



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS MODELO DE BUTADIENO/ESTIRENO
CON ALTO CONTENIDO DE ENLACES 1,4-TRANS VÍA ANIÓNICA
VIVIENTE USANDO CATALIZADORES ORGANOMETÁLICOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

CAMPO DE CONOCIMIENTO - CAMPO DISCIPLINARIO

P R E S E N T A :

M. en ING. JUAN JOSÉ BENVENUTA TAPIA

TUTOR:

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

2006





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Leonardo Ríos Guerrero
Secretario: Dr. Enrique Chávez Castellanos
1^{er.} Vocal: Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez
2^{do.} Vocal: Dr. Vladimir Escobar Barrios
3^{er.} Vocal: Dra. Patricia Guadarrama Acosta
1^{er.} Suplente: Dr. Rafael Moreno Esparza
2^{do.} Suplente: Dr. Humberto Vázquez Torres

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Edificio E, Laboratorio L-213 Facultad de Química, UNAM



TUTOR DE TESIS:

Dr. Rafael Herrera Nájera

FIRMA

Dedicatorias

A mi Madre y a mi Padre, Zoila Tapia Cruz y Bartolo Benvenuta Pérez porque gracias a los valores que me inculcaron, al apoyo y el amor que me han brindado he podido salir adelante

A Azucena Bermúdez Núñez con quién comparto mi vida, gracias por su amor y comprensión en los momentos difíciles

A Alondra y Juan José, que son la luz que iluminan y motivan mi vida

A mis hermanos, Olga Lidia y Ramón por su ayuda desinteresada y por su amistad

Agradecimientos

Al Jurado, por su tiempo, paciencia y consejos en la revisión de éste trabajo

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por su paciencia, consejos y el apoyo brindado para la realización de este trabajo

A la Q. Marisela Gutiérrez (USAI-FQ) por su ayuda en la caracterización por infrarrojo

A la M.C Rosa Isela del Villar Morales (USAI-FQ) por su apoyo en la caracterización por RMN

Al CONACYT (registro 114091), DGEP-UNAM y el Proyecto PAPIIT 114-303-3 UNAM por las becas otorgadas

ÍNDICE

	Pág.
Lista de tablas	i
Lista de figuras	ii
Abstract	v
Resumen	vii
I. Antecedentes	
I.1 Introducción	1
I.2 Contexto	4
I.3 Objetivos	7
I.4 Hipótesis	7
II. Marco Teórico	
II.1 Polimerización aniónica “viviente”	8
II. 1.1 Iniciación	8
II. 1.2 Propagación	9
II. 1.3 Terminación	9
II.2 Polímero ramificado en estrella	10
II.2 .1 Método de brazo	10
II.2.1.1 Por terminación o desactivación empleando un electrófilo polifuncional	10
II.2.1.2 Por copolimerización de un monómero bisinsaturado	11
II.2.2 Método de núcleo	11
II.2.2.1 Por polimerización de un monómero bisinsaturado	11
II.2.2.2 Copolimerización de un monómero bisinsaturado	11
II.2.3 Funcionalización	12
II.2.3.1 Iniciadores funcionales	12
II.2.3.2 Funcionalización por terminación (desactivación inducida)	13
II.3 Polimerización aniónica de butadieno	13
II.3.1 Mecanismo de reacción	15
II.4 Mecanismo de la polimerización de dienos por coordinación	19
II.4.1 Mecanismo de la polimerización de dienos mediante Ziegler Natta	20
II.4.2 Catalizadores de tipo n^3 -alil derivados de metales de transición	21
II.4.2.1 Mecanismo de polimerización y estereoquímica con metales de transición	22
II.4.2.2 Regioespecificidad y selectividad química de la reacción de propagación	22
II.4.2.3 Cis-trans isomerismo en las reacciones de 1,4-propagación	24

II.4.2.4 Catalizadores de “tierras raras”	Pág.	25
II.5 Copolimerización		25
II.5.1 Copolimerización aniónica de butadieno y estireno		26
II.5.1.1 Copolímero de disminución gradual de la composición		26
II.5.2 Copolimerización con catalizadores de coordinación		27
II.6 Estado Amorfo y cristalino		28
II.6.1 El estado amorfo		28
II.6.2 Estado cristalino		30
II.6.2.1 Fusión		31
III. Metodología y desarrollo experimental		
III.1 Purificación de reactivos		34
III.2 Preparación del sistema catalítico		34
III.3 Polimerización		35
III.4 Caracterización		36
III.4.1 Determinación de microestructura del polibutadieno		36
III.4.1.1 Determinación de microestructura del polibutadieno por RMN ¹ H		37
III.4.1.2 Determinación de microestructura del polibutadieno por RMN ¹³ C		39
III.4.1.3 Determinación de díadas del polibutadieno		40
III.4.1.4 Determinación de microestructura y distribución monomérica de los copolímeros estireno/butadieno		43
III.4.2 Gravimetría y cromatografía por permeación en gel GPC		44
II.4.3 Calorimetría diferencial de barrido		44
II.4.4 α -Funcionalización		45
II.4.5 Difracción de rayos X		47
IV. Presentación y Discusión de Resultados		
IV.1 Reacciones de homopolimerización		48
IV.1.1 Microestructura		48
IV.1.2 Sitios activos		54
IV.1.3 Parámetros moleculares		56
IV.1.4 Cinética		58
IV.1.5 Modelo de sitios activos		62
IV.1.5.1 Esquema de reacción		63
IV.1.5.2 Balance de polímeros vivos		66
IV.1.5.3 Algoritmo de cálculo		68
IV.1.5.4 Resultados del modelo cinético de sitios activos		68
IV.1.6 Análisis térmico		78
IV.1.6 Análisis de difracción de rayos x		81
IV.1.7 Determinación de la cristalinidad		83
IV.1.8 Efecto del templado sobre la transición cristal-cristal		85
IV.1.9 Reacciones de terminación		87

IV.1.10 Acoplamiento	87
IV.1.11 ω -Funcionalización	89
IV:1.12 Carboxilación	92
IV.2 Reacciones de copolimerización	94
IV.2.1 Copolímeros en bloque	94
IV.2.1.1 Microestructura y composición monomérica	95
IV.2.1.2 Pesos y distribución moleculares	97
IV.2.1.3 Análisis térmico	98
IV.2.1.4 Difracción de rayos x	100
IV.2.2 Copolimerización simultánea de monómero	101
IV.2.2.1 Microestructura y composición monomérica	101
IV.2.2.2 Análisis térmico	104
IV.2.3 Copolímeros de distribución aleatoria	105
IV.2.4 Estudios preliminares de copolimerización	109
IV.2.4.1 Polimerización con monómeros polares	109
IV.2.4.2 Copolímeros de alto trans/alto vinilo	112
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
V.1 Conclusiones	115
V.2 Recomendaciones	117
REFERENCIAS	118

Lista de tablas

Tabla		Pág.
Tabla III.1	Señales para el cálculo de la microestructura	39
Tabla III.2	Asignación de señales ^{13}C RMN	40
Tabla III.3	Asignación completa para el polibutadieno	41
Tabla IV.1	Efecto de la variación molar de los componentes del catalizador sobre la microestructura de butadieno (temperatura de reacción 60 °C)	49
Tabla IV.2	Parámetros moleculares obtenidos de la homopolimerización de butadieno usando el sistema catalítico RLi, R_3Al y $(\text{RO})_2\text{Ba}$ (muestra de polímero final)	57
Tabla IV.3	Efecto de la temperatura sobre la microestructura de los homopolímeros con alto contenido de enlaces 1,4-trans a una relación molar Al:Li 1:1 y Li:Ba 4:1	58
Tabla IV.4	Valores de microestructura y distribución de díadas experimentales para los TPBD preparados a 40 y 80°C	62
Tabla IV.5	Valores de microestructura y distribución de díadas experimentales (exp) y obtenidos con el modelo de sitios activos (calc)	69
Tabla IV.6	Relaciones de reactividad	71
Tabla IV.7	Parámetros cinéticos de k_{ij} (intervalo de temperatura de 40-80°C)	71
Tabla IV.8	Resultados obtenidos del análisis por calorimetría diferencial de barrido de los polibutadienos sintetizados usando el sistema catalítico RLi, R_3Al y $(\text{RO})_2\text{Ba}$	79
Tabla IV.9	Datos cristalográficos	83
Tabla IV.10	Grado de cristalinidad estimado por DSC y WAXS	84
Tabla IV.11	Composición monomérica y microestructura de los copolímeros en bloque	97
Tabla IV.12	Parámetros moleculares obtenidos de la reacción de copolimerización secuencial	98
Tabla IV.13	Propiedades térmicas de los copolímeros en bloque	100
Tabla IV.14	Parámetros moleculares obtenidos para la copolimerización simultánea de butadieno y estireno con una composición de estireno de 10-20%	102
Tabla IV.15	Resultados obtenidos para los copolímeros de disminución gradual de la composición preparados a 70°C	104
Tabla IV.16	Propiedades térmicas de los copolímeros de disminución gradual de la composición	105
Tabla IV.17	Resultados de la copolimerización simultánea de butadieno/estireno (>26% estireno) sintetizados a una temperatura de 70 °C	107
Tabla IV.18	Temperatura de transición vítrea obtenida del análisis térmico y temperatura estimada con la ecuación de Fox	108
Tabla IV.19	Resultados obtenidos de la copolimerización de TPBD con TMEDA	113
Tabla IV.20	Resultados del análisis térmico de la copolimerización de TPBD con TMEDA	114

Lista de figuras

		Pag.
Figura		
Figura I.1	Isómeros del polibutadieno	4
Figura II.1	Isomerismo geométrico del polibutadieno	14
Figura II.2	Acomplejamiento del TMEDA con n-BuLi	15
Figura II.3	Acomplejamiento π del isopreno	15
Figura II.4	Estado de transición de un anillo de seis miembros	15
Figura II.5	Conformación σ -cis del isopreno	16
Figura II.6	Mecanismo propuesto por Worsfold y Bywater	17
Figura II.7	Mecanismo para la reacción de propagación cadena en la polimerización de butadieno con compuestos organolitados	19
Figura II.8	Equilibrio localizado-deslocalizado en cadenas terminales poli(butadienil)litio	19
Figura II.9	Polimerización de butadieno para dar trans-1,4 polibutadieno mediante α -TiCl ₃	21
Figura II.10	Configuración anti y syn del butadieno	22
Figura II.11	Encadenamiento del butadieno vía el enlace Mt-C ₁	22
Figura II.12	Factores que determinan la reacción del grupo n ³ -butenil	23
Figura II.13	Isomerismo cis-trans en las reacciones de propagación 1,4	24
Figura III.1	Formación del alcóxido de bario usando nonilfenol	35
Figura III.2	Esquema del sistema de polimerización	36
Figura III.3	División de un espectro de ¹ H RMN de un polibutadieno sintetizado con n-butillitio (53 % de enlaces 1,4-trans, 11% de enlaces 1,2 vinilo y 36% de enlaces 1,4 cis)	38
Figura III.4	Estructura de los dímeros (díadas) de butadieno	42
Figura III.5	Asignación de señales del espectro de un copolímero de butadieno/estireno	44
Figura III.6	Reacción de titulación de grupos carboxílicos	46
Figura IV.1	Análisis de infrarrojo para los homopolímeros sintetizados	50
Figura IV.2a	Espectros de resonancia magnética nuclear ¹ H del polímero TPBD_1	51
Figura IV.2b	Espectros de RMN ¹ H, región parafínica del polímero TPBD_1	51
Figura IV.2c	Espectros de RMN ¹ H, región oleofínica del polímero TPBD_1	52
Figura IV.3a	Espectro de resonancia magnética nuclear ¹³ C del polímero TPBD_1	52
Figura IV.3b	Espectro de RMN ¹³ C, región oleofínica del polímero TPBD_1	53
Figura IV.3c	Espectro de RMN ¹³ C, región parafínica del polímero TPBD_1	53
Figura IV.4	Efecto de la relación molar de los componentes del catalizador sobre la	54

	microestructura (polímeros TPBD_1-TPBD_8 y PBDN)	
Figura IV.5	Forma anti y syn del polibutadieno	55
Figura IV.6	Modos de reacción de una estructura alílica del polibutadieno	56
Figura IV.7	Cromatograma de un TPBD (TPBD_7)	58
Figura IV.8	Perfil de conversión vs tiempo (t)	59
Figura IV.9	Mn-vs-conversión para la reacción de homopolimerización a 50°C a una relación Al:Li 1:1 y Li:Ba 4:1	60
Figura IV.10	Determinación del orden de reacción	61
Figura IV.11	Determinación de las constantes de la ecuación de Arrhenius	61
Figura IV.12	Procedimiento de cálculo de las constantes cinéticas k_{ij}	70
Figura IV.13	Conversión de butadieno a 40 °C	73
Figura IV.14	Formación de isómeros a 40 °C	73
Figura IV.15	Formación de díadas a partir de los sitios activos cis a 40 °C	74
Figura IV.16	Formación de díadas a partir de los sitios activos trans a 40 °C	74
Figura IV.17	Formación de díadas a partir de los sitios activos vinil a 40 °C	75
Figura IV.18	Conversión de butadieno a 80 °C	75
Figura IV.19	Formación de isómeros a 80 °C	76
Figura IV.20	Formación de díadas a partir de sitios activos cis a 80 °C	76
Figura IV.21	Formación de díadas a partir de sitios activos trans a 80 °C	77
Figura IV.22	Formación de díadas a partir de sitios activos vinil a 80 °C	77
Figura IV.23	Termogramas de los homopolímeros con alto contenido de enlaces 1,4-trans sintetizados con el sistema Ba/Li/Al	79
Figura IV.24	Determinación del estado mesomórfico	80
Figura IV.25	Análisis de difracción de rayos x	82
Figura IV.26	Efecto de la cantidad de enlaces 1,4-trans sobre la cristalinidad	85
Figura IV.27	Efecto de un templado en la transición cristal-cristal del TPBD_1 (DSC)	86
Figura IV.28	Efecto de un templado en la transición cristal-cristal del TPBD_1 (difracción de rayos X)	87
Figura IV.29	Reacción de acoplamiento de butadienil litio con SiCl_4	88
Figura IV.30	Cromatograma del polímero acoplado, TPBD_AC	89
Figura IV.31	Cromatograma de un TPBD funcionalizado (TPBD_7) de peso molecular de 10,000 y polidispersidad de 1.25	90
Figura IV.32	Reacción de funcionalización con óxido de propileno	90
Figura IV.33	Espectro de infrarrojo del TPBD_OH	91

Figura IV.34	Esquema de reacción para la determinación de alcoholes mediante la acetilación con anhídridos	91
Figura IV.35	Espectro RMN ^1H del TPBD-OH	92
Figura IV.36	Reacción de carboxilación del polibutadieno mediante la adición secuencial de óxido de propileno y anhídrido ftálico	93
Figura IV.37	Espectro de infrarrojo del TPBD funcionalizado con anhídrido ftálico	93
Figura IV.38	Espectros de infrarrojo para los copolímeros STPBDS	95
Figura IV.39	Espectro de RMN ^1H del copolímeros en bloque STPBD_2	96
Figura IV.40	Espectro de RMN ^1H del copolímero en bloque STPBD_2, región oleofínica	96
Figura IV.41	Espectro de RMN ^1H del copolímero en bloque STPBD_2, región parafínica	97
Figura IV.42	Cromatogramas del copolímero dibloque STPBD_2 y tribloque STPBDS_2, con alto contenido de enlaces 1,4-trans	98
Figura IV.43	Calorimetría diferencial de barrido de los copolímeros STPBD en bloque	99
Figura IV.44	Difracción de rayos-X de copolímero en bloque	101
Figura IV.45	Espectro de RMN ^1H del copolímero de disminución gradual de la composición STPBD_T1	102
Figura IV.46	Espectro de RMN ^1H del copolímero de disminución gradual de la composición STPBD_T1, región parafínica	103
Figura IV.47	Espectro de RMN ^1H del copolímero de disminución gradual de la composición STPBD_T1, región oleofínica	103
Figura IV.48	DSC de los copolímeros de disminución gradual de la composición	104
Figura IV.49	Espectro de RMN ^1H del copolímero al azar STPB_A1	105
Figura IV.50	Espectro de RMN ^1H del copolímero al azar STPB_A1, región parafínica	106
Figura IV.51	Espectro de RMN ^1H del copolímero al azar STPB_A1, región oleofínica	106
Figura IV.52	Termograma de los copolímeros sintetizados simultáneamente con el sistema catalítico	107
Figura IV.53	Reacciones de transesterificación intra e intermolecular de la ϵ -caprolactona	109
Figura IV.54	Espectro de infrarrojo del copolímero TPBD_PCL	110
Figura IV.55	Espectro de ^1H RMN del copolímero TPBD_PCL	111
Figura IV.56	Termograma del copolímero TPBD_PCL	111
Figura IV.57	Espectro de infrarrojo para el polímero TPBD_A y el copolímero TPBD_PBDMV	113
Figura IV.58	Termograma del copolímero TPBD_PDMB	114

ABSTRACT

This thesis presents results of the polymerization of butadiene, styrene and ϵ -caprolactone by means of an anionic process that make use of cyclohexane solutions of initiators prepared with alkyl aluminium, n-buthyllithium and barium alkoxide (Al/Li/Ba). The characterization of the polymers was accomplished by means of gel permeation chromatography (GPC), carbon and protonic nuclear magnetic resonance (^{13}C and ^1H NMR, respectively), differential scanning calorimetry (DSC) and wide angle X-rays diffraction (WAXS).

Polybutadiene with relatively high content of 1,4-trans units (TPBD) have the remarkable property of being able to experience strain induced-crystallization, which improves their thermo-mechanical performance. However most of the literature on the synthesis of the TPBD via anionic solution is patented. Knowing the advantages that anionic polymerization offers, such as control on the monomer distribution along the polymer chain, molecular weight (distribution and average) and termination reactions, it was considered opportune to study the synthesis and characterization of polymers containing TPBD.

The results indicate that by controlling the composition of the ternary initiator (i.e. Al/Li/Ba molar ratio) and the temperature of the polymerization it is attainable to prepare TPBDs with well-known characteristics such as: number of 1,4-trans units (70-91%), molecular weight distribution ($1.12 < PD < 1.21$) and average molecular weight (10-180 g/gmol) as calculated from the analysis of these polymers by GPC, ^{13}C and ^1H NMR.

Analyses of a series of TPBDs by DSC and WAXS show that there is a direct relation between the microstructure of the polymer and its thermal properties. TPBDs with a number of 1,4-trans units greater than 80% are polymorphous and present two endothermic transitions: one that appears around 55°C is identified as a first order crystal-crystal phase, while the other coming out at higher temperature is considered a mesophase-fusion. TPBDs with 80 to 70% of 1-4-trans units exhibit only the crystal-crystal transition. An increase in the content of 1,4-trans units (70-90%) also causes an increase in the crystallinity degree (10 to 30%) while polymers with less than 65% of 1,4-trans units become amorphous.

It was observed that within the range of temperature investigated (40-80°C), changes in polymerization temperature affected the polymerization propagation-rate further than the number of 1,4-trans units of the produced polymer. Kinetic data were fitted with a regular equation of a first order with respect to monomer concentration and an Arrhenius-type rate coefficient. An activation energy of - 79,000 J/mol was calculated, which is similar to those reported for systems with n- and sec-buthyllithium.

It is important to emphasize that this ternary initiator system exhibits characteristics of a *living* polymerization in that: 1) the rate of the initiation process is faster than of the propagation process; 2) the monomer conversion is directly proportional to the polymer molecular weight; and 3) the chemically active TPBD is able to react with silicon

tetrachloride, propylene oxide, styrene or ϵ -caprolactone to produce a four-arms star-like TPBD, an OH- ω -functionalized TPBD, a block copolymer of TPBD and polystyrene, or a block copolymer of TPBD and polycaprolactone, respectively.

Also, the *living* polystyrene was able to initiate the polymerization of butadiene producing a block of TPBD with practically the same percentage of 1,4-trans units as the TPBD obtained with same ternary initiator and just butadiene. Consequently, it was possible to produce block (SB and SBS) as well as random copolymers of butadiene and styrene. In contrast, only the poly(butadiene-caprolactone) was achievable, since the polycaprolactone active site was unable to polymerize butadiene due to the occurrence of various undesirable side reactions.

The simultaneous copolymerization of butadiene and styrene with a relatively small number of styrene (c.a. 20 wt%) produce polymers with a random monomers distribution higher than that of copolymers initiated with just n-buthyllithium (35% vs. 10%). On the other hand, when the monomers mixture has more than 30 wt% of styrene the produced polymers exhibited in actual fact a random distribution.

Thermal properties of these block copolymers SB and SBS were similar to those of the corresponding polystyrene and TPBD, which is important for the production on composed materials. These polymers presented a regular microstructure that makes them susceptible to experience *induced-crystallization*, as happens to natural rubber. The presence of crystallites in the deformed material and the derived stress from a *strain induced crystallization* results in an improvement of its properties such as green strength, building tack and the processability.

Another type of di-block polymers was prepared: polybutadiene composed of two blocks, one with high 1,4-trans units (90%) and the other with low 1,4-trans units (20%). This type of polybutadienes were produced by means of two-step sequential process: first a block of TPBD was produced by polymerizing approximately half of the desired amount of butadiene in a cyclohexane solution of the ternary initiator; then, given amount of tetramethylethylenediamine was added to the reactor, to produce the low 1,4-trans units polybutadiene block.

These results allow one to establish that by controlling the composition of the ternary initiator, the quantity of monomers and the addition of other reagents it is possible to prepare polymers containing high 1,4-trans polybutadiene, with well-delineated molecular characteristic, such as polybutadiene microstructure, monomeric distribution, chain architecture and molecular weight, which determine the thermal behavior of these polymers.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la síntesis de polímeros de butadieno, estireno y ϵ -caprolactona vía polimerización aniónica usando iniciadores solubles en hidrocarburos basados en alquilo de aluminio, alquilo de litio y un alcóxido de bario (Al/Li/Ba). Los polímeros obtenidos fueron caracterizados mediante cromatografía por permeación en gel, (GPC), resonancia magnética nuclear de protón y carbono (^1H y ^{13}C NMR, respectivamente), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X de amplio ángulo (WAXS).

Los polibutadienos con un alto contenido de enlaces 1,4-trans (TPBD) son capaces de experimentar una cristalización inducida por deformación, lo cual mejora sus propiedades termomecánicas. Sin embargo, la información referente a la síntesis de TPBD vía polimerización aniónica en solución se encuentra solo en patentes. Considerando las ventajas que la polimerización aniónica presenta, como, control de la distribución monomérica de la cadena polimérica, peso molecular (peso molecular promedio y distribución de pesos moleculares) y la posibilidad de llevar a cabo reacciones de terminación, se consideró conveniente estudiar la síntesis y caracterización de polímeros conteniendo TPBD.

Los resultados obtenidos indicaron que controlando la composición del iniciador ternario (por ejemplo la relación molar Al/Li/Ba) y la temperatura es posible preparar TPBDs con control de la microestructura 60-91% de enlaces 1,4 trans, la distribución del peso molecular ($1.12 < M_w/M_n < 1.21$) y el peso molecular promedio (10-180 g/gmol) de acuerdo a los valores obtenidos del análisis de los polímeros por GPC, ^{13}C and ^1H NMR.

El análisis por DSC y WAXS de una serie de TPBDs, mostró que la microestructura del polímero juega un papel determinante en sus propiedades térmicas. Se obtuvieron polímeros polimorfos con un contenido de enlaces 1,4-trans mayor al 80%, los cuales presentan dos transiciones endotérmicas una transición de la forma monoclinica a hexagonal, la cual se presenta a una temperatura menor a 55 °C); y la transición de mesofase a fundido, que se manifiesta a una temperatura mayor a 55 °C). Los polímeros con un contenido de enlaces 1-4-trans en el intervalo de 80 a 70% presentaron solo la primera transición; en tanto que aquellos polímeros con una microestructura con menos del 69% de enlaces 1,4-trans resultaron ser amorfos.

Se observó que dentro del intervalo de temperatura estudiado (40-80 °C), el efecto de la temperatura de polimerización no es considerable, sin embargo; la rapidez de propagación resultó ser muy sensible al cambio de temperatura. Los datos cinéticos se ajustaron a una cinética de primer orden obteniendo una energía de activación de -79,000 J/mol, valor que está dentro del intervalo de los valores reportados para la polimerización de butadieno con n-butil litio sin modificadores de microestructura.

Es importante enfatizar que el sistema de iniciador terciario, presentó carácter “viviente” mostrando las siguientes características: 1) la rapidez del proceso de iniciación es mayor

que la del proceso de propagación, 2) la conversión de monómero es directamente proporcional al peso molecular y 3) el sitio activo puede reaccionar con tetracloruro de silicio, óxido de propileno, estireno o ϵ -caprolactona para producir TPBDs en forma de estrella, OH- ω funcionalizados, copolímeros en bloque de TPBD y estireno o un copolímero en bloque de TPBD y policaprolactona respectivamente.

El poliestireno “vivo” obtenido con el iniciador pudo iniciar la polimerización de butadieno, produciendo un bloque de TPBD con prácticamente el mismo porcentaje de enlaces 1,4-trans que el obtenido en la reacción de homopolimerización de butadieno con el sistema iniciador ternario. Consecuentemente, fue posible producir copolímeros en bloque y al azar. En contraste, solo fue posible preparar el copolímero en bloque poli(butadieno-caprolactona) dado que el sitio activo de la policaprolactona no puede llevar a cabo la polimerización de butadieno ya que ocurren reacciones laterales indeseables.

La copolimerización simultánea de butadieno y estireno con una cantidad de estireno menor al 20% en peso, dio como resultado copolímeros con una distribución más al azar que los copolímeros obtenidos usando n-butil litio como iniciador (35% vs 10%). Por otro lado, cuando la cantidad de estireno en la mezcla de reacción fue mayor a 30% los copolímeros mostraron una distribución esencialmente al azar.

La copolimerización en bloque no modificó de manera importante las propiedades térmicas correspondientes de cada uno de los homopolímeros constituyentes lo cual puede ser una ventaja en el caso de las propiedades mecánicas que dependen de la orientación de las estructuras microdominios. Los polímeros preparados presentaron una microestructura regular, de tal manera que permiten suponer que podrían experimentar una “cristalización inducida” por deformación como ocurre con el hule natural; lo que trae consigo un mejoramiento de sus propiedades como, por ejemplo la resistencia a la tensión, resistencia al rasgado, fatiga por flexión y la procesabilidad.

Se observó también que el sistema presentó una reactividad que permitió la formación de copolímeros de butadieno con diferente microestructura (alto trans- medio vinilo). Este tipo de polibutadienos fueron producidos por medio de un proceso secuencial en dos etapas: primero se formó un bloque de TPBD mediante la polimerización en ciclohexano de aproximadamente la mitad de la cantidad deseada de butadieno usando el sistema de iniciador ternario, una vez concluida la reacción de polimerización de este bloque, se adicionó tetrametil-etilén-diamina al medio de reacción y enseguida la cantidad restante de butadieno para producir un segundo bloque de un bajo contenido de enlaces 1.4-trans.

Los resultados obtenidos permiten establecer que controlando la composición del iniciador, la cantidad de monómeros y la adición de otros reactivos, es posible preparar polímeros con polibutadieno de alto contenido de enlaces 1,4-trans, con buen control de características moleculares, tales como microestructura del polibutadieno, distribución monomérica, arquitectura de la cadena y peso molecular, las que determinan el comportamiento térmico de esos polímeros.

I.1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros han existido en forma natural desde el principio de la vida y juegan un papel determinante en las proteínas, DNA, RNA y polisacáridos en plantas y animales. Desde hace tiempo el hombre ha explotado los polímeros de origen natural para proveerse de vestido, abrigo, herramientas y otros requerimientos.

Los hules naturales, por ejemplo, han sido utilizados desde hace mucho tiempo; alrededor del año 500 D.C, en el México prehispánico los indios jugaban con pelotas a base de hule natural el poli(isopreno). Hoy en día se tienen identificados alrededor de 400 árboles capaces de producir hule natural [Young, 1981; Billmeyer, 1984].

Sin embargo se acepta que los orígenes de la industria de polímeros empezaron en el siglo XIX cuando se realizaron importantes descubrimientos concernientes a la modificación de ciertos polímeros naturales. Los primeros polímeros que se sintetizaron se obtenían a través de transformaciones de polímeros naturales. En 1839 Charles Goodyear realizó el vulcanizado del caucho. El nitrato de celulosa se sintetizó accidentalmente en el año 1846 por el químico Christian Friedrich Schönbein y, en 1868, John W. Hyatt sintetizó el celuloide a partir de nitrato de celulosa.

El primer polímero totalmente sintético se obtuvo en 1909, cuando el químico belga Leo Hendrik Baekeland fabrica la baquelita a partir de formaldehído y fenol. Otros polímeros importantes se sinterizaron en años siguientes, por ejemplo el poliestireno (PS) en 1911 o el poli(cloruro de vinilo) (PVC) en 1912.

Antes de 1920 los químicos dudaban de la existencia de moléculas que tuvieran pesos moleculares mayores de unos cientos. Este limitado punto de vista fue cambiado por Hermann Staudinger, un químico alemán con experiencia en el estudio de compuestos naturales como el hule y la celulosa.

En contraste al razonamiento prevaleciente de esas sustancias como agregados de pequeñas moléculas, Staudinger propuso, en el año de 1926, que estaban formadas de macromoléculas compuestas de 10,000 o más unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes y formuló una estructura para el hule basando en la repetición de unidades de estireno (referido como monómero). Por su contribución a la química, Staudinger recibió el premio nobel en 1953. Los términos polímero y monómero se derivaron de las raíces del griego poli (muchos), mono (uno) y meros (parte).

La Segunda Guerra Mundial contribuyó al avance en la investigación de polímeros, por ejemplo, fue muy importante la obtención del caucho sintético para sustituir al caucho natural por. En 1950 el alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta desarrollaron los catalizadores de Ziegler-Natta y obtuvieron el Premio Nobel de Química en 1963. Otro Premio Nobel de Química fue concedido por sus estudios de polímeros a Paul Flory en 1974.

Desde la segunda mitad del siglo XX se han venido desarrollando nuevos métodos de obtención de polímeros; por ejemplo, se desarrollaron catalizadores metalocénicos, fibras de alta resistencia, cristales líquidos poliméricos, polímeros conductores, etc. En el año 2000 Alan Heeger, Alan Mac Diarmid y Hideki Shirakawa recibieron el Premio Nobel de Química por el desarrollo de polímeros conductores.

En el caso particular del área conocida como polimerización aniónica los primeros trabajos tuvieron lugar a principios de 1900. La reacción de metales alcalinos con dienos y estireno para dar polímeros fue reportado por varios autores. Existía confusión acerca del tipo de mecanismo de polimerización involucrado e incluso, después de la demostración de Staudinger del carácter de cadena de tales polimerizaciones, las especies propagantes en la reacción, no fueron identificadas positivamente como un radical libre o como un anión [Staudinger, 1920].

Sólo a través del trabajo de Higginson y Wooding de la polimerización homogénea de estireno por amida de potasio en amoniaco líquido [Higginson y Wooding, 1952], de Robertson y Marion de la polimerización de butadieno por sodio en tolueno y más tarde de Szwarc y colaboradores [Szwarc et al., 1956] se reveló la verdadera naturaleza de polimerización aniónica. Los trabajos del profesor Szwarc sobre polímeros vivientes abrieron el campo de la polimerización aniónica como la conocemos hoy.

En la actualidad se dispone de una amplia variedad de polímeros que satisfacen una buena parte de nuestras necesidades primarias y muchos de nuestros gustos. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de recursos que se destina al estudio y producción de este tipo de materiales, a la fecha su producción es mucho más tecnológica que científica.

Es común que primero se produzca un cierto polímero y luego, de acuerdo con las propiedades que demuestre tener, se encuentre su aplicación. Es evidente que el *diseño a la medida* basado en un enfoque tecnológico es mucho más caro que el que se podría lograr mediante un enfoque científico.

Por lo que respecta al aspecto ingenieril, se está procurando desarrollar el enfoque científico, investigando cómo las características de cierto polímero determinan su comportamiento. Para ello es preciso producir polímeros con características bien conocidas, determinar su comportamiento fisicoquímico y, finalmente, mediante un análisis profundo, explicar las relaciones estructura/propiedad que se hayan podido observar en el caso de estudio.

En este sentido, es importante llevar acabo dichos estudios básicos utilizando sistemas relativamente sencillos, es decir, *polímeros modelo*, que representen adecuadamente el sistema complejo que se pretende explicar; además, que la caracterización del polímero, así como el análisis de su comportamiento sean tan completos como sea posible.

Para producir *polímeros modelo* es preciso seleccionar adecuadamente tanto los monómeros que se pretende investigar, como el método de polimerización. Atendiendo a la

importancia que tienen en la industria de los materiales compuestos a base de copolímeros de estireno y butadieno (SBR) en este trabajo se han seleccionado dos tipos de monómeros: dienos y estirenos. Dicha selección se hizo atendiendo a las características que exhiben cada uno de ellos una vez polimerizados; *grosso modo* los dienos confieren al copolímero cierta flexibilidad, mientras que los estirenos le proporcionan rigidez.

En términos generales, en el presente proyecto doctoral se propone investigar la síntesis y caracterización de copolímeros a base de monómeros diénicos/estirénicos, que se obtengan vía polimerización aniónica en solución, empleando como iniciador un complejo organometálico en base a Ba, Al y Li o Mg. En última instancia, se pretende contribuir al esclarecimiento de las relaciones *microestructura/propiedad* que se dan entre los materiales poliméricos.

I.2 CONTEXTO

El polibutadieno es uno de los materiales sintéticos más ampliamente conocido y utilizado para mejorar las propiedades viscoelásticas de materiales compuestos, tales como llantas [Kang y Poulton, 1997; Lynch, 2000, Mark, 1985], plásticos de ingeniería [Kang y Poulton, 1997; Katime et al., 1994, Rivera et al., 2005], adhesivos [Kang y Poulton, 1997; Brosse et al. 1987] y asfalto modificado [Liu y Lu, 1995; Vargas et al., 2005]. Este polímero puede presentar diferentes isomería y configuraciones en función de la cantidad relativa de sus isómeros 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-vinilo (Figura I.1) y del arreglo de éstos en la cadena polimérica.

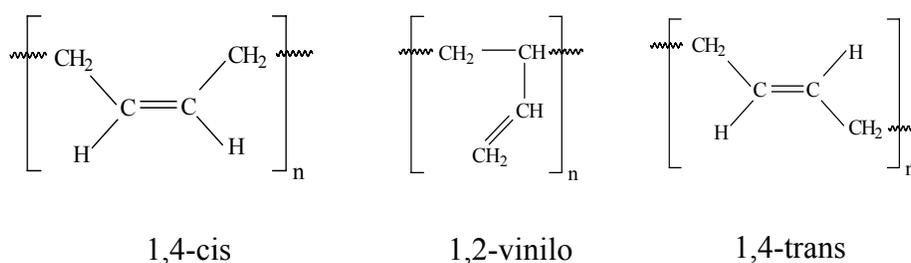


Figura 1.1 Isoméros del polibutadieno

Como es de esperarse, sus propiedades dependen de dicha composición isomérica, llamada también microestructura [Morton, 1983; Hsieh y Quirk, 1996; Beylen et al., 1988]. Así, por ejemplo, un polibutadieno con una predominante configuración de enlaces 1,4-cis (93-98%) presenta excelentes propiedades elásticas, por lo que es usado principalmente en la fabricación de neumáticos mostrando un excelente desempeño a bajas temperaturas, pero con una pobre tracción en terreno mojado. Un alto contenido de enlaces 1,2-vinilo puede permitir una mejor tracción aunque a expensas de sacrificar las propiedades elásticas.

Dependiendo de su cantidad de enlaces 1,4-trans, el polibutadieno puede ser un elastómero (70 al 90% de enlaces 1,4-trans) o una resina termoplástica (>90% de enlaces 1,4-trans) con un alto grado de cristalinidad. En este último caso, debido a que el polibutadieno contiene una gran cantidad de dobles enlaces, puede mezclarse y curarse para tener el comportamiento de un elastómero.

En general, se considera que este tipo de polímeros pueden presentar propiedades similares o aun mejores que las del hule natural, específicamente se ha demostrado que los polímeros con un alto contenido de enlaces 1,4-trans tienen un grado considerable de cristalinidad y son susceptibles de experimentar una cristalización inducida por deformación lo cual mejora propiedades como la resistencia a la tensión, resistencia al rasgado y fatiga por flexión [Aida et al., 1992; Stadler y Gronski, 1986; Castner, 1998]. Además, exhiben una mayor estabilidad oxidativa y resistencia a la abrasión así como excelentes propiedades dinámicas como resistencia a la deformación, al impacto y baja resistencia al rodamiento, las cuales son necesarias para un óptimo desempeño de los neumáticos. Es por ello que

estos polímeros pueden utilizarse en la formulación de materiales compuestos para mejorar la procesabilidad, lo cual resulta especialmente importante en la fabricación de neumáticos [Gent y Zhang, 2001; He et al., 2003; He et al., 2004; de Zaraus, 1978].

De ahí que se mantenga el interés en determinar los procesos y condiciones de polimerización que permitan la síntesis de polímeros con bloques de polibutadieno con una microestructura bien definida, como por ejemplo con un contenido de enlaces 1,4-trans relativamente alto [Hargis, et al., 1987; Halasa y Patterson, 1991; Hsu y Halasa, 1992; Kang y Poulton, 1997; Castner, 1998; Sandstrom y Roennau, 2000; Lynch, 2000 y He et al., 2004; Iwamoto y Ikai, 1999].

En general, al polibutadieno con un contenido del isómero 1,4-trans mayor del 70 % se le denomina trans-1,4 polibutadieno y se abrevia PTBD. Se adopta esta nomenclatura porque la intención de este trabajo fue la de producir este tipo de polímero.

Boor, Jr. [Boor, 1979] y colaboradores han producido PTBD utilizando catalizadores de Ziegler-Natta con base en metales de transición, tales como Ni, Co, Ti, V. En estos sistemas los catalizadores son generalmente insolubles en disolventes de hidrocarburos, dan lugar a polímeros cuyo nivel de ramificación crece con el grado de polimerización, por lo que los polímeros obtenidos por esta vía presentan una distribución de pesos moleculares bastante amplia (>5), los cuales tienen una pobre procesabilidad, además de una baja resistencia al impacto y a la deformación [Lynch, 2000].

Otro método de polimerización que se ha reportado implica el uso de catalizadores con base en tierras raras [Jenkins, 1985] como sales orgánicas ácidas de la serie de los lantánidos; por ejemplo, versato de didimio (una mezcla de tierras raras compuesta de 72% de Nd, 20% de La y 8% de Pr). También en este caso es posible obtener una estereoespecificidad alta ($>90\%$ de enlaces 1,4-trans); sin embargo, en estos sistemas generalmente se tiene una actividad catalítica baja (40 a 50%) y se obtienen polímeros de bajo peso molecular. Además, en ambos casos las reacciones de funcionalización o de copolimerización son difíciles de lograr debido al envenenamiento del catalizador y otras reacciones laterales. En el caso de la copolimerización se tiene una fuerte selectividad del catalizador hacia uno de los monómeros [Porri y Giarruso, 1989].

Por otro lado, los procedimientos de polimerización aniónica se han sustentado en el uso de complejos catalíticos con base en compuestos organometálicos de metales alcalinos del grupo IA, metales del grupo IIA y IIIA de la tabla periódica [de Zaraus, 1978; Bingham et al., 1985; Hargis et al., 1987; Halasa y Patterson, 1991]. Por un lado se ha encontrado que cuando se utilizan metales del grupo II (a excepción del Be y Mg) los complejos catalíticos son difíciles de sintetizar y presentan una baja actividad de polimerización [Bingham, et al., 1985]. En otros casos se requieren bajas temperaturas (menos de 20°C) para obtener contenidos de enlaces 1,4-trans superiores al 80%, lo cual los inhabilita para propósitos industriales [de Zaraus, 1978].

Otros sistemas aniónicos basados en el uso de complejos de potasio han permitido obtener altos contenidos de enlaces 1,4-trans (aproximadamente 90-95%) con una adecuada actividad; sin embargo, estos sistemas no han exhibido carácter “viviente”, además de que se producen como subproducto pequeñas cantidades de 1,4-trans polibutadieno insoluble, por lo cual el producto final no es homogéneo ni en peso molecular ni en microestructura [Halasa y Patterson, 1991 a y b].

Por último, debe mencionarse que son patentes la mayoría de los trabajos en los cuales se reporta la síntesis vía polimerización aniónica en solución de copolímeros con bloques de polibutadieno con un alto contenido de enlaces 1,4-trans [de Zarauz, 1978; Bingham et al., 1985; Van der Huizen; 1991], y no se tiene noticia de ningún estudio sistemático de relación estructura/propiedad de los polibutadienos con un contenido relativamente alto de enlaces 1,4-trans obtenidos vía este sistema de polimerización.

Por lo tanto, se consideró conveniente estudiar el efecto de la microestructura del polibutadieno sobre el comportamiento térmico, grado de cristalinidad y tendencia al mesomorfismo tanto de este homopolímero como en copolímeros con diferente distribución morfológica.

Para ello se llevó a cabo la síntesis de homopolímeros de butadieno y copolímeros de butadieno y estireno con un alto contenido de enlaces 1,4-trans mediante el método de polimerización aniónica, para mantener un buen control sobre parámetros tales como microestructura, distribución de pesos moleculares, morfología y funcionalidad del grupo terminal. La macroestructura de los polímeros y el peso molecular se controlaron mediante el ajuste de la composición del iniciador, el cual comprende un complejo organometálico basado en n-butil litio ($n\text{-(C}_4\text{H}_9\text{)Li}$), triocil aluminio [$\text{Al(C}_8\text{H}_{17}\text{)}_3$] y etil-hexóxido de bario $(\text{RO})_2\text{Ba}$.

Los polímeros obtenidos fueron analizados por cromatografía por permeación en gel, GPC, espectroscopias de infrarrojo, FTIR, resonancia magnética nuclear, RMN, calorimetría diferencial de barrido, DSC y difracción de rayos X de amplio ángulo, WAXS.

Una vez hechos los señalamientos anteriores se plantea realizar un estudio en el que los objetivos principal y específicos se mencionan a continuación.

I.3 OBJETIVOS

OBJETIVO PRINCIPAL

Sintetizar copolímeros de butadieno y estireno con alto contenido de enlaces 1,4-trans, con distribución monomérica y morfología bien definidas, utilizando para ello catalizadores preparados *in-situ* a partir de compuestos organometálicos de Ba, Al y Li.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcanzar el objetivo principal antes mencionado se deberán de cumplir los siguientes objetivos parciales:

- Preparar catalizadores basándose en compuestos organometálicos de Ba, Al y Li, que sean capaces de polimerizar monómeros diénicos y estirénicos.
- Determinar las condiciones de polimerización que permitan obtener polibutadieno con un alto contenido de enlaces 1,4-trans con un adecuado control del peso molecular
- Establecer el carácter “viviente” del sistema de reacción mediante el uso de reacciones de funcionalización y acoplamiento de la cadena terminal
- Determinar las condiciones de polimerización que permitan sintetizar copolímeros estireno-butadieno con un alto contenido de enlaces 1,4-trans, controlando la distribución monomérica y morfológica de los diferentes monómeros que constituyan el polímero en cuestión.
- Caracterizar los homopolímeros y copolímeros obtenidos, de tal manera que se puedan establecer relaciones entre la estructura y las propiedades de dichos polímeros.

I.4 HIPÓTESIS

En la polimerización aniónica en solución de dienos y estirenos, la composición del catalizador o sistema catalítico determina las características del polímero, las que a su vez determinan el comportamiento del polímero, tanto solo como formando parte de materiales compuestos. Entre las características que son de interés en este proyecto destacan las siguientes: i) distribución monomérica; ii) peso molecular y distribución de pesos moleculares para los homopolímeros y pesos moleculares de cada uno de los bloques y global en el caso de los copolímeros iii) morfología y iv) microestructura, en el caso de los polibutadienos.

II. MARCO TEÓRICO

La reactividad del sitio activo de los sistemas como el estudiado en este trabajo de investigación no ha sido completamente elucidada, sin embargo dada las características observadas (carácter "viviente", control de parámetros estructurales, etc.), la especie activa debe tener ciertas características similares a las especies que intervienen en la polimerización aniónica de butadieno y estireno-butadieno con el n-BuLi como iniciador con o sin modificadores de microestructura. Ese tipo de sistemas han sido estudiados durante mucho tiempo y, aunque todavía existen controversias del mecanismo de reacción involucrado, se tiene mayor información acerca de las variables que intervienen en el proceso de polimerización así como de la naturaleza del sitio activo; lo que puede servir como base para ayudar a entender los resultados obtenidos con el sistema catalítico del presente estudio. Por esta razón, a continuación se presenta una somera descripción de dichos procesos de polimerización.

II. 1 Polimerización aniónica "viviente"

La polimerización por vía aniónica es un proceso de adición nucleofílica de un anión o un radical aniónico al monómero. Cada unidad monomérica es acomplejada y polarizada sobre un centro positivo (un metal fuertemente electropositivo conocido como contraión) y la cadena creciente esta representada por un anión. El centro activo se regenera en cada paso del proceso de polimerización, este proceso puede ser representado por la siguiente ecuación.



Donde:

M_n^- es la cadena creciente que posee un anión

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

M es el monómero

En la polimerización aniónica se presentan tres reacciones características de una polimerización "viva": iniciación, propagación (presentes en cualquier reacción de polimerización) y terminación (inducida).

II. 1.1 Iniciación

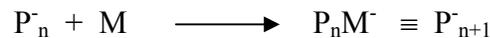
Consiste en la generación del centro activo o anión "vivo", IM^- a través de la reacción de una molécula del iniciador (generalmente un compuesto organometálico I^-) con una de monómero con cierto carácter electrofílico M, capaz de estabilizar al anión mediante la deslocalización de carga, mediante una adición nucleofílica [Hsieh y Quirk. (1996)].



En la polimerización aniónica los iniciadores usados son los metales alcalinos, alcalinotérreos y compuestos orgánicos de los mismos metales, de entre éstos, los compuestos organolitados son una clase muy importante debido a su estabilidad y solubilidad en disolventes de hidrocarburos, propiedades estrechamente vinculadas a la covalencia parcial del enlace C-Li y a su tendencia a la agregación.

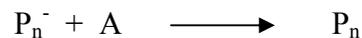
II. 1.2 Propagación

Son todas aquellas reacciones en las que ocurre la adición de una molécula de monómero M, a un centro activo más pequeño: “monómero vivo” o “polímero vivo”, P_n^- según sea el caso, dando como resultado el correspondiente intermediario reactivo (“polímero vivo”, P_{n+1}^-) con un aumento en el peso molecular y mayor en una unidad de monómero. La repetición cíclica de estos pasos elementales permite el crecimiento ordenado del polímero, lo que permite obtener polímeros modelo. Así mientras en el sistema no se tengan sustancias próticas, capaces de desactivar los sitios activos, se tendrá “polímero vivo” capaz de reaccionar frente a diferentes especies.



II. 1.3 Terminación

Bajo las condiciones experimentales apropiadas la terminación espontánea es evitable y tiene lugar sólo cuando la cuando la cantidad de monómero existente se agota, o bien se añade alguna especie electrofílica, A, que desactive al polímero vivo P_n^- , finalizando así el crecimiento de la cadena; debido a que se obtiene un producto incapaz de continuar polimerizando, P_n , al monómero:



Las polimerizaciones aniónicas “vivientes” proceden en ausencia de reacciones de terminación o transferencia de cadena espontáneas, con lo que las cadenas poliméricas de propagación retienen sus grupos terminales carbaniónicos activos.

Mediante este tipo de polimerización es posible sintetizar macromoléculas con un buen control de parámetros estructurales y de composición, tales como peso molecular, distribución de pesos moleculares, distribución monomérica, microestructura, debido a su alta reactividad y carácter “viviente”, es posible sintetizar estructuras macromoleculares bien definidas como copolímeros en bloque, estrellados o con grupos funcionales. Sin embargo, debido a la reactividad del sitio activo hacia sustancias tales como el oxígeno, dióxido de carbono, la humedad y, en general, hacia las sustancias próticas, la reacción de polimerización aniónica debe llevarse a cabo en condiciones de alta pureza y bajo atmósfera inerte.

A continuación se explican brevemente la formación de estructuras macromoleculares en forma de estrella y polímeros funcionalizados.

II.2 Polímero ramificado en estrella

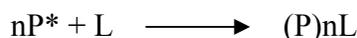
El interés en los polímeros acoplados se basa en su morfología compacta y elevada densidad de segmento en comparación con sus contrapartes lineales con idéntico peso molecular, y a que la presencia de ramas o brazos en los polímeros influye en sus propiedades físicas, como la cristalinidad y la viscosidad de disolución, lo cual probablemente se debe a que la interpenetración de las moléculas ramificadas es mayor que aquella que presentan sus contrapartes lineales [Hsieh y Quirk, 1996; Rempp et al., 1994; Roovers, 1985].

Las reacciones de acoplamiento se basan en el empleo de compuestos capaces de desactivar dos o más cadenas poliméricas activas sirviendo como unión entre las mismas, con lo cual es posible la obtención de polímeros con morfologías específicas en función del número de cadenas poliméricas que se encuentren unidas al agente acoplante o núcleo (Hsieh y Quirk, 1996). En el caso de polímeros aniónicos, es posible obtener un polímero lineal con polidispersidad relativamente baja (<1.1), que al acoplarse mediante especies tales como el SiCl_4 pueden producir polímeros con un grado de acoplamiento específico y una eficiencia de acoplamiento de hasta el 95%. A continuación se describen los métodos más empleados para la síntesis de los polímeros estrellados o ramificados.

II.2.1 Método de brazo

II.2.1.1 Por terminación o desactivación empleando un electrófilo polifuncional

Se sintetizan polímeros lineales con un grupo carbaniónico terminal “vivo”; estos polímeros constituirán los brazos, o las ramas, de la estrella. La longitud promedio del brazo está dada por el cociente molar de monómero a iniciador y posee una distribución de peso molecular estrecha. El polímero “activo” $n\text{P}^*$, reacciona con el electrófilo polifuncional, L (acoplante) en cantidades estequiométricas. La desactivación debe ser rápida, cuantitativa y libre de reacciones laterales [Rempp et al., 1994; Eschwey et al., 1973; Hsieh y Quirk, 1996; Tsitsilians et al., 1991; Lutz y Rempp, 1988].



El grado de acoplamiento promedio (f), o el número de brazos/núcleo estará determinado la composición del electrófilo [Hsieh y Quirk, 1996; Tsitsilians et al., 1991]. Los acoplantes más comunes incluyen aquéllos que poseen enlaces Si-Cl. A continuación se muestra la reacción entre la cadena polimérica activa y uno de este tipo de acoplante.



