de adición del butadieno de entrópico (efecto estérico) a entálpico (efecto electrónico)-entrópico.

A partir de los resultados de distribución de secuencias experimentales se obtuvieron los parámetros cinéticos mostrados en la tabla 6.11 a $G = 1, 1.5, 2$, los valores son diferentes a los datos Bernoulli.

Tabla 6.11 Parámetros cinéticos de k_{ij} , experimental

| | G = 1 | | G = 1.5 | | G = 2 | |
|----------|--------|------------|---------|------------|--------|------------|
| | ln A | E (kJ/mol) | ln A | E (kJ/mol) | ln A | E (kJ/mol) |
| k_{11} | 22.932 | 56.54 | 23.507 | 57.93 | 22.991 | 56.20 |
| k_{12} | 34.778 | 89.60 | 35.353 | 91.00 | 34.848 | 89.29 |
| k_{13} | 20.029 | 43.06 | 20.604 | 44.45 | 20.089 | 42.72 |
| k_{21} | 35.343 | 92.23 | 35.918 | 93.62 | 35.405 | 91.89 |
| k_{22} | 27.349 | 68.46 | 27.924 | 69.85 | 27.411 | 68.12 |
| k_{23} | 19.820 | 42.42 | 20.394 | 43.81 | 19.881 | 42.08 |
| k_{31} | 26.573 | 64.76 | 27.148 | 66.15 | 26.644 | 64.45 |
| k_{32} | 25.805 | 61.51 | 26.380 | 62.90 | 25.876 | 61.20 |
| k_{33} | 15.734 | 32.66 | 16.309 | 33.63 | 15.802 | 32.35 |

En este caso la reactividad de los sitios activos cambia con la temperatura. A 50 °C para el sitio activo cis $k_{13} > k_{11} > k_{12}$, sitio activo trans $k_{23} > k_{22} > k_{21}$, sitio activo vinil $k_{33} > k_{32} > k_{31}$, de acuerdo a su valor las k_{ij} tienen el siguiente orden es $k_{23} > k_{13} > k_{33} > k_{32} > k_{31} > k_{11} > k_{22} > k_{12} > k_{21}$. A 80 °C la reactividad de el sitio activo cis $k_{13} > k_{12} > k_{11}$, sitio activo trans $k_{23} > k_{22} > k_{21}$, sitio activo vinil $k_{32} > k_{33} > k_{31}$, y el orden de las k_{ij} es $k_{13} \approx k_{23} > k_{32} > k_{33} > k_{31} > k_{12} > k_{22} > k_{21} > k_{11}$. Con respecto a las constantes cinéticas podemos ordenarlas de acuerdo a su valor para cada caso, pero no es correcto analizarlas en conjunto, por ser parámetros extensivos, no representan la reactividad intrínseca de cada sitio activo hacia las tres reacciones. Los parámetros cinéticos de las k_{ij} obtenidos con el modelo propuesto son de la misma magnitud obtenidas con un solo sitio activo reportados en la tabla 6.8.

Ahora bien, para la formación de vinilos el factor pre-exponencial es menor, disminuye apreciablemente, lo cual indica un mayor impedimento estérico para la formación de este isómero, aunque esto es un factor importante no determina la reactividad de los sitios activos, porque el agente quelante aumenta la reactividad de los sitios activos para la

formación de vinilos debido a un efecto electrónico, reflejándose en la energía de activación. Este factor pre-exponencial más bajo puede explicarse de manera mecánica si consideramos que los reactivos con gran sustitución (grupos complejos) generalmente presentan factores pre-exponenciales más bajos que los reactivos más pequeños debido a la gran reorganización de los grupos, la cual ocurre cuando se forma el estado de transición, sin embargo, los sustituyentes pueden estabilizar a las especies reactivas en el estado de transición, permitiendo una energía de activación más baja en comparación con los reactivos no sustituidos⁽¹⁴³⁾.

Ahora tomando de nuevo las relaciones de reactividad, el cambio de éstas puede expresarse como:

$$r_{ij} = \frac{k_{ji}}{k_{ij}} = \frac{A_{ji} \exp(-E_{ji}/RT)}{A_{ij} \exp(-E_{ij}/RT)} = \frac{A_{ji}}{A_{ij}} \exp(E_{ij} - E_{ji})/RT$$

Así, la variación de r_{ij} con la temperatura se determina por la diferencia en las energías de activación⁽¹⁴⁴⁾; pero en ausencia y presencia de modificador lo anterior no es cierto porque a $G = 0$ la energía de activación es la misma y los factores pre-exponenciales son diferentes y en $G = 1$ para cada sitio activo para 1,4/1,2 hay diferencias apreciables en los parámetros cinéticos.

6.4 Ajuste de conversión

A partir de los parámetros cinéticos se obtuvieron los valores de conversión de butadieno, formación de los isómeros y de díadas. Para todas las figuras se muestra el ajuste con díadas Bernoulli. La figura 6.2 muestra el ajuste de los datos experimentales de conversión a $G = 0$. El error porcentual máximo es diferente para cada temperatura: a 40 °C 15.60, 50 °C 5.55, 60 °C 15.35, 70 °C 4.53, 80 °C 14.95 %.

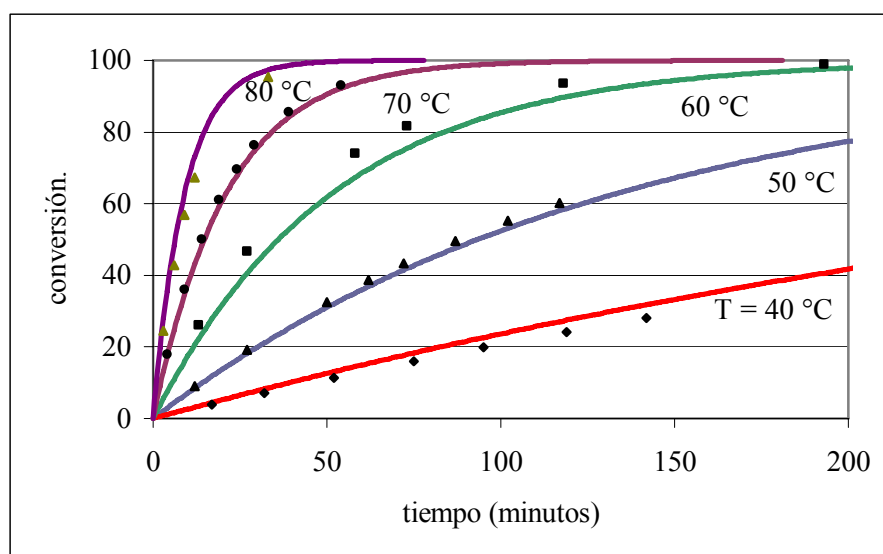


Figura 6.2 Conversión de butadieno a $G = 0$

La figura 6.3 muestra el ajuste de la conversión de butadieno para $G = 1$ a diferentes temperaturas. El error porcentual es menor a 0.80.

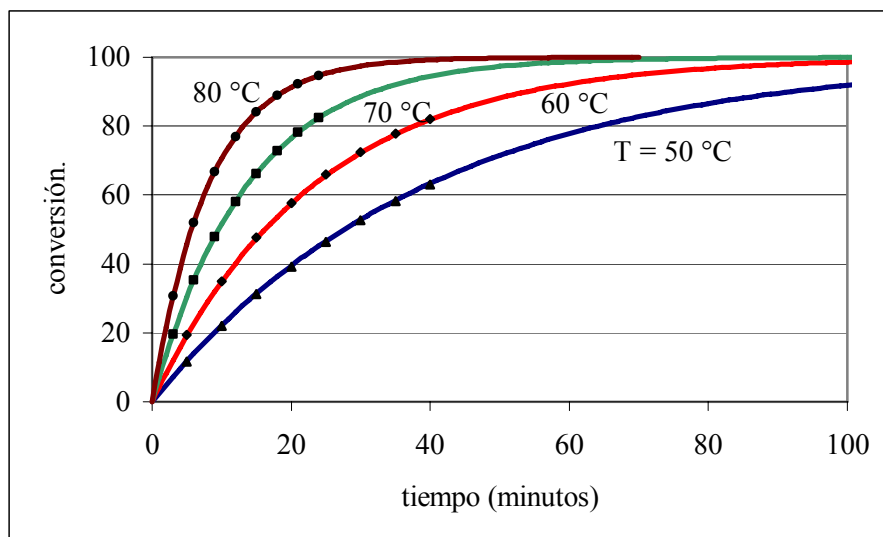


Figura 6.3 Conversión de butadieno a $G = 1$

De estos resultados se concluye que con el esquema de reacción propuesto se puede calcular la velocidad de polimerización del butadieno a los valores extremos de G . Aunque este ajuste se realiza también con la propuesta de velocidad de polimerización típica que considera un solo tipo de sitio activo, se muestra la bondad del modelo cinético propuesto por la posibilidad de predecir la microestructura y distribución de díadas.

En la figura 6.4 se muestra el ajuste de la conversión de butadieno para diferentes valores de G , el cual es adecuado. La conversión entre $G = 1$, 1.5 y 2 es cercana, el aumento se acredita a un impedimento estérico y no al efecto electrónico del TMEDA⁽¹²⁵⁾. Lo anterior muestra la validez de no considerar importante el análisis del efecto del modificador a los valores de $G = 1.5$ y 2. El error porcentual máximo es para $G = 1.5$, 0.95; y $G = 2$, 13.47 %.

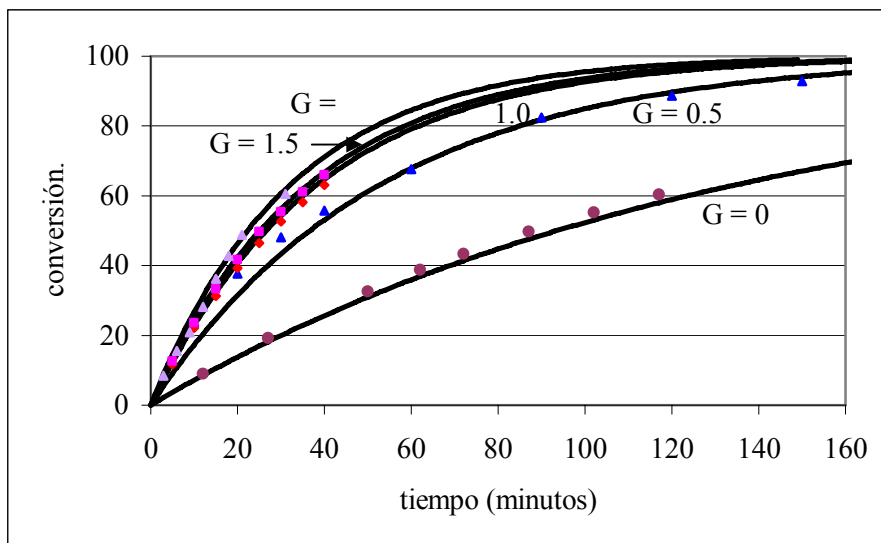


Figura 6.4 Conversión de butadieno a 50 °C. El parámetro es G

Para el intervalo de $0 < G < 1$ se consideró que las constantes son aditivas, lineales, tal comportamiento se muestra para $G = 0.50$. Esto muestra la importancia de determinar correctamente las constantes cinéticas para los valores extremos de G, 0 y 1, en otras palabras, para el intervalo $0 < G < 1$ no existe un método cinético independiente a los desarrollos para $G = 0$ y 1. En las figuras 6.5-6.8 se muestra el ajuste para la formación de la distribución de secuencias para $G = 0$. Para la formación de los isómeros el error porcentual máximo es de 5.60 por ciento disminuyendo con el avance de la reacción.

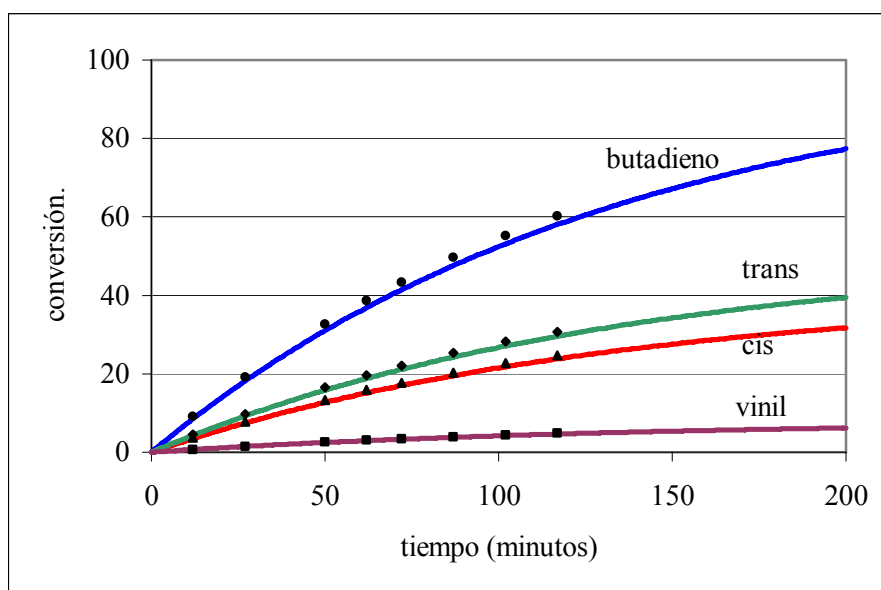


Figura 6.5 Formación de la microestructura a 50 °C y $G = 0$

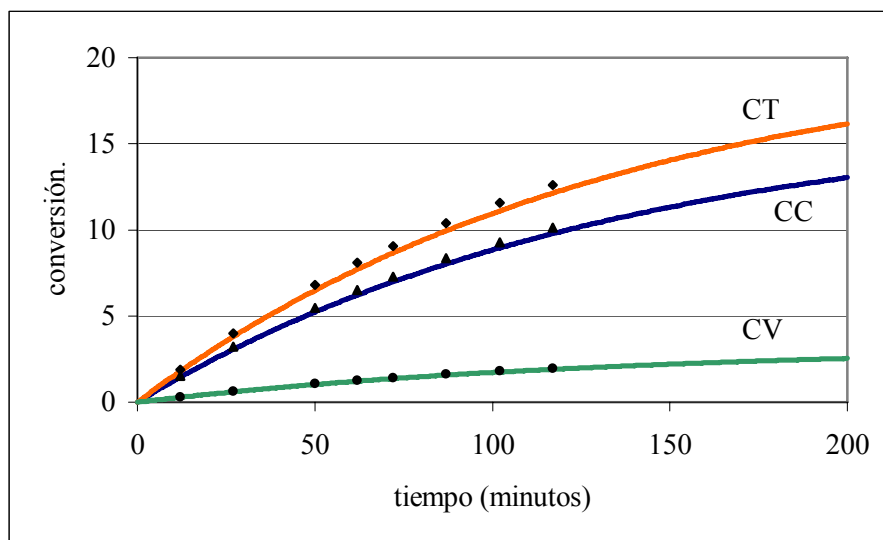


Figura 6.6 Formación de diádas a partir de sitios activos cis a 50 °C y $G = 0$

Para la formación de diádas a partir de sitios activos cis el error porcentual inicial es de 5.60 disminuyendo con el avance de la reacción. Para la formación de diádas a partir de sitios activos trans y vinil es el mismo error porcentual.

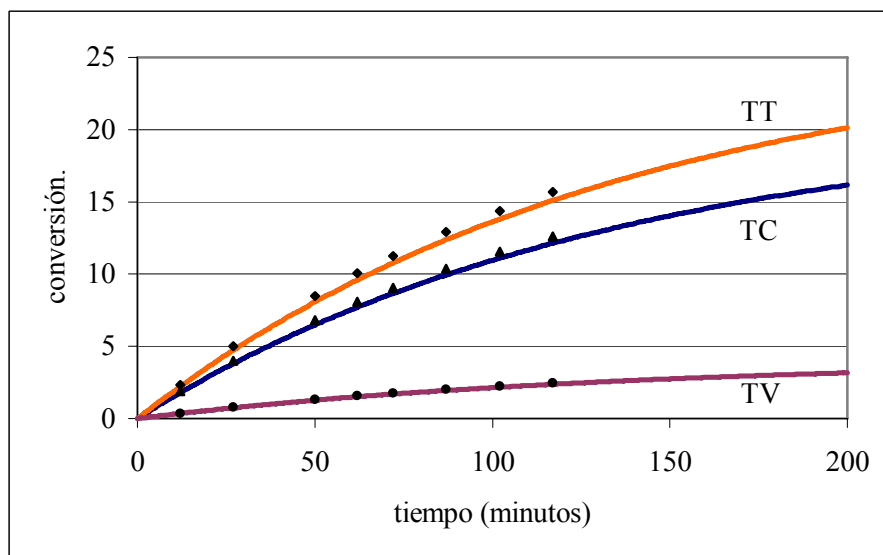


Figura 6.7 Formación de diádas a partir de sitios activos trans a 50 °C y $G = 0$

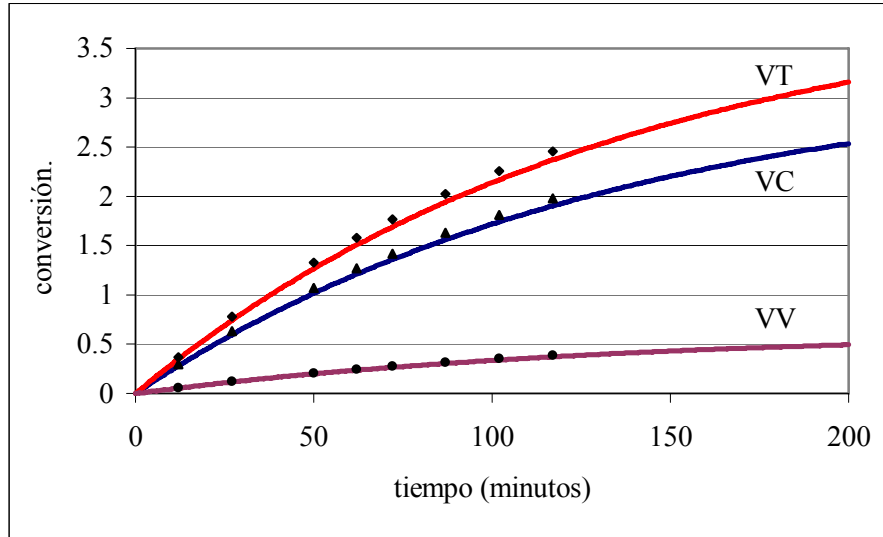


Figura 6.8 Formación de diádas a partir de sitios activos vinil a 50 °C y $G = 0$

En las figuras 6.9-6.12 se muestra el ajuste para la conversión de butadieno, formación de la microestructura y diádas a 50 °C y $G = 1$. En el intervalo de temperatura estudiado el ajuste de la microestructura tiene un error del 1.73 por ciento máximo.

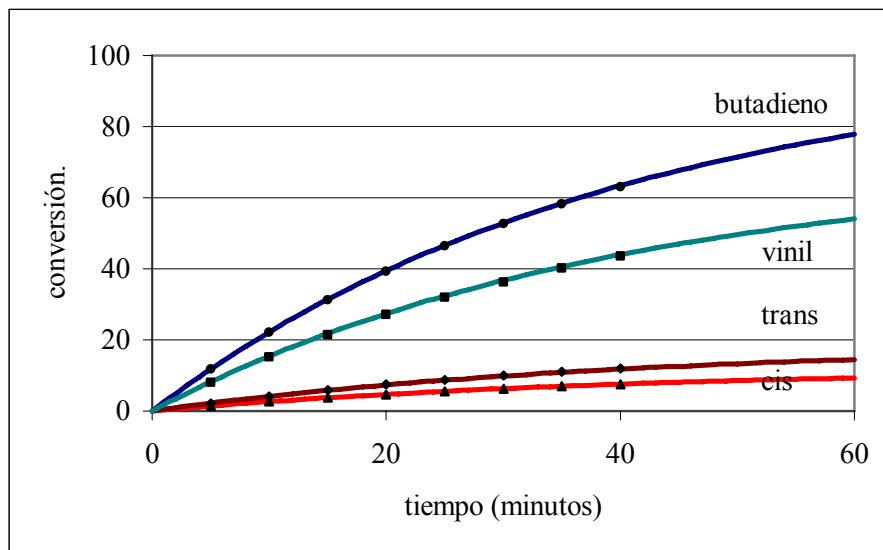


Figura 6.9 Formación de la microestructura a 50 °C y $G = 1$

En las figuras 6.10-6.12 se observa que el modelo predice correctamente la formación de diádas, con un error máximo del 2.10 por ciento.

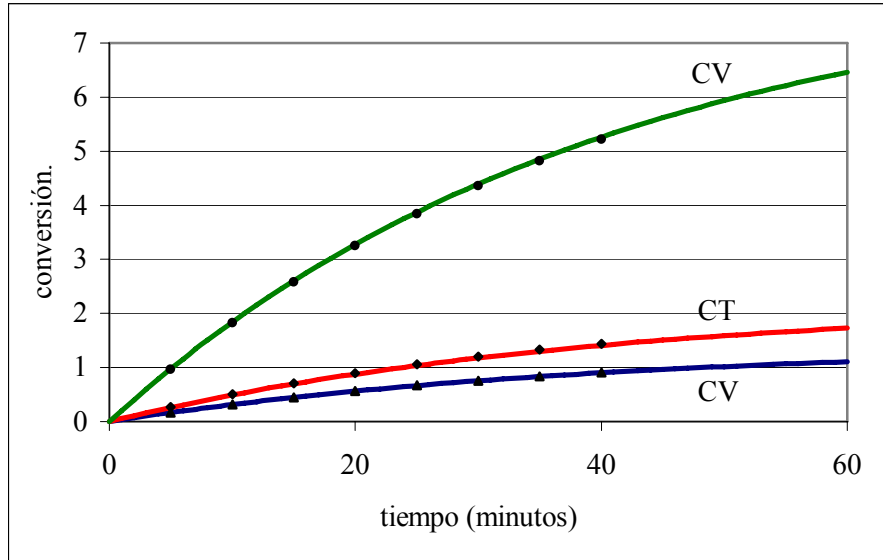


Figura 6.10 Formación de díadas a partir de sitios activos cis a 50 °C y G = 1

El ajuste para la formación de díadas a partir de los sitios activos trans tiene un error máximo de 4.16 por ciento.

