



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS DE SB’s Y SI’s EN FORMA DE ESTRELLA VÍA
POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA”

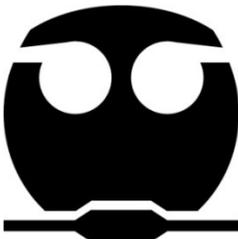
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

ALONSO VALENCIA CASADO



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Rafael Herrera Nájera.
Vocal	Prof. Ángel Enrique Chávez Castellanos.
Secretario	Prof. Rodolfo Ruiz Trejo.
1er. Suplente	Prof. Luis Medina Torres.
2º. Suplente	Prof. María de los Ángeles Vargas Hernández.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 213 Polímeros. Conjunto E. Facultad de Química.

Dr. Rafael Herrera Nájera.
Asesor del tema.

M. en C. Paola Beatriz González Aguirre.
Supervisor técnico.

Alonso Valencia Casado.
Sustentante.

AGRADECIMIENTOS.

Al H. Jurado por el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera, jefe del laboratorio 213 de Polímeros, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo. Muchas gracias Doc.

A la M. en C. Paola González Aguirre por trabajar juntos día a día en esta tesis. Gracias Paola.

Al Ing. Químico Rodolfo Ruiz Trejo por la ayuda que me otorgó desde que entré a trabajar al laboratorio y en la realización de este proyecto.

Al Dr. Luis Medina Torres por la gran ayuda que me proporcionó en la realización de la caracterización reológica de esta tesis. Gracias Luis.

Al Dr. Enrique Chávez Castellanos por la ayuda otorgada en la interpretación reológica de los resultados de mi tesis y por las clases de Fenómenos de Transporte que fueron de gran ayuda para entrar a la maestría.

Por supuesto a la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química y a todos sus profesores por aprender tantas y tantas cosas de sus clases.

DEDICATORIA.

A mis padres. Gracias por todo lo que me han dado.

A Gilda. Por llenarte de éxito, eres el mejor ejemplo a seguir.

A mis amigos y compañeros de escuela.

ÍNDICE.

RESUMEN.	1
INTRODUCCIÓN.	2
OBJETIVOS.	3
ANTECEDENTES.	
1. TIPOS DE POLIMERIZACIÓN.	4
1.1 POLIMERIZACIÓN POR PASOS (CONDENSACIÓN).	4
1.2 POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN (EN CADENA).	5
2. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA.	6
2.1 DEFINICIONES.	7
2.2 ETAPAS DE REACCIÓN.	7
2.3 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA.	8
I. COMPOSICIÓN.	8
II. ARQUITECTURA.	11
III. PESO MOLECULAR.	14
IV. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR.	16
V. COMPORTAMIENTOS CRISTALINO Y AMORFO.	16
i. TRANSICIONES TÉRMICAS (T_g , T_m).	17
ii. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE ELASTÓMEROS.	19
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	19
3.1 GPC.	19
3.2 DSC.	20
3.3 REOMETRÍA.	21
DESARROLLO EXPERIMENTAL.	25
1. TIPO DE POLÍMERO.	25
1.1 HOMOPOLÍMEROS.	26
1.2 COPOLÍMEROS.	27
2. ACOPLAMIENTO.	29
3. PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS.	31
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	34
CONCLUSIONES.	45
BIBLIOGRAFÍA.	46

ANEXO.

1. GPC.
2. DSC.

RESUMEN.

En este trabajo se realizó la síntesis de polímeros de butadieno e isopreno y copolímeros de estireno-butadieno y estireno-isopreno modelo en forma de estrella vía polimerización aniónica. La caracterización de los polímeros se llevó a cabo con la ayuda de tres técnicas: cromatografía de permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y reometría.

La GPC permite calcular el peso molecular promedio numeral (M_n) y ponderal (M_w), la distribución de peso molecular y la polidispersidad de cada uno de los polímeros. Esta técnica es de gran importancia porque es la primera evidencia del incremento en el peso molecular del polímero o copolímero ramificado respecto al peso molecular del polímero precursor.

Mediante DSC se procuró observar las transiciones térmicas: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión cristalina (T_m). Con esta información es posible definir el intervalo de temperatura para el cual se pueden emplear estos polímeros.

La reometría se empleó para complementar la caracterización de los copolímeros estireno-butadieno en forma de estrella (con peso molecular total semejante), con ellas se compararon tres diferentes estructuras: cuatro y tres ramas además de utilizar copolímeros lineales diacoplados (estos últimos como referencia). El análisis reológico de los copolímeros muestra que el comportamiento viscoelástico en la zona lineal predomina el módulo de almacenamiento (G') sobre el módulo de pérdida (G'') para los tres casos. Lo cual indica que bajo las condiciones de prueba aplicadas los tres polímeros exhiben un carácter elástico, siendo mayor el de cuatro ramas y menor el lineal.

INTRODUCCIÓN.

Los polímeros y copolímeros modelo son macromoléculas con características moleculares bien definidas: composición; pesos moleculares: de cada bloque y global; morfología; microestructura del bloque de polidieno (polibutadieno y poliisopreno), los cuales van a utilizarse para estudiar la modificación de asfalto.

La polimerización aniónica permite sintetizar macromoléculas con las características antes mencionadas porque su carácter viviente permite que las cadenas vivas de polímero retienen sus centros activos aún cuando la cantidad de monómero se ha consumido en su totalidad². En este trabajo esto es aprovechado de dos maneras: la primera, para continuar con la reacción de copolimerización agregando un segundo monómero y formar el copolímero en bloque; y la segunda agregando un agente acoplante multifuncional para formar polímero o copolímero en forma de estrella con cuatro o tres ramas o lineales, esto es una reacción de acoplamiento. Inclusive se pueden formar estructuras más complejas con iniciadores multifuncionales, agentes ligantes multifuncionales, iniciadores funcionalizados y agentes funcionalizados terminantes⁵.

OBJETIVOS.

Obtener polímeros de butadieno o isopreno así como copolímeros estireno-butadieno y estireno-isopreno en forma de estrella de cuatro y tres ramas y lineales vía polimerización aniónica en disolución.

Caracterizar los copolímeros sintetizados en términos de su composición global, distribución monomérica, pesos moleculares: de los bloques y global, temperatura de transición vítrea mediante las técnicas de cromatografía de permeación en gel y calorimetría diferencial de barrido respectivamente.

Para complementar la caracterización de los copolímeros de estireno-butadieno en forma de estrella se realizaron mediciones reométricas (MR) de las tres diferentes estructuras: lineal, cuatro y tres ramas.

Estudiar el efecto del número de ramas sobre el comportamiento mecánico (MR) y térmico (DSC) de dichos polímeros.

ANTECEDENTES.

1 TIPOS DE POLIMERIZACIÓN.

1.1 POLIMERIZACIÓN POR PASOS.

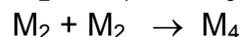
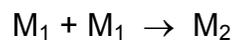
En 1930 Carothers demostró que la química de las polimerizaciones de condensación es básicamente la misma que la de las reacciones de condensación clásicas, que dan como resultado la formación de monómeros de ésteres, amidas, etc; la diferencia principal consiste en que los reactivos utilizados para la formación de polímeros son especies bifuncionales¹.

Los monómeros que están involucrados en la polimerización por pasos no son los mismos como aquellos que se utilizan en la polimerización por adición. La polimerización por pasos es también llamada polimerización por condensación porque una molécula es removida durante la unión de los monómeros, esta molécula es frecuentemente agua. Los monómeros para la polimerización por pasos deben tener dos principales características¹:

- En vez de tener dobles enlaces en la molécula, estos monómeros tienen grupos funcionales como alcohol, amino o carboxilos.
- Cada monómero tiene al menos dos sitios reactivos que usualmente significan dos grupos funcionales.

Debido a que cada monómero tiene dos sitios reactivos, estos pueden formar polímeros de largas cadenas por la creación de muchos enlaces de ésteres o aminas.

Crecimiento de la cadena:



Algunos monómeros tienen más de dos sitios reactivos, permitiendo la ramificación entre cadenas, así como el incremento en el peso molecular del polímero.

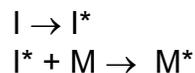
1.2 POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN.

Es una reacción de crecimiento de cadena de polímero que adiciona unidades de monómero una por una a un sitio activo en la cadena creciente. La concentración de monómero decrece continuamente durante el tiempo de reacción.

Hay tres principales reacciones que toman lugar en la polimerización por adición: iniciación, propagación y terminación².

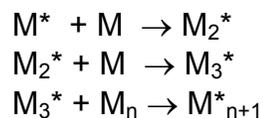
Iniciación.

Es el primer paso de la polimerización por adición. Este paso empieza cuando un iniciador se descompone formando especies activas en presencia del monómero.



Propagación.

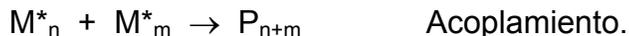
Una vez iniciada la reacción, es decir, una vez que se llevó a cabo la producción de especies activas, moléculas de monómero se agregan una por una para permitir el crecimiento de la cadena de polímero mediante la adición de una molécula del monómero a la vez.



Terminación.

En principio, la reacción de propagación puede continuar hasta que la cantidad de monómero se consuma en su totalidad, de tal modo que el proceso de propagación termina una vez que se ha consumido el monómero. Sin embargo, este resultado es muy poco probable. Pero además, una cadena de polímero puede ser detenida por reacciones de terminación de acoplamiento o desproporción.

El acoplamiento: ocurre cuando dos cadenas crecientes forman una sola cadena de polímero que ya no tiene actividad (capacidad de propagación).



La desproporción: detiene la reacción de propagación de cada una de las cadenas crecientes, convirtiéndolas en cadenas de polímero inactivas. La desproporción también puede ocurrir cuando las cadenas activas reaccionan con una impureza. Por lo tanto, es muy importante que la polimerización se debe llevar a cabo en condiciones libres de impurezas².



De la polimerización por adición se derivan las polimerizaciones iónica (aniónica y catiónica), por radicales libres y con complejos de coordinación. En base a esta clasificación podemos describir su iniciador y especie activa, estos son:

- Polimerización aniónica. El iniciador es un nucleófilo y la especie activa propagante es un carbanión.
- Polimerización catiónica. El iniciador es un ácido y la especie activa propagante es un carbocatión.
- Polimerización por radicales. El iniciador es un radical y la especie activa propagante es un carbono radical.
- Polimerización catalítica por coordinación. El iniciador es un complejo de metal de transición y la especie activa propagante es un complejo catalítico.

2 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA.

Este fue el método empleado para preparar los polímeros modelo porque es el que mejor permite controlar las características moleculares deseadas. Por lo tanto, se describe brevemente algunos aspectos importantes. En la síntesis de polímeros contamos con polimerizaciones vivas que permiten la producción de macromoléculas con estructuras bien definidas. La ventaja de esta polimerización es poder controlar una serie de propiedades de composición y estructurales, tales como: peso molecular, distribución de peso molecular, composición de copolímero, microestructura, estereoquímica, ramificación y funcionalidad al final de la cadena³. Los tipos de polimerizaciones vivas son: aniónica, catiónica, radicalaria, Ziegler-Natta, metátesis, polimerización por ruptura de anillo y grupo-transferido. Nuestro caso de estudio compete a la polimerización aniónica.

2.1 DEFINICIONES.

Polimerización viva es una polimerización de cadena que procede en la ausencia de las etapas de terminación o transferencia de cadena⁴.

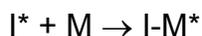
La reacción de cadena es una reacción en la cual uno o más reactivos intermediarios son continuamente regenerados a través de un ciclo de pasos elementales (etapa de propagación)².

Un intermediario de reacción es una especie química transitoria, con un tiempo de vida apreciablemente más largo que una vibración molecular, formado de los reactivos; y tiene la capacidad de reaccionar⁵. Ejemplos de este son: carbaniones, carbocationes y radicales libres.

2.2 ETAPAS DE REACCIÓN.

Iniciación.

Es una reacción o proceso donde se generan los intermediarios de reacción (en nuestro caso se generan carbaniones)



I: Iniciador

I*: Especie iniciadora

M: Monómero

*: Centro aniónico

Propagación.

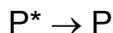
Reacción del sitio activo y una molécula de monómero, produciendo una nueva especie con la capacidad de seguir reaccionando.



Donde i es un índice que indica el grado de polimerización de la cadena de polímero creciente P_i^*

Terminación.

Este tipo de reacción implica la desactivación del sitio activo y en principio no se presentan inherentemente en una polimerización viviente, sino que son causadas por la adición al sistema de especies capaces de reaccionar con el sitio activo y producir una especie sin capacidad de seguir reaccionando.



P: es un polímero inactivo con respecto al crecimiento de la cadena

2.3 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA.

I. COMPOSICIÓN.

Los polímeros son macromoléculas formadas por monómeros o unidades repetitivas unidas mediante enlaces covalentes⁶.

Los homopolímeros consisten de moléculas de monómero del mismo tipo.



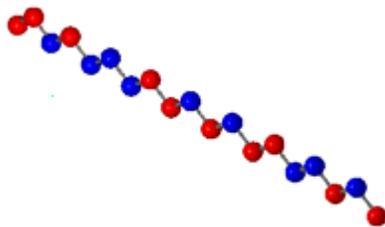
A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A

- A : es la unidad de monómero.
- : representa un enlace covalente.

Figura 1.

Los copolímeros tienen diferentes monómeros. Los copolímeros se pueden clasificar con el arreglo de los monómeros en la cadena de polímero.

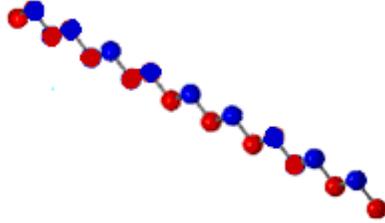
En los copolímeros al azar dos o más diferentes monómeros se encuentran distribuidos, como su nombre lo indica, al azar.



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

Figura 2.

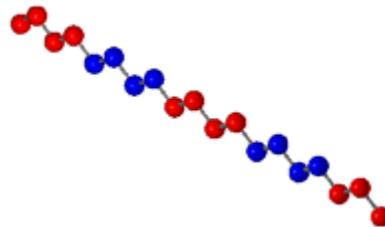
Los copolímeros alternados están hechos de secuencias alternas de diferentes monómeros.



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

Figura 3.

En los copolímeros en bloque, una cadena de homopolímero es seguida por otra de diferente monómero.



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

Figura 4.

Los copolímeros de injerto consisten de una cadena hecha de un tipo de monómero con ramas de otro tipo de monómero.

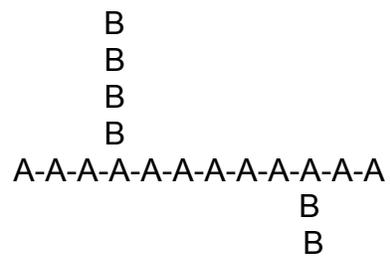
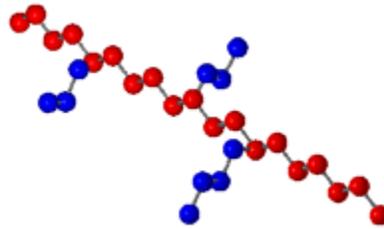


Figura 5.

II. ARQUITECTURA.

La arquitectura molecular de materiales poliméricos es decir, el arreglo espacial de los monómeros que la constituyen, es una de las características que más influyen en sus propiedades mecánicas. Así pues, la arquitectura de los polímeros puede variar. Los polímeros se han clasificado en tres tipos de arquitecturas primordialmente: lineal, ramificados y entrecruzados⁵.

Los polímeros lineales consisten de una larga cadena de monómeros.

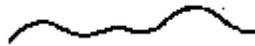


Figura 6.

Los polímeros ramificados tienen brazos o ramas enlazados a la cadena principal de polímero.

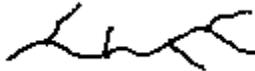


Figura 7.

Los polímeros entrecruzados tienen cadenas enlazadas con otras cadenas. El entrecruzamiento da como resultado una red tridimensional.



Figura 8.

COPOLÍMEROS EN BLOQUE.

El hecho de que las cadenas retienen sus centros activos aún cuando todo el monómero ha sido consumido permite que al adicionar más monómero, el peso molecular se incrementará en una cantidad que puede ser calculada. Sin embargo, si un diferente monómero es adicionado, puede ser formado un copolímero dibloque.

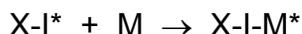
La adición secuencial de cargas de monómero puede generar dibloques A-B, tribloques A-B-A o A-B-C y estructuras multibloques aún más complejas. Otra ventaja de la polimerización aniónica es producir cada uno de estos bloques con peso molecular controlado y una distribución de peso molecular estrecha².

POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS.

Otra de las ventajas que ofrece el hecho de que las cadenas de polímero conserven su centro activo cuando el monómero ha sido consumido es que se pueden efectuar reacciones de terminación controlada². Por ejemplo, esto permite sintetizar polímeros funcionalizados con una variedad de grupos funcionales finales como se muestra en el siguiente esquema:



Una alternativa para la síntesis de polímeros funcionalizados es el uso de una especie iniciadora funcionalizada. Si un grupo funcional es incorporado al iniciador, ese grupo funcional estará en el principio de cada molécula de polímero como se muestra:

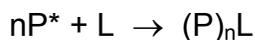


Donde X es el grupo funcional en la especie iniciante X-I* y X-P es el polímero funcionalizado.

Este método puede producir 100% polímeros funcionalizados con peso molecular controlado y distribución de peso molecular estrecha debido a la ausencia de terminación de cadena y transferencia de cadena.

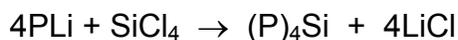
POLÍMEROS RAMIFICADOS EN FORMA DE ESTRELLA.

Otra ventaja de la terminación controlada de cadena viva es la posibilidad de producir polímeros con arquitectura lineal o de estrella. Esto se consigue efectuando las reacciones de terminación con agentes de acoplamiento multifuncional como se muestra a continuación:



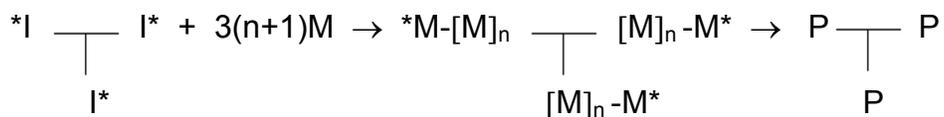
Donde L es un agente de acoplamiento de funcionalidad n.