Entre las ventajas de dicho método están que el brazo se caracteriza aisladamente y posee una polidispersidad baja, el grado de acoplamiento se conoce a priori y la desventaja es que no se pueden funcionalizar las puntas de los brazos.

II.2.1.2 Por copolimerización de un monómero bisinsaturado

En este método se sintetizan polímeros lineales “vivos” y se copolimerizan con una pequeña cantidad de monómero bisinsaturado (divinilbenceno, etiléndimetacrilato). Se genera un núcleo pequeño y entrecruzado, del cual parten las ramas empleadas (f) para su iniciación. El número de ramas dependerá de la relación molar monómero bisinsaturado/sitios activos, de la concentración global de monómero bisinsaturado en la mezcla reaccionante y de la naturaleza del disolvente [Tsitsilians et al., 1991; Rempp et al., 1994].

Dado que se puede caracterizar en forma separada el brazo o polímero lineal precursor, el grado de acoplamiento se determina a partir de mediciones del peso molecular de dicho precursor y del polímero acoplado. Un ejemplo de este método es la preparación de un polímero en forma de estrella por copolimerización de divinilbenceno con poli(butadienil) litio.

Las ventajas son la caracterización aislada del brazo y estrecha distribución de pesos moleculares además de que la longitud de cadena puede ser elegida previamente. Mientras que la desventaja que se tiene es que el grado de acoplamiento de la estrella no se conoce a priori.

II.2.2 Método de núcleo

II.2.2.1 Por polimerización de un monómero bisinsaturado

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

Es importante llevar a cabo esta polimerización a concentraciones diluidas de monómero bisinsaturado con la finalidad de mantener a las partículas dispersas y así restringir la agregación de los núcleos formando partículas insolubles (gel). El tamaño y el grado de acoplamiento de los iniciadores, núcleos activos, dependerá de la relación molar de monómero bis insaturado por sitio activo y la concentración global de monómero.

II.2.2.2 Por copolimerización de un monómero bisinsaturado

Se ha demostrado que la reacción de polimerización de un monómero bisinsaturado por moléculas poliméricas activas da lugar a un iniciador macromolecular polifuncional o multiquélico. El núcleo de una molécula con forma de estrella que posee una relación ramas/núcleo= f_1 debe poseer f_1 grupos carbaniónicos, o sitios activos, siempre y cuando el sistema se encuentre libre de impurezas. Por lo anterior, es posible utilizar dichos núcleos

como iniciadores multiquélicos para la polimerización aniónica de monómeros diénicos o estirénicos [Eschwey y Burchard, 1975].

Cuando se usa como iniciador un polímero en forma de estrella, con un número de brazos= f_1 (determinado a partir de mediciones de peso molecular tanto del precursor como de la estrella), para la formación de un copolímero con forma de estrella, con número de brazos igual a f_2 , se pueden considerar tres posibilidades de acoplamiento, en función a la relación f_1 - f_2 .

$f_2 > 2f_1$ Dos estrellas se enlazaron debido al rompimiento de algún doble enlace (reacción internuclear)

$f_2 = 2f_1$ Todos los grupos carbaniónicos del precursor iniciaron la polimerización del monómero

$f_2 < 2f_1$ Algunos de los grupos carbaniónicos del precursor fueron desactivados antes de iniciar la polimerización del monómero

II.2.3 Funcionalización

Un polímero funcionalizado se caracteriza por tener grupos funcionales que le proporcionan propiedades distintas al polímero no funcionalizado [Quirk y Lee 1992; Hsieh y Quirk, 1996; Morton, 1983; Müller, 1987].

La investigación de nuevos métodos sintéticos para la preparación de polímeros con grupos funcionales dentro y en la punta de la cadena terminal, tiene gran importancia dado que esos grupos funcionales pueden participar en diferentes reacciones como: extensión de la cadena, ramificación, entrecruzamiento con agentes polifuncionales, iniciación de polimerización de otros monómeros, acoplamiento y enlazamiento con grupos reactivos de otra cadena polimérica, [Hsieh y Quirk, 1996; Quirk et al., 1991].

Es posible terminar al polímero con alguna especie electrofílica que produzca al grupo funcional deseado. La síntesis de un polímero con una funcionalidad terminal se puede hacer empleando un iniciador funcional o terminando la reacción con un agente funcionalizante (terminación inducida).

II.2.3.1 Iniciadores funcionales

La síntesis consiste en emplear iniciadores con grupos funcionales propios, (por ejemplo acetales alquilo de litio), con los que se ha logrado una funcionalización del 100%, es decir, que cada cadena de polímero (sin importar el tamaño) terminará con el grupo funcional deseado. La gran desventaja es que estos iniciadores son inestables y sólo algunos de ellos son solubles en hidrocarburos.

El iniciador funcional reacciona como se muestra a continuación



II.2.3.2 Funcionalización por terminación (desactivación inducida)

Este es el método más común para la síntesis de polímeros funcionalizados, consiste en preparar un polímero en el que las cadenas poliméricas mantienen su carácter “vivo”, y hacerlo reaccionar con electrófilos, produciendo así los grupos funcionales deseados. En la reacción mostrada a continuación se esquematiza la funcionalización por terminación, en la que P⁻ representa al polímero activo y X-Y es el funcionalizador.



La hidroxilación es una de las reacciones de funcionalización más simples y eficientes. Esta reacción consiste en hacer reaccionar al polímero “vivo” con óxido de etileno o con carbonilos [Quirk et al 1991].

La polimerización aniónica de butadieno es de gran interés tanto desde el punto de vista académico como comercial. La polimerización aniónica de los dienos procede a través de uno de los dobles enlaces de la molécula llevando a la formación de polímeros de diferentes estructuras y propiedades. A continuación se presentan algunos de los aspectos más relevantes de los factores que intervienen en la polimerización de butadieno.

II.3 Polimerización aniónica de butadieno

El 1,3-butadieno presenta dos dobles enlaces con sustituyentes que pueden estar dispuestos estéricamente de manera diferente, lo que hace posible la formación de diferentes microestructuras.

En cuanto a lo que se conoce en el presente los sistemas de polimerización aniónica homogénea tienen poco o ningún control sobre la estereoquímica del átomo de carbón asimétrico (tacticidad), sin embargo se considera que este mecanismo regula el isomerismo geométrico del polibutadieno que es debido a la configuración de los dobles enlaces residuales en las unidades monoméricas y que da lugar a las estructuras isoméricas 1,4-cis y el 1,4-trans (Figura II.1).

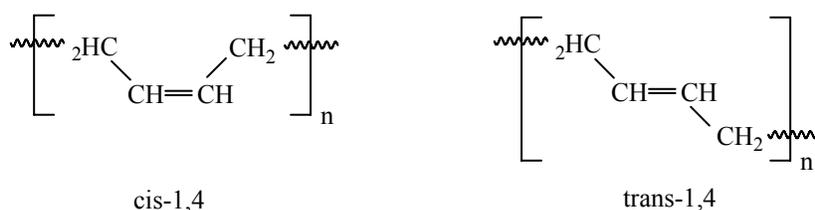


Figura II.1 Isomerismo geométrico del polibutadieno

El tipo de estereoisomería depende del tipo de abertura del doble enlace de cada unidad monomérica en el momento en que se adiciona a la cadena creciente que a su vez está definido por la reactividad del monómero hacia el centro activo. Además para que los monómeros sean polimerizados estereoespecíficamente es necesario que intervengan en la determinación del mecanismo mediante la estabilización del carbanión o deben presentar un tipo de isomería de posición, estructural o geométrica; para lograr una determinada disposición espacial.

La estereoquímica del polibutadieno es sensible al tipo y concentración de iniciador, la naturaleza del disolvente de polimerización usado, los modificadores de microestructura y en menor medida a la temperatura de reacción [Hsieh y Quirk ,1996; Ceasescu, 1984].

En general, la proporción de adiciones 1,4 es mayor que la adición 1,2, cuando el contraión es litio y disminuye al aumentar el carácter electropositivo del metal alcalino. El disolvente tiene una fuerte influencia en la estereoquímica del butadieno, la polimerización en disolventes no polares tiende a favorecer la adición 1,4, mientras que los disolventes aromáticos tienden a incrementar la cantidad de enlaces 1,2.

En cuanto a los modificadores de microestructura debe mencionarse que es conocido que la adición de un compuesto polar incrementa la adición de 1,2. Los disolventes con bajo poder solvatante como el THF y algunos aditivos acomplejantes tales como aminas y éteres ocasionan la disociación de los agregados moleculares de compuestos organometálicos de litio. Este tipo de solvatación tiene un mínimo efecto sobre la distancia del enlace carbono-metal, por lo que se le conoce como solvatación externa. Un ejemplo de este tipo es la que se presenta cuando se adiciona de N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamina (TMEDA) en disolventes no polares, como ciclohexano, que da lugar a la formación de un complejo (a una relación 1:1 para una especie monomérica o una relación 2:1 formando dímeros) en donde los pares de electrones libres del nitrógeno se coordinan con los orbitales vacíos del litio (responsables del fenómeno de agregación), lo que conduce a la disociación de los agregados que se formarían en ausencia de TMEDA por la deficiencia de electrones del metal (Figura II.2) [Hay y Mc Cabe, 1972; Hsieh y Quirk ,1996]. La introducción de los donadores de electrones que forman complejos con el litio del centro activo disminuye la influencia del mismo sobre el crecimiento de la cadena [Challa y Harwood, 1993].

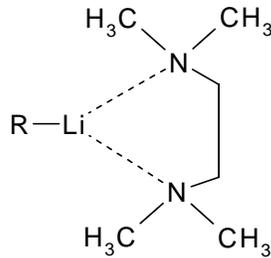


Figura II.2. Acomplejamiento del TMEDA con n-BuLi

Dada la importancia que en este trabajo reviste la microestructura del polibutadieno, a continuación se discuten brevemente los mecanismos de reacción que han sido planteados para explicar la microestructura obtenida en la polimerización aniónica con n-BuLi.

II.3.1 Mecanismo de reacción

La polimerización aniónica del poli(isopreno) en disolventes no polares usando compuestos alquil-litio lleva a la formación de una alta proporción de unidades 1,4-cis. De datos espectroscópicos se ha observado que el monómero de isopreno contiene 85% de isómero cis a 50°C, para el butadieno se ha estimado que la mezcla de equilibrio contiene menos de 4% de isómero cis a temperatura ambiente.

Desde este punto de vista, se ha explicado que la formación del cis-poli(isopreno) se debe a la propiedad del litio ya sea para mantener al isopreno en su conformación s-cis mediante un acomplejamiento π (Figura II.3) o para “bloquear” al isopreno dentro de una configuración cis mediante la formación de un estado de transición de un anillo de seis miembros (Figura II.4). Se considera que dicha formación involucra una orientación por asociación de las unidades de monómero entrante; enseguida se forma un complejo de transición dentro del cual ocurre la polimerización y en el que todos los enlaces son principalmente de carácter covalente [Hsieh y Quirk 1996].

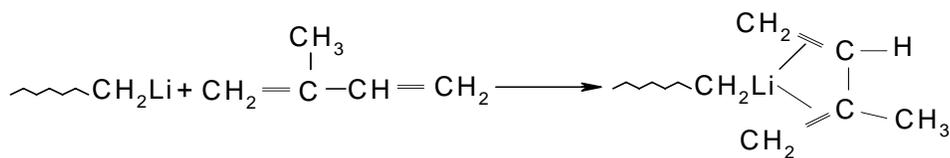
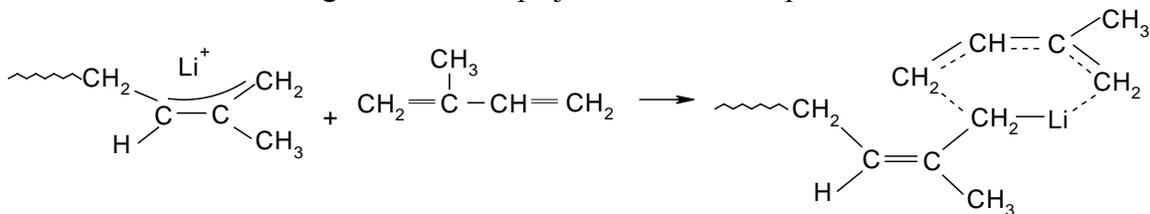
Figura II.3 Acomplejamiento π del isopreno

Figura II.4 Estado de transición de un anillo de seis miembros

En el caso del polibutadieno se tiene una formación considerable de enlaces 1,4-cis a las mismas condiciones dadas para el cis-1,4 poli(isopreno), aunque a una menor estereoespecificidad, lo que puede deberse a la preferencia del butadieno por una conformación σ -trans; mientras que en el isopreno el efecto estérico del grupo metilo favorece una conformación σ -cis. (Figura II.5)

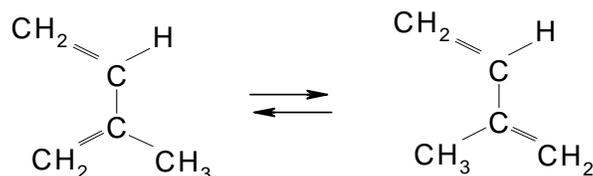


Figura II.5 Conformación σ -cis del isopreno

Así, este primer razonamiento para intentar explicar la configuración de las unidades de cadena para isopreno y butadieno establece que dicha configuración depende de la conformación de las moléculas de monómero en el momento de adición de monómero [Randall y Silas, 1970]. Sin embargo, evidencias recientes por espectroscopia indican que ambos monómeros tienen predominantemente una conformación transoide, por lo tanto, la etapa de propagación en sí misma puede controlar el camino por el cual el monómero se adiciona. Además deben de tomarse en cuenta el efecto de la concentración de iniciador sobre la configuración.

Gebert et al, [Gebert et al., 1971] propusieron un mecanismo que toma en cuenta los efectos de la concentración de iniciador y monómero sobre la estructura de la cadena terminal. Este mecanismo propone una competencia entre las tasas de isomerización y de propagación de las cadenas terminales en crecimiento del polibutadieno. Se considera que cada adición de monómero lleva a una cadena terminal de forma cis la cual isomeriza a cierta tasa a la forma trans. Así, de acuerdo a este mecanismo la estructura final de cadena de cada unidad terminal depende de la longitud del intervalo entre las adiciones de monómero, la concentración de iniciador y la concentración de monómero.

En la medida en que la concentración de iniciador se incremente las cadenas terminales esperarán por un largo periodo antes de reaccionar con el monómero y por lo tanto tendrán una mayor oportunidad para isomerizar a la forma trans. Esto puede entonces explicar el mayor contenido de enlaces 1,4-trans a mayor concentración de iniciador que ha sido encontrado para el butadieno. Esta hipótesis es atractiva dado que toma en cuenta el efecto de la concentración de litio y la concentración de monómero sobre la estructura de cadena (mayor concentración de monómero puede llevar a una mayor tasa de propagación y por lo tanto mayor contenido cis). Sin embargo, los estudios experimentales sobre la isomerización cis-trans fueron llevados a cabo sobre compuestos modelo organolitados a concentraciones relativamente altas (0.04-0.3M) en donde probablemente pueden estar preferiblemente asociados como tetrámeros y no como dímeros como ocurre en la polimerización debido a las bajas concentraciones usadas y esto puede tener un gran efecto sobre las posibilidades de isomerización.

Por otro lado Worsfold y Bywater [Worsfold y Bywater, 1978], presentaron una hipótesis para explicar los efectos de la concentración de las cadenas terminales activas y del monómero sobre la microestructura de dienos, en base a estudios de compuestos modelo. El mecanismo hipotético propuesto se muestra en el siguiente esquema, en el que se propone que ocurre una reacción de isomerización competitiva entre la forma cis de la cadena terminal activa inicialmente formada y la adición de monómero en cada etapa de la reacción.

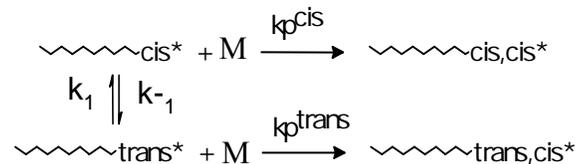


Figura II.6 Mecanismo propuesto por Worsfold y Bywater

Así cuando la concentración del monómero es alta en relación a la concentración de la cadena terminal, la isomerización de primer orden de la forma cis no compite efectivamente con la adición de monómero; sin embargo, a bajas concentraciones de monómero en relación a las cadenas terminales, la isomerización compite y se forman cantidades significativas de la forma trans en equilibrio con la forma cis.

Se ha explicado el efecto de la concentración del iniciador y del monómero sobre la microestructura considerando que en la adición de un compuesto organolitado a un dieno, la punta terminal recién formada tiene la forma 1,4-cis y se encuentra en equilibrio con el isómero 1,4-trans. Esta isomerización, que ocurre en la forma asociada del compuesto organolitado compite con la reacción de propagación en cada paso de la reacción [Bywater, 1994].

Al comparar las velocidades de propagación y de isomerización del poli(isoprenil)lito en heptano a 0°C, se encontró que la reacción de adición de monómero a las cadenas con la punta terminal cis ocurre ocho veces más rápido que a aquellas con la punta terminal trans ($R=k_p^{\text{cis}}/k_p^{\text{trans}}=8$) explicando así el alto contenido de enlaces 1,4-cis formado. Este cálculo muestra que la microestructura cis predominante del poli(isopreno) no se debe a que todas las cadenas terminales poli(isopren)lito están en la configuración cis sino que es una consecuencia primaria del hecho de que la tasa de adición de monómero a la cadena terminal cis es ocho veces más rápida que la tasa correspondiente para el isómero trans.

En el caso del poli(butadien)lito la reacción de adición de monómero a las cadenas con la punta terminal cis es de valor comparable a la reacción de adición de monómero a las cadenas con la punta terminal trans, ($R=k_p^{\text{cis}}/k_p^{\text{trans}}=2$) lo que puede explicar que la fracción de enlaces cis del polibutadieno sea menor que en el poli(isopreno). Además con base a estudios con neopentilalilitio se ha calculado que para poli(butadienil)lito en el equilibrio, 25% de las cadenas terminales están en la forma cis [Worsfold y Bywater, 1978]. Usando estas estimaciones, la microestructura para el polibutadieno puede ser

calculada de la manera siguiente para una distribución de equilibrio de configuraciones de cadena terminal poli(butadienil)litio [Hsieh y Quirk, 1996].

$$\text{Fracción de enlaces 1,4 cis} = \frac{\left[\text{cis} \right] \text{R}}{\left[\text{cis} \right] \text{R} + \left[\text{trans} \right]} = 0.4$$

Así, el mucho menor encadenamiento cis 1,4 observado para el polibutadieno en relación al poli(isopreno) no es consecuencia de la estereoquímica de la cadena terminal activa sino que puede deberse a una tasa mucho más baja de adición de monómero de las forma cis en relación a la forma trans para poli(butadienil) litio.

La hipótesis de Worsfold y Bywater [Worsfold y Bywater, 1978], para explicar la dependencia de la estereoquímica de dienos sobre las concentraciones relativas de monómero/iniciador resulta útil para explicar el alto contenido de enlaces 1,4-cis de poli(isopreno) y del polibutadieno, sin embargo no aclara porqué en ambos casos ocurren adiciones 1,2. Además, debe señalarse que este modelo no considera el papel de la asociación de la cadena terminal ya que se sabe que tanto el poli(butadienil)litio como el poli(isopren)litio están predominantemente asociados en dímeros y tetrámeros o agregados mayores en solución de hidrocarburos. El esquema cinético debe ser por lo tanto más complejo que la representada en la hipótesis de Worsfold y Bywater [Worsfold y Bywater, 1978].

Morton [Morton, 1983, Morton y Fetters, 1975], sugirió un mecanismo para la reacción de propagación cadena en la polimerización de butadieno con compuestos organolitados; en ese mecanismo la adición 1,4 resulta de un establecido centro de reacción de cuatro miembros entre el monómero y el enlace σ carbono-litio mientras que la adición 1,2 ocurre cuando el monómero reacciona con el carbono γ del doble enlace π (Figura II.7). También se propone que en la presencia de disolventes polares existe una cadena terminal enlazada 1,2- σ como una de las formas de equilibrio lo que puede explicar la isomerización de los enlaces β - γ (cis-trans).

La ruta que puede elucidar la presencia de unidades vinilo puede ser la postulación de una indetectable pequeña cantidad de cadena terminal de tipo carbono-litio deslocalizado (π -enlazado), en equilibrio con las cadenas terminales σ -enlazada observadas (Figura II.8). Aquí las cadenas terminales π -enlazadas pueden presumiblemente llevar a un tipo de encadenamiento vinilo en unidades de cadena en donde una molécula entrante de monómero ataca más al carbono γ que a un carbono α .

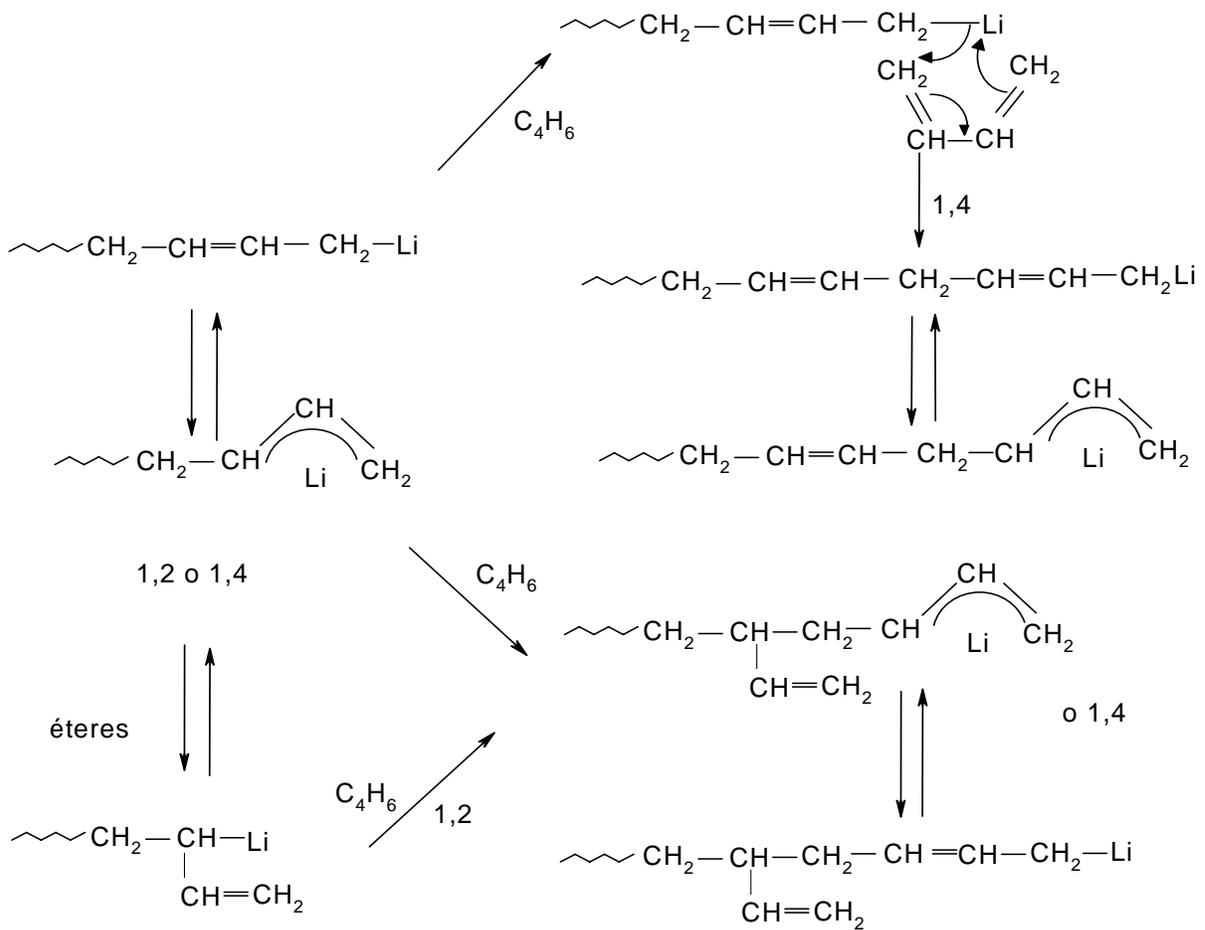


Figura II.7 Mecanismo para la reacción de propagación cadena en la polimerización de butadieno con compuestos organolitados [Morton, 1983]

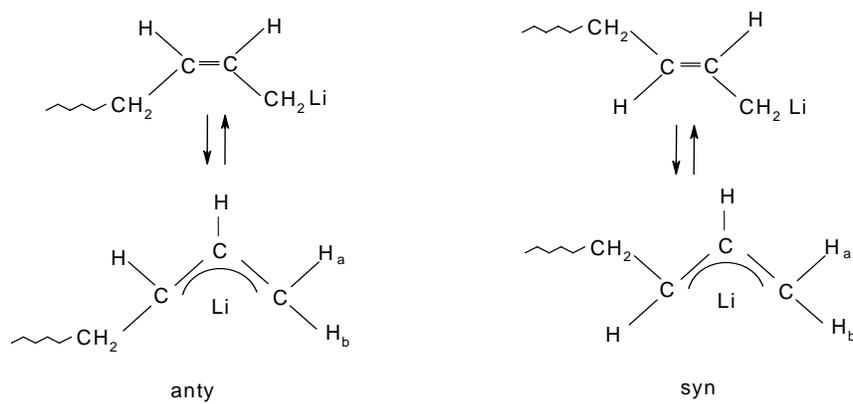


Figura II.8 Equilibrio localizado-deslocalizado en cadenas terminales poli(butadienil)lito (Morton y Fetters, 1975)

La polimerización por coordinación ha sido extensamente utilizada para la polimerización de polibutadieno con una alta estereoespecificidad de cada una de sus formas isoméricas. A continuación se presenta algunas de las características más relevantes de este tipo de reacción de polimerización que lleva a obtener 1,4-trans-polibutadieno dada la relevancia que esto representa en el presente trabajo.

II.4 Mecanismo de la polimerización de dienos por coordinación

Ningún otro método de polimerización de dienos conjugados muestra un grado tan alto de estereoquímica y estereoselectividad como la polimerización por coordinación. Los más comunes catalizadores de coordinación que han sido usados en la polimerización de dienos conjugados son usualmente una combinación de compuestos de metales de transición de los grupos 4 a 8 del sistema periódico o la serie de los láctanos y actínidos en combinación con alquilo de aluminio, conocidos como catalizadores de Ziegler-Natta (Z-N) [Porri y Giarruso, 1989, Porri, et al., 1991].

En la polimerización con catalizadores de Z-N heterogéneos, la estereoespecificidad es bastante alta pero de baja productividad y depende esencialmente de la estructura del catalizador y se ve ligeramente afectada por el tipo de monómero. Por ejemplo los catalizadores VCl_3-AlEt_3 dan polímeros con una estructura 1,4-trans de casi todos los dienos conjugados más comunes [Kuran, 2001], mientras que los catalizadores $TiCl_4-AlEt_3$ dan lugar a polímeros de estructura 1,4 cis [Porri y Giarruso, 1989].

Con catalizadores Z-N solubles la polimerización depende de manera considerable del tipo de monómero; por ejemplo el catalizador $Ti(OR)_4-AlEt_3$ da un polímero 1,2-sindiotáctico del butadieno mientras que con el 1,3-pentadieno da un polímero 1,4-cis isotáctico [Natta et al., 1964].

II.4.1 Mecanismo de la polimerización de dienos mediante Ziegler Natta

La presencia de dos dobles enlaces en estos monómeros significa que en el centro activo hay la posibilidad de coordinación con uno o ambos dobles enlaces dependiendo del espacio disponible alrededor del ión metálico.

Modelos sencillos muestran que en un sitio activo con una vacancia la única posibilidad de formación del complejo es vía el uso de un doble enlace con la molécula en la forma trans. Sin embargo sobre un enrejado como el de los catalizadores $\beta-TiCl_3$ en donde hay sitios con dos vacancias puede ocurrir una coordinación de la molécula en la forma σ -trans vía un doble enlace o en la forma σ -cis usando ambos dobles enlaces.

Con catalizadores del tipo $\alpha-TiCl_3$ los sitios activos tienen únicamente una posición vacante, si el polímero es enlazado mediante un encadenamiento de tipo π -alílico entonces el grupo alquilo polimérico ocupa dos posiciones de coordinación y no hay oportunidad para la coordinación con el monómero entrante y por lo tanto no tiene lugar la etapa de propagación. Debe por lo tanto suponerse que, ya sea que el grupo alquilo esté

completamente en la forma sigma o que existe un equilibrio entre las configuraciones π y σ alílico, y que la formación del complejo e inserción de monómero tenga lugar mientras la cadena polimérica está temporalmente en la forma σ -alílico. En el caso de butadieno, este monómero puede formar un complejo con este catalizador involucrando únicamente uno de sus dobles enlaces y únicamente cuando se encuentre en la conformación s-trans. La situación se puede observar en la Figura II.9.

La sugerencia más frecuente es que la estereoregularidad del polímero depende de la conformación del monómero acomplejado en el sitio activo antes de la inserción. Es ampliamente aceptado que el monómero coordinado σ -cis (con los 2 dobles enlaces) de lugar a enlaces 1,4-cis mientras que la coordinación de monómero σ -trans (un doble enlace únicamente) es la responsable de encadenamientos 1,4-trans y 1,2-vinilo.

Otra posibilidad es que el isomerismo geométrico es controlado mediante el enlace π -alílico metal-polímero con la forma syn favoreciendo la adición trans y la forma anti la adición cis. Las orientaciones syn/anti pueden ser dependientes de la habilidad de la coordinación del doble enlace más cercano del polímero final π -alílico, por ejemplo en el penúltimo doble enlace. Sin embargo el concepto de que el control geométrico cis/trans se lleva a cabo en la medida en que el monómero es acomplejado ha tenido más aceptación que la idea de un control π -alílico. El hecho de que se hayan obtenido polímeros de una estereoespecificidad cercana a un 100%, es una indicación de que cada molécula de dieno se aproxima al centro activo de alguna manera regular.

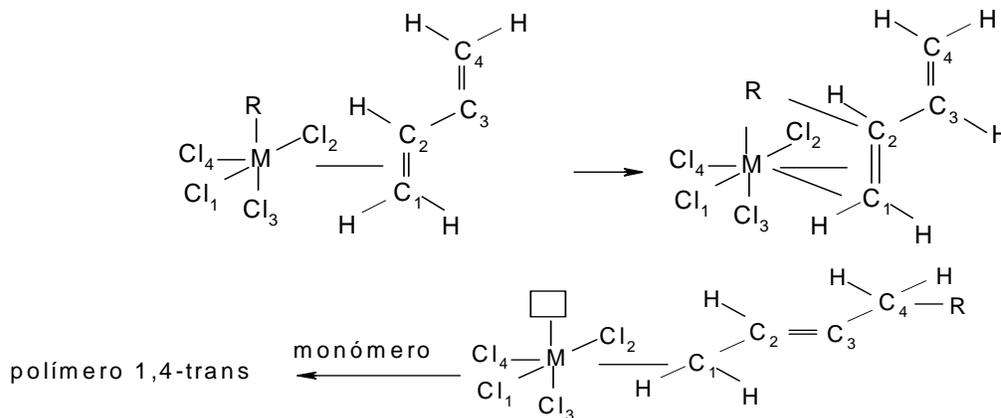


Figura II.9 Polimerización de butadieno para dar trans-1,4 polibutadieno mediante α - $TiCl_3$

II.4.2 Catalizadores de tipo n^3 -alílico de compuestos de metales de transición

Los catalizadores del tipo π -alílico para la polimerización de dienos conjugados son complejos de los metales: Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, W, Co, Ni, Ru, Nd, y U. Usualmente incluyen complejos π -alílicos de tales metales así como sistemas derivados de la reacción de esos complejos π -alílicos con bases o ácidos de Lewis. Aunque algunos catalizadores del tipo π -alílico muestran una actividad y estereoespecificidad comparable a la de los

catalizadores de Ziegler-Natta no han sido usados en procesos de polimerización industrial de dienos conjugados. Sin embargo, ese tipo de catalizadores de tipo n^3 -alílico de metales de transición sirve como catalizadores modelo, para elucidar problemas mecánicos de la polimerización de dienos conjugados.

II.4.2.1 Mecanismo de polimerización y estereoquímica con metales de transición

La polimerización de dienos conjugados con catalizadores basados en metales de transición, es una polimerización de inserción, con una cadena terminal creciente en la forma de un ligando n^3 -alílico enlazado al metal (después de la inserción del monómero coordinado) o en la forma de un ligando n^3 -alílico (antes del monómero coordinativo). El crecimiento del polímero ocurre por la repetitiva inserción del monómero dentro del enlace metal-carbono, cambiando alternativamente su naturaleza de especies π -alílica a especies σ -alílicas y viceversa, en cada etapa de propagación.

II.4.2.2 Regioespecificidad y selectividad química de la reacción de propagación

En la coordinación de butadieno, la última unidad monomérica insertada, la cual es el grupo butenilo enlazado al átomo metálico como ligando n^3 -alílico, puede asumir una de las formas anti o syn (Figura II.10).

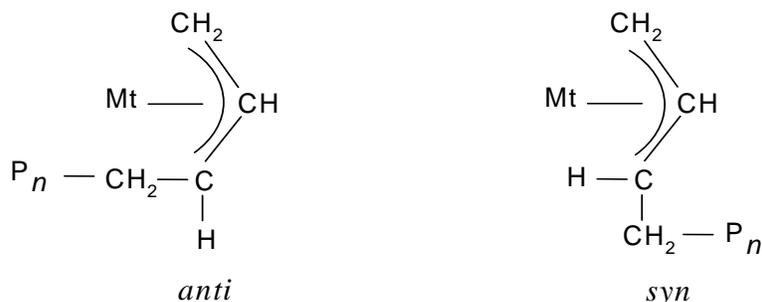


Figura II.10 Configuración anti y syn del butadieno

La selectividad química de la polimerización, es decir la formación de unidades 1,4-cis versus unidades 1,2 en los polímeros resultantes de dienos conjugados depende de si el encadenamiento del monómero entrante ocurre en el átomo C_1 o en el átomo C_3 de la última unidad monomérica insertada. El encadenamiento vía el enlace $\text{Mt}-C_1$ (tanto en la forma anti como en la forma syn) da lugar a la formación de 1,4-unidad monomérica (cis o trans respectivamente), mientras que el encadenamiento vía el enlace $\text{Mt}-C_3$ (tanto en la forma anti como en la forma syn) da lugar a una unidad 1,2. Ambos casos de la reacción en la polimerización de butadieno son ilustrados en la Figura II.11.

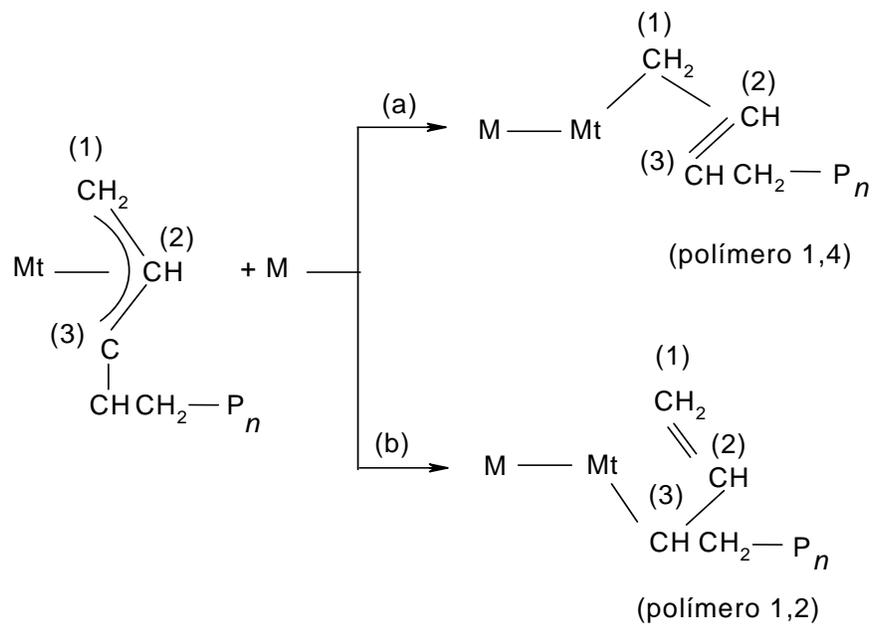


Figura II.11 Encadenamiento del butadieno vía el enlace Mt-C₁

Los factores que determinan la reacción del grupo n³-butenil en el átomo C₁ (Figura II.11 ruta a) o en el átomo C₃ (Figura II.11 ruta b), con varios catalizadores son de naturaleza estérica y electrónica que no han sido completamente elucidados.

Una unidad 1,4-cis o 1,2-vinilo es formada dependiendo de si la molécula de monómero coordinante reacciona vía su átomo C₄ en el átomo C₁ del grupo butenilo o reacciona vía su átomo C₄ en el átomo C₃ del grupo butenilo (Figura II.12).

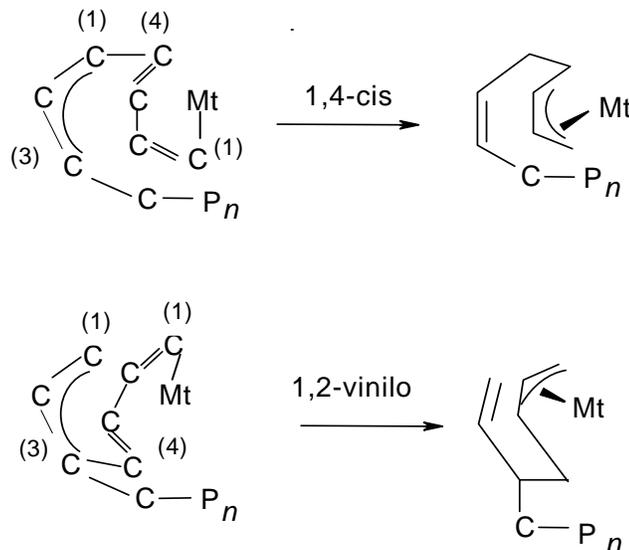


Figura II.12 Factores que determinan la reacción del grupo n³-butenil

Pequeñas variaciones en la posición del monómero entrante con respecto a la última unidad monomérica insertada, debido a la naturaleza de metal sustituyentes o la naturaleza del monómero por sí mismo, puede causar una formación preferencial de un tipo u otro de unidad monomérica. Sin embargo la interpretación dada no es completamente válida ya que hay casos en los que la formación de unidades 1,2-vinilo, depende de otros factores no completamente aclarados [Porri y Giarruso, 1989].

II.4.2.3 Cis-trans isomerismo en las reacciones de 1,4-propagación

El modo de encadenamiento de monómero vía inserción 1,4, por ejemplo la formación de unidades monoméricas 1,4-cis o 1,4-trans, en el polímero formado, está determinado por la estructura, anti o syn de la última unidad monomérica insertada en la cadena en crecimiento. Un esquema posible para la formación de unidades monoméricas 1,4-cis o 1,4-trans para la polimerización de 1,3-butadieno puede observarse en la Figura II.13 [Porri y Giarruso, 1989].

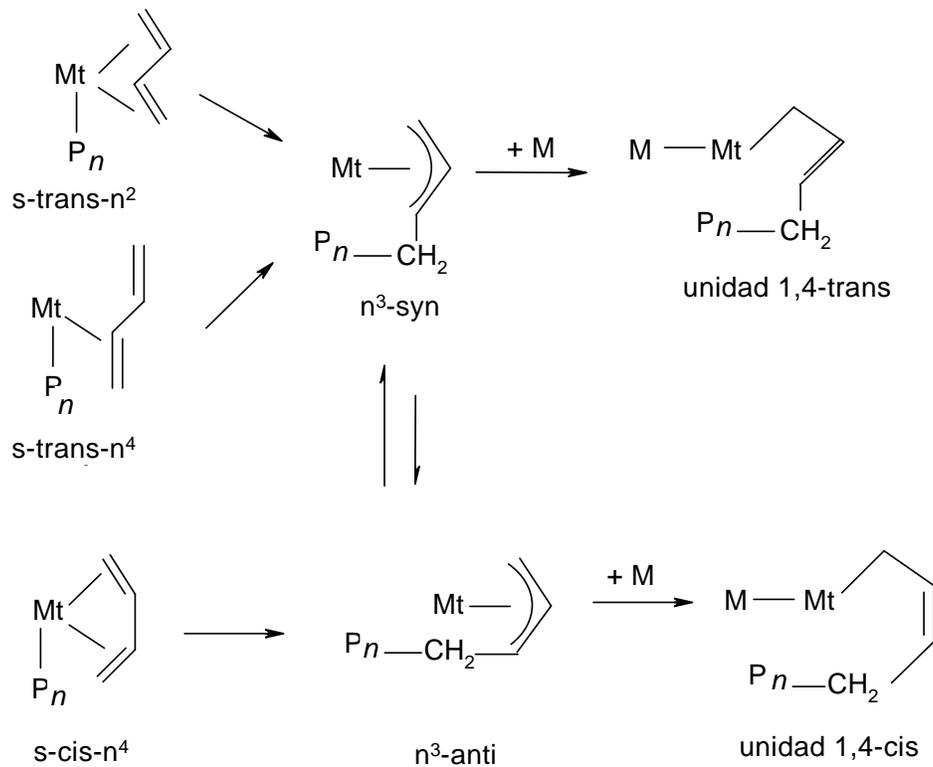


Figura II.13 Isomerismo cis-trans en las reacciones de propagación 1,4

La forma anti del grupo n^3 -butenil da lugar a la formación de una unidad monomérica 1,4-cis, mientras que la forma *syn* lleva a la unidad 1,4-trans. Se piensa que la aparición del grupo n^3 -butenil en la forma anti o *syn* está relacionada al modo de coordinación del monómero al átomo metálico en la especie catalítica [Porri y Giarruso, 1989].

Un dieno conjugado puede coordinar al metal de transición únicamente mediante un doble enlace como un ligando σ -trans- n^2 o con los dobles enlaces como un ligando σ -cis- n^4 o como un ligando σ -trans- n^4 [Yasuda y Nakamura, 1987]. Un monómero coordinado en la forma trans (como un ligando σ -trans- n^2 o σ -trans- n^4) es insertado dentro del enlace metal-carbono, adquiriendo la estructura syn- n^3 alilica de la cadena en crecimiento. Por otra parte, cuando un monómero en la forma cis se coordina a un metal (como un ligando σ -cis- n^4) se forma una estructura alilica anti- n^3 .

La forma anti y syn de los ligandos π -alilicos están en equilibrio y si no están presentes sustituyentes voluminosos en el átomo C₂ del grupo butenil, el equilibrio a temperatura ambiente es cambiado completamente hacia la forma syn la cual es termodinámicamente más estable que la forma anti [Dolgoplosk, et al 1974]. Por lo tanto las unidades monoméricas 1,4-trans son generadas ya sea involucrando un monómero transoide coordinado o a un monómero coordinado cisoide, si la tasa de isomerización anti→ cis es mayor que la de inserción. Cuando la tasa de esta isomerización es más baja que la de inserción, se obtienen unidades 1,4-cis del monómero coordinado cisoide.

La isomerización anti→ cis es también responsable del decremento en el contenido de unidades monoméricas 1,4-cis y el incremento simultáneo en el contenido de unidades 1,4-trans de polibutadienos sintetizados con catalizadores a base de Ti, Co y Ni a bajas concentraciones de monómero. Bajo las condiciones de polimerización la tasa de propagación es lenta y por lo tanto la tasa de isomerización tiene lugar más fácilmente que a mayores concentraciones de monómero [Makovetsli, et al., 1975].

II.4.2.4 Catalizadores de “tierras raras”

Los catalizadores basados en Ce, Nd y U, son especialmente efectivos en la polimerización de dienos conjugados [Bruzzone et al., 1974] de estos, el interés se ha centrado en los catalizadores basados en derivados de compuestos solubles de neodimio como sus carboxilatos en combinación con cloruros de alquilaluminio. Los catalizadores de ese tipo permiten sintetizar polibutadienos con una predominante configuración de unidades 1, 4-trans [Chigir et al., 1983]. La eficiencia de estos catalizadores depende del grado de alquilación del compuesto de neodimio la cual esta determinada por la naturaleza del alquilo de aluminio (activador) y de la relación Al/Nd así como también de la estabilidad del enlace Nd-C la cual depende de la temperatura [Ricci et al., 1987]. En estos sistemas se ha preferido el uso de disolventes alifáticos saturados como medio de polimerización debido a que en disolventes aromáticos hay una competencia por la coordinación del sitio activo de los electrones del anillo aromático con el monómero dieno [Ricci et al., 1986]

II.5 Copolimerización

La factibilidad de copolimerizar monómeros mediante reacciones de polimerización en cadena es un poderoso método para la variación y control de las propiedades de un polímero. Un caso particular del tipo de copolímeros que pueden ser obtenidos son los

copolímeros en bloque; macromoléculas compuestas de arreglos lineales de bloques. Un bloque está compuesto de unidades que son químicamente diferentes con respecto a la constitución química de porciones adyacentes de la macromolécula. Los copolímeros en bloque frecuentemente exhiben únicas y útiles propiedades en solución y en el estado sólido, como consecuencia de la incompatibilidad termodinámica de los bloques lo cual resulta en una separación en los dominios de microfase.

II.5.1 Copolimerización aniónica de butadieno y estireno

La metodología de la polimerización aniónica viviente es la mejor técnica para la preparación de copolímeros en bloques bien definidos. La habilidad para preparar copolímeros en bloques es una consecuencia directa de la estabilidad de las cadenas terminales carbaniónicas. La preparación de copolímeros en bloques mediante la adición secuencial de monómeros usando polimerización aniónica viviente e iniciador monofuncional es el método más directo para la preparación de copolímeros en bloques bien definidos. La meta de cada etapa en esta secuencia es preparar un bloque de peso molecular predecible y estrecha distribución del peso molecular sin que se tengan reacciones de terminación o transferencia de cadena.

En el caso de la formación de un copolímero tribloque, la primera etapa consiste en la polimerización de un monómero para formar un primer bloque. La segunda etapa consiste en adicionar el segundo monómero, el cual debe tener una alta pureza para prevenir una terminación significativa de las cadenas terminales activas del polímero formado a partir del primer monómero. También resulta importante que todo el monómero de esta etapa reaccione. La última etapa comprende una nueva adición del primer monómero para formar el tercer bloque. La reacción de copolimerización depende de la reactividad de los monómeros con respecto al sitio activo; en términos generales debe decirse que el carbanión derivado del monómero uno (M_1) debe ser más básico que el carbanión del monómero dos (M_2) para que se pueda llevar a cabo la copolimerización.

II.5.1.1 Copolímeros de disminución gradual de la composición

En una solución de hidrocarburo la copolimerización simultánea de estireno y butadieno iniciada por compuestos organolitados es bastante interesante e inusual. Las constantes de rapidez de homopolimerización para el estireno y el butadieno son $1.6 \times 10^{-2} \text{ (L/mol)}^{1/2} \text{ s}^{-1}$ y $2.3 \times 10^{-4} \text{ (L/mole)}^{1/4} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Sin embargo se observa que el butadieno es incorporado dentro del copolímero más rápidamente que el estireno produciendo un copolímero de una estructura poco común.

La secuencia de distribución en la cadena de este copolímero puede ser visualizada como (butadieno) (butadieno-estireno) (estireno) en la cual inicialmente el bloque intermedio es rico en butadieno con un cambio gradual en la composición hasta que eventualmente este llega a ser más rico en estireno. Este tipo de estructura, se ha explicado en el caso de las polimerizaciones iniciadas con n-BuLi en función de las reactividades de la reacción de copolimerización de ambos monómeros [Morton y Ellis, 1962; Kuntz, 1961].

La cadena final con el monómero menos reactivo (con respecto a la homopolimerización) el butadieno reacciona lentamente con el monómero más reactivo (con respecto a la homopolimerización) estireno, mientras que las cadenas finales con el monómero más reactivo reaccionan muy rápidamente con el monómero menos reactivo [Korotkov y Rakova, 1962, Morton y. Ellis, 1962].

II.5.2 Copolimerización con catalizadores de coordinación

En general la copolimerización de dienos conjugados con catalizadores de coordinación es difícil debido a la fuerte selectividad del catalizador hacia monómeros de un tipo particular. Los copolímeros de butadieno con otros dienos conjugados formados en la presencia de catalizadores de coordinación están caracterizados por una distribución al azar [Porri y Giarruso, 1989].

Únicamente los catalizadores basados en Nd con ligandos cloroacetato como $\text{Ln}(\text{OCOCCl}_3)$, han sido eficientes para producir copolímeros de butadieno y estireno a una conversión de 55%; los catalizadores con otros ligandos acetato exhiben una baja actividad y difícilmente copolimerizan butadieno y estireno [Kobayashi et al., 1994 a y b; Kaita et al., 1996].

El mayor radio iónico y las capacidades de coordinación de neodimio y la de otros lantánidos, en comparación con los metales de transición, no proporcionan únicamente homopolímeros con altos pesos moleculares estereoregulares y una mayor conversión, sino hace posible producir copolímeros estereoregulares de butadieno y de otros dienos conjugados [Hsieh y Yeh, 1985].

Los catalizadores solubles a base de níquel como $\text{Ni}(\text{OCOR})_2$ en combinación con cloruros de alquilaluminio son tan útiles como los catalizadores basados en cobalto para la 1,4-cis polimerización de butadieno. Sin embargo son menos estereoselectivos y producen polímeros de bajo peso molecular [Lee y Hsu, 1980].

Parece ser que la estereoregularidad de una adición 1,2 contrariamente a la adición 1,4 se debe a que el monómero primero es acomplejado en el sitio activo a través de únicamente un doble enlace con la molécula en la forma s-trans y además la geometría del sitio y las distancias interatómicas en el estado de transición para la propagación favorecen más la inserción 1,2 que la 1,4.

Se cree que la adición de moléculas donadoras tienden a proporcionar unidades 1,4 trans, cuando se adicionan a un catalizador que normalmente dan 1,4 cis (por ejemplo THF con $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$) ya que estas moléculas donadoras actúan reduciendo el número de sitios de coordinación disponibles para acomplejar al monómero.

La microestructura y la distribución monomérica (en el caso de los copolímeros) tienen un papel importante en las propiedades microscópicas de los polímeros, esos factores

determinan en gran medida el estado amorfo o cristalino del material. A continuación se presenta brevemente una descripción de dichos estados.

II.6 Estado amorfo y cristalino

Los polímeros sólidos difieren de los compuestos ordinarios de bajo peso molecular de su estado físico o morfología. La mayoría de los polímeros muestran simultáneamente las características tanto de sólidos cristalinos como de líquidos altamente viscosos [Wunderlich, 1976]. Los términos cristalino y amorfo son usados para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de un polímero.