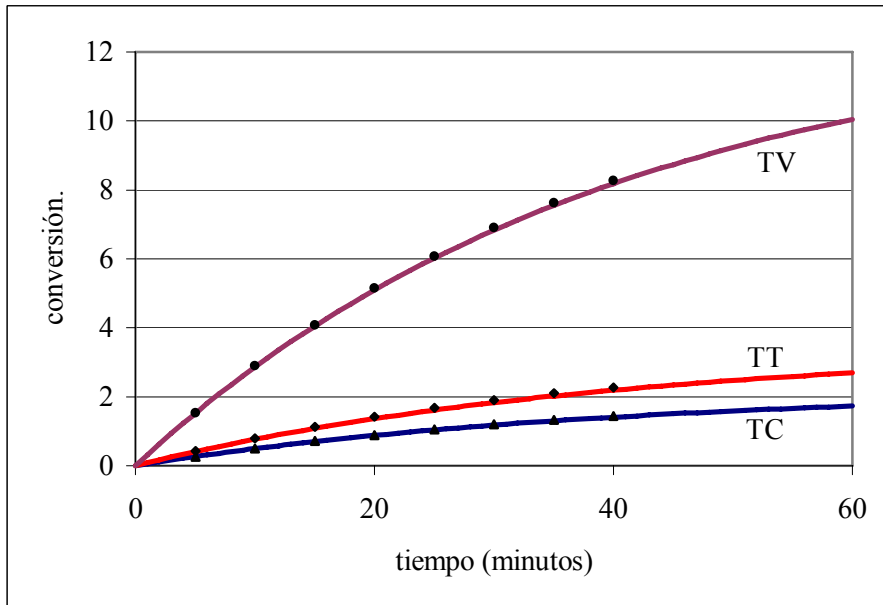


Figura 6.11 Formación de díadas a partir de sitios activos trans a 50 °C y G = 1

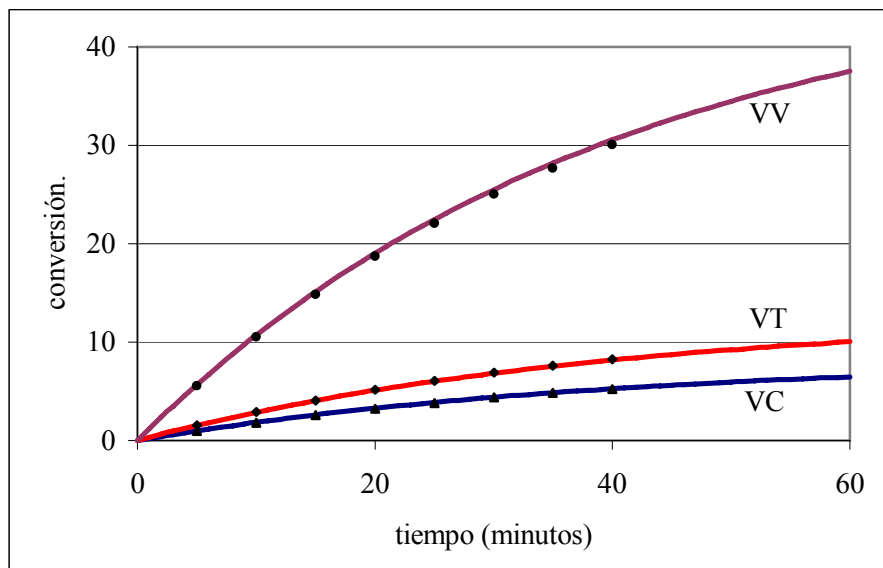


Figura 6.12 Formación de díadas a partir de sitios activos vinil a 50 °C y G = 1

Debido a que en las figuras 6.5-6.12 no se observa de forma adecuada que la rapidez de formación de los isómeros y díadas es constante, en la figura 6.13 se muestra la relación de la rapidez de formación de isómeros, relación = formación de isómero/(formación (cis + trans + vinil)), a 50 °C y G = 0.

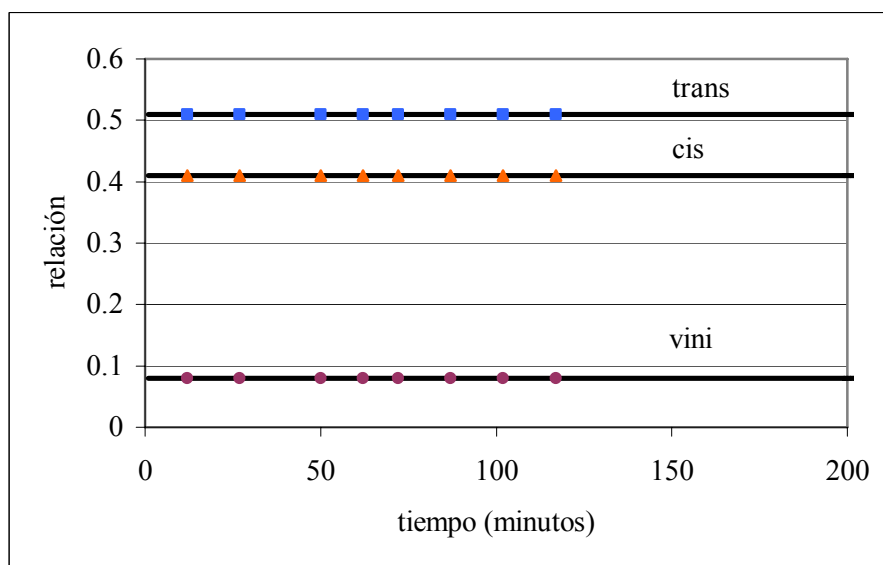


Figura 6.13 Relación de rapidez de formación de los isómeros a 50 °C y G = 0

La relación de rapidez de formación de los isómeros y díadas es constante para todos los casos. Además podemos decir que en términos generales el modelo cinético se ajusta correctamente a los datos experimentales de conversión de butadieno, y formación de isómeros y díadas.

6.5 Parámetros termodinámicos de activación

Trabajos anteriores han demostrado que el factor pre-exponencial y la energía de activación deducidos por la teoría de estado de transición siguen tendencias que están de acuerdo con las ideas cualitativas observadas en la entropía y entalpía de activación ⁽¹⁴⁵⁾, por eso, se calcularon los parámetros termodinámicos de activación utilizando la teoría de estado de transición de Eyring, mediante la siguiente ecuación:

$$k = \mathbf{k} T/h \exp (\Delta S^\ddagger /R) \exp (-\Delta H^\ddagger /RT)$$

donde \mathbf{k} es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y h es la constante de Planck y ΔS^\ddagger y ΔH^\ddagger son la entropía y entalpía de activación a presión constante. La tabla 6.12 muestra los parámetros termodinámicos de activación para $G = 0$ a 50°C para los casos Bernoulli y experimental.

Tabla 6.12 Parámetros termodinámicos de activación de k_{ij} a $G = 0$, 50°C

| | Bernoulli | | | experimental | | |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | ΔG^\ddagger | ΔS^\ddagger | ΔH^\ddagger | ΔG^\ddagger | ΔS^\ddagger | ΔH^\ddagger |
| k_{11} | 89.3 | -21.7 | 82.5 | 89.3 | -21.5 | 82.5 |
| k_{12} | 88.8 | -19.9 | 82.5 | 88.8 | -20.0 | 82.5 |
| k_{13} | 93.7 | -35.3 | 82.5 | 93.6 | -34.7 | 82.5 |
| k_{21} | 88.9 | -20.5 | 82.4 | 89.1 | -21.0 | 82.5 |
| k_{22} | 88.3 | -18.7 | 82.4 | 88.7 | -19.9 | 82.5 |
| k_{23} | 93.3 | -34.0 | 82.4 | 92.3 | -31.2 | 82.5 |
| k_{31} | 92.2 | -33.2 | 82.4 | 91.8 | -28.2 | 82.9 |
| k_{32} | 91.6 | -28.8 | 82.4 | 90.3 | -23.7 | 82.9 |
| k_{33} | 96.6 | -44.2 | 82.4 | 96.6 | -42.8 | 82.9 |

ΔG^\ddagger [=] kJ/mol, ΔS^\ddagger [=] J/Kmol, ΔH^\ddagger [=] kJ/mol

Como se puede observar en las tablas 6.10 y 6.11 las reacciones para obtener vinilos están caracterizadas por una energía de activación (tabla 6.11) y un factor pre-exponencial bajos en comparación con las reacciones para producir estructuras cis y trans. En términos de la teoría del complejo activado uno puede esperar que la adición del monómero para formar grupos vinil esta conectado a una entalpía de activación más baja y a una entropía de activación más grande, lo cual indica que la libertad de movimiento del reactivo con las especies activas está mucho más limitada que en el complejo que origina estructuras cis o trans. Los valores de entropía de activación están en los valores adecuados, porque es bien sabido que la entropía de polimerización para una amplia variedad de monómeros de vinil está dentro del límite -100 a -125 J/Kmol y se afecta poco por el impedimento estérico en el polímero ⁽¹⁴⁶⁾. Para el sistema en estudio, las diferencias de entropía de activación son

relativamente grandes, aunque más pequeñas en la polimerización sin modificador, lo cual sugiere que los factores estéricos no pueden despreciarse en la polimerización aniónica de butadieno. La tabla 6.13 muestra los parámetros termodinámicos de activación para $G = 1$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para datos Bernoulli y experimentales.

Tabla 6.13 Parámetros termodinámicos de activación de k_{ij} a $G = 1$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

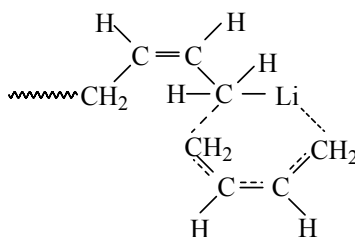
| | Bernoulli | | | experimental | | |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | ΔG^{\ddagger} | ΔS^{\ddagger} | ΔH^{\ddagger} | ΔG^{\ddagger} | ΔS^{\ddagger} | ΔH^{\ddagger} |
| k_{11} | 76.3 | 9.9 | 79.5 | 76.4 | -57.1 | 58.5 |
| k_{12} | 75.0 | 15.8 | 80.2 | 78.0 | 64.3 | 99.0 |
| k_{13} | 71.5 | -109.4 | 33.7 | 70.7 | -109.4 | 33.7 |
| k_{21} | 73.4 | -31.6 | 63.2 | 76.3 | 50.7 | 92.8 |
| k_{22} | 72.2 | -25.6 | 63.9 | 73.7 | -8.5 | 71.2 |
| k_{23} | 68.7 | -113.2 | 32.0 | 67.9 | -102.8 | 34.7 |
| k_{31} | 73.7 | -24.0 | 65.9 | 72.5 | -30.0 | 62.9 |
| k_{32} | 72.5 | -18.1 | 66.6 | 71.4 | -29.9 | 61.8 |
| k_{33} | 69.0 | -105.7 | 34.8 | 69.7 | -124.8 | 29.3 |

ΔG^{\ddagger} [=] kJ/mol, ΔS^{\ddagger} [=] J/Kmol, ΔH^{\ddagger} [=] kJ/mol

6.6 Sitios activos aniónicos

Los datos sugieren que el control estérico en la etapa de propagación de la polimerización obedece al grado de carácter iónico en el enlace metal-carbono en las cadenas finales de propagación, por ejemplo, el ión cesio el cual es estéricamente grande y tiene alta electronegatividad igual en disolventes de hidrocarburos como en polares tiene efectos muy similares en ambos⁽¹⁴⁷⁾. La estructura del polímero depende del grado de carácter iónico del enlace metal-carbono antes de la adición del monómero y durante el estado de transición.

En el caso del butadieno, las configuraciones cis o trans ocurren con contraión litio y parece que la ausencia del grupo metil, presente en el isopreno, da un mayor grado de movimiento en el estado de transición, aunque la naturaleza covalente del enlace carbono-litio evita una gran proporción de adiciones 1,2. En el caso covalente, se sugiere un anillo de seis miembros para el estado de transición⁽¹⁴⁸⁾.



El efecto de solvatación (cuando se usa un disolvente de constante dieléctrica grande) permite en todos los casos la disociación del enlace metal alquilo del complejo activado. El resultado indica que en un medio muy polar, el catión metálico alcalino, no participa en la formación del complejo activado ⁽¹⁴⁹⁾.

El momento de fijación de una nueva molécula de monómero depende de la geometría del centro reactivo ⁽¹⁵⁰⁾. Con la adición de monómero a una cadena terminal, la configuración de la nueva cadena terminal depende del modo en cómo se abre el doble enlace ya sea a cis, trans o vinil. Un átomo de carbono con el centro activo tetraédrico por lo general conserva su configuración aún durante la adición del monómero. El crecimiento de las cadenas terminales ocurre más frecuentemente de forma planar. La mayoría de los radicales hidrocarburos, iones carbenios y carbaniones están en estado sp^2 . A partir de una cadena terminal planar se puede formar una estructura específica, únicamente después de la adición de otra unidad. Cuando la posibilidad de rotación está excluida, la configuración sp^3 generada desde el estado sp^2 depende de la dirección de aproximación del monómero, la cual es así uno de los factores que determinan la estereoquímica de adición.

La estereoquímica de adición al centro activo está determinada en su mayor parte por las interacciones entre el monómero y los centros activos durante la aproximación al estado de transición. Cuando el centro activo tiene el carácter covalente o electrovalente, el número de factores controlantes de la estereoquímica de adición se incrementa, la posibilidad de crecimiento al azar es más baja. Cuando los alquenos se insertan hacia un enlace covalente metal-polímero, el doble enlace casi siempre se abre en la configuración cis, especialmente cuando se forma un complejo de transición con cuatro centros. La posibilidad de apertura del doble enlace en trans es más grande en reacciones de centros activos con estructuras de ión par, donde el estado de transición con cuatro sitios es menos probable. Fuertes campos electrostáticos sobre el contraión afectan la orientación espacial de aproximación de los monómeros polares, así contribuyen a la formación de una estructura controlada. Por ejemplo, la estereoespecificidad de poli(metil metacrilato) formado después de la iniciación por Grignard o por compuestos de organolitio depende del disolvente, la temperatura, el halógeno y el componente del iniciador orgánico. Una variación en cualquiera de estos factores permite un cambio sustancial en la estereoquímica. Los efectos que modifican la estabilidad del complejo de transición usualmente también afectan la energía de activación. Muchos de estos factores, especialmente los efectos estéricos, también afectan el incremento de la entropía de activación.

La polimerización estereoespecífica de isopreno en disolventes de hidrocarburos con iniciadores de litio para producir un polímero con un mayor contenido de la estructura 1,4-cis todavía presenta algunas características sin explicación; los mecanismos comúnmente

sugeridos involucran la formación de un complejo de activación con un anillo de seis miembros tipo Diles-Alder entre el cis-isopreno y el enlace carbono-litio ⁽¹⁵¹⁻¹⁵³⁾. Esta suposición no aclara por qué el butadieno generalmente forma un polímero conteniendo una mayor relación de mezcla cis/trans ⁽¹⁵⁴⁾. Además, el descubrimiento ⁽¹⁵⁵⁾ de que los centros activos existen en ambas formas, cis y trans con el predominio de la forma trans en disolventes de hidrocarburos ^(156,57) aumenta los problemas. Este simple mecanismo implícitamente asume que no hay isomerización mientras que esto puede ocurrir pero a una velocidad que se desconoce ⁽¹⁵⁵⁾.

La secuencia correcta que permite la estereoespecificidad del polímero no es lo suficientemente clara. Sin embargo, se sugiere que esta involucra la orientación del monómero entrante por asociación el cual pasa a través de un complejo de transición en el que todos los enlaces son de alto carácter covalente y dentro del cual ocurre la polimerización ^(135,151,158).

6.7 Polibutadieno con alto trans

En un estudio previo se encontró que es posible controlar la microestructura del polibutadieno de tal manera que se obtenga un alto contenido de enlaces 1,4-trans mediante la variación de la composición del sistema catalítico, encontrándose que las mejores relaciones molares de los componentes del sistema catalítico son de 5:1 para Li:Ba y de 3:1 para Li:Al lo cual permite un contenido de enlaces 1,4-trans de aproximadamente 78-93 % con mínimas cantidades de unidades 1,2-vinil (7-2 %) y 1,4-cis (15-5 %) ⁽¹³²⁾. Los polímeros sintetizados se caracterizaron por GPC y muestran en general una distribución del peso molecular estrecha (1.12-1.2), lo que indica que la etapa de iniciación es más rápida que la etapa de propagación. Se observó una relación inversa directa entre los valores de peso molecular y las relaciones molares (Li/Ba) del sistema catalítico. Se graficaron los datos de conversión versus los pesos moleculares obteniéndose una línea recta, lo cual muestra que la reacción es una polimerización aniónica viviente ^(159,160). La concentración inicial de sitios activos se consideró que es igual a la concentración del etilhexóxido de bario determinado por GPC de la muestra de polímero al cien por ciento de conversión con un peso molecular promedio de 100,000 g/gmol. En este caso se supuso un orden de reacción de los sitios activos igual a uno, ya que se consideró que el complejo catalítico por su configuración presenta impedimento estérico. De los espectros de RMN de C¹³ se obtuvo que la distribución de diadas y la microestructura no cambian con la conversión y temperatura dentro del error experimental. En la tabla 6.14 se muestra la distribución de secuencia experimental y calculada así como el error para las dos temperaturas extremas de reacción 40 y 80 °C.

Con respecto a la microestructura prácticamente no existen diferencias entre los datos experimentales y los calculados, el error es menor al uno por ciento. Al igual que para la polimerización aniónica de butadieno con n-butil-litio, los resultados muestran que la reactividad de los sitios activos esta determinada principalmente por la interacción entre ellos y el butadieno, el disolvente, y la temperatura de reacción y que dicha reactividad es independiente del tamaño de la cadena del polímero. El comportamiento anterior esta contenido en el modelo cinético al observar que las probabilidades condicionales sólo

dependen de las constantes cinéticas, lo que muestra que la distribución de secuencias no cambia con el grado de avance de la reacción, es decir, la fracción de isómeros y la distribución de díadas se define antes de la etapa de propagación.

Tabla 6.14 Distribución de secuencia del polibutadieno

| °C | microestructura | | | díadas | | | | | | | | | |
|----|-----------------|-------|-------|--------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|---|
| | cis | trans | vinil | CC | CT | CV | TC | TT | TV | VC | VT | VV | |
| 40 | exp | 15.43 | 79.71 | 4.86 | 2.44 | 12.17 | 0.82 | 12.17 | 63.50 | 4.04 | 0.82 | 4.04 | 0 |
| | calc | 15.42 | 79.72 | 4.86 | 2.46 | 12.30 | 0.83 | 12.13 | 63.36 | 4.03 | 0.83 | 4.06 | - |
| | error | 0.06 | 0.01 | 0.0 | 0.82 | 1.05 | 1.22 | 0.33 | 0.22 | 0.25 | 1.22 | 0.50 | - |
| 80 | exp | 15.43 | 79.71 | 4.86 | 2.44 | 12.17 | 0.82 | 12.17 | 63.50 | 4.04 | 0.82 | 4.04 | 0 |
| | calc | 15.44 | 79.75 | 4.81 | 2.58 | 12.85 | 0.87 | 11.87 | 62.01 | 3.94 | 1.00 | 4.88 | - |
| | error | 0.06 | 0.05 | 1.03 | 5.74 | 5.60 | 6.10 | 2.47 | 2.35 | 2.48 | 21.95 | 17.21 | - |

Se reportan las relaciones de reactividad obtenidas con el empleo de cadenas de Markov de primer orden ya que este es igual al modelo último empleado en el esquema de reacción. Los resultados de las relaciones de reactividad se presentan en la tabla 6.15. Para este caso, las relaciones de reactividad son insensibles a la temperatura debido a que la distribución de secuencias no esta en función de la temperatura para el intervalo estudiado.

Tabla 6.15 Relaciones de reactividad

| r_{12} | r_{13} | r_{21} | r_{23} | $r_3 (k_{31}/k_{32})$ |
|----------|----------|----------|----------|-----------------------|
| 0.2005 | 2.9756 | 5.2177 | 15.7178 | 0.2029 |

Para describir la dependencia de los coeficientes de rapidez de propagación con respecto a la temperatura de polimerización se utilizó la función de Arrhenius: $k_{ij} = A_{ij} \exp(-E_{ij}/RT)$, en la cual A_{ij} representa al factor pre-exponencial y E_{ij} a la energía de activación. En la Tabla 6.16 se presentan los valores de los parámetros cinéticos. Las constantes cinéticas no se pueden comparar por ser extensivas, dependen de la cantidad presente de los sitios activos.

Cada sitio activo presenta la misma preferencia hacia trans, cis y vinil: sitio activo cis $k_{12} > k_{11} > k_{13}$, sitio activo trans $k_{22} > k_{21} > k_{23}$, sitio activo vinil $k_{32} > k_{31}$, lo cual concuerda con el hecho de que el polibutadieno tenga una mayor cantidad de enlaces 1,4-trans. De acuerdo con los valores de las k_{ij} , se observa que a cualquier temperatura estudiada se pueden ordenar de la manera siguiente: $k_{32} > k_{12} > k_{22} > k_{31} > k_{11} > k_{21} > k_{13} > k_{23}$, no se reporta valor de k_{33} porque en los espectros de RMN no se determinó valor para las díadas VV. Por lo que se refiere a los parámetros cinéticos, el hecho de que las ocho trayectorias de reacción hayan tenido una energía de activación igual para cada sitio activo y diferentes valores del factor pre-exponencial indica que dichas reacciones están controladas principalmente por efectos estéricos, o sea, el modo de adición del butadieno es entrópico, es decir que una vez que las especies reaccionantes tienen la energía mínima necesaria para

reaccionar, la selectividad de reacción está gobernada por el acomodo que se logra entre el sitio activo y el butadieno. El impedimento estérico es más grande para el caso de la formación de vinilos ya que a mayor grado de impedimento, es menor el factor pre-exponencial.

Tabla 6.16 Parámetros cinéticos de k_{ij}

| | ln A | E (kJ/mol) |
|----------|-------|------------|
| k_{11} | 27.71 | 71.2 |
| k_{12} | 29.31 | 71.2 |
| k_{13} | 26.62 | 71.2 |
| k_{21} | 27.08 | 69.7 |
| k_{22} | 28.73 | 69.7 |
| k_{23} | 25.98 | 69.7 |
| k_{31} | 28.99 | 74.4 |
| k_{32} | 30.58 | 74.4 |

Este comportamiento para la formación de vinilos se puede explicar de una forma configuracional al considerar que los reactivos con gran sustitución generalmente tienen un menor factor pre-exponencial, en comparación con los reactivos más pequeños debido a la relativamente gran cantidad de reorganización de los grupos que ocurre cuando se forma el estado de transición, lo cual indica que la libertad de movimiento del butadieno con los sitios activos para generar estructuras vinil está mucho más limitada que en el complejo para originar estructuras cis y trans, este alineamiento contribuye a una entropía de activación más grande, por ejemplo, para el sitio activo cis las entropías de activación son: $k_{12} = -9.9$, $k_{11} = -23.2$, $k_{13} = -32.3$ J/kmol, los sitios activos trans y vinil presentan valores similares.

Las figuras 6.14-6.18 presentan el ajuste de la conversión de butadieno, formación de isómeros y díadas a 40 °C. Para la conversión de butadieno, el error porcentual absoluto que presentan los datos calculados con respecto a los experimentales se muestra desde el primer punto hasta el onceavo: (1) 38.0, (2) 38.2, (3) 31.40, (4) 20.74, (5) 4.87, (6) 4.50, (7) 5.60, (8) 6.90, (9) 11.47, (10) 5.19, (11) 5.56.

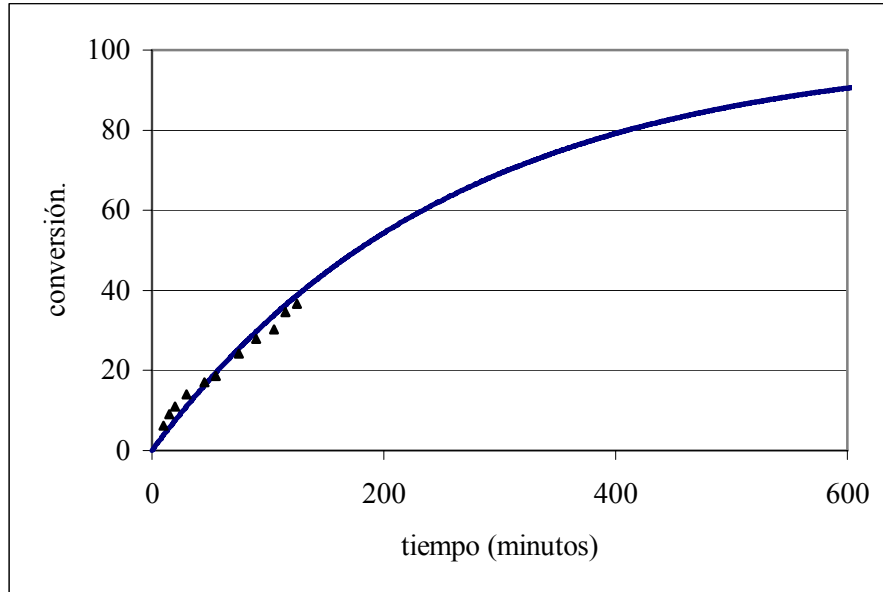


Figura 6.14 Conversión de butadieno a 40 °C

Para la formación de la microestructura a 40 °C para cada punto el error porcentual absoluto es: (1) 38.00, (2) 37.25, (3) 31.46, (4) 20.73, (5) 4.85, (6) 4.51, (7) 5.60, (8) 6.91, (9) 11.48, (10) 5.20, (11) 5.57.