Por ejemplo, la terminación de una polimerización aniónica con un electrófilo tetrafuncional como el tetracloruro de silicio producirá un polímero en forma de estrella de cuatro ramas como se muestra:



El polímero ramificado tendrá una arquitectura predecible bien definida ya que se puede obtener una muestra de la rama antes de la reacción de acoplamiento, además de contar con una distribución de peso molecular y un peso molecular controlados.

Por otra parte se puede hacer uso de un iniciador multifuncional que producirá una estructura de polímero ramificado con el número de ramas correspondiente a la funcionalidad del iniciador. A continuación se muestra un ejemplo de iniciador trifuncional productor de un polímero en forma de estrella de tres ramas⁵:



III. PESO MOLECULAR.

El peso molecular de un polímero es una variable de gran importancia en el uso del mismo. Las interesantes propiedades mecánicas asociadas con materiales poliméricos son una consecuencia directa de su alto peso molecular, por lo tanto las propiedades mecánicas dependen y varían considerablemente respecto al peso molecular.

Por lo tanto, es muy importante conocer la distribución de pesos moleculares y con ello el peso molecular promedio numeral (\bar{M}_n), el promedio ponderal (\bar{M}_w), el promedio viscoso (\bar{M}_v) y la polidispersidad (\bar{M}_w / \bar{M}_n).

El peso molecular promedio numeral (\bar{M}_n) es definido como el peso total (w) de todas las moléculas en una muestra de polímero, dividido entre el número total de moles presentes. Entonces:

$$\bar{M}_n = w / \sum N_x = \sum N_x M_x / \sum N_x \quad \text{Ec. 1.}$$

Donde las sumas son sobre todos los diferentes tamaños de las moléculas de polímero desde $x = 1$ a $x = \infty$ y N_x es el número de moles cuyo peso es M_x , la ecuación anterior puede ser escrita como:

$$\bar{M}_n = \sum N'_x M_x \quad \text{Ec. 2.}$$

Donde N'_x es la fracción molar de moléculas de tamaño M_x .

El peso molecular promedio ponderal (\bar{M}_w) es definido como:

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x \quad \text{Ec. 3.}$$

Donde w_x es la fracción peso de moléculas cuyo peso es M_x . (\bar{M}_w) también puede ser expresado de la siguiente manera:

$$\bar{M}_w = \sum c_x M_x / \sum c_x = \sum c_x M_x / c = \sum N_x M_x^2 / \sum N_x M_x \quad \text{Ec. 4.}$$

Donde c_x es la concentración en peso de M_x moléculas, c es la concentración en peso total de todas las moléculas de polímero, las siguientes relaciones son obtenidas:

$$w_x = c_x / c \quad \text{Ec. 5.}$$

$$c_x = N_x M_x \quad \text{Ec. 6.}$$

$$c = \sum c_x = \sum N_x M_x \quad \text{Ec. 7.}$$

El peso molecular promedio viscoso (\bar{M}_v) es definido como:

$$\bar{M}_v = [\sum w_x M_x^a]^{1/a} = [\sum N_x M_x^{a+1} / \sum N_x M_x]^{1/a} \quad \text{Ec. 8.}$$

Donde a es una constante, usualmente se encuentra en el intervalo de 0.5 a 0.9. El valor de a es dependiente sobre el volumen hidrodinámico del polímero y el volumen efectivo de la molécula de polímero solvatada en la disolución, varía de acuerdo al tipo de polímero, el disolvente y la temperatura.

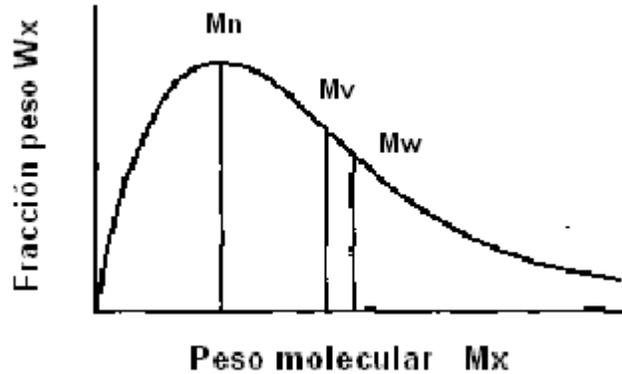


Figura 9. Distribución de Peso molecular

Para tener una caracterización válida habrá que calcular los valores de peso molecular promedio numeral (\bar{M}_n) y peso molecular promedio ponderal (\bar{M}_w). El primero, es influenciado hacia las fracciones de bajo peso molecular, mientras el segundo, es afectado por las fracciones de alto peso molecular. La relación de estos dos pesos moleculares promedio (\bar{M}_w / \bar{M}_n) depende del ancho de la curva de distribución y es frecuentemente utilizado como una medida de la polidispersidad en un polímero⁶. (Fig. 9).

Por otra parte, el peso molecular es una de las variables más importantes que afecta en gran medida las propiedades del polímero. En polimerización aniónica, el peso molecular es controlado por la estequiometría de la reacción y el grado de conversión. Por ejemplo, para un iniciador monofuncional bajo condiciones ideales, una cadena de polímero es formada para cada molécula o especie iniciada. Así pues, para una conversión completa el peso molecular promedio esperado puede ser calculado de la siguiente manera²:

$$M_n = m \text{ (g) Monómero} / n \text{ (moles) Iniciador} \quad \text{Ec. 9.}$$

Para los grados de conversión intermedios, el peso molecular es relacionado a los gramos de monómero consumido y la ecuación anterior es reemplazada por:

$$M_n = m \text{ (g) Monómero consumido} / n \text{ (moles) Iniciador} \quad \text{Ec. 10.}$$

Desde un punto de vista práctico, es posible producir polímeros con pesos moleculares en el intervalo de $\approx 10^3$ g/mol a $\approx 10^6$ g/mol utilizando la polimerización aniónica.

IV. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR.

Es posible producir un polímero con una distribución de peso molecular estrecha (distribución de Poisson) cuando la velocidad de iniciación es competitiva con la velocidad de propagación, es decir, todas las cadenas crecen esencialmente en el mismo período².

La relación entre la polidispersidad y la conversión es:

$$X_w/X_n = 1 + [X_n/(X_n+1)^2] \cong 1 + [1/X_n] \quad \text{Ec. 11.}$$

La segunda aproximación es válida para pesos moleculares altos. Entonces, se puede predecir que la distribución de peso molecular decrecerá con el incremento del peso molecular².

V. COMPORTAMIENTOS CRISTALINO Y AMORFO.

Muchos polímeros muestran simultáneamente las características de ambos comportamientos, sólidos cristalinos y líquidos altamente viscosos. Los términos cristalino y amorfo son utilizados para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de polímero, respectivamente.

Los polímeros conocidos constituyen un espectro de materiales desde aquellos que son completamente amorfos hasta otros que poseen baja, moderada y alta cristalinidad. El término semicristalino es utilizado para referirse a polímeros que son parcialmente cristalinos. Polímeros completamente cristalinos son raramente encontrados⁵.

El punto al cual un polímero cristaliza depende de que su estructura sea propicia para empacarse en un estado cristalino y de la magnitud de las fuerzas secundarias (alta polaridad o enlaces de hidrógeno) de las cadenas de polímero. El hecho de empacarse, es facilitado para las cadenas de polímero que tienen regularidad estructural, son compactas y con cierto grado de flexibilidad. Entre más fuertes sean las fuerzas secundarias, más grande será la fuerza direccional para el ordenamiento y cristalización de las cadenas de polímero.

i. TRANSICIONES TÉRMICAS.

Los polímeros son caracterizados por dos tipos de temperaturas de transición, la temperatura de fusión cristalina (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g). La temperatura de fusión cristalina es la temperatura de fusión de los dominios cristalinos de una muestra de polímero. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual los dominios amorfos de un polímero toman las propiedades características del estado vítreo (fragilidad, dureza y rigidez)⁶.

La diferencia entre las dos transiciones térmicas puede ser entendida más claramente por considerar los cambios que ocurren en un polímero líquido cuando éste es enfriado. Las energías de traslación, rotación y vibración de las moléculas de polímero decrecen por enfriamiento. Cuando las energías totales de las moléculas han disminuido al punto donde las energías de traslación y rotación son esencialmente cero, la cristalización es posible.

Si ciertos requerimientos simétricos son encontrados, las moléculas se pueden empacar en un arreglo ordenado y la cristalización ocurre. La temperatura a la cual esto ocurre es T_m . Sin embargo, no todos los polímeros encuentran los requerimientos simétricos necesarios para la cristalización.

Si los mencionados requerimientos no son encontrados, la cristalización no toma lugar, pero las energías de las moléculas continúan disminuyendo conforme la temperatura decrece. La T_g es la temperatura en la cual los movimientos de largas hileras de cadenas de polímero se detienen. Los movimientos de largas hileras, también llamados movimientos por segmentos, se refieren a los movimientos de un segmento de una cadena de polímero por la rotación concertada de los enlaces al final del segmento.

Que una muestra de polímero muestre ambas transiciones térmicas o sólo una dependerá de su morfología. Polímeros completamente amorfos muestran solo una T_g . Un polímero completamente cristalino muestra solo una T_m . Polímeros semicristalinos exhiben ambas temperaturas, la temperatura de fusión cristalina y la temperatura de transición vítrea⁷. (Fig. 10).

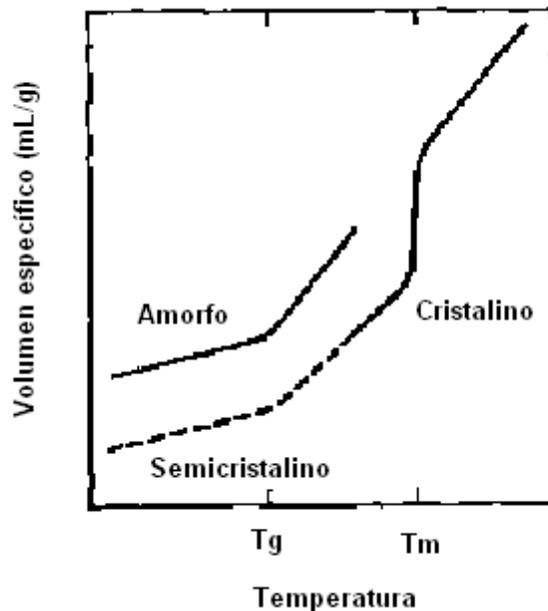


Figura 10. Temperaturas de transición vítrea y de fusión cristalina.

Los valores de T_m y T_g para un polímero afectan sus propiedades mecánicas a cualquier temperatura particular y determinan el intervalo de temperatura en el cual ese polímero puede ser empleado.

Ambas transiciones son afectadas similarmente por consideraciones de la estructura del polímero. Es decir, polímeros con valores bajos de T_g usualmente tienen valores bajos de T_m ; valores altos de T_g corresponden a valores altos de T_m .

Las dos transiciones térmicas son afectadas generalmente de la misma manera por la simetría molecular, rigidez estructural y fuerzas secundarias de las cadenas de polímero. Las fuerzas secundarias (debido a alta polaridad o enlaces de hidrógeno) llevan a fuerzas cristalinas requiriendo de altas temperaturas para fundir. Las fuerzas secundarias también disminuyen la movilidad de las cadenas de polímero amorfo, llevando a altos valores de T_g . Cuando las cadenas de polímero son sustituidas, se incrementa la rigidez de la cadena y son encontrados valores altos de T_g . También serían altos los valores de T_m de polímeros cristalinos de cadenas rígidas.

La rigidez de las cadenas de polímero es especialmente alta cuando hay estructuras cíclicas en las cadenas principales. Polímeros tales como celulosa tienen altos valores de T_g y T_m . Por otro lado, la altamente flexible cadena de polisiloxano (una consecuencia del gran tamaño del silicio) resulta en valores muy bajos de T_g y T_m .

Aunque T_g y T_m dependen de manera similar de la estructura molecular, las variaciones en las dos temperaturas de transición no siempre son cuantitativamente paralelas una de la otra. La simetría molecular, la rigidez de la cadena y las fuerzas secundarias no afectan cuantitativamente a la T_g y T_m de la misma manera.

Algunos polímeros muestran otras transiciones térmicas en adición a T_g y T_m . Estas incluyen las transiciones cristal-cristal (transiciones de una forma cristalina a otra) y transiciones cristalino-cristal líquido.

ii. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE ELASTÓMEROS.

Los elastómeros son el grupo de polímeros que pueden fácilmente experimentar muy grandes alargamientos reversibles (500-1000%) a relativamente bajos esfuerzos. Esto requiere que el polímero esté completamente (o casi completamente) amorfo con un valor bajo en la temperatura de transición vítrea y bajas fuerzas secundarias así como obtener polímeros con alta movilidad de cadena. El entrecruzamiento es necesario para que la deformación sea rápida y completamente reversible (o sea elástico)¹.

Muchos elastómeros modifican sus propiedades debido al entrecruzamiento y la incorporación de rellenos inorgánicos reforzadores (por ejemplo: negro de humo y silicio) Algunos elastómeros experimentan una pequeña cantidad de cristalización durante el alargamiento, esto actúa como un mecanismo de refuerzo adicional.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC).

La cromatografía de permeación en gel involucra la penetración de una solución de polímero a través de una columna empacada con camas o lechos microporosos de poliestireno entrecruzado. El empaque contiene camas de diferentes tamaños de diámetro de poro.

Las moléculas pasan a través de la columna por una combinación de transporte dentro de las camas y a través del volumen intersticial (volumen entre las camas). Las moléculas que penetran las camas son más lentas en movimiento que las moléculas que no penetran las camas; es decir, el transporte a través del volumen intersticial es más rápido que a través de los poros.

Las moléculas de polímero de tamaño pequeño penetran todas las camas ya que su tamaño molecular (su volumen hidrodinámico) es más pequeño que el tamaño de poro de las camas con los poros de tamaño más pequeño. Una molécula de polímero de tamaño más grande no penetra todas las camas ya que su tamaño molecular es más grande que el tamaño de poro de algunas de las camas⁵.

Entre más grande sea el peso molecular del polímero, serán menos las camas penetradas y por lo tanto mayor será el transporte a través del volumen intersticial. El tiempo para pasar a través de la columna de las moléculas de polímero decrece con el incremento en el peso molecular.

El uso de un detector apropiado (índice de refracción, viscosidad, dispersión de luz) mide la cantidad de polímero que pasa a través de la columna como una función del tiempo. Esta información y una calibración de la columna con muestras de polímero estándar de conocido peso molecular permiten obtener la distribución de peso molecular en la forma de una gráfica de fracción en peso w_x contra peso molecular M_x . No sólo la GPC calcula la distribución de peso molecular, sino M_n (peso molecular promedio numeral) y M_w (peso molecular promedio ponderal) son también calculados automáticamente.

La GPC es ahora el método de elección para la medición de M_n y M_w , ya que el instrumento de GPC es más fácil de utilizar comparado con otros métodos tales como osmometría y dispersión de luz⁶.

3.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Una variedad de métodos han sido utilizados para determinar las temperaturas de transición (T_m y T_g), incluyendo dilatometría (volumen específico), análisis térmico, comportamiento mecánico dinámico, pérdida dieléctrica, entre otros.

El método más comúnmente utilizado es calorimetría diferencial de barrido (DSC). La DSC refleja el cambio en la capacidad calorífica de una muestra de polímero como una función de la temperatura debido a la medición entre un material de referencia inerte y la muestra de polímero. Los dos materiales están sujetos a regímenes de temperatura idénticos en un medio calentado o enfriado a una velocidad controlada.

En la DSC, la muestra de polímero y la muestra de referencia están conectadas por un disco de metal de resistencia baja. El montaje es encerrado en un solo horno. La entalpía o la capacidad calorífica cambia en la muestra de polímero debido a una diferencia en su temperatura relativa a la muestra de referencia.

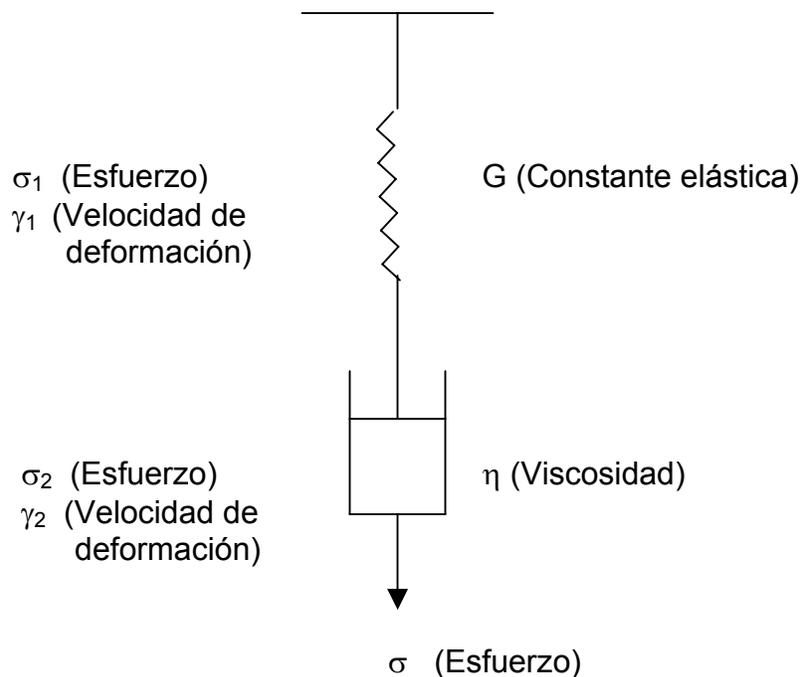
3.3 REOMETRÍA.

Las mediciones reométricas complementan la caracterización de los copolímeros de estireno-butadieno lineales y ramificados. Estos polímeros presentan un carácter viscoelástico, es decir, las propiedades del sólido elástico y del fluido viscoso se manifiestan para obtener un comportamiento llamado viscoelástico.