II.6.1 Estado amorfo

Los polímeros en el estado amorfo están caracterizados por un arreglo desordenado de las cadenas macromoleculares, dependiendo de la estructura y temperatura muestran diferentes propiedades físicas. Cuando están en el estado vítreo son duros y frágiles mientras que al aumentar la temperatura presentan un estado de líquido viscoelástico [Riande et al., 2000]. A temperaturas muy bajas, cercanas del cero absoluto, los átomos que constituyen la cadena polimérica solamente pueden vibrar alrededor de posiciones determinadas. Cuando un polímero amorfo se calienta aumenta su energía cinética y esta energía se traduce en movimientos moleculares de tipo rotacional y vibracional de corto alcance, si la temperatura es relativamente baja, el polímero mantiene una forma vítrea. Conforme sigue aumentando la temperatura, el movimiento es mayor hasta que llega un momento en que se mueven secciones de la cadena y el material presenta un comportamiento elástico o similar al hule. El intervalo de temperatura en la cual ocurre esta transición se conoce como temperatura de transición vítrea (T_g). [Plazek y Nagai, 1996].

Esa transición lleva a importantes cambios en las propiedades físicas y por consiguiente en la potencial aplicación de un polímero [Cowie, 1999]. Por debajo de la T_g las cadenas están fijas y el módulo aumenta considerablemente, por arriba de la T_g el material se puede deformar fácilmente, debido a que las cadenas pasan rápidamente de una conformación a otra y por ende el módulo elástico es muy bajo. Al alcanzar la temperatura de transición vítrea el polímero sufre cambios en el volumen específico y en otras propiedades como la entalpía, la rigidez, el índice de refracción y la conductividad térmica.

La T_g depende de la movilidad de los segmentos y, por tanto, de la rigidez de la unidad repetitiva. La T_g en general aumenta al haber una mayor restricción al movimiento rotacional en el esqueleto de átomos de la cadena principal. Así el entrecruzamiento de las cadenas, los grupos laterales presentes, las ramificaciones de cadena y la polaridad tienen un efecto pronunciado sobre la T_g . Otros factores moleculares que afectan la T_g son los relacionados a la estructura química de la cadena polimérica como: la tacticidad, el peso molecular y las especies de bajo peso molecular como los plastificantes y diluyentes [Seymour y Career, 1998].

En una gráfica de volumen contra temperatura, la Tg se presenta como una discontinuidad de la rapidez de cambio del volumen con respecto a la temperatura es decir, un cambio en el coeficiente de expansión. Por calorimetría diferencial de barrido la Tg se determina como el cambio de pendiente de la línea base de una gráfica de la cantidad de calor usada para mantener a la muestra de polímero y a una muestra de referencia a la misma temperatura.

Hay indicación de que la Tg es al menos parcialmente un fenómeno cinético, dado que los valores experimentales varían significativamente con la escala de tiempo de la medición; muchos autores han sugerido que la Tg es un fenómeno de relajación donde una cinética lenta no permite la relajación estructural a un equilibrio termodinámico dentro de la escala de tiempo experimental [Cowie, 1999].

La mejor visualización sería que existiera un pequeño intervalo de temperatura en el cual los movimientos de los segmentos de la cadena de diferentes longitudes de un polímero cesaran. La Tg muestra ciertas características cinéticas ya que su valor se ve afectado por la velocidad de calentamiento y enfriamiento así como de la historia térmica del material, es decir de las condiciones de temperatura a las cuales haya sido sometida la muestra previamente. Debido a estos efectos la Tg no es una transición termodinámica verdadera.

Se han propuesto varios modelos fenomenológicos para proporcionar un entendimiento de la Tg ([Cowie, 1999, Dimarzio y Gibbs, 1958]. En uno de ellos se considera que la Tg marca un estado de viscosidad uniforme lo que significa que en la medida en que el polímero es enfriado de su estado fundido, la viscosidad se incrementa rápidamente en la Tg a un valor máximo por ejemplo , 10^{12} Pa-s, para todos los materiales vítreos de bajos peso molecular y polímeros.

Un segundo punto de vista es que la Tg representa un estado de volumen libre (el espacio vacío existente entre las moléculas) que puede ser definido como la diferencia entre el volumen específico, V del polímero a una temperatura dada y su volumen de equilibrio a cero absoluto V_0 . El volumen de equilibrio a cero absoluto puede ser aproximado mediante la suma de volúmenes de Van der Waals de cada segmento de cadena, mediante métodos de contribución de grupos [Fried, 1995].

En el estado líquido el volumen libre es grande, así que los movimientos moleculares tienen lugar fácilmente y por lo tanto las moléculas pueden cambiar su conformación libremente. La temperatura tiene una relación directa con el volumen libre, por ejemplo una disminución de la temperatura reduce la energía térmica disponible para los movimientos moleculares.

La teoría del volumen libre está basada en la consideración empírica de Doolittle's la cual establece que la viscosidad, n en $T > T_g$ está relacionada a la fracción de volumen libre por la siguiente ecuación.

$$n = A \exp \left[B \frac{V_0}{V_f} \right]$$

Donde A y B son constantes, V_f y V_o son el volumen libre y el volumen ocupado por las moléculas respectivamente

Un tercer punto de vista es que la T_g representa un estado isoentrópico, el cual es el fundamento de la importante teoría Gibbs-Dimarzio, [Dimarzio y Gibbs, 1958]. Las cadenas de polímero pueden existir en un gran número de posibles conformaciones correspondientes a diferentes estados de energía. Gibbs y Dimarzio, [Dimarzio y Gibbs, 1958], sugirieron que en la medida en que un polímero fundido es enfriado, pocas conformaciones de alta energía son accesibles y si ese polímero es enfriado de manera infinitamente lenta para alcanzar el equilibrio, eventualmente se alcanzará una temperatura (por ejemplo T_2) a la cual únicamente la conformación de la más baja energía es disponible. A T_2 , la entropía conformacional, S_c (una medida del total número de rutas de arreglos de una molécula polimérica) se aproxima a cero. Se ha observado que el valor de T_2 es de aproximadamente 52°C menor que el de la T_g medida experimentalmente. [Fried, 1995].

II.6.2 Estado Cristalino

El estado cristalino está caracterizado por un orden de largo alcance tridimensional (extendiéndose a distancias de cientos o miles de veces el tamaño molecular de la unidad repetitiva). Muchos polímeros tiene la capacidad de cristalizar, esta capacidad básicamente depende de la estructura y regularidad de las cadenas y de las interacciones entre ellas. Las propiedades físicas y mecánicas dependen del grado de cristalinidad así como también de la estructura cristalina y la morfología [Wunderlich 1976; Basset ,1981].

El término semicristalino debe ser usado más que el de estado cristalino dado que las regiones en las cuales las cadenas o parte de ellas tienen un arreglo ordenado y regular espacial coexisten con regiones desordenadas características del estado amorfo. Incluso los mejores cristales obtenidos de soluciones de polímeros muy diluidas (concentraciones menores que 1%) mediante el enfriamiento o la adición de un precipitante son parcialmente cristalinos ya que tienen regiones amorfas.

Los cristales obtenidos mediante cristalización de soluciones poliméricas no tienen aplicación tecnológica pero su estudio es esencial para el entendimiento de la morfología y el comportamiento de polímeros cristalinos. Esos cristales tienen la forma de una lamela de 100 a 200 Å de espesor y varios micrómetros en longitud. Dado el tamaño de estos cristales y que las cadenas de polímero tienen dimensiones de cientos de angstroms las cadenas deben estar plegadas, entrando y saliendo por las caras superior e inferior de la lamela.

Altas energía térmicas favorecen un gran número de conformaciones en el estado fundido, en la medida en que un polímero fundido es enfriado las conformaciones de más baja energía son formadas y las cadenas son libre de organizarse en estructuras lamelares. Para muchos polímeros la más baja energía conformación es la conformación de cadena extendida o plana zigzag, para algunos polímeros cristalizados del fundido o de solución concentrada, los cristales pueden organizarse dentro de estructuras esféricas más grandes

llamadas esferulitas, que contienen arreglos de cristales lamelares que están típicamente orientados de manera perpendicular a la dirección de crecimiento radial de la esferulita.

II.6.2.1 Fusión

La fusión es el proceso de equilibrio opuesto a la cristalización; la fusión sucede cuando las cadenas del polímero se salen de su estructura de cristal y se vuelve un líquido desordenado. La temperatura de fusión (T_m) de un polímero cristalino es la temperatura a la cual las unidades repetidas del polímero cristalino líquido está en equilibrio con respecto a la composición de la fase líquida. La T_m es una transición de primer orden (con cambio discontinuo en el volumen específico en la temperatura de transición) ya que involucra una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura o a la presión.

La temperatura de fusión está relacionada al cambio de entalpía ΔH_u y el cambio de entropía ΔS_u para la transición de primer orden de un polímero puro cristalino al estado de fundido puro amorfo mediante.

$$T_m^\circ = \Delta H_u / \Delta S_u$$

En muchos casos el cambio de entropía es lo que afecta principalmente la magnitud de la temperatura de fusión de un polímero. Una gran parte de esta entropía se debe a los cambios de conformación en el fundido. La temperatura de fusión está relacionada a la flexibilidad de las cadenas poliméricas ya que entre mayor es la flexibilidad mayor es la entropía conformacional y por lo tanto más bajo el valor de la temperatura de fusión.

La fusión de polímeros es una transición de primero orden; sin embargo no es posible describir todas las observaciones experimentales para polímeros fundidos en términos de un equilibrio termodinámico, ya que debido a su limitada movilidad las cadenas poliméricas no alcanzan una conformación de equilibrio dentro de un tiempo finito. Así, para describir completamente el estado de un sistema, además de las variables de estado usuales se requieren de parámetros de ordenamiento interno que reflejen la historia térmica. [Ulrich, 1990]. Los valores de temperatura de fusión experimentales generalmente no coinciden con los valores de equilibrio por lo que se realiza una extrapolación de los valores de fusión experimentales y se grafican con la temperatura de cristalización para obtener un mejor valor de la temperatura de fusión de equilibrio.

Los polímeros nunca son perfectamente cristalinos sino que contienen regiones desordenadas y cristales de diferente perfección y tamaño. El proceso de cristalización normalmente no es completo debido a que la cristalización tiene lugar cuando el polímero es un líquido viscoso; en este estado las cadenas están altamente enredadas y debe darse un tiempo suficiente para que las cadenas se difundan dentro del orden tridimensional requerido para la formación del cristal.

Así, un rápido enfriamiento del fundido impide el desarrollo de una alta cristalinidad. El resultado es que la fusión de un polímero no ocurre a una sola temperatura sino sobre un intervalo de temperatura que depende de la historia térmica debido a que la perfección del cristal y el tamaño de los cristalitas dependen de la velocidad de la cristalización y más particularmente sobre su temperatura de cristalización [Ulrich, 1990]. La fusión puede ocurrir sobre un intervalo de temperaturas, los cristales más pequeños o imperfectos funden a más bajas temperaturas [Rabek, 1980].

Metodología

De la literatura [Bingham et al., 1985; Hargis y Rusell, 1986; Aggarwal, et al., 1981], se determinó que el sistema catalítico debería de ser formado por un alcóxido de un metal alcalino (Ba), de un compuesto orgánico de aluminio (R_3Al) y de n-BuLi. Se probaron diferentes relaciones molares de esos compuestos organometálicos para encontrar las condiciones más apropiadas de la polimerización de butadieno con un alto contenido de enlaces 1,4-trans.

Primero se procedió a preparar distintos alcóxidos de bario a partir de la reacción de bario metálico en etanol, nonilfenol y 2-etil-hexanol.

Se llevó a cabo la polimerización de butadieno con n-BuLi en combinación con cada uno de los distintos alcóxidos preparados y trietil o trioctil aluminio, a 60°C en ciclohexano como disolvente.

Una vez encontrada la combinación de compuestos organometálicos que serían usados se procedió a realizar una serie de reacciones con polibutadieno en ciclohexano a 60°C variando la relación molar Al:Li:Ba, a fin de encontrar la composición que diera el mayor contenido de enlaces 1,4-trans.

Posteriormente se procedió a la síntesis de polibutadieno variando la temperatura de reacción en un intervalo de 30 a 80°C para observar su influencia sobre la microestructura. En esta serie de reacciones se tomaron muestras a diferentes tipos de reacción para tener una idea del comportamiento cinético de la reacción de polimerización que lleva a un alto contenido de enlaces 1,4-trans. Se realizó un estudio cinético usando un modelo de sitios activos para obtener una mayor información para predecir la microestructura, distribución de díadas y constantes cinéticas.

Después se prepararon oligómeros de butadieno para llevar a cabo reacciones de funcionalización y acoplamiento de la cadena terminal. Los polímeros funcionalizados se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (1H) y por valoración química.

Enseguida se realizaron reacciones de copolimerización con los monómeros de butadieno y estireno. Estas reacciones se llevaron a cabo en ciclohexano a 70°C. La reacción de copolimerización se realizó a partir de una mezcla de esos monómeros y mediante la polimerización secuencial de los mismos. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados a fin de determinar la microestructura del bloque de dieno y la distribución monomérica del copolímero.

Finalmente se sintetizaron copolímeros con un bloque de butadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans y otro bloque de butadieno de medio vinilo.

Se uso resonancia magnética nuclear (^1H Y ^{13}C) para obtener la microestructura, calcular la distribución de diadas que son usadas en el modelo de sitios activos y la distribución monomérica y composición en el caso de los copolímeros.

Todos los copolímeros fueron caracterizados por cromatografía de permeación en gel para conocer su peso y distribución moleculares.

Se usó calorimetría diferencial de barrido para obtener datos de las temperaturas de transición vítrea, cambios de entalpías de las transiciones de los polímeros y para observar indirectamente la miscibilidad de los copolímeros.

Por último, se utilizó difracción de rayos x para obtener parámetros cristalográficos y en combinación con calorimetría diferencial de barrido para estudiar los efectos de templado.

A continuación se describe el desarrollo experimental seguido, dando una breve descripción de los materiales usados, el proceso de polimerización y la caracterización de los polímeros obtenidos.

III. Desarrollo experimental

III.1 Purificación y reactivos usados

Las impurezas próticas presentes en el medio reaccionan con el catalizador mediante la transferencia de un protón, convirtiéndolo en el alcano correspondiente (reacción de desactivación). Una disminución de la cantidad de catalizador activo provocará un aumento en el valor del peso molecular del polímero, afectando las características del mismo por lo que resulta muy importante que el sistema se encuentre libre de impurezas próticas y de compuestos de carácter electrofílico que provoquen la desactivación del iniciador.

Antes de ser usados el monómero (1,3-butadieno) y el disolvente (ciclohexano) fueron sometidos a un proceso de purificación. Primero se hicieron pasar a través de una serie de columnas empacadas con γ alúmina activada y malla molecular de 3 y 4 Å a fin de disminuir la cantidad de humedad presente y el inhibidor tert-butilcatecol en el caso del butadieno. Posteriormente fueron almacenados en tanques separados de acero inoxidable bajo atmósfera de nitrógeno.

El n-BuLi n-(C₄H₉)Li fue adquirido de Lithco, Ltd y el alquilo de aluminio Al(C₈H₁₇)₃ de Aldrich, dichos reactivos fueron usados tal y como fueron recibidos. El alcóxido de bario (RO)₂Ba fue sintetizado mediante la reacción de bario metálico granular en 2-etil-hexanol o en nonilfenol.

III.1 Preparación del sistema catalítico

Para obtener el alcóxido de bario se hizo reaccionar bario metálico finamente dividido en una cantidad estequiométrica con alcohol (2-etil-hexanol o nonilfenol) a una temperatura de -20°C. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas y se le permitió permanecer por dos

días a -15°C lo que resultó en la conversión cuantitativa del alcoholado de bario, obteniendo una suspensión de color gris.

Después de la reacción se procedió a realizar una evaporación a vacío, para eliminar el alcohol. El alcóxido obtenido se seco a vacío para eliminar cualquier exceso de alcohol y posteriormente se disolvió en uno o más disolventes aromáticos como benceno o tolueno. Esta solución puede ser inyectada directamente al sistema de reacción o puede ser premezclada con el R_3Al . A continuación se muestra la formación del alcóxido de bario usando como alcohol al nonilfenol.

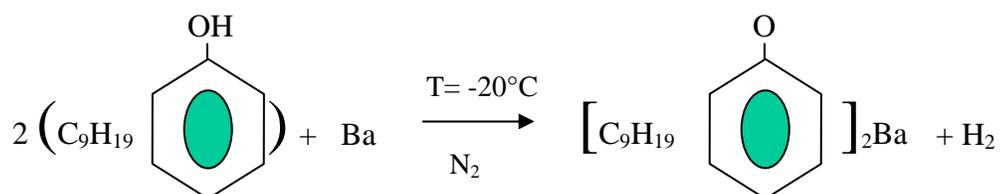


Figura III.1 Formación del alcóxido de bario usando nonilfenol

III.3 Polimerización

Las reacciones se realizaron en un reactor enchaquetado cilíndrico de vidrio de 1 L en el cual se puede controlar la temperatura y presión. El reactor cuenta con un serpentín interior a través del cual fluye el medio de calentamiento y está conectado a un baño de temperatura constante. Se tienen líneas independientes para la alimentación de ciclohexano, de los monómeros y para la descarga del producto. Además se tiene una línea para la alimentación de nitrógeno que permite además presurizar o despresurizar el reactor. En la figura III.2 se presenta de manera esquemática el sistema de polimerización usado.

El peso molecular de los polímeros fue controlado mediante la reducción de sustancias que “envenenan” al catalizador. Tal control fue alcanzado usando el siguiente procedimiento:

- 1) Se hace un barrido del interior del reactor con nitrógeno de alta pureza con la finalidad de desplazar el oxígeno que interfiere con la reacción y mantener una atmósfera inerte
- 2) La cantidad deseada de disolvente es alimentada al reactor y se calienta hasta la temperatura establecida y entonces es tratada con n-butillitio de acuerdo a un proceso de valoración colorimétrica (usando como cromóforo 1,10-fenantrolina [Monroy et al., 1999] para desactivar impurezas protónicas “venenos”. La premisa del método consiste en que las impurezas reaccionarán con el compuesto organolitado más rápido que el indicador, de tal forma que cuando el iniciador vire (de amarillo a rojo), ya habrán reaccionado todas las sustancias próticas o electrofílicas presentes y por lo tanto, el sistema se encontrará libre de ellas.

3) Una vez realizado lo anterior se procede a la carga de los componentes del sistema catalítico al medio de reacción en el siguiente orden: alquilo de aluminio, n-butil litio y alcóxido de bario;

3) Finalmente se adiciona la cantidad deseada de monómero (o monómeros)

Al añadir el 1,3-butadieno se produce un aumento considerable de presión del sistema por lo que ésta puede ayudar a seguir el curso de reacción ya que la presión va disminuyendo conforme avanza la reacción hasta que, cuando todo el monómero ha reaccionado, llega a ser constante y muy cercana a la presión registrada antes de adicionar el 1,3-butadieno.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 40 a 80°C usando una relación disolvente a monómero 10/1 la cual permite controlar el calor generado por la reacción y la viscosidad del producto. Todas las operaciones anteriores fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno de alta pureza. La desactivación de los polímeros se realizó usando una solución alcohólica 2M (metanol/ciclohexano) y fueron protegidos con el antioxidante 2-6-di-tert-butil-p-cresol (BHT).

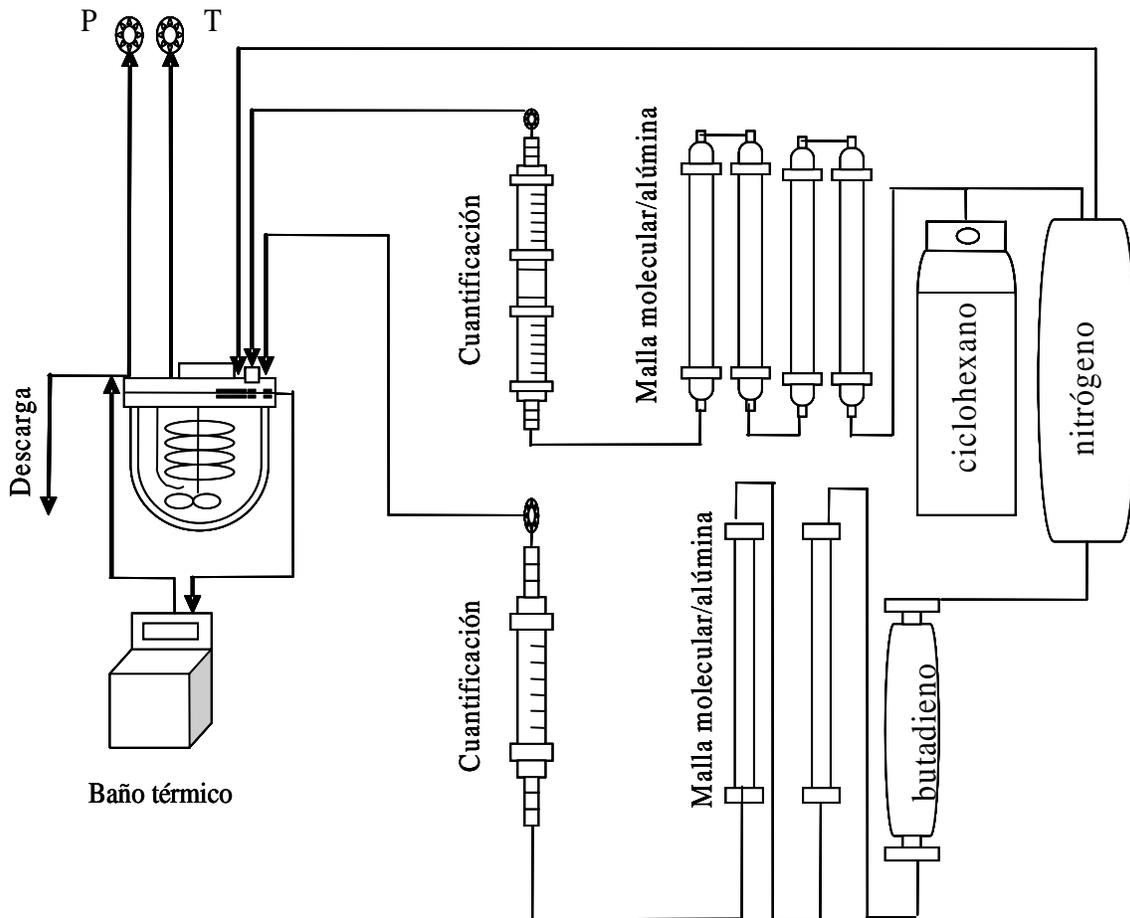


Figura III.2 Esquema del sistema de polimerización

III.4 Caracterización

III.4.1 Determinación de microestructura de los homopolímeros

El cálculo de la microestructura de los polibutadienos sintetizados se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono (RMN ^1H y ^{13}C respectivamente).

El análisis de infrarrojo se realizó en un espectrómetro Perkin-Elmer 1605 FT-IR equipado con una celda de KBr, usando soluciones de polímero a una concentración 0.0115 g/mL en CCl_4 1.5% p/v. Los espectros fueron registrados dentro del intervalo de 1000-600 cm^{-1} y las señales de interés se ubican en 913 cm^{-1} para los enlaces 1,2 vinilos y 967 cm^{-1} para los enlaces 1,4 trans del polibutadieno y a 699 cm^{-1} para estireno [Frankland et al., 1991]. Para la determinación cuantitativa de la microestructura de los polibutadienos se usó como referencia una muestra analizada por resonancia magnética de hidrógeno y carbono. Los análisis por RMN ^1H y ^{13}C se hicieron en un espectrofotómetro Varian XL a 300 MHz a temperatura ambiente. Los polímeros fueron analizados a partir de soluciones en cloroformo deuterado (CDCl_3), con una concentración de 5-10% p/v usando tetrametilsilano como estándar interno (TMS). El ancho espectral fue de 17.857 KHz (236 ppm) con un pulso de 1.815 μs segundos, pulso de 90° , con una velocidad de repetición de pulso de 1.099 segundos y un número de barridos del espectro de 5,596.

III.4.2 Determinación de microestructura del polibutadieno por RMN ^1H

La asignación de la región oleofínica se realizó de acuerdo al modelo de Mochel [Mochel, 1967]. De 4.6 a 5 ppm resuenan 2.5 protones del doble enlace de 1,2 butadieno, de 5 a 5.7 ppm resuenan 0.5 protón del doble enlace de 1,2 butadieno y de protones sobre el doble enlace de 1,4 butadieno. Las señales de resonancia de las unidades 1,2 vinilo a 4.95 ppm son muy distintas de las señales debidas a las unidades 1,4 de la región oleofínica lo que proporciona una estimación más exacta del contenido de vinilo 1,2 incluso a altos niveles de vinilo. Para el cálculo de la microestructura el espectro se dividió en diferentes zonas (Figura III.3) y se usaron las siguientes ecuaciones [Xiaonong et al., 1990; Gutiérrez, 1999; Sardelis et al., 1984].

$$1 \quad 4M_4 + M_1 = ZA$$

$$2 \quad 8M_4 + M_1 = ZC$$

$$3 \quad (\text{cis/trans}) = [C^*/(T^* - M_1)]$$

$$4 \quad 2M_1 = ZB$$

$$5 \quad M_4 = \text{cis} + \text{trans}$$

$$6. \quad (\text{cis/trans}) = [C^*/(T^* - M_1)]$$

En donde M_1 , es el número relativo de moles de unidades 1,2

M_4 , es el número relativo de unidades 1,4

ZA, ZA1, ZA2, ZB, ZC, ZC1 Y ZC2 son las diferentes áreas en las cuales fue dividido el espectro, C^* y T^* son dos variables cuyo valor dependió de qué región del espectro se uso

teniéndose que, cuando se usaron las señales de resonancia correspondientes a los átomos de hidrógeno oleofínicos, C*=ZA1 y T*=ZA2 de 5.2 a 5.8 ppm; cuando se emplearon las señales de resonancia correspondientes a los átomos de hidrógeno alifáticos (región alifática) C*=ZC1 y T*=ZC2 de 1.9 a 2.15 ppm.

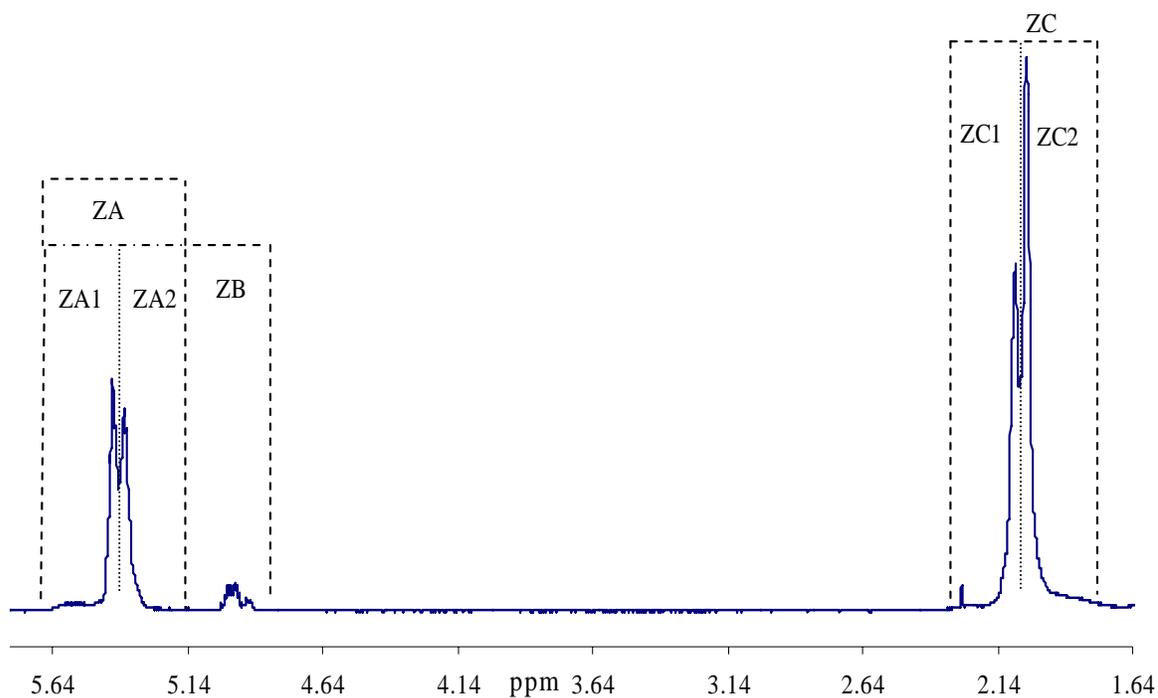
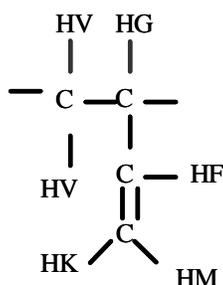


Figura III.3 División de un espectro de ^1H RMN de un polibutadieno sintetizado con n-butillio (53 % de enlaces 1,4-trans, 11% de enlaces 1,2 vinilo y 36% de enlaces 1,4 cis)

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



Tipo de átomo de hidrógeno	Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de átomo de hidrógeno	Desplazamiento químico (ppm)
H _B	5.37	H _T	5.41
H _A	2.06	H _P	2.02



Unidades 1,2-vinilo

Tipo de átomo de hidrógeno	Desplazamiento químico (ppm)
H _F	5.54
H _K +H _M	4.92-4.98
H _G	2.10
H _V	1.24-1.42

III.4.3 Determinación de microestructura del polibutadieno por RMN ¹³C

La determinación de la microestructura se realizó por el método propuesto por Xiaonong [Xiaonong et al., 1990], con base en las señales químicas de RMN de C¹³ presentadas en la tabla III.1, mediante el siguiente sistema de ecuaciones y las asignaciones realizadas por Clague [Clague et al., 1974, Schilling et al., 1983] (Tabla III.2).

$$\text{trans} = 0.50(\text{Is}_3 + \text{Is}_4 + \text{Is}_5 + \text{Is}_6 + \text{Is}_7 + \text{Is}_{11} + \text{Is}_{12} + \text{Is}_{14} - \text{Is}_1)$$

$$\text{cis} = 0.50(2\text{Is}_1 + \text{Is}_a + \text{Is}_2)$$

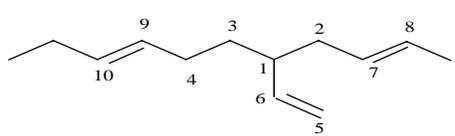
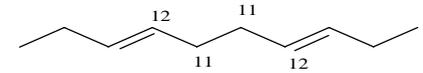
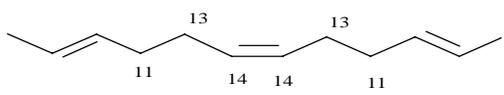
$$\text{vinil} = 0.50(\text{Is}_8 + \text{Is}_9 + \text{Is}_{10} + \text{Is}_{13} + \text{Is}_{15} + \text{Is}_{22})$$

Tabla III.1 Señales para el cálculo de la microestructura

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		

Tabla III.2. Asignación de señales ¹³C RMN

No de carbón	posición, ppm
1	43.6
2	38.3
3	34.3
4	30.3
5	114.6
6	142.9
7	128.7
8	131.5
9	130.8
10	130.0
11	32.7
12	130.0
13	27.4
14	129.4

III.4.4 Determinación de díadas del polibutadieno

El método empleado para calcular las díadas del pol(butadieno) fue desarrollado por Hisaya [Hisaya et al., 1987]. Estos investigadores estudiaron la estructura de polibutadienos por RMN de C¹³, asignando las señales de los carbonos de la región alifática en términos de secuencias de díadas o tríadas de unidades 1,4-cis (C), 1,4-trans (T) y 1,2-vinilo (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 Tabla III.3 se reportan las asignaciones para el polibutadieno y en la Figura III.4 se muestran las unidades estructurales en las cuales se basaron las asignaciones y enseguida se presentan las ecuaciones usadas.

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

donde I_n indica la intensidad de la señal n.

Tabla III.3 Asignación completa para el polibutadieno [Wang et al., 1993]

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 los números entre paréntesis se usan para distinguir los carbonos oleofínicos de las unidades 1,4 en la vecindad de las unidades 1,2 de acuerdo a la siguiente convención: -CH₂CH(1)=CH(2)CH₂CH₂CH(CH=CH₂)-CH₂CH(3)=CH(4)CH₂-

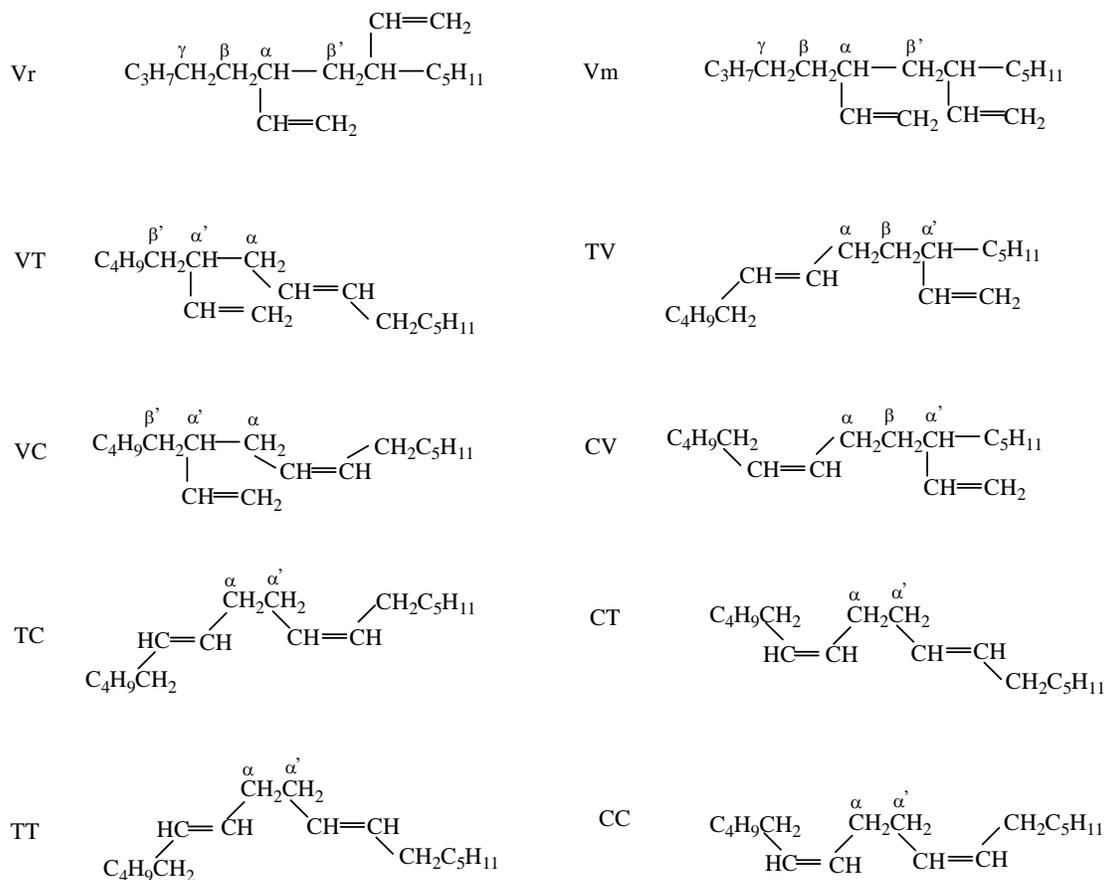
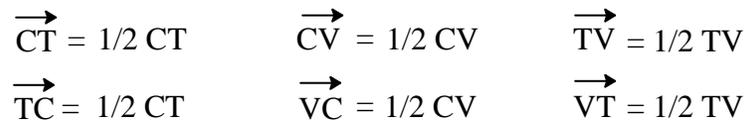


Figura III.4 Estructura de los dímeros (díadas) de butadieno

A partir de esas ecuaciones no es posible determinar todas las díadas, sólo se determinan las díadas CV, TV, VV, CC + CT, y TT + CT. La determinación de las díadas TT, TC y CC que están acopladas en el sistema de ecuaciones (3.1), se realizó considerando el trabajo de Hisaya [Hisaya et al., 1987], usando las resonancias de los carbonos oleofínicos a 130.30, 130.19, 129.77 y 129.59 ppm.

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

Debido a que por RMN no es posible distinguir la dirección en la que se formaron las díadas, por ejemplo CT o TC (Kuroda et al., 1992), se consideraron las relaciones de reversibilidad (Boeing, 1980) y la idea propuesta por Hamm, de que la probabilidad de formar cualquier secuencia en ambas direcciones es la misma, y se propusieron las siguientes igualdades: [Hamm, 1964 a y b]



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 C^{13} . Para las díadas reportadas eliminamos la flecha y la dirección de formación de las díadas se especifica de izquierda a derecha.

III.4.2 Determinación de microestructura y distribución monomérica de los copolímeros estireno/butadieno

El espectro de un copolímero SBR no es una simple superposición del espectro de los homopolímeros debido al impacto de la distribución de unidades monoméricas individuales sobre el corrimiento químico.

En un copolímero SBR en bloque se observa un corrimiento de los protones orto hacia un mayor campo que es explicado como un efecto debido a los anillos fenilo de las unidades estirénicas vecinas (Bovey et al., 1959). En copolímeros de estireno completamente al azar, no se observa este corrimiento químico y todos los grupos fenilo son equivalentes. Estas observaciones son la base para la determinación de la cantidad de estireno en bloque en los copolímeros (Mochel, 1967). El cálculo de la microestructura se realizó utilizando las siguientes expresiones [Sardelis et al., 1984].

$$\begin{array}{ll} 5M_1 + 3M_2 = Z_a & 2M_2 = Z_b \\ 2M_3 = Z_1 & 2M_4 + M_3 = Z_n \\ 4M_4 + M_2 + 4M_1 = Z_m & c + t = M_4 \\ (c/t) = [C/(T-M_3)] & (c/t) = \{[C-2M_1]T - (2M_1 + M_2)\} \end{array}$$

M_1 es el número relativo de moles de estireno al azar,

M_2 es el número relativo de moles de estireno en bloque,

M_3 es el número relativo de unidades 1,2,

M_4 es el número relativo de unidades 1,4 (cis + trans) y Z_i son las zonas relativas bajo las señales a, b, t, n y m respectivamente.

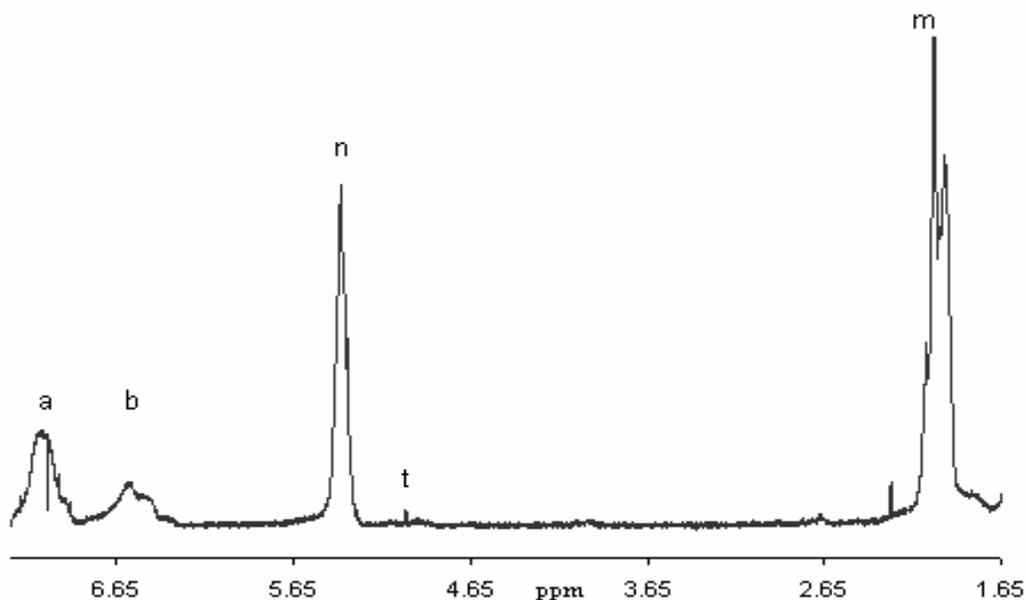


Figura III.5 Asignación de señales del espectro de un copolímero de butadieno/estireno

III.4.3 Gravimetría y cromatografía por permeación en gel (GPC)

Se tomaron muestra de polímeros en viales a varios tiempos de reacción, las muestras fueron desactivadas con una solución alcohólica 2M (metanol/ciclohexano) y antioxidante (solución de BHT) para prevenir su oxidación. Posteriormente las muestras fueron homogeneizadas y secadas a vacío a 40°C durante 48 horas. Luego se determinó la conversión de monómero a polímero por gravimetría.

Se utilizó cromatografía en permeación en gel (GPC) para obtener la distribución de pesos moleculares. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de líquidos HP 1100 provisto con una serie de columnas empacadas de gel (10^5 y 10^4 Å) operado isotérmicamente a 35°C usando como eluyente THF (1.0 mL/min). Se analizaron soluciones de polímero en tetrahidrofurano a una concentración de 0.012 g/mL.

El equipo fue calibrado con estándares de poliestireno así que los pesos moleculares promedio reportados en este estudio son en todos los casos pesos moleculares equivalentes-poliestireno.

II.4.4 Calorimetría diferencial de barrido

La determinación de la temperatura de transición vítrea y el calor de fusión de los polímeros fueron determinados por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los análisis se efectuaron en dos equipos un calorímetro DuPont 910 y un Mettler Toledo 2000. Se prepararon muestras de 10 mg de polímero las cuales fueron comprimidas en paneles de

aluminio. Las muestras fueron analizadas con el siguiente programa de ciclo de calentamiento/enfriamiento.

Primero se realizó un calentamiento de temperatura ambiente a 180°C a una tasa constante de calentamiento de 10°C/min, a fin de borrar la historia térmica y evaporar los compuestos volátiles que pudieran estar contenidos en la muestra. Posteriormente se procedió al enfriamiento con nitrógeno líquido a -150°C y enseguida se llevó a cabo un calentamiento hasta 150°C.

Todos los termogramas fueron registrados después de dos ciclos de calentamiento/enfriamiento y en este trabajo se reportan los resultados del segundo ciclo. El equipo fue calibrado con un estándar de indio ($T_m^0 = 156.6\text{ °C}$ y $\Delta H_f^0 = 28.5\text{ J/g}$). A lo largo del barrido se mantuvo una atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación de las muestras.

II.4.5 α -Funcionalización

El grado de funcionalidad hidroxilo fue estimado por espectroscopia de RMN ^1H y FTIR y mediante el método de titulación convencional con anhídrido acético [Siggia, 1963; Podesva y Spevacek, 1999]. La determinación de los grupos hidroxilo de los polímeros vía valoración química consiste en la conversión cuantitativa de los grupos hidroxilo mediante una reacción de esterificación con anhídrido acético usando piridina como catalizador [Dee al., 1965]. Se adiciona un exceso de anhídrido y, después de que la reacción de acetilación se termina, el anhídrido sin reaccionar es hidrolizado mediante la adición de agua.

Finalmente se procede a la titulación del producto de la reacción de esterificación con un estándar alcalino alcohólico (en este caso una solución 0.5 N KOH en metanol) previamente estandarizado disolviendo el ácido benzoico en agua, alcohol metílico y cloroformo. La concentración c_{OH} (mmol/g) fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$c_{\text{OH}} = (V_b - V)f c_M / m$$

En donde V_b y V son los volúmenes de la solución de titulación consumida para el experimento de un blanco y para la muestra respectivamente, f , c_M , y m denotan respectivamente el factor de titulación, la concentración molar del agente de titulación (en mol/L) y la masa (en g) de la muestra.

En el espectro de RMN ^1H -NMR el multiplete a 3.9 ppm puede ser asignado a los protones metino de los grupos $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ terminales [Bresler et al., 1982; Ault y Ault 1980, Sadeghi et al., 2003]. De la relación de la integración de las intensidades de la banda a 3.79 ppm (I_{OH}) y la integración de las intensidades pertenecientes a todos los protones (I_{PB}) en el espectro de RMN ^1H , se determina la relación molar m de los grupos hidroxilo de la siguiente manera:

$$m = I_{OH} / (I_{PB}/6)$$

La cantidad m puede ser transformada en concentración de grupos hidroxilo, c_{OH} (en mmol/g), de acuerdo a la siguiente relación :

$$c_{OH} = 10^3 \times (m/M_B)$$

En donde M_B es la masa molar (en g/mol) de la unidad monómerica PB (54.09 g/mol)

Así, la funcionalidad del polímero (F) se calcula como

$$F = C_{OH} * M_n \times 10^{-3}$$

M_n es el número promedio masa molar del polímero

Debe mencionarse que el polímero funcionalizado fue purificado antes de proceder a su caracterización para retirar el exceso de disolvente y agente funcionalizante presente en el producto final de la reacción de funcionalización. Esto se realizó precipitando al polímero con 2-isopropanol en exceso, filtrando para separar el polímero seguido del lavado del polímero en seco en ciclohexano tres veces y finalmente secando al polímero durante 24 horas entre cada lavado.

La caracterización de los polímeros con terminación carboxílica se llevó a cabo por reacciones de titulación, basándose en el principio de reactividad de una base como KOH con el ^+H de los ácidos carboxílicos (Figura III.6). El punto de equivalencia no se determinó potenciométricamente debido a que el disolvente se estaba continuamente evaporando y causaba variación en las lecturas; también se llevó a cabo la valoración de un blanco formado por el disolvente, el iniciador y 0.4 g de polímero no funcionalizado.

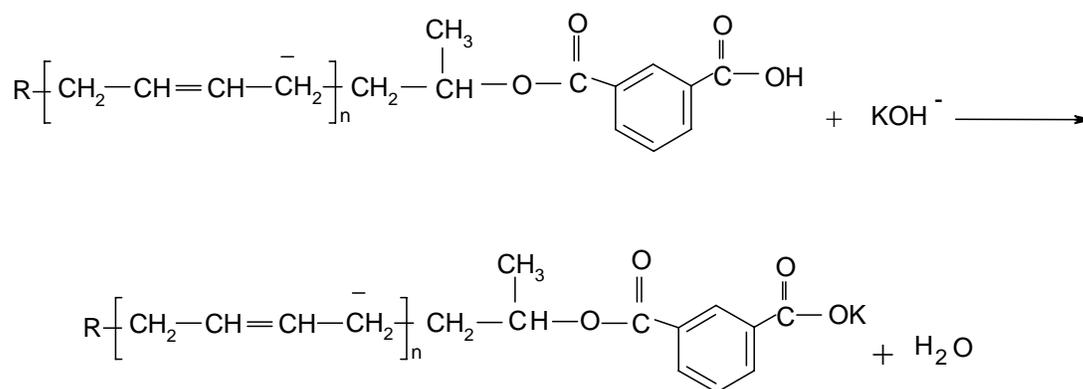


Figura III.6 Reacción de titulación de grupos carboxílicos

Para este polímero el método de purificación consiste en retirar el excedente de anhídrido ftálico de la solución polimérica. Se agrega HCl 0.1 M para desactivar el polímero y obtener dos fases a separar. La fase orgánica que contiene al polímero y exceso de

funcionalizante, se somete a evaporación para eliminar el exceso de disolvente. El producto obtenido se seca y se mezcla con acetona para disolver al polímero y el agente funcionalizante que no hubiese reaccionado. Se precipitó el polímero con metanol y finalmente se decanta de la disolución. El proceso de disolución y reprecipitación se repitió en tres ocasiones al término de las cuales se deja secar el polímero por 24 horas.

II.4.6 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X se realizó sobre muestras de polímeros preparadas mediante compresión a 100°C durante 5 minutos en placas de tetrafluoroetileno y lentamente enfriadas a temperatura ambiente. Se usó un equipo de difracción de rayos X estándar Philips PW1700, operado a 40kV y 30 mA equipado con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$.

El rayo fue monocromatizado con un cristal de grafito y la longitud de onda fijada a $\lambda=0.154$ nm, los barridos de difracción fueron realizados en el modo de reflexión a temperatura ambiente en el intervalo de ángulos de difracción de $2\theta=10-35^\circ$.

IV. Presentación y discusión de Resultados

En primer lugar se discuten los resultados de la homopolimerización de butadieno, enseguida los de copolimerización de butadieno-estireno y finalmente los resultados preliminares que se han obtenido de la copolimerización de butadieno para formar bloques de diferente microestructura (alto trans-alto vinilo) y la formación de copolímeros de butadieno con un bloque polar constituido por ϵ -caprolactona.

IV.1 Reacciones de homopolimerización

IV.1.1 Microestructura

Para tenerlo como referencia, se sintetizó un polibutadieno de contenido mediano de unidades 1,4-trans, PBDN, utilizando ciclohexano libre de modificador de microestructura y únicamente al n-BuLi como iniciador.

Para determinar las condiciones que permitieran obtener polibutadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans se variaron sistemáticamente la relación molar de los componentes del catalizador y la temperatura del reactor. La relación molar Al/Li se varió en el intervalo de 0.5:1-1.5:1, se partió de la relación 1:1 porque se ha reportado [Tochtetmann, 1966; Mole y Jeffery, 1972, Toppet et al., 1967] que generalmente en esa proporción los ácidos de Lewis como el trioctil aluminio forman complejos con compuestos orgánicos de litio, de manera similar a los complejos que forma el Li con TMEDA. Este tipo de acomplejamiento cambia la reactividad del sistema anión-contraión aumentando la reactividad en el caso del TMEDA y disminuyéndola en el caso de ácidos de Lewis [Tochtetmann, 1966].

En cuanto a la relación Li/Ba se partió inicialmente de una relación molar 4:1 con base a trabajos reportados que utilizan alquilos de magnesio y trietil aluminio como catalizadores para obtener un alto contenido de enlaces 1,4-trans y a los estudios realizados por Brown con compuestos organometálicos similares (Tochtetmann, 1966). Dado el desconocimiento que en general se tiene de los complejos Li:Ba esta relación se varió en un mayor intervalo manteniendo una relación de Al:Li constante (Tabla IV.1).

En los renglones 2-9 de la Tabla IV.1 se muestran los resultados de polímeros producidos con una relación Al:Li constante (1:1) y variando la relación Li: Ba de 10:1 a 1.5 (TPBD_8-TPBD_4); en ellos se observa que, cuando la relación Li:Ba es de alrededor de 4:1 a 10:1, se obtiene un polibutadieno con una cantidad de unidades 1,4-trans igual o mayor al 80% (Figura IV.4).