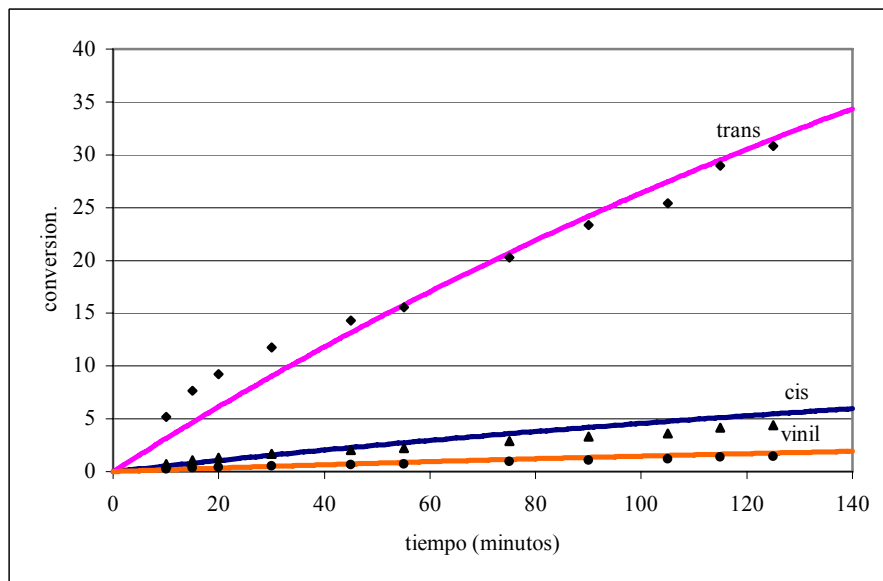


Figura 6.15 Formación de isómeros a 40 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos cis a 40 °C para cada punto el error porcentual absoluto es: (1) 38.00, (2) 37.25, (3) 31.46, (4) 20.73, (5) 4.85, (6) 4.51, (7) 5.60, (8) 6.91, (9) 11.48, (10) 5.20, (11) 5.57.

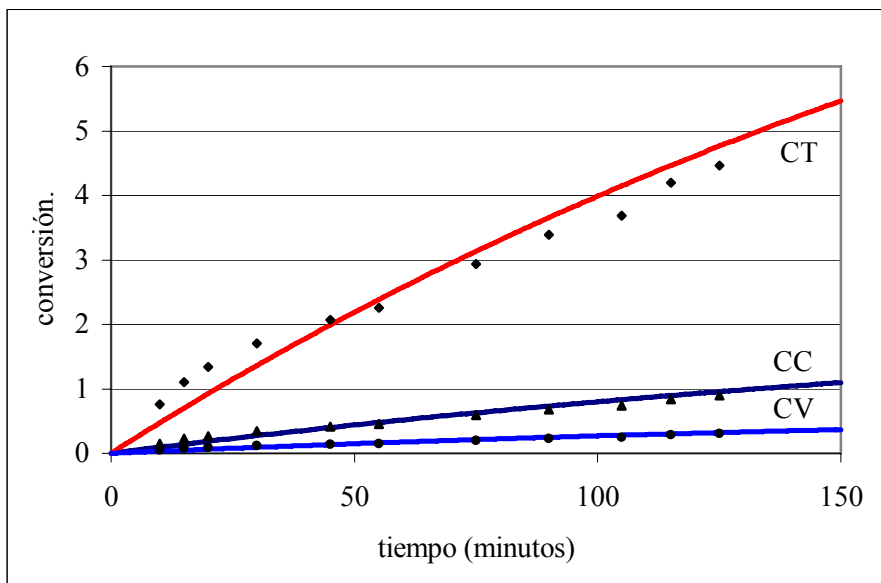


Figura 6.16 Formación de diádas a partir de los sitios activos cis a 40 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos trans a 40 °C para cada punto el error porcentual absoluto es: (1) 38.13, (2) 37.83, (3) 31.60, (4) 20.92, (5) 5.08, (6) 4.26, (7) 5.35, (8) 6.66, (9) 11.22, (10) 4.95, (11) 5.32.

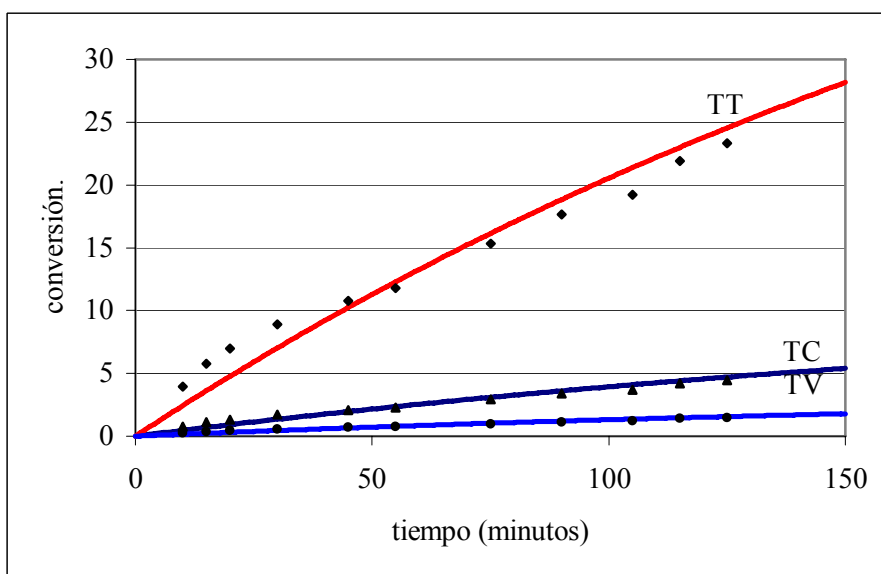


Figura 6.17 Formación de diádas a partir de los sitios activos trans a 40 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos vinil a 40 °C para cada punto el error porcentual absoluto es: (1) 37.61, (2) 36.86, (3) 31.02, (4) 20.26, (5) 4.28, (6) 5.14, (7) 6.24, (8) 7.56, (9) 12.16, (10) 5.83, (11) 6.20.

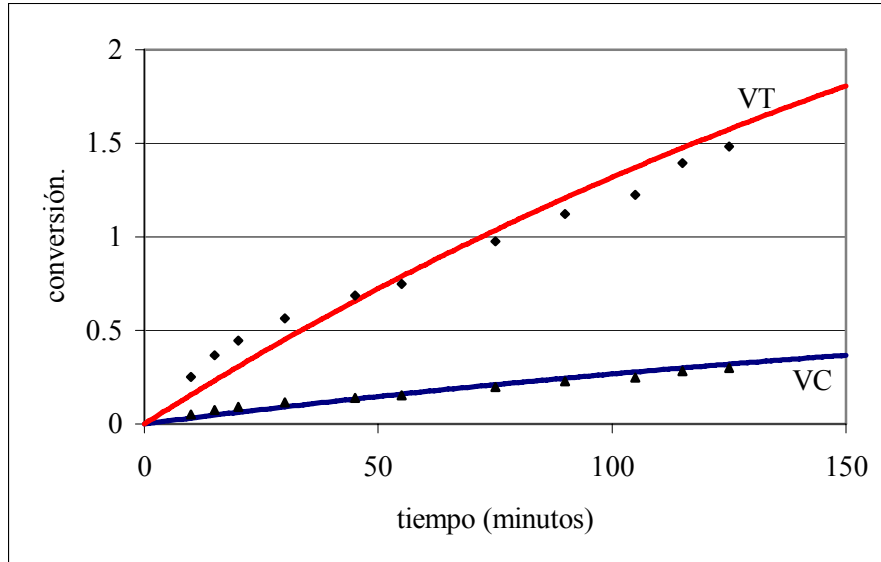


Figura 6.18 Formación de díadas a partir de los sitios activos vinil a 40 °C

Las figuras 6.19-6.23 presentan el ajuste de la conversión de butadieno, formación de isómeros y díadas a 80 °C. Para la conversión de butadieno, el error porcentual absoluto que presentan los datos calculados a los experimentales se muestra para el primer punto hasta el décimo: (1) 3.82, (2) 10.08, (3) 3.84, (4) 0.98, (5) 5.55, (6) 7.86, (7) 9.93, (8) 6.37, (9) 4.19, (10) 1.02.

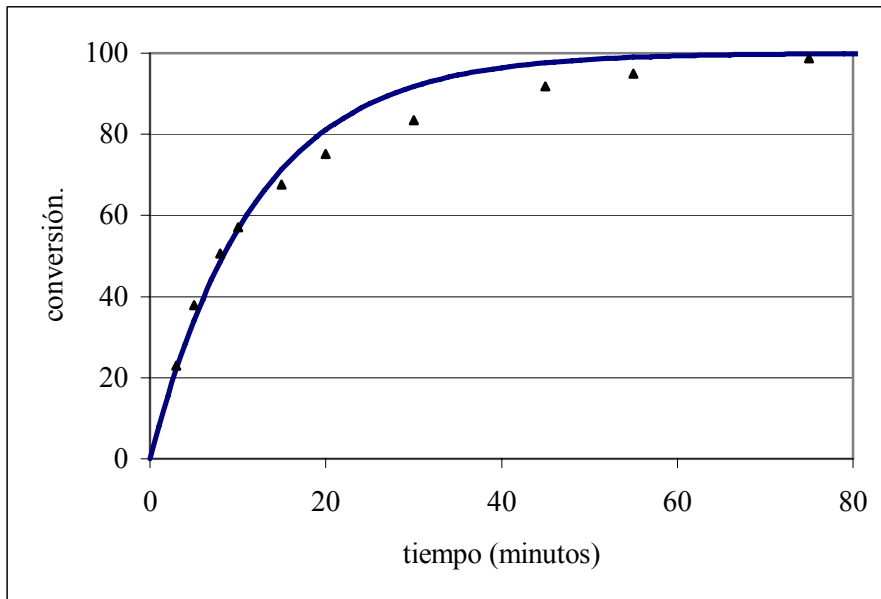


Figura 6.19 Conversión de butadieno a 80 °C

Para la formación de la microestructura a 80 °C para cada punto el error porcentual absoluto es: (1) 4.80, (2) 11.0, (3) 4.80, (4) 1.98, (5) 4.49, (6) 6.77, (7) 8.82, (8) 5.30, (9) 3.14, (10) 0.002.

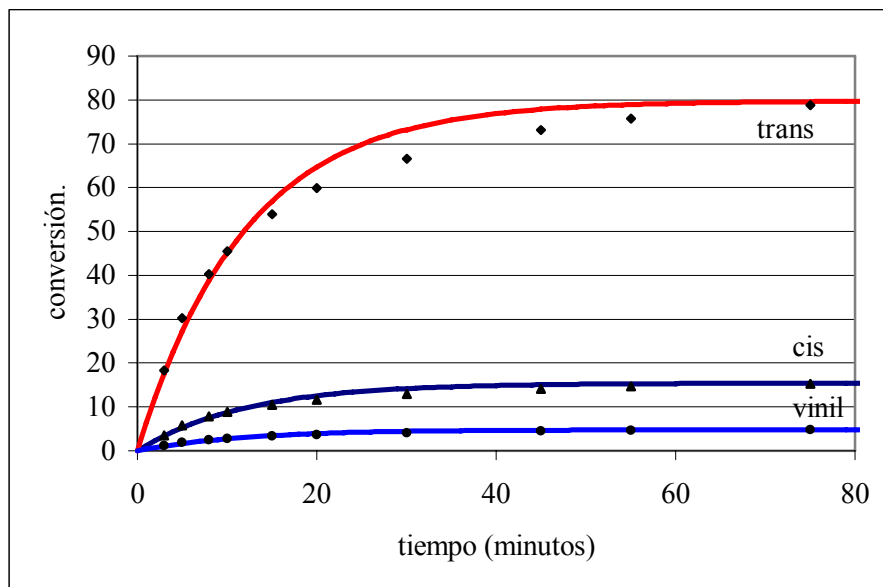


Figura 6.20 Formación de isómeros a 80 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos cis a 80 °C para cada punto el error porcentual absoluto es: (1) 1.59, (2) 5.03, (3) 1.57, (4) 4.59, (5) 11.49, (6) 13.93, (7) 16.11, (8) 12.35, (9) 10.04, (10) 6.70.

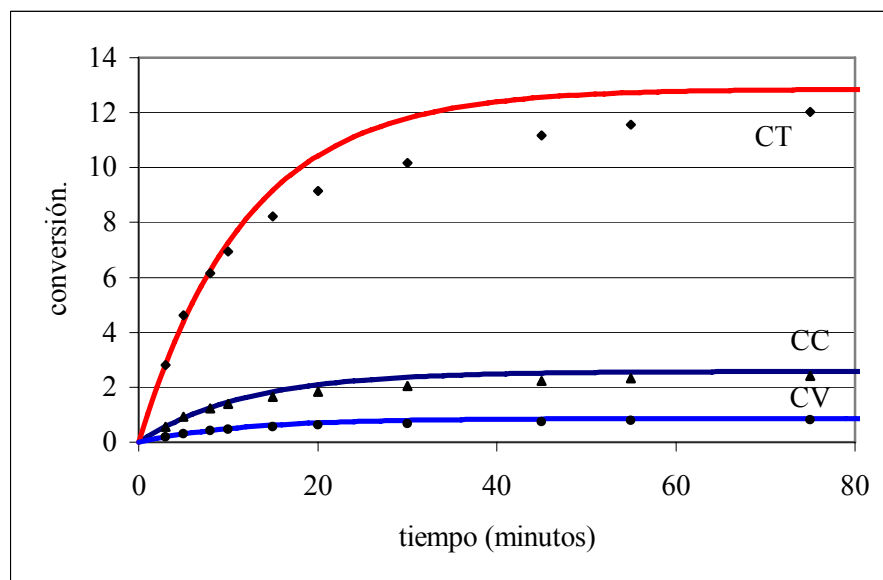


Figura 6.21 Formación de diádas a partir de sitios activos cis a 80 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos trans a 80 °C para cada punto el error porcentual absoluto es: (1) 6.08, (2) 12.20, (3) 6.09, (4) 3.30, (5) 3.08, (6) 5.34, (7) 7.37, (8) 3.88, (9) 1.74, (10) 1.34.

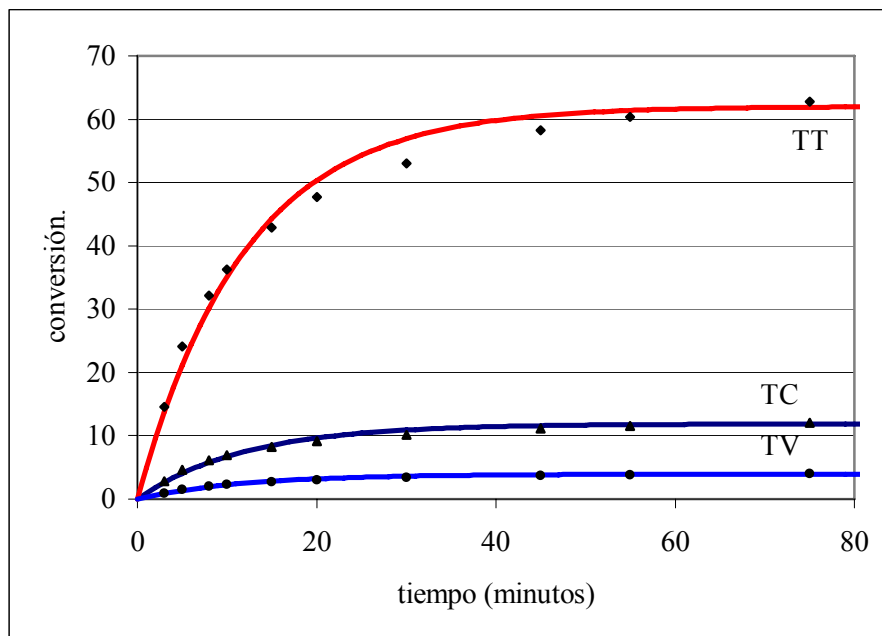


Figura 6.22 Formación de diádas a partir de sitios activos trans a 80 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos vinil a 80 °C para cada punto el error porcentual absoluto es: (1) 16.17, (2) 8.60, (3) 16.15, (4) 19.61, (5) 27.49, (6) 30.28, (7) 32.79, (8) 28.48, (9) 25.84, (10) 22.02.

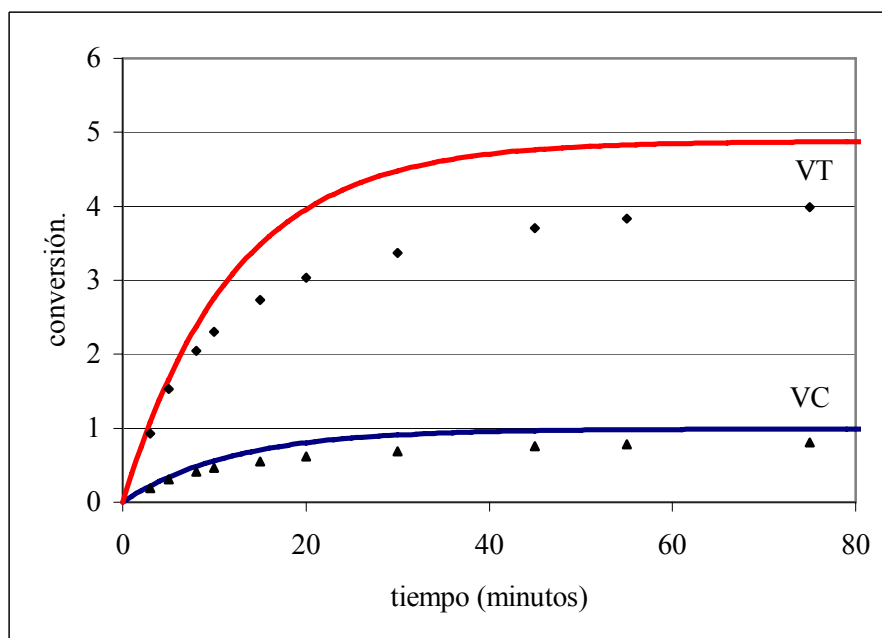


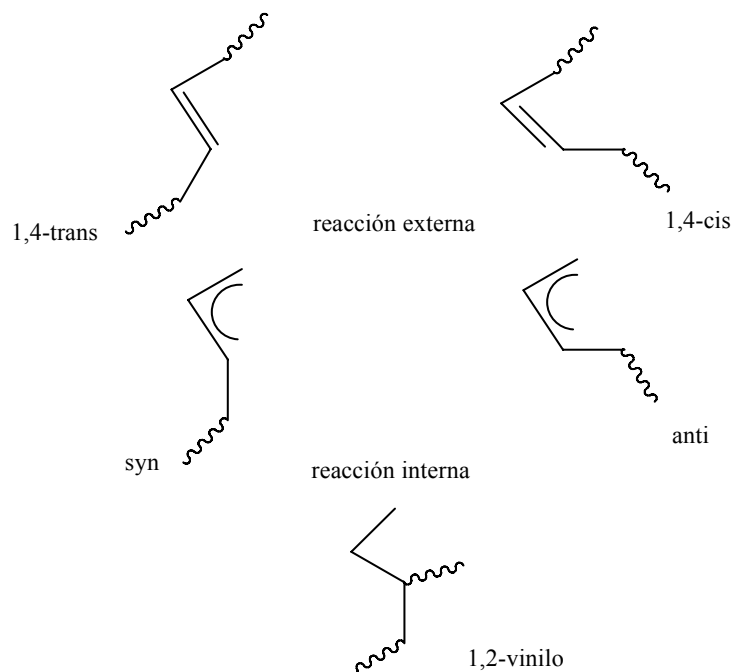
Figura 6.23 Formación de diádas a partir de sitios activos vinil a 80 °C

En términos generales el modelo cinético predice correctamente los datos. Con el modelado del polibutadieno con alto trans se muestra la aplicación adecuada del modelo cinético a diferentes valores de microestructura y sistemas catalíticos.

6.8 Sitios activos organometálicos

La química de los sitios activos así como del sistema catalítico estudiado es bastante compleja y a pesar de los diversos estudios que se han hecho en el caso de complejos del tipo Al:Li el mecanismo exacto se desconoce y puede involucrar la formación de puentes a través de los grupos alquilo o la formación de complejos que se han definido como “ate”⁽¹⁶¹⁾, por lo que resulta común que la selección de un sistema catalítico como el utilizado esta más cerca de lo empírico que de un diseño de sitios activos. La formación del polímero mediante el acomplejamiento resulta bastante difícil de explicar, sin embargo es claro que la adición de ácidos de Lewis de compuestos organometálicos puede influir en las reacciones de iniciación y de propagación de las polimerizaciones iniciadas por alquil-litios. Los compuestos alquilo de aluminio presentan una acidez de Lewis debido a que su centro metálico positivo posee un orbital vacante lo que le permite formar complejos de carácter iónico con compuestos organometálicos como los alquilitio (complejos “ate”)⁽¹⁶¹⁾. En este tipo de complejos el ácido de Lewis esta usualmente saturado de manera coordinada⁽¹⁶²⁾ y de acuerdo a Wittig⁽¹⁶¹⁾ la carga negativa en el complejo activa a los sustituyentes anionicamente por un efecto inductivo lo que a su vez puede llevar a la eliminación de un ligando como un anión.

En la polimerización de coordinación del butadieno la última unidad monomérica insertada, el grupo butilo enlazado al átomo metálico posee un ligando alílico- n^3 que puede asumir la forma syn o anti⁽¹⁶³⁾. Es probable que el sitio de la polimerización sea una especie alílica que puede existir en la forma anti o syn y es capaz de reaccionar en el término alílico externo o interno del butadieno. En este caso la estereoselectividad de la reacción de polimerización, la formación de unidades monoméricas, será una función de si el encadenamiento del monómero entrante ocurre en el átomo de carbono 1 o en el átomo de carbono 3 de la unidad monomérica anterior insertada. La reacción con el monómero en el término externo (enlace metal-carbono 1) produce una nueva especie alílica que resulta de la incorporación de una penúltima unidad 1,4-trans-polibutadieno en el caso de la forma syn y una penúltima unidad 1,4-cis-polibutadieno en el caso de la forma anti. La reacción en el término interno (enlace metal-carbono 3) tanto de la forma syn como de la anti resulta en la incorporación de una penúltima unidad 1,2-polibutadieno. El grado con el cual procede la reacción de la forma syn o trans se deriva de factores estéricos, electrónicos, termodinámicos y cinéticos que no se han elucidado por completo^(163,164).



6.9 Copolímero estireno-butadieno

A partir de las constantes cinéticas es posible obtener las doce relaciones de reactividad, las cuales están en función de la temperatura. El efecto de la temperatura en las relaciones de reactividad puede expresarse por una ecuación tipo Arrhenius, $\ln r_{ij} = B + m(1/T)$. La linealidad exhibida por el $\ln r_{ij}$ y $1/T$ en el intervalo de temperatura en estudio justifica la aplicación del modelo terminal (Mayo-Lewis). La tabla 6.16 muestra los parámetros cinéticos para las k_{ij} del esquema cinético.