Para comprender mejor los espectros mecánico dinámicos habrá que recurrir al modelo de Maxwell para comprender las expresiones de G^* , G' y G'' . Siendo el módulo de almacenamiento (G') el responsable del carácter elástico del material y por consiguiente el módulo de pérdida (G'') el responsable del carácter viscoso del material. Ambos conforman al módulo complejo (G^*), éste representa la contribución, de cada uno de los módulos G' y G'' , a la respuesta mecánica del fluido cuando se comporta como un material viscoelástico.

El modelo propuesto por Maxwell estableció cómo un fluido manifiesta propiedades elásticas y viscosas. Este modelo combina las dos ecuaciones clásicas constitutivas que describen el comportamiento ideal de un sólido elástico y de un fluido viscoso: la ley de Hooke y la ley de Newton⁸.

Modelo de Maxwell.



Elemento elástico: resorte.
Elemento viscoso: amortiguador.

Figura 11. Representación del modelo de Maxwell.

- Modelo.

$$\sigma_1 = G \gamma_1$$

$$\sigma_2 = \eta \dot{\gamma}_2$$

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2$$

$$\dot{\gamma}_2 = \sigma / \eta$$

$$\dot{\gamma}_1 = \sigma / G$$

$$\dot{\gamma}_2 = \sigma / \eta$$

$$\dot{\gamma}_1 = \sigma / G$$

$$\dot{\gamma} = \sigma / G + \sigma / \eta$$

Multiplicando por η .

$$\sigma + \eta/G \sigma = \eta \dot{\gamma}$$

$$\sigma + \eta/G d\sigma/dt = \eta \dot{\gamma}$$

$$\eta/G = \lambda$$

λ : Tiempo característico del material.

$$\sigma + \lambda d\sigma/dt = \eta \dot{\gamma}$$

Ecuación de Maxwell.

- Ecuación de Maxwell.

$$\sigma + \lambda d\sigma/dt = \eta_0 \dot{\gamma}$$

η : viscosidad

η_0 : viscosidad limitante cuando $\dot{\gamma} = 0$

Condiciones iniciales:

$$\sigma(t=0) = 0 \quad ; \quad \gamma(t=0) = 0$$

Evaluando la transformada de Laplace.

$$L \{ \sigma + \lambda \, d\sigma/dt \} = L \{ \eta_0 \gamma \}$$

$$L \{ \sigma(t) \} + \lambda \, L \{ d\sigma/dt \} = \eta_0 \, L \{ \gamma \}$$

$$L \{ f(t) \} = s \hat{F}(s) - f(0)$$

Sustituyendo.

$$\sigma(s) + \lambda [s \sigma(s) + \sigma(0)] = \eta_0 [s \gamma(s) + \gamma(0)]$$

$$\sigma(s) + \lambda s \sigma(s) = \eta_0 s \gamma(s)$$

$$\sigma(s) [1 + \lambda s] = \eta_0 s \gamma(s)$$

$$\sigma(s) = [\eta_0 s \gamma(s)] / [1 + \lambda s]$$

Cambio de variable y sustituyendo.

$$s = i \omega$$

$$\sigma(\omega) = [i \omega \eta_0 \gamma(\omega)] / [1 + i \omega \lambda]$$

- Módulo complejo.

$$G^*(\omega) = \sigma(\omega) / \gamma(\omega)$$

$$G^*(\omega) = 1 / \gamma(\omega) \cdot [i \omega \eta_0 \gamma(\omega)] / [1 + i \omega \lambda]$$

$$G^*(\omega) = [i \omega \eta_0] / [1 + i \omega \lambda]$$

- Módulo de almacenamiento y módulo de pérdida.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$$

$$G^*(\omega) = [i\omega\eta_0] / [1 + i\omega\lambda] \cdot [1 - i\omega\lambda] / [1 - i\omega\lambda]$$

$$G^*(\omega) = [i\omega\eta_0 + \omega^2\eta_0\lambda] / [1 - i\omega\lambda + i\omega\lambda + \omega^2\lambda^2]$$

$$\lambda = \eta_0 / G$$

$$G^*(\omega) = [i\omega\lambda G + \omega^2\lambda G\lambda] / [1 + \omega^2\lambda^2]$$

$$G^*(\omega) = [G\omega^2\lambda^2] / [1 + \omega^2\lambda^2] + i[G\omega\lambda] / [1 + \omega^2\lambda^2]$$

$$G' = [G\omega^2\lambda^2] / [1 + \omega^2\lambda^2]$$

$$G'' = [G\omega\lambda] / [1 + \omega^2\lambda^2]$$

G' : Módulo de almacenamiento. Carácter elástico del material.

G'' : Módulo de pérdida. Carácter viscoso del material.

- $\tan \delta$.

$$\tan \delta = G'' / G'$$

$$\tan \delta = [G\omega\lambda] / [1 + \omega^2\lambda^2] \cdot [1 + \omega^2\lambda^2] / [G\omega^2\lambda^2]$$

$$\tan \delta = 1 / \omega\lambda$$

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

1. TIPO DE POLÍMERO.

En la tabla 1 se describe la función y características de los reactivos que fueron utilizados en la síntesis de los polímeros estudiados.

Tabla 1. Reactivos.

Reactivo	Función	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Concentración (M)
Ciclohexano	Disolvente	C ₆ H ₁₂	84	0.780	-
Butadieno	Monómero	C ₄ H ₆	54	0.620	-
Isopreno	Monómero	C ₅ H ₈	68	0.680	-
Estireno	Monómero	C ₈ H ₈	104	0.909	-
n-BuLi	Iniciador	C ₄ H ₉ Li	64	-	1.50
Nitrógeno	Acarreador	N ₂	28	-	-
BHT	Antioxidante	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	1.30
Tetracloruro de Silicio	Acoplante	SiCl ₄	170	-	2.50
Tricloruro de Silicio	Acoplante	SiHCl ₃	135.50	-	0.83
Dimetil, dicloro silano	Acoplante	Si(CH ₃) ₂ Cl ₂	128	-	9.55

Las reacciones de polimerización aniónica requieren de reactivos de alta pureza para evitar reacciones de terminación indeseables; por ello es necesario eliminar o desactivar estas sustancias (compuestos que disponen de átomos de hidrógeno activo como: agua, alcoholes, ácidos, etc.), a los cuales se les denomina “venenos”.

En este trabajo los “venenos” fueron eliminados mediante una técnica de titulación colorimétrica desarrollada por Industrias Negromex S.A. de C.V.

Antes de comenzar la polimerización, el reactor debe estar libre de venenos, deberá estar libre de compuestos que inhiban la generación de los centros activos. Cuando el reactor está lleno con ciclohexano, se agrega al sistema 0.5 mL de indicador, el color del indicador es amarillo, después de esto se agrega iniciador, el color deberá permanecer si es el caso de que no contenga venenos. Si pierde el color quiere decir que existen venenos y se agregará más iniciador, esto se repite hasta que permanezca el color amarillento del indicador e iniciador. Una vez lograda la titulación, se procede con la reacción de polimerización.

La composición global de éstos copolímeros es de 30% de estireno y 70% del elastómero (butadieno o isopreno). Una ventaja de utilizar la polimerización aniónica como vía de síntesis es formar bloques de copolímeros perfectos, además de que en este trabajo se dio el tiempo suficiente para que la cantidad del primer monómero se haya consumido en su totalidad antes de agregar el segundo monómero.

El nombre de los copolímeros es designado por una clave, el número representa la cantidad de ramas y las letras corresponden a cada uno de los monómeros: estireno (S), butadieno (B) e isopreno (I).

Tabla 2. Formulaciones para copolímeros estireno-butadieno.

Clave	Btd (mL)	Sty (mL)	n-BuLi (moL)	Acoplante (mol)
4-SB	90	26	0.0024	0.0006
3-SB			0.0016	0.00054
2-SB			0.0012	0.0006

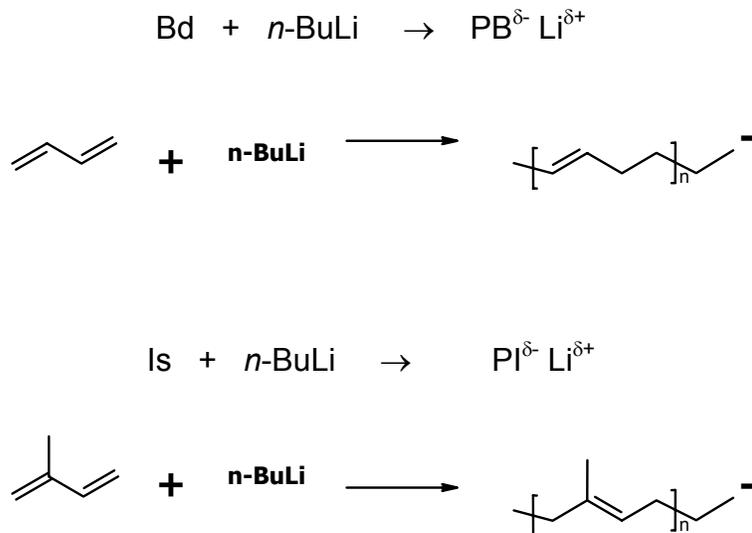
Tabla 3. Formulaciones para copolímeros estireno-isopreno.

Clave	Iso (mL)	Sty (mL)	n-BuLi (moL)	Acoplante (mol)
4-SI	90	26	0.0024	0.0006
3-SI			0.0016	0.00054
2-SI			0.0012	0.0006

1.1 HOMOPOLÍMEROS.

Se sintetizaron una serie de homopolímeros de butadieno (Bd) e isopreno (Is). Todas las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de 700 mL, usando como disolvente ciclohexano a 75°C y bajo atmósfera inerte. Se introduce el monómero mediante el septum, la reacción de polimerización, comienza cuando se agrega el iniciador n-BuLi, el medio de reacción se torna amarillo lo que indica la presencia del anión polibutadienilo ó poliisoprenilo.

El esquema de reacción para la homopolimerización de ambos monómeros se muestra a continuación:



Esquema 1. Homopolimerizaciones de butadieno e isopreno.

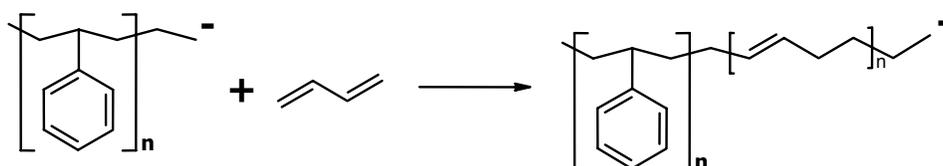
1.2 COPOLÍMEROS.

Una vez dominada la homopolimerización, se continuó con la síntesis de copolímeros en bloque estireno-butadieno (SB) y estireno-isopreno (SI), la adición de los monómeros en este caso fue secuencial.

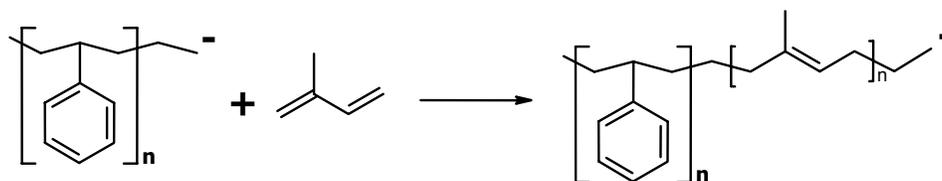
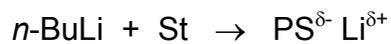
El primer paso es la obtención del bloque de poliestireno, el cuál se obtiene vía polimerización aniónica utilizando como iniciador *n*-BuLi, la reacción de polimerización comienza cuando se observa un color anaranjado-rojizo característico del anión poliestirilo.

Después de que se a consumido todo el monómero (45 min. aprox.), se introduce el butadieno y el medio de reacción cambia a una disolución amarilla-anaranjada. En este punto se obtiene una muestra del poliestireno para su caracterización por GPC.

A continuación se presentan los esquemas de reacción para la copolimerización de estireno-butadieno y estireno-isopreno.



Esquema 2. Copolimerización de estireno-butadieno.



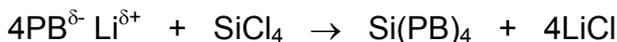
Esquema 3. Copolimerización de estireno-isopreno.

2. ACOPLAMIENTO.

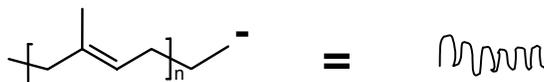
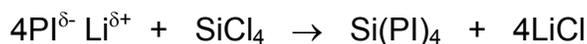
Los polímeros en forma de estrella son polímeros ramificados que consisten de varias cadenas lineales enlazadas a un núcleo central. Los copolímeros en bloque acoplados son polímeros en forma de estrella en los cuales cada rama es un copolímero dibloque. La manera en que se producen estos polímeros involucra una reacción de acoplamiento del copolímero dibloque vivo con el respectivo agente acoplante, el copolímero es preparado por la polimerización secuencial de dos monómeros.

Una vez sintetizados los homopolímeros y los copolímeros en bloque, el siguiente paso fue acoplar estos polímeros en forma lineal, tres y cuatro ramas. La reacción de acoplamiento toma ventaja del carácter viviente de esta polimerización para formar dichas estructuras. Como las cadenas de polímero conservan su especie activa al final de la cadena, entonces se pueden acoplar cuatro, tres y dos cadenas de polímero en un centro que lo conforma el agente acoplante (silicio), el número de ramas, así como la estequiometría de la reacción dependen de la estructura del agente acoplante que sea utilizado.

Homopolímeros acoplados.



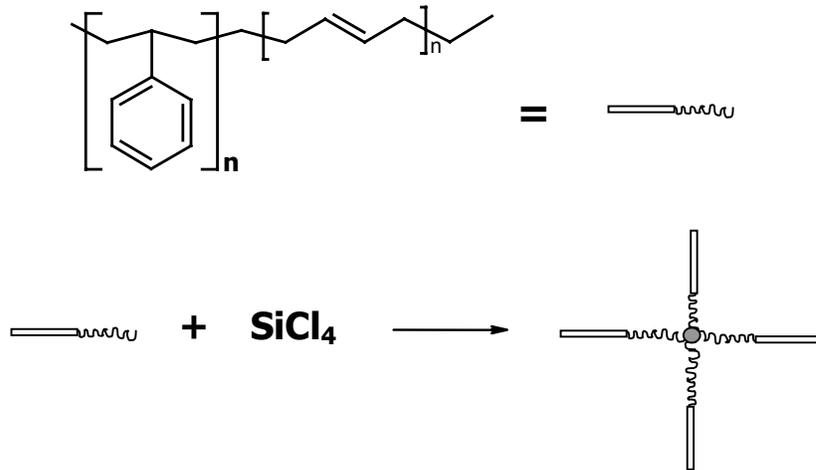
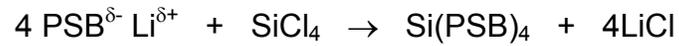
Esquema 4. Reacción de acoplamiento para polibutadieno.



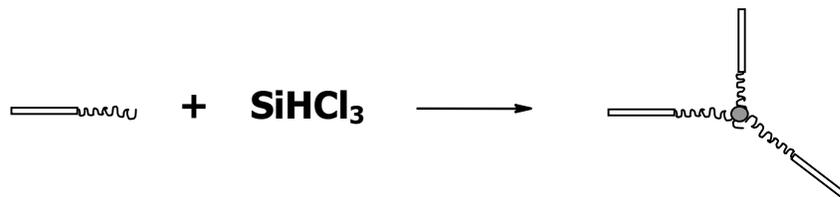
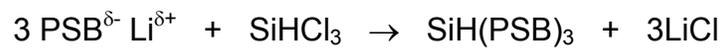
Esquema 5. Reacción de acoplamiento para poliisopreno.

Copolímeros acoplados.

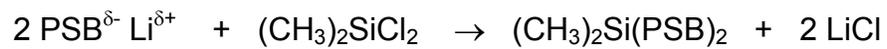
a) Agente acoplante tetrafuncional.



b) Agente acoplante trifuncional.



c) Agente acoplante difuncional.



Esquema 6. Reacciones de acoplamiento para poli(estireno-butadieno).

3. PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de 700 mL que está equipado con serpentín y chaqueta que están conectados a un intercambiador de calor del tipo de recirculación (baño), lo cual permite controlar la temperatura de polimerización. La agitación en el reactor la proporciona un motor electromecánico que mueve la flecha de la propela.

El disolvente utilizado fue ciclohexano, el cual fue purificado pasándolo a través de dos columnas: una con malla molecular y la otra con alúmina. El ciclohexano es transportado hasta el reactor por medio de nitrógeno. El volumen de ciclohexano para cada reacción fue de 600 mL aproximadamente.

La adición de cantidades relativamente pequeñas (0.1 – 5.0 mL) de reactivos (indicador, monómero, iniciador y agente de acoplamiento) se hizo mediante el sistema jeringa-septum.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a 75 °C aproximadamente con agitación constante.

Se tomaron muestras de polímero a diferentes etapas del proceso (homopolímero, copolímero lineal y copolímero acoplado), aprovechando el tubo buzo que tiene el reactor.

Los homopolímeros y copolímeros acoplados fueron desactivados, protegidos, envasados y almacenados. Estos son una mezcla de ciclohexano y polímero; para su separación se pueden emplear dos métodos: la precipitación con etanol o la coagulación separando el ciclohexano del polímero. Después de la separación, los polímeros son secados en una estufa a 40 °C para evaporar por completo el ciclohexano.

Descripción del proceso.