Por otro lado, los resultados de la serie de polibutadienos producidos cuando la relación Li:Ba se mantuvo constante (4:1) y se varió la relación Al:Li en el intervalo de 0.25:1 a 2:1

(renglones 10 a 15 de la Tabla IV.1, TPBD_1AL-TPBD_6AL) muestran que un incremento de Al a una relación 1.5:1 no modifica de manera significativa el contenido de enlaces 1,4-trans; mientras que a un incremento a una relación 2:1 la reacción de polimerización no se lleva a cabo. Una disminución de la relación Al:Li de 0.75:1 a 0.5:1 conlleva (TPBD_4AL-TPBD_2AL) una menor cantidad de unidades 1,4-trans.

Tabla IV.1. Efecto de la variación molar de los componentes del catalizador sobre la microestructura de butadieno (temperatura de reacción 60 °C)

Polímero	Relación Molar Al:Li	Relación Molar Li:Ba	Relación Molar Al:Li:Ba	Microestructura (%)		
				1,4-trans	1,2-vinil	1,4-cis
PBDN	0:1	1:0	1:1:0.00	53	11	36
TPBD_8	1:1	10:1	1:1:0.10	80	6	14
TPBD_7	1:1	8:1	1:1:0.125	82	5	13
TPBD_2	1:1	6:1	1:1:0.17	83	5	12
TPBD_6	1:1	5:1	1:1:0.2	87	4	9
TPBD_1	1:1	4:1	1:1:0.25	90	3	7
TPBD_3	1:1	2.5:1	1:1:0.40	72	6	22
TPBD_5	1:1	2:1	1:1:0.50	70	9	21
TPBD_4	1:1	1.5:1	1:1:0.67	64	9	27
TPBD_1AL	0.25:1	4:1	1:4:0.8	61	8	31
TPBD_2AL	0.5:1	4:1	1:2:0.52	68	11	21
TPBD_3AL	0.6:1	4:1	1:1.67:0.4	73	6	21
TPBD_4AL	0.75:1	4:1	1:1.33:0.33	76	5	19
TPBD_5AL	1.5:1	4:1	1:0.67:0.17	82	4	14
TPBD_6AL	2:1	4:1	1:0.5:0.125	-	-	-

Es pertinente señalar que los polibutadienos producidos con relaciones de Li:Ba mayor a 10:1 o menor a 1.5:1 mostraron una cantidad de enlaces 1,4-trans similar a la obtenida con n-BuLi e incluso no se observó la reacción de polimerización. En el caso de la relación Al:Li una relación mayor de 1.5 tampoco se observó la reacción de polimerización como sucedió con la relación Al:Li 2:1 (experimento TPBD_6AL, último renglón de la Tabla IV.1).

A manera de ejemplo del tipo de resultados obtenidos, en la Figura IV.1 se muestran los espectros de FTIR para una serie de polibutadienos obtenidos con catalizadores en los cuales se mantuvo fija la relación Li:Al 1:1 y se fue variando la relación Li:Ba.

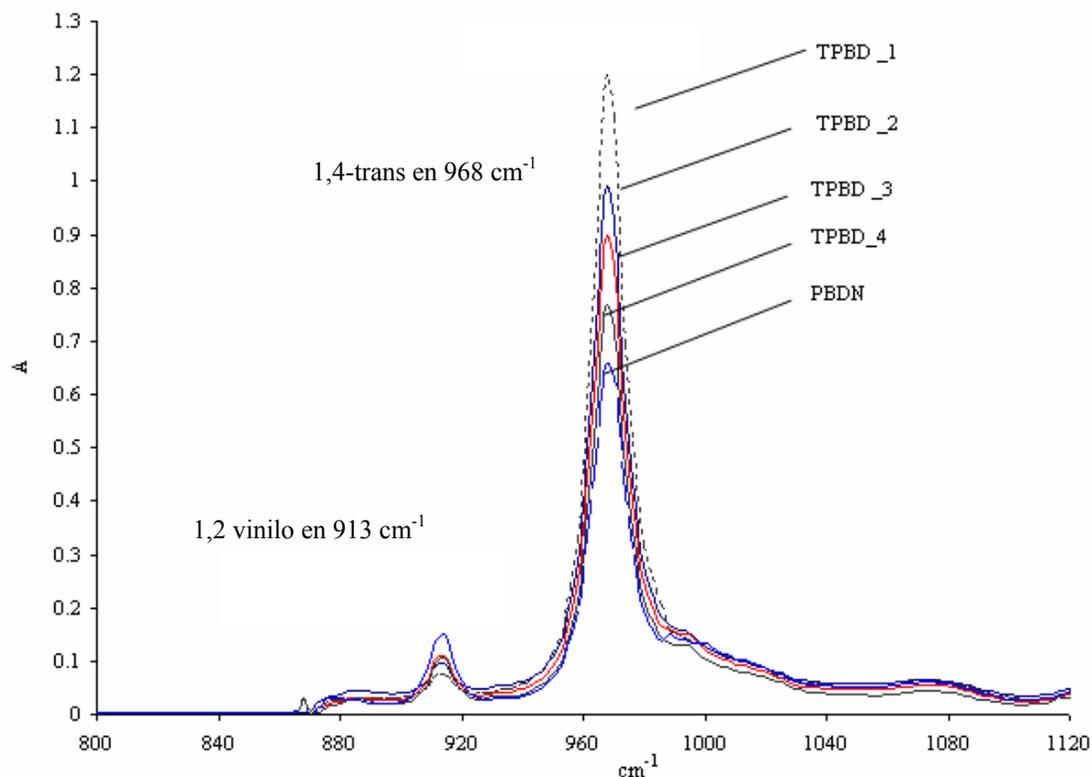


Figura IV.1 Análisis de infrarrojo para los homopolímeros sintetizados

La señal del cis-1,4 polibutadieno, según la cantidad de esos enlaces y debido a la presencia de otras bandas se ubica de 740 cm^{-1} a 730 cm^{-1} ; la señal no está bien definida y su determinación no es confiable [Silas et al., 1959].

En las Figuras IV.2a a IV.2c se presentan los espectros de RMN ^1H y en las Figuras IV.3a a IV.3c los de RMN ^{13}C correspondiente al TPBD_1. A partir de este tipo de espectros se calculó la microestructura de los polibutadienos investigados. En general el mejor método para determinar la microestructura es la RMN ^{13}C , seguido de la RMN ^1H y por último el análisis de infrarrojo. Estos dos últimos métodos tienen la ventaja de requerir un menor tiempo de análisis pero, en contraparte, el análisis de infrarrojo requiere de estándares y presenta una mayor desviación.

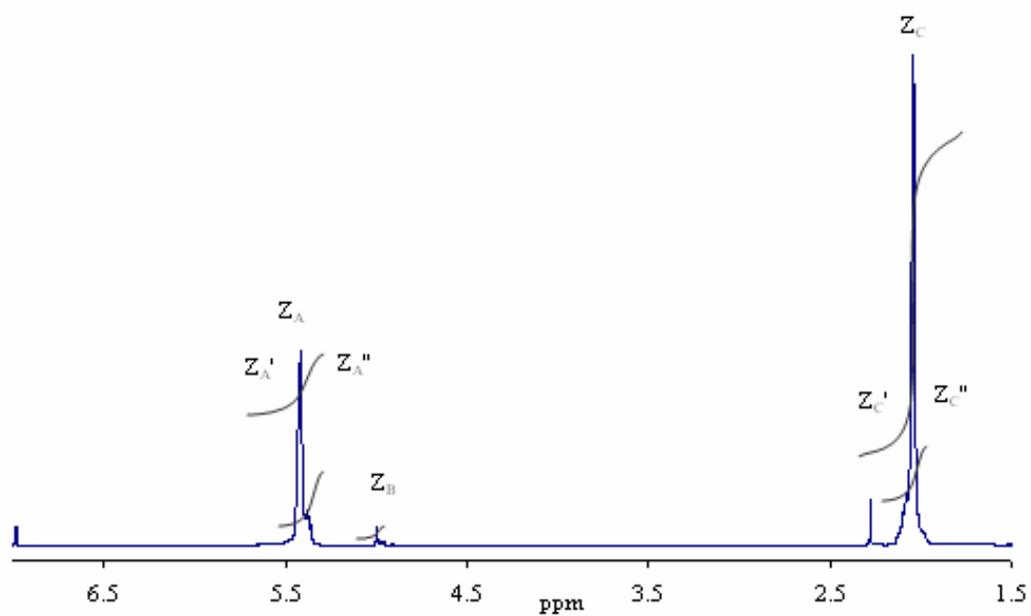


Figura IV.2a Espectros de resonancia magnética nuclear ^1H del polímero TPBD_1

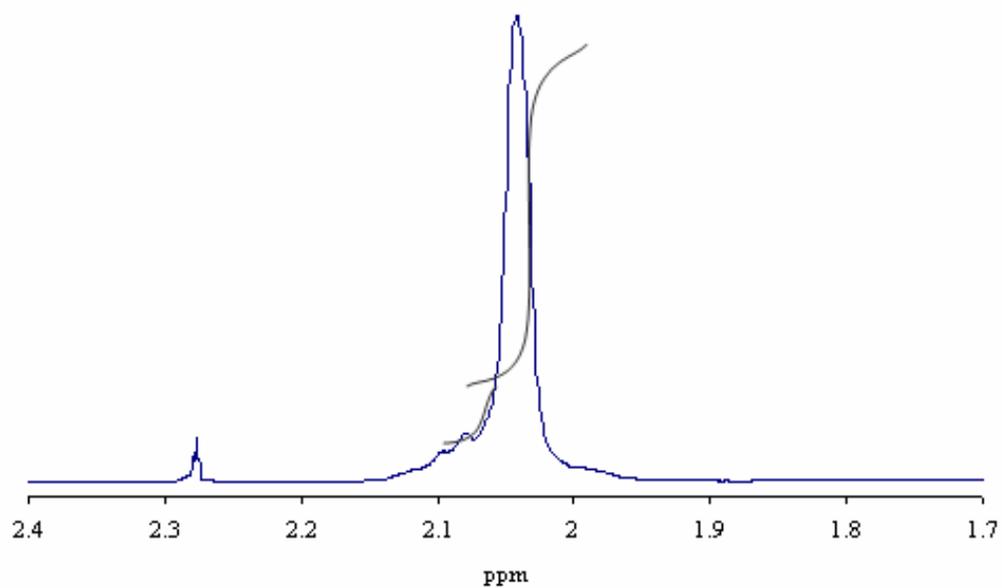


Figura IV.2b Espectros de resonancia magnética nuclear ^1H , región parafínica del polímero TPBD_1

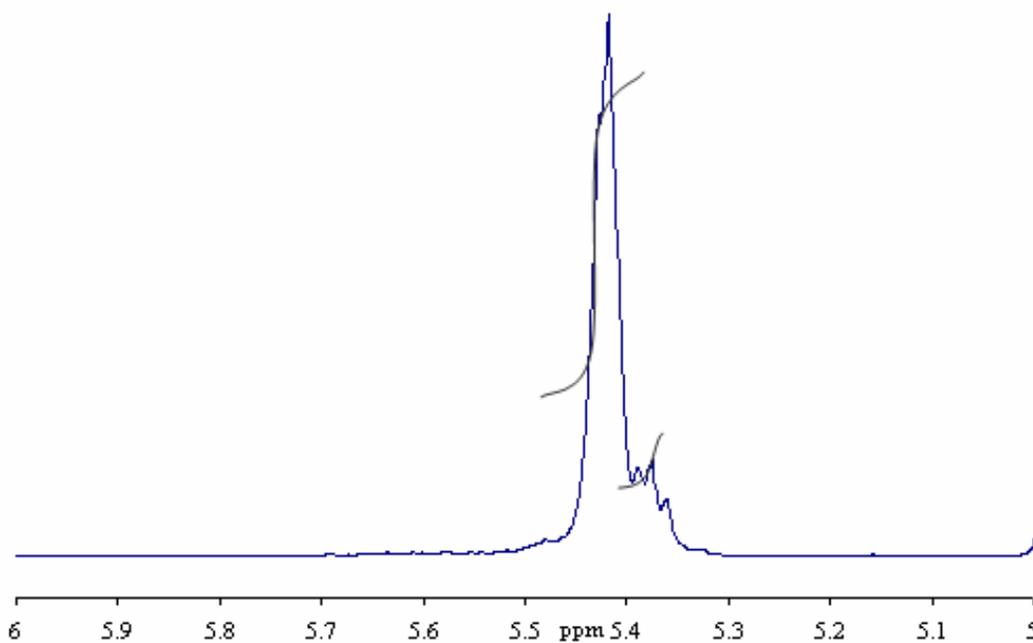


Figura IV.2c Espectros de resonancia magnética nuclear ^1H , región oleofínica del polímero TPBD_1

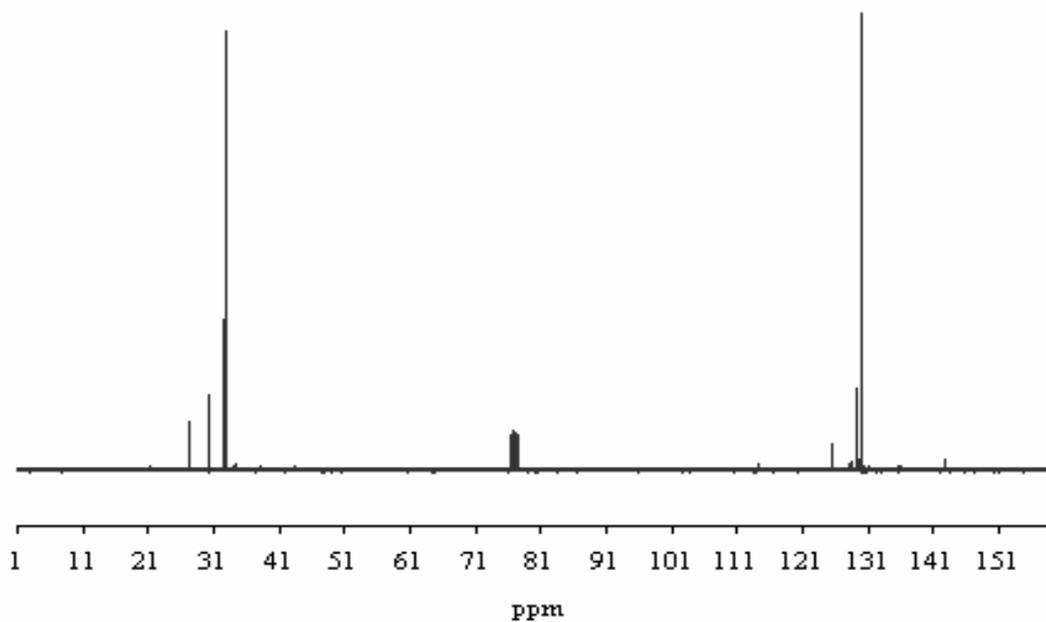


Figura IV.3a Espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C del polímero TPBD_1

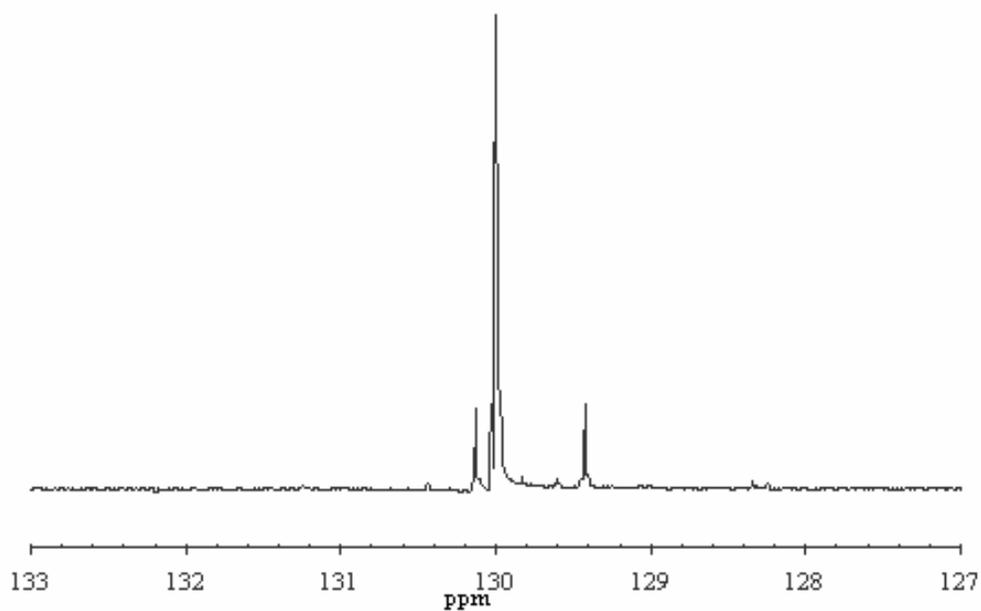


Figura IV.3b Espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C , región oleofínica del polímero TPBD_1

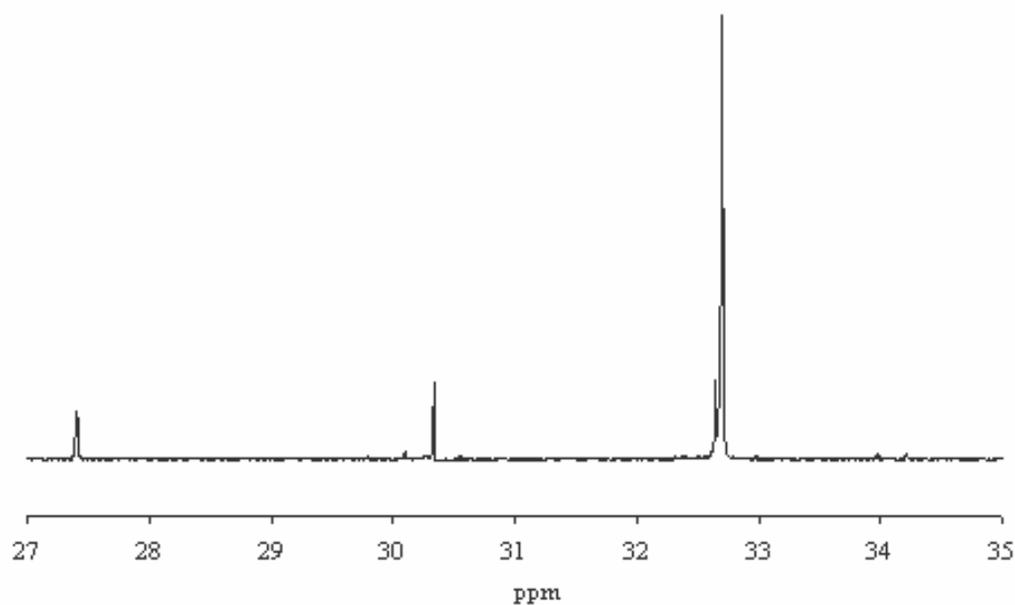


Figura IV.3c Espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C , región parafínica del polímero TPBD_1

En la siguiente Figura IV.4 se puede observar de manera más clara el efecto relación molar Li:Ba sobre el contenido de enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilo; se observa que una relación Li:Ba 10:1 a 4:1 permite preparar polibutadienos con contenidos de unidades 1,-4 trans mayor al 80% con contenidos de unidades 1,2-vinilo de 6-3%.

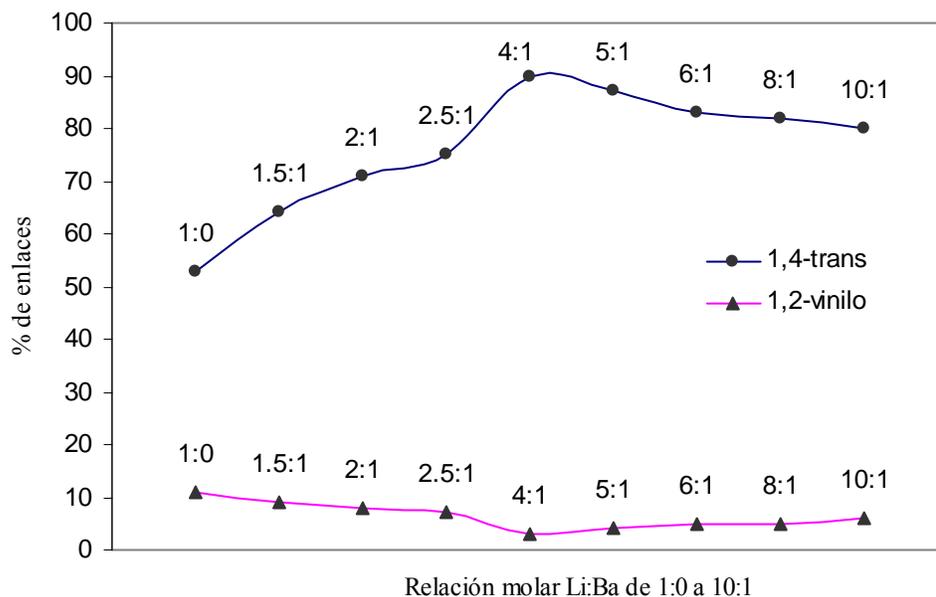


Figura IV.4 Efecto de la relación molar de los componentes del catalizador sobre la microestructura (polímeros TPBD_1-TPBD_8 y PBDN)

De los resultados puede observarse la microestructura polibutadieno está determinada por la relación molar Al:Li:Ba, por ejemplo puede observarse que los polímeros que tienen la misma relación Al:Ba, pero diferente contenido de aluminio respecto al Li (Al:Li), presentan prácticamente la misma microestructura (experimentos, TPBD_3-TPBD_3AL, TPBD_2-TPBD_5AL, y TPBD_5-TPBD_2AL, Tabla IV.1). Además, puede observarse que en todos los casos el contenido de enlaces 1,2-vinilo es bajo (3-6%) en comparación con el observado en el butadieno sintetizado únicamente con n-BuLi, PBDN, en el cual se observó un contenido de 11 %, como puede verse en Tabla IV.1.

Estos resultados demuestran que es posible producir polibutadieno con una cantidad relativamente alta de unidades 1,4-trans (70 a 90%), simplemente con ajustar la relación molar de los componentes del catalizador: Al:Li:Ba.

IV.1.2 Sitios activos

Debe mencionarse que la química que interviene en este tipo de complejos es bastante complicada por lo que se desconoce un mecanismo exacto; éste puede involucrar la formación de puentes a través de los grupos alquilo o la formación de complejos aniónicos

en los que la carga negativa activa a los sustituyentes por un efecto inductivo [Linton et al., 2001].

La química que interviene en la formación del polímero mediante el acomplejamiento resulta difícil de explicar; sin embargo, es claro que la adición de compuestos organometálicos del grupo III, IIA o IIB, puede influir en las reacciones de iniciación y de propagación, como ha sido reportado en las polimerizaciones iniciadas por compuestos organolitados [Hsieh, 1976; Hsieh y Wang 1986].

El sitio de la polimerización puede ser una especie alílica formada a partir del acomplejamiento del iniciador y el monómero; dicha especie puede estar en la forma anti o syn, (Figura IV.5) y ser capaz de reaccionar a través de su término alílico externo o interno con el butadieno; en este caso la estereoselectividad (adición de unidades monoméricas) dependerá del tipo de encadenamiento que se tenga con el monómero entrante. [Kuran, 2001].

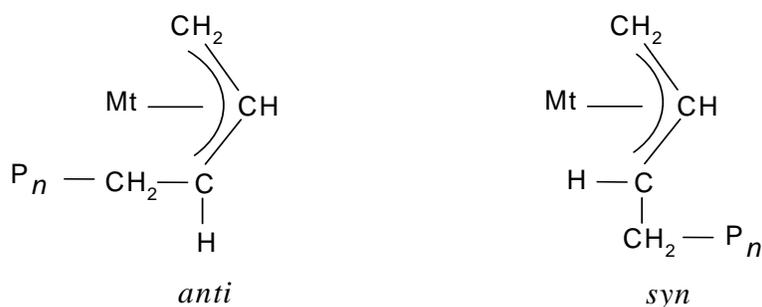


Figura IV.5. Forma anti y syn de una especie alílica

El encadenamiento vía el enlace Mt-C₁ (término externo) tanto en la forma anti como en la forma syn, da lugar a la formación de una unidad monomérica 1,4- (cis o trans respectivamente), mientras que el encadenamiento vía el enlace Mt-C₃ (término interno), tanto en la forma anti como en la forma syn, da lugar a una unidad 1,2 (Figura IV.6). El grado al cual la reacción procede de la forma syn o trans se deriva de factores estéricos, electrónicos, termodinámicos y cinéticos que no han sido enteramente elucidados [Linton et al., 2001; Kuran, 2001].

En resumen, hasta el momento no se conocen en forma precisa dos aspectos clave de este tipo de polimerización, como son las características del sitio activo y el mecanismo que permite obtener polibutadienos con alto contenido de enlaces 1,4-trans. Evidentemente, es necesario continuar investigando sistemáticamente este sistema, para que al comprenderlo mejor y, consecuentemente, reducir la cantidad de trabajo empírico que se requiere para producir este tipo de polímeros.

Una manera para estudiar el complejo formado es mediante ^1H RMN, ^7Li RMN y ^{13}Al RMN, en donde los cambios de las señales de resonancia debidos a las posibles reacciones de intercambio de los grupos alquilo de los compuestos organometálicos o a una formación de complejos aniónicos; son seguidos como función de la relación molar de los compuestos en solución; de dichos estudios es posible obtener la información que permite establecer la estequiometría de los complejos formados además de proporcionar datos cinéticos que permiten un mejor entendimiento del proceso involucrado.

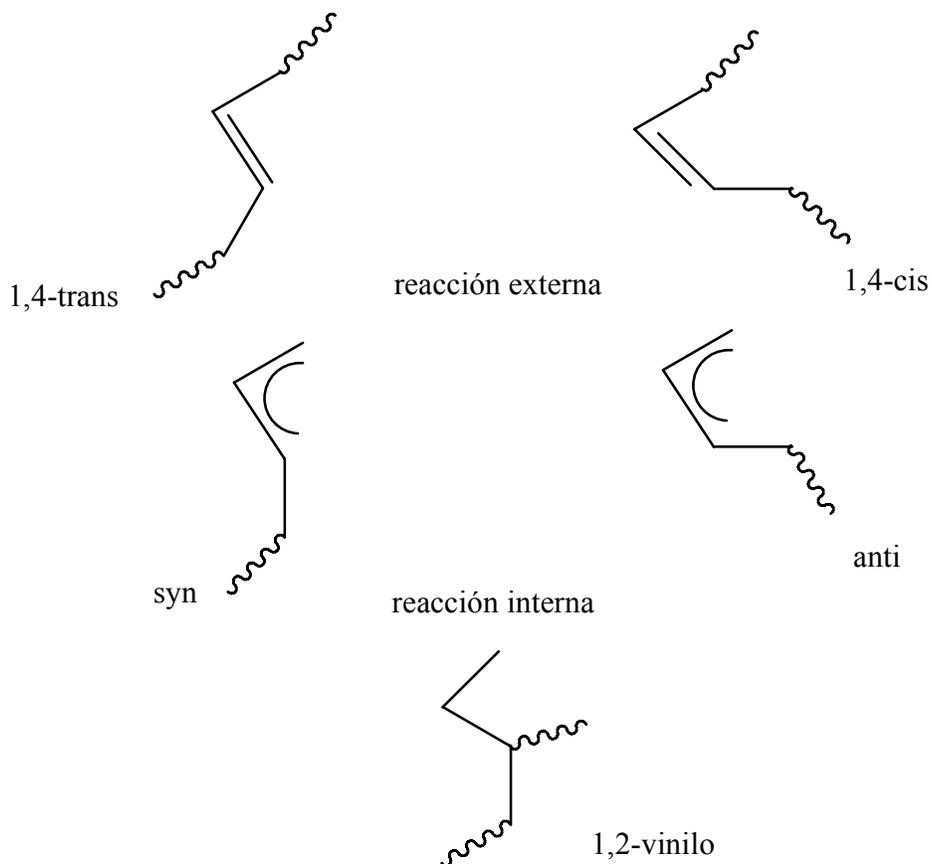


Figura IV.6 Modos de reacción de una estructura alílica con el monómero de butadieno entrante

IV.1.3 Parámetros moleculares

Los resultados del análisis de GPC de los polímeros (Tabla IV.2) muestran que en general los polibutadienos obtenidos tuvieron una distribución del peso molecular relativamente estrecha (1.11-1.27), lo cual es indicativo de una mayor rapidez de la reacción de la etapa

de iniciación que la de la etapa de propagación, una condición que asegura que todas las cadenas crecen esencialmente al mismo tiempo.

Si la rapidez de iniciación es lenta, entonces algunas unidades monoméricas iniciarán después que las primeras cadenas ya hayan iniciado y finalizarán cuando las últimas cadenas hayan iniciado lo que será una medida de la polidispersidad de la muestra.

En la Figura IV.7 se muestra, a manera de ejemplo, el cromatograma para el TPBD_7 el cual presentó un peso molecular de 144,000 y una polidispersidad de 1.15.

Tabla IV.2 Parámetros moleculares obtenidos de la homopolimerización de butadieno usando el sistema catalítico RLi, R₃Al y (RO)₂Ba (muestra de polímero final)

Polímero	Mn	Mw	IP
TPBD_7	144000	165800	1.15
TPBD_6	133270	148770	1.11
TPBD_2	112650	125320	1.11
TPBD_1	97400	109841	1.12
TPBD_1	105700	119123	1.12
TPBD-3	80953.	98139	1.21
TPBD_5	73328	91466	1.24
TPBD_4	67554	86395	1.27
TPBD_4AL	86472	101450	1.17
TPBD_3AL	112650	125320	1.11
TPBD_2AL	88389	82328	1.07
TPBD_1AL	74640	923636	1.24
TPBD_5AL	114130	134460	1.17

No se calculó el peso molecular con base en los componentes individuales del iniciador ya que no se conoce la composición del sitio activo, sin embargo, de los resultados de GPC se observa que el peso molecular presenta una tendencia con respecto a la relación Al:Li:Ba, un aumento o disminución de la relación de los componentes del iniciador conlleva a una disminución y aumento del peso molecular respectivamente, tal como en un sistema aniónico.

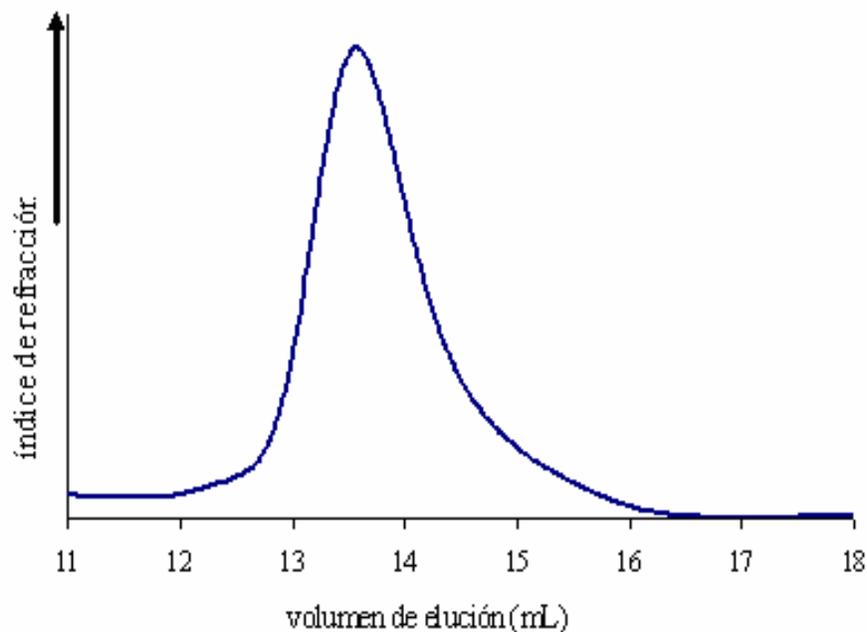


Figura IV.7 Cromatograma de un TPBD (TPBD_7)

IV.1.4 Cinética

Para tener una idea de la rapidez de polimerización se hicieron varias polimerizaciones manteniendo constantes la composición del catalizador (Al:Li 1:1 y Li:Ba 4:1) y la temperatura en el intervalo de 40 a 80°C (polímeros TPBD_40-TPBD_80).

Se tomaron muestras a varios tiempos de reacción y se analizaron por gravimetría para determinar la conversión de monómero en función del tiempo de polimerización. Algunas muestras fueron analizadas por NMR para obtener la microestructura de los polímeros. De esos datos se observó que el efecto de la temperatura de polimerización sobre el contenido de enlaces 1,4-trans, no es considerable, ya que al incrementar la temperatura de 40° C a 80° C el contenido de enlaces 1,4-trans solo disminuyó de 92 a 88% (Tabla IV.3).

Tabla IV.3 Efecto de la temperatura sobre la microestructura de los homopolímeros con alto contenido de enlaces 1,4-trans a una relación molar Al:Li 1:1 y Li:Ba 4:1

Polímero	Temperatura de reacción (°C)	Microestructura (%)		
		1,4-trans	1,2-vinil	1,4-cis
TPBD_40°	40	92	2	6
TPBD_50°	50	91	3	6
TPBD_60°	60	89	4	7
TPBD_80°	80	88	4	8

Sin embargo, como era de esperarse, la rapidez de propagación resultó ser muy sensible al cambio de temperatura; por ejemplo, en la Figura IV.8 puede observarse que a 80° C se alcanzó una conversión de 90% en una hora; en tanto que cuando el sistema estuvo 60 °C, se requirieron más de dos horas para alcanzar el mismo grado de conversión.

Los datos de conversión de butadieno, X , en función del tiempo pueden observarse en la Figura IV.8.

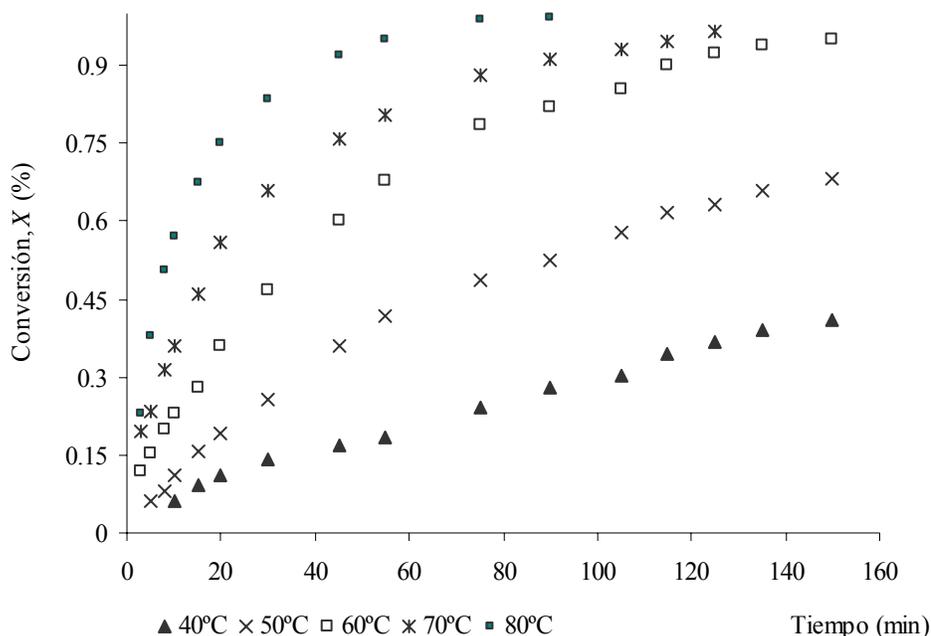


Figura IV.8 Perfil de conversión vs tiempo (t)

Usando los datos de peso molecular (M_n) y de conversión para las muestras obtenidas a 50°C en la Figura IV.9, se observa que el peso molecular es una función lineal de la conversión de butadieno, lo cual es una evidencia del carácter viviente de este sistema de polimerización; por lo que el sitio activo formado con catalizadores a base de Al:Li:Ba debe ser capaz de llevar a cabo la síntesis de copolímeros en bloque mediante la adición secuencial de monómeros y polímeros con funcionalidad de la cadena terminal mediante una terminación selectiva de las cadenas vivientes con los reactivos apropiados.

Se han reportado en patentes resultados similares en cuanto al control de la microestructura, (de enlaces 1,4-trans) pero utilizando magnesio, etil-aluminio y otras sales de bario de complicada síntesis y reproducibilidad y [Bingham et al., 1985 y Aggarwal et al., 1981]. Sin embargo, hasta donde se sabe, no se han reportado estudios en los cuales se hayan presentado evidencias del control del peso molecular a través de la composición de catalizadores a base de Li/Al/Ba, como los que se utilizaron en este trabajo.

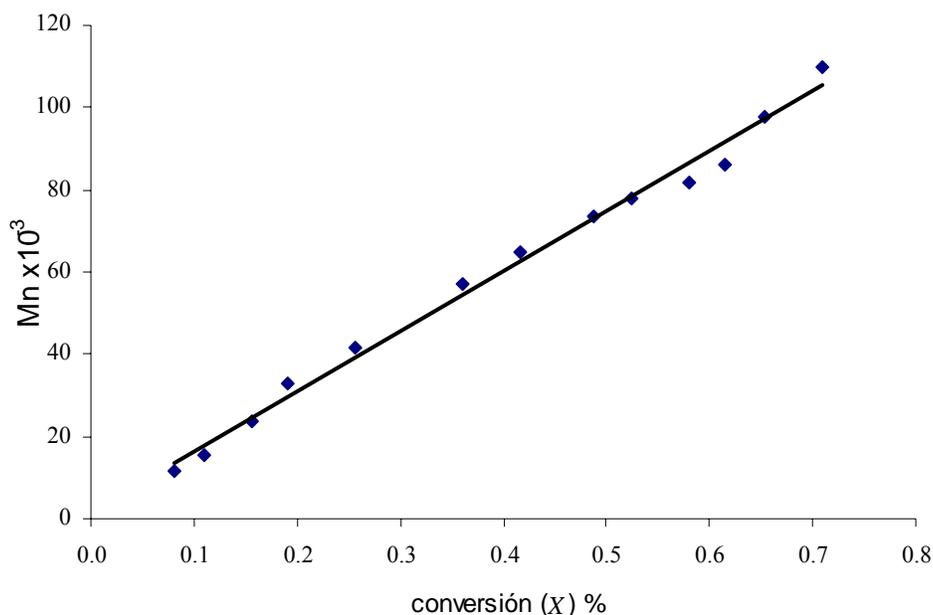


Figura IV.9. Mn-vs-conversión para la reacción de homopolimerización a 50°C a una relación Al:Li 1:1 y Li:Ba 4:1

El sitio activo es un compuesto organometálico que implica, de alguna manera, la participación de dichos metales; ya que, como se mostró anteriormente, regulando la cantidad relativa de cada uno ellos se puede controlar tanto la cantidad de enlaces 1,4-trans como el peso molecular del polibutadieno.

Los datos de conversión de butadieno, X , (Figura IV.8) en función del tiempo, fueron modelados considerando que la rapidez de iniciación es mayor que la de propagación; que ésta es independiente del tamaño de la cadena polimérica, y que no hay reacciones de terminación [Halasa, et al., 1981, Chang et al., 1990]. Por lo tanto, la cinética de polimerización de butadieno se modeló suponiendo que la etapa controlante es la rapidez de conversión de monómero, r_p , la cual es directamente proporcional a la conversión de monómero, X , elevado a la potencia n y que el factor de proporcionalidad es el coeficiente de rapidez de propagación, k_p , el cual es una función de tipo Arrhenius y que toma en cuenta la dependencia de r_p , respecto de la temperatura, T del sistema:

$$r_p = -\frac{dX}{dt} = k_p X^n$$

$$k_p = A \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)$$

En donde A y E_p son el factor preexponencial y la energía de activación del coeficiente de rapidez de propagación, respectivamente. En las Figuras IV.10 y IV.11 se resumen los resultados del modelado, que son válidos a una sola concentración de sitios activos.

En concordancia con la mayoría de los sistemas de polimerización hasta ahora estudiados involucrando agregación de los centros activos, la propagación es de primer orden respecto al monómero [Szwarc, 1987; Kunkel et al., 1992; Szwarc y Beylen, 1993; Müller, 1987; Duda y Penczek, 1994]. El valor de la energía de activación calculado $E_p = 73,700 \text{ J/mol}$ está dentro del intervalo de los valores reportados para la polimerización de butadieno con $n\text{-BuLi}$ sin modificadores de microestructura [Chang et al., 1990; Rivero, 1994].

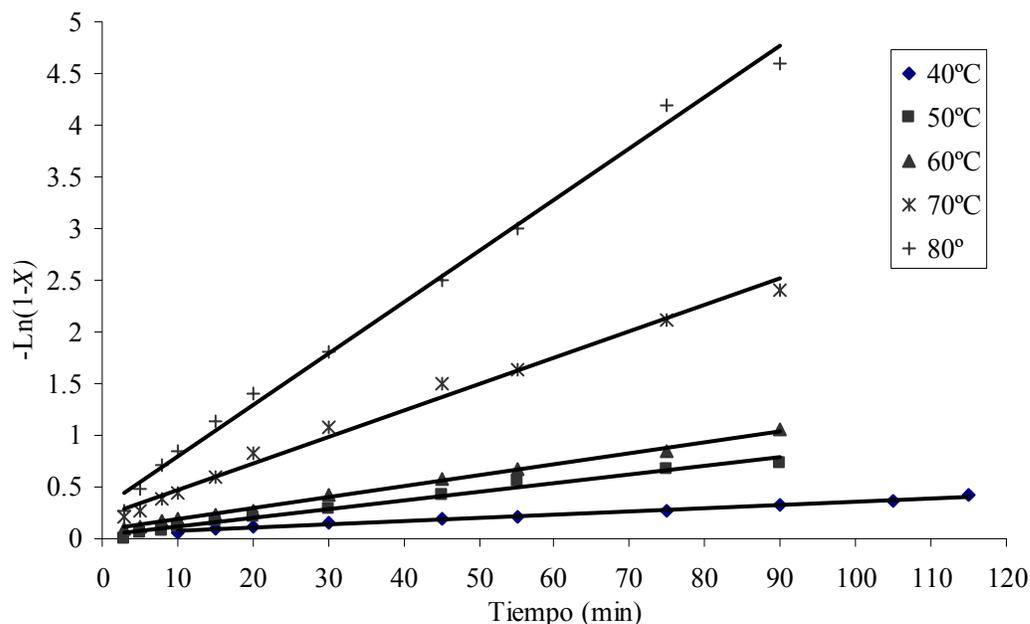


Figura IV.10 Determinación de primer orden de reacción

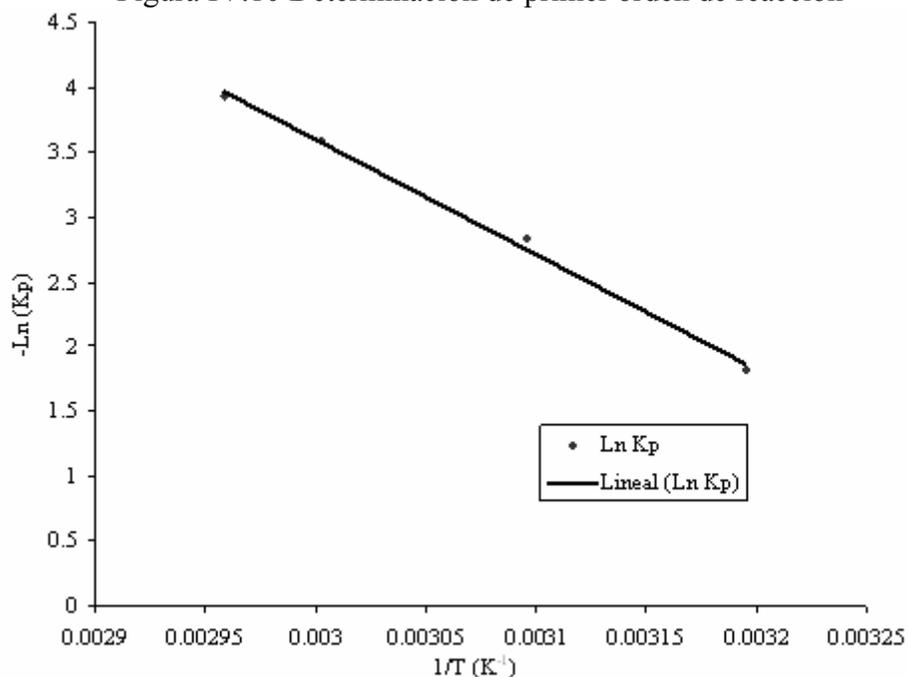


Figura IV.11 Determinación de las constantes de la ecuación de Arrhenius

Se propuso usar un modelo cinético con tres sitios activos para predecir la distribución de secuencias, microestructura, díadas, y conversión de monómero desarrollado por Tenorio (Tenorio, 2006).

El estudio cinético se realizó manteniendo constante la composición del catalizador (Al:Li 1:1 y Li:Ba 4:1) y la temperatura en un intervalo de 40 a 80°C (polímeros TPBD_40°C-TPBD_80°C).

Dado que no se conoce la concentración inicial de sitios activos $[I]_0$ se tomó la concentración de éstos en base a los datos de GPC de la muestra al 100 % de conversión con un peso molecular promedio de 100,000 g/gmol, la cual es aproximadamente igual a la concentración del alcóxido de bario.

Se determinó la microestructura por el método desarrollado por Xiaonog [Xiaonong et al., 1990] y el método de díadas obteniendo resultados similares (Tabla. IV.4). El contenido de enlaces 1,4-trans para los polímeros TPBD_40°C-TBPD_80°C fue de 80%. Se consideró que los valores de microestructura y la distribución de díadas se mantienen constantes con la conversión en el intervalo de temperatura estudiado dentro del error experimental.

Además, se supuso un orden de reacción de los sitios activos igual a la unidad, ya que se consideró que el complejo catalítico por su configuración presenta impedimento estérico.

Tabla IV.4. Valores de microestructura y distribución de díadas experimentales para los TPBD preparados a 40 y 80 °C

Polímero	Microestructura			díadas								
	cis	trans	vinil	CC	CT	CV	TC	TT	TV	VC	VT	VV
TPBD_40°C	15.43	79.71	4.86	2.44	12.17	0.82	12.17	63.50	4.04	0.82	4.04	0
TPBD_80°C	15.43	79.71	4.86	2.44	12.17	0.82	12.17	63.50	4.04	0.82	4.04	0

IV.1.5 Modelo de sitios activos

La característica principal del modelo cinético que se presenta consiste en considerar que el butadieno interacciona con una molécula de iniciador o de polímero vivo para producir un sitio activo geométrico en cis, trans o vinil, los cuales tienen una reactividad propia que es independiente de la longitud de la cadena de polímero.

Consecuentemente, en el esquema de reacción que se propone la carga negativa, anión, está localizada en alguno de los tres isómeros del polibutadieno vivo. El esquema de reacción incluye las reacciones de iniciación, es decir, la formación de los tres diferentes sitios activos y las reacciones de propagación de cada uno. Por ello el modelo cinético tiene nueve constantes de propagación. A partir del esquema de reacción se plantearon las

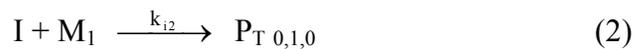
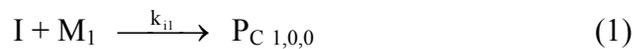
ecuaciones cinéticas correspondientes, considerando que todas las reacciones son irreversibles y de primer orden respecto a la concentración de butadieno.

En base a las reacciones de propagación, se obtuvieron las ecuaciones de rapidez de consumo de butadieno, de formación de los isómeros del polibutadieno: cis F_C , trans F_T , y vinil F_V ; y de formación de cada una de las díadas: F_{CC} , F_{CT} , F_{CV} , F_{TC} , F_{TT} , F_{TV} , F_{VC} , F_{VT} y F_{VV} , todas ellas en términos de la concentración de butadieno, concentración de sitios activos y las relaciones de reactividad. Se empleo la teoría de cadenas de Markov de primer orden para obtener expresiones para las probabilidades condicionales, la fracción de sitios activos y distribución de díadas y a partir de éstas se determinaron las cinco relaciones de reactividad con datos de díadas experimentales. Con las relaciones de reactividad y las expresiones cinéticas de formación de díadas se determinaron tres constantes cinéticas, con datos experimentales de conversión de butadieno y distribución de díadas.

IV.1.5.1 Esquema de Reacción

A continuación se presenta el esquema de reacción que se propone para modelar la rapidez de polimerización aniónica en solución de butadieno considerando tres sitios activos: cis (C), trans (T) y vinil (V) en cada una de las reacciones de iniciación y propagación, se consideró que no existen reacciones de terminación y transferencia. El iniciador reacciona con el butadieno para producir una molécula “viviente”.

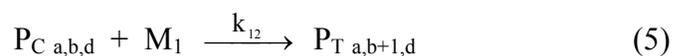
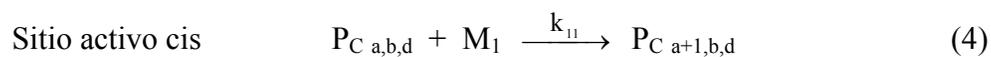
Iniciación

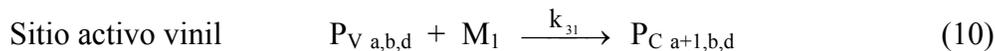
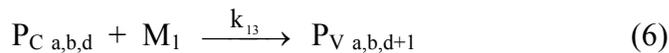


donde I y M_1 representan al iniciador y al butadieno respectivamente; $P_{C\ 1,0,0}$, $P_{T\ 0,1,0}$ y $P_{V\ 0,0,1}$ a los sitios activos con una unidad monomérica con la carga negativa localizada en el isómero cis, trans y vinil, respectivamente.

Propagación

En las reacciones de propagación una molécula de “polímero vivo” con la carga negativa localizada en geometría cis, trans o vinil, reacciona con el butadieno para producir una molécula de “polímero vivo” con la carga negativa localizada en el mismo tipo de sitio activo o en uno diferente.





donde $P_{X\ a,b,d}$ representa un polímero viviente con la carga negativa localizada en el isómero X, (X = C, T ó V) con a, b y d unidades de cis, trans y vinil, respectivamente; y k_{ij} son los coeficientes de rapidez de reacción, donde i representa al sitio activo que reacciona con una molécula de butadieno, y j es el isómero terminal “vivo” que resulta de dicha reacción. A partir del esquema de reacción se establecieron las ecuaciones de rapidez de reacción correspondientes, considerando que todas las reacciones son sencillas, irreversibles, de primer orden con respecto a la concentración de butadieno y del polímero vivo. Las ecuaciones de rapidez de reacción que se proponen son las siguientes:

Descomposición del iniciador

La rapidez de descomposición del iniciador para dar lugar a los sitios activos con una unidad monomérica con la carga negativa localizada en el isómero cis, trans y vinil (1-3), es la siguiente:

$$-\frac{d[I]}{dt} = (k_{IC} + k_{IT} + k_{IV})[M_1][I] \quad (13)$$

donde [I] es la concentración de iniciador, k_{IC} , k_{IT} y k_{IV} son los coeficientes de rapidez de reacción del iniciador, para producir un sitio activo. Se supuso que a las condiciones experimentales utilizadas para preparar los polímeros las reacciones de propagación controlan el proceso de polimerización, la iniciación es rápida comparada a la propagación, de tal manera que los sitios activos son generados instantáneamente y de allí en adelante su concentración total permanece constante, porque no hay reacciones de terminación o transferencia, lo cual permite descartar la ecuación (13); y que las velocidades de propagación son independientes de la longitud de la cadena.