Tabla 6.16 Parámetros cinéticos de Arrhenius de k_{ij}

| | ln A | -E/R | | ln A | -E/R |
|----------|--------|--------|----------|-------|--------|
| k_{11} | 18.20 | 5306.7 | k_{31} | 18.24 | 5317.7 |
| k_{12} | 18.80 | 5300.8 | k_{32} | 18.83 | 5311.8 |
| k_{13} | 20.07 | 5296.4 | k_{33} | 20.10 | 5306.8 |
| k_{14} | 20.47 | 5411.4 | k_{34} | 20.50 | 5419.2 |
| k_{21} | 18.22 | 5312.6 | k_{41} | 18.9 | 5319.3 |
| k_{22} | 18.81 | 5306.8 | k_{42} | 19.50 | 5313.3 |
| k_{23} | 20.09 | 5302.0 | k_{43} | 20.76 | 5307.5 |
| k_{24} | 20.484 | 5415.6 | k_{44} | 20.90 | 5340.1 |

A partir de los valores de las constantes cinéticas se puede decir que los sitios activos muestran la siguiente preferencia en la formación de estructuras: estireno > vinil > trans > cis, las constantes cinéticas se pueden ordenar de mayor a menor resultando: $k_{44} > k_{43} > k_{34} > k_{24} > k_{14} > k_{33} > k_{23} > k_{13} > k_{42} > k_{41} > k_{32} > k_{22} > k_{12} > k_{31} > k_{21} > k_{11}$.

El sistema de copolimerización muestra que a una menor energía de activación disminuye el factor pre-exponencial. En términos de la teoría del complejo activado uno puede esperar que la libertad de movimiento de los monómeros en el complejo activado esté limitada y sea diferente para cada sitio activo, esto se correlaciona con una baja entalpía de activación (ΔH^\ddagger) y una baja entropía de activación (ΔS^\ddagger). La tabla 6.17 muestra los parámetros termodinámicos de activación para los sitios activos estirenil, de donde podemos decir que la adición de butadieno al sitio activo estirenil para obtener cis y trans tiene mayor libertad de movimiento en el complejo activado que para obtener vinil o estirenil. Los parámetros cinéticos de los sitios activos no son intrínsecos, estas son propiedades extensivas.

Tabla 6.17 Parámetros termodinámicos de activación para sitios activos estirenil

| | k_{41} | k_{42} | k_{43} | k_{44} |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| ΔH^\ddagger kJ/mol | 41.46 | 41.41 | 41.36 | 41.63 |
| ΔS^\ddagger J/Kmol | -97.0 | -92.1 | -81.5 | -80.4 |

La figura 6.24 presenta los resultados de conversión obtenidos con el modelo propuesto, se observa un ajuste correcto del modelo a los datos experimentales, con un error menor al 1.10 por ciento. En muchos casos es suficiente conocer la rapidez de consumo de los monómeros, pero el esquema cinético propuesto, “modelo cinético fino”, además de la rapidez de consumo de monómeros permite calcular la formación de los isómeros (figura 6.25) y la formación de diadas (figuras 6.26-6.29).

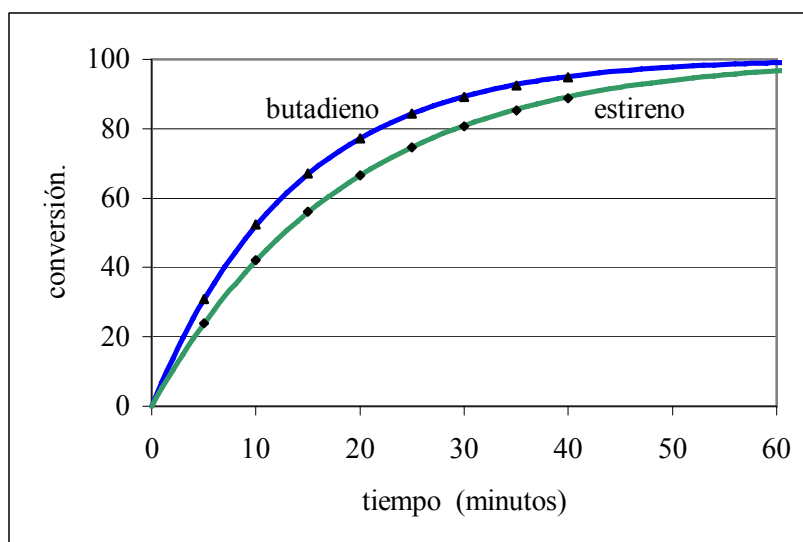


Figura 6.24 Conversión de butadieno y estireno a 60 °C

La figura 6.25 muestra la formación de la microestructura, se obtuvo un error máximo de 1.10 por ciento.

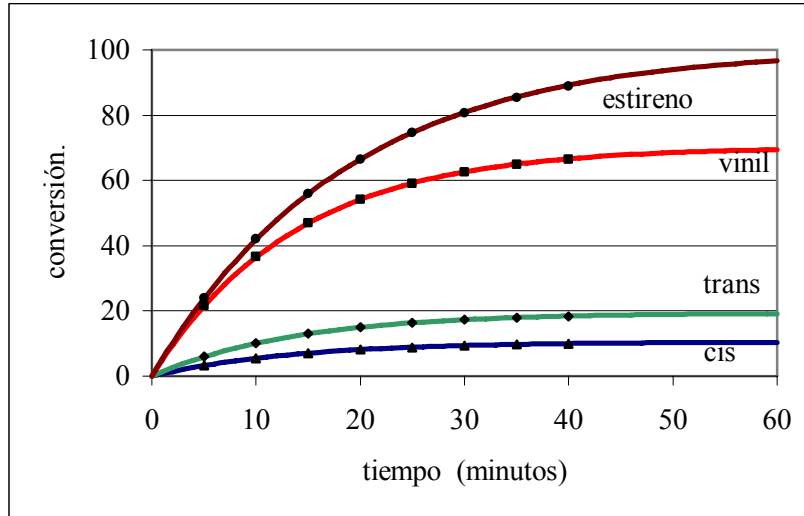


Figura 6.25 Formación de microestructura a 60 °C

La figura 6.26 muestra la formación de diádas a partir de sitios activos cis, el error del modelo es máximo de 1.10 por ciento.

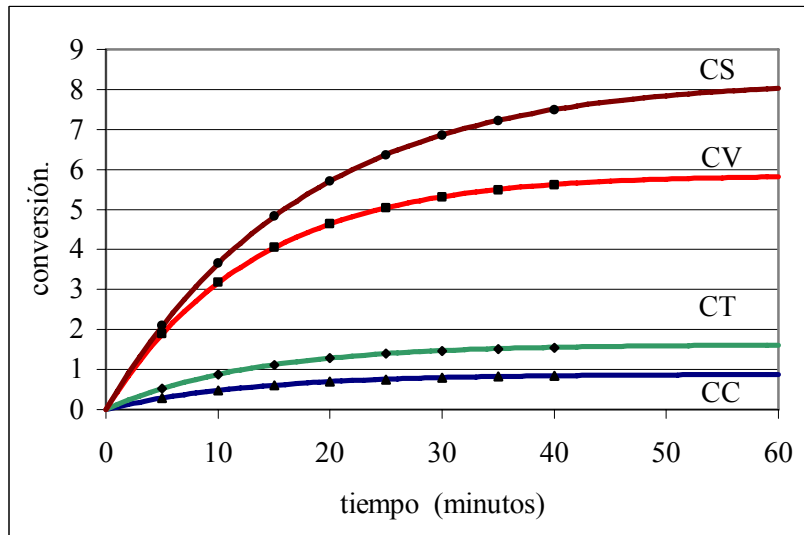


Figura 6.26 Formación de diádas a partir de sitios activos cis a 60 °C

La figura 6.27 muestra los resultados del modelo cinético para la formación de diádas a partir de sitios activos trans con un error del modelo de 1.10 por ciento.

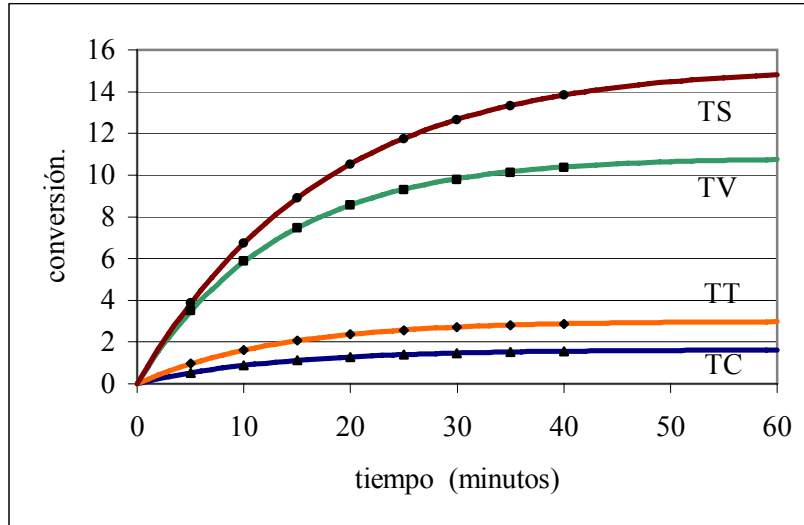


Figura 6.27 Formación de díadas a partir de sitios activos trans a 60 °C

La figura 6.28 muestra los resultados del modelo cinético para la formación de díadas a partir de sitios activos vinil con un error del modelo de 1.10 por ciento.

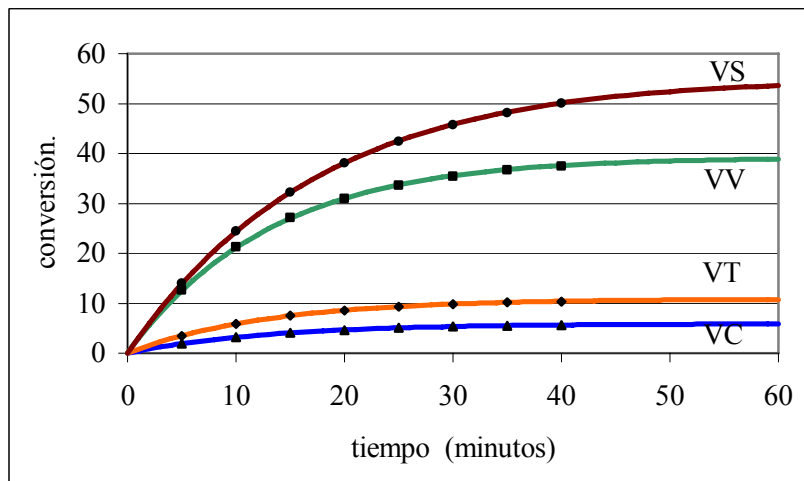


Figura 6.28 Formación de díadas a partir de sitios activos vinil a 60 °C

La figura 6.29 muestra los resultados del modelo cinético para la formación de díadas a partir de sitios activos estirenil con un error máximo del modelo de 2.50 por ciento.

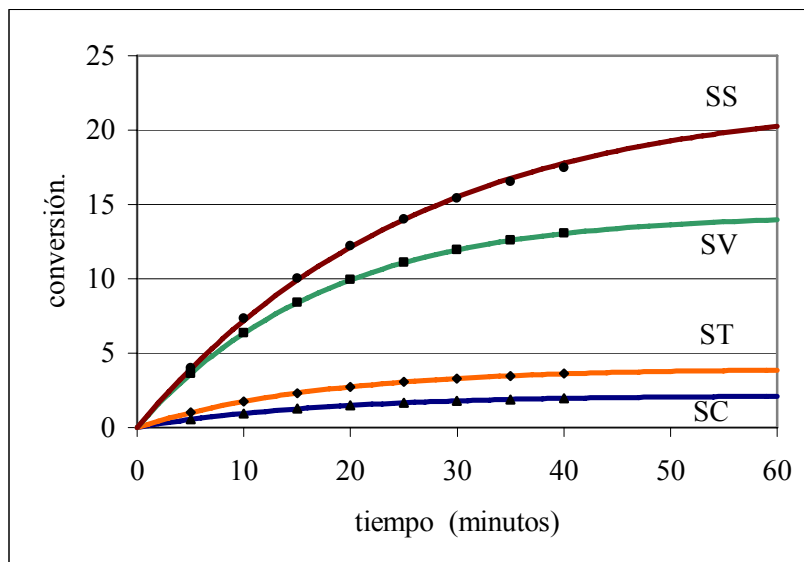


Figura 6.29 Formación de diádas a partir de sitios activos estirenil a 60 °C

El modelo cinético propuesto predice correctamente los datos experimentales, conversión, microestructura y distribución de diádas, además permite acercarnos al conocimiento de la reactividad de los sitios activos aniónicos en la copolimerización aniónica de estireno-butadieno. El modelado realizado puede extenderse a otros sistemas de copolimerización aniónica tomando en cuenta las consideraciones observadas.

CONCLUSIONES

El desarrollo del método para calcular la distribución de díadas permitió conocer las que estaban acopladas en el método aceptado, CC + CT, y TT + TC. La consideración de que se forman cantidades iguales de CT y TC, CV y VC, TV y VT es importante, ya que todavía no existe una técnica experimental que permita cuantificar la formación de estructuras en diferentes direcciones. Por medio del método implementado se mostró que la distribución de díadas puede obtenerse considerando estadística Bernoulli, esto se observó con mayor claridad para el polibutadieno en ausencia de modificador, aunque existe información de que a una alta cantidad de vinilos también se obtiene una distribución Bernoulli. Los resultados experimentales de distribución de díadas del polímero obtenidos en presencia de modificador son cercanos a los de la distribución Bernoulli. Por lo cual, se concluye que para conocer la distribución de díadas para el polibutadieno es suficiente determinarla a partir de estadística Bernoulli, y no es necesario obtenerla de los espectros de RMN de C^{13} .

Con respecto al orden de reacción de la rapidez de consumo del butadieno y formación de cualquier especie, isómeros, díadas, triadas, etc. en función de la concentración de sitios activos, éste se debe calcular de forma experimental, ya que se demostró que cualquier orden reportado en ausencia de modificador ajusta adecuadamente la conversión para la cinética de consumo del butadieno. Se conoce que el orden de reacción está en función del tipo de disolvente utilizado, iniciador, concentración de monómero y temperatura.

La distribución de secuencias está completamente definida desde el inicio de la reacción de polimerización debido a la presencia de iniciación instantánea, esta define completamente las propiedades del polímero; sólo con el transcurso de la reacción se incrementa el peso molecular del polímero.

El modelo cinético propuesto para la polimerización aniónica de butadieno ajusta correctamente los datos experimentales de conversión, microestructura y díadas, esto permitió conocer los parámetros cinéticos de los sitios activos y el efecto de un agente quelante, TMEDA, en la reactividad de ellos. El agente quelante modifica el modo de adición del monómero de butadieno de entrópico a entálpico-entrópico.

El adecuado ajuste de los datos experimentales para los sistemas con alto trans y copolímero al azar del modelo cinético muestra su utilidad principal, aparte del conocimiento de la reactividad de los sitios activos, es su aplicación a otros sistemas de polimerización aniónica, teniendo en cuenta las consideraciones realizadas.

REFERENCIAS

- (1) Kistiakowsky, G. B.; Rufo, J. R.; Smith, H. A.; Vaughan W. E.; J. Amer. Chem. Soc., 57, 876 (1935); 58, 146 (1936)
- (2) During, T. R.; Bucy, W. E.; Cole, A. R. H.; Can. J. Phys., 53, 1832 (1976)
- (3) Carrera, L. A.; J. Chem. Phys., 62, 3851 (1975)
- (4) Squillacote, M. E.; Sheridan, R. S.; Chapman, O. L.; Anet, F. A. L.; J. Amer. Chem. Soc., 101, 3657 (1979)
- (5) Aston, J. G.; Szasz, G.; Wooley, H. W.; Brickwedde, F. G.; J. Chem. Phys., 14, 67 (1946)
- (6) Holden, G.; compilador Kroschwitz, J. I.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, p. 416 (1986)
- (7) Dotson, Neil A.; Galván, Rafael; Lawrence, Robert L.; Tirrel, Matthew; Polymerization Process Modeling, VCH (1996)
- (8) Halasa, Adel F.; Massie, J. M.; Encyclopedia of Chemical Technology, Kir-Othmer, John-Wiley & Sons, p. 1031-1045 (1992)
- (9) Rodriguez, F.; Principles of Polymer Systems, 2 Ed. McGraw-Hill, New York (1982)
- (10) Haddleton, David M.; Muir, Andrew V. G.; Richards, Stuart N.; compilador, Hatada, Kaichi; Kitayama, Tatsuki; Macromolecular Design of Polymeric Materials, Cap. 8, p. 123-137 (1997)
- (11) Szwarc, M.; Nature London, 178, 1168-1169 (1956)
- (12) Arshaby, Reza; Desk Referent of Functional, American Chemical Society, Cap. 12, p. 22 (1997)
- (13) Råve, A.; Principles of Polymer Chemistry, Ed. Plenum (2000)
- (14) Morton, M.; Anionic Polymerization: Principles and Practice, Academic Press, London, p. 134 (1983)
- (15) Jacobs, Adam; Understanding Organic Reaction Mechanisms, Cambridge University Press (1997)
- (16) Hsieh, H. L.; Kelley, D. J.; Tobolsky, A. V.; J. Polymer Sci., 26, 240 (1957)
- (17) Morita, H.; Tobolsky, A. V.; J. Am. Chem. Soc., 79, 5853 (1957)
- (18) Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E.; J. Polymer Sci., 40, 73 (1959)
- (19) Stearns, R. S.; Forman, L. E.; J. Polymer Sci., 41, 381 (1959)
- (20) Kuntz, I.; Gerber, A.; J. Polymer Sci., 42, 299 (1960)
- (21) Miertus, Stanislav; Kysel, Ondrej; Májek, Pavol; Macromolecules, 12, 3418 (1979)
- (22) Bywater, S.; Worsfold, D. J.; J. Organomet. Chem., 159, 229 (1978)
- (23) Bywater, S.; Hoch, Fortsch; Polym. 4, 66 (1965)
- (24) Winstein, S.; Robinson, G. C.; J. Am. Chem. Soc., 80, 169 (1958)
- (25) Winstein, S.; Robinson, G. C.; J. Am. Chem. Soc., 80, 89 (1958)
- (26) Graus, C. A.; J. Phys. Chem., 58, 673 (1954); 60, 129 (1956)
- (27) Williard, Paul G.; Comprehensive Organic Synthesis Selectivity, Strategy and Efficiency in Modern Organic Chemistry, Pergamon Press Vol. 1, p. 5 (1991)
- (28) Fraenkel, G.; Hsu, H.; Su, B. M.; Bach, R. D.; Lithium-Current Applications in Science, Medicine and Technology; Wiley & Sons, New York, p. 273 (1985)
- (29) Morton, M.; Fetters, L. J.; Rubber Chem. Technol., 48, 359 (1975)

-
- (30) Bywater, S.; Bamford, C. H.; Tipper, H.; *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 15, Cap. 1 (1976)
- (31) Bywater, S.; *Polym. J.*, 12, 549 (1980)
- (32) Jankis, A.D.; Ledwith, A.; *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons (1977)
- (33) McGrath, J. E.; *Anionic Polymerization, Kinetics, Mechanisms and Synthesis*, American Chemical Society Symposium Series No. 166, ACS, Washington, D.C., Cap. 5 (1981)
- (34) O'Driscoll, K. F.; Yonezawa, T.; Higashimura, T.; *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1, 1 (1966)
- (35) Garton, A.; Bywater, S.; *Macromolecules*, 8, 697 (1975)
- (36) Worsfold, D. J.; Bywater, S.; *Macromolecules*, 11, 582 (1978)
- (37) Bywater, S.; *Polym. J.*, 12, 549 (1980)
- (38) Bywater, S.; Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H.; *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 15, Elsevier, Amsterdam, Cap. 1 (1976)
- (39) Morton, M.; Sanderson R. D.; Sakata, R.; *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 9, 61 (1971)
- (40) Morton, M.; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 11, 106 (1972)
- (41) Langer, A. W.; American Chemical Society Meeting, *Polym. Preprints* 7, No. 1, 132 (1966)
- (42) (a) Kropachev, V. A.; Dolgoplask, B. A.; Mikolaev, N. I.; *Dokl. Akad. Nauk SSR*, 115, 516 (1957)
- (b) Tobolsky, A. V.; Kelley, D. I.; Hsieh, H. J.; *J. Polym. Sci.* 26, 240 (1957)
- (c) Phillips Petroleum Co., U. S. Pat. 330184 Jan. 31 (1967)
- (d) Korotkov, A. A.; IUPAC Meeting Prague, (1957); *Angew. Chem.*, 70, 85 (1958)
- (e) Ziegler, K.; *Angew. Chem.*, 49, 499 (1936)
- (43) Worsfold, D. J. et al.; *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 3, 239 (1982)
- (44) Langer Jr., A. W.; *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 741 (1965)
- (45) Langer Jr., A. W.; *Am. Chem. Soc., Div. Chem. Preprint No. 1* 7, 132 (1966)
- (46) Langer Jr., A. W.; *A.C.S. Polymer Preprints, Phoenix*, 7, 132 (1966)
- (47) (a) Tobolsky, A. V.; Kelley, D. I.; Hsieh, H. J.; *J. Poly. Sci.*, 26, 240 (1957)
- (b) Korothkov, A. A.; at IUPAC Meeting, Prague (1957), *Anal Chem.* 70, 85 (1958)
- (c) Binder, J. L.; *Anal. Chem.*, 26, 1877 (1954)
- (d) Screttas, C.; Eastham, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3276 (1965)
- (e) Kuntz, I. J.; *J. Poly. Sci.*, 54, 569 (1961)
- (f) Bywater, S.; Worsfold, D.; Black, P.; *Makromol. Chem. Suppl.*, 15, 31 (1989)
- (g) Halasa, A. F.; (a FirestoneTire and Rubber Co.) U. S. Pat. 3879367 Apr. (1975)
- (h) Duck, E.; Anual Meeting, *Inst. Synth. Rubber Prod.*, 5, 11 (1974)
- (i) Zelinskui, R.; Sonnenfeld, R.; (a Phillip's Petroleum Co.) U. S. Pat. 3663480 Apr. (1972)
- (j) Halasa, A. F.; Cunningham, R. E.; (a Goodyear Tire & Rubber Co.) U. S. Pat. 4696986 Aug. (1987)
- (48) Halasa, A. F.; Mochel, V. D.; Frankeal, G; *Amer. Chem. Soc., Div. Poly. Chem., Preprint* 21, 1 (1980)
- (49) Antkowiak, T. A. et al.; *J. Poly. Sci.*, A1 10, 1319 (1972)
- (50) Forster, F. C.; Binder, J. L.; *Adv. in Chem. Series*, 19, 26 F (1957)
- (51) Tai Chun Cheng; Halasa, Adel Farhan; *J. Polym. Sci.*, 14, 583 (1976)
- (52) Fetters, L. J.; *J. Polym. Sci.*, C 26, 1 (1969)