1. Se enciende el intercambiador de calor de recirculación, la temperatura es de 75 °C aproximadamente.
2. Se enciende el motor electromecánico que proporciona la agitación constante por medio de su propela dentro del reactor.
3. Una vez alcanzada dicha temperatura, se inyecta al sistema 0.5 mL de indicador.
4. Se inyecta el iniciador para titular el reactor y éste quede libre de venenos.
5. Una vez titulado el reactor, se inyecta la cantidad de monómero necesaria para llevar a cabo la polimerización.
6. Se inyecta la cantidad necesaria de iniciador para comenzar la polimerización.
7. Después de 45 minutos de reacción, se obtiene la primera muestra del homopolímero y se precipita con etanol.
8. De acuerdo a lo que se tenga planeado producir, en este paso se puede agregar una segunda carga de monómero o proceder con la reacción de acoplamiento.
9. Si es el caso de producir un copolímero, se agrega el segundo monómero y después de 45 minutos se obtiene la muestra de copolímero. En el caso de que se proceda con la reacción de acoplamiento, se inyecta al sistema el agente acoplante y después de 20 minutos se obtiene la muestra de polímero acoplado que se precipita con etanol.
10. Siguiendo el caso de la producción de un copolímero, una vez obtenida la muestra del mismo, se inyecta el agente acoplante y después de 20 minutos se obtiene la muestra de copolímero acoplado.
11. Se descarga el homopolímero o copolímero acoplado, es envasado y protegido con antioxidante BHT.
12. Se lava el reactor con ciclohexano.
13. Se vuelve a llenar el reactor con ciclohexano.

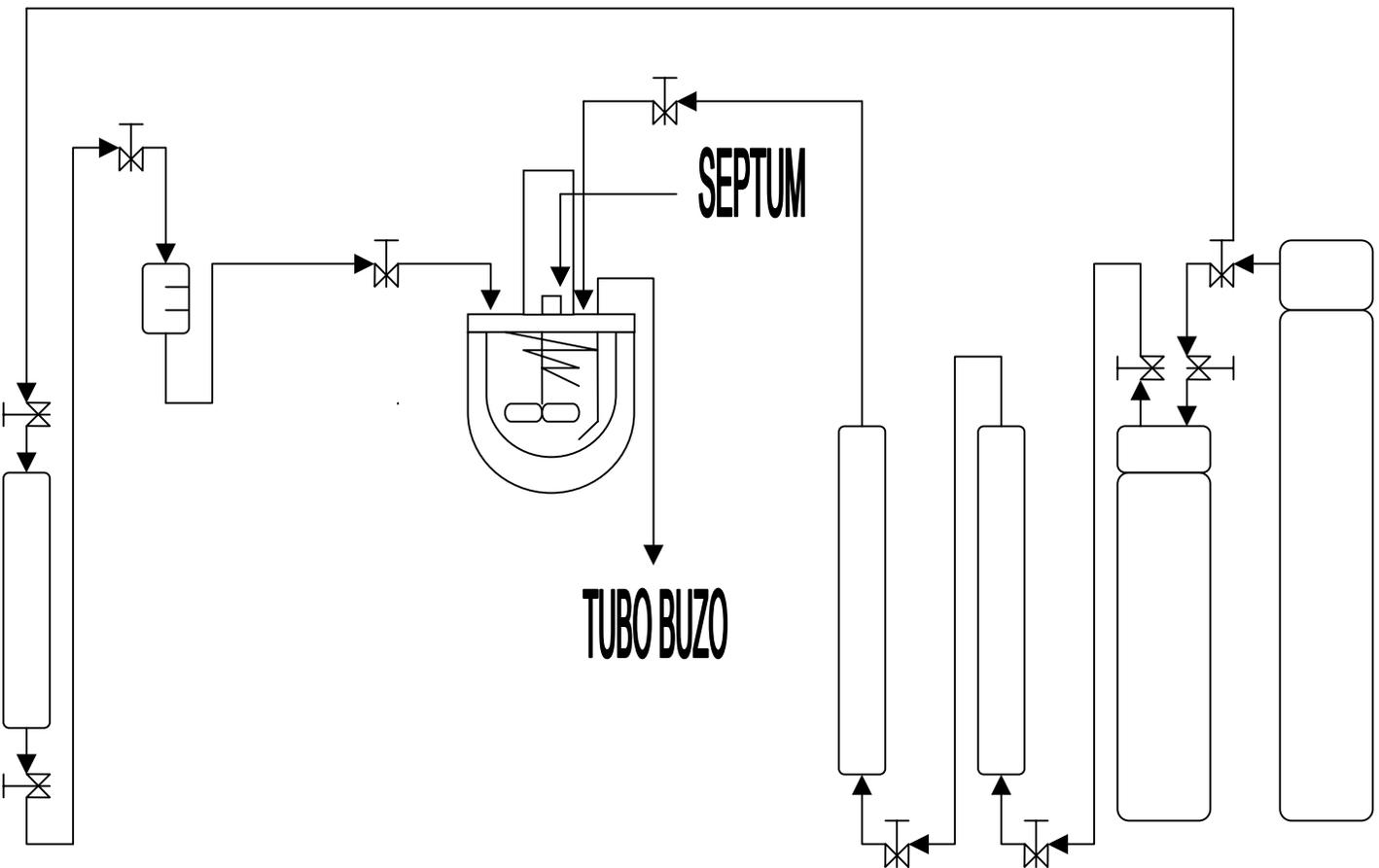


Figura 12. Sistema de reacción.

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En esta sección se presentan y se discuten los resultados de la síntesis y caracterización de los homopolímeros tetra-acoplados de butadieno e isopreno, así como los copolímeros de estireno-butadieno y estireno-isopreno tetra, tri y di acoplados.

CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL.

En la tabla 2 se presentan los resultados de la GPC para el homopolímero de butadieno de cuatro ramas y para los copolímeros de estireno-butadieno de cuatro, tres y dos ramas. Los nombres de los polímeros son designados por una clave, ésta representa su composición, tales como: Polibutadieno (PB), Poliestireno (PS), Poli(estireno-butadieno) (PSB), Poli(estireno-isopreno) (PSI) y los números que anteceden a los copolímeros SB y SI representan el número de ramas.

Tabla 2. Polibutadieno y Poli(estireno-butadieno).

Tipo.	Clave.	Pesos moleculares relativos a estándares de poliestireno.		
		M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PD
Homopolímero de 4 ramas.	PB	148 070	165 090	1.11
	4-PB	452 500	489 960	
Copolímero de 4 ramas.	PS4	32 700	40 760	
	PSB4	55 640	75 210	1.35
	4-SB	195 340	293 010	
Copolímero de 3 ramas.	PS3	17 480	22 300	
	PSB3	107 310	113 250	1.05
	3-SB	315 700	344 450	
Copolímero de 2 ramas.	PS2	22 300	26 970	
	PSB2	141 330	153 940	1.08
	2-SB	304 430	312 300	

El homopolímero de butadieno de cuatro ramas es el más grande en cuanto a peso molecular de los polímeros acoplados se refiere. El polibutadieno de cuatro ramas (clave: 4-PB, M_n = 450 000 g/mol) no es exactamente cuatro veces el tamaño de su homopolímero precursor (clave: PB , M_n = 148 000). Esto es, la muestra de polibutadieno de cuatro ramas es una mezcla de estrellas de polímero y cadenas desactivadas.

Los valores de peso molecular para los copolímeros de cuatro, tres y dos ramas son semejantes, van en un intervalo desde 200 000 g/mol hasta 300 000 g/mol. Los resultados de pesos moleculares de la GPC es la primer evidencia de la obtención de copolímeros ramificados, es decir se observa el incremento en el peso molecular del copolímero precursor respecto al copolímero acoplado. Por ejemplo, para el copolímero de tres ramas, el peso molecular de la estrella de tres ramas (clave: 3-SB, Mn = 315 000 g/mol) es casi tres veces el peso molecular del copolímero lineal precursor (clave: PSB3, Mn = 107 000 g/mol), el aumento en el peso molecular se debe al agente acoplante trifuncional. Lo mismo sucede para los copolímeros de cuatro y dos ramas. Respecto al copolímero de cuatro ramas, el copolímero lineal precursor (clave: PSB4, Mn = 55 000 g/mol) incrementa su peso molecular en casi cuatro veces su tamaño (clave: 4-SB, Mn = 195 000 g/mol) este último siendo el copolímero de cuatro ramas. Pasa lo mismo respecto al copolímero de dos ramas, el copolímero lineal precursor incrementa su peso molecular a dos veces su tamaño. Estos resultados representan el efecto del agente acoplante sobre el incremento en el peso molecular de los copolímeros de estireno-butadieno.

En la tabla 3 se presentan los resultados de pesos moleculares del homopolímero de isopreno de cuatro ramas y de los copolímeros estireno-isopreno de cuatro, tres y dos ramas. La nomenclatura de las claves sigue siendo la misma excepto el polímero de estireno que en este caso utiliza la clave (PSt).

Tabla 3. Poliisopreno y Poli(estireno-isopreno).

Tipo.	Clave.	Pesos moleculares relativos a estándares de poliestireno.		
		M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PD
Homopolímero de 4 ramas.	PI	64 050	80 970	1.26
	4-PI	178 670	187 430	
Copolímero de 4 ramas.	PSt4	14 840	20 950	
	PSI4	85 950	93 330	1.08
	4-SI	238 230	260 150	
Copolímero de 3 ramas.	PSt3	19 180	24 080	
	PSI3	86 470	90 920	1.05
	3-SI	227 570	240 550	
Copolímero de 2 ramas.	PSt2	25 130	35 930	
	PSI2	140 100	150 650	1.07
	2-SI	298 520	305 190	

El homopolímero de isopreno de cuatro ramas (clave: 4-PI, $M_n = 178\ 000\ \text{g/mol}$) es casi tres veces el tamaño en peso molecular de su homopolímero lineal precursor (clave: PI, $M_n = 64\ 000\ \text{g/mol}$) esto significa que la distribución de pesos moleculares para el polímero ramificado es ancha, es decir, es una mezcla de poliisopreno en forma de estrella de cuatro ramas y cadenas de poliisopreno desactivadas.

Los copolímeros de estireno-isopreno ramificados van desde $230\ 000\ \text{g/mol}$ a $300\ 000\ \text{g/mol}$ en peso molecular, son similares en cuanto al tamaño del copolímero acoplado se refiera. El copolímero de tres ramas (clave: 3-SI, $M_n = 220\ 000\ \text{g/mol}$) es casi tres veces mayor respecto de su copolímero lineal precursor (clave: PSI3, $M_n = 86\ 000\ \text{g/mol}$), esto significa que una gran parte de las cadenas de copolímero lineal fueron acopladas en un átomo de silicio formando estrellas de tres ramas. Lo mismo sucede para el copolímero de dos ramas (clave: 2-SI, $M_n = 290\ 000\ \text{g/mol}$) que es dos veces el valor en peso molecular de su copolímero precursor (clave: PSI2, $M_n = 140\ 000\ \text{g/mol}$). Para el copolímero de cuatro ramas (clave: 4-SI, $M_n = 230\ 000\ \text{g/mol}$) es casi tres veces mayor en peso molecular respecto de su copolímero lineal precursor (clave: PSI4, $M_n = 85\ 000\ \text{g/mol}$), esto quiere decir que la mayoría de las cadenas de copolímero lineal fueron acopladas en estrellas de copolímero de cuatro ramas, la otra parte la conforman las cadenas de copolímero lineal desactivadas.

En los copolímeros, los bloques de estireno-butadieno y estireno-isopreno varían dependiendo del agente acoplante utilizado en la síntesis. Esto es, el tamaño de los bloques de copolímero para un agente acoplante difuncional (lineal) es mayor al trifuncional (tres ramas) y éste a su vez mayor al tetrafuncional (cuatro ramas).

La Figura 13 muestra las distribuciones de pesos moleculares para el copolímero de estireno-butadieno en forma de estrella de tres ramas. La línea punteada corresponde al bloque de poliestireno, la línea delgada al dibloque de estireno-butadieno y la línea más gruesa pertenece al copolímero ramificado siendo éste de mayor peso molecular debido a la reacción de acoplamiento, ya que ésta acopla tres cadenas de copolímero estireno-butadieno en un centro conformado por un átomo de silicio.

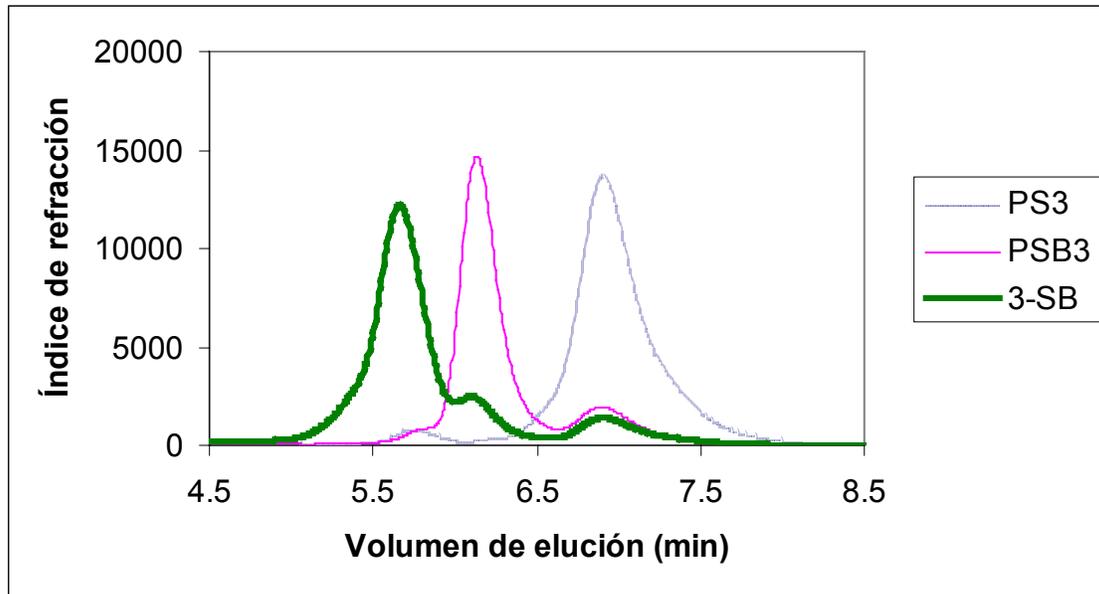


Figura 13. Cromatograma del copolímero estireno-butadieno de tres ramas.

Como se observa en la Figura 13, las cadenas de poliestireno tardan más tiempo en ser detectadas por el equipo esto significa que el peso molecular de estas cadenas es menor en comparación con el copolímero estireno-butadieno que tiene un tiempo menor y por tanto un peso molecular más grande, consecuentemente el tiempo que tardan las estrellas de tres ramas en ser detectadas será mucho menor en comparación con el copolímero lineal de ahí que su peso molecular sea el más grande.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

En cuanto al análisis térmico, los valores de temperatura de transición vítrea para el homopolímero de butadieno y copolímeros de estireno-butadieno reportados en la literatura presentan el valor de temperatura de transición vítrea de polibutadieno alrededor de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁶. Por otro lado, la Tg del homopolímero de isopreno y del bloque de poliisopreno en los copolímeros estireno-isopreno tuvo un valor relativamente cercano a la del hule natural ($-73\text{ }^{\circ}\text{C}$)⁶.

En la Tabla 4 se muestran los valores de la temperatura de transición vítrea para el polibutadieno de cuatro ramas y los copolímeros de estireno-butadieno de cuatro, tres y dos ramas.

Tabla 4. Temperatura de transición vítrea (T_g) de Polibutadieno y Poli(estireno-butadieno), determinadas mediante análisis térmico diferencial (DSC).

Tipo.	Clave.	T_g ($^{\circ}\text{C}$).
Homopolímero de 4 ramas.	PB	-88.30
	4-PB	-86.40
Copolímero de 4 ramas.	PSB4	-84.30
	4-SB	-83.30
Copolímero de 3 ramas.	PSB3	-86.60
	3-SB	-86.80
Copolímero de 2 ramas.	PSB2	-89.70
	2-SB	-84.80

El análisis térmico del homopolímero de butadieno presenta el valor de -88.30°C , ésta temperatura corresponde a la temperatura de transición vítrea para polibutadieno, en la literatura se reporta un valor de -90°C ⁶, en comparación con el polibutadieno de cuatro ramas cuya temperatura de transición es -86.40°C no exhiben grandes diferencias entre estos valores, es decir, el hecho de acoplar al polibutadieno no cambia sus propiedades térmicas.

Respecto a los copolímeros de estireno-butadieno, los valores de temperatura de transición vítrea de estos polímeros sólo exhiben la transición que corresponde al polibutadieno, esto se debe a que el polibutadieno se encuentra en mayor proporción (70%) y el hecho de acoplar las cadenas de copolímero no modifica las propiedades térmicas del copolímero ramificado. La temperatura de transición vítrea del poliestireno no aparece en el análisis térmico debido a que se encuentra en menor proporción en el copolímero (30%).

En la Tabla 5 se reportan los valores de temperatura de transición vítrea para los polímeros de isopreno y estireno-isopreno.

Tabla 5. Temperatura de transición vítrea (T_g) de Poliisopreno y Poli(estireno-isopreno), determinadas mediante análisis térmico diferencial (DSC).

Tipo.	Clave.	T_g ($^{\circ}\text{C}$).
Homopolímero de 4 ramas.	PI	-59.00
	4-PI	-58.90
Copolímero de 4 ramas.	PSI4	-55.40
	4-SI	-54.70
Copolímero de 3 ramas.	PSI3	-57.20
	3-SI	-54.90
Copolímero de 2 ramas.	PSI2	-57.20
	2-SI	-56.70

El poliisopreno tiene una temperatura de transición vítrea igual a -59.00°C y en comparación con el homopolímero ramificado muestra la misma temperatura -58.90°C . Así pues, el hecho de acoplar la cadena del homopolímero no modifica sus propiedades térmicas.

En los copolímeros de estireno-isopreno y sus copolímeros ramificados no se encuentran diferencias significativas, los valores de temperatura de transición vítrea corresponden al poliisopreno y es congruente ya que se encuentra en mayor cantidad (70%).

Estos valores son válidos, debido a que se encuentran dentro del intervalo de temperatura de transición; hay que recordar que la medición de la temperatura de transición vítrea es un intervalo de temperatura donde las macromoléculas de polímero cambian de una configuración de carácter amorfo a otra configuración de carácter vítreo, es decir con propiedades del estado vítreo. Este cambio no es instantáneo, es un cambio discreto de ahí que sea representado por un intervalo de temperatura.

En la Figura 14 se presenta el análisis térmico de un homopolímero de isopreno en forma de estrella de cuatro ramas. El cambio en la pendiente es una transición térmica, este cambio representa la temperatura de transición vítrea del poliisopreno.