Formación de polímero vivo

A continuación se presentan las ecuaciones de rapidez de formación de cada uno de los tres tipos de polímero vivo, $P_{X a,b,d}$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{C a,b,d}]}{dt} = & k_{CC} [P_{C a-1,b,d}][M_1] - k_{CC} [P_{C a,b,d}][M_1] \\ & - k_{CT} [P_{C a,b,d}][M_1] - k_{CV} [P_{C a,b,d}][M_1] \\ & + k_{TC} [P_{T a-1,b,d}][M_1] + k_{VC} [P_{V a-1,b,d}][M_1] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{T a,b,d}]}{dt} = & k_{CT} [P_{C a,b-1,d}][M_1] + k_{TT} [P_{T a,b-1,d}][M_1] \\ & - k_{TT} [P_{T a,b,d}][M_1] - k_{TC} [P_{T a,b,d}][M_1] \\ & - k_{TV} [P_{T a,b,d}][M_1] + k_{VT} [P_{V a,b-1,d}][M_1] \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{V a,b,d}]}{dt} = & k_{CV} [P_{C a,b,d-1}][M_1] + k_{TV} [P_{T a,b-1,d}][M_1] \\ & - k_{VC} [P_{V a,b,d}][M_1] - k_{VT} [P_{V a,b,d}][M_1] \\ & + k_{VV} [P_{V a,b,d-1}][M_1] - k_{VV} [P_{V a,b,d}][M_1] \end{aligned} \quad (16)$$

Consumo de butadieno

Se consideró que la cantidad de butadieno que se consume en las reacciones de iniciación es mucho menor que aquella de las reacciones de propagación, entonces la rapidez de consumo de butadieno se refiere únicamente a las reacciones de propagación, y la expresamos como:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = ((k_{CC} + k_{CT} + k_{CV})[P_C] + (k_{TC} + k_{TT} + k_{TV})[P_T] + (k_{VC} + k_{VT} + k_{VV})[P_V])[M_1] \quad (17)$$

donde $[P_C]$, $[P_T]$ y $[P_V]$ son la concentración de polímeros vivos que tienen la carga negativa localizada en el isómero cis, trans y vinil, respectivamente. La cantidad total de cada uno de dichos polímeros vivos se expresa como sigue:

$$P_C = \sum_{a=1}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{d=0}^{\infty} P_{C a,b,d} \quad P_T = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=1}^{\infty} \sum_{d=0}^{\infty} P_{T a,b,d} \quad P_V = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} \sum_{d=1}^{\infty} P_{V a,b,d}$$

Considerando las relaciones de reactividad, $r_{ij} = k_{ji}/k_{ij}$, la rapidez de consumo de butadieno queda expresada como:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} = & ((k_{CC} + k_{CC}/r_{CT} + k_{CC}/r_{CV})[P_C] + (k_{TT}/r_{TC} + k_{TT} + k_{TT}/r_{TV})[P_T] + \\ & (k_{VV}/r_{VC} + k_{VV}/r_{VT} + k_{VV})[P_V])[M_1] \end{aligned} \quad (18)$$

IV.1.5.2 Balance de polímeros vivos

Las expresiones de la rapidez de cambio de la concentración de cada uno de los polímeros vivos son las siguientes:

$$\frac{d[P_C]}{dt} = -(k_{CT} + k_{CV})[P_C] + k_{TC}[P_T] + k_{VC}[P_V][M_1] \quad (19)$$

$$\frac{d[P_T]}{dt} = (k_{CT}[P_C] - (k_{TC} + k_{TV})[P_T] + k_{VT}[P_V])[M_1] \quad (20)$$

$$\frac{d[P_V]}{dt} = (k_{CV}[P_C]^n + k_{TV}[P_T]^n - (k_{VC} + k_{VT})[P_V]^n)[M_1] \quad (21)$$

Total de isómeros

La rapidez de formación de cada isómero, F_C , F_T , y F_V , independientemente de su posición en la cadena, está expresada por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d[F_C]}{dt} = (k_{CC}[P_C] + (k_{TT}/r_{TC})[P_T] + (k_{VV}/r_{VC})[P_V])[M_1] \quad (22)$$

$$\frac{d[F_T]}{dt} = ((k_{CC}/r_{CT})[P_C] + k_{TT}[P_T] + (k_{VV}/r_{VT})[P_V])[M_1] \quad (23)$$

$$\frac{d[F_V]}{dt} = ((k_{CC}/r_{CV})[P_C] + (k_{TT}/r_{TV})[P_T] + k_{VV}[P_V])[M_1] \quad (24)$$

Total de díadas

La rapidez de formación de la cantidad total de cada una de las díadas es:

$$\frac{d[F_{CC}]}{dt} = k_{CC}[P_C][M_1] \quad \frac{d[F_{CT}]}{dt} = (k_{CC}/r_{CT})[P_C][M_1] \quad \frac{d[F_{CV}]}{dt} = (k_{CC}/r_{CV})[P_C][M_1] \quad (25)$$

$$\frac{d[F_{TC}]}{dt} = (k_{TT}/r_{TC})[P_T][M_1] \quad \frac{d[F_{TT}]}{dt} = k_{TT}[P_T][M_1] \quad \frac{d[F_{TV}]}{dt} = (k_{TT}/r_{TV})[P_T][M_1] \quad (26)$$

$$\frac{d[F_{VC}]}{dt} = (k_{VV}/r_{VC})[P_V][M_1] \quad \frac{d[F_{VT}]}{dt} = (k_{VV}/r_{VT})[P_V][M_1] \quad \frac{d[F_{VV}]}{dt} = k_{VV}[P_V][M_1] \quad (27)$$

donde F_{ij} representa la cantidad total de la díada ij .

Fracción de díadas

La fracción de cada una de las díadas ij del sistema pueden expresarse como el producto de la fracción de los sitios activos (W_i) por la probabilidad condicional (P_{ij}) de dichas díadas:

$$CC = W_C P_{CC} \quad CT = W_C P_{CT} \quad CV = W_C P_{CV} \quad (28)$$

$$TC = W_T P_{TC} \quad TT = W_T P_{TT} \quad TV = W_T P_{TV} \quad (29)$$

$$VC = W_V P_{VC} \quad VT = W_V P_{VT} \quad VV = W_V P_{VV} \quad (30)$$

Dichas probabilidades condicionales están sujetas a las siguientes restricciones:

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

Además, las probabilidades condicionales y las fracciones de sitios activos están relacionadas de la siguiente manera [Price, 1970]

$$\mathbf{W} * \mathbf{P} = \lambda \mathbf{W} \quad (31)$$

donde \mathbf{W} es el vector (W_C, W_T, W_V) y \mathbf{P} es la matriz

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_{CC} & P_{CT} & P_{CV} \\ P_{TC} & P_{TT} & P_{TV} \\ P_{VC} & P_{VT} & P_{VV} \end{bmatrix} \quad (32)$$

Por lo tanto, la relación entre las fracciones de los sitios activos y las probabilidades condicionales de este sistema son las siguientes:

$$\frac{W_C}{W_T} = \frac{(1 - P_{VV})(P_{TC} + P_{TV}) - P_{TV} P_{VT}}{(1 - P_{VV})P_{CT} + P_{VT}(1 - P_{CC} - P_{CT})} \quad \frac{W_V}{W_T} = \frac{P_{CT} P_{TV} + (P_{TC} + P_{TV})(1 - P_{CC} - P_{CT})}{(1 - P_{VV})P_{CT} + P_{VT}(1 - P_{CC} - P_{CT})} \quad (33)$$

Por otro lado, las probabilidades condicionales se pueden expresar en términos de las relaciones de reactividad de la siguiente manera:

$$P_{CC} = \frac{1}{1 + r_{CT}^{-1} + r_{CV}^{-1}}, \quad P_{CT} = \frac{r_{CT}^{-1}}{1 + r_{CT}^{-1} + r_{CV}^{-1}}, \quad P_{CV} = \frac{r_{CV}^{-1}}{1 + r_{CT}^{-1} + r_{CV}^{-1}} \quad (34)$$

$$P_{TC} = \frac{r_{TC}^{-1}}{1 + r_{TC}^{-1} + r_{TV}^{-1}}, \quad P_{TT} = \frac{1}{1 + r_{TC}^{-1} + r_{TV}^{-1}}, \quad P_{TV} = \frac{r_{TV}^{-1}}{1 + r_{TC}^{-1} + r_{TV}^{-1}} \quad (35)$$

$$P_{VC} = \frac{r_{VC}^{-1}}{1+r_{VC}^{-1}+r_{VT}^{-1}}, \quad P_{VT} = \frac{r_{VT}^{-1}}{1+r_{VC}^{-1}+r_{VT}^{-1}}, \quad P_{VV} = \frac{1}{1+r_{VC}^{-1}+r_{VT}^{-1}} \quad (36)$$

IV.1.5.3 Algoritmo de cálculo

La Figura IV.12 muestra el procedimiento de cálculo de los parámetros cinéticos. El programa se alimenta con los datos iniciales de concentración de butadieno $[M_1]_0$ y de iniciador $[I]_0$, con datos experimentales de conversión de butadieno y fracción de diadas. La estimación de las relaciones de reactividad y constantes cinéticas se realizó usando un método de regresión no lineal multivariable con pesos que considera el error de todas las variables [Sutton y MacGregor, 1977]. Las condiciones iniciales fueron:

$$\begin{aligned} [M_1] &= [M_1]_0 = 1.0046 \text{ mol/L} \\ [I] &= [I]_0 = 0.450 \text{ mmol/L} \\ [P_x] &= 0, \quad x = 2, 3, 4 \dots \\ [I_C] &= W_C[I]_0 \\ [I_T] &= W_T[I]_0 \\ [I_V] &= W_V[I]_0 \end{aligned}$$

Debido a que las probabilidades condicionales sólo son función de r_{ij} se consideró que la concentración de los sitios activos permanece constante durante la reacción. En la primera parte del programa (A), se calculan las relaciones de reactividad empleando las ecuaciones (28-30), (33) y (34-36) mediante un proceso iterativo que implica suponer valores de r_{ij} y utilizar los datos de la fracción de diadas. Este cálculo se repitió con diferentes valores iniciales de r_{ij} , para comprobar que la solución es única. En la segunda etapa de la optimización (B) se utilizaron los valores de r_{ij} , los datos de conversión de butadieno y distribución de diadas para calcular los parámetros cinéticos k_{ij} ; utilizando para ello el conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la cinética del proceso (25-27) junto con las ecuaciones (33) y (34-36) para determinar la concentración de los sitios activos, al que se le aplica un procedimiento iterativo que requiere suponer valores iniciales de k_{ij} , solo los coeficientes de rapidez de las reacciones de propagación de las reacciones (4), (8) y (10) debido a que ya se conocen las r_{ij} , de la etapa A. La dependencia con el tiempo se resolvió con el método de Runge-Kutta de cuarto orden. La comparación de los datos experimentales y calculados se hizo en términos de la conversión de formación de diadas.

IV.1.5.4 Resultados del modelo cinético de sitios activos

Para la microestructura se observó que los valores experimentales se mantienen constantes con la conversión en el intervalo de temperatura estudiado, lo mismo se aplica para la distribución de diadas; además la microestructura determinada por los dos métodos, el desarrollado por Xiaonog [Xiaonog et al., 1990] y el método de diadas dan resultados similares.

En la Tabla IV.5 se comparan los valores experimentales de microestructura y distribución de diádas con los valores obtenidos con el modelo de sitios activos.

El error relativo porcentual de los valores experimentales respecto a los valores obtenidos por el modelo (error, r) se obtuvo de la siguiente manera:

$$\text{error, r} = \frac{\text{vcal} - \text{vexp}}{\text{vcal}} \times 100$$

En donde, vcal es el valor obtenido por el modelo y vexp es el valor experimental

Puede observarse que el modelo predice adecuadamente la microestructura ya que prácticamente no existen diferencias entre los datos experimentales y calculados, se puede decir que el error relativo porcentual es menor al 1% (Tabla IV.5).

Para la distribución de diádas se observa que a una temperatura de 40°C los valores obtenidos son muy similares a los experimentales, con un error de 0.33-1.22%; mientras que a 80 °C el error relativo porcentual es de 2.30-22.0, por lo que en términos generales los valores predichos por el modelo cinético es aceptable (Tabla IV.5).

Tabla IV.5. Valores de microestructura y distribución de diádas experimentales y obtenidos con el modelo de sitios activos

Polímero	microestructura			diádas								
	cis	trans	vinil	CC	CT	CV	TC	TT	TV	VC	VT	VV
TPBD_40°C												
vexp	15.43	79.71	4.86	2.44	12.17	0.82	12.17	63.50	4.04	0.82	4.04	0
vcal	15.42	79.72	4.86	2.46	12.30	0.83	12.13	63.36	4.03	0.83	4.06	-
error, r	0.06	0.01	0.0	0.82	1.05	1.22	0.33	0.22	0.25	1.22	0.50	-
TPBD_80°C												
vexp	15.43	79.71	4.86	2.44	12.17	0.82	12.17	63.50	4.04	0.82	4.04	0
vcal	15.44	79.75	4.81	2.58	12.85	0.87	11.87	62.01	3.94	1.00	4.88	-
error, r	0.06	0.05	1.03	5.74	5.60	6.10	2.47	2.35	2.48	21.95	17.21	-

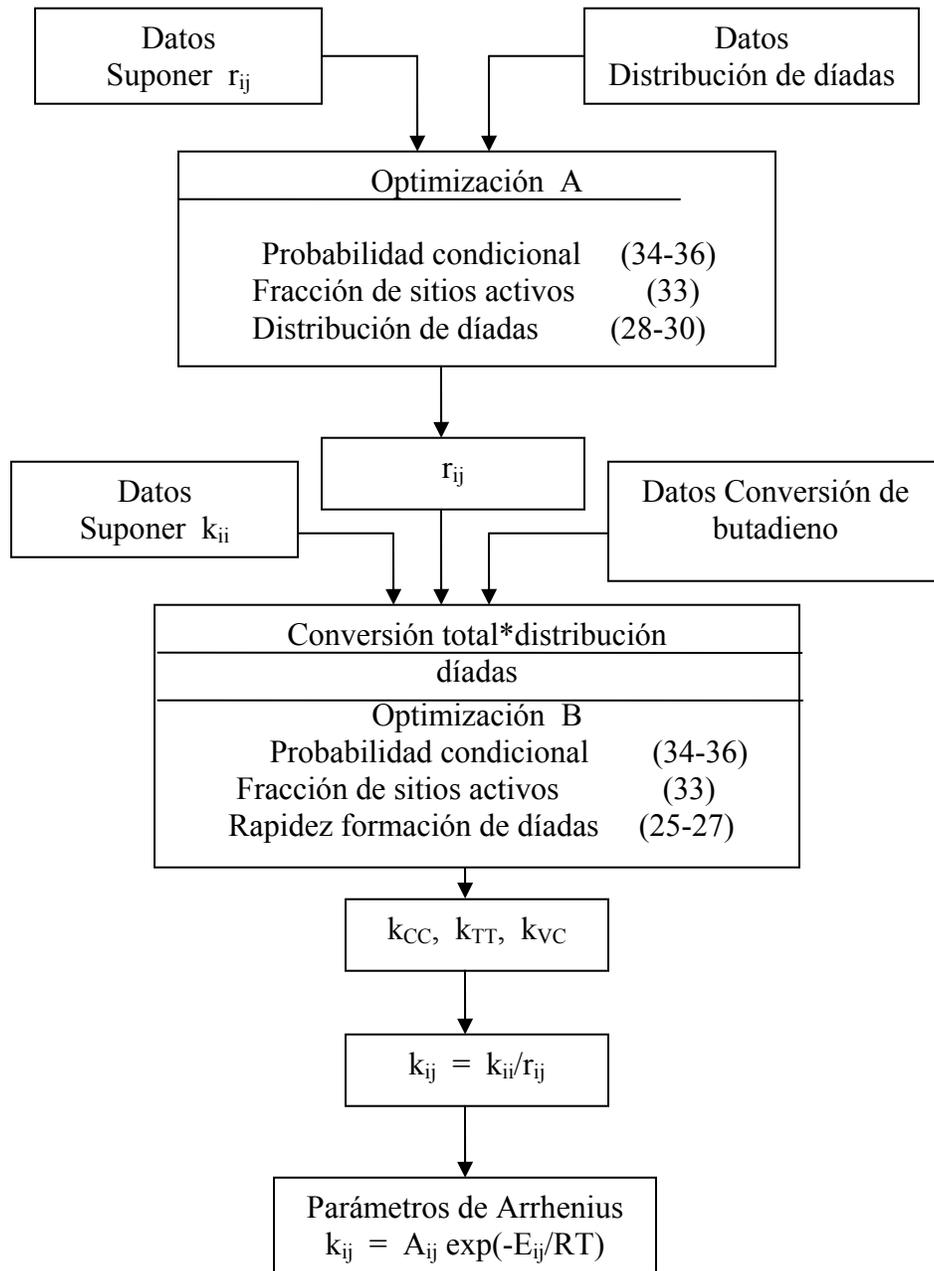


Figura IV.12 Procedimiento de cálculo de las constantes cinéticas k_{ij}

Se reportan las relaciones de reactividad obtenidas mediante el uso de cadenas de Markov de primer orden. Los resultados de las relaciones de reactividad se presentan en la tabla IV.6. Las r_{ij} obtenidas ajustan de manera adecuada la distribución de secuencias, para este caso, las relaciones de reactividad son insensibles a la temperatura debido a que la distribución de díadas no está en función de la temperatura para el intervalo estudiado.

Tabla IV.6 Relaciones de reactividad

r_{CT}	r_{CV}	r_{TC}	r_{TV}	r_V (k_{VC}/k_{VT})
0.2005	2.9756	5.2177	15.7178	0.2029

Debido que el valor de r_{VV} es cero, se agruparon k_{VC}/k_{VT} en r_V

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 el factor preexponencial y E_{ij} a la energía de activación. Las figuras presentan el ajuste de la conversión de butadieno, formación de isómeros y díadas.

En el intervalo de temperatura estudiado el modelo predice adecuadamente el consumo de butadieno y formación de isómeros. En la Tabla IV.7 se presentan los valores de los parámetros cinéticos. Las constantes cinéticas no se pueden comparar para otras condiciones iniciales de reacción por que dependen de la cantidad presente de los sitios activos. Cada sitio activo presenta la misma preferencia hacia trans, cis y vinil: sitio activo cis $k_{CT} > k_{CC} > k_{CV}$, sitio activo trans $k_{TT} > k_{TC} > k_{TV}$, sitio activo vinil $k_{VT} > k_{VC}$, 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 estudiadas se pueden ordenar de la manera siguiente: $k_{VT} > k_{CT} > k_{VC} > k_{TT} > k_{CC} > k_{TC} > k_{CV} > k_{TV}$, no se reporta el valor de k_{VV} porque en los espectros de RMN no se determinó valor para las díadas VV.

Tabla IV.7. Parámetros cinéticos de k_{ij} (intervalo de temperatura de 40-80°C)

	ln A	E (kJ/mol)
k_{CC}	27.71	71.2
k_{CT}	29.31	71.2
k_{CV}	26.62	71.2
k_{TC}	27.08	69.7
k_{TT}	28.73	69.7
k_{TV}	25.98	69.7
k_{VC}	28.99	74.4
k_{VT}	30.58	74.4

Por lo que se refiere a los parámetros cinéticos, el hecho de que la rapidez de propagación para cada sitio activo haya tenido el mismo valor de energía de activación y un diferente valor del factor preexponencial indica que las reacciones están controladas principalmente por efectos estéricos; lo que indica 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 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 preexponencial. Este comportamiento para la formación de vinilos se puede explicar de una forma configuracional al considerar que los reactivos con gran sustitución tienen generalmente un factor preexponencial menor, que el de los reactivos más pequeños debido a que se requiere una mayor reorganización de los grupos, cuando el estado de transición es formado; lo que significa la libertad de movimiento del butadieno con los sitios activos para dar estructuras vinil está más limitada que para dar estructuras cis y trans.

Las figuras IV.13-IV.17 presentan el ajuste de la conversión de butadieno, formación de isómeros y díadas a 40 °C. De acuerdo a la diferencia entre los valores obtenidos y los valores experimentales reportados en las siguientes gráficas puede decirse como ya se comentó anteriormente de los datos de microestructura y distribución de díadas que en términos generales el modelo cinético predice adecuadamente los datos.

Las diferencias que se observan en todos los casos están asociadas a un mayor error experimental inherente al método gravimétrico usado para la determinación de la conversión, la toma de muestra etc.

En el caso de temperatura a 40°C se observa una mayor diferencia en los primeros puntos en los que la cantidad de polímero es pequeña. El error que se tiene entre las gráficas para una misma temperatura es similar ya que a partir de las gráficas de formación de isómeros se obtiene la información para las gráficas de conversión y formación de microestructura.

Para la conversión de butadieno, el error relativo porcentual que presentan los datos calculados con respecto a los experimentales se muestra desde el primer punto hasta el décimo primero: (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.

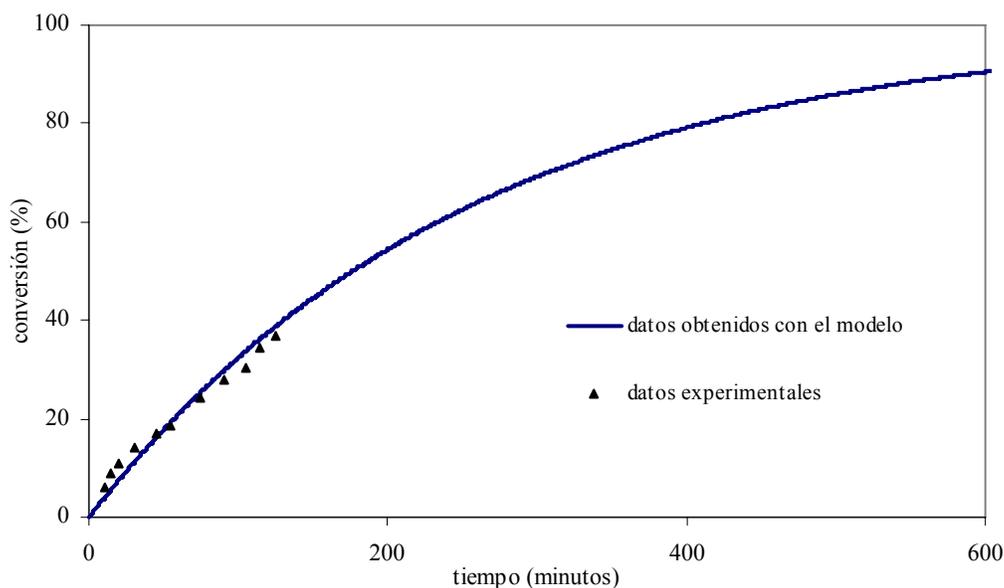


Figura IV.13 Conversión de butadieno a 40 °C

En el caso de formación de la microestructura a 40°C el error relativo porcentual en cada punto 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.

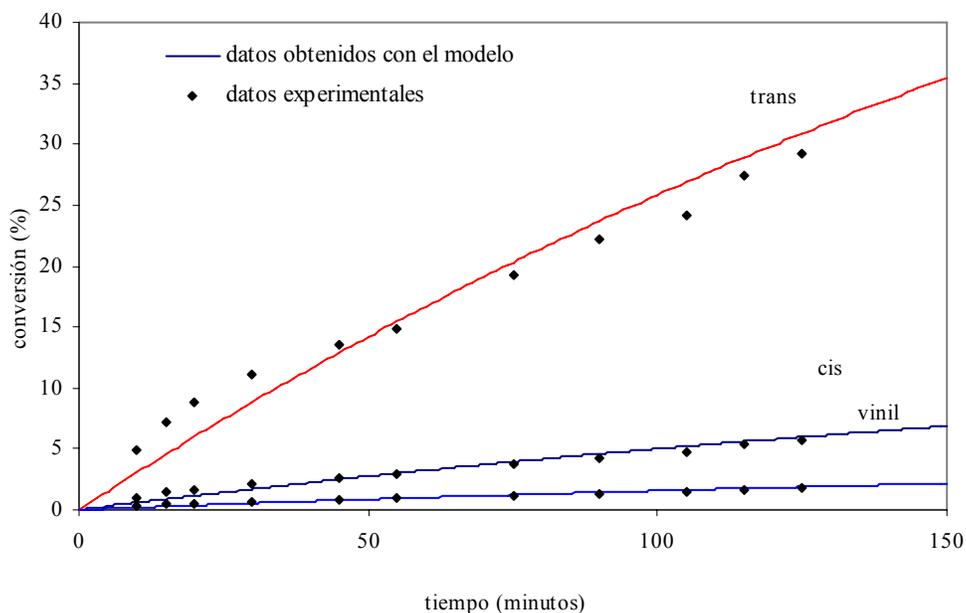


Figura IV.14 Formación de isómeros a 40 °C

Para la formación de díadas a partir de los sitios activos cis a 40 °C el error relativo porcentual en cada punto 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.

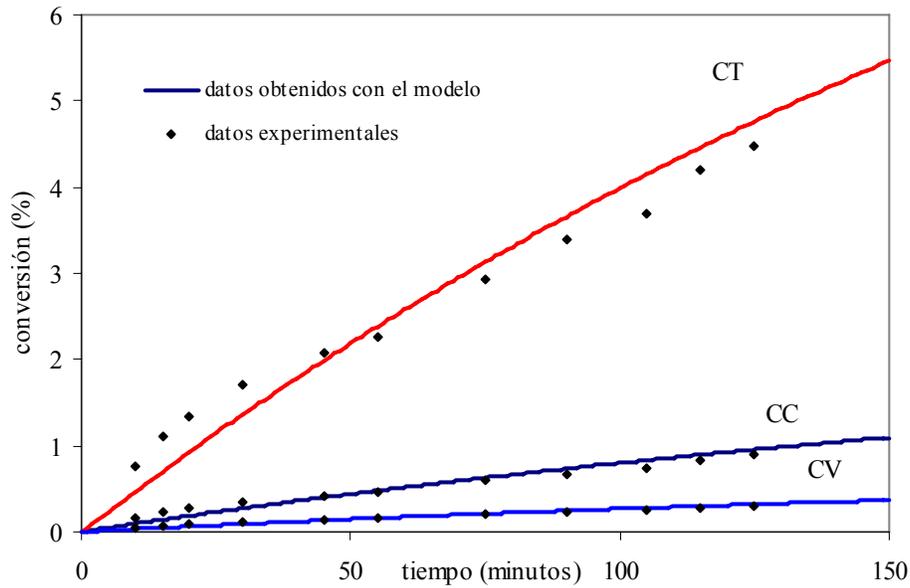


Figura IV.15 Formación de diádas a partir de los sitios activos cis a 40 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos trans a 40 °C el error relativo porcentual en cada punto 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.

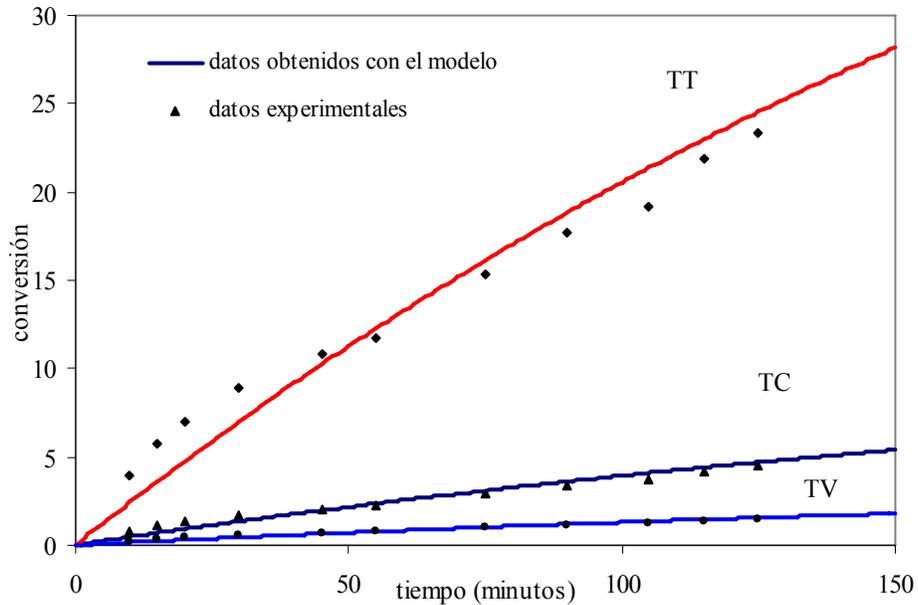


Figura IV.16 Formación de diádas a partir de los sitios activos trans a 40 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos vinil a 40 °C el error relativo porcentual en cada punto 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.

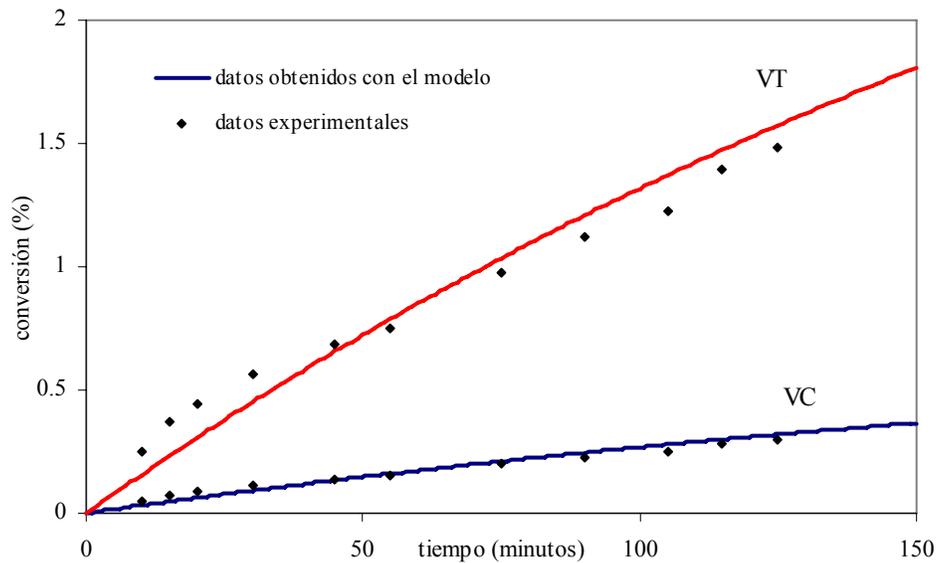


Figura IV.17 Formación de diádas a partir de los sitios activos vinil a 40 °C

Las figuras IV.18-IV.22 presentan el ajuste de la conversión de butadieno, formación de isómeros y diádas a 80 °C. Para la conversión de butadieno, el error relativo porcentual 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.

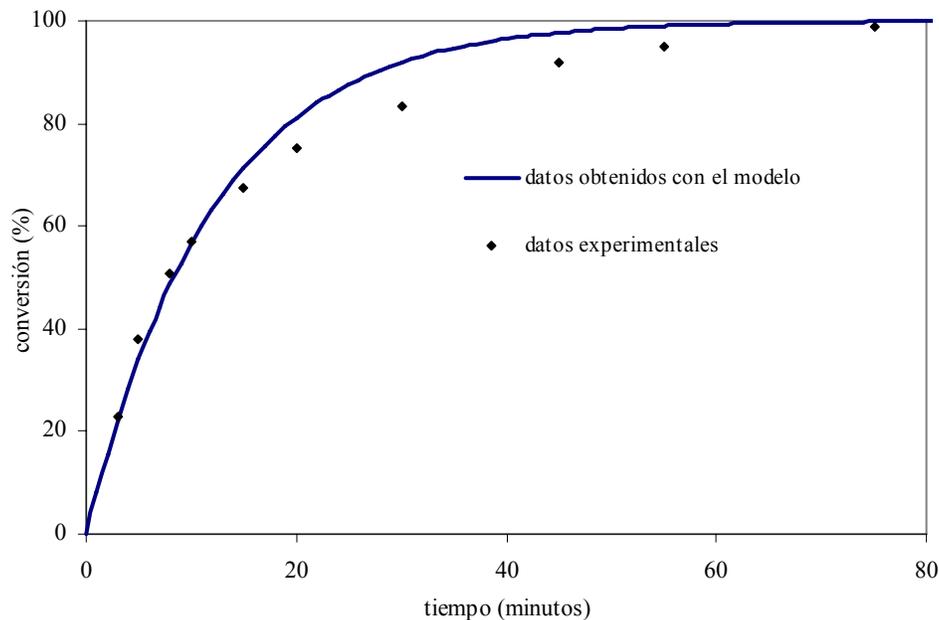


Figura IV.18 Conversión de butadieno a 80 °C

Para la formación de microestructura a 80°C el error relativo porcentual en cada punto 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.

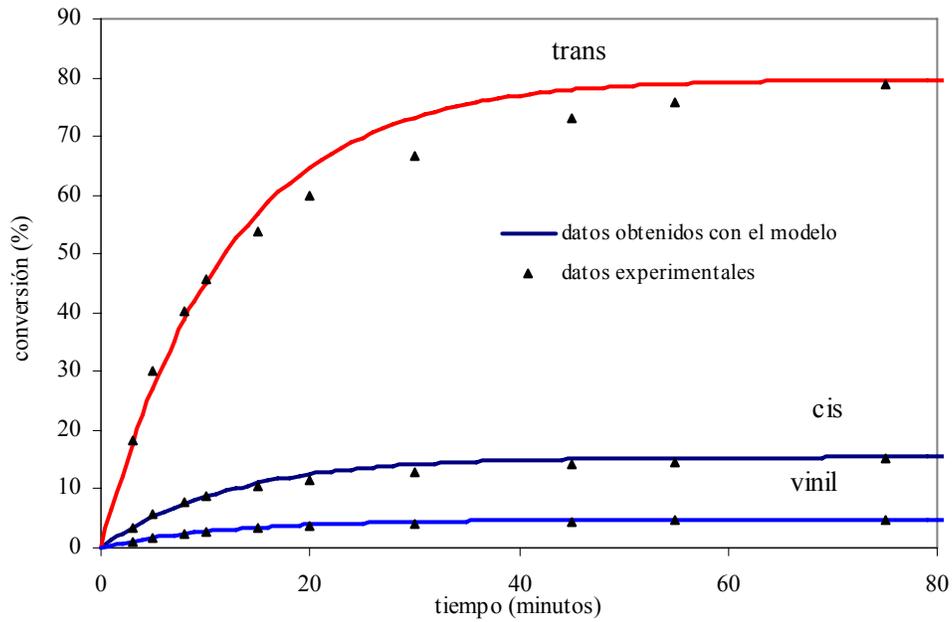


Figura IV.19 Formación de isómeros a 80 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos cis a 80 °C el error relativo porcentual en cada punto 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.

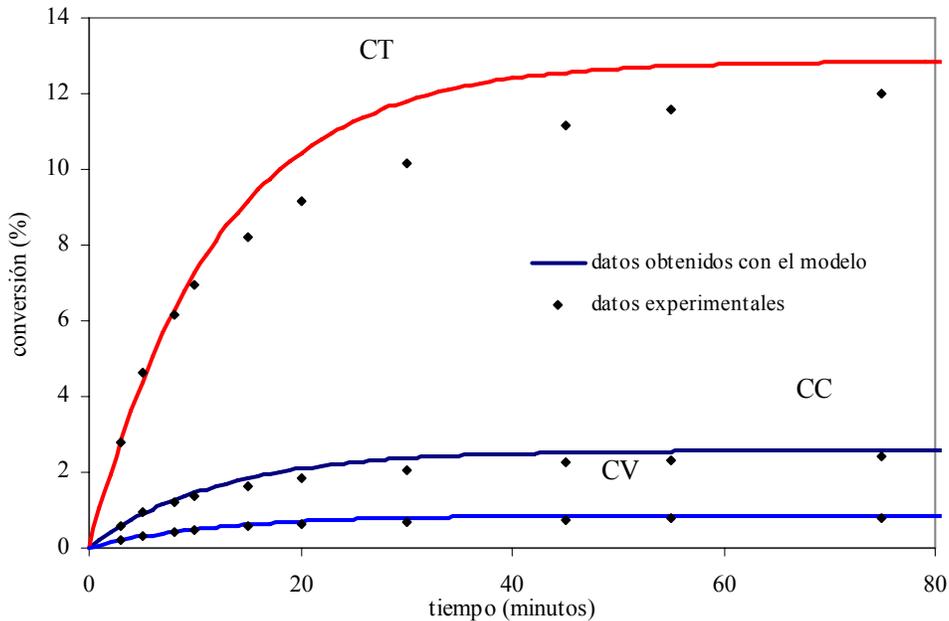


Figura IV.20 Formación de diádas a partir de sitios activos cis a 80 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos trans a 80 °C el error relativo porcentual en cada punto 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.

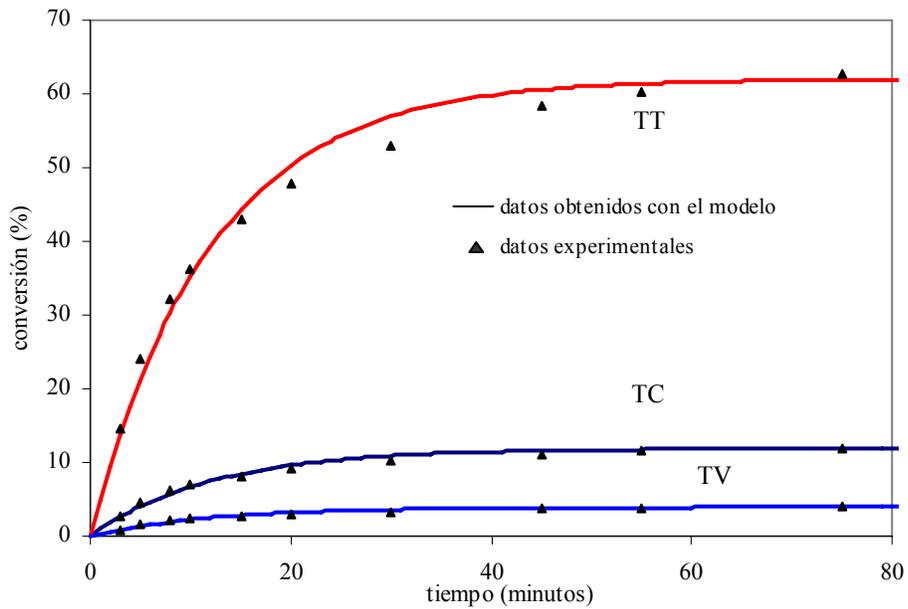


Figura IV.21 Formación de diádas a partir de sitios activos trans a 80 °C

Para la formación de diádas a partir de los sitios activos vinil a 80 °C el error relativo porcentual en cada punto 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.

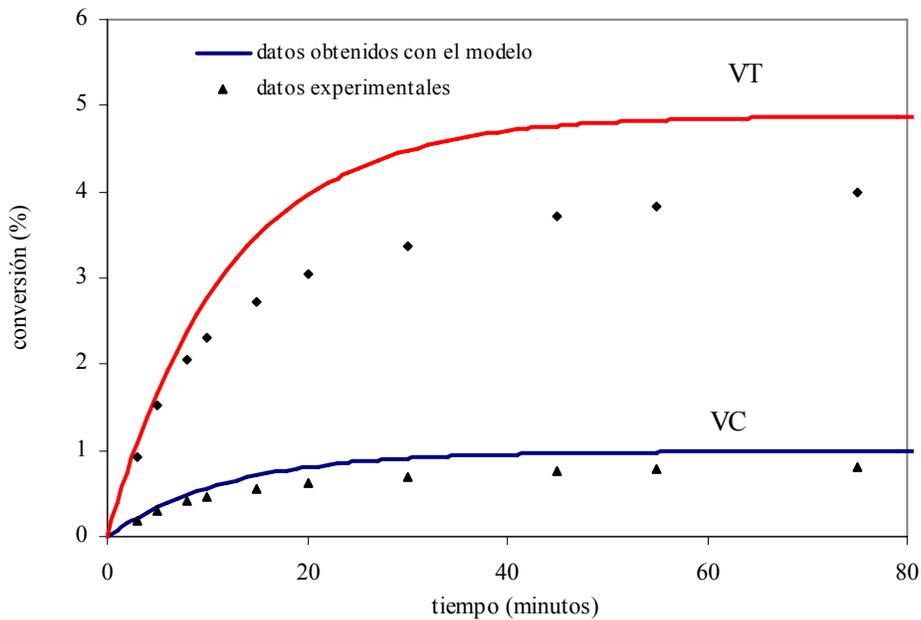


Figura IV.22 Formación de diádas a partir de sitios activos vinil a 80 °C

IV.1.6 Análisis térmico

En la Tabla IV.8 y la Figura IV.23 se presentan los resultados del análisis por DSC de los TPBD investigados. En concordancia con trabajos previos se observa que el polibutadieno de referencia, PBDN, (producido con n-butil litio; con 50% de enlaces 1,4-trans, 40 % de enlaces 1,4-cis, y 10% de enlaces 1,2 vinilo) es amorfo y con una Tg de -85 C. También se observa que conforme se incrementa la cantidad de enlaces 1,4-trans en los TPBD su Tg aumenta y manifiesta cierto carácter cristalino, llegando a exhibir polimorfismo.

Por ejemplo, en la Tabla IV.8 y la Figura IV.23 se ve que cuando el TPBD tiene un porcentaje de enlaces 1,4-trans entre 60-74% (TPBD, renglones 8-10, Tabla IV.8) solamente se manifiestan un pico endotérmico alrededor de - a 38 °C y una Tg de -85 a -78 °C; en cambio, los polímeros con 80-90% o más de enlaces 1,4-trans (TPBD, renglones 2-7 Tabla IV.8) trans presentan polimorfismo enantiotrópico, es decir, que pueden cristalizar en más de una forma cristalina [Suehiro, 1970] mostrando dos endotermas: de 32 a 53°C y de 50 a 76°C aproximadamente, y una Tg de alrededor de -80 a -78 °C.

Al 1,4-trans polibutadieno se le han identificado dos formas cristalinas, una forma monoclinica a una temperatura por debajo de 70°C y otra de simetría hexagonal por arriba de esta temperatura.

Por lo tanto las dos transiciones endotérmicas observadas corresponden, una la de baja temperatura (de 40-50°C), a una transición cristal-cristal de primer orden en la cual la fase cristalina monoclinica se transforma en una fase cristalina pseudo-hexagonal la cual pertenece a una condición dinámica conocida como estado de mesofase [Antipov et al., 1998; Suehiro, 1970; Wunderlich, 1988; Keller y Ungar, 1991] clasificada como mesofase columnar [Ungar, 1993; Antipov et al, 2001], y la otra transición, la endoterma observada a mayor temperatura (alrededor de 65-72°C) corresponde a la transición de esta mesofase columnar al estado de fusión. Para el caso de un polibutadieno con cerca de 100% de enlaces 1,4-trans los valores correspondientes a dichas transiciones son de 76 y 144°C [Rastogi y Ungar, 1992].

En los termogramas puede observarse que en cuanto mayor es el contenido de enlaces 1,4-trans, las endotermas se recorren a una mayor temperatura se manifiestan más nítidamente y están más separadas una de la otra (Figura IV.23).

Se ha explicado [Xiaoni et al., 2001 a] que la transformación de una forma cristalina a la otra es termodinámicamente reversible y que la temperatura de dicha transición cristal-cristal depende del espesor lamelar. Inclusive, se ha reportado que la transición cristal-cristal implica una gran cantidad de energía y que esta transición de fase puede completarse en muy poco tiempo, por lo que se considera que este tipo de polímeros pudieran ser usados como depósitos de energía [Wunderlich, 1980].

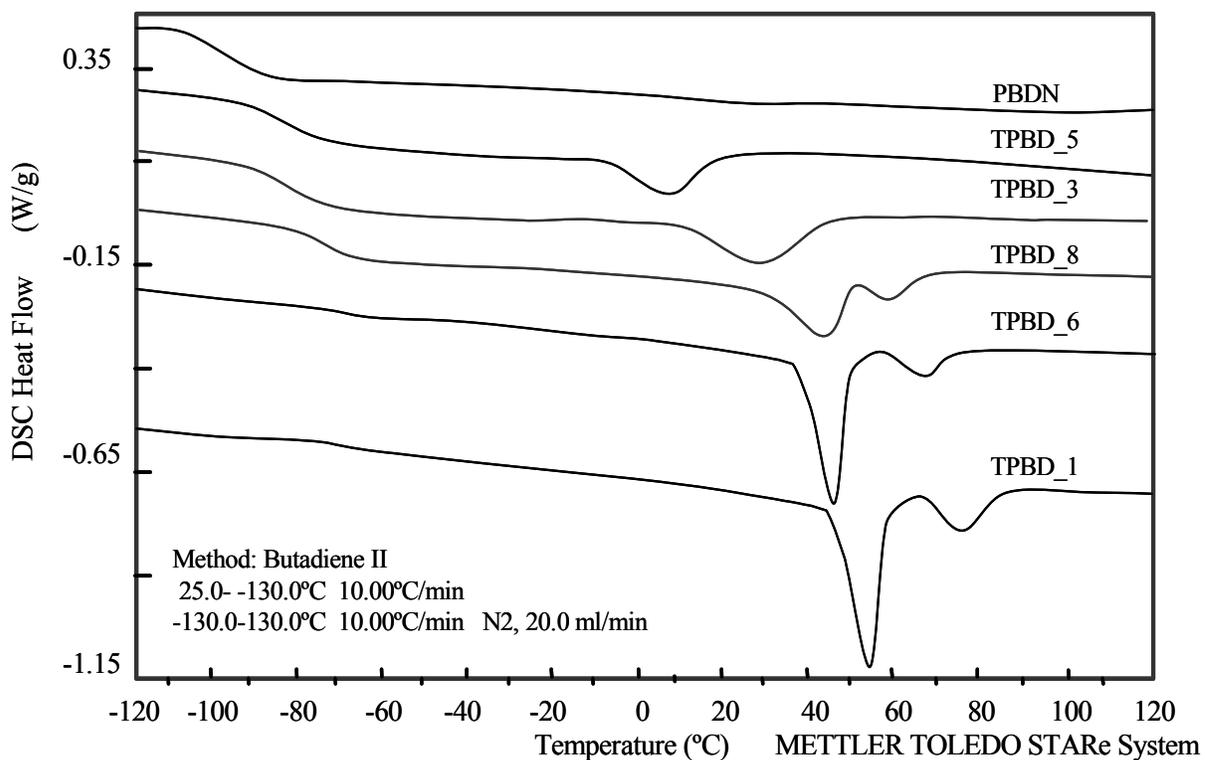


Fig. IV.23 Termogramas de los homopolímeros con alto contenido de enlaces 1,4-trans sintetizados con el sistema Ba/Li/Al

Tabla IV.8. Resultados obtenidos del análisis por calorimetría diferencial de barrido de los polibutadienos sintetizados usando el sistema catalítico RLi, R₃Al y (RO)₂Ba

Polímero	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _g (°C)
PBDN	-	-	-90
TPBD_1	53	76	-
TPBD_6	48	69	-
TPBD_2	44	64	-
TPBD_7	44	63	-72
TPBD_8	42	60	-74
TPBD_4AL	32	50	-76
TPBD_3	30	-	-78
TPBD_5	7	-	-80
TPBD_4	-4	-	-87

En la Figura IV.24 se presentan las temperaturas de transición de fase y fusión en función del porcentaje de unidades diferentes de 1,4-trans; ahí se puede observar que el polímero es capaz de cristalizar en la región de la curva de temperatura más baja mientras que en la región entre las dos curvas se encuentra en estado de mesofase y finalmente en la región por arriba de la curva de mayor temperatura se encuentra en el estado de fundido isotrópico.

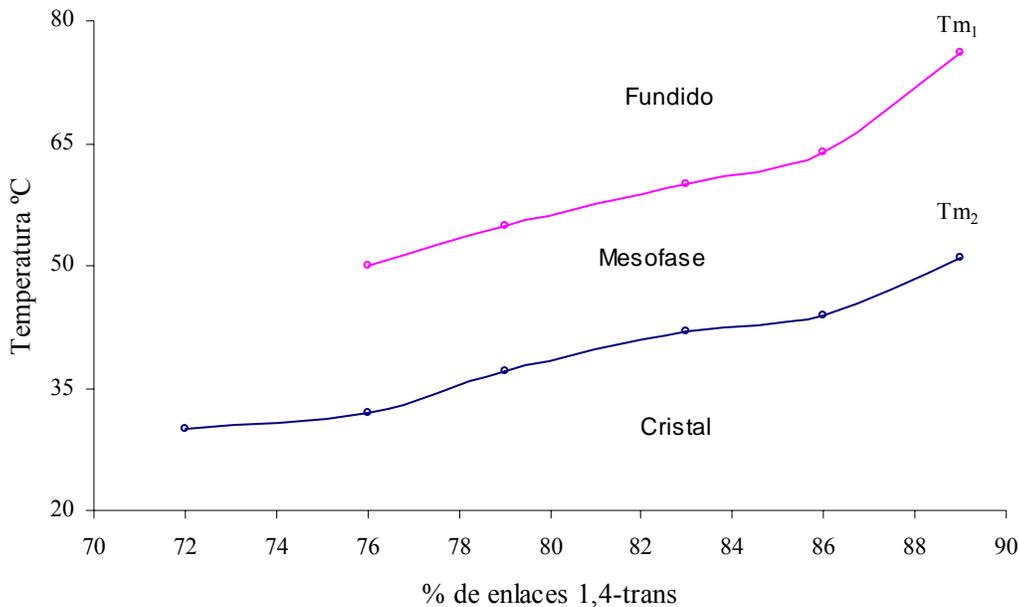


Figura IV.24 Determinación del estado mesomórfico

Se observa que a medida que el contenido de enlaces 1,-4-trans disminuye el polímero va perdiendo su capacidad para mostrar polimorfismo y una más pequeña parte del material del polímero puede cristalizar.

A una concentración menor de 70% de unidades 1,4-trans el polímero pierde su habilidad (en el sentido termodinámico) ya no sólo para formar la mesofase sino incluso para cristalizar, en este caso en el análisis por DSC solo se observa una temperatura de transición vítrea.