-
- (53) Mayo, F. R.; Lewis, F. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1594 (1944)
- (54) Ushakov, S. N.; Matuzov, P. A.; *Zh. Obshch. Khim.*, 17, 435 (1944)
- (55) Kortokv, A. A.; Chesnokova, N. N.; *Vysokovmol Soedin.*, 2, 365 (1960)
- (56) Johnson, A. F.; Worsfold, D. J.; *Makromol. Chem.*, 85, 273 (1965)
- (57) Morton, M.; Ells, F. R.; *J. Polym. Sci.*, 61, 25 (1962)
- (58) Korotkov, A. A.; Chesnokova, N. N.; *Vysokovmol Soedin.*, 2, 365 (1960)
- (59) Antokwiak, T. A.; Oberster, A. E.; Halasa, A. F.; Tate, D. P.; *J. Polym. Sci.*, 10, 1319 (1972)
- (60) Richards, D. H.; *Anionic Polymerization*, editor Haward, R. N.; *Development in Polymerization*, Applied Science Publishers, Essex, Cap. 1 (1979)
- (61) Fontanille, M.; *Carbanion Polymerization: General Aspects and Initiation*, in *Comprehensive Polymer Science*, vol. 3, Pergamon Press, London, p. 365 (1989)
- (62) Bhattacharyya, D. N.; Lee, C. L.; Smid, J.; Szwarc, M.; *J. Phys. Chem.* 69, 612 (1965)
- (63) Bhattacharyya, D. N.; Smid, J.; Szwarc, M.; *J. Phys. Chem.*, 69, 624 (1965)
- (64) Hamielec, Archie E.; Tobita, Hidetaka; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Vol. A21 (1992)
- (65) Szwarc, M.; *Adv. Polym. Sci.*, 49, 1 (1983)
- (66) Roovers, J. E.; Bywater, S.; *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1876 (1966)
- (67) Boeing, Jack L.; *Chemical Microstructure of Polymer Chains*, John Wiley & Sons, New York (1980)
- (68) Price, Fraser P.; *J. Chem. Phys.*, 36, 209 (1962)
- (69) Price, Fraser P.; editor Lowry, George G.; *Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science*, Marcel Dekker, New York, Cap. 7 (1970)
- (70) Ray Wylie, C.; Barret, Louis C.; *Advanced Engineering Mathematics*, sexta edición, McGraw-Hill (1995)
- (71) (a) Curtis, M. Davis; *Sequence Length Distributions (Microstructure) of Regioregular Poly(3-alkylthiophene)s and Related Conjugated Polymers and Their Use in Simulating π - π^* Absorption*, *Macromolecules*, 34, 7905-7910 (2001)
- (b) Monaco, Gulielmo; *On the Connection between Microstructure and Kinetics of (Pseudo)-Copolymerization*, *Macromolecules*, 34, 4406-4415 (2001)
- (c) Hogen-Esch, Thieo E.; editores Hatada, Kaichi; Kitayama, Tatsuki; *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Cap. 10, *Stereochemistry of Anionic Polymerization of Polar Vinyl Monomers* (1997)
- (d) Randall, J. C.; *Modeling Asymmetric and Symmetric Chains and the Structures of Stereo-Defects in Isotactic Polypropylenes*, *Macromolecules*, 30, 803-816 (1997)
- (e) Brar, A. S.; Malhotra, Meenakshi; *Compositional Assignments and Sequence Distribution of Vinylidene Chloride-Methyl Acrylate Copolymers Using One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, *Macromolecules*, 29, 7470-7476 (1996)
- (f) Klaus-Dieter, Hungenberg; Wittmer, Paul; *Application of Markov Chains to Copolymerizations*, *Macromol. Theory Simul.*, 4, 773-800 (1995)
- (g) Georgiev, G. S.; *Determination of the Participation of Comonomer Complexes in the Macromolecule Propagation by Copolymer Composition Triads*, *Macromolecules*, 28, 6883-6888 (1995)

-
- (h) O'Connell, Ellen M.; Root, Thatcher W.; Cooper, Stuart L.; Morphological Studies of Lightly Sulfonated Polystyrene Using ^{23}Na NMR. 3. Effects of Humidification and Annealing, *Macromolecules*, 28, 4000-4006 (1995)
- (i) Kasperczyk, J. E.; Microstructure Analysis of Poly(lactic acid) Obtained by Lithium ter-Butoxide as Initiator, *Macromolecules*, 28, 3937-3939 (1995)
- (j) Xu Zhikang; Feng Linxian; Yang Shiling; ^{13}C -NMR Study of Ethlene-1-Octene Copolymers, *Chines Journal of Polymer Science*, 13, 3, 193-200 (1994)
- (k) Xhonggang Wang; Tianlu Chen; Jiping Xu; Sequence Analysis of Fluorine-Containing Polyarylethersulfone Copolymers by ^{13}C -NMR, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1533-1538 (1994)
- (l) Brar, A. S.; Charan, Shiv; Sequence Determination of Vinyl Acetate-Methyl Acrylate Copolymers by NMR Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 1813-1822 (1994)
- (m) Brar, A. S.; Charan, Shiv; Reactivity Ratios and Microstructure of Vinyl Acetate-Butyl Methacrylate Copolymers: NMR Study, *Journal Applied Science*, 51, 669-674, (1994)
- (n) van der Buro, Marijke W.; Chadwick, John C.; Sudmeijer, Olor; Tulleken, Herbert J. A. F.; Probabilistic Multi-Site Modeling of Propene Polymerization Using Markov Models, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, 2, 399-420 (1993)
- (ñ) van der Buro, Marijke W.; Chadwick, Jonh C.; Sudmeijer, Olor; Tulleken, Herbert J. A. F.; Application of Conservation Laws to NMR Measurements of Poly(propylene) Stereoregularity, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, 2, 385-398 (1993)
- (o) Wathyammal Jayanthi, Saras; Kishore, Causal; Oxidative Copolymerization: Microstructure Analysis of the Terpolymer of Styrene, Methyl Methacrylate and Oxygen, *Macromolecules*, 26, 1985-1989 (1993)
- (p) Maxwell, Ian A.; Aerdts, Annemieke M.; German, Anton L.; Free Radical Copolymerization: An NMR Investigation of Current Kinetic Models, *Macromolecules*, 26, 1956-1964 (1993)
- (q) Cheng, H. N.; Babu, G. N.; Newmark, Richard A.; Chien, J. C. W.; Consecutive Two-State Statistical Polymerization Models, *Macromolecules*, 25, 6980-6987 (1992)
- (r) Cheng, H. N.; Perturbed Markovian Probability Models, *Macromolecules*, 25, 2351-2358 (1992)
- (rr) Ballistreri, Alberto; Montaudo, Giorgio; Montaudo, Mauricio S.; Determination of Microstructure in Copolymers. Statistical Modeling and Computer Simulation of Mass Spectra, *Macromolecules*, 24, 5051-5057 (1991)
- (s) Roland, Michael T.; Cheng, H. N.; Reaction Probability Model for Four-Component Copolymerization, *Macromolecules*, 24, 2015-2018 (1991)
- (t) Baumgarten, Jörg L.; Müller, Axel H. E.; Hogen-esch, Thieo E.; Determination of E/Z and Meso/Racemic End-Group Stereochemistry in the Anionic Polymerization of Methyl Methacrylate in Tetrahydrofuran, *Macromolecules*, 24, 353-359 (1991)
- (v) Zhiyu Wang; McCourt, Frederick R. W.; Deyue Yan; Xiaoju Gao; Kinetic Treatment of Sequence Distributions Occurring in Vinyl Polymerization According to Bernoulli and First- and Second-Order Markoff Processes, *Macromolecules*, 22, 2788-2795 (1989)

-
- (72) Hampton, R. R.; Rubber Chem. Technol., 45, 546 (1972)
- (73) Cornell, S. W.; Koenig, J. L.; Macromolecules, 2, 540 (1969)
- (74) Harwood, H. J.; Rubber Chem. Technol., 55, 769 (1982)
- (75) Santee, E. R.; Malotky, L. O.; Morton, M.; Rubber Chem. Technol., 46, 1156 (1973)
- (76) Santee, E. R.; Mochel, V. D.; Morton, M.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 453 (1973)
- (77) Bywater, S.; Firat, B.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 669 (1984)
- (78) Velden, Geer van der; Didden, Cees; Veermans, Ton; Beulen, J.; Macromolecules, 20, 1252 (1987)
- (79) Alaki, Y.; Yoshimoto, T.; Imanari, M.; Takeuchi, M.; Rubber Chem. Technol., 46, 350 (1973)
- (80) Clague, A. D. H.; Broekhoven, van; Blaauw, L. P.; Macromolecules 1974, 13 (1963)
- (81) Summan, P. T.; Westler, D. D.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1963 (1975)
- (82) Bywater, S.; Polymer Commun. 24, 203 (1983)
- (83) Elger, K. F.; Quack, G.; Stützel, B.; Polymer, 16, 154 (1975)
- (84) Santee Jr., E. R.; Mochel, V. D.; Morton, M.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 453 (1973)
- (85) Hatada, K.; Terewaki, Y.; Okuda, H.; Tanaka, Y.; Sato, H.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 305 (1974)
- (86) Julemont, M.; Walckiers, E.; Warin, R.; Teyssié, P.; Makromol. Chem., 175, 1673 (1974)
- (87) V. D. Mochel, V. D.; J. Polym. Sci., A-1, 10, 1009 (1972)
- (88) Santee Jr., E. R.; Malotky, L. O.; Morton, M.; Rubber Chem. Technol. 46, 1156 (1973)
- (89) Hatada, K.; Tanaka, Y.; Terewaki, Y.; Okuda, H.; Polym. J., 5, 327 (1973)
- (90) Furukawa, J.; Kobayashi, E.; Kawagoe, T.; Katsuki, N.; Imanari, M.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 239 (1973)
- (91) Clague, A. D. H.; Roekhoven, J. A. M. van; Haan, J. W. de; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 299 (1973)
- (92) Tanaka, Y.; H. Hatada, H.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 569 (1973)
- (93) Elgert, K. F.; Stützel, B.; Frenzel, P.; Cantow, H. J.; Streck, R.; Makromol Chem., 170, 257 (1973)
- (94) Conti, F.; Segre, A.; Pini, P.; Porri, L.; Polymer, 15, 5 (1974)
- (95) Elger, K. F.; Quack, G.; Stützel, B.; Polymer, 15, 612 (1974)
- (96) Tanaka, Y. et al.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 369 (1974)
- (97) Deneke, M.; Broecker, H. C.; Makromol. Chem., 176, 1471 (1975)
- (98) Furukawa, J. et al.; Makromol. Chem., 175, 237 (1974)
- (99) Furukawa, J. et al.; Polym. J., 5, 231 (1973)
- (100) Clague, A. D. H.; Broekhoven, J. A. M. van; Blaauw, L. P.; Macromolecules, 7, 348 (1974)
- (101) Conti, F. et al.; Polymer, 15, 816 (1974)
- (102) Summan, P. T.; Westler, D. D.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1963 (1975)
- (103) Elger, K. F.; Quack, G.; Stützel, B.; Makromol. Chem., 176, 759 (1975)
- (104) Tanaka, Yasuyuki et al.; Makromol. Chem., 178, 1823-1832 (1977)
- (105) M. W. Duch, M. W.; D. M. Grant, D. M.; Macromolecules, 33, 165 (1970)

-
- (106) Sato, Hisaya; Takebayashi, Kenji; Tanaka, Yasuyuki; *Macromolecules*, 20, 2418-2423 (1987)
- (107) Bywater, S.; *Polymer Commun.*; 24, 203 (1983)
- (108) Hsin-Ta Wang; Bethea, Tristram W.; Harwood, H. James; *Macromolecules*, 26, 715-720 (1993)
- (109) Suman, P. T.; Werstler, D. D.; *J. Polym. Sci.; Chem. Ed.* 13, 1963 (1975)
- (110) Makino, K.; Ikeyama, M.; Takeuchi, Y.; Tanaka, Y.; *Polymer*, 23, 287 (1982)
- (111) Tanaka, Yasuyuki; Sato, Hisaya; Ogawa, Masanao; Hatada, Koichi; Terawaki, Yoshio; *Polymer Letters Edition*, 12, 369-373 (1974)
- (112) K. Hatada, K.; Tanaka, Y.; Terawaki, Y.; Okuda, H.; *Polym. J.*, 5, 327 (1973)
- (113) Kuroda, Nobuyuki; Nishikitani, Yoshinori; Matsuura, Kazuo; *Macromolecules*, 25, 2820-2827 (1992)
- (114) Ham, G. E.; *J. Polym. Sci., A 2*, 2735 (1964)
- (115) Ham, G. E.; *J. Polym. Sci., A 2*, 4169 (1964)
- (116) Xianong, Chen; *Chinese Journal of Polymer Sci.*, 8, 3 (1990)
- (117) Stevens, Malcolm P.; *Polymer Chemistry an Introduction*, Oxford University Press, p. 215 (1990)
- (118) Halasa, Adel F.; Lohr, D. F.; Hall, J. E.; *J. Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19, 1357-1360 (1981)
- (119) Litvinenko, Galina; Muler, Axel H. E.; *Macromolecules*, 30, 1253-1266 (1997)
- (120) Shamanin, V. V.; Melenevskaya, E. Yu; Zgonnik, V. N.; *Acta Polym.*; 33, 175 (1982)
- (121) (a) Young, R. N.; Quirk, R. P.; Fetters, L. J.; *Adv. Polymer. Sci.*, 56, 3 (1984)
(b) Fetters, L. J.; Huang, J. C.; Young, R. N.; *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 34, 1517 (1996)
- (122) (a) Bywater, S.; *Prog. Polymer Sci.*, 19, 287 (1994)
(b) Bywater, S.; *Polymer Int.*, 38, 325 (1995)
- (123) Chang, C. C.; Halasa, A. F.; Miller Jr., J. W.; G. R. Schorr, G. R.; Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Las Vegas, Nevada, May 29-June 1 (1990)
- (124) (a) Worsfold, D. J.; Bywater, S.; *Can. J. Chem.*, 38, 1891 (1960)
(b) Morton, M.; Bostick, E. E.; Linigni, R.; *Rubber Plastic Age*, 42, 397 (1961)
(c) Morton, M.; Fetters, L. J.; Meier, J. F.; *Macromolecules*, 3, 327 (1970)
(d) Worsfold, D. J.; Bywater, S.; *Macromolecules*, 5, 393 (1970)
- (125) Chang, C. C.; Miller Jr., J. W.; Schorr, G. R.; *Journal of Applied Polymer Sci.*, 39, 2395-2417 (1990)
- (126) Chang, C. C.; Halasa, A. F.; Miller Jr., J. W.; *Journal of Applied Polymer Sci.*, 47, 1589-1599 (1993)
- (127) (a) Szwarc, M.; *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience Publishers: New York, (1968)
(b) Hsieh, H. L.; Glaze, W. H.; *Rubber Chem.*, 43, 22 (1970)
(c) Szwarc, M.; editor, Hogen-Esch, T. E. Smid.; *Recent Advances in Anionic Polymerization*, Elsevier: New York, p 93 (1987)
(d) Beylen, M. van; Bywater, S.; Smets, G.; Szwarc, M.; Worsfold, D. J.; *Adv. Polym. Sci.*, 86, 87 (1988)
(e) Szwarc, M.; Beylen, M. van; *Ionic Polymerization and Living Polymers*, New York, London (1993)

- (f) Geerts, J.; Beylen, M. van; Smets, G.; *J. Polym. Sci., Part A-1*, 7, 2859 (1969)
- (g) Müller, A. H. E.; editor, Hogen-Esch, T. E.; Smid, J.; *Recent Advances in Anionic Polymerization*, Elsevier, New York, p. 205 (1987)
- (h) Kunkel, D.; Müller, A. H. E.; Janata, M.; Lochman, L.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 60, 315 (1992)
- (i) Kazanskii, K. S.; Solovyanov, A. A.; Entelis, S. G.; *Eur. Polym. J.*, 7, 1421 (1971)
- (j) Solovysnov, A. A.; Kazanskii, K. S.; *Vysokovmol. Soedin. Ser., A* 14, 1063 (1972)
- (k) Sosnowski, S.; Slomkowski, S.; Penczek, S.; Reibel, L.; *Makromol. Chem.*, 184, 2159 (1983)
- (l) Mazurek, M.; editor, Hogen-Esch, T. E.; Smid, J.; *Recent Advances in Anionic Polymerization*, Elsevier, New York, p. 329 (1987)
- (m) Wilczek, L.; Kennedy, J. P.; *Polym. J.*, 19, 531 (1987)
- (n) Slomkowski, S.; Duda, A.; editor, Brunelle, D. J.; *Ring Opening Polymerization: Mechanism, Catalysis, Structure and Utility*, Hanser-Verlag Publishers: Munich, New York, Chapter 3 (1993)
- (o) Duda, A.; Penczek, S.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 47, 127 (1991)
- (p) Duda, A.; Penczek, S.; *Macromol. Rapid Commun.*, 15, 1559 (1994)
- (128) Para cualquier función de distribución es posible definir una serie de cantidades las cuales son los momentos de la distribución numeral Q_n definidos por la siguiente ecuación, donde n es cero o un entero positivo

$$Q_n = \sum n_i M_i^n$$

(129) $(a + b)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^k b^{n-k}$ expansión binomial

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$
 coeficiente binomial

- (130) La longitud de secuencia promedio numeral, tiene la definición

$$\bar{t}_A = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n N_A(n)}{\sum_{n=1}^{\infty} N_A(n)} = \sum_{n=1}^{\infty} n N_A(n)$$

Las longitudes de secuencia promedio numeral en un terpolímero pueden también ser calculadas en términos de díadas y tríadas. La relación entre la composición de monómero $P_1(A)$ y la concentración de díadas es

$$\begin{aligned} P_1(A) &= P_2(AA) + \frac{1}{2}P_2(AB) + \frac{1}{2}P_2(AC), \\ P_1(B) &= P_2(BB) + \frac{1}{2}P_2(AB) + \frac{1}{2}P_2(BC), \\ P_1(C) &= P_2(CC) + \frac{1}{2}P_2(AC) + \frac{1}{2}P_2(BC), \end{aligned}$$

En estas ecuaciones las heterodíadas $P_2(AB)$ representan la suma de la concentración de las dos díadas indistinguibles (AB y BA). La fracción de díadas puede contarse por la siguiente ecuación:

$$P_2(AA) = \sum_{n=0} n P(BA[A]_n B) + \sum_{n=0} n P(BA[A]_n C) + \sum_{n=0} n P(BA[A]_n C) \quad (a)$$

Expresiones similares se escriben para las otras díadas posibles. La secuencia promedio numeral de la unida A es dada por

$$l_A = \frac{\sum_{n=0} nP(B[A]_n B) + \sum_{n=0} nP(B[A]_n C) + \sum_{n=0} nP(C[A]_n C)}{\sum_{n=1} P(B[A]_n B) + \sum_{n=1} P(B[A]_n C) + \sum_{n=1} P(C[A]_n C)} \quad (b)$$

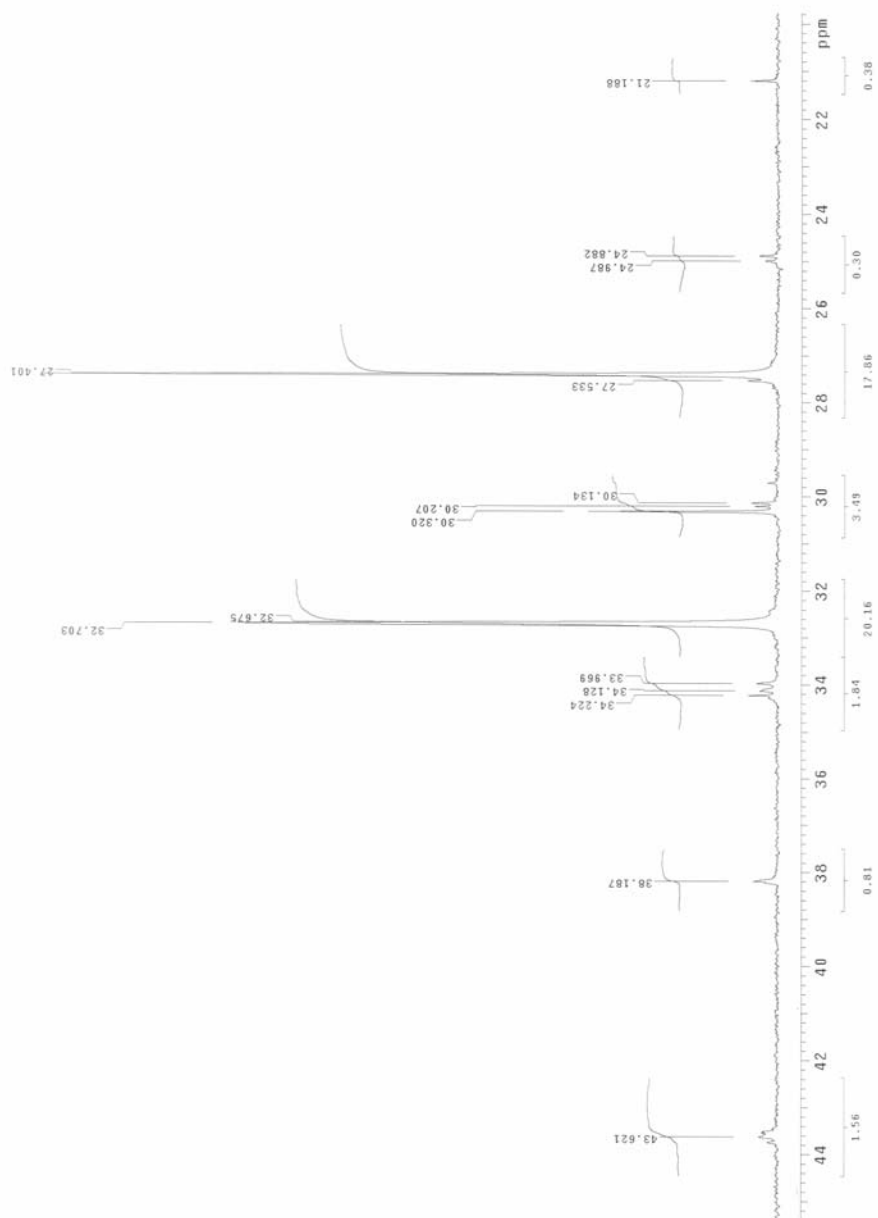
expresiones correspondientes pueden escribirse para las secuencias promedio numeral de las unidades B y C. Expandiendo la suma de (b) de la misma forma en que se expresa para las díadas (a) y sustituyendo se obtiene el sistema de ecuaciones (4.61).