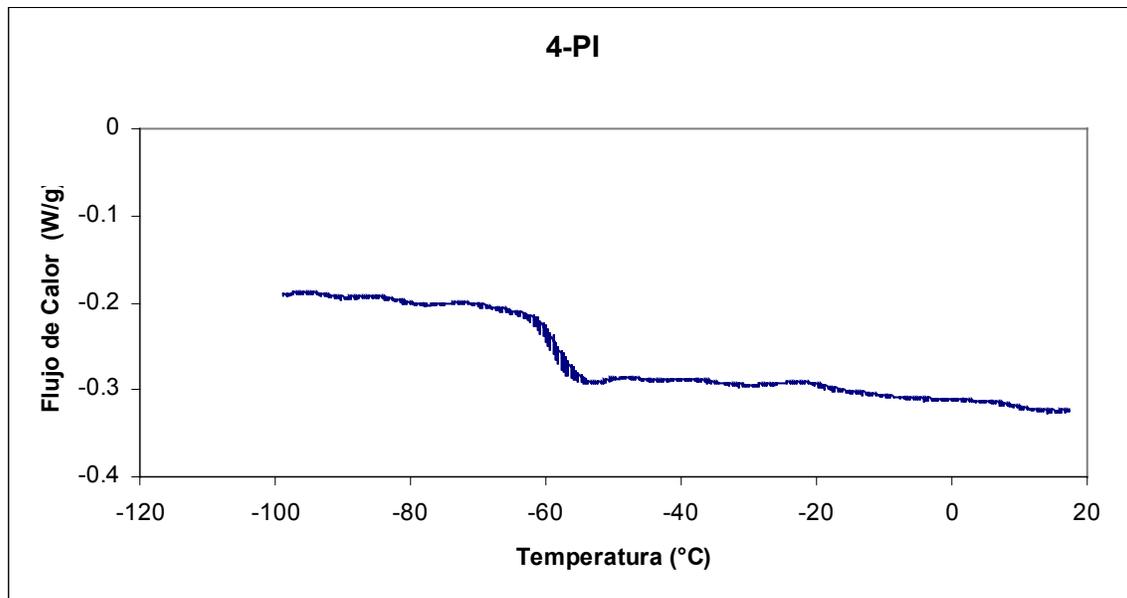


Figura 14. Termograma de poliisopreno de cuatro ramas.

El valor de la temperatura de transición vítrea correspondiente al poliisopreno reportado en la literatura es de -73°C ⁶. En la Figura 14, se observa la transición térmica del poliisopreno de cuatro ramas que tiene un valor de -59.00°C , la diferencia de este valor respecto del reportado radica en la microestructura, el peso molecular y la posibilidad de que presente entrecruzamiento en la macromolécula, en cambio el polímero sintetizado no presenta entrecruzamiento es un bloque perfecto de poliisopreno.

REOMETRÍA.

La caracterización reométrica se realizó a las muestras de copolímeros estireno-butadieno lineal y ramificados de tres y cuatro ramas. De ellos se obtuvo el espectro mecánico dinámico de los módulos de almacenamiento (G') y del módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), en una ventana de observación de 0.1 a 100 rad/s y en una geometría de placas paralelas a temperatura constante de 120°C .

La Figura 15 muestra que las muestras de copolímeros ramificados tienen un módulo de almacenamiento (G') mayor que el módulo de pérdida (G''). Esto significa que el carácter elástico de las muestras de copolímero domina sobre el carácter viscoso del material para las tres diferentes estructuras. Con la finalidad de comparar la respuesta reológica del copolímero de cuatro ramas obtenido vía polimerización aniónica, se realizó la reometría de un copolímero estireno-butadieno de cuatro ramas comercial. En la misma Figura 15 se puede ver que la respuesta reológica del copolímero sintetizado en este proyecto es muy similar a la respuesta de la muestra con la misma estructura producido comercialmente. Esto quiere decir que las estrellas de copolímero de cuatro ramas, del copolímero sintetizado en el laboratorio, predominan en el comportamiento reológico de la muestra sabiendo que ésta es una mezcla de estrellas de copolímero y cadenas de copolímero lineales. Así pues, dicho copolímero presenta prácticamente el mismo comportamiento que el copolímero ramificado comercial. Esta comparación permite afirmar que se lograron acoplar cadenas de copolímero y por lo tanto se formaron las estrellas de cuatro ramas ya que su respuesta mecánica es muy similar al copolímero ramificado comercial.

Por otra parte, en la Figura 15 también se pone en evidencia que el copolímero en forma de estrella de cuatro ramas responde mecánicamente de manera muy diferente al copolímero de tres ramas y éste a su vez responde de manera diferente respecto al copolímero de dos ramas. Estos resultados indican que la respuesta reológica está en función de la arquitectura de las macromoléculas de copolímero acoplado. En cuanto a su resistencia a la deformación, el copolímero de cuatro ramas tiene los mayores valores del módulo de almacenamiento (G') lo cual indica que la arquitectura de cuatro ramas permite estructurarse más que las otras arquitecturas.

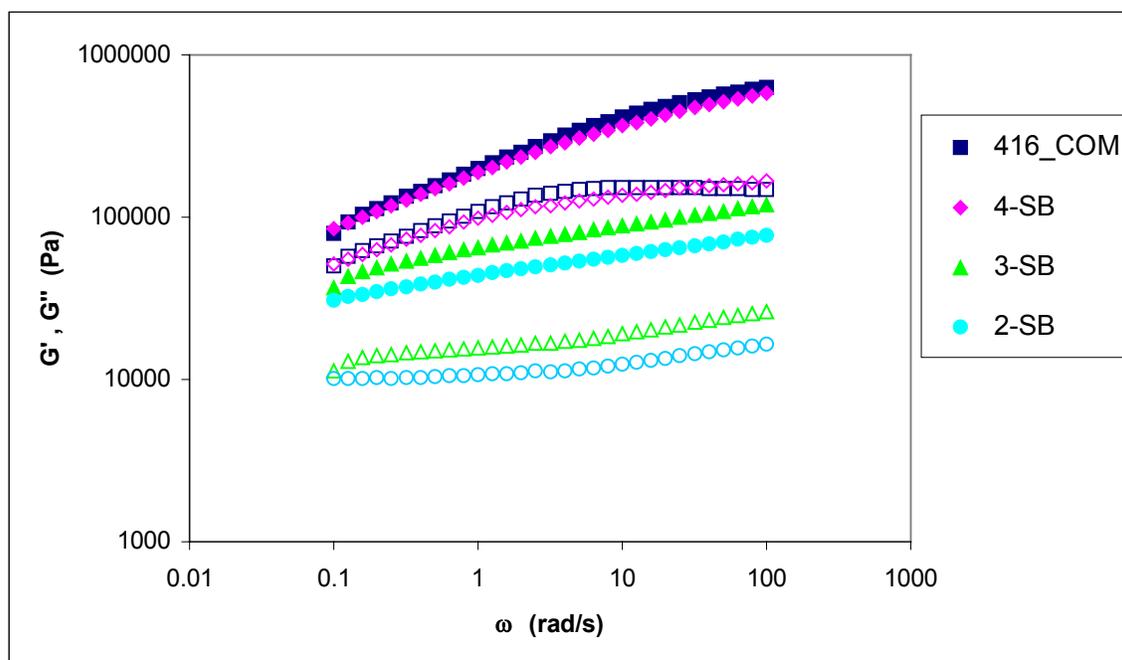


Figura 15. Espectro mecánico dinámico. G' ■ , G'' □.

En la Figura 16 se muestra el módulo complejo (G^*) en función de la frecuencia (ω). El módulo complejo es el resultado de la suma de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'').

La tendencia del módulo complejo de las muestras de copolímero de cuatro ramas son semejantes, es el mismo comportamiento reológico del copolímero sintetizado en este trabajo y del producido comercialmente. La tendencia de los copolímeros de tres y dos ramas es similar sin embargo muestran diferencias en la magnitud de los valores del módulo complejo. Ahora, la diferencia es significativa si se compara la curva del copolímero de cuatro ramas respecto de aquel de tres o dos ramas, cobra importancia la arquitectura del copolímero ramificado sobre el módulo complejo.

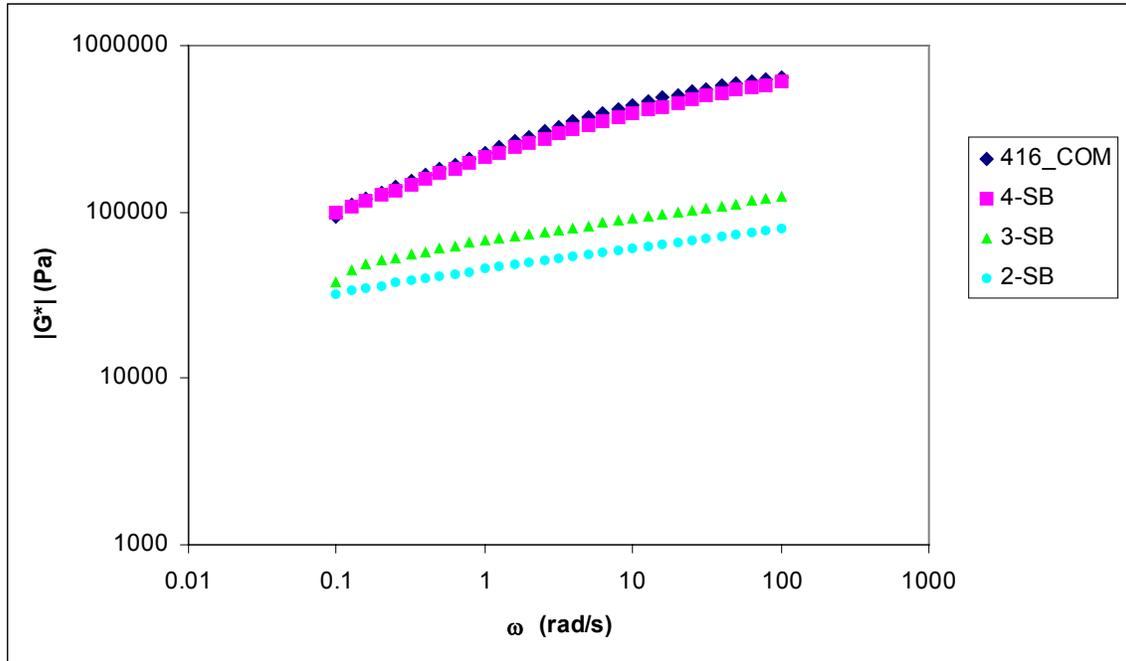


Figura 16. Gráfica $|G^*|$ vs. ω .

La Figura 17 muestra la curva de tangente del ángulo ($\tan \delta$) en función de la frecuencia (ω). La tangente del ángulo es igual a G''/G' , esta es la relación viscoelástica.

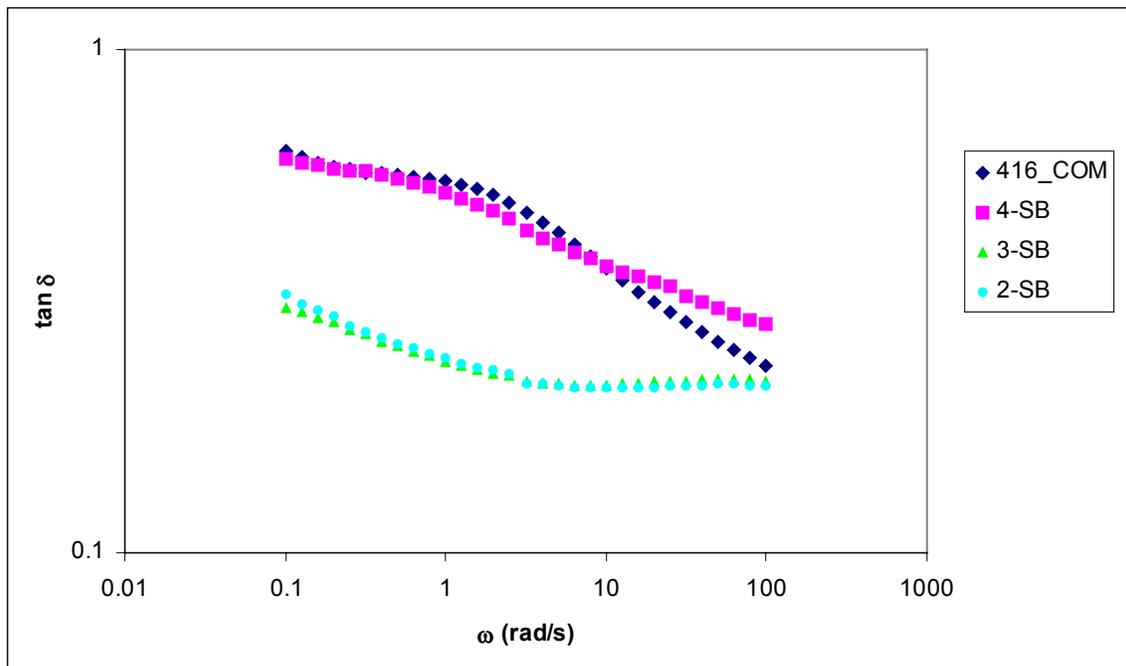


Figura 17. Gráfica $\tan \delta$ vs. ω .

Primero, la comparación entre los dos copolímeros ramificados de cuatro ramas, en el intervalo de frecuencia desde 0.1 rad/s hasta 10 rad/s ambos copolímeros tienen el mismo comportamiento salvo el copolímero comercial el cual muestra un carácter ligeramente más viscoso que el que presenta el copolímero sintetizado en este proyecto. En el intervalo de 10 rad/s hasta 100 rad/s sucede una inversión, el comportamiento de los copolímeros se invierte, ahora el copolímero comercial tiene un carácter más elástico que el copolímero sintetizado en este trabajo, este último es más viscoso en dicho intervalo de frecuencia.

Para los copolímeros de tres y dos ramas el comportamiento de la relación viscoelástica es prácticamente el mismo. En el intervalo de frecuencias que va desde 0.1 rad/s hasta aproximadamente 5 rad/s ambos copolímeros incrementan su carácter elástico conforme aumenta la frecuencia. De 5 rad/s a 100 rad/s el comportamiento es uniforme, no se observan cambios significativos de la relación viscoelástica.

En la Figura 18 denominada diagrama de Black se observan las diferencias entre las arquitecturas de cuatro, tres y dos ramas, corroborando el comportamiento predominantemente elástico del copolímero de cuatro ramas.

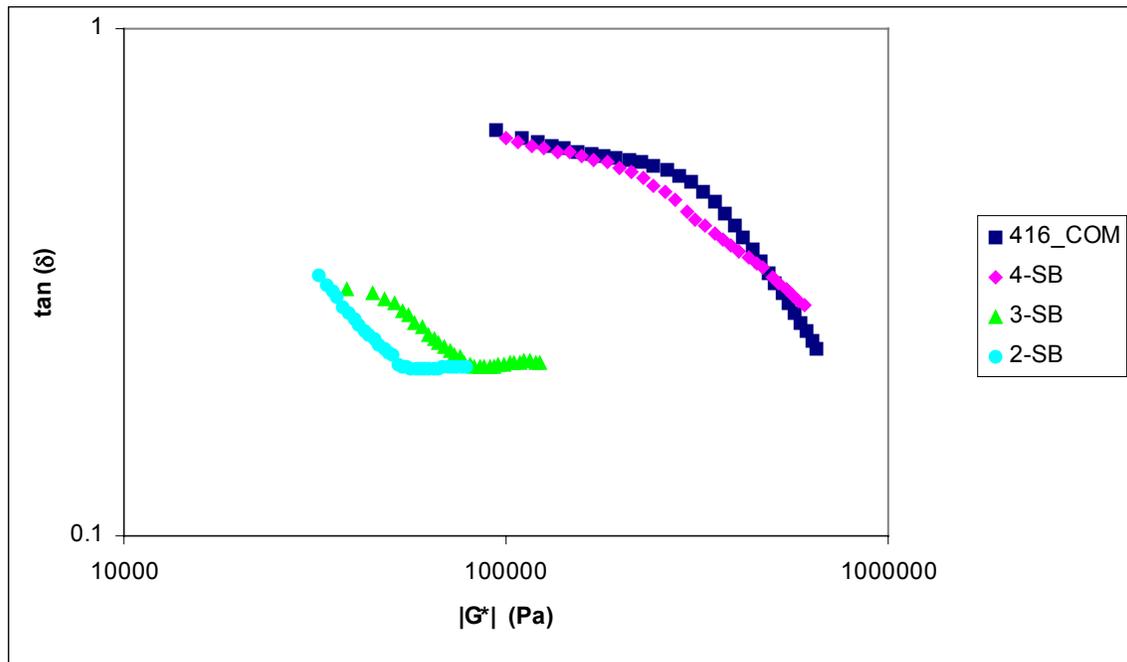


Figura 18. Diagrama de Black.

En esta Figura se observa que la magnitud viscoelástica para el polímero de tres ramas es mayor que para el de dos ramas. Posteriormente, en ambos polímeros presentan una transición donde la relación viscoelástica se vuelve constante.

Por otra parte este diagrama permite corroborar que los polímeros de cuatro ramas tienen un carácter predominantemente elástico en comparación con los polímeros menos ramificados. En el polímero comercial se observa que el carácter viscoso predomina en un intervalo del espectro, sufre una inversión del comportamiento hacia más elástico mientras que el polímero sintetizado mantiene su carácter elástico en el intervalo estudiado.

Finalmente, este tipo de análisis reológico de las muestras de polímero es ampliamente utilizado en el área de polímeros y para explicar el comportamiento de los asfaltos modificados.

CONCLUSIONES.

Aprovechando el carácter viviente de la polimerización aniónica en disolución se pueden obtener diferentes arquitecturas moleculares.

Los copolímeros sintetizados en este trabajo no están completamente acoplados como muestra la cromatografía, sin embargo los agentes de acoplamiento utilizados: SiCl_4 , SiHCl_3 y $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ permitieron obtener polímeros con arquitecturas de cuatro, tres y dos ramas mayoritariamente.