El espesor lamelar de la parte cristalina de estos polímeros fue estimado con la ecuación de Thompson-Gibbs [Wunderlich, 1980] en la que se considera que la fracción en peso de las lamelas cristalinas es proporcional a la magnitud de las endotermas.

$$L = 2\sigma_e T_{tr}^o / (\Delta H_{tr}^o (T_{tr}^o - T_{tr}))$$

En donde:

L es el espesor lamelar,

σ_e es la energía superficial, $19 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ para 100% TPBD [Finter y Wegner, 1981]

T_{tr}^o es la temperatura de equilibrio para la transición para 100% TPBD, $82.8 \text{ }^\circ\text{C}$ [Finter y Wegner, 1981]

ΔH_{tr}^o es la entalpía de equilibrio de la transición para 100% TPBD, 144 J/g [Finter y Wegner, 1981]

T_{tr} es la temperatura de la transición medida por DSC

Se obtuvieron valores de L de 11-14 nm que son similares a los valores reportados para este tipo de polímeros [Antipov, 2001, Rastogi y Ungar, 1992]. El espesor lamelar es una característica de la estructura química de polímeros semicristalinos y también, aunque en menor medida, de su historia térmica. Se ha reportado que para obtener una adecuada determinación del espesor lamelar se debe aplicar una tasa de calentamiento que permita balancear el efecto de retraso térmico y el efecto de templado (annealing en inglés), ya que el primero tiende a ampliar la endoterma de fusión mientras que el segundo la estrecha. Se aplicó una tasa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ que es la recomendada para mantener una señal suficientemente alta y para prevenir efectos de recristalización [Alberola et al., 1989].

IV.1.6 Análisis de difracción de rayos X

En la Figura IV.25 se muestran los patrones de difracción de rayos-X registrados a temperatura ambiente de los TPBD sintetizados. Se observan dos máximos de Braggs: uno intenso a un ángulo de 22.47° , y otro débil a 30.6° , ambos relacionados a las reflexiones cristalinas identificadas con los índices de Miller (200) y (220), correspondientes al enrejado cristalino monoclinico del TPBD [Finter y Wegner, 1981]. Además se observa un halo amorfo a una posición de aproximadamente 20.8° correspondiente a las regiones no cristalinas del polímero.

En los patrones de difracción puede observarse que en cuanto mayor es el contenido de enlaces 1,4-trans (TPBD_1), la señal de difracción de la reflexión cristalina principal (220) es más intensa y el halo amorfo es relativamente pequeño. A medida que el contenido de enlaces 1,-4-trans disminuye la señal de difracción principal es menos intensa y el halo amorfo aumenta hasta que a una concentración de 40% de unidades diferentes de 1,4-trans (1,2 vinilo y 1,4-cis) el polímero ya no presenta cristalinidad y el patrón de difracción de rayos X presenta únicamente un halo amorfo (PBDN).

El espaciamiento interplanar d_{200} de estos polímeros fue calculado utilizando la siguiente ecuación de Bragg, a partir del valor de la posición angular de la reflexión cristalina principal más intensa ($2\theta_{200}$).

$$\lambda = 2 d \sin (\theta)$$

En donde:

λ es la longitud de onda de la radiación usada, 0.154 nm ; para radiación $\text{CuK}\alpha$

d representa el espaciamiento entre los planos

θ es el ángulo entre el rayo incidente y el plano atómico

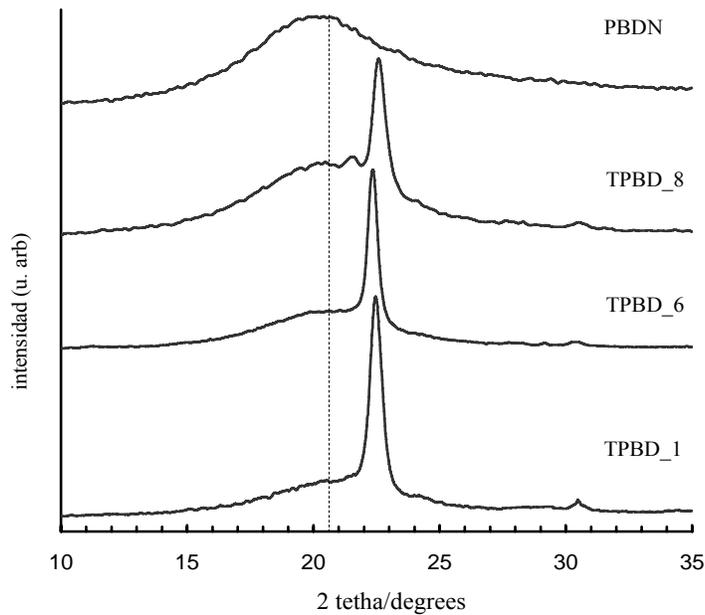


Figura. IV.25 Análisis de difracción de rayos X

De los resultados obtenidos (Tabla IV.9) se observa que al incrementarse el contenido de unidades diferentes de 1,4 trans (1,2-vinilo y 1,4-cis) disminuye ligeramente el valor del parámetro de la posición angular de la reflexión cristalina principal más intensa, $2\theta_{200}$ y, consecuentemente, aumenta el espaciamiento d_{200} . Esto indica que las unidades 1,2-vinilo y 1,4-cis que perturban la estructura regular de las cadenas, no forman parte del arreglo cristalino y son desplazadas a las regiones amorfas.

En los patrones de difracción también se observa que la posición del halo amorfo ($2\theta_{am}$) es prácticamente independiente de la composición del polímero (Tabla IV.9).

El espesor lamelar también se estimó usando la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K \lambda}{FWHM \cos \theta}$$

En donde L representa la dimensión lamelar promedio del cristal normal al plano (200); K es una constante del orden de la unidad, λ es la longitud de onda de la radiación, 0.154 nm; $FMHW$ es la amplitud promedio de la señal de difracción principal $2\theta_{200}$, y θ es el ángulo de dispersión.

En la Tabla IV.9 se muestran los valores calculados de L ; se observa que la muestra con mayor contenido de enlaces 1,4-trans, TPBD_1 tuvo un espesor lamelar de 11.22 nm, el cual es un poco menor que el obtenido con la ecuación de Thomson (11 vs 13 nm), sin embargo la diferencia es del orden del error experimental reportado para este tipo de mediciones (alrededor de 10%) [Darras y Sequela, 1993; Alberola et al., 1989].

Tabla IV.9 Datos cristalográficos de polibutadienos con contenidos de enlaces 1,4-trans de 80-90%

Muestra	$2\theta_{200}$ /grados	$2\theta_{am}$ /grados	d_{200} , nm	$FWHM_{200}$ /grados	L , nm
TPBD_1	22.47	20.69	0.395	0.6619	13.63
TPBD_6	22.42	20.71	0.396	0.7004	12.84
TPBD_8	22.34	20.72	0.397	0.7324	12.27

IV.5.7 Determinación de la cristalinidad

El grado de cristalinidad (DOC) de los TPBD fue estimado a partir de las mediciones de DSC y WAXS. En el caso de DSC se evaluó el DOC a partir de la relación de la entalpía de las endotermas y la entalpía de equilibrio de 100% TPBD para cada una de las transiciones [Wang y Woodward, 1987 b], usando las siguientes relaciones.

$$W_{c,h_mon} = \Delta H_{tr} / \Delta H_{tr}^{\circ}$$

$$W_{c,h_hex} = \Delta H_m / \Delta H_m^{\circ}$$

Donde, $W_{c,h}$ es el grado de cristalinidad de la muestra, ΔH_{tr} es el cambio de entalpía de la transición de fase determinada por DSC, ΔH_m es el cambio de entalpía de fusión de la fase hexagonal determinada por DSC, ΔH_{tr}° y ΔH_m° representan el cambio de entalpía de equilibrio de la transición y el cambio de entalpía de equilibrio de fusión para 100% TPBD respectivamente (144 y 69 J/g) [Finter y Wegner, 1981].

En el caso de WAXS se determinó la cristalinidad de los TPBD a partir de los patrones de difracción obtenidos a 20°C, relacionando la intensidad de la señal de difracción de la reflexión cristalina principal (I_{c200}) a la intensidad total que incluye las reflexiones cristalinas y el halo amorfo ($I_{tot} = I_{c200} + I_{am}$)

$$Wc, \alpha = I_c / (I_c + I_{am})$$

Los resultados de DSC y XRD (Tabla IV.10) permiten afirmar que, a diferencia del polímero de referencia, PBN, los polímeros TPBD investigados son materiales semicristalinos con un porcentaje de cristalinidad (10 al 30%) que está determinado por el contenido de enlaces 1,4-trans (Figura IV.26).

En general el grado de cristalinidad, DOC, estimado a partir de los datos de DSC es un poco mayor que el obtenido con los datos de WAXS. Los métodos para determinar la fracción cristalina presentan cierta variación ya que cada técnica refleja de manera diferente las características estructurales y morfológicas de las muestras [Hunt y James, 1993]. Las imperfecciones en los cristales no son fácilmente distinguibles de la fase amorfa. Las técnicas pueden verse afectadas de diferente manera por las imperfecciones, por lo que se tiene una pequeña diferencia aceptable (aproximadamente 10%) entre los resultados de las mediciones cuantitativas de la cristalinidad.

Tabla IV.10. Grado de cristalinidad estimado por DSC y WAXS

Polímero	ΔH (J/g)	wc,h (%)	wc, α (%)
PBDN	-	0	0
TPBD_1	46	32	29
TPBD_6	42	30	27
TPBD_7	36	25	23
TPBD_8	32	22	21
TPBD_2	29	20	19
TPBD_4AL	22	19	17
TPBD_3	26	18	17
TPBD_5	17	12	11
TPBD_4	9.4	6	5

Debe señalarse que, como, era de esperarse, los polímeros con 90% de enlaces 1,4-trans mostraron los valores más altos de cristalinidad [30%]; sin embargo estos valores son menores que los que se han reportado para TPBD con un 98% de enlaces 1,4-trans que exhiben un DOC del 55-60%. (Xiaoni et al., 2001 b). Esto puede explicarse considerando que la presencia de enlaces 1,4-cis y 1,2-vinilo [7 y 3% respectivamente] tienen un efecto importante sobre las características de los polímeros con 90% enlaces 1,4-trans investigados. Se ha reportado que la incorporación de una cantidad relativamente pequeña de enlaces 1,4-cis y 1,2-vinilo al centro cristalino, (aproximadamente un 5% de esas unidades entran el centro cristalino de las lamelas) produce cambios considerables en la estructura lamelar, que implican la disminución de la temperatura de fusión y la entalpía

correspondiente [Wang y Howard, 1987 b]. Esto explica la disminución del grado de cristalinidad [Wang y Howard, 1987 a y b].

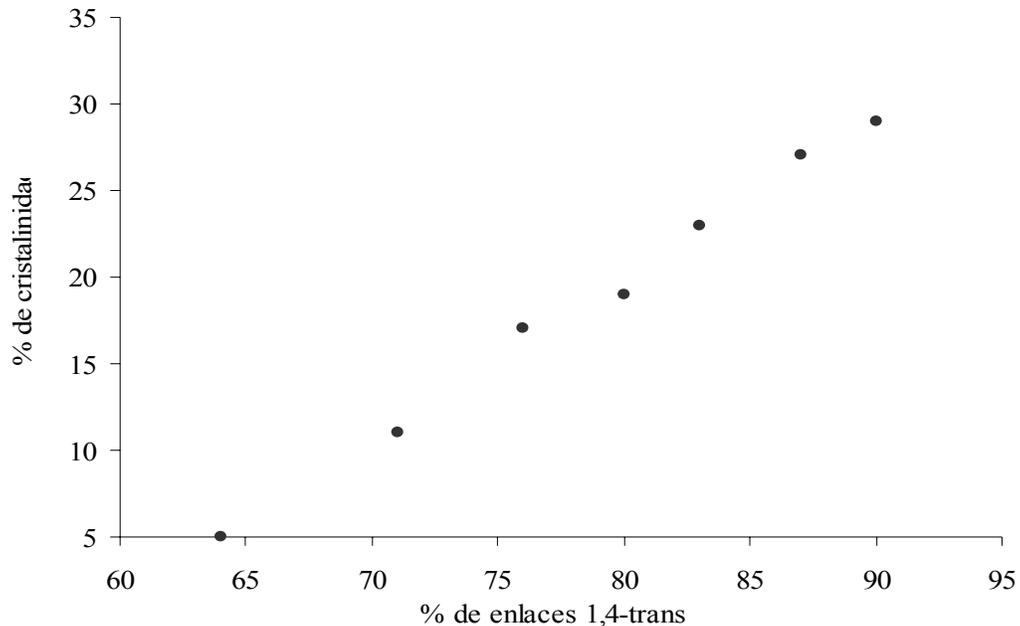


Figura IV.26 Efecto de la cantidad de enlaces 1,4-trans sobre la cristalinidad

IV.1.8 Efecto del templado sobre la transición cristal-cristal

Para investigar el efecto de templado sobre las características de los TPBD, la muestra de mayor cristalinidad (TPBD_1) fue templada a 60 °C (una temperatura un poco mayor que la temperatura de transición cristal-cristal) por 1 hora y posteriormente analizada por DSC y WAXS.

En la Figura IV.27 se muestran los resultados de DSC, en donde se muestran las endotermas de fusión correspondientes a la forma monoclinica hexagonal del trans 1,4 polibutadieno a aproximadamente 50 y 76°C.

Se observó que el proceso de templado incrementa la temperatura de la endoterma de la transición cristal-cristal del polímero sin templar (TPBD) de 48 a 54° C y además dicho pico se hace más amplio, lo cual indica un aumento en la cristalinidad del polímero. La cristalinidad obtenida de las entalpías de las endotermas fue de 30% para el polímero sin tratamiento térmico y de 36% para el polímero templado. También la temperatura de fusión de la forma hexagonal del polímero se incrementa debido al templados de 72 a 76°C y la endoterma se vuelve más amplia con el correspondiente incremento de la cristalinidad como resultado del templado. Estos fenómenos son atribuidos a la afectación del espesor lamelar sobre la transición de fase en el trans-1,4 polibutadieno que ha sido observado en

caracterizaciones de TPBD con SAXS y sincrotón [Rastogi y Ungar, 1992; Xiaoni et al., 2001 c].

De los termogramas, se observó en la muestra templada un hombro en la endoterma de la forma cristalina, el cual debe corresponder al desarrollo de una población cristalina con un espesor lamelar delgado por lo que solo representa una pequeña fracción en relación a la parte cristalina total, por lo que en un siguiente barrido de DSC ya no apareció.

En la Figura IV.28 se muestran los difractogramas de WAXS de la muestra [TPBD_1] antes y después de ser sometida al proceso de templado. Se observa que la intensidad de las señales de difracción principal (200) y (220), correspondientes a la forma monoclinica, se incrementa sustancialmente y por tanto la cristalinidad del polímero (de 29 a 34%) lo que confirma los resultados de DSC para la afectación del tamaño de la transición cristal-cristal.

El espesor lamelar del TPBD, se debe principalmente al empaquetamiento de enlaces 1,4-trans de la cadena polimérica y no del tratamiento térmico al que se le someta [Xiaoni et al., 2001 b y c]. Sin embargo, generalmente el templado del TPBD favorece un mayor incremento en el espesor lamelar de los cristales de la forma monoclinica favoreciendo la elevación de la temperatura de la transición de fase y el punto de fusión de la fase hexagonal y de la cristalinidad.

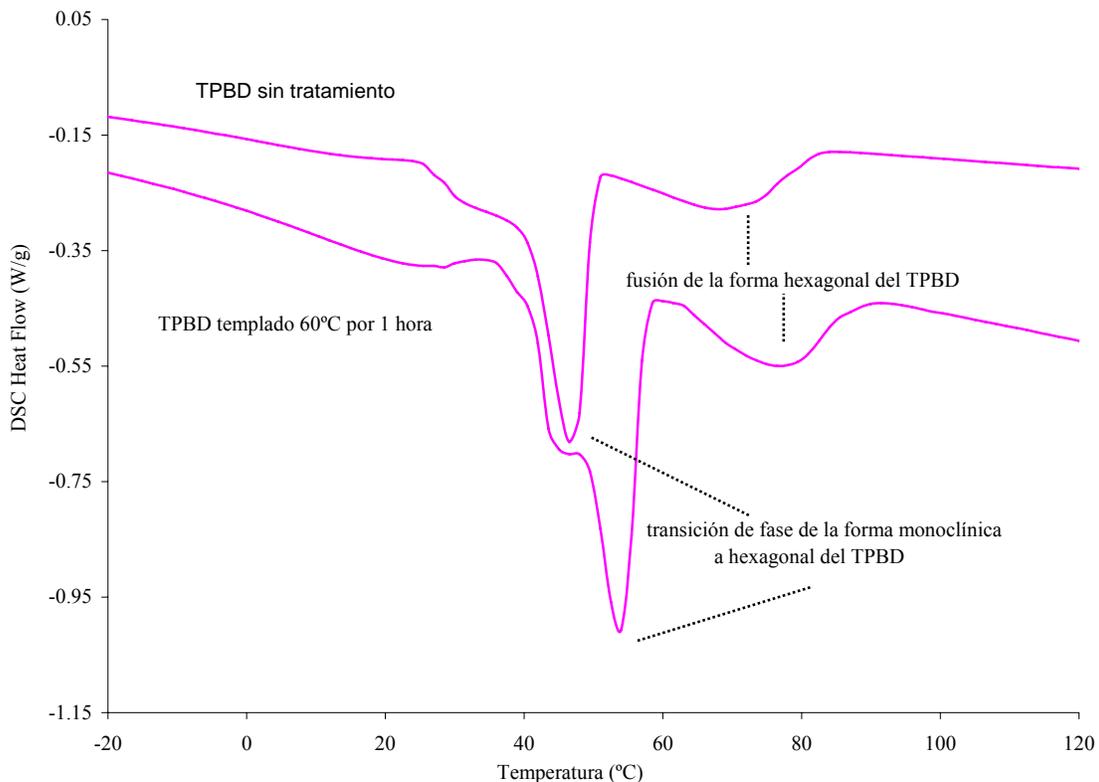


Figura IV.27 Efecto de un templado en la transición cristal-cristal del TPBD_1 (DSC)

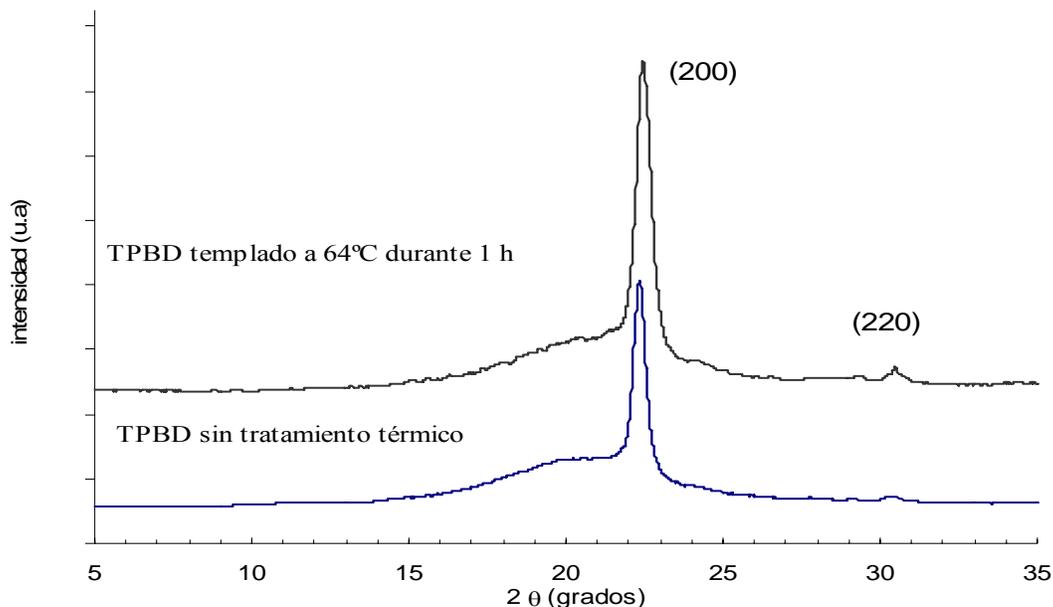


Figura IV.28 Efecto de un templado en la transición cristal-cristal del TPBD_1 (difracción de rayos X)

IV.1.9 Reacciones de terminación

Una vez determinadas las condiciones de polimerización que permiten controlar la cantidad de enlaces 1.4-trans y el peso molecular del polibutadieno, se procedió a confirmar el carácter viviente del sitio activo mediante reacciones de terminación inducida: acoplamiento y funcionalización; así como haciéndolo reaccionar con estireno, para preparar copolímeros en bloque del tipo BS y SBS.

IV.1.10 Acoplamiento

Una de las características de los polímeros acoplados que hacen importante su estudio es que su arquitectura molecular (estrella de cuatro ramas iguales) les permite tener un desempeño interesante en materiales compuestos como el asfalto modificado.

Está probado que el tetracloruro de silicio (SiCl_4), es capaz de reaccionar cuantitativamente con carbaniones como butadienil litio [Figura IV.29] que de alguna manera son semejantes a los carbaniones del trans-polibutadieno lineal “vivo” investigado en este trabajo [Hsieh y Quirk, 1996; Fetters y Morton, 1974; Baur y Fetters, 1978; Blottiere, et al., 1998]; por lo tanto en este trabajo se realizó la reacción de acoplamiento del polímero con SiCl_4 .

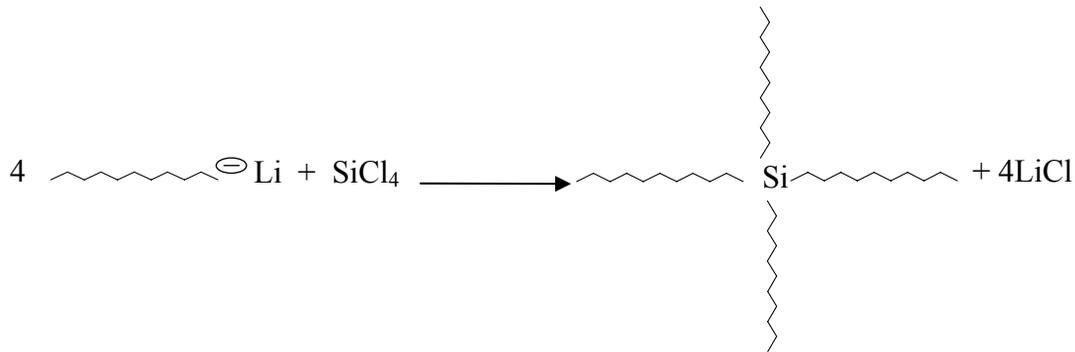


Figura IV.29 Reacción de acoplamiento de butadienil litio con SiCl₄

Al observar la estequiometría de estas reacciones y considerando que 1 mol de iniciador genera 1 mol de cadenas poliméricas activas, se tiene que la cantidad de acoplante que debe usarse es la siguiente:

$$n_{\text{SiCl}_4} = \frac{n_{\text{iniciador}}}{4} \quad \text{en donde } n \text{ es el número de moles}$$

Se realizó la polimerización de butadieno con el iniciador a una relación Li:Ba de 4:1 y de Al:Li de 1:1 (TPBD_SA), a una temperatura de 70 °C. Se tomó una muestra del polímero preparado y se caracterizó por NMR para determinar su microestructura obteniendo 85 % de enlaces 1,4-trans, 10 % de enlaces 1,4 cis y 5 % de enlaces vinilo. Del análisis por GPC de la muestra del polímero se obtuvo un peso molecular de 50,000.

Enseguida se adicionó el agente acoplante al medio de reacción, agregándolo poco a poco (3 adiciones de 1/3 de la cantidad estequiométrica) dando tiempo de reacción de 10 minutos, de forma que en todo momento estuviera como reactivo limitante, con la idea de hacer más eficiente la reacción de acoplamiento; de esta manera se obtuvo una eficiencia de acoplamiento de 80%, determinada a partir de la relación de los pesos moleculares del polímero obtenidos por GPC antes (TPBD_SA, 50,000) y después del acoplamiento (TPBD_AC, 160,000, Figura 30). El porcentaje de acoplamiento obtenido indica que la reactividad del sitio activo en el complejo activo Li:Ba:Al tiene una reactividad similar al carbanión de las reacciones de butadieno con BuLi en las que las eficiencias de acoplamiento son de 80-90%.

La eficiencia de acoplamiento se determinó usando la siguiente relación.

$$F = \frac{Mw_{PA}}{Mw * 4} \times 100$$

En donde

F es el porcentaje de acoplamiento

MwPA el peso molecular promedio peso del polímero acoplado

Mw el peso molecular promedio peso del polímero lineal antes del acoplamiento multiplicado por la funcionalidad del agente acoplante (4 para el tetracloruro de silicio)

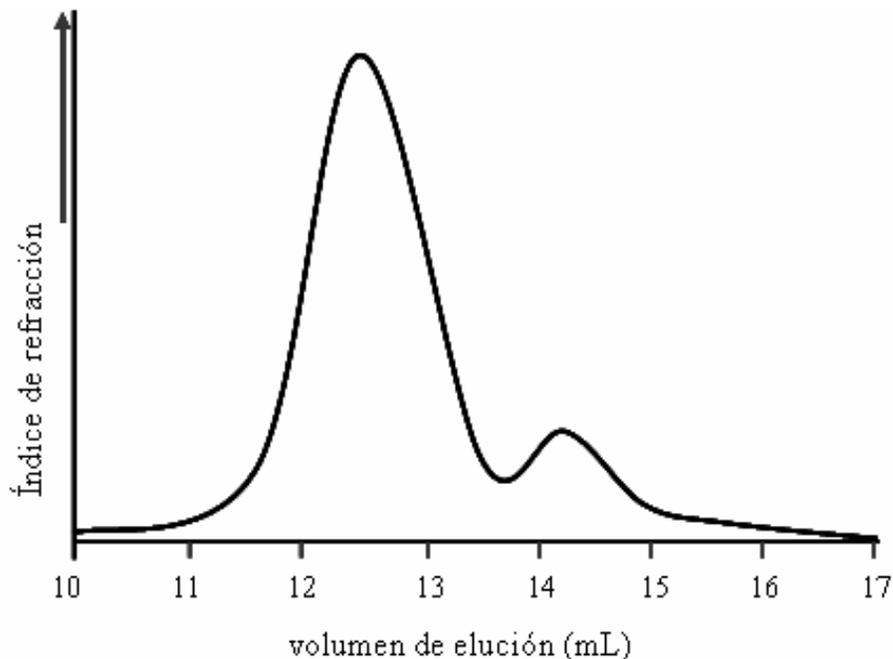


Figura IV.30 Cromatograma del polímero acoplado, TPBD_AC

IV.1.11 ω -Funcionalización

El interés por polibutadienos funcionalizados radica en la posibilidad que ofrece el grupo funcional para incrementar la compatibilidad de estos polímeros con otros materiales; se usan para producir resinas de poliuretano a partir de poli(isocianatos) para producir productos útiles para composiciones de recubrimiento y adhesivos [St. Clair, 2002]. Por otro lado, la presencia de grupos funcionales en un polímero modifica la compatibilidad de éste con otros materiales lo que resulta importante en la producción de materiales compuestos.

Dicha funcionalidad es normalmente difícil de preparar por una polimerización directa con catalizadores de Ziegler-Natta debido al envenenamiento del catalizador y a otras reacciones laterales que llevan a la desactivación de los sitios activos de polimerización.

Para facilitar el estudio de la reacción de funcionalización se hicieron reaccionar oligómeros de trans-butadieno “vivos” (valores de PM: 6,500- 8,000, Figura IV.31) con óxido de propileno, el cual tiene un alta reactividad frente al poli(butadienil)lito para obtener un polímero ω -funcionalizado con un grupo hidroxilo (Figura IV.32) [Ajaz, 1995; Hsieh y Quirk 1996].

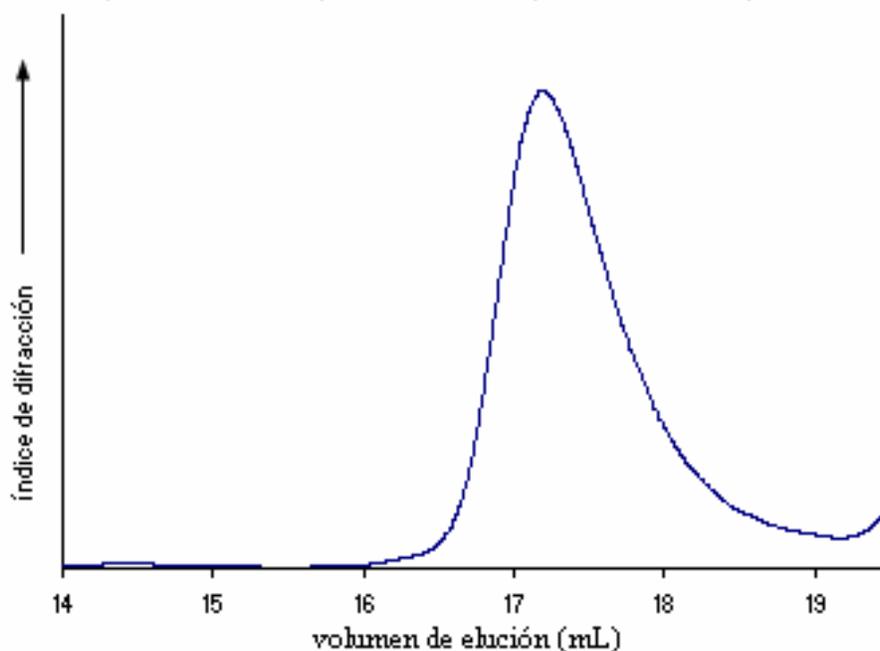


Figura IV.31 Cromatograma de un TPBD funcionalizado (TPBD_OH) de peso molecular de 8,000 y polidispersidad de 1.25

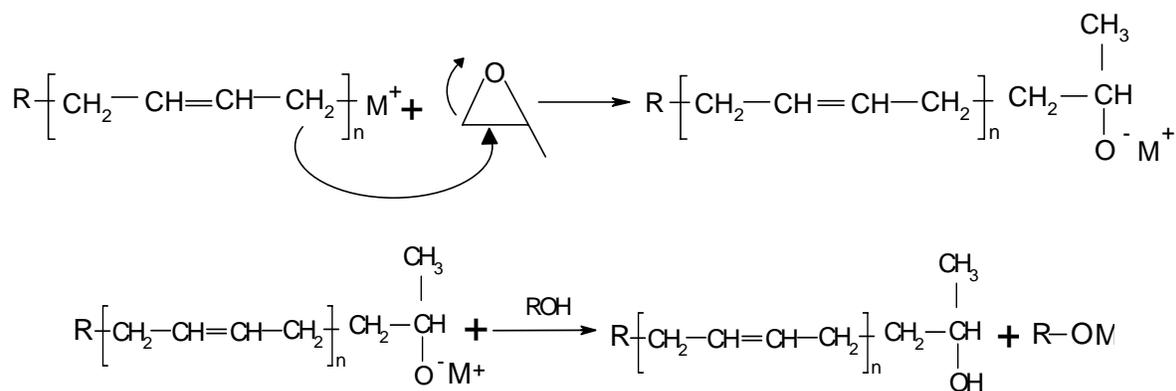


Figura IV.32 Reacción de funcionalización con óxido de propileno

En la Figura IV.33, se presenta el espectro de infrarrojo correspondiente al polímero funcionalizado. Debe mencionarse que el análisis de TFIR se utilizó sólo de manera cualitativa para la identificación del grupo hidroxilo; las bandas de este grupo aparecen en el intervalo de 3500-3700 cm^{-1} .

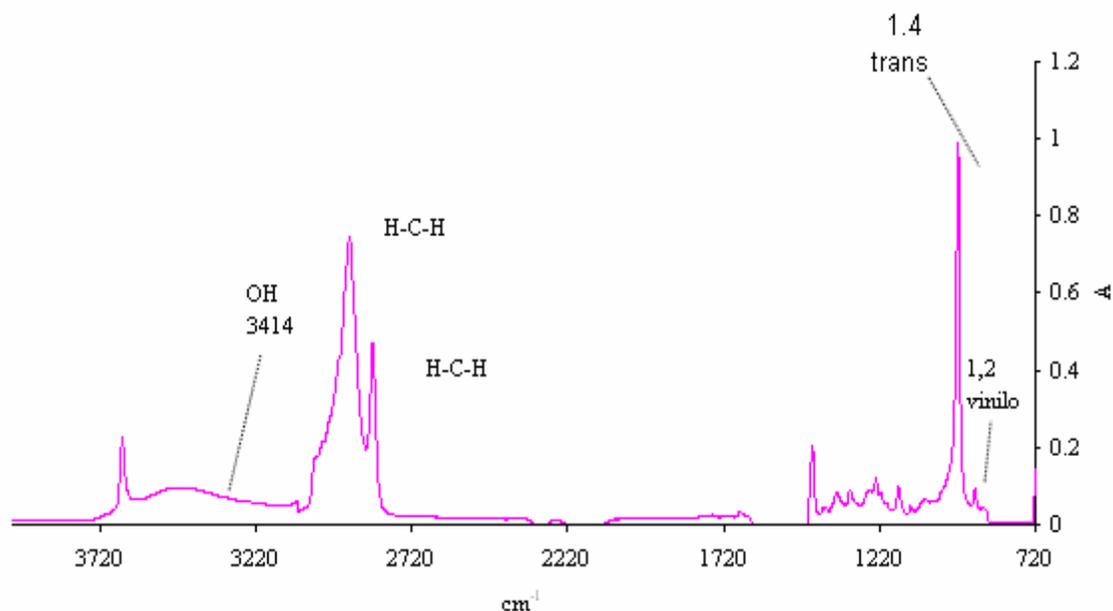


Figura IV.33 Espectro de infrarrojo del TPBD_OH

La caracterización cuantitativa de los polímeros funcionalizados w-OH se llevó a cabo por reacciones de valoración química usando un método de acetilación y valoración desarrollado por Siggia [Siggia, 1963] y modificado por Podesva [Podesva y Spevacek, 1999]. El esquema de reacción para la determinación de alcoholes mediante la acetilación con anhídridos es el siguiente [Cohen y Feng, 1975].

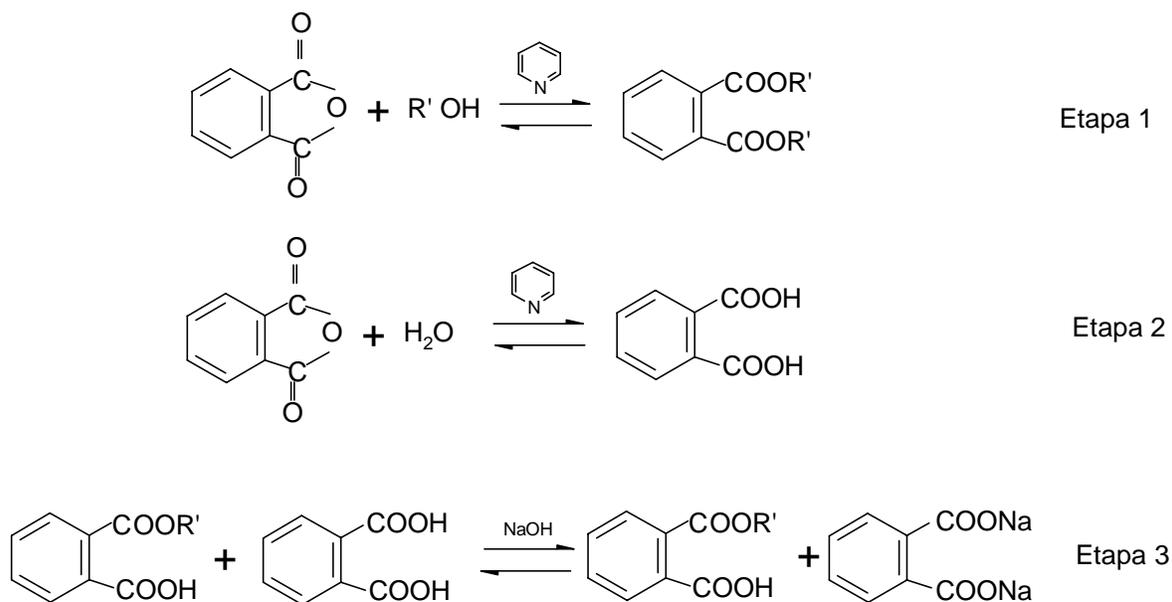


Figura IV.34 Esquema de reacción para la determinación de alcoholes mediante la acetilación con anhídridos

La extensión de la reacción entre los grupos hidroxilo y el anhídrido acético es controlada por la etapa 1 de equilibrio más por la rápida hidrólisis de los productos formados en las etapas 2 y 3. Este método dio una concentración de grupos OH de 0.150 mmol/g.

Por resonancia magnética nuclear del espectro de ^1H NMR el multiplete a 3.79 ppm puede ser asignado a los protones metino de los grupos finales $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ [Bresler et al, 1982; Ault y Ault, 1980]. La relación molar m de grupos hidroxilo y unidades de monómero PB fue determinado como se describe en la parte experimental.

En la Figura IV.35 se presenta el espectro de ^1H RMN de un polibutadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans funcionalizado de acuerdo con la integración de las diferentes señales del espectro se obtuvo una concentración de grupos OH de 0.134 mmol/g y una funcionalidad de 0.87 para un peso molecular de 6,500.

La diferencia entre los valores obtenidos por RMN y los obtenidos por valoración química se debe a que las impurezas pueden reaccionar con el anhídrido acético lo que disminuye el valor de la solución de titulación consumida para la muestra incrementando el valor de c_{OH} .

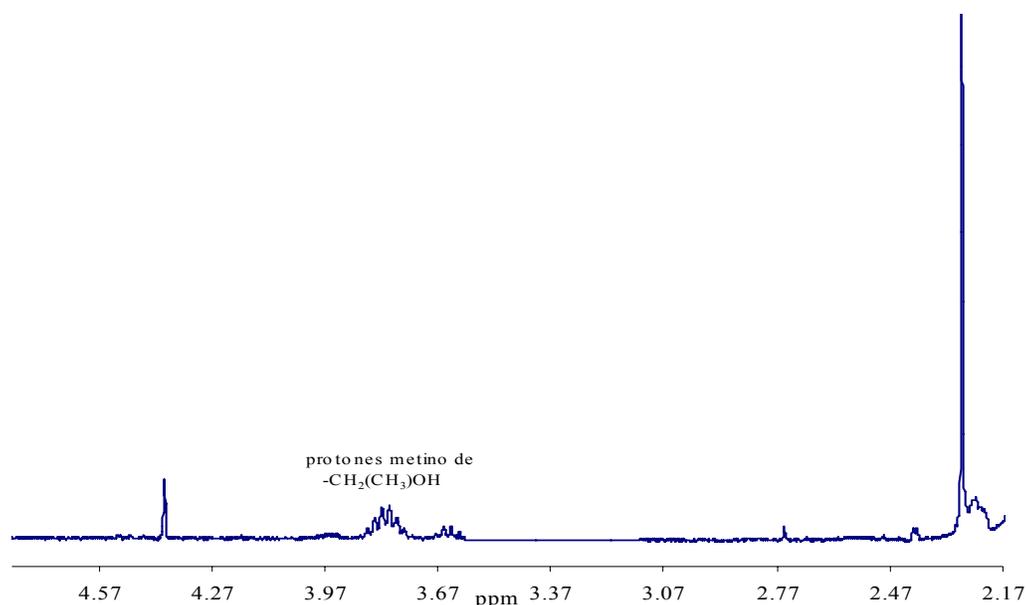


Figura IV.35 Espectro RMN ^1H del TPBD_OH

IV.1.12 Carboxilación

Generalmente cuando se usa anhídrido ftálico como funcionalizante se obtiene menos del 30% de polímero carboxilado, debido a que por la alta reactividad del polímero vivo ocurre una reacción de acoplamiento que produce un alto porcentaje de polímero acoplado. Por lo tanto es conveniente usar previamente un reactivo como el óxido de propileno (Figura

IV.36), el cual aumenta el impedimento estérico lo que lleva a un rendimiento del polímero carboxilado de aproximadamente 45% [Jaens Herrera, 1995].

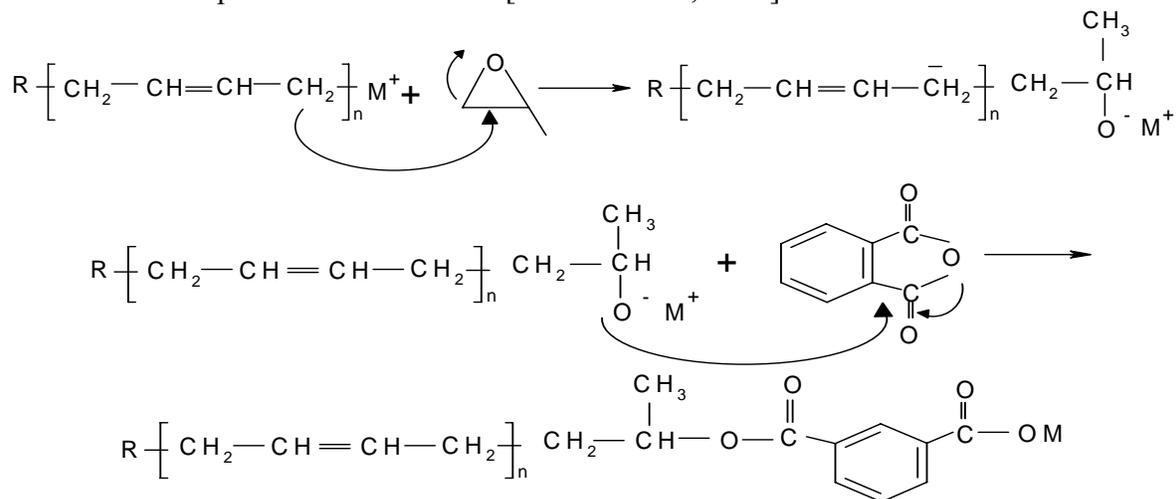


Figura IV.36 Reacción de carboxilación del polibutadieno mediante la adición secuencial de óxido de propileno y anhídrido ftálico

La eficiencia o grado de funcionalización se determinó mediante una valoración química usando una solución 0.04M de KOH en metanol; obteniendo una eficiencia de 40%. El grado de funcionalización también puede ser calculado por espectroscopia de infrarrojo en donde se analiza la banda a 1720 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo, C=O y el enlace C-C-O se localiza a 1290 cm^{-1} , sin embargo esta determinación es menos confiable (Figura IV.37).

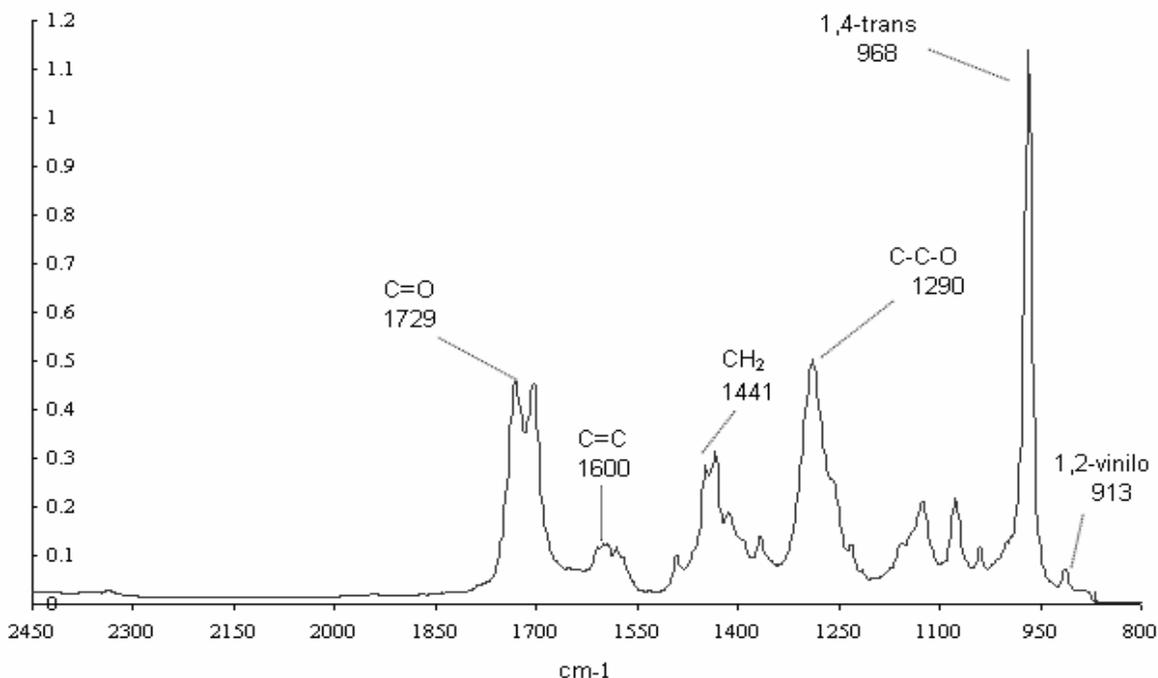


Figura IV.37 Espectro de infrarrojo del TPBD funcionalizado con anhídrido ftálico

IV.2 Reacciones de copolimerización

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las reacciones de copolimerización con el presente sistema catalítico.

Primeramente, se investigaron las condiciones de copolimerización ajustando la formulación del catalizador (relaciones molares) y la temperatura del reactor de manera tal que se permitiera obtener copolímeros con la mayor cantidad de enlaces 1,4-trans. De acuerdo a los resultados previamente obtenidos de homopolimerización de butadieno se usó una relación molar de Al:Li 1:1 y una relación Ba:Li de 4:1. También, de acuerdo a dichos resultados, la temperatura de reacción no es muy importante en la determinación del contenido de enlaces 1,4-trans, sin embargo la temperatura puede afectar la conversión de monómero. Por ejemplo para butadieno a 80°C se alcanzó una conversión de 90% en una hora, en tanto que cuando el sistema estuvo 60° C se requirieron más de dos horas para alcanzar el mismo grado de conversión; por lo que se eligió una temperatura de 80°C.

IV.2.1 Copolímeros en bloque

Una de las más importantes ventajas de la polimerización viviente es la posibilidad de sintetizar copolímeros en bloques mediante la adición secuencial de monómero [Hsieh y Quirk, 1996; Owen, 1991]. Los copolímeros en bloque frecuentemente exhiben propiedades únicas como resultado de la incompatibilidad termodinámica entre los bloques lo que lleva a una microseparación de fase dado que los bloques buscan minimizar los contactos desiguales. La naturaleza bifásica de estos sistemas químicamente unidos por enlaces covalentes conduce a que el material presente alguna de las característica de cada polímero por separado, lo cual constituye una ventaja en el caso de las propiedades mecánicas las cuales dependen de la orientación de los microdominios responsables de las propiedades anisotrópicas [Dale, 1987].

Los copolímeros dibloque (STPBD) y tribloque (STPBDS) fueron obtenidos por la adición secuencial de los monómeros de butadieno y estireno, primero haciendo reaccionar una cantidad prescrita de monómero de estireno con el sistema catalítico; una vez que todo el estireno fue consumido debido a la naturaleza de la reacción el anión estiril se mantiene en el extremo de la cadena terminal. Enseguida se adicionó el monómero de butadieno con el consecuente crecimiento de la cadena hasta el agotamiento de este monómero formándose el copolímero dibloque o, en su caso, la formación de un copolímero tribloque, mediante la adición de más monómero de estireno capaz de reaccionar con el anión dienil.

Las composiciones calculadas fueron de 5 a 30% de estireno, 95 a 70% de butadieno respectivamente, con un peso molecular de 150,000 g/mol. Cabe mencionar que previamente se sintetizó un copolímero usando n-BuLi (SBSN), únicamente a fin de comparar los valores de microestructura, distribución monomérica y propiedades térmicas de este polímero con los copolímeros sintetizados.

Para llevar a cabo estas reacciones resulta muy importante disminuir al mínimo la cantidad de “venenos” del sistema y dar el tiempo suficiente para obtener una conversión cuantitativa en cada una de las etapas de polimerización.

A continuación se presentan sólo los resultados más representativos de las series de reacciones de copolimerización realizadas.

IV.2.1.1 Microestructura y distribución monomérica

Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C para calcular la microestructura de la parte butadiénica y en el caso de NMR también la distribución monomérica.

En la figura IV.38 se muestran, a manera de ejemplo, los espectros de FTIR para una serie de copolímeros de butadieno-estireno obtenidos con este sistema catalítico, mientras que en las Figuras IV.39- IV.41 se presentan los espectros de RMN ^1H correspondientes.