- Randall, J. C.; *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 15, 1451 (1977)
- (131) Sutton, T. L.; MacGregor, J. F.; *Can. J. Chem. Eng.*, 55, 602-608 (1977). Programa proporcionado por el Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Facultad de Química, UNAM
- (132) Benvenuta Tapia, Juan José; *Síntesis de Copolímeros Modelo de Butadieno/Estireno con Alto Contenido de Enlaces 1,4-trans Vía Aniónica Viviente Usando Catalizadores Organometálicos*, Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM (2006)
- (133) Hsieh, Henry L.; *J. Polymer Sci.*, A 3, 181-190 (1965)
- (134) Blandin, D.; Regis, J.; Prud'homme, J.; *Macromolecules*, 7, 187 (1974)
- (135) Kuntz, L.; Gerber, A.; *J. Polymer Sci.*, 42, 299 (1960)
- (136) Gutiérrez Nava, Manuel; *Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM* (1998)
- (137) Coleman, B. D.; Fox, T. G.; *J. Chem. Phys.*, 38, 1065 (1963)
- (138) En la polimerización de butadieno con litio como contraión en THF el equilibrio cis-trans es mucho más rápido y la velocidad de inserción es más lenta que con otros contraiones. Mc.Donald, R. T.; Bywater, S.; Black, P.; *Macromolecules*, 20, 1196-1199 (1987)
- (139) Valvassori, A.; Sartori, G.; *Adv. Polym. Sci.*, 5, 28 (1967)
- (140) Valvassori, A.; Sartori, G.; *Rend. Ist. Lomb. Sci. Lett.*, A. 96, 107 (1962)
- (141) Hsieh, Henry L.; *J. Polymer Sci.*, A 3, 173-180 (1965)
- (142) Morton, Maurice; Bostick, E. E.; Livigni, R. A.; Fetters, L. J.; *J. Polymer Sci.*, A 1, 1735-1747 (1963)
- (143) Filley, Jonathan; McKinnon, J. Thomas; Wu, David T.; Ko, Glen H.; *Macromolecules*, 35, 3731-3738 (2002)
- (144) Kagiya, T; Sumida, Y.; *Polym. J.*, 1, 137 (1970)
- (145) (a) Heuts, J. P. A.; Gilbert, R. G.; Radom, L.; *Macromolecules*, 28, 8771 (1995)
 (b) Fisher, H.; Radom, L.; *Chem. Int. Ed.*, 40, 1340 (2001)
 (c) Speybroeck, V. van; Neck, D. van; Waroquier, M.; Wauters, S.; Saeys, M.; Marin, G. B.; *J. Phys. Chem.*, A 104, 10939 (2000)
 (d) Huang, D. M.; Monteiro, M. J.; Gilbert, R. G.; *Macromolecules*, 31, 5175 (1998)
 (e) Coote, M. L.; Davis, T. P.; Radom, L.; *Macromolecules*, 32, 5270 (1999)
 (f) Toh, J. S-S.; Huang, D. M.; Lovell, P. A.; Gilbert, R. G.; *Polymer*, 42, 1915 (2001)
- (146) Udea, Mitsuri; Ito, Takashi; Ito, Hiroshi; *Macromolecules*, 23, 2895-2901 (1990)
- (147) Rembaum, A.; Ells, F. R.; Morrow, R. C.; Tobolsky, A. V.; *J. Polymer Sci.*, 51, 155 (1962)
- (148) Copper, W.; Vaughan, G.; *Progress in Polymer Sci.*, 1, 120 (1967)
- (149) Miertus, Stanislav; Kysel, Ondrej; Pavol Májek, Pavol; *Macromolecules*, 12, 3, 418-421 (1979)
- (150) Randall, J. C.; Silas, R. S.; *Macromolecules*, 3, 5, 491-496 (1970)

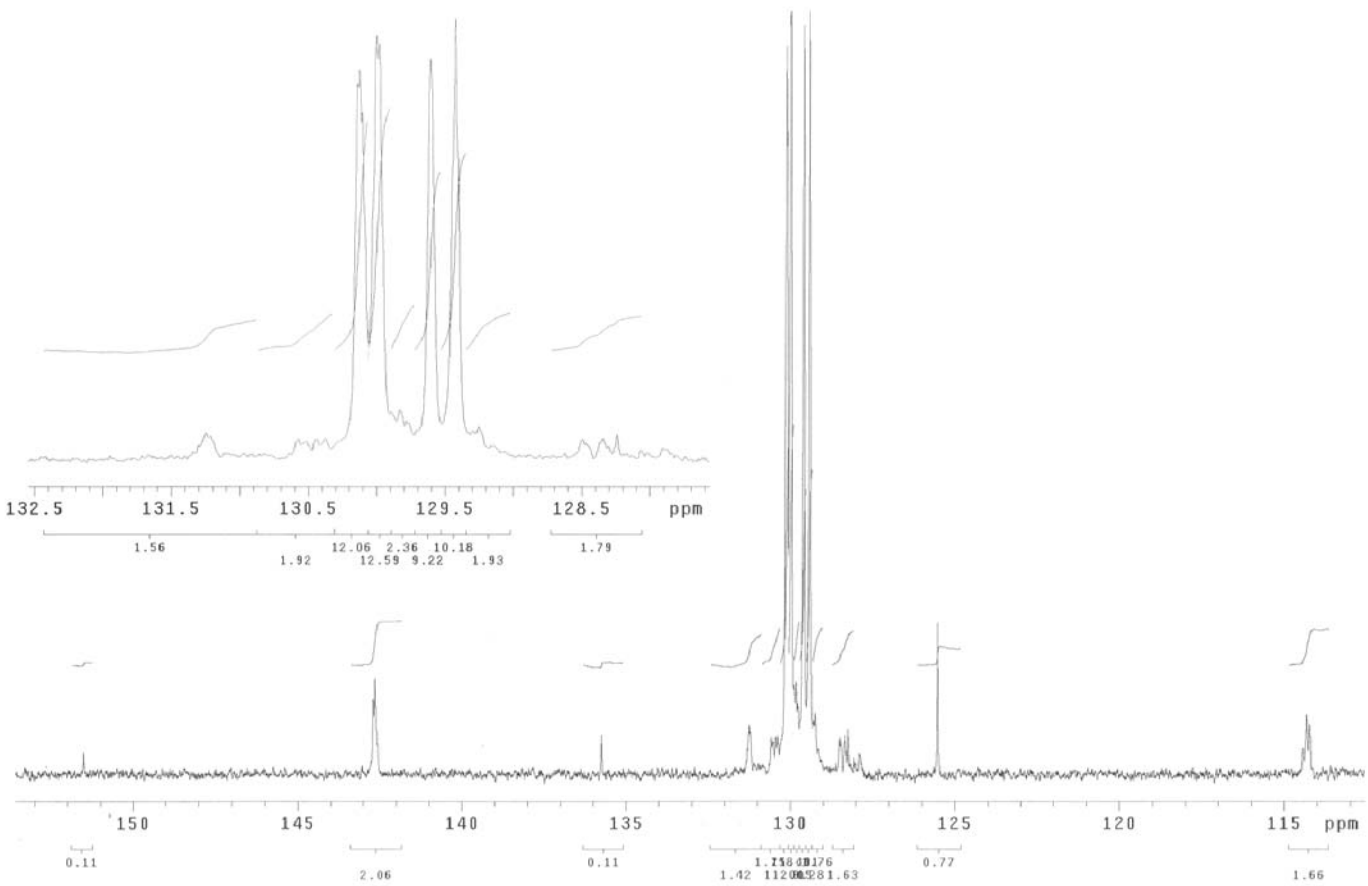
-
- (151) Stearns, R. S.; Forman, L. E.; *J. Polym. Sci.*, 41, 381 (1959)
- (152) Swzarc, M.; *J. Polym. Sci.*, 40, 583 (1959)
- (153) Spirin, Y. L.; Gantmakher, A. R.; Medvedev, S. S.; *Vysokomol Soedin.*, 1, 1258 (1959)
- (154) Bywater, S.; *Adv. Polym. Sci.*, 4, 66 (1965)
- (155) Schue, F.; Worsfold, D. J.; Bywater, S.; *Macromolecules*, 3, 509 (1969)
- (156) Brownstein, S.; Bywater, S.; Worsfold, D. J.; *Macromolecules*, 6, 715 (1973)
- (157) Lachance, P.; Worsfold, D. J.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11, 2295 (1973)
- (158) Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E.; *J. Polymer Sci.*, 40, 73 (1959)
- (159) Hsieh, H.; Quirk R. P.; *Anionic polymerization*, Marcel Dekker, New York (1996)
- (160) Quirk R. P.; *Polym. Int.*, 27, 359-367 (1992)
- (161) Tochtetmann Angew, W.; *Chem. Internat. Edit.*, 5, 531 (1966)
- (162) Sardelis, K.; Michaels, H. J.; Allen, F. R.; *Polym.*, 25, 1011-1019 (1984)
- (163) Kuran, W.; *Principles of Coordination Polymerization*, Wiley & Sons, New York, cap. 5 (2001)
- (164) Linton, D. J.; Shooler, P.; Wheatley, A. E.; *Coordination Chemistry Reviews* 223, 53-115 (2001)

APÉNDICE A

A.1 Resonancia magnética nuclear de C^{13} de G0,40

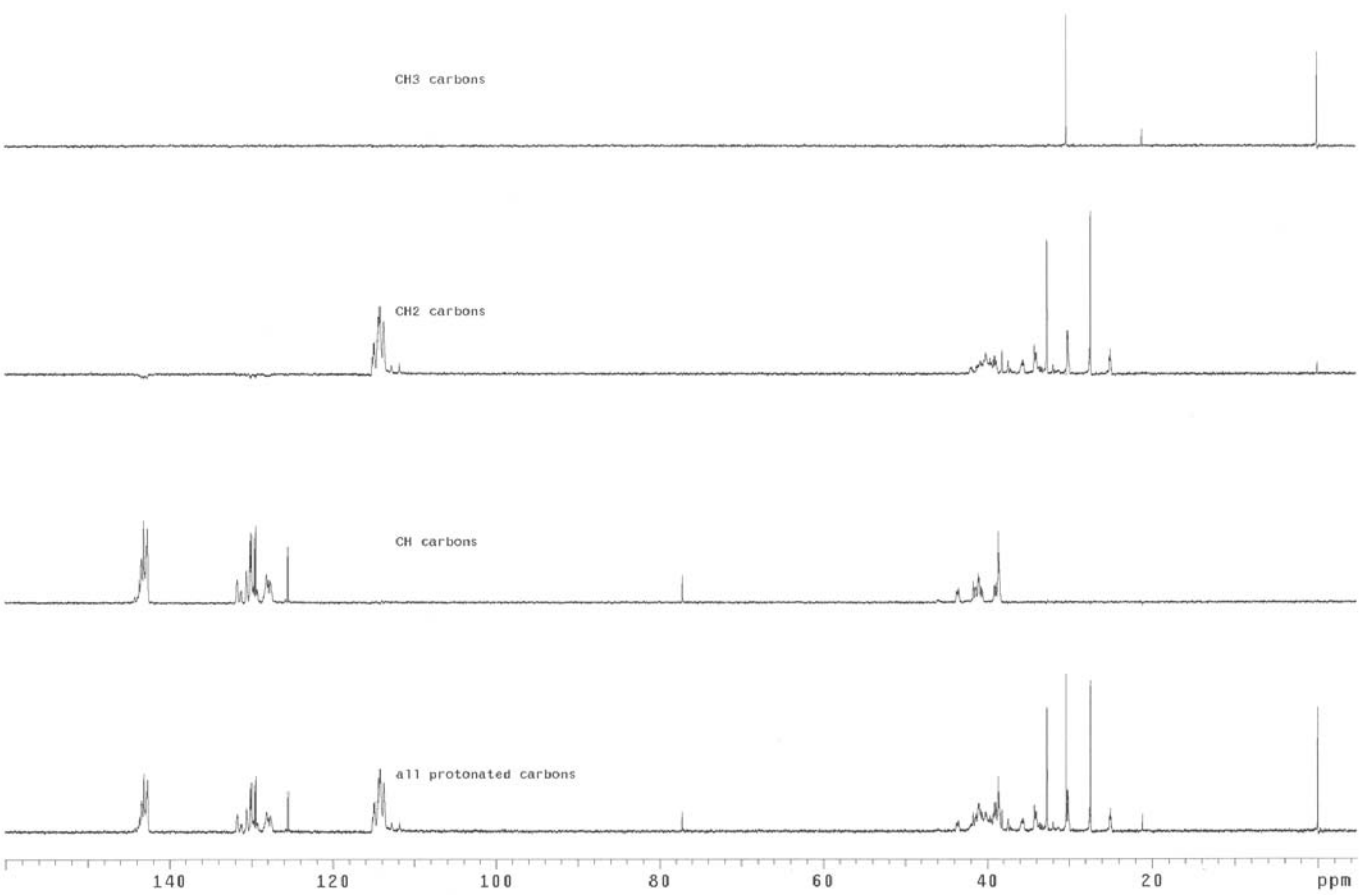


G0,40 C^{13}



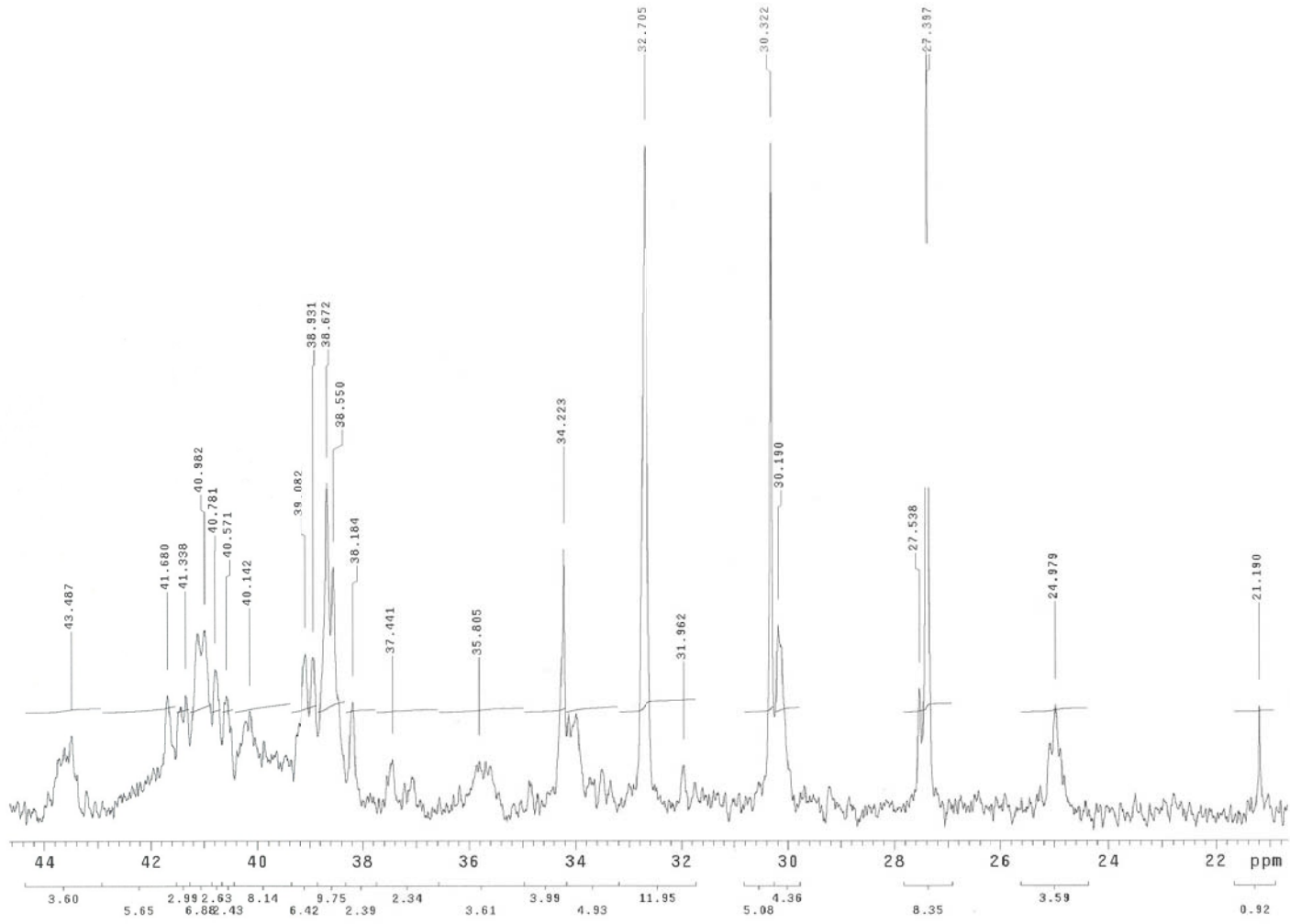
G0,40 TT

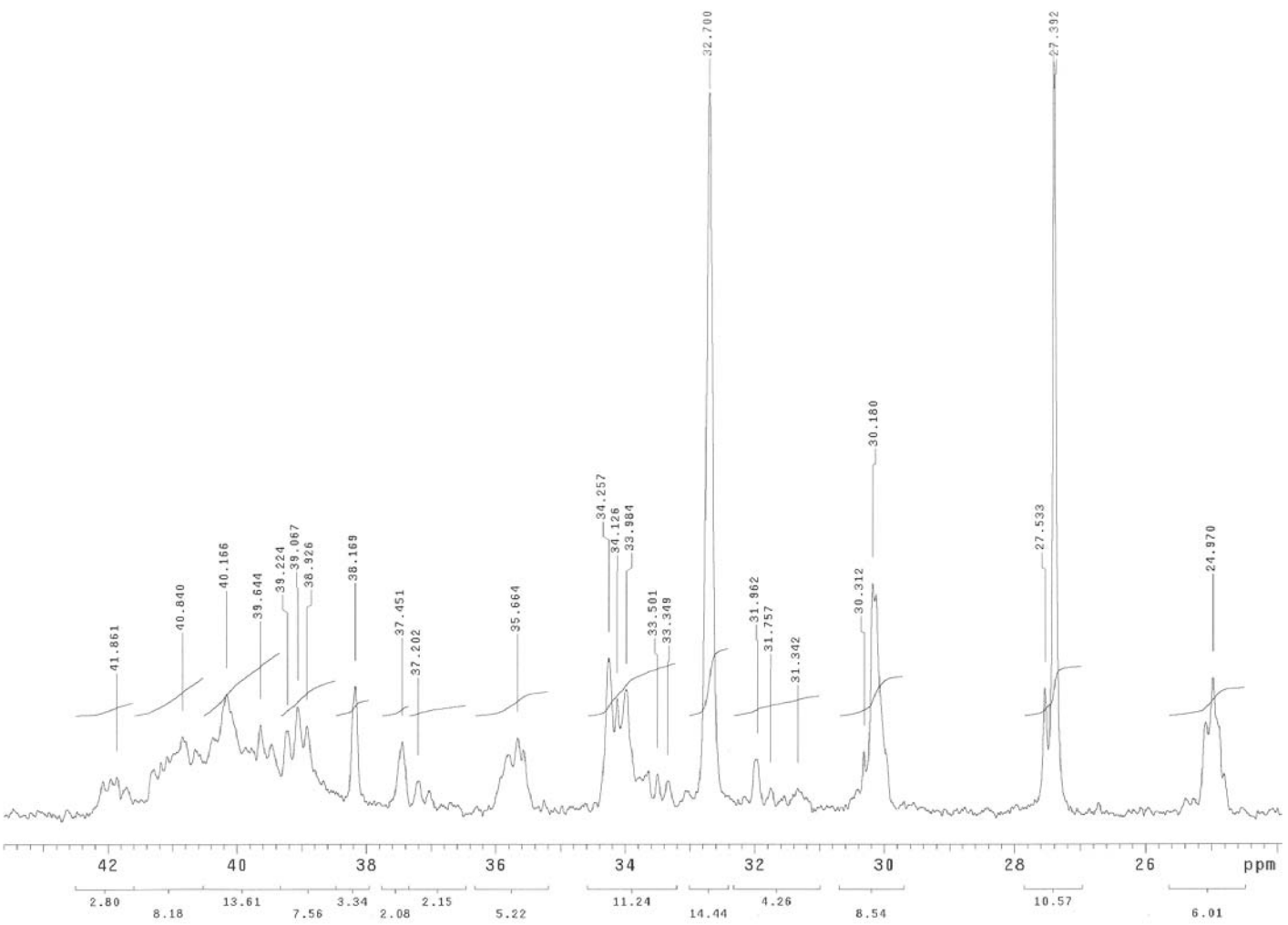
A.2 Resonancia magnética nuclear de C^{13} de G1,60