El análisis térmico de los materiales evidencia la composición de bloques perfectos de copolímero dado que se observa una sola transición correspondiente al bloque elastomérico.

El comportamiento térmico de los materiales obtenidos no depende de la arquitectura molecular.

El comportamiento reológico del polímero sintetizado a partir del SiCl_4 es similar al del copolímero comercial de cuatro ramas.

La respuesta mecánica de los copolímeros ramificados depende de la arquitectura macromolecular del material (cuatro, tres y dos ramas).

El copolímero de cuatro ramas exhibió los mayores valores del módulo de almacenamiento (G'), lo cual indica que la arquitectura de cuatro ramas permite estructurarse más que las otras arquitecturas.

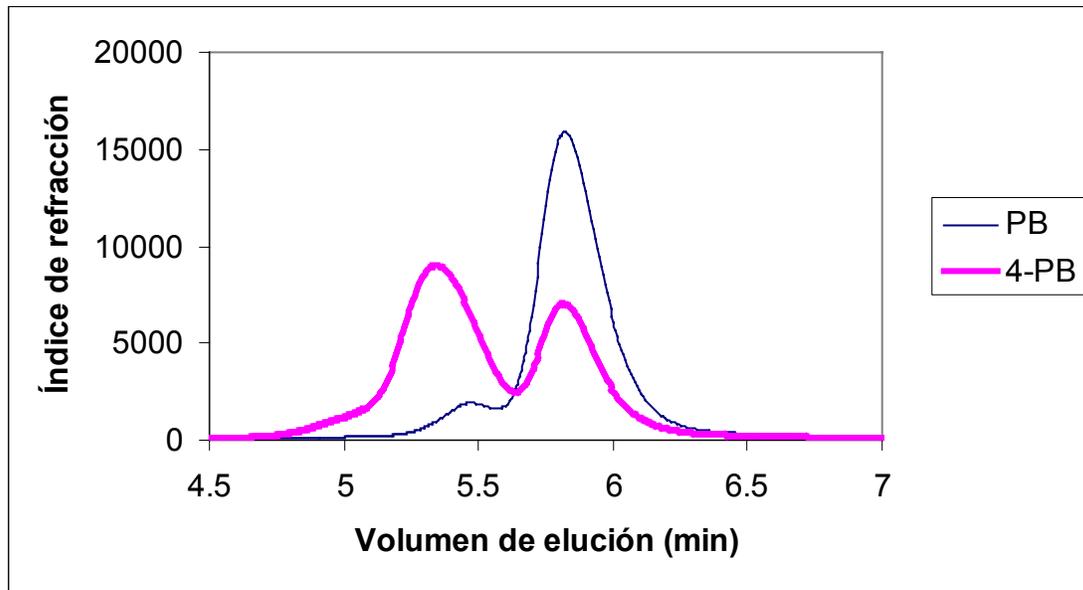
BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ Seymour R. B. Introducción a la Química de los Polímeros. Reverté S. A. 3ª. Edición. 1995.
- ² Hsieh H.L., Quirk R.P. Anionic polymerization: principles and practical applications. New York: Marcel Dekker; 1996.
- ³ Quirk R. P. , Guo Y. , Wesdemiotis C. , Arnould M. A. Polymer, 2004, 45, 3423.
- ⁴ Swarc M., Nature. 1965, 178, 1168.
- ⁵ Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H., Chem. Rev., 2001., 101, 3747.
- ⁶ Odian G. Principles of polimerization. 3a. Edición. John Willey and Sons Inc. 1991.
- ⁷ Fontanill M. 36. Thermal Analysis in Comprehensive Polymer Science: Synthesis, Characterization , Reactions and Applications of Polymers. Edited by G. Allen and J.C. Bevington Vol. 3 Pergamon Press 1989.
- ⁸ Steffe J.F., Rheological Methods in Food Process Engineering. Freeman Press. 1992.

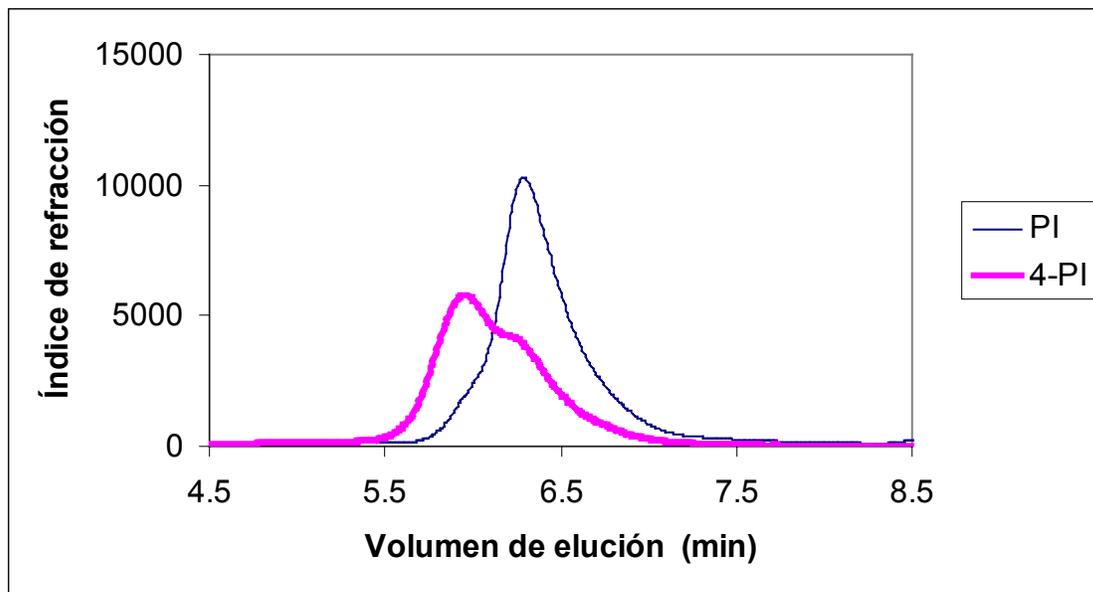
ANEXO.

1. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL. (GPC).

HOMOPOLÍMEROS.

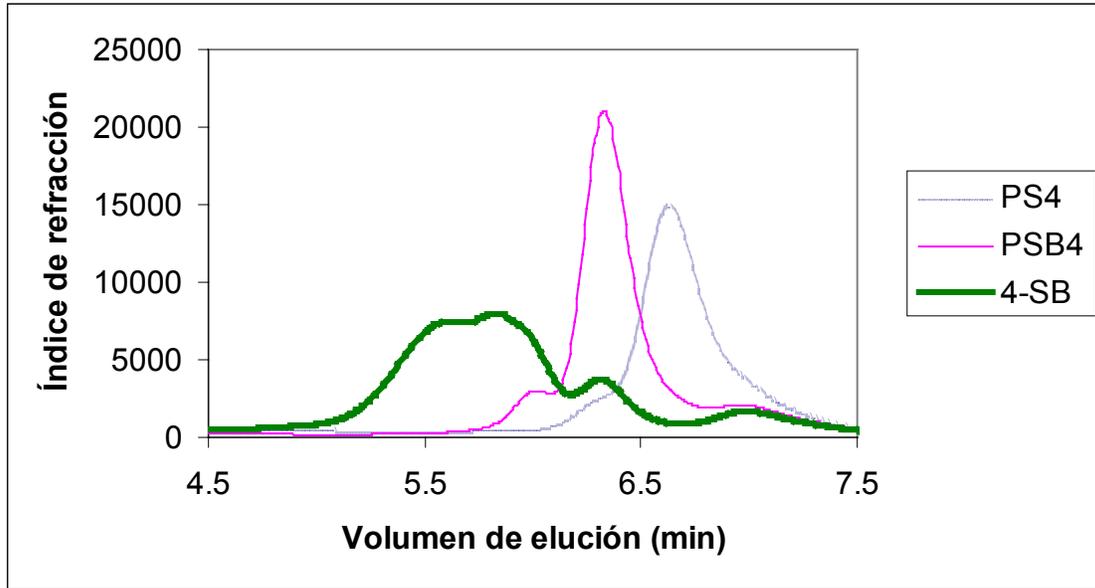


Polibutadieno. 4 ramas.

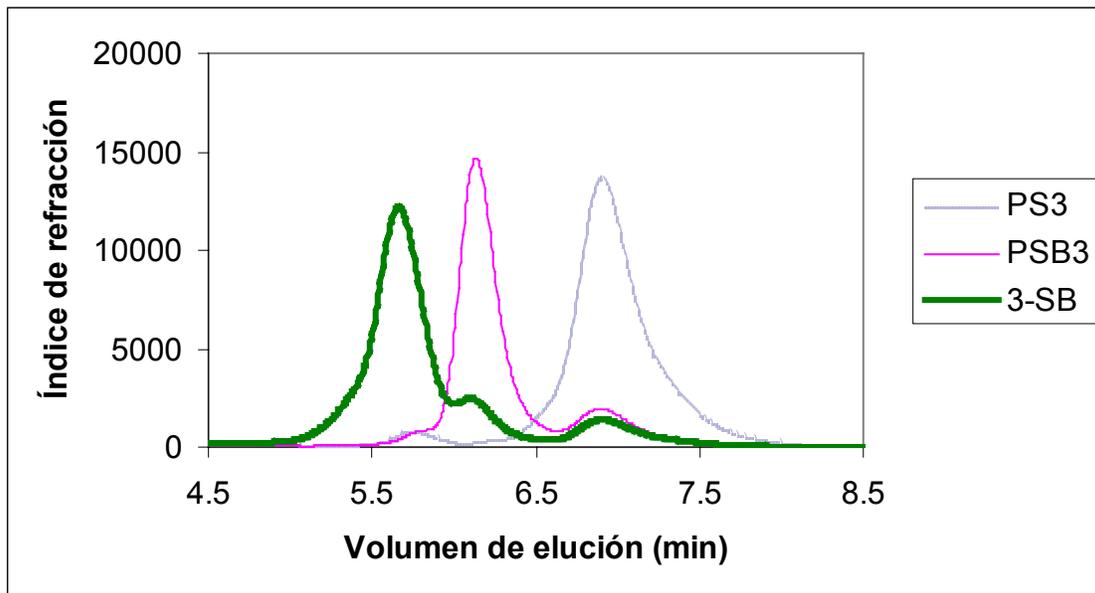


Poliisopreno. 4 ramas.

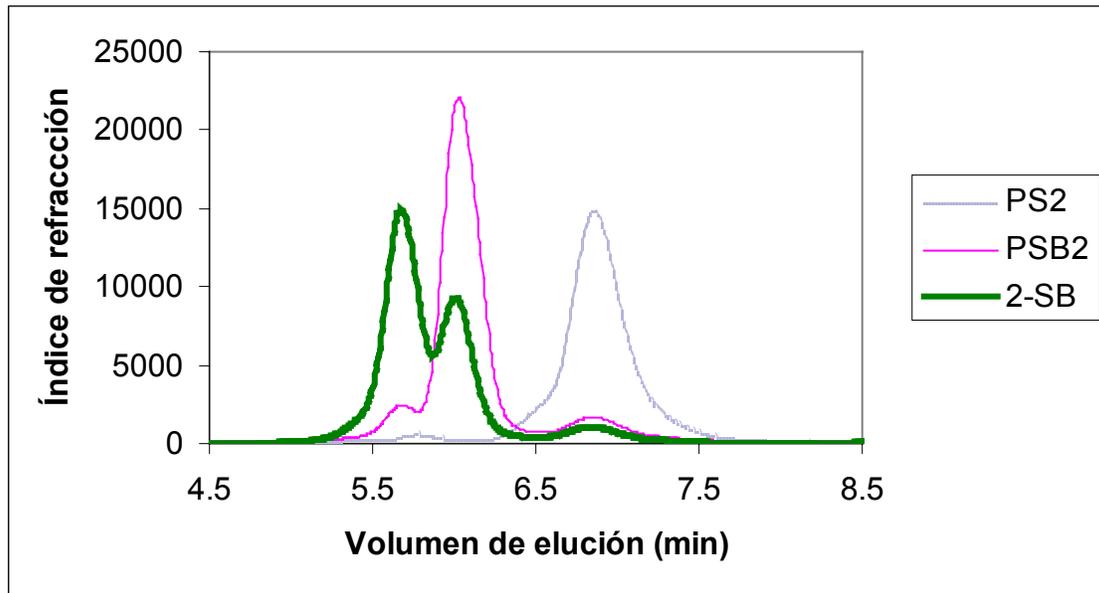
COPOLÍMEROS.



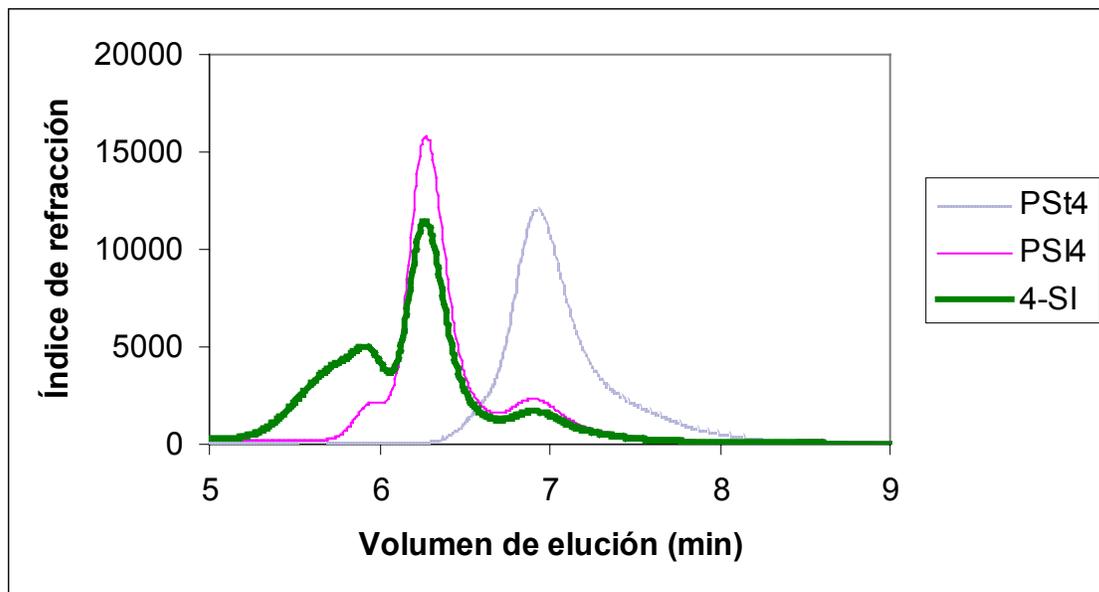
Poli(estireno-butadieno) 4 ramas.



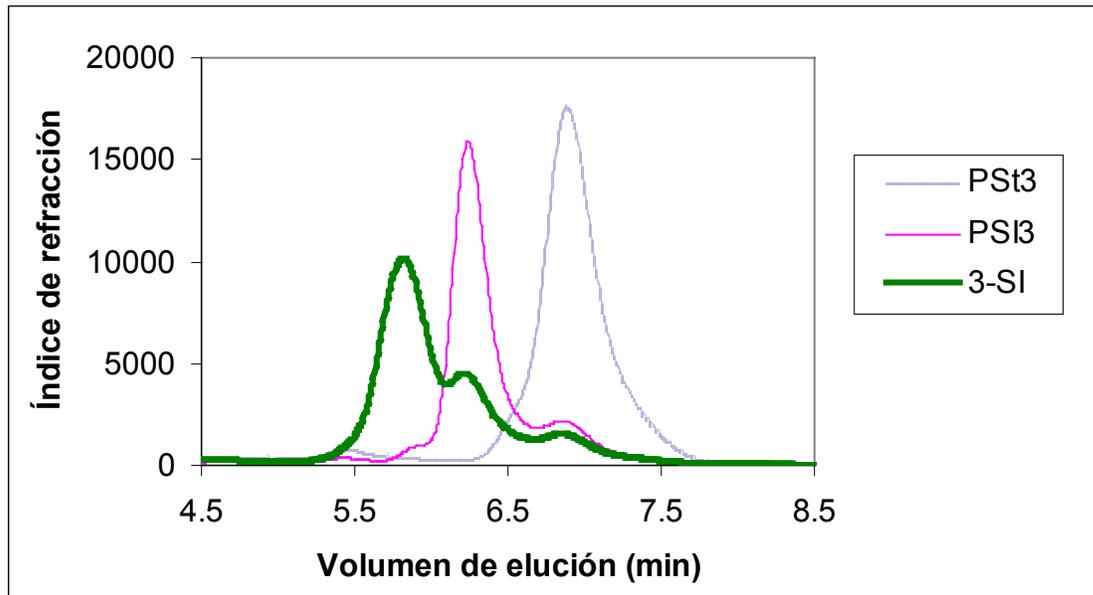
Poli(estireno-butadieno) 3 ramas.



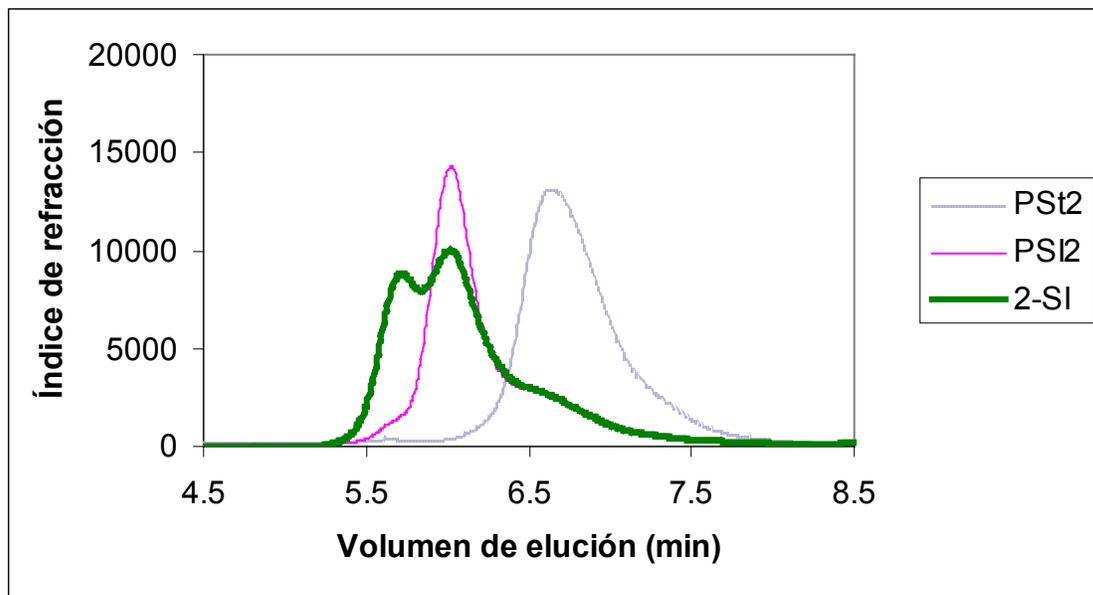
Poli(estireno-butadieno) 2 ramas.