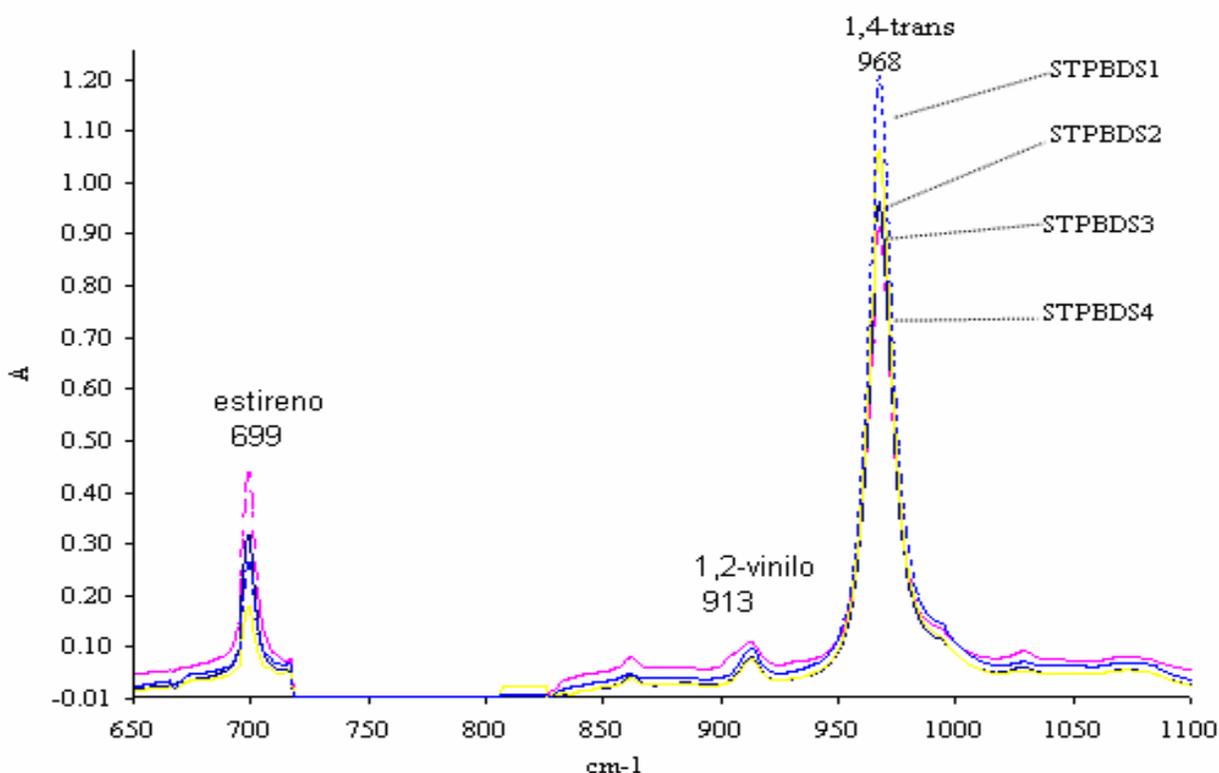


Figura IV.38 Espectros de infrarrojo para los copolímeros STPBDS

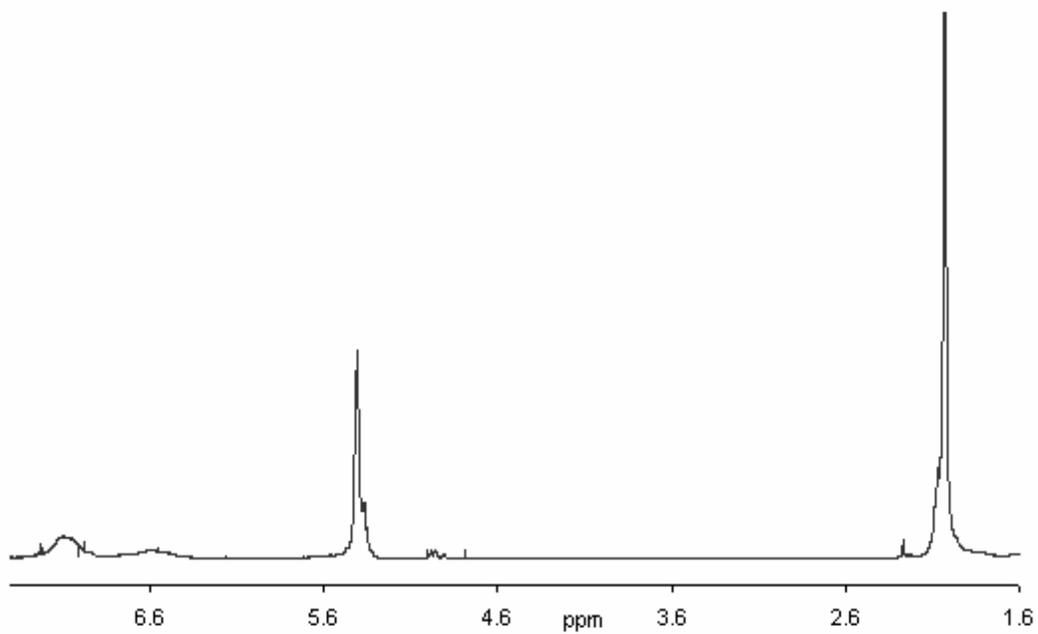


Figura IV.39 Espectro de RMN ^1H del copolímeros en bloque STPBD_2

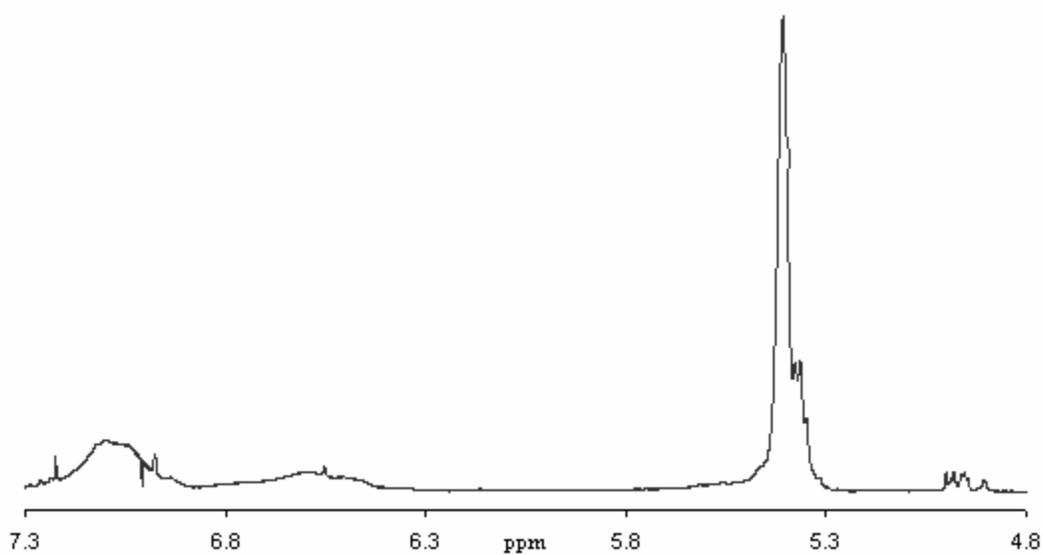


Figura IV.40 Espectro de RMN ^1H del copolímero en bloque STPBD_2, región oleofínica

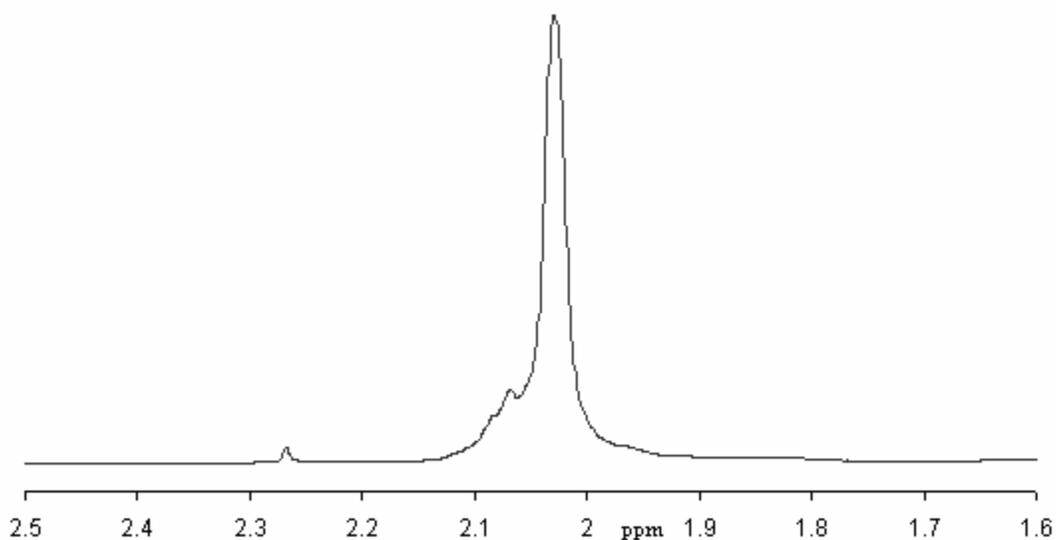


Figura IV.41 Espectro de RMN ^1H del copolímero en bloque STPBDS_2, región parafínica

De acuerdo a dichos análisis la microestructura de la parte butadiénica de los copolímeros fue de 85 y 82 % de enlaces 1,4-trans, 9 y 10% de enlaces 1,4-cis y 6 y 8 % enlaces 1,2-vinilo y la composición de estireno de 5 al 26%. En comparación se determinó una microestructura de 49% de enlaces 1,4-trans, 12% de enlaces 1,2-vinilo y 39% de enlaces 1,4-cis para el copolímero sintetizado únicamente con BuLi (SBSN). En la Tabla IV.11 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla IV.11 Composición monomérica y microestructura de los copolímeros en bloque determinada por RMN ^1H

Polímero T reacción	% Estireno copolímero dibloque (S-B)		% Estireno copolímero final (S-B-S)		% Enlaces porción diénica (copolímero S-B-S)		
	70°C calculado	obtenido	calculado	obtenido	trans	vinilo	cis
STPBDS_1	5	5	10	9	85	6	9
STPBDS_2	15	14	30	26	82	8	10

IV.2.1.2 Pesos y distribución moleculares

Se tomaron muestras de cada etapa de la reacción de polimerización para determinar el peso y distribución molecular del copolímero en bloque correspondiente. De los datos de cromatografía (GPC) se observó una estrecha distribución del peso molecular (<1.19) para los copolímeros en bloque y para los copolímeros tribloque se observó una distribución del peso molecular un poco mayor para el bloque final con respecto al bloque intermedio (1.32 vs 1.2) (Tabla IV.12, Figura IV.42). Como es de esperarse polimerización aniónica viviente

los valores de peso molecular y las relaciones molares del catalizador usado tienen una relación inversamente proporcional.

Tabla IV.12 Parámetros moleculares obtenidos de la reacción de copolimerización secuencial

Polímero T reacción	Primer Bloque (estireno)		Copolímero dibloque (estireno-butadieno)			Copolímero tribloque (estireno-butadieno-estireno)		
	Mn	IP	Mn	IP	% estireno	Mn	IP	% estireno
STPBDS_1	10200	1.19	150900	1.24	6.6	160600	1.30	12.2
STPBDS_2	17800	1.17	127800	1.20	13.9	153600	1.32	28.3

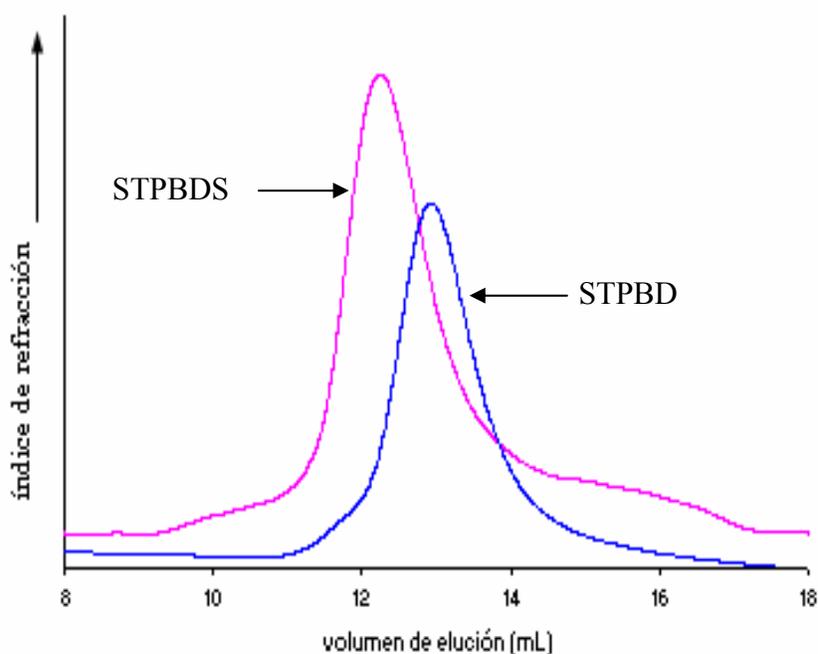


Figura IV.42 Cromatogramas del copolímero dibloque STPBD_2 y tribloque STPBDS_2, con alto contenido de enlaces 1,4-trans

IV.2.1.3 Análisis térmico

Dada la baja composición de estireno en el copolímero (menor a 26% en peso) no fue posible observar su temperatura de transición vítrea la cual debe estar alrededor de 100°C [Brandrup y Himmergut, 1988] y sólo fue posible observar la Tg del polibutadieno, la cual sólo presenta una pequeña variación respecto a los homopolímeros de butadieno con una microestructura similar sintetizados en este trabajo (Tg de -71 °C y -72 °C, para una

microestructura de 85 y 82% de enlaces 1,4 trans, respectivamente vs T_g de -70 y -68 °C y de -69 y -68 °C, para los copolímeros de la Tabla IV.13). Esta variación puede deberse a: 1) si bien la incompatibilidad termodinámica de los copolímeros en bloque de polibutadieno y poliestireno determina sus propiedades térmicas e idealmente las fases no se mezclan y conservan sus propiedades individuales; en la práctica pueden haber interacciones entre las fases lo que puede llevar a un desplazamiento de la T_g y 2) a una deriva de composición del copolímero; es decir que la estructura no es de bloques puros, sino que se tiene una estructura de disminución gradual de la composición en el segundo bloque del tipo $[B]_n$ - $[B \rightarrow St]$ (Figura IV.43).

Del análisis térmico (Figura IV.43) se tiene que los copolímeros son semicristalinos caracterizados por una transición endotérmica (fusión) alrededor de 35 a 40 °C correspondiente a la forma monoclinica del trans-1,4 polibutadieno. Las temperaturas de fusión se tienen alrededor de 32 a 40 °C, es decir, unos pocos grados menos que los homopolímeros de butadieno de microestructura correspondiente. En este sentido el hecho de que los materiales sean semicristalinos es importante dado que las regiones cristalinas pueden actuar como puntos de anclaje lo cual contribuye a las propiedades mecánicas; este efecto es similar a los microdominios presentes en un copolímero tribloque como SBS, sin embargo debe tenerse presente que un alto porcentaje de cristalinidad (para TPBD usado en aplicaciones elásticas debe ser menor al 30%) lleva a materiales rígidos difíciles de procesar.

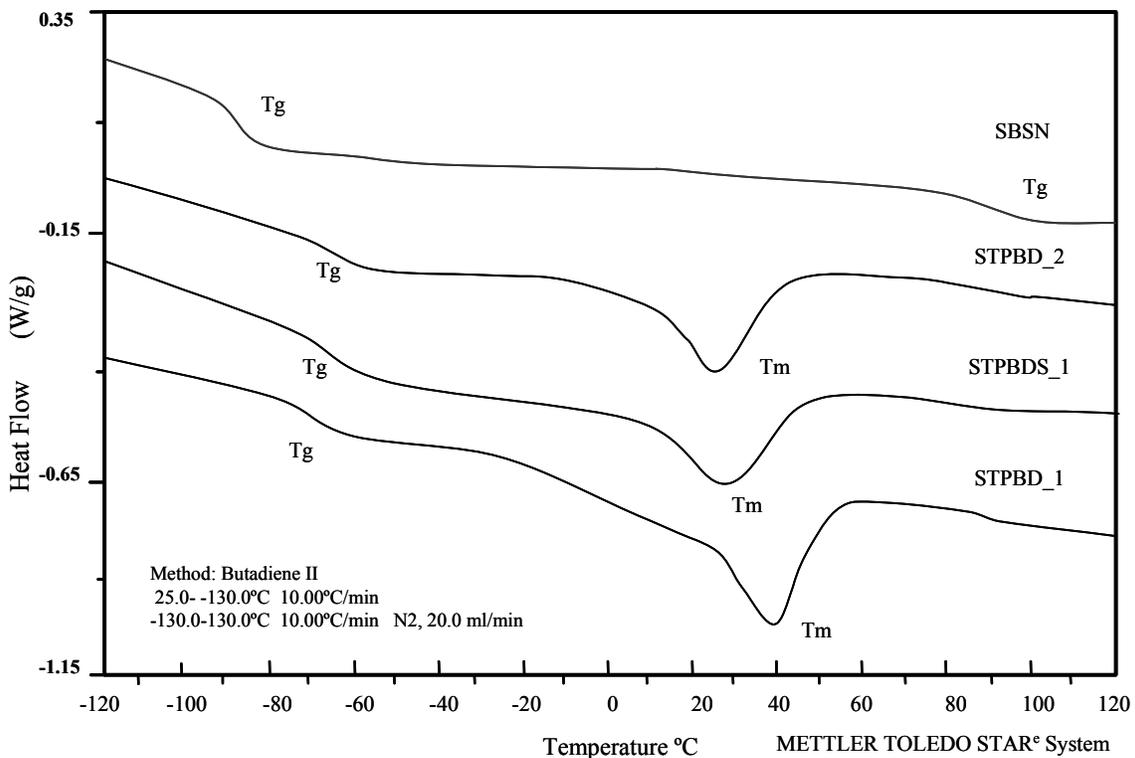


Figura IV.43 Calorimetría diferencial de barrido de los copolímeros STPBD en bloque

Los copolímeros tribloque tienen temperaturas de fusión un poco menor a la de los dibloques (36 vs 31 °C, STPBD_1 Y STPBDS_1) y sus endotermas de fusión son más amplias. El contenido de poliestireno en ambos copolímeros es el mismo pero los bloques de poliestireno son más pequeños en los copolímeros tribloque dada su diferente distribución, en el tribloque el bloque susceptible de cristalizar se encuentra en medio de dos bloques de estireno, haciendo difícil que la cadena tribloque pueda tener un arreglo regular, lo que lleva a una menor entalpía de fusión y por consiguiente a una menor cristalinidad (23 vs 19 %) (Tabla IV.13).

Las endotermas de fusión de estos copolímeros son amplias y aplanadas típicas de los materiales semicristalinos, lo cual puede ser atribuido a: 1) a un menor tamaño y perfección del cristal, 2) a una mayor distribución del espesor lamelar cristalino y 3) a los defectos formados durante el proceso de transición de fase por las fracciones no cristalinas que impiden que las cadenas poliméricas tengan un empaquetamiento cristalino regular.

A partir del análisis por calorimetría diferencial de barrido se observó que los copolímeros, como era de esperarse, no presentan grandes cambios en las propiedades correspondientes a cada uno de los homopolímeros ya que sus transiciones térmicas (temperatura de transición vítrea y transición endotérmica) se ven sólo ligeramente afectadas. En particular la Tg presenta un menor cambio debido a que depende en mayor medida de la flexibilidad de las cadenas, mientras que la cristalinidad depende más de la regularidad estructural del polímero.

Tabla IV.13 Propiedades térmicas de los copolímeros en bloque

Polímero	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g)	$\omega_{c,h}$ %
STPBD_1	-70	36	32.50	23.6
STPBDS_1	-68	31	27.19	19.3
STPBD_2	-69	25	17.71	12.2
STPBDS_2	-68	14	13.64	9.4

IV.2.1.4 Difracción de rayos X

Los difractogramas de los copolímeros están caracterizados por un máximo de Bragg a 22.47 relacionado con la forma monoclinica del trans polibutadieno y un halo amorfo (Figura IV.44). Se observa una menor cristalinidad del bloque de butadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans, en los copolímeros tribloque lo cual se debe a que en estos se tiene un menor ordenamiento de las cadenas poliméricas que en los dibloques. Aunque los valores de Tg sean similares en ambos tipos de copolímeros se tienen diferencias en cuanto al arreglo estructural de cada uno de ellos y por lo tanto en su comportamiento térmico.

Este tipo de polímeros en bloque tienen una parte cristalina y una amorfa por lo que exhiben dos mecanismos de organización uno dado por la cristalización y el otro por la

incompatibilidad entre los bloques (separación de microfase). El mecanismo de organización predominante está determinado por la composición del copolímero; si el bloque cristalino es el componente principal en el sistema, forma una fase continua en el fundido y se tiene una cristalización en una fase tridimensional; por otro lado, si los componentes son de proporción similar o si el bloque cristalino se encuentra en menor proporción, la cristalización se lleva a cabo en diferentes tipos de microdominios ordenados (lamelares, cilíndricos o esféricos) debidos a la separación de microfase en el estado fundido [Chen et al., 2001].

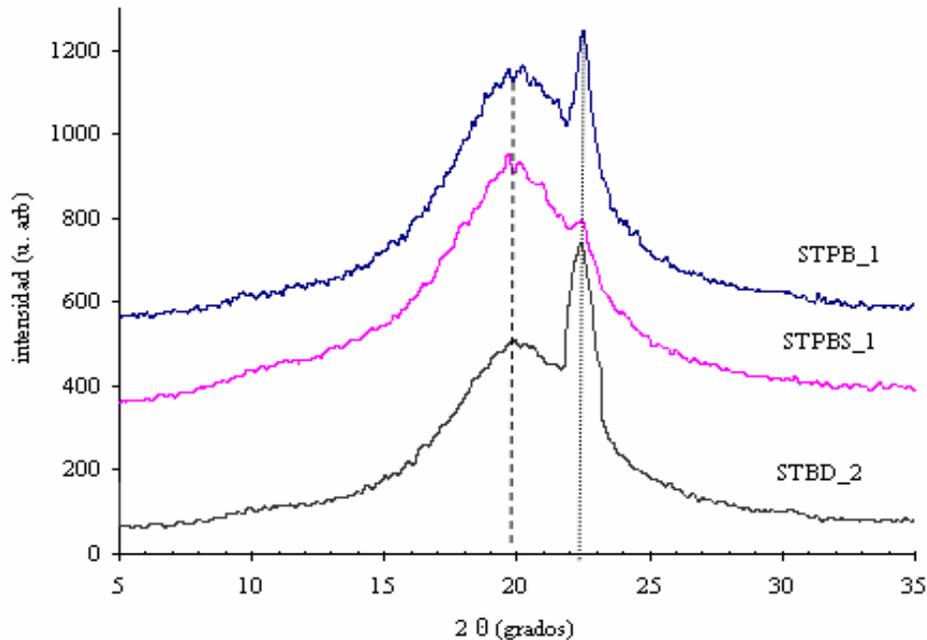


Figura IV.44 Difracción de rayos-X de los copolímeros en bloque

IV.2.2 Copolimerización simultánea de monómero

Se llevó a cabo la copolimerización simultánea de butadieno y estireno (polímeros, STPBD_T1), mediante la polimerización aniónica de una mezcla de butadieno y estireno (10-20% de estireno), para obtener copolímeros de pesos moleculares de 150,000-170,000 g/gmol. En la Tabla IV.14 se muestran los pesos moleculares obtenidos; se observó, cómo era de esperarse en sistemas aniónicos, una relación inversamente proporcional entre los valores de peso molecular y las relaciones molares del catalizador usado.

IV.2.2.1 Microestructura y composición monomérica

En las Figuras IV.45 a IV.47 se muestran, a manera de ejemplo; los espectros de RMN ^1H y ^{13}C correspondientes para la microestructura de la parte butadiénica; determinada por RMN ^{13}C y ^1H , en la Tabla IV.14 se presentan los valores obtenidos y se aprecia que todos presentan un alto contenido de enlaces 1,4-trans (84-78%). Se observó que en la medida en

que la composición de estireno aumenta, la microestructura disminuye aunque no de manera considerable.

Tabla IV.14 Parámetros moleculares obtenidos para la copolimerización simultánea de butadieno y estireno con una composición de estireno de 10-20%

Polímero	Mn	Mw	IP
STPBD_T1	147000	181300	1.23
STPBD_T2	150200	185800	1.24
STPBD_T3	161900	204900	1.27
STPBD_T4	170200	216200	1.27

temperatura de reacción, 70 °C

La composición y distribución monomérica se calculó a partir de los espectros de ^1H RMN de acuerdo el método descrito en la parte experimental y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV.15. En copolímeros estadísticos 100% al azar no se observan las señales de los protones orto de los grupos fenilo, porque todos los grupos fenilo son equivalentes y resuenan a 7 ppm. Esta observación es usada para determinar la distribución de estireno. Puede observarse, a partir de las señales de resonancia a 6.65 y 7 ppm correspondientes a los protones orto y meta del estireno, que la distribución de estireno de los copolímeros sintetizados (65% en bloque y 35% al azar) es más aleatoria que la obtenida en la copolimerización simultánea de butadieno y estireno con n-BuLi (90% en bloque y 10% al azar).

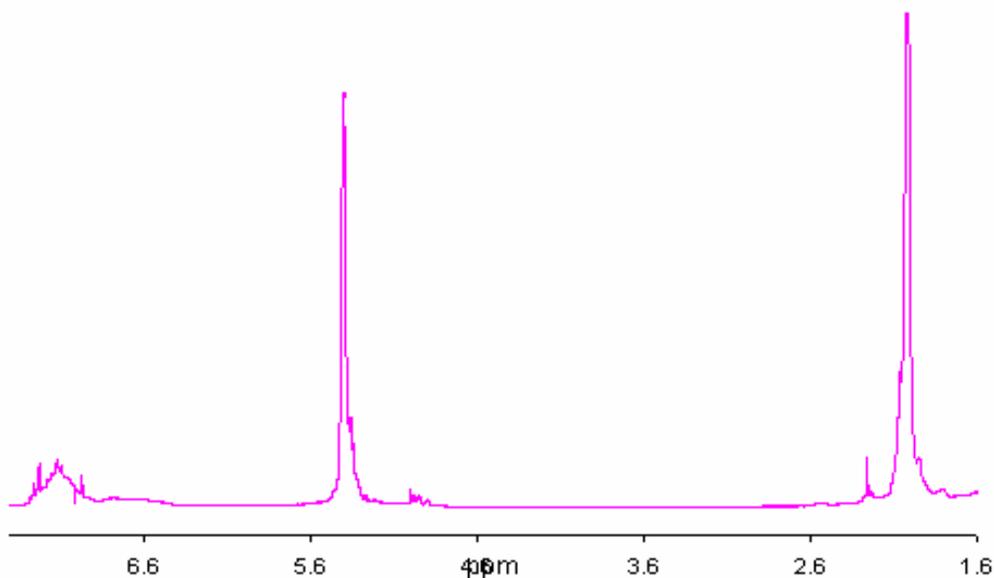


Figura IV.45 Espectro de RMN ^1H del copolímero de disminución gradual de la composición STPBD_T1

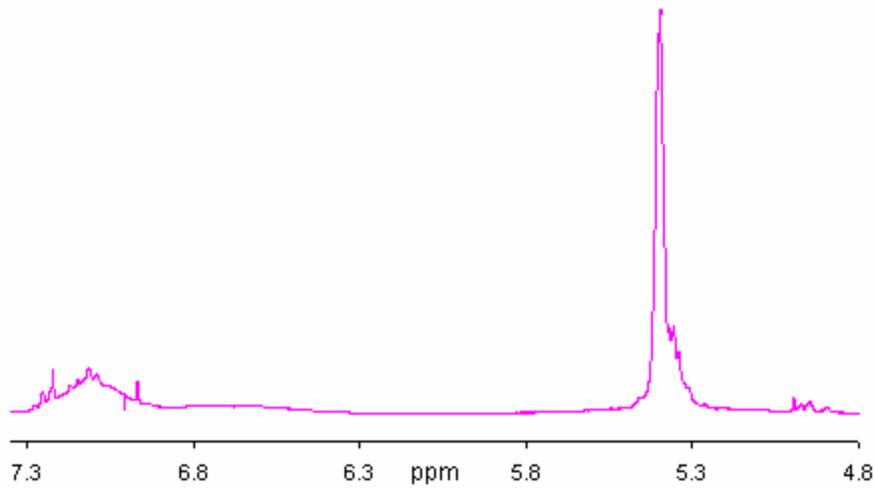


Figura IV.46 Espectro de RMN ^1H del copolímero de disminución gradual de la composición STPBD_T1, región parafínica

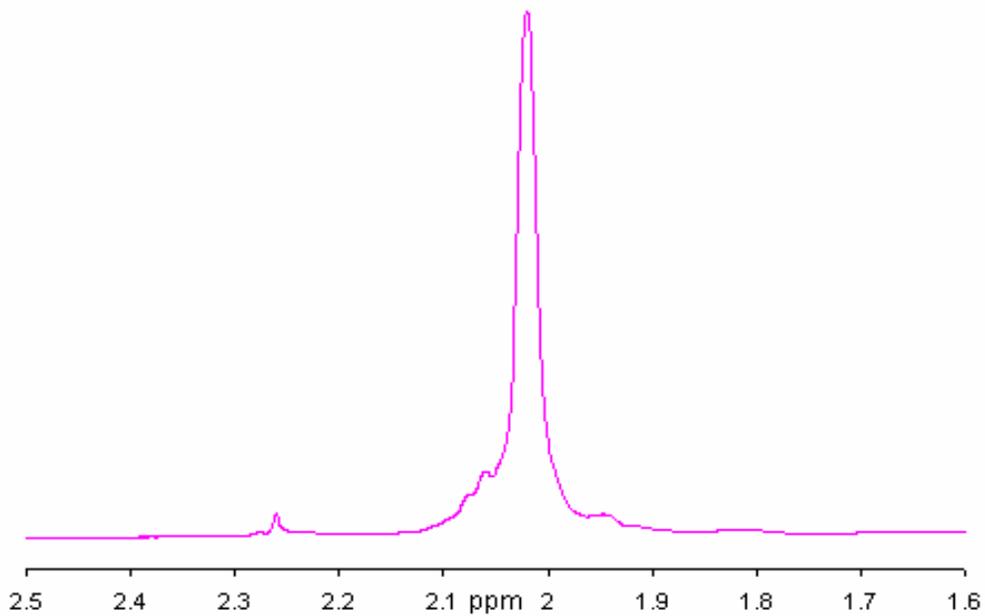


Figura IV.47 Espectro de RMN ^1H del copolímero de disminución gradual de la composición STPBD_T1, región oleofínica

En este último caso la secuencia de distribución en la cadena puede ser visualizada como (butadieno) (butadieno-estireno) (estireno) en la cual inicialmente el bloque intermedio es rico en butadieno con un cambio gradual en la composición hasta que eventualmente este

llega a ser más rico en estireno. Este tipo de estructura descrita como de disminución gradual, se ha explicado en el caso de las polymerizaciones iniciadas con n-BuLi en función de las reactividades de la reacción de copolimerización de ambos monómeros [Morton y Ellis, 1962; Kuntz, 1961].

Tabla IV.15 Resultados obtenidos para los copolímeros de disminución gradual de la composición preparados a 70°C

Polímero	Estireno total (%)	Distribución del estireno total en el copolímero		Microestructura (%)		
		Al azar (%)	En bloque (%)	1,4-trans	1,2-vinilo	1,4-cis
STPBD_T1	9.5	35	62	84	7	9
STPBD_T2	12.5	38	65	83	7	10
STPBD_T3	15	40	60	80	8	12
STPBD_T4	21	39	64	78	8	14

IV.2.2.2 Análisis térmico

En la Figura IV.48, se muestran las endotermas obtenidas del análisis por calorimetría diferencial de barrido para ese tipo de materiales (copolímeros) polymerizados simultáneamente.

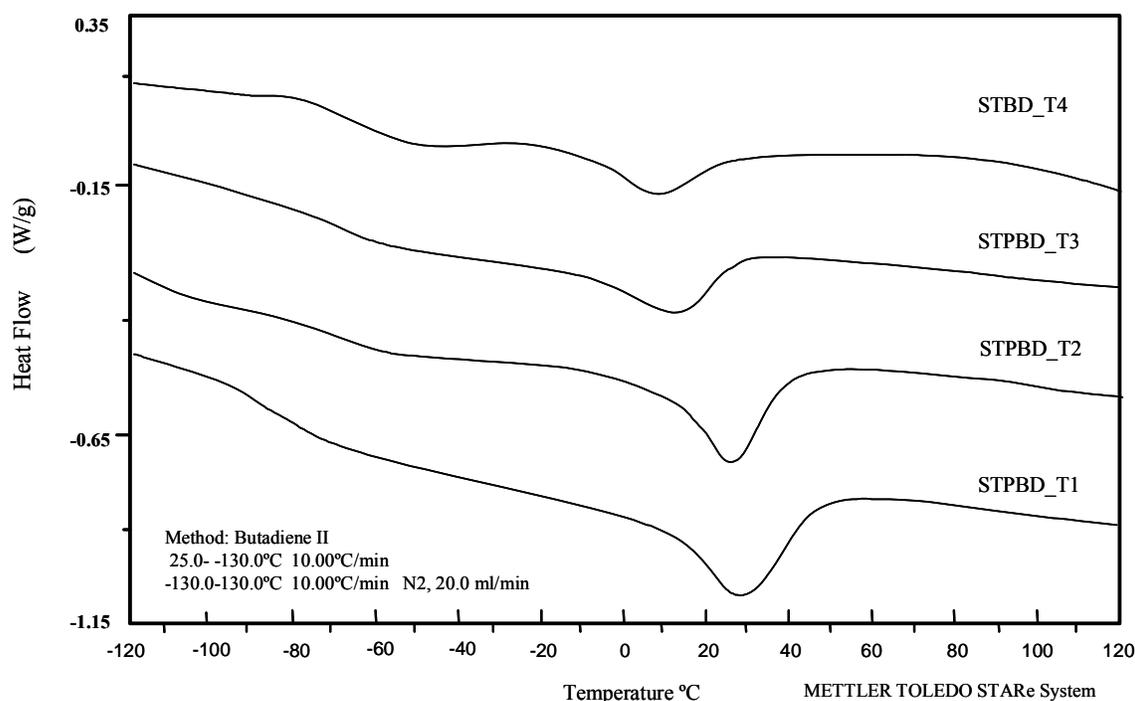


Figura IV.48 DSC de los copolímeros de disminución gradual de la composición

En la Tabla IV.16 se presentan los resultados obtenidos de esos termogramas de donde se observó que los copolímeros obtenidos son semicristalinos con una cristalinidad que depende de la cantidad y secuencia de estireno (en bloque o al azar). Se observó una transición endotérmica de 10 a 30°C la cual depende del contenido de estireno

Tabla IV.16. Propiedades térmicas de los copolímeros de disminución gradual de la composición

Polímero	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH (J/g)	ω _{c,h} %
STPBD_T1	-66.1	26.8	26.1	18.8
STPBD_T2	-68.3	20.6	22.3	15.4
STPBD_T3	-67.7	13.9	13.6	9.4
STPBD_T4	-70.1	6.3	7.6	5.2

IV.2.3 Copolímeros de distribución aleatoria

Se prepararon copolímeros de butadieno y estireno (STPBD_A) mediante la polimerización de una mezcla de butadieno y estireno en una relación mayor a 75/25 p/p de butadieno/estireno.

En las Figuras IV.49 a IV.51 se muestran, a manera de ejemplo, los espectros de RMN ¹H correspondientes. La microestructura de la parte butadiénica fue determinada por RMN ¹³C y los valores obtenidos se presentan en la Tabla IV.16, observando que todos presentan un alto contenido de enlaces 1,4-trans (80-74%) y que la microestructura es afectada en la medida en que la composición de estireno aumenta en la mezcla reaccionante.

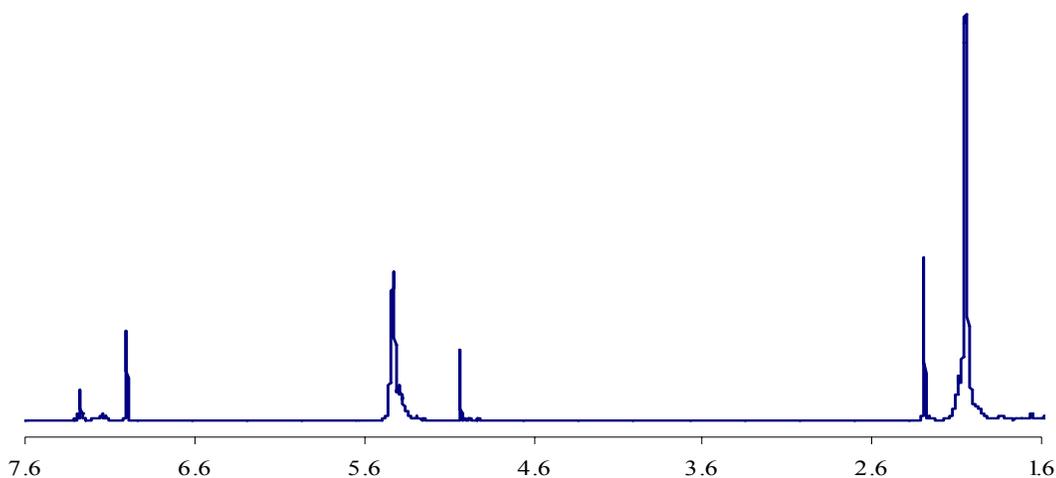


Figura IV.49 Espectro de RMN ¹H del copolímero al azar STPB_A1

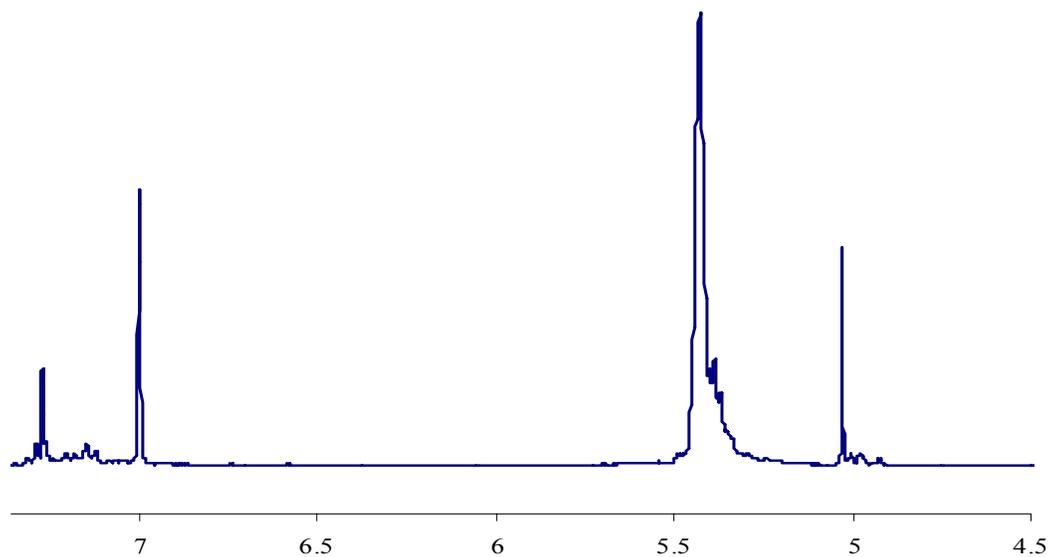


Figura IV.50 Espectro de RMN ^1H del copolímero al azar STPB_A1, región parafínica

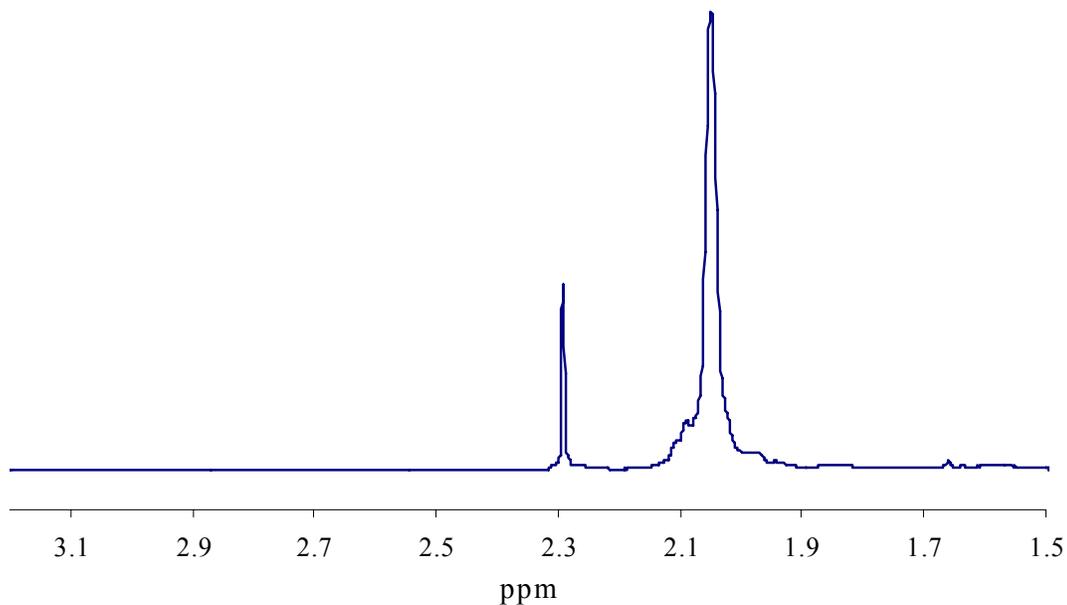


Figura IV.51 Espectro de RMN ^1H del copolímero al azar STPB_A1, región oleofínica

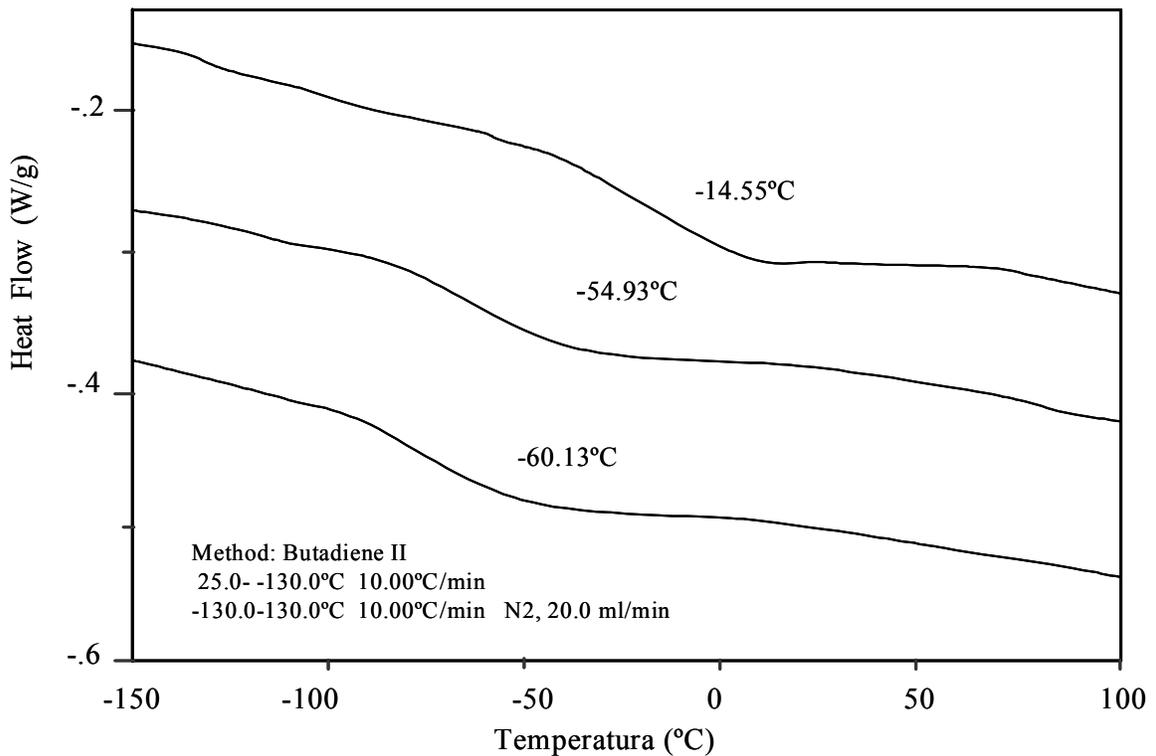
La composición y distribución monomérica se calculó a partir de los espectros de ^1H RMN (Figuras IV.49-IV.51) de acuerdo el método descrito en la parte experimental. Del análisis de resonancia se observó una intensidad considerablemente menor de las señales correspondientes a los protones orto de los grupos fenilo (6.5 ppm), lo que significa que

estos copolímeros (STPBD_A) tienen una distribución una distribución preponderantemente aleatoria (78-85 %).

Tabla IV.17 Resultados de la copolimerización simultánea de butadieno/estireno con un contenido de estireno mayor a 26% p/p sintetizados a una temperatura de 70 °C

Polímero	GPC		Microestructura (%)			Distribución del estireno		
	Mn	IP	1,4-trans	1,2-vinilo	1,4-cis	Estireno total (%)	Al azar (%)	En bloque (%)
STBD_A1	170000	1.32	80	9	11	24	79	21
STBD_A2	185000	1.34	76	9	15	28	78	22
STBD_A3	173000	1.41	74	9	17	52	85	15

Del análisis de DSC se encontró que la reacción simultánea de butadieno/estireno en una proporción mayor a 75/25 da como resultados polímeros que ya no presentan indicios de cristalinidad (STBD_A1-STPBD_A3), Tabla IV.18) observándose solamente una temperatura de transición vítrea correspondientes al polibutadieno de alto trans, la cual se incrementó por varios grados con respecto al homopolímero, lo que manifiesta la distribución de estireno al azar (Figura IV.52).



METTLER TOLEDO STARe System

Figura IV.52 Termograma de los copolímeros sintetizados simultáneamente con el sistema catalítico

La introducción de un comonomero dentro de un polímero influye en su Tg: Un copolímero al azar de dos monómeros con diferentes valores de Tg tiene una temperatura de transición vítrea intermedia de los homopolímeros correspondientes.

La relación entre la Tg y la composición en un copolímero con componentes miscibles (al azar) es usualmente representada en la forma de un promedio ponderado, para el que se han propuesto varias ecuaciones, una de las más simples es la regla de mezclas de Di Marzio y Gibbs [Di Marzio y Gibbs, 1958].

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$$

En donde w_i representa la fracción peso de los comonomeros en el copolímero o la fracción peso de homopolímeros en la mezcla y T_{gi} representa la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros.

Fox (Fox, 1956) también desarrolló una fórmula aproximada, la cual se puede escribir en la siguiente forma

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{o} \quad T_g = \frac{1}{\sum_i w_i / T_{gi}}$$

En donde los subíndices 1 y 2 se refieren a los componentes puros y w se refiere a la fracción peso.

En la Tabla IV.17, se muestran los resultados al aplicar estas ecuaciones a los copolímeros sintetizados, en donde puede observarse que a una baja concentración de estireno la ecuación de Fox se ajusta bien mientras que a una concentración de estireno arriba de 40% se tiene una desviación importante. Se considera que los sistemas que obedecen la ecuación de Fox se consideran muestran una composición aleatoria uniforme por tanto, una desviación de ésta ecuación indica que los sistemas están distribuidos en largas secuencias de bloques. En este caso además debe tomarse en cuenta que hay una mayor desviación en la estimación si uno de los componentes del copolímero es cristizable.

Tabla IV.18. Temperatura de transición vítrea obtenida del análisis térmico y temperatura estimada con la ecuación de Fox

Polímero	Tg (°C)	T_{gFOX} (°C)
STBD_A1	-60	-58
STBD_A2	-55	-54
STBD_A3	-15	-25

IV.2.4 Estudios preliminares de copolimerización

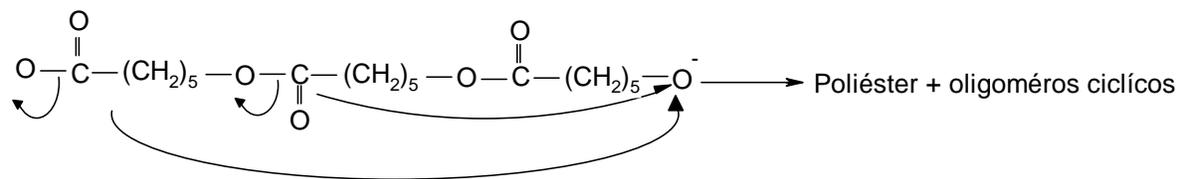
IV.2.4.1 Polimerización con monómeros polares

La síntesis de copolímeros con bloques de polímeros no polares (como el polibutadieno) y polares es uno de las más prometedoras tendencias para la síntesis de nuevos materiales poliméricos, debido a que tipo de copolímeros tienen propiedades anfifílicas y pueden usarse como compatibilizantes.

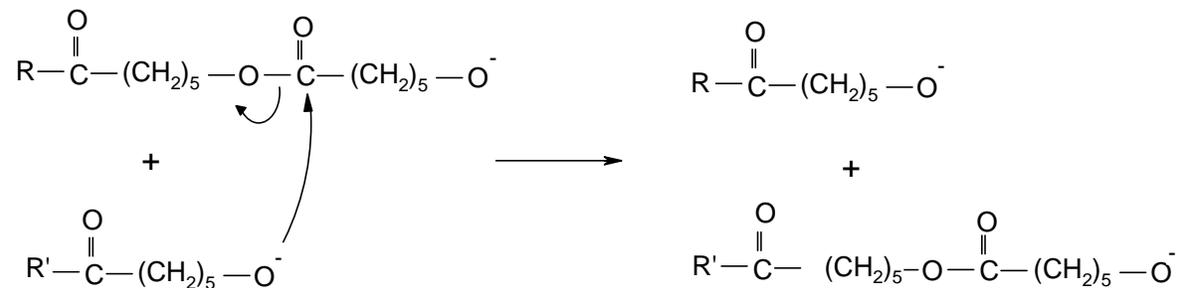
Uno de los más interesantes polímeros polares es la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) dado que es biocompatible, biodegradable, no tóxico para los organismos vivos, además de tener buenas propiedades mecánicas [Pitt y Marks, 1980].

Por tanto se procedió a realizar la síntesis de copolímeros dibloque basados en los monómeros de ϵ -caprolactona y butadieno (TPBD_PCL) con el sistema catalítico Ba:Li:Al. Se realizó la síntesis del copolímero mediante polimerizaciones sucesivas de cada uno de los monómeros; primero se sintetizó el monómero de butadieno en benceno a 50 °C durante 4 horas. Después del consumo total de este monómero se disminuyó la temperatura a 30°C y se adicionó la ϵ -caprolactona, controlando el tiempo de reacción de este monómero. Debe mencionarse que el bloque de ϵ -caprolactona es el último ya que no tiene carácter viviente.

El tiempo de reacción para la ϵ -caprolactona fue de sólo 15 minutos para evitar reacciones laterales indeseables de transesterificación intra e intermolecular que llevan a una distribución multimodal y un pobre control del peso molecular (Figura IV.53) [Balsamo et al., 1996; Ito y Yamashita, 1978; Logfren et al., 1995].



(Degradación intramolecular)



Reacciones de intercambio intermolecular

Figura IV.53 Reacciones de transesterificación intra e intermolecular de la ϵ -caprolactona

De acuerdo a algunos autores es recomendable adicionar 1,1 difeniletileno antes de la caprolactona a fin de disminuir la reactividad que lleva a reacciones indeseables [Balsamo et al., 2000; Nojima et al., 1988], aunque otros autores han reportado que no es absolutamente necesario [Buzdugan et al., 2001].

El copolímero obtenido fue caracterizado por FTIR y ^1H RMN para calcular la microestructura del TPBD, identificar la PCL y. determinar la composición monomérica.

En la Figura IV.54 se presenta el espectro de infrarrojo del copolímero TPBD_PCL en donde es posible identificar el grupo carbonilo debido a la ϵ -caprolactona a 1736 cm^{-1} . En la Figura IV.55 se muestra el espectro de ^1H RMN correspondiente en donde se señalan los átomos de hidrógeno de la PCL identificados (señales a 4.07, 2.32, 1.66 y 1.40 ppm). De dichos análisis se determinó una microestructura de 82% de enlaces 1,4-trans, 12% de enlaces 1,4 cis y 6% de enlaces 1,2 vinilo y una composición de 93% de TPBD y 7% de PCL.

Las propiedades térmicas del copolímero fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido. En la Figura IV.56 se presenta el termograma correspondiente en donde se observa una transición endotérmica (proceso de fusión) alrededor de 41°C . El TPBD de esta microestructura tiene una T_m de 40°C y la ϵ -caprolactona de 55°C por lo que realmente no se espera un gran cambio en la temperatura de fusión dado que los valores son similares y la cantidad de ϵ -caprolactona es pequeña. Finalmente debe mencionarse que en los cromatogramas de estos copolímeros no se observó la presencia de homopolímero de ϵ -caprolactona, lo que indica la ausencia de reacciones laterales detectables a las condiciones de reacción dadas.