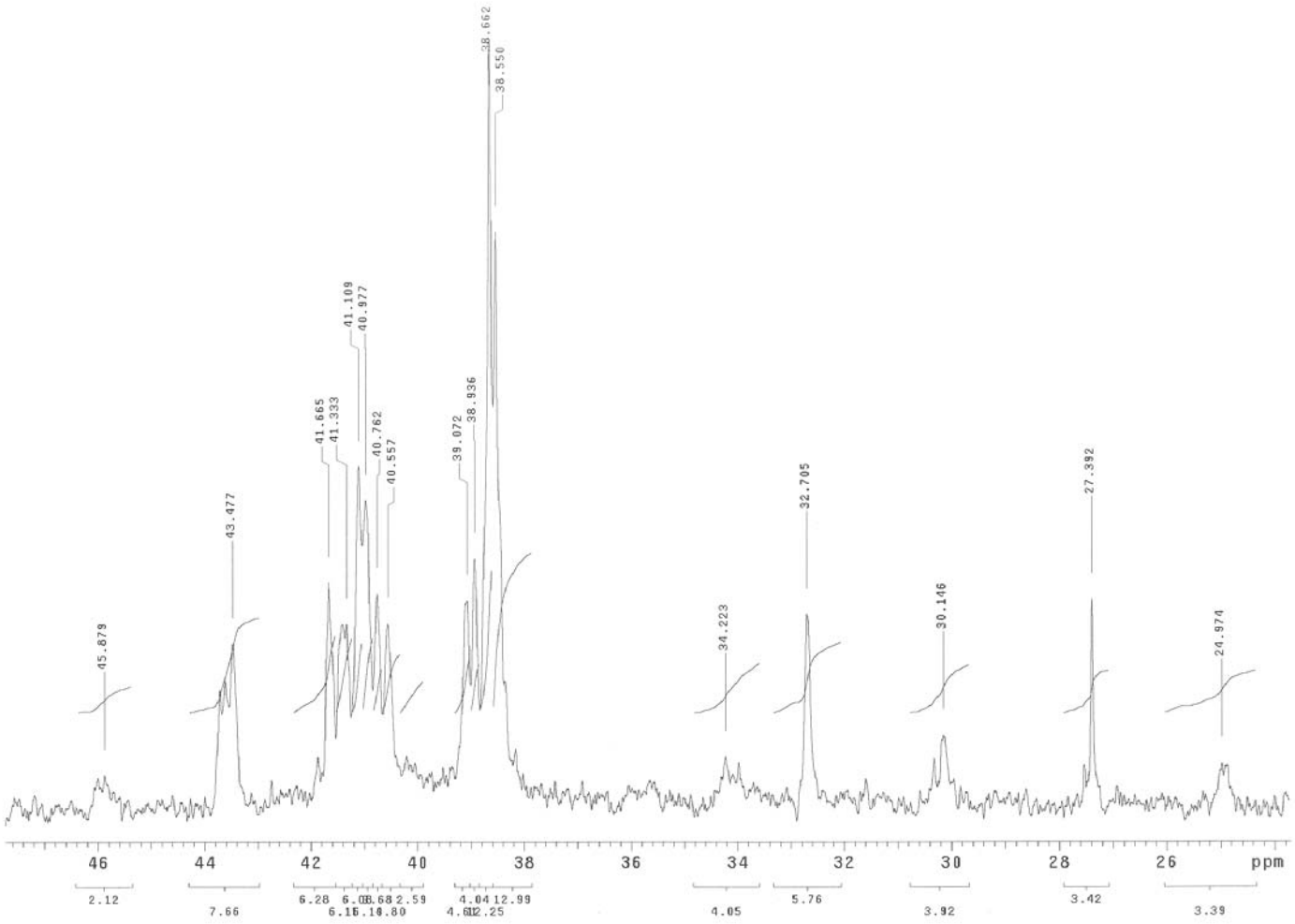
G1,60 DEPT

G1,60 C¹³



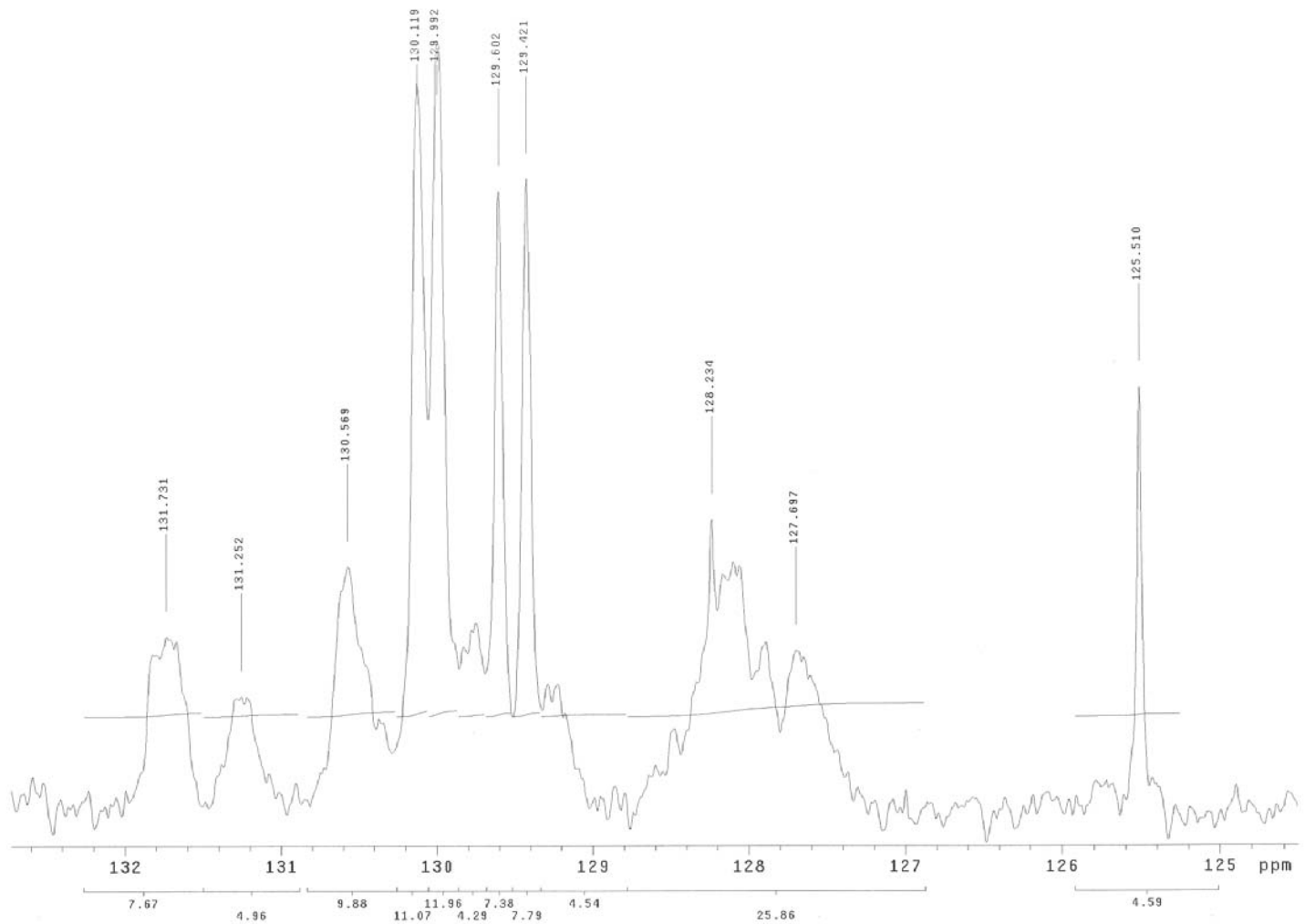


G1,60 CH₂

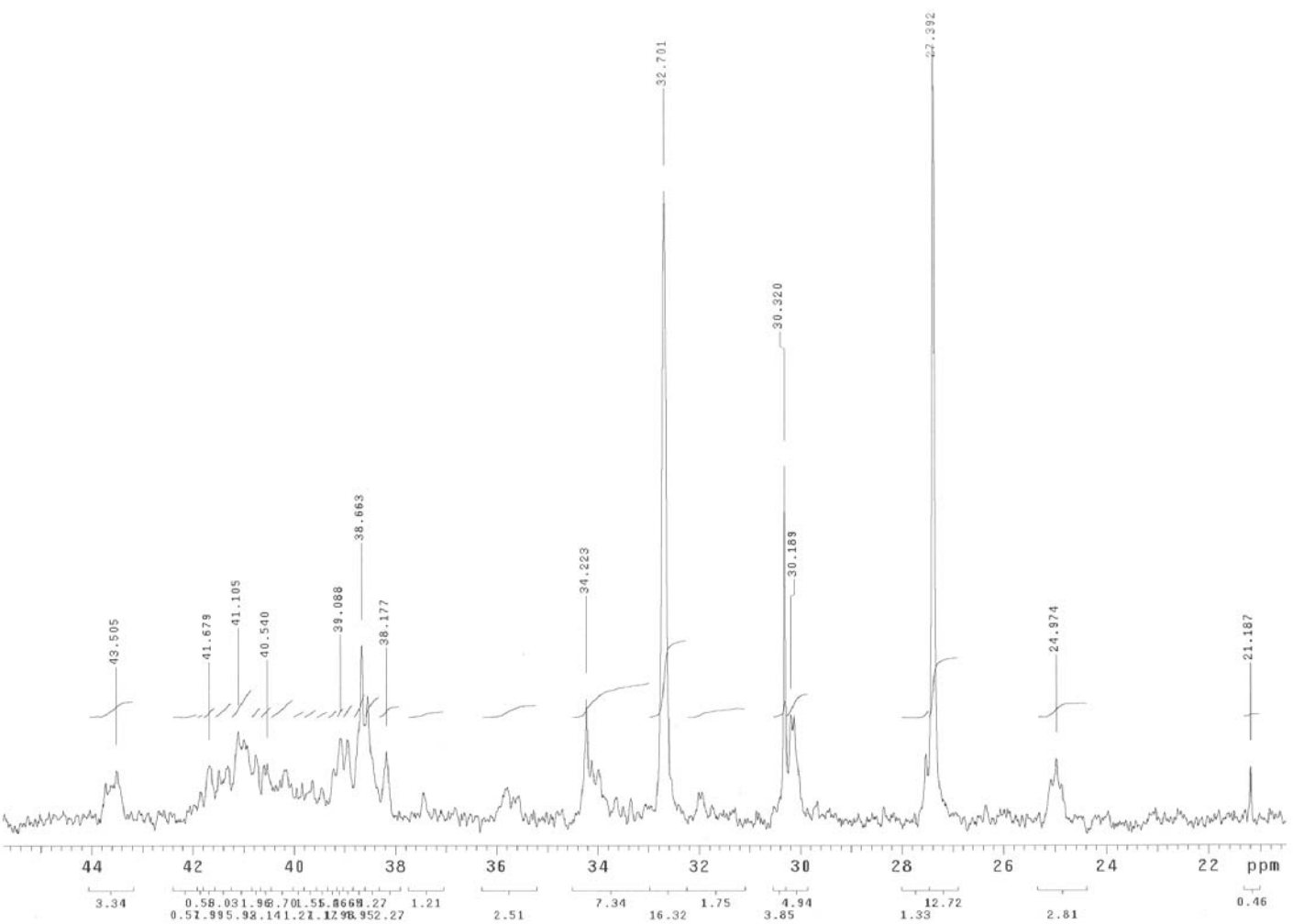


G1,60 CH

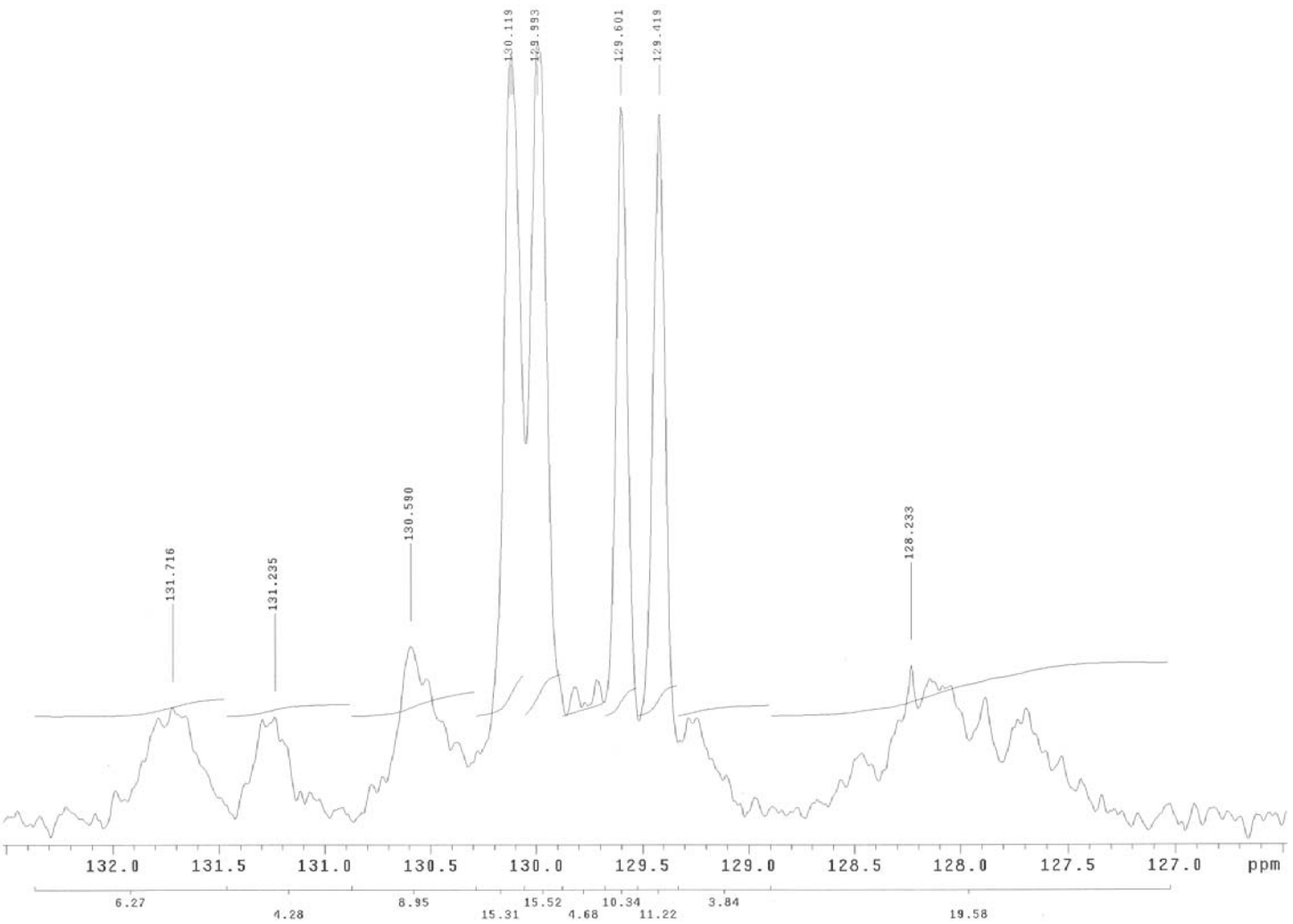
G1,60 TT



A.3 Resonancia magnética nuclear de C¹³ de G1,70

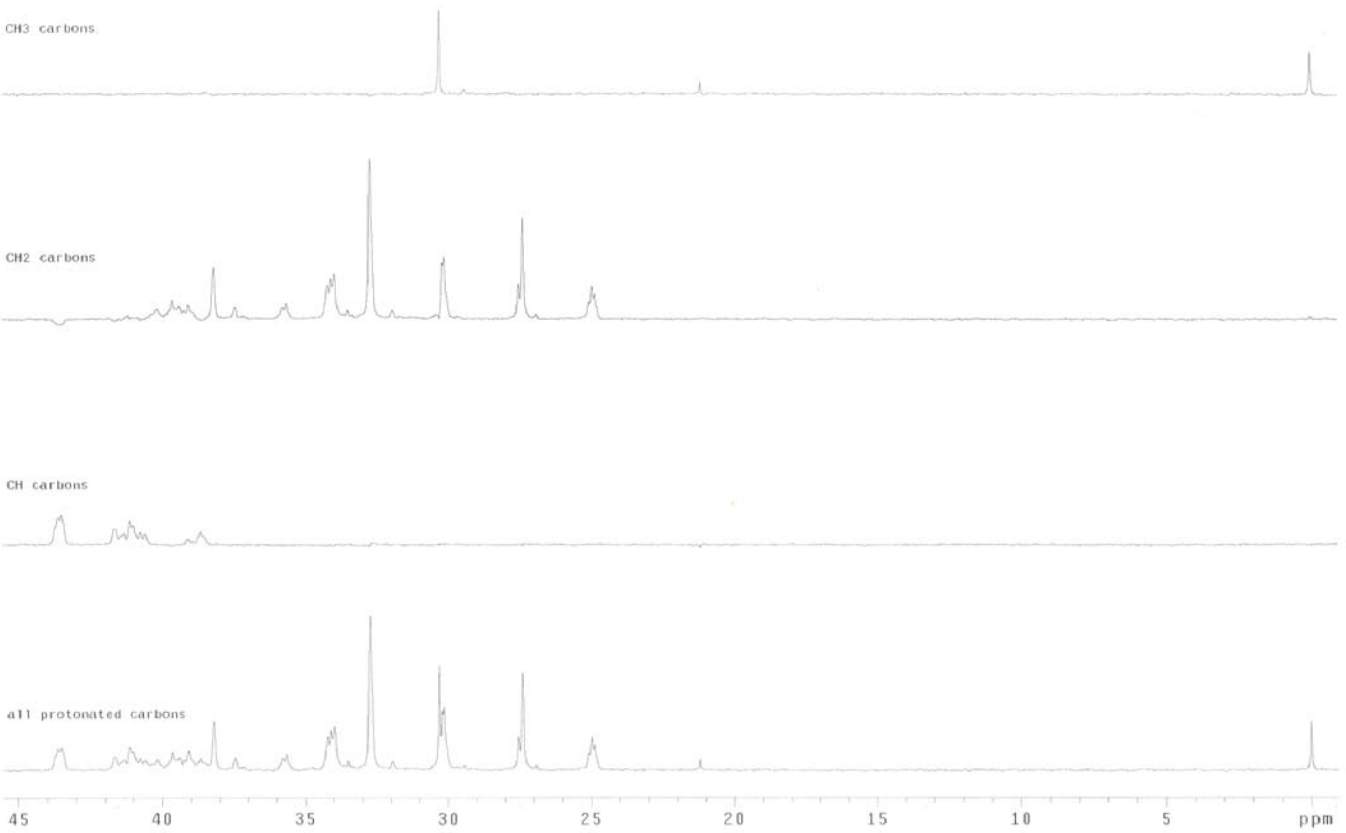


G1,70 C¹³



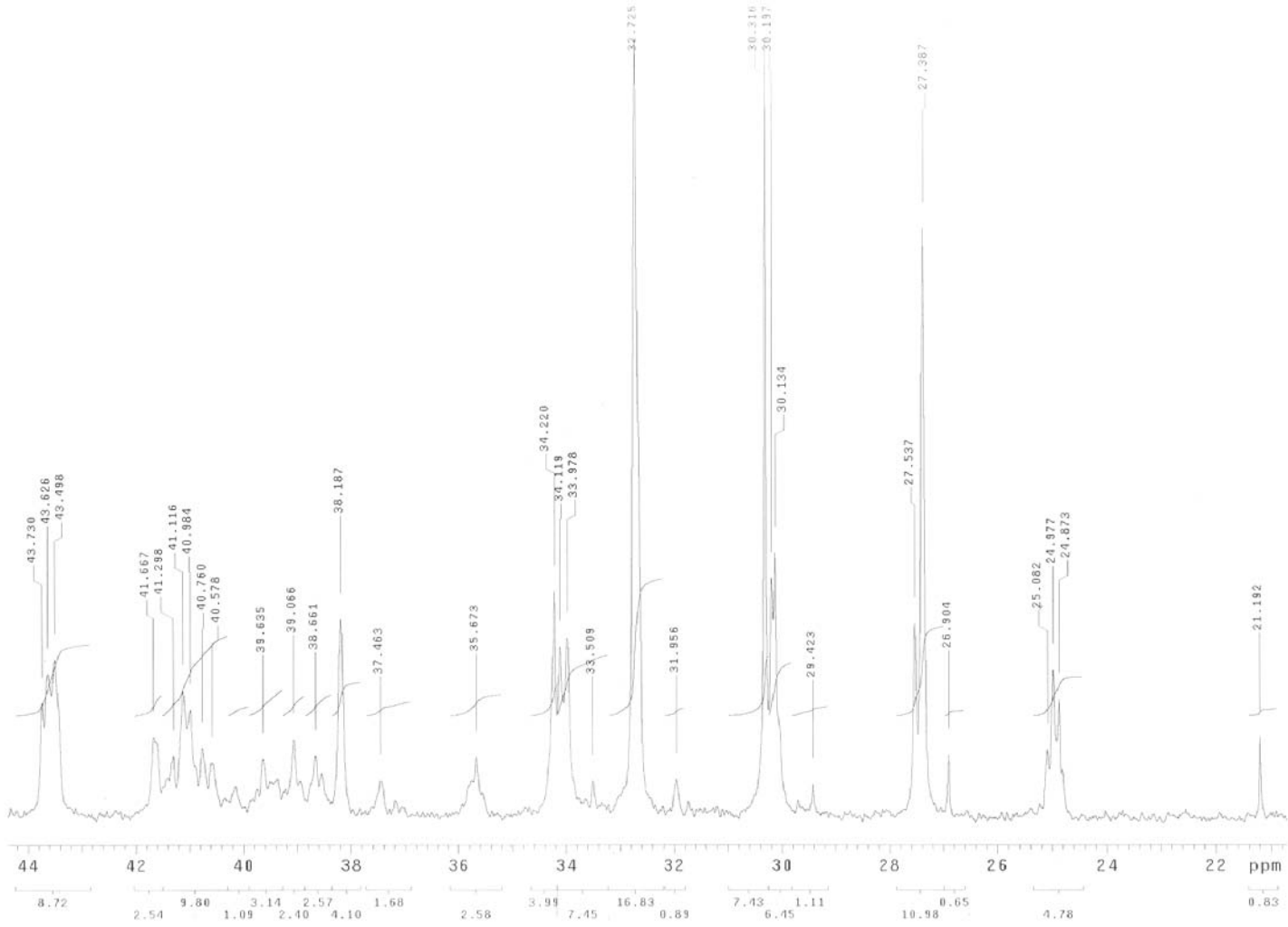
G1,70 TT

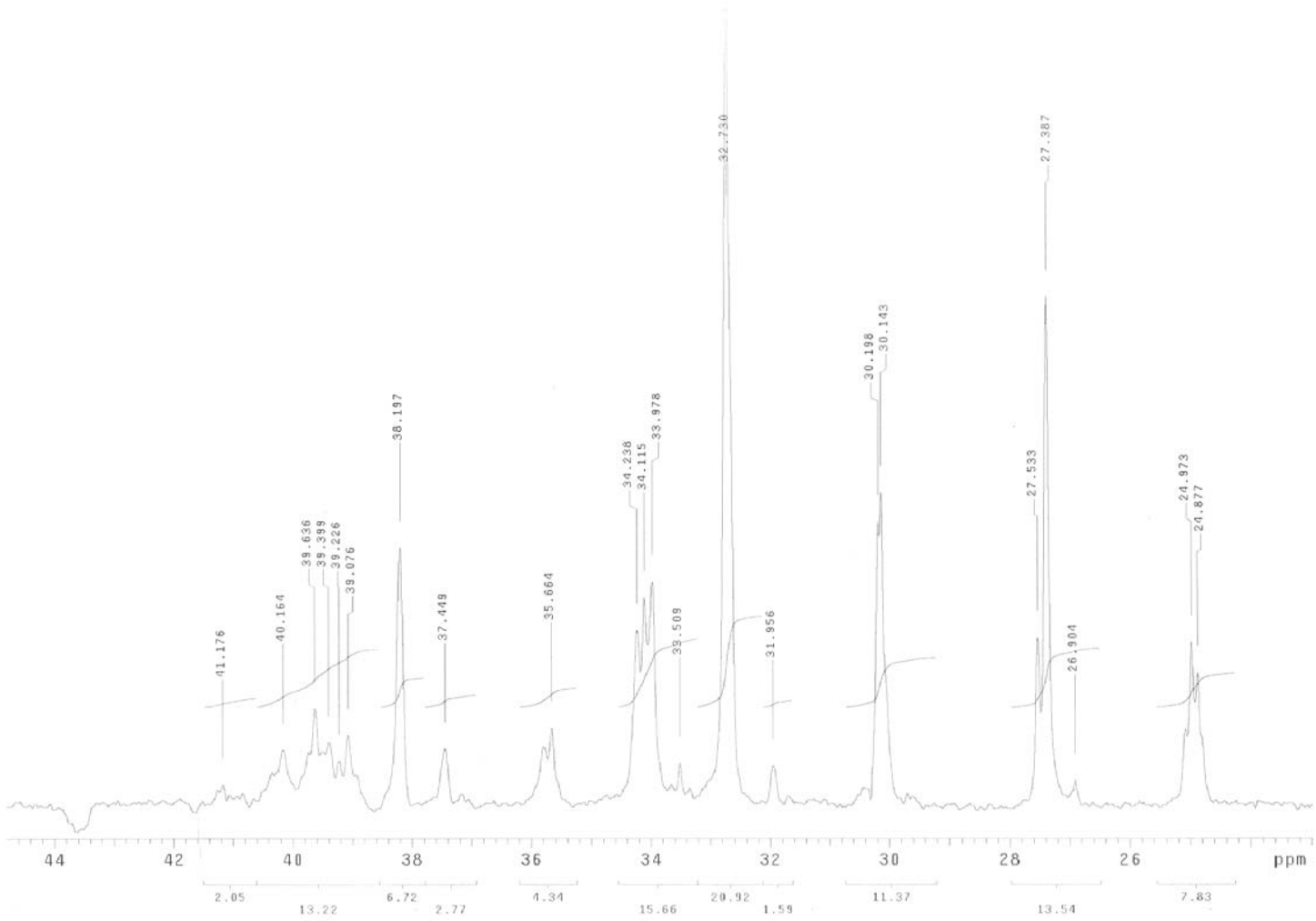
A.4 Resonancia magnética nuclear de C^{13} de G1,80