Poli(estireno-isopreno) 4 ramas.



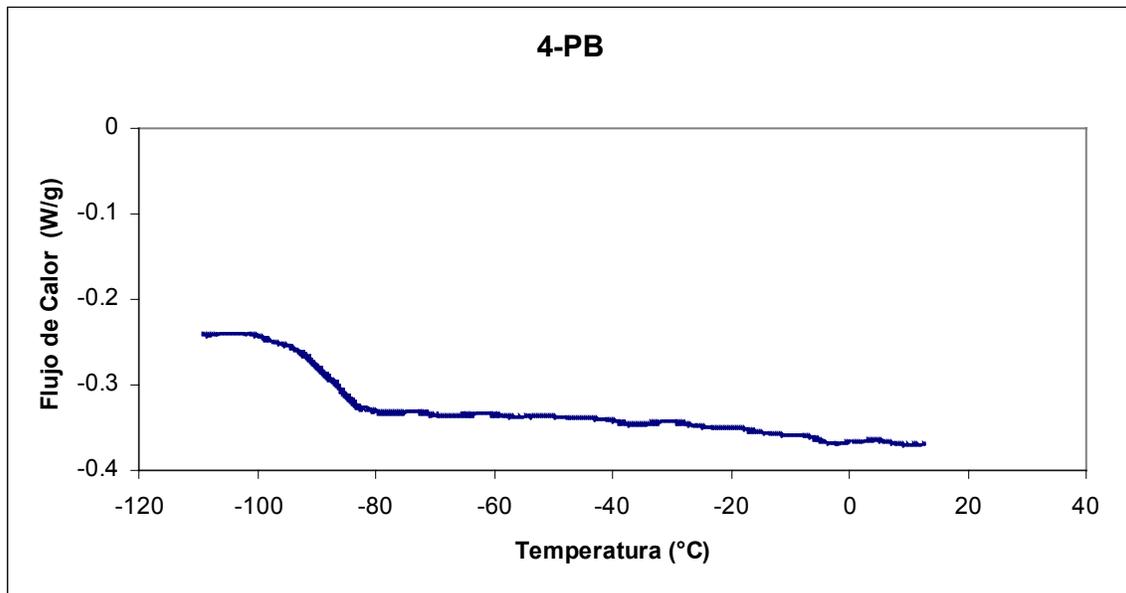
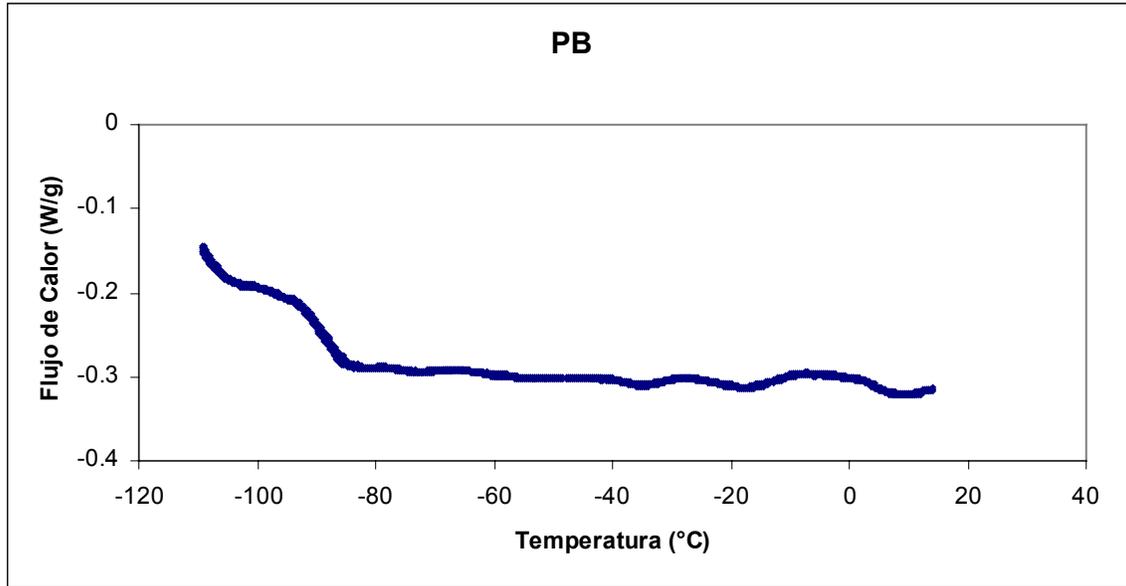
Poli(estireno-isopreno) 3 ramas.



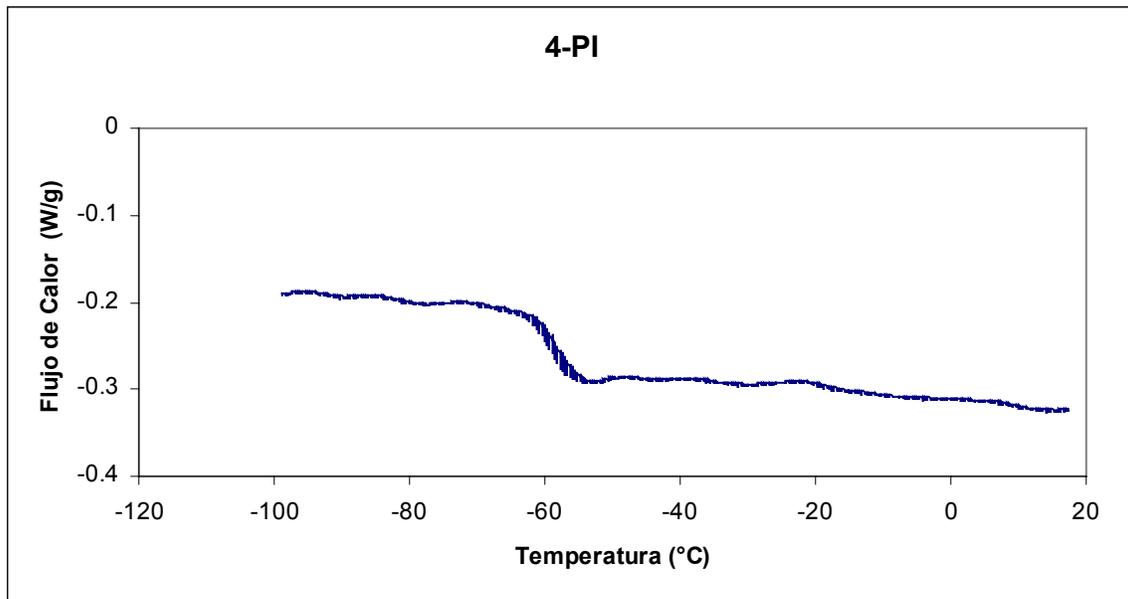
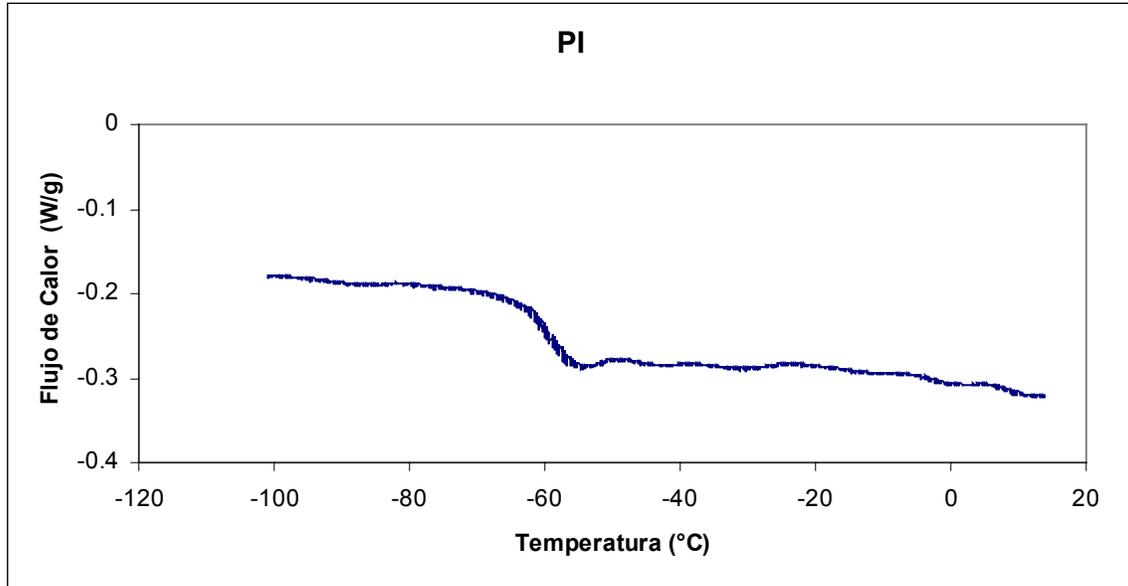
Poli(estireno-isopreno) 2 ramas.

2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO. (DSC).

HOMOPOLÍMEROS.

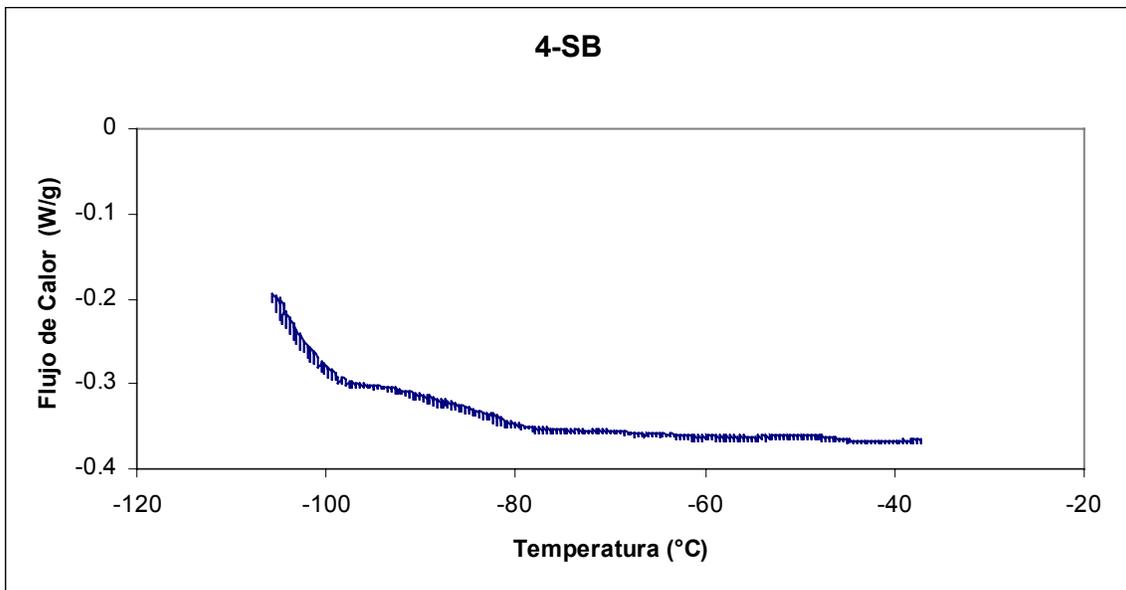
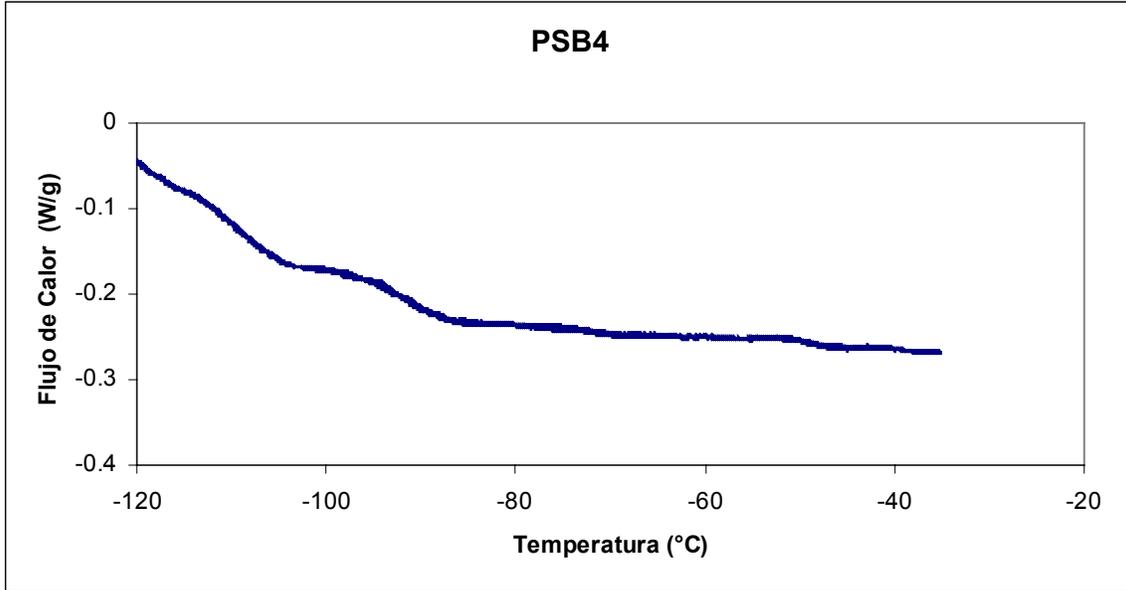


Polibutadieno. 4 ramas.

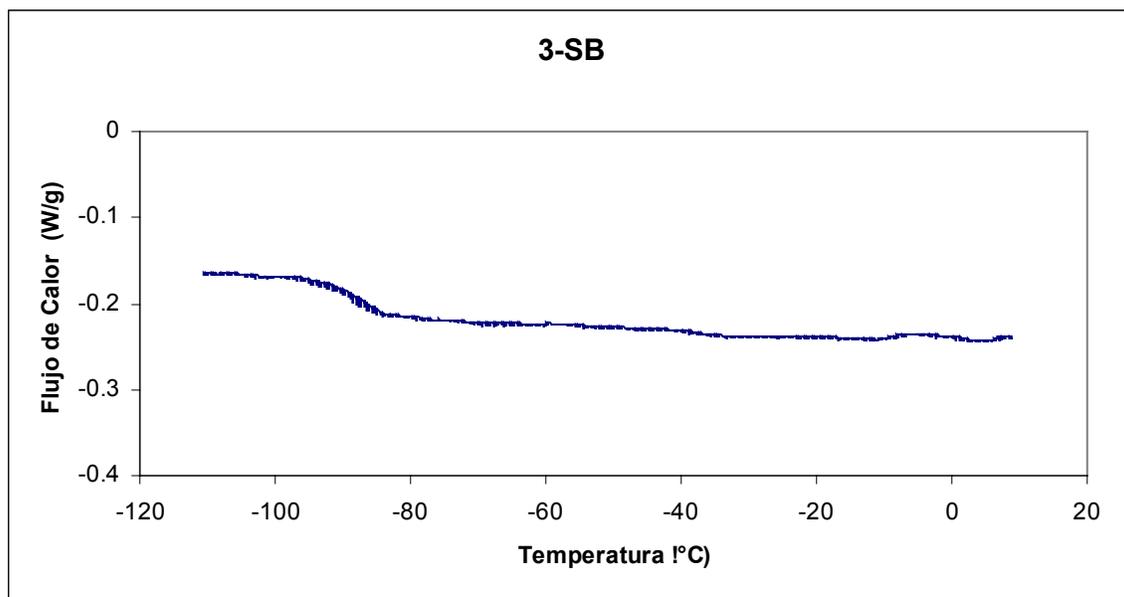
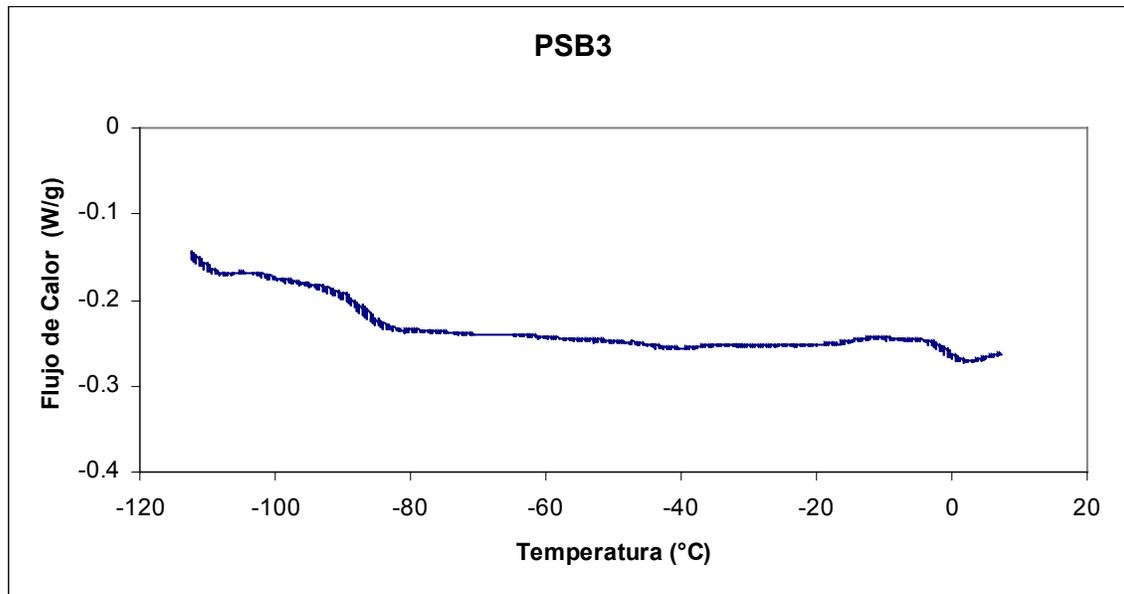


Poliisopreno. 4 ramas.