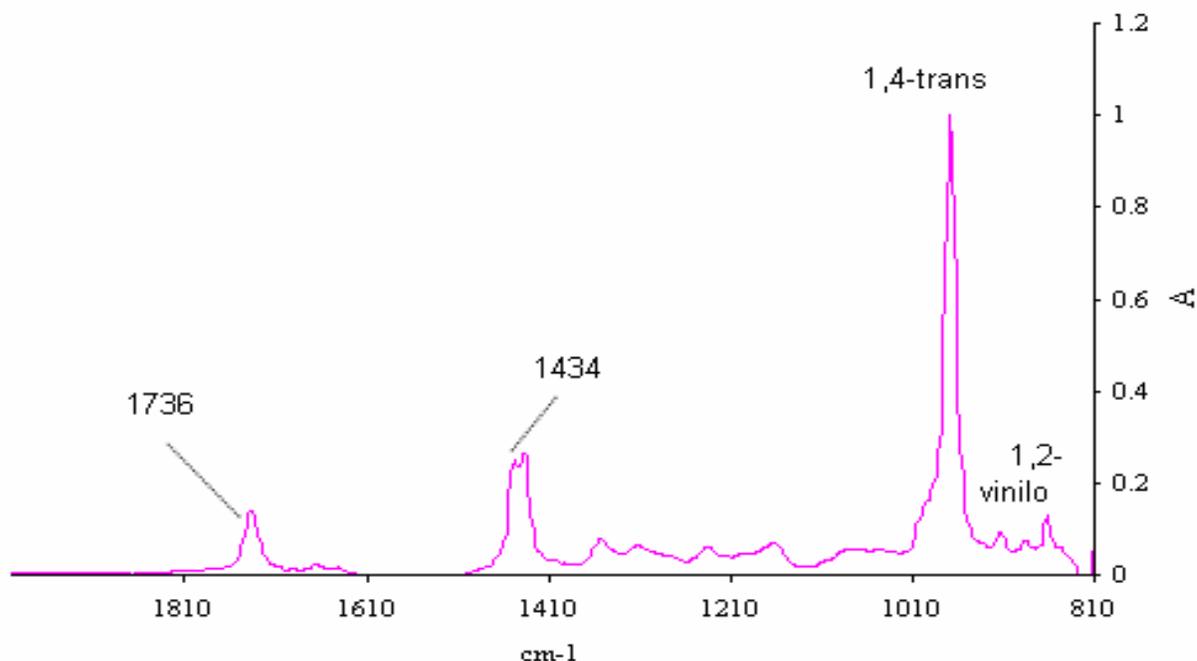


Figura IV.54 Espectro de infrarrojo del copolímero TPBD_PCL

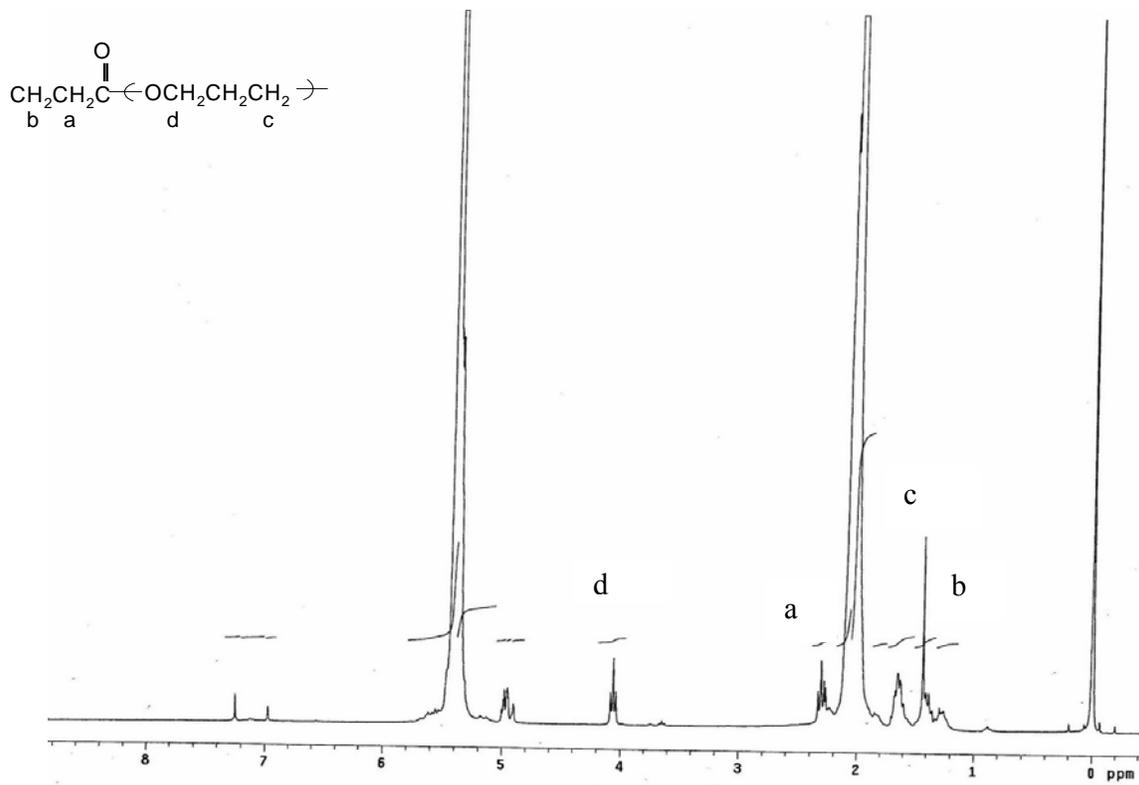


Figura IV.55 Espectro de ¹H RMN del copolímero TPBD_PCL

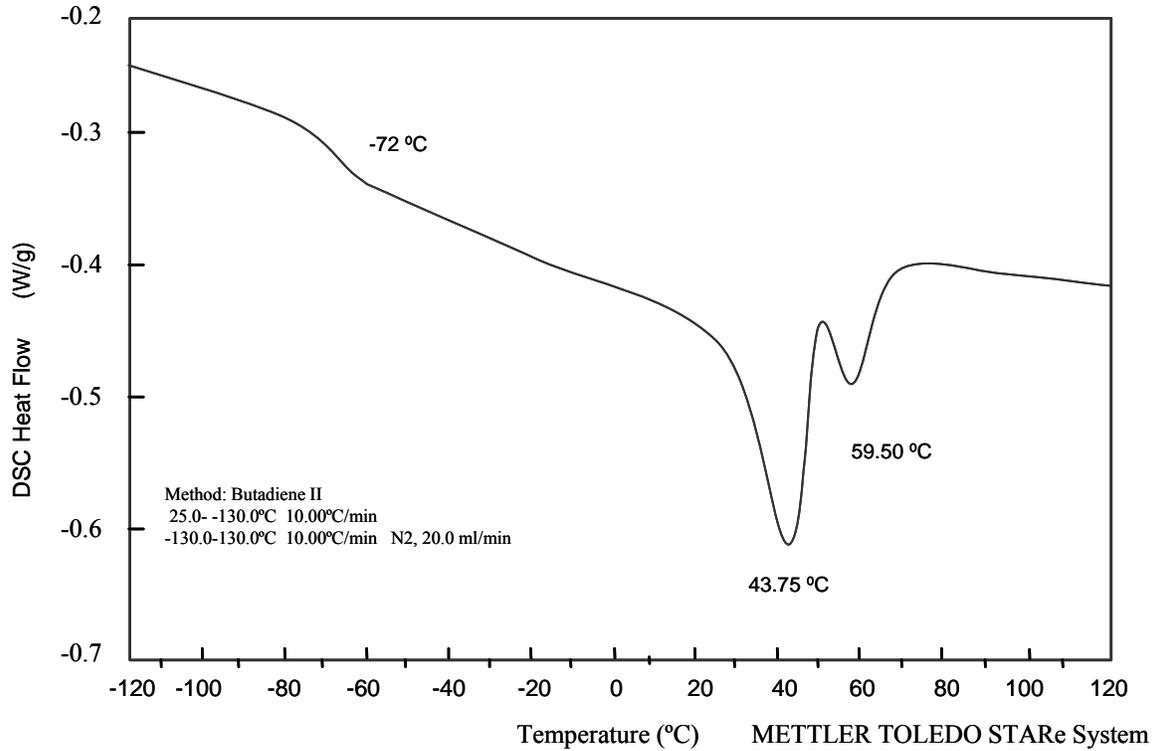


Figura IV.56 Termograma del copolímero TPBD_PCL

IV.2.4.2 Copolímeros de alto trans/alto vinilo

Se ha mencionado que la microestructura del polibutadieno influye de manera muy importante en sus propiedades y que los copolímeros en bloque presentan las propiedades de cada uno de los bloques que lo forman. Así un copolímero constituido por bloques de polibutadieno de microestructura diferente puede presentar ventajas de cada uno de ellos. Por ejemplo, un bloque con alto contenido de enlaces 1,2-vinilo proporciona adecuadas propiedades de tracción mientras que un bloque con alto contenido de enlaces 1,4-trans contribuye a una resistencia a la abrasión y reducida resistencia al rodamiento entre otras propiedades ya señaladas en la parte introductoria.

Por lo tanto, aprovechando las características del sistema de reacción, se procedió a sintetizar un copolímero dibloque consistente de un bloque con un alto contenido de enlaces 1,4-trans y otro de un contenido alto de enlaces 1,2-vinilo.

Se sintetizó el primer bloque de butadieno de microestructura preferencial 1,4-trans (TPBD_A) llevando a cabo diferentes reacciones de polimerización a una temperatura de 70°C con el sistema catalítico Li/Ba/Al. Se tomó una muestra de la reacción a fin de determinar la microestructura y peso molecular de este primer bloque.

Una vez terminada esta etapa de reacción, se procedió a continuar las diferentes reacciones de polimerización adicionando N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamina (TMEDA) a diferentes relaciones molares (0.5:1, 1:1 y 2:1), TMEDA:Ba al medio de reacción. Después de 3 minutos se adicionó la cantidad de monómero de butadieno estimada para obtener una proporción 50/50 de cada uno de los bloques y dejando reaccionar por dos horas más.

La adición de TMEDA al sistema de reacción no destruyó el complejo Ba:Li:Al, y llevó a un aumento en la cantidad de unidades 1,2-vinilo. La mejor relación molar TMEDA:Ba:Li:Al, fue 2:1 en la que se observó un mayor incremento de la cantidad de unidades 1,2. El copolímero obtenido a esa relación molar (TPBD_PBDMV) fue caracterizado por TFIR, GPC y DSC.

Los resultados de GPC se presentan en la Tabla IV.19, en donde puede observarse que el peso molecular número del primer bloque fue de 89600 mientras que para el copolímero final se obtuvo un peso molecular de 14700. De estos datos, un valor aproximado de la composición del copolímero sería de 60/40, es decir, 60% del bloque con una microestructura principal de enlaces 1,4-trans y 40% del bloque de un contenido medio de enlaces 1,2-vinilo.

De acuerdo con los resultados de espectroscopia de infrarrojo (Figura IV.57), el primer bloque (TPBD_A) tuvo una microestructura de 85% de enlaces 1,4-trans, 10% de enlaces 1,4-cis y 5% de unidades 1,2-vinilo, mientras que el copolímero (TPBD_PBDMV) presentó una microestructura 70% de enlaces 1,4-trans y 21.65% de enlaces 1,2-vinilo.

Tabla IV.19 Resultados obtenidos de la copolimerización de TPBD con TMEDA

Polímero	GPC			Enlaces (%)		
	Mn	Mw	IP	trans	vinilo	cis
TPBD_A	89600	116000	1.29	87	6	7
TPBD_PBDMV	14700	208400	1.42	71	20	9

El valor de la microestructura del copolímero está determinado por el promedio de las microestructuras de cada uno de los bloques que lo constituyen. De acuerdo a una composición 60/40 la microestructura del segundo bloque debe ser aproximadamente 45% de enlaces 1,4 trans, 45% de enlaces 1,2-vinilo y 10% de enlaces 1,4-cis.

El análisis por DSC (Tabla IV.20) para el primer bloque muestra dos endotermas de fusión a 40 y 65 °C correspondientes a las transiciones endotérmicas del TPBD.

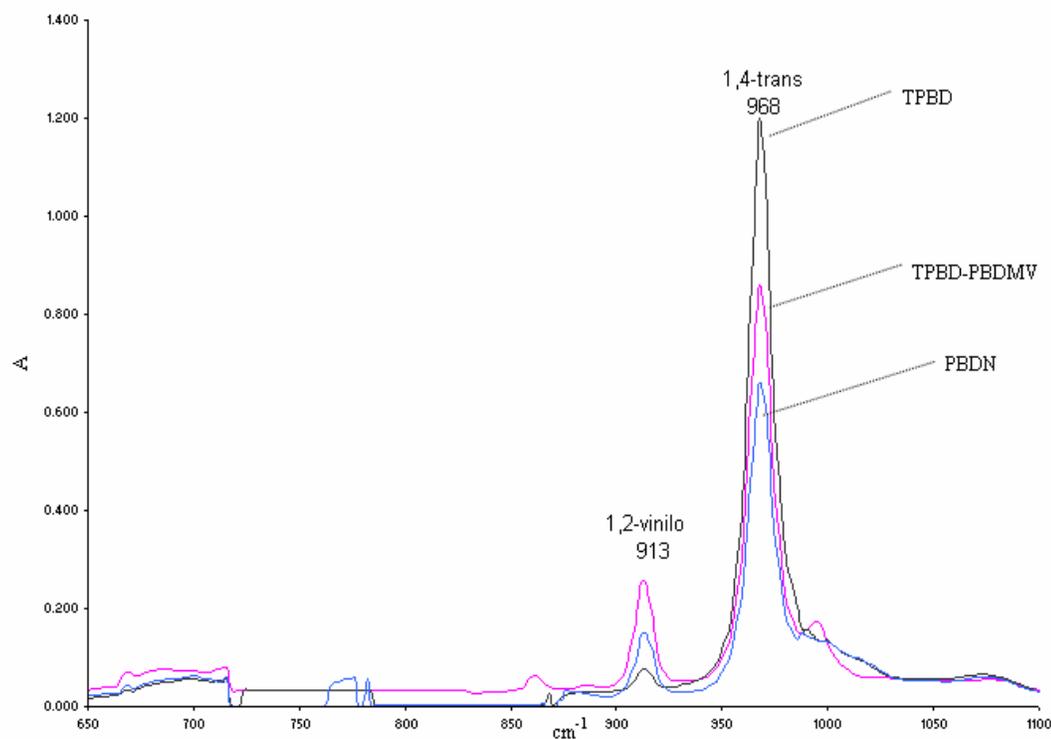


Figura IV.57 Espectro de infrarrojo para el polímero TPBD_A y el copolímero TPBD_PBDMV

Del análisis por DSC para el copolímero final únicamente se observó la temperatura de fusión de la primera transición endotérmica correspondiente al TPBD, la cual tiene un valor de 30 a 45 °C es decir aproximadamente 10-20 °C menor que la temperatura de transición

del homopolímero (Figura IV.58). Estos resultados dan evidencia de una distribución monomérica en bloque ya que una incorporación aleatoria suprimiría la cristalinidad del polímero (observable por la formación de la transición endotérmica) dada la cantidad de estireno.

Tabla IV.20 Resultados del análisis térmico de la copolimerización de TPBD con TMEDA

Polímero	T _g	T _{m1}	T _{m2}	ΔH	wc,h
TPBD_A	-60	46	67	42	27
TPBD_PBDMV	-55	29.31	-	22	15

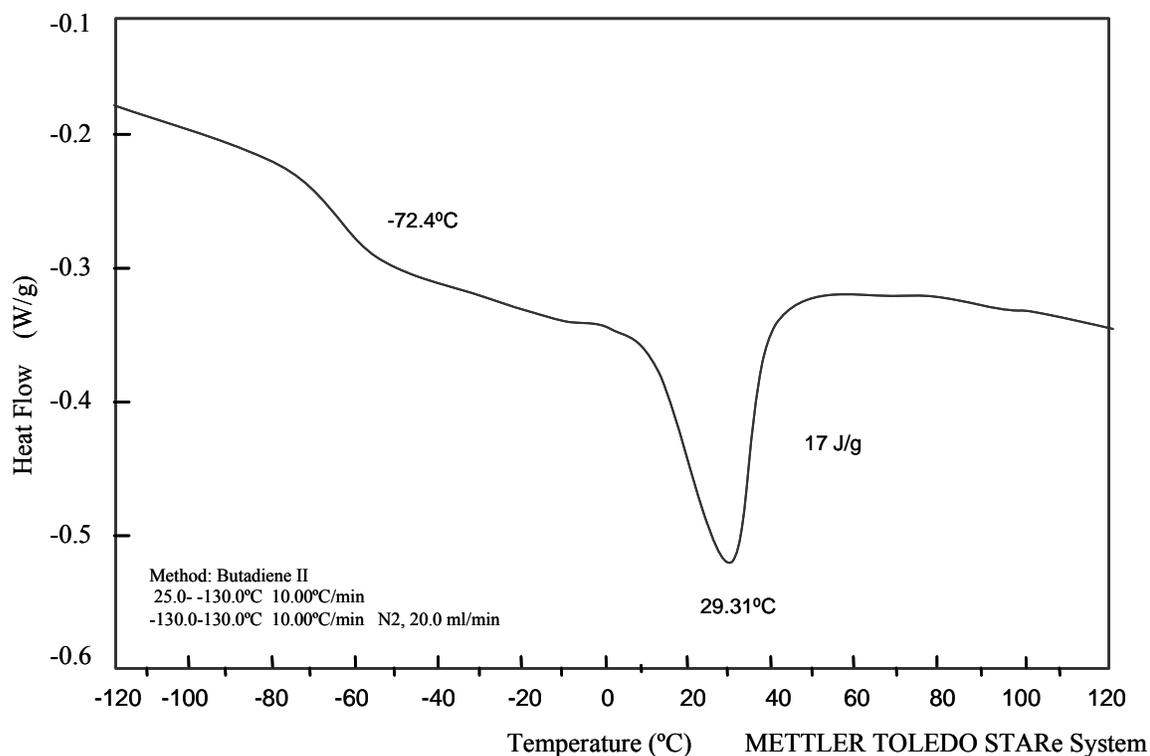


Figura IV.58 Termograma del copolímero TPBD_PDMV

V.1 Conclusiones

La preparación del alcóxido de bario no es complicada y su uso así como el uso de un alcóxido de bario comercial permite que las reacciones de polimerización sean reproducibles, contrario al uso de alcóxidos preparados mediante técnicas complicadas que hacen que no se tenga buena reproducibilidad.

La actividad (conversión en función del tiempo) que se observó con el complejo Li:Al:Ba es similar a la obtenida en la polimerización de butadieno con n-BuLi y que se observó es mayor a la reportada en patentes en las que se usa un complejo de Ba:Al:Mg o Ba:Li.

Controlando y/o variando sistemáticamente la composición del iniciador se encontró que a una relación 1:1:0.25 Al:Li:Ba se obtiene la mayor cantidad de enlaces 1,4-trans.

Los complejos formados no son necesariamente estequiométricos y se pudieron preparar varios complejos solubles $RO_2Ba.RLi.R_3Al$ en ciclohexano con diferentes relaciones molares Ba:Li:Al.

Es posible, mediante el ajuste de las relaciones molares de los diferentes componentes del catalizador, obtener homopolímeros y copolímeros con diferente distribución monomérica con un alto porcentaje de configuración de enlaces 1,4-trans.

La actividad y microestructura está determinada por la relación molar Al:Ba mientras que la relación Al:Li presenta una menor influencia en dichos aspectos. El valor máximo de microestructura 1,4-trans se determina a una relación molar Li:Ba 4:1. La temperatura no presenta una fuerte influencia sobre la microestructura.

El peso molecular cambia en función de la relación molar de los componentes del catalizador, siendo la relación Li:Ba la que presenta una mayor influencia. Los resultados del análisis de los polímeros muestran que en general los polibutadienos obtenidos tuvieron una distribución del peso molecular relativamente estrecha (1.12-1.21).

Además fue posible controlar tanto la microestructura como el peso molecular del polímero ya que ambos dependen de la relación molar de los componentes del catalizador.

Se observó que el efecto de la temperatura sobre el contenido de enlaces 1,4-trans es menor que aquel sobre la rapidez de propagación. La rapidez de propagación se describió de una manera sencilla mediante una expresión cinética que consiste en el producto de un coeficiente de rapidez de reacción del tipo Arrhenius y una función de primer orden respecto a la concentración de monómero, como se ha reportado para la polimerización aniónica en solución del butadieno. La energía de activación calculada está dentro de los valores reportados para sistemas con n-BuLi [-79,000 J/mol].

Se usó un modelo cinético que considera tres sitios activos geométricos, cis, trans y vinilo, para predecir la distribución de secuencias, microestructura, diadas, y conversión de

monómero. El modelo cinético predijo de manera adecuada la conversión y la distribución de secuencias y además permitió obtener los parámetros cinéticos de los sitios activos.

También con respecto a la microestructura prácticamente no se observó diferencia entre los valores obtenidos del modelo y los valores experimentales. 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. Además cada sitio activo presentó la misma preferencia hacia los sitios activos trans, cis y vinilo lo que está de acuerdo con el hecho de que el butadieno haya tenido una mayor cantidad del isómero trans.

Se encontró que existe una estrecha relación entre la microestructura de los polibutadienos y sus propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea, transición de fase de las formas cristalinas y cristalinidad) indicando los resultados que los diferentes isómeros imparten diferente movilidad a nivel molecular a las cadenas de polibutadieno.

El proceso de templado realizado a los polímeros aumentó el espesor lamelar se encontró que este efecto es menos importante que el que tiene la cantidad de enlaces 1,4-trans sobre el espesor lamelar.

La cristalinidad de los polibutadienos de alto contenido de enlaces 1,4-trans preparados resultó menor a la de los polímeros con alto contenido de enlaces 1,4-trans sintetizados con catalizadores de Ziegler-Natta, debido a que la cristalinidad disminuye de manera considerable cuando los polibutadienos tienen una cantidad de unidades 1,4 cis + 1,2-vinilo mayor al 5%, dado que estas unidades entran al centro cristalino destruyendo la regularidad.

De acuerdo a los análisis de difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido se obtienen polímeros semicristalinos con un porcentaje de cristalinidad que está en función del contenido de enlaces 1,4-trans.

Este trabajo demostró que la polimerización en solución de butadieno y estireno con un sistema catalítico a base butil litio, trioctil aluminio and alcóxido de bario, tiene características propias de la polimerización viviente, por lo que fue posible llevar a cabo reacciones de terminación inducida, haciendo reaccionar al polímero vivo con óxido de propileno o tetracloruro de silicio, produciendo polímeros TPBD OH-funcionalizados o TPBD en forma de estrellas de cuatro ramas iguales, en tamaño y composición, respectivamente.

Se obtuvieron 75% de eficiencia de acoplamiento y 90% de grado de funcionalización al usar SiCl_4 como agente acoplante y óxido de propileno como funcionalizante respectivamente, y no se observó que la microestructura del polímero afectará las reacciones de funcionalización y de acoplamiento.

Con el sistema catalítico estudiado fue posible llevar a cabo la reacción de copolimerización de monómeros de tipos diénico y estirénico, ya sea mediante la adición secuencial de polímeros o mediante la polimerización de una mezcla de butadieno y estireno. Se ajustó la relación molar, composición, cantidad de iniciador (Li/Al/Ba) y la política de adición de reactivo de tal manera que se obtuvieron copolímeros con características moleculares bien definidas como un alto contenido de enlaces 1,4-trans de la parte diénica, distribución monomérica (bloque, tribloque y arquitectura de la cadena (lineal o en forma de estrella) y pesos moleculares (de los bloques y global), las cual se reflejan en el comportamiento térmico del copolímero. los que tienen impacto en el comportamiento de los homopolímeros y copolímeros.

La copolimerización en bloque no modificó de manera importante las propiedades correspondientes de cada uno de los homopolímeros constituyentes, lo cual puede ser bastante ventajoso, especialmente en el caso de las propiedades mecánicas las cuales dependen de la orientación de los microdominios responsables de las propiedades anisotrópicas

La copolimerización simultánea de butadieno y estireno con una composición <20% de estireno da como resultado polímeros con una distribución más aleatoria (65% en bloque 36% al azar) que la obtenida con n-BuLi sin agentes modificantes (90% en bloque y 10% al azar).

La copolimerización simultánea de butadieno y estireno con una composición <30% de estireno da como resultado polímeros con una distribución esencialmente aleatoria.

El grado de mezclado de dichos copolímeros puede ser descrito de manera adecuada por la ecuación de Fox para el caso de la temperatura de transición vítrea.

Dependiendo del contenido de estireno y de la microestructura de la parte diénica, se obtienen copolímeros semicristalinos con cristalinidades del 18-25% a un contenido <20% de estireno o copolímeros amorfos a un contenido <30% de estireno.

Se observó también que el sistema presenta tal reactividad que permite la formación de copolímeros en bloque de butadieno con alto contenido de enlaces 1,4-trans- y un contenido medio de enlaces 1,2-vinilo. La adición de TMEDA al sistema Li:Ba:AL no destruyó el carácter viviente del sistema permitiendo seguir la polimerización para obtener un copolímero con diferente microestructura alto trans medio vinilo y con un peso molecular predecible, no obtenible por otro método de polimerización.

Además, el sistema de reacción permite la polimerización con monómeros heterocíclicos polares, lo cual trae consigo otros beneficios como un aumento en la compatibilidad con otros materiales y la biodegradabilidad de los polímeros. Se encontraron las condiciones que llevan a que no ocurran reacciones indeseables aún sin usar difeniletieno como recomiendan otros autores.

V.2 Recomendaciones

Realizar el estudio cinético de la copolimerización de butadieno/estireno a una concentración >30% de estireno. En el caso de una concentración menor sería conveniente la introducción de modificadores de la distribución monomérica (alcóxidos de potasio y sodio) a fin de hacer más al azar la distribución.

Continuar con el estudio de polimerización con otros modificadores de microestructura como el TMEDA y con monómeros heterocíclicos como la ϵ -caprolactona.

En el caso de la ϵ -caprolactona deben precisarse las condiciones para disminuir las reacciones de transferencia a fin de aumentar la conversión y la incorporación de ϵ -caprolactona en el copolímero.

Probablemente sea necesario investigar alguna manera de cuantificar el contenido de venenos en el disolvente de polimerización (benceno) y en la ϵ -caprolactona ya que, al igual que con el estireno, el cromóforo usado no permite una adecuada observación del cambio de coloración.

Nota:

Los materiales que sintetizados son actualmente usados en materiales compuestos como asfalto modificado y poliestireno de alto impacto a fin de observar cambios en las propiedades.

Del trabajo realizado se ha publicado un artículo internacional en donde se comparan las propiedades del homopolímero con alto contenido de enlaces 1,4-trans con polibutadienos con altos contenidos de enlaces 1,4-cis y 1,2-vinilo. La referencia es la siguiente.

Rivera Marvin, Benvenuta Juan José, Herrera Rafael and Ríos Leonardo. (2005). Structure and properties of model polybutadienes – Effect of microstructure on the dynamic mechanical properties of rubber. *J of Elastomers and Plastics*. 37: 267-278

También se envió un artículo con los datos obtenidos de las etapas de homopolimerización, funcionalización, acoplamiento y copolimerización en bloque y se trabaja en la edición de otro artículo acerca del modelamiento cinético de los datos obtenidos.

REFERENCIAS

- Aggarwal, S.L., Hargis, I.G. y Fabris, H.J. (1981). Preparation of barium-alkoxide salts. **US Patent** 4,260,712
- Aida, S., Sakurai, A. y Numura, S. (2002). Strain-induced ordering of microdomain structures in polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene triblock copolymers cross-linked in the disordered state. **Polymer** 43:2881-2887
- Ajaz, A.G. (1995). Hydroxyl-terminated polybutadiene telechelic polymer (htpb): binder for solid rocket propellants. **Rubber Chem. Technol.** 68(3):481-506
- Alberola, N., Cavaille, J. y Perez, J. (1989). Mechanical spectrometry of alpha relaxations of high-density polyethylene. **J Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.** 28:569-586
- Antipov, E.M., Mushina, E.A., Stamm, M. y Fischer, E.W. (2001). Structure of polybutadiene synthesized with a new catalyst system. Blends of trans-and cis-1,4-polybutadiene. **Macromol. Chem. Phys.** 202(1):73-81.
- Antipov, E.M., Podolsky, Y. y Niklar, P. (1998). Structure of trans 1,4 polybutadiene synthesized with a new catalyst system. **J Macromolecular Sci. Phys.** B37(4):431-450
- Antipov, E.M., Schklyaruk, B.F., Stamm, M. y Fischer, E.W. (2001). Structure of polybutadiene synthesized with a new catalyst system, 3 a. Random Copolymers of trans-1,4- and 1,2-polybutadiene. **Macromol. Chem. Phys.** 202(1):82-89.
- Ault, A. y Ault, M. R. (1980). **Handy and systematic catalog of NMR spectra.** University Science Books. Mill Valley
- Balsamo, V. F., von Gyldenfeldt y Stadler, R (1996). Synthesis of SBC, SC and BC block copolymers based on polystyrene (S), polybutadiene (B) and a crystallizable poly(ϵ -caprolactone) (C) block. **Macromol. Chem. Phys.** 197:1159-1169
- Balsamo, V., Paolini, Y., Ronca, G. y Muller, A.J. (2000). **Macromol. Chem. Phys.** 201:2711
- Brandrup, J. y Himmergut, E.H. (1989). **Polymer Handbook.** 3rd Ed. Wiley-Interscience, New York
- Basset, D.C. (1981). **Principles of Polymer Morphology.** Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK
- Baur, B.J. y Fetters, L.J. (1978). **Rubber Chem. Technol.** 51:406
- Beylen van, M., Bywater, S., Smets, G., Szwarc, M. y Worsfold, D.J. (1988). Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization. Developments in anionic polymerization -A critical review. **Adv. Polym. Sci.** 86:87-143
- Billmeyer, F.W. (1984). **Textbook of polymer science.** 3rd Ed. John Wiley and Sons. Nueva York

- Bingham R.E., Fallas, C., Durst, R., Hargis, I., y Aggarwal, S. (1985). Solution polymerization. **US Patent** 4,503, 204
- Blottiere, B. McLeish, T.C., Hakiki, A. y Young, R.N. (1998). Rheology and Tube Model Theory of Bimodal Blends of Star Polymer Melts. **Macromolecules**, 31(26): 9295-9304
- Boeing, J. L.; (1980). **Chemical Microstructure of Polymer Chains**, John Wiley and Sons, New York
- Boor, Jr. (1979). **Ziegler-Natta Catalysts and polymerization**. Academic Press; New York
- Bovey, F.A., Tiers, G.V y Filipovich, G.J. (1959). **Polymer Science**. 38:73
- Bresler, L.S., Barantsevich, E.N., Polyansky, V.I. y Ivantchev, S.S. (1982). **Makromol. Chem.** 183:2479
- Brosse JC et al. (1987). In Hydroxyl-terminated polymers obtained by free radical polymerization-Synthesis, characterization and applications. **Adv. Polym. Sci.** (81): 67-220
- Bruzzone, M., Mazzei, A. y Giuliani, G. (1974). **Rubber Chem. Technol.** 47:1175
- Buzdugan, E., Ghioca, P., Stribeck, N., Beckman E.J. y Serban, S. (2001). **Macromol. Mater. Eng.** 286:497-505.
- Bywater, S. (1994). Structure and Mechanism in Anionic Polymerization. **Prog. Polym. Sci.** 19:287-316
- Castner, K. (1998). Synthesis of trans-1,4 polybutadiene. **US Patent** 5,834,573
- Ceasescu, E. (1984). **La polimerización esteroespecífica del isopreno**. Dirección General de la UNAM. México, D.F
- Challa, G. y Harwood, E. (1993). **Polymer Chemistry**. Series In Polymer Science and Technology. New York
- Chang, C.C., Miller, J.W. y Schorr, G.R. (1990). Fundamental modeling in anionic polymerization processes. **J Appl. Polym. Sci.** 39(11-12):2395-2417
- Chen, H.L., Wu, J.Ch., Lin, T.L y Lin, J.S. (2001). Crystallization kinetics in microphase-separated poly(ethylene oxide)-block-poly(1,4-butadiene). **Macromolecules**, 34:6936-6944
- Chigir, N.N., Sharaev, O., Tinyakova, E. y Dolgoplosk, B. (1983). **Chem. Abstr.**, 98, 126695 Ser. B25, 47
- Clague, A.D., van Broekhoven, J.M. y Blaauw, L.P. (1974). ¹³C Nuclear magnetic resonance spectroscopy of polydienes, microstructure of polybutadiene. **Macromolecules** 7(3):348-354

- Cohen, J.L y Feng, G.P. (1975). Source of selectivity in the quantitative determination of alcohols by acetylation with cyclic anhydrides. **Analytical Chemistry**. 4747:313-16
- Cowie, J. (1999). **Polymers Chemistry and physics of modern materials**. Chapman and Hall, New York
- Dale, J.M. (1987). **Thermoplastics elastomers**: A comprehensive review. Edit N.R Legge, G. Haide, V.H. Schroeder. Hanser Publishers, New York
- Darras, O. y Sequela, R. (1993). Surface free energy of the chain-folding crystal faces of ethylene-butene random copolymers. **Polymer** 34(14):2946-2950
- de Zaraus, Y. (1978). Butadiene polymerization process. **US Patent** 4 092 268
- Dee, L.A., Bigger, B.L. y Fiske, M.E. (1965). M-Methylimidazide as a catalyst for acetylation of hydroxyl terminated polymers. **Analytical Chem.** 33:900
- Di Marzio, E.A y Gibbs, J.H. (1958). **J. Polym. Sci.** 40:121
- Dolgoplosk, B.A., Tinyakova, E.I., Stefanovskaya, N. N., Oreshkin, I.A y Shmonina, V.L. (1974). **Eur. Polym. J.** 10:605
- Duda, A. y Penczek, S. (1994). Kinetics of polymerization involving reversible deactivation due to aggregation of active centers. Analytical vs. numerical solution for the ϵ -caprolactone/dialkylaluminium alkoxide system. **Macromol. Rapid Commun.** 15(6):1556-1559
- Eschwey H., Hallensleben M. y Burchard, W. (1973). **Makromol. Chem.** 173:235-239
- Eschwey, H. y Burchard, W. (1975). **Polymer** 16:180-184
- Fetters L.J. y Morton, M. (1974). **Macromolecules** 7:552
- Finter, J. y Wegner, G. (1981). The relation between phase transition and crystallization behaviour of 1,4-trans-poly(butadiene). **Makromol. Chem.** 182: 1859-1874
- Fox, T.G. (1956). **Bull. Am. Phys. Soc.** 1:123
- Frankland, J.A., Edwards, H.G., Johnson, A.F., Lewis, I.R. y Poshyachinda, S. (1991) Critical assessment of vibrational and NMR spectroscopic techniques for the microstructure determination of polybutadiene. **Spectrochimica Acta.** 47:1511-1554
- Fried, J. (1995). **Polymer Science and Technology**. Prentice Hall. New Jersey
- Gebert, W., Hinz, J. y Sinn, H. (1971). **Makromolekular** 114, 97
- Gent, A.N. y Zhang, L.Q. (2001). Strain-Induced crystallization and strenght of elastomers: cis 1,4-polybutadiene.. **J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.** 39:811,817

Gutiérrez, M. (1999). Caracterización de RMN ^{13}C y ^1H de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno al azar y en bloque con microestructura y composición controladas, sintetizados vía polimerización aniónica. **Tesis de Maestría**. Facultad de Química, UNAM. México, D.F

a Halasa, A. y Patterson, D.B. (1991) Novel potassium-based catalyst generated from alkylmagnesium compounds for the preparation of highly crystalline trans 1,4-polybutadiene. **Macromolecules**. 24(7):1583-1589.

b Halasa, A. y Patterson, D.B. (1991). Anionic polymerization of 1,3-butadiene of 1,3-butadiene to high crystalline high trans-1,4-poli(butadiene) with potassium catalysts generated from alkyllithium and potassium tert-amyloxide. **Macromolecules**. 24(16):4489-4494.

a Hamm, G. E. (1964). **J Polym. Sci.** A2, 2735

b Hamm, G. E. (1964). **J Polym. Sci.** A2, 4169

Hargis, I. G., Livigni, R.A. y Aggarwal, S.L. (1987). **In Developments in Rubber Technology**. Whelan, A. y Lee, K.S. Eds. Elsevier, London

Hargis, I.G. y Rusell, A.L. (1986). High trans butadiene based elastomeric block copolymers and blends. **US Patent** 4,616, 065

Hay, J. N y Mc Cabe, F. (1972). Polymerization of butadiene initiated by the 1:1 chelate of n-Butyllithium and N,N,N', N'-Tetramethylethylendiamine. **J Polym. Sci. Chem. Edit.** 10:3151-3156

He, A., Huang, B., y Hu, Y. (2003). Synthesis of a High-Trans 1,4-Butadiene-Isoprene copolymers with supported Titanium catalysts. **J Appl. Polym. Sci.** 89: 1800-1807

He, A., Yao, W., Huang, B., Huang, Y y Jiao, S. (2004). Properties of a new synthetic rubber: High trans-1,4-Poly(butadiene-co-isoprene) rubber. **J Appl Polym. Sci.** 92(5):2941-2948

Higginson, W. C y Wooding, N.S. (1952). **J. Chem. Soc.** 760

Hisaya, S., Takebayashi, K. y Tanaka, Y. (1987). **Macromolecules** 20:2418-2423

Hsieh, H.L y Wang, I. (1986). Effects of dibutylmagnesium on alkyllithium initiated polymerizations. **Macromolecules** 19:299-304.

Hsieh, H. (1976). Effects of diethylzinc in alkyllithium-initiated polymerizations. **J Polym. Sci. Poly, Chem. Ed.** 14:379-386.

Hsieh, H. y R. Quirk. (1996). **Anionic polymerization**. Marcel, Dekker. New York

Hsieh, H. y Yeh, H. (1985). **Rubber Chem. Technol.** 58:117

Hsu, W. L y Halasa, A. F. (1992). Process for synthesizing high trans polymers. **US Patent** 5,100,965.

- Hunt, J. y James, M.I. (1993). **Polymer Characterization**. Edited by Blackie Academic and Professional. Chapman and Hall, Glasgow
- Ito, K. y Yamashita, Y. (1978). **Macromolecules** 11:68
- Iwamoto, Y. y Ikai, S. (1999). New material for latent thermal energy storage. **Polym. Research. Lab.** Ube Industries, Ltd.
- Jaens-Herrera, T. (1995). Síntesis y caracterización de polibutadienos funcionalizados con un grupo carboxílico terminal. **Tesis de Maestría**. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan, UNAM. México, D.F
- Jenkins, D.K. (1985). Butadiene polymerization with a rare earth compound using a magnesium. **Polymer**, 26(1):147-151
- Kaita, S., Kobayashi, E., Sakakibara, S., Aoshima, S y Furukawa, J. (1996). **Polym. Sci. A. Polym. Chem.** 34:3431
- Kang, J. y Poulton, J. (1997). High trans-1,4 polybutadiene and catalyst and process for preparing crystalline high trans 1,4 polybutadiene. **US patent** 5,596,053
- Katime I, Quintana J.R y Price C. (1995). Influence of the microestructural morphology on the mechanical properties of high-impact polystyrene. **Materials Letters** 22 (5-6):297-301
- Keller, A. y Ungar, G.J. (1991). A scheme for phase stability in liquid crystal polymers. **Appl Polymer Science** 42(6):1683-1693
- a Kobayashi, E., Kaita, S., Aoshima, S. y Furukawa, J.J. (1994). **Polym. Sci. A. Polym. Chem.** 33:175
- b Kobayashi, E., Kaita, S., Aoshima, S. y Furukawa, J.J. (1994). **Polym. Sci. A. Polym. Chem.** 32:195
- Korotkov, A.A. y Rakova, G.R. (1962). **Polymer Science U.S.R.R** 3:990
- Kunkel, D.; Müller, A. H. E.; Janata, M. y Lochman, L. (1992). **Makromol. Chem. Macromol. Symp.** 60:315
- Kuntz, I. J. (1961). **J. Polym. Sci.** 54:569-586
- Kuran, W. (2001). **Principles of coordination polymerization**. John Wiley and sons Inc New York.
- Kuroda, N., Nishikitani, Y. y Matsuura, K. (1992) **Macromolecules**, 25:2820-2827
- Lee, D.H y Hsu, C.C. (1980). **J Appl. Polym.** 25:2373
- Linton, D.J., Shooler, P. y Wheatley, A.E. (2001). Group 12 and heavier Group 13 alkali metal "ate" complexes. **Coordination Chemistry Reviews** 223:53-115
- Liu, I. y Lu, X. (1995). Testing and appraisal of polymer modified road bitumens state of the art. **Mater. Struct.** 28:139-158

- Logfren, A.L., Albertsson, A.C., Dubois, P. y Jérôme, R. (1995). **J Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.** C35:379
- Lutz, P. y Rempp, P. (1988). **Makromol. Chem.** 189:1051-1060
- Lynch, T. (2000). Synthesis of 1, 4-trans-polybutadiene using lanthanide organic acid salt catalyst. **US Patent** 6,184,168
- Makovetsli, K., Redlkina, L. y Dokl, A.K. (1975). **Chem. Abstr.** 83:61116
- Mark, M.F. (1985). **Encyclopedie of polymer science and engineering.** 2a Edit. Wiley Interscience, New York
- Mochel, V. (1967). NMR composition analysis of copolymers. **Meeting of Division Rubber Chem. Am. Chem. Soc.** 1200-1211.
- Mole, T. y Jeffery, E.A. (1972). **Organoaluminium compounds.** Elsevier Publishing. Amsterdam, Netherlands.
- Monroy, V.M., Guevara, G., León, I., Corrigan, A. y Herrera, R. (1999). **Rubber Chem. Technol.** 66:588-593
- Morton, M. y Fetters, L.J. (1975). **Rubber Chem. Technol.** 48:359
- Morton, M. (1983). **Anionic polymerization: Principles and practices.** Academic Press, New York
- Morton, M. y Ellis, F.R. (1962). **J. Polym.** 61:25
- Müller, A. H. (1987). **Recent Advances in Anionic Polymerization,** Edit. Hogen-Esch, y. Smid, J.; Elsevier, New York
- Natta, G., Poesi, L. y Carbonaro, A. (1964). **Makromol. Chem.** 77:126
- Nojima, S., Tanaka, H., Rohadi, A. y Asaki, S. (1988). **Polymer** 30:968
- Owen, W. (1991). Living polymerization methods. **Science** 251:887-892
- Pitt, C.G. y Marks, T.A. (1980). **In Controlled release of bioactive materials,** R. Baker, Ed. Academic Press, New York.
- Plazek, D.J y Nagai, K.L. (1996). The glass temperature. En J.E Mark. Ed. **Physical Properties of Polymer Handbook.** AIP Press New York
- Podesva, J., Spevacek, J. and Dybal, J. (1999). Hydrogenation of low-molar-mass, OH-Telechelic polybutadienes. II. Nuclear magnetic resonance and infrared spectrometric determination of hydroxyl end groups before and after hydrogenation by diimide. **J. Appl. Polym. Sci.** 74(13):3214-3224
- Porri, L. y Giarruso, A. (1989). Conjugated diene polymerization. **In Comprehensive Polymer Science.** Pergamon Press Oxford
- Porri, L., Giarruso, A. y Ricci, G. (1991). **Prog. Polym. Sci.** 16:405
- Price, F.P. (1970). **Markov Chains and Monte Carlo Calculations In Polymer Science,** Edit. Lowry, G. Marcel Dekker, New York

- Quirk, R.P. y Lee, B. (1992). Experimental criteria for living polymerizations. **Polym. Int.** 27:359-367
- Rabek, J. F. (1980). **Experimental Methods in Polymer Chemistry**.. John Wiley Sons, New York
- Randall, J. C. y Silas, R.S. (1970). **Macromolecules** 3(5):491-496
- Rastogi, S y Ungar, G. (1992). **Macromolecules** 25: Hexagonal columnar phase in 1,4-trans-polybutadiene: Morphology, Chain extensión and isothermal phase reversal. 25(5):1445-1452.
- Rempp P., Lutz, P. y Franta, E.J. (1994). **Makromol. Sci. Chem.** A31:891-909
- Riande, E., Díaz-Calleja, R., Prolongo, M.G., Simón C. (2000). **Polymer Viscoelasticity. Stress and Strain in practice**. II Series: Plastics engineering. Marcel Dekker, New York.
- Ricci, G. Italia, S., Caváis, F. y Porri, L. (1987). **Polym. Commun.** 28:223
- Ricci, G., Boffa, G. y Porri, L. (1986). **Makromol. Chem. Rapid Commun**, 7:355
- Rivera M, Benvenuta J, Herrera R, y Ríos L. (2005). Structure and properties of model polybutadienes – Effect of microstructure on the dynamic mechanical properties of rubber. **J Elastomers and Plastics** 37(3):267-278
- Rivero, E. P. (1994). Estudio cinético de la polimerización aniónica de estireno y butadieno. **Tesis de Maestría**. ESIQUE, IPN. México, D.F.
- Roovers, J. (1985). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2nd ed, J. I Kroschwitz, Wiley-Interscience, New York Vol 2 p 478
- Silas, R.S., Yates, J. y Thornton, V. (1959). Determination of unsaturation distribution in polybutadienes by infrared spectrometry. **Analytical Chemistry**. 31: 529-532
- Sadeghi, G., Morshedian, J. y Barikani, M. (2003). .Determination of OH-number and functionality of polybutadiene-ol by FTIR and NMR spectroscopy. **Polymer Testing** 22(2):165-168
- Sandstrom, P.H. y Roennau, R.B. (2000). Pneumatic tire having an innerliner of a cured rubber compound containing trans 1,4 polybutadiene rubber. **US Patent** 6,024,146
- Sandstrom, P.H.. Zanzing, D.J y Calderon; N. (1998). Method of preparing trans polybutadiene blend for use in tires. **US Patent** 5,753,761.
- Sardelis, K., Michaels, H.J. y Allen, F.R. (1984). Graded block and randomized copolymers of butadiene-styrene. **Polymer** 25:1011-1019
- Schilling, F., Bovey, F.A. Tseng, S. y Woodward, A.E. (1983). ¹³C NMR of partially epoxidized 1,4-trans-polybutadiene crystals. **Macromolecules** 16(5):808-816

- Seymour, C. y Career, E. (1998). **Polymer Chemistry: An introduction**. Marcel Dekker. Edit Reverte A, New York
- Siggia, S. (1963). **Quantitative organic analysis via functional groups**. 3rd ed. J Wiley and Sons, Inc., New York
- St. Clair. (2002). Polyurethane compositions made from hydroxy-terminated polydiene polymers. **US Patent** 6,388,010.
- Staudinger, H. (1920). **Berichte** 53:1073
- Suehiro, J. y Natta, J. (1970). **Macromol. Sci. Phys.** 4:39
- Sutton, T. L. y MacGregor, J.F. (1977). Programa proporcionado por el Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Facultad de Química, UNAM. **Can. J. Chem. Eng.** 55:602-608
- Szwarc, M., Levy, M. y Milkovich, R. (1956). **J. Am. Chem. Soc.** 78:2656
- Szwarc, M. (1987). **Recent Advances in Anionic Polymerization**, Elsevier: New York
- Szwarc, M. y Beylen, M. (1993). **Ionic Polymerization and Living Polymers**. Elsevier: New York
- Stadler R y Gronski, W. (1986). Stress induced crystallization in thermoplastics elastomers. **Colloid and Polymer Science** 264:323-331
- Tenorio, J.A. (2006). Diseño de SBR con estructura y composición definidas vía la simulación matemática de la polimerización aniónica en solución de estireno-butadieno. **Tesis de Doctorado**. Facultad de Química, UNAM. México, D.F
- Tochtetmann, W. (1966). Structures and reactions of organic ate-complexes. **Angew. Chem. Internat. Edit.** 5, 531
- Toppet, S., Slinchik, G. y Smets, G. (1967). NMR studies of organometallic complexes and their etherates. **J. Organometal. Chem.** 9:205-213
- Tsitsilians C., Lutz P., Graff S., Lamps. y Rempp P. (1991). **Macromolecules** 24:5897-5902
- Ulrich, E. (1990). **Introduction to polymer physics**. Caroling Congress. New York
- Ungar, G. (1993). Thermotropic hexagonal phases in polymers: common features and classification. **Polymer** 34(10):2050-2059
- Van der Huizen, A. (1991). Anionic polymerization catalyst compositions. **US Patent** 4,996,273
- Vargas M.A., Chávez A.E., Manero, O. y Herrera, R. (2005). Asphalt Modified by Partially Hydrogenated SBS tri-block Copolymers. **Rubber Chem Technol.** 78(4):620-643

-
- a Wang, P. y Woodward, A. (1987). Quantitative investigation of the amorphous and crystalline components in trans-1,4-polybutadiene from solution. 1 Effects of crystallization temperature and concentration. **Macromolecules**, 20(8):1818-1822.
- b Wang, P. y Woodward, A. (1987). Quantitative investigation of the amorphous and crystalline components in a 89% trans-polybutadiene copolymer from solution. **Macromolecules**, 20(11):2718-2723
- Wang, H.S., Bethea, T.W., y Harwood, J.H. (1993). ^{13}C -NMR Spectra of isomerized polybutadienes. **Macromolecules** 26:715-720
- Worsfold, D.J; Bywater, S. (1978). Lithium Alkyl initiated polymerization of isoprene. Effect of cis/trans isomerization of organolithium compounds on polymer microstructure. **Macromolecules**, 11:582
- Wunderlich, B. (1976). **Macromolecular Physics**. Vol 2, Crystal nucleation, Growth and Annealing. Academic Press, London
- Wunderlich, B. (1980). **Macromolecular Physics**: Crystal melting. Vol. 3. Academic Press, London
- Wunderlich, B. (1988). Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals. **Adv. Polym Sci.** 87:1-7
- a Xiaoniu, Y., Xiaohua, K., Weimin D., y Enle, Z. (2001). Crystal to crystal transition of trans-1,4-Polybutadiene. **Macromol. Chem. Phys.** 202(7):1166-1172
- b Xiaoniu, Y., Jiali, C., Xiaohua, K., Weimin, D. y Enle, Z. (2001). **Eur. Polym. J.** 37(4):763-769.
- c Xiaoniu, Y., Dong, G.L y Enle, Z. (2001). Self-Organization of interlaced network lamellar crystals of trans-1,4-polybutadiene on an amorphous surface. **Macromol. Rapid. Commun.** 5:22
- Xiaonong, Chen, et al., (1990). **Chinese J of polymer Science.** 8:3
- Yasuda, H., y Nakamura, A. (1987). **Angew, Chem. Int. Ed. Engl.** 26:723
- Young, W. (1981). **Introduction to polymer.** Champman and Hall. New York