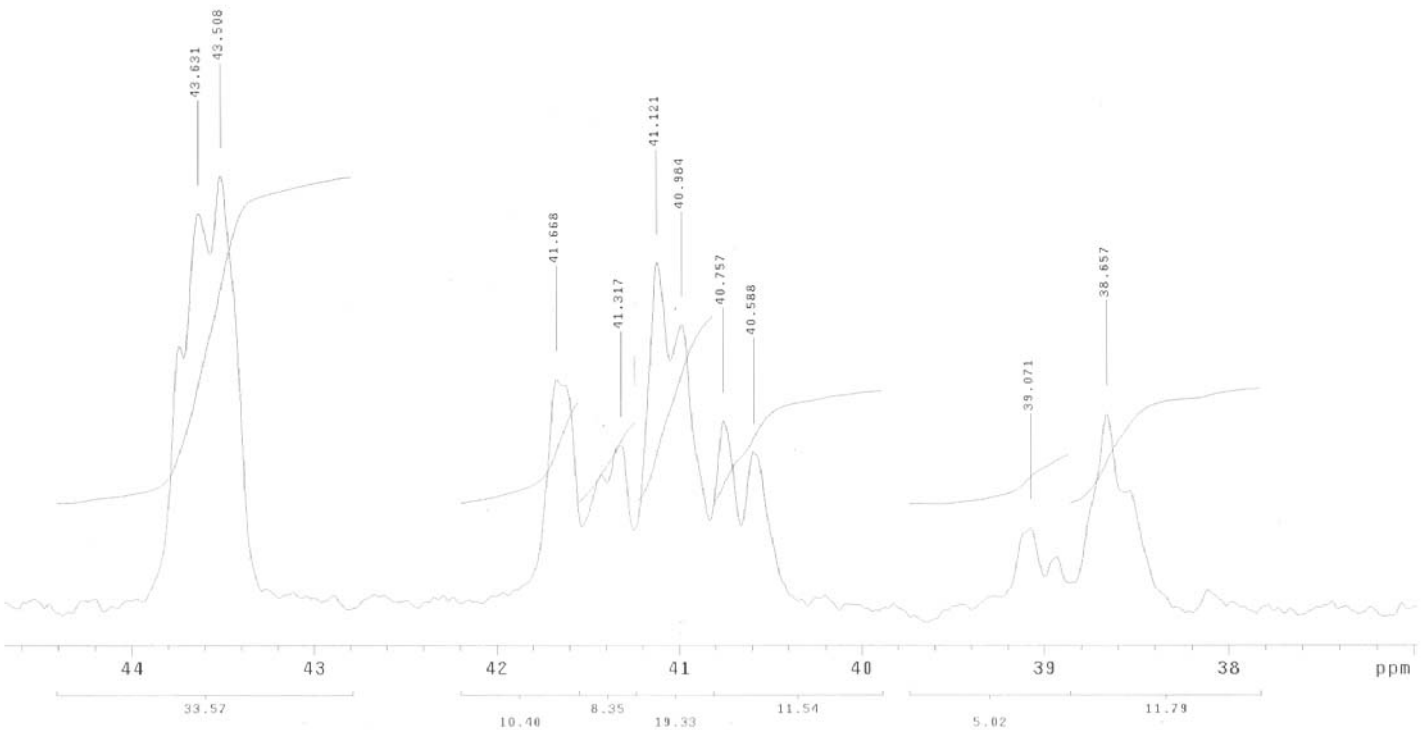
G1,80 DEPT

G1,80 C¹³



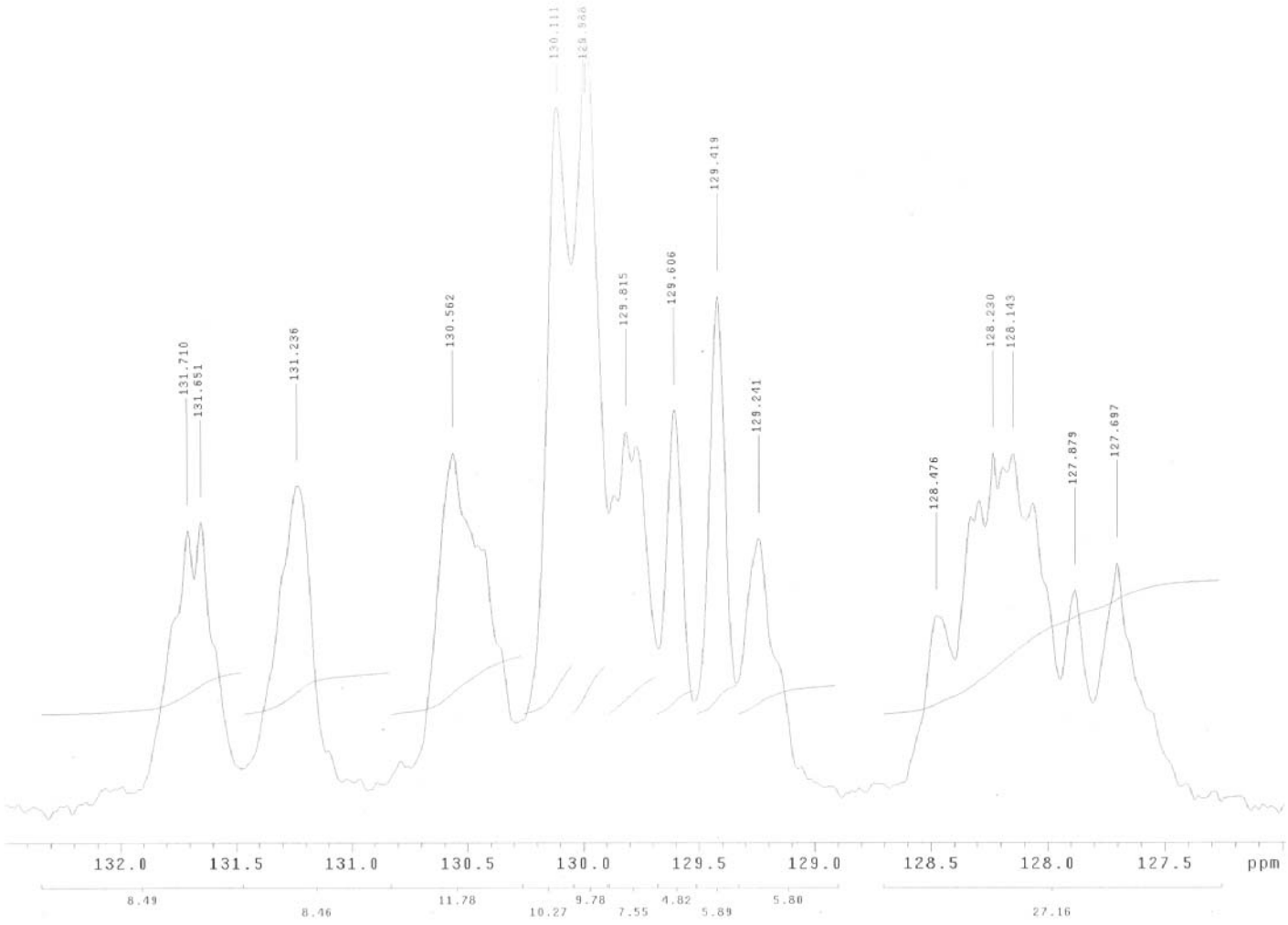


G1,80 CH₂



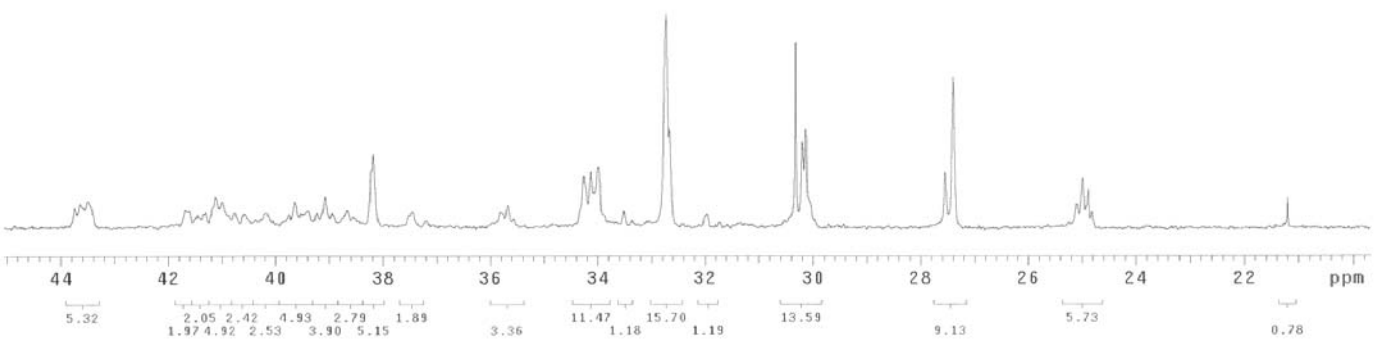
G1,80 CH

140

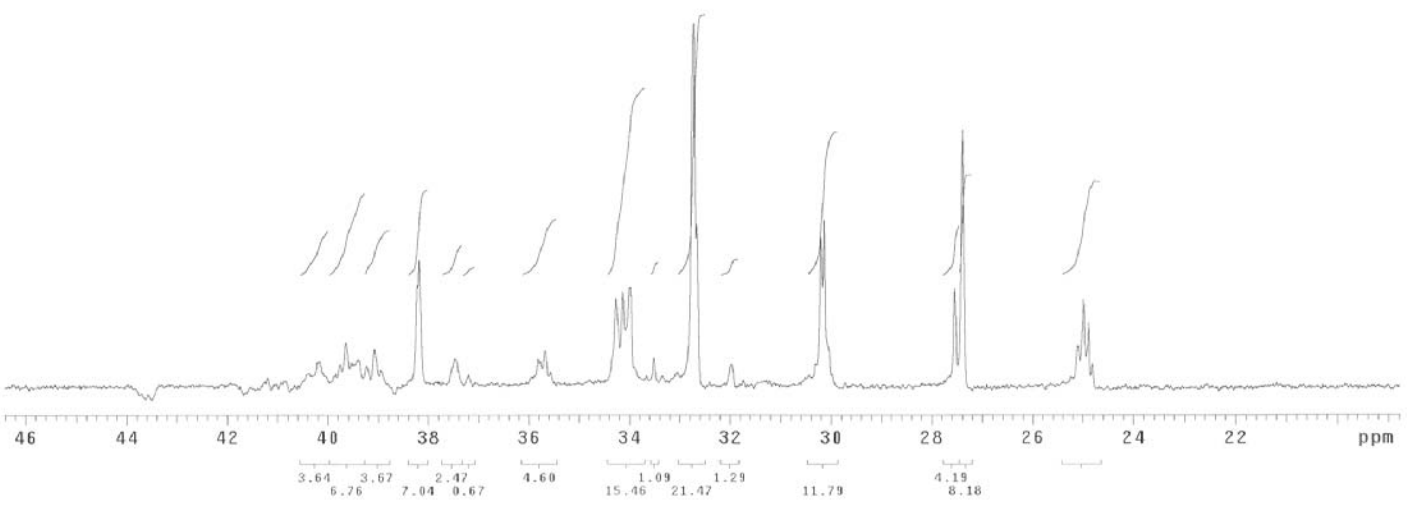


G1,80 TT

A.5 Resonancia magnética nuclear de C¹³ de G1.5,80

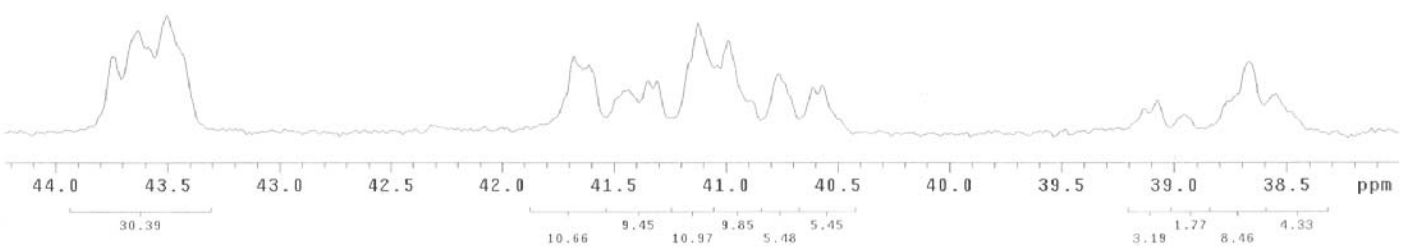


G1.5,80 C¹³

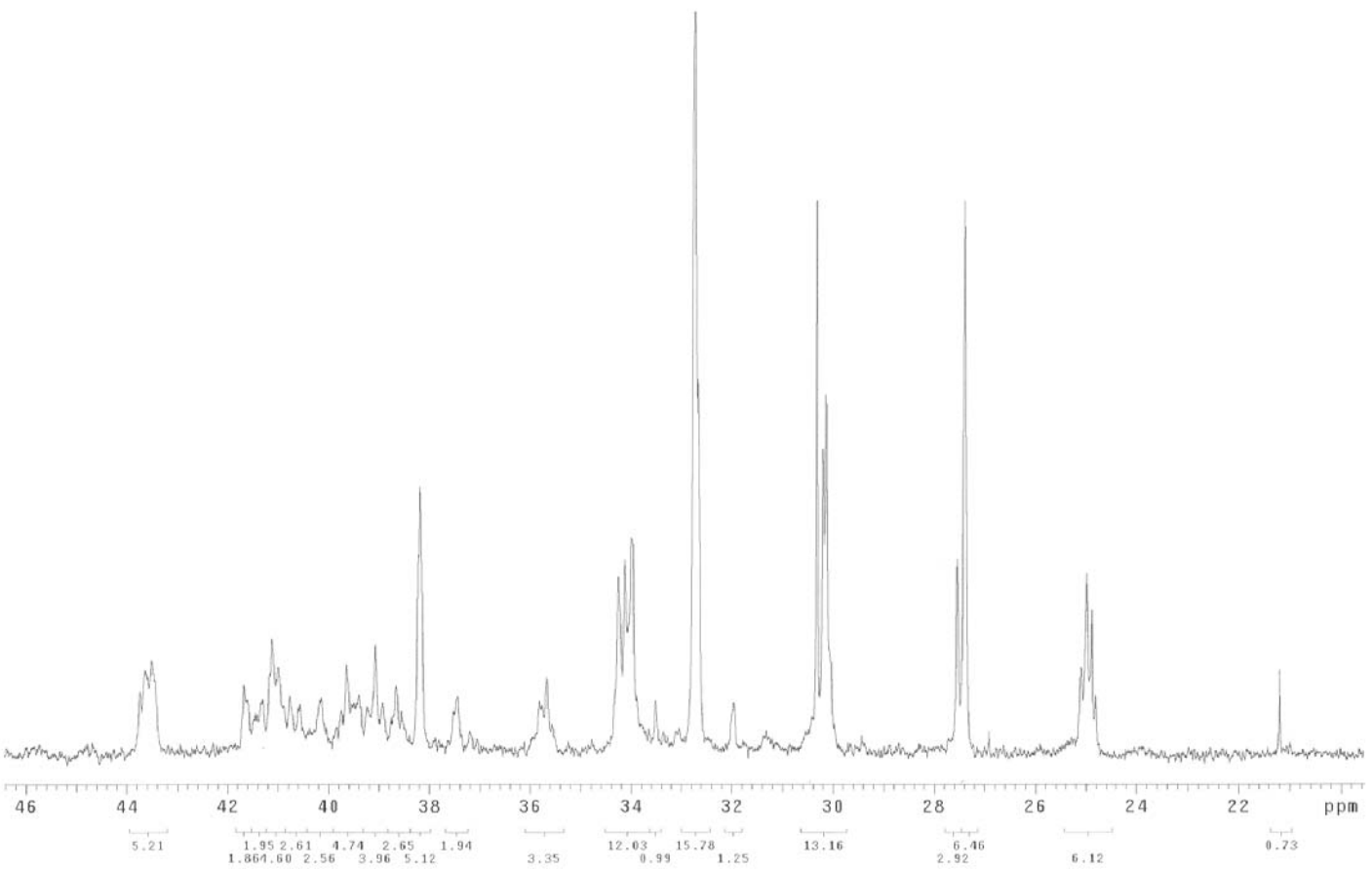


G1.5,80 CH₂

G1.5,80 CH

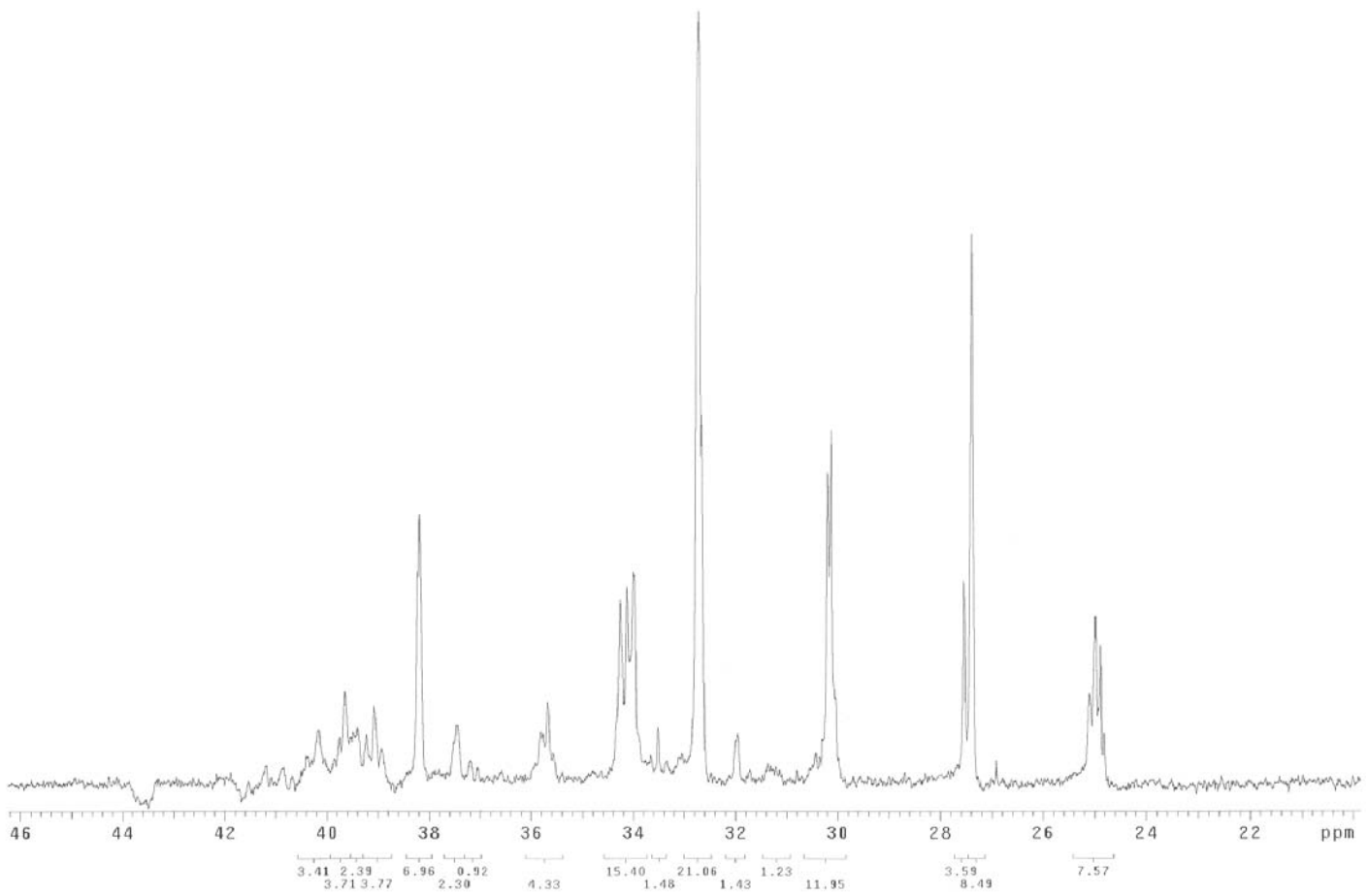


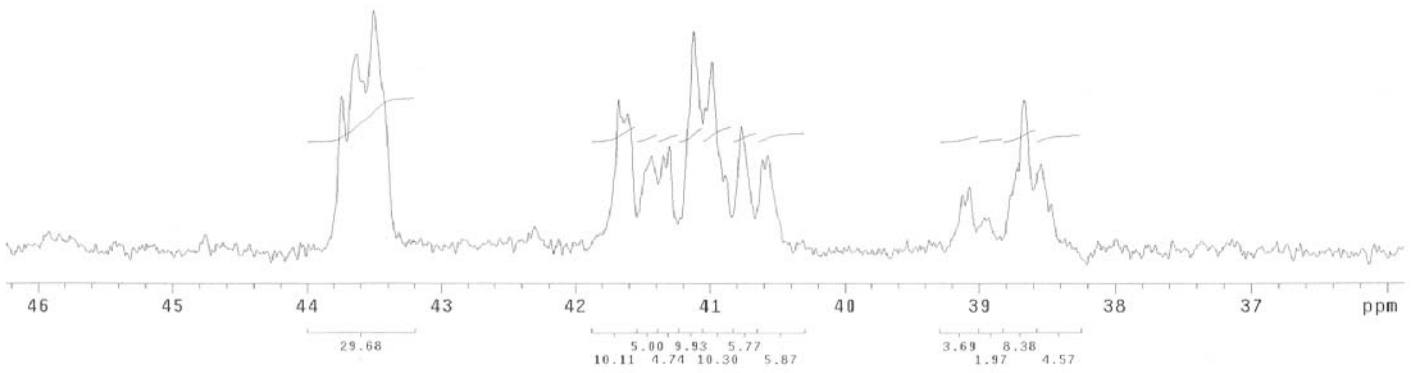
A.6 Resonancia manéfica nuclear de C¹³ de G2,80



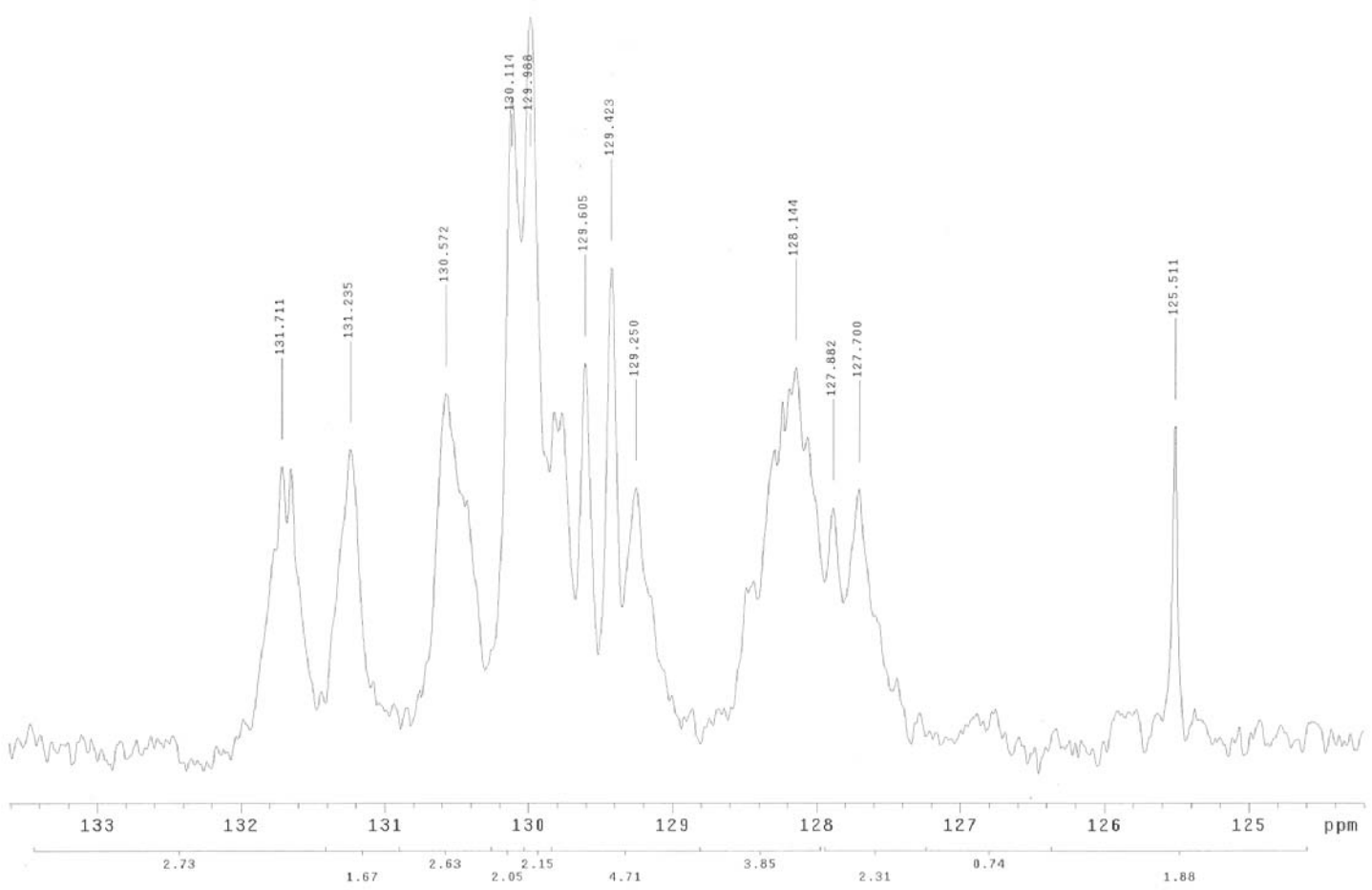
G2,80 C¹³

G2,80 CH₂





G2,80 CH



G2,80 TT

A.7 Resonancia magnética nuclear de C^{13} de polibutadieno con alto trans