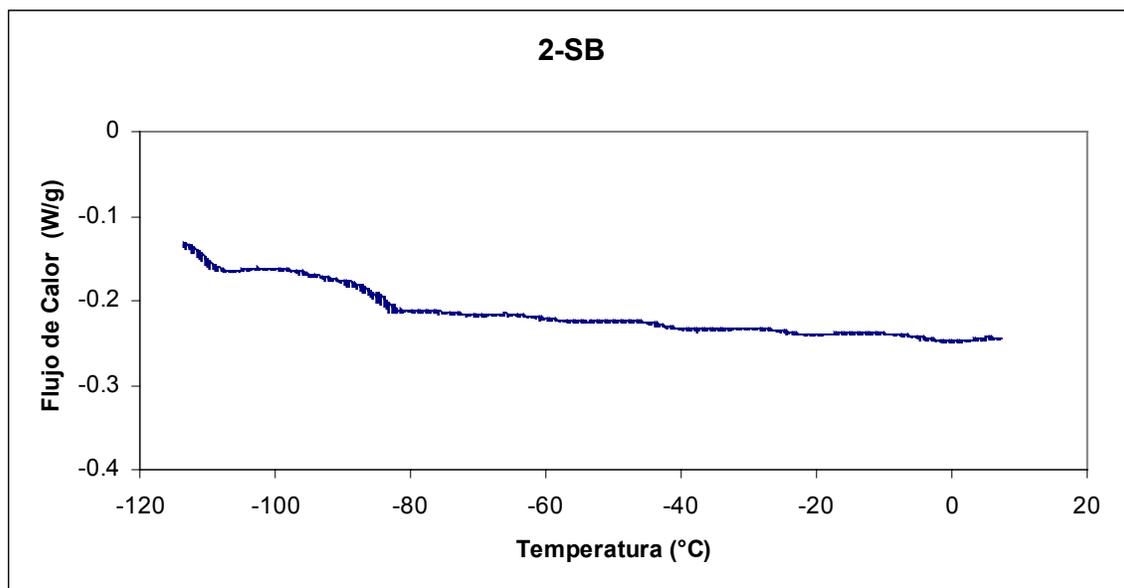
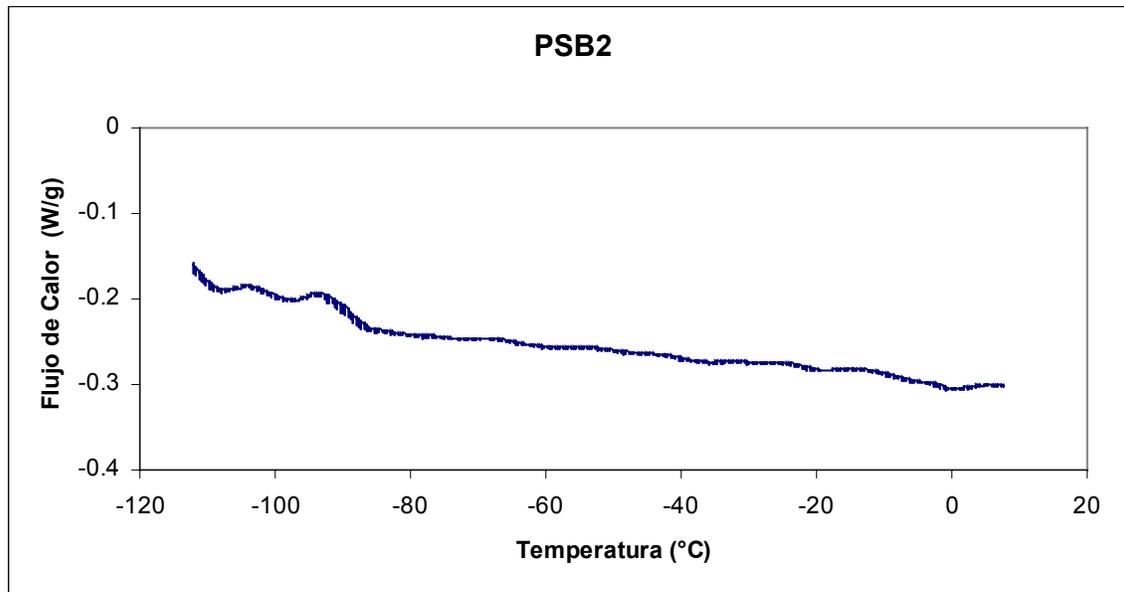
COPOLÍMEROS.



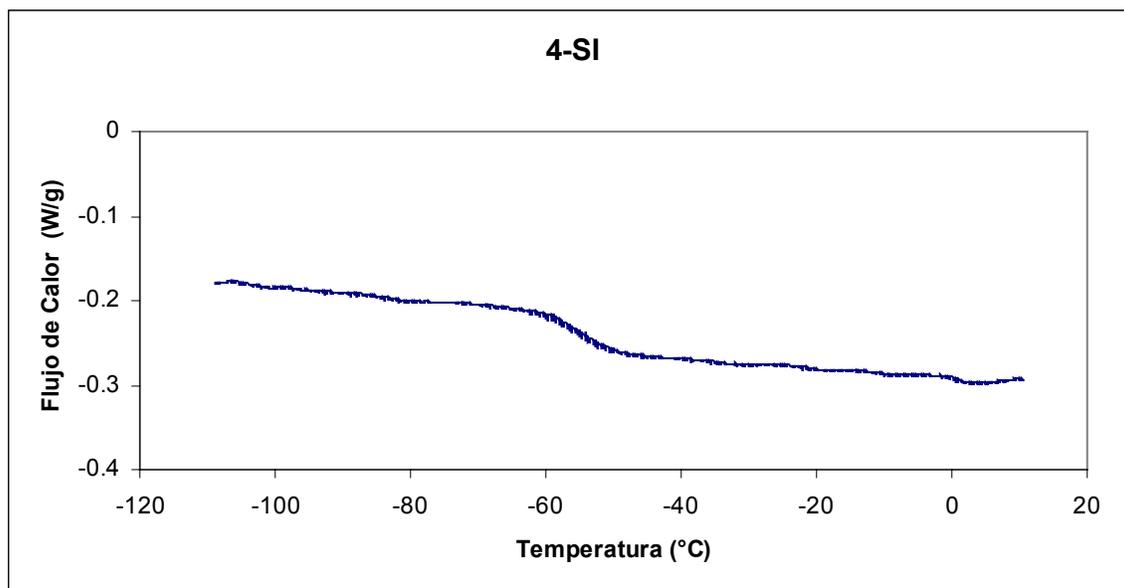
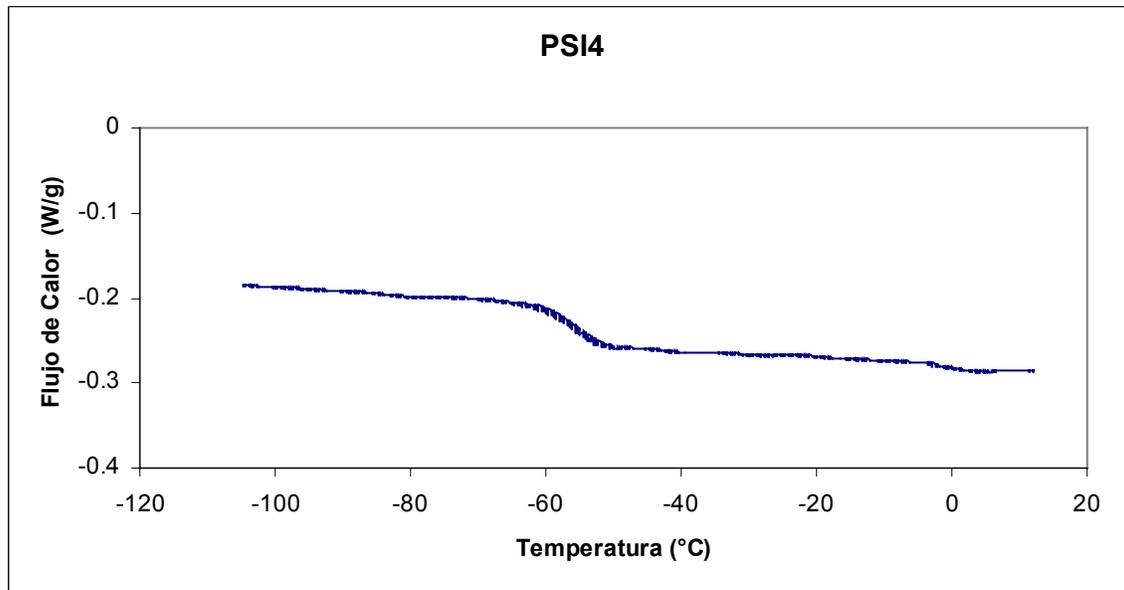
Poli(estireno-butadieno) 4 ramas.



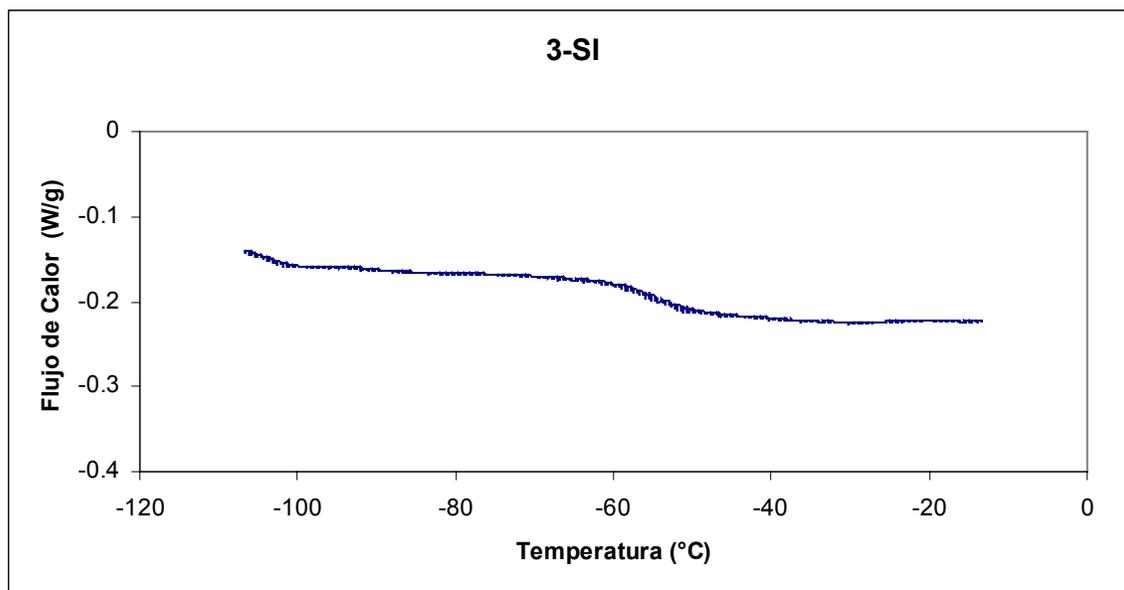
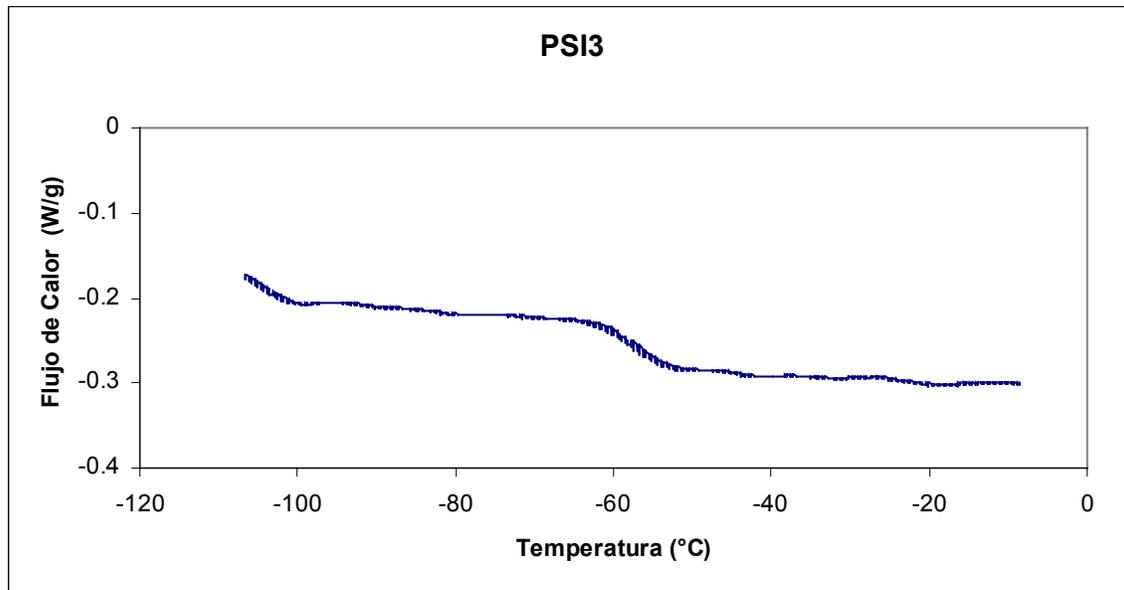
Poli(estireno-butadieno) 3 ramas.



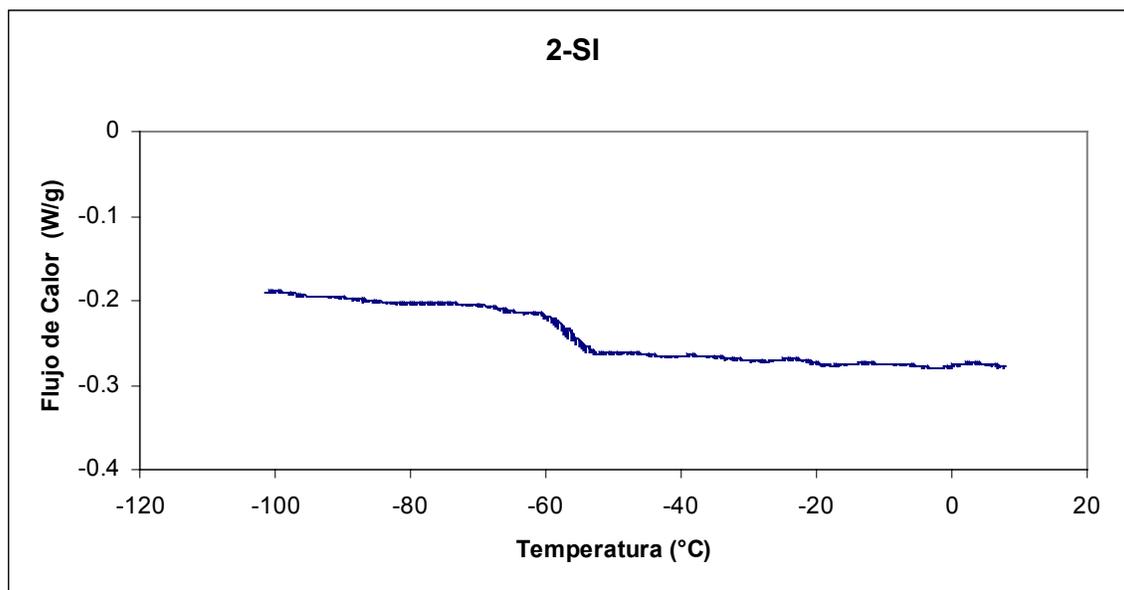
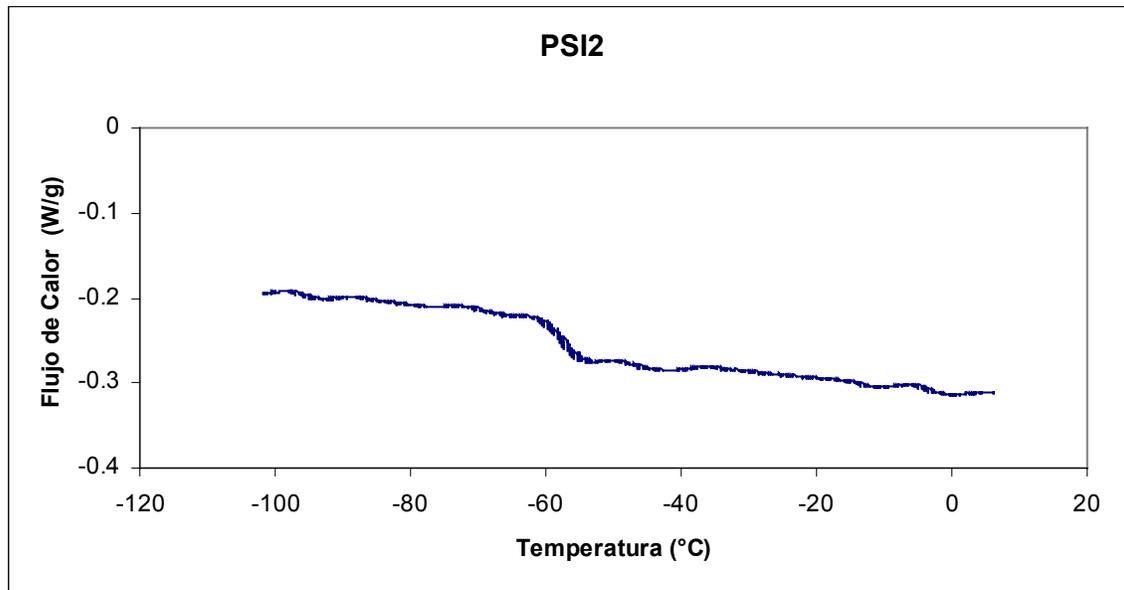
Poli(estireno-butadieno) 2 ramas.



Poli(estireno-isopreno) 4 ramas.



Poli(estireno-isopreno) 3 ramas.



Poli(estireno-isopreno) 2 ramas.