



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
QUÍMICA – PROCESOS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE POLI(ETILENGLICOL)
Y POLI(DIENOS)

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
NAVARRO AMADOR RICARDO

TUTOR PRINCIPAL
Dr. RAFAEL HERRERA NÁJERA INGENIERÍA QUÍMICA

MÉXICO, D. F. DICIEMBRE 2013



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.

Contenido

Resumen.....	1
Introducción	4
Hipótesis y Objetivos de la Investigación	5
1. Marco Teórico.....	6
1.1 Polimerización Aniónica Viviente.....	6
1.1.1 Mecanismo de reacción de la polimerización aniónica viviente.....	9
1.2 Monómeros, Iniciadores y disolventes.....	11
1.2.1 Polimerización aniónica de dienos	13
1.3 Funcionalización de Polímeros.....	15
1.3.1 Funcionalización de final de Cadena con Agentes Electrofílicos	16
1.3.2 Hidroxilación.....	16
1.3.3 Mecanismo de Reacción.....	17
1.4 Copolímeros en Bloque.....	17
1.4.1 Copolímeros en Bloque Anfífilos.....	18
1.4.2 Mecanismo de Reacción.....	18
1.5 Caracterización de Polímeros.....	19
1.5.1 Cromatografía de Permeación en Gel.....	19
1.5.2 Resonancia Magnética Nuclear	22
1.5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido	26
1.5.2.1 Transición Vítrea.....	27
1.6.2.2 Fusión.....	28
1.6.2.3 Cristalización.....	29
1.6.2.4 Reometría de Polímeros.....	29
2. Método Experimental.....	32
2.1 Polimerización y Funcionalización.....	34
2.2 Síntesis de Copolímero de PBd-PEG.....	38
2.3 Caracterización.....	40
2.3.1 Caracterización por GPC.....	40
2.3.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear.....	40

2.3.4 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido	41
2.3.4 Caracterización por Reometría	41
3. Presentación y Análisis de Resultados.....	43
3.1 Estudio de Cromatografía de Permeación en Gel	43
3.2 Estudio de Resonancia Magnética Nuclear.....	47
3.3 Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido.....	60
3.4 Análisis Reométrico	67
4. Conclusiones	71
Bibliografía	73
Apendice I. Cromatogramas.....	75
Apendice 2. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.	82
Apendice 3. Estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido.....	91

Agradecimientos

*A Dios por permitirme realizarme en uno
más de mis objetivos.*

*A mi esposa, mis padres y mi hermano que
siempre estuvieron ahí para apoyarme y
darme ánimo cuando lo necesité.*

*A mis sobrinas que, aunque me distraían
mucho, siempre me regalan muchas
sonrisas.*

*A mi querida abuelita, que en estos
momentos me envía su apoyo desde otro
plano.*

*A mi asesor por la paciencia, el tiempo y el
trabajo hacia mi persona.*

*A mis amigos Mily, Mimi, Fernando,
Eduardo, Luis y Emmanuel que siempre
estuvieron para tenderme la mano y
cuando necesité de su ayuda.*

*A todas aquellas personas con las que
compartí y conviví durante esta temporada
pues no sólo me ayudaron
académicamente, sino también como
persona.*

Índice de Tablas y Figuras

Figura 1.1. Estructuras del 1,3-Butadieno y del Isopreno	13
Figura 1.2. Diferentes isómeros del polibutadieno	14
Figura 1.3 Posibles isómeros de la polimerización del isopreno	15
Figura 1.4 Mecanismo de reacción del ataque a epóxidos por parte de un agente nucleofílico	17
Figura 1.5 Mecanismo de reacción entre un Cloruro de Acilo y un alcohol.	19
Figura 1.6 Distribución del peso molecular de un polímero.	20
Figura 1.7. Principio de funcionamiento de la técnica GPC.	22
Figura 1.8. Espectro ^1H NMR del alcohol metílico.	24
Figura 1.9. Principio de funcionamiento del espectrómetro NMR.	25
Figura 1.10. Espectro de ^1H NMR de Polibutadieno y de Polibutadieno funcionalizado con un grupo hidroxilo	26
Figura 1.11. Esquema de un diagrama de DSC que muestra transiciones posibles	27
Figura 1.12 Escama de la curva de Modulo-Temperatura que muestra varias regiones del comportamiento viscoelástico	30
Tabla 2.1 Reactivos y solventes	32
Figura 2.1 Estructuras de algunos compuestos relevantes utilizados en la síntesis: (a) Óxido de Propileno; (b) Cloruro de tereftaloilo; (c) Polietilenglicol	34
Figura 2.2 Esquema del sistema de polimerización utilizada en la Polimerización aniónica de dienos	35
Figura 3.1 Cromatograma y Valores de peso Molecular y polidispersidad de Polibutadieno (PBd1810) sin funcionalizar	43
Figura 3.2 Cromatograma y Valores de Peso Molecular y Polidispersidad de Polibutadieno (PBdOH1810) Funcionalizado	44
Tabla 3.1. Peso molecular y polidispersidad de homopolímeros de Polibutadieno y Poli-isopreno	45

Fig. 3.3 Cromatograma y Valores de Peso Molecular y Polidispersidad de un copolímero de poli(butadieno)-b-Poli(etilenglicol) (PbdOH50-PEG5000)	46
Figura 3.4 Cromatograma y Valores de Peso Molecular y Polidispersidad del Copolímero de Poli(isipreno)-Polietilenglicol (PIOH1710-PEG5)	47
Figura 3.5 a)Espectro de NMR de Polibutadieno sin funcionalizar (PBd1810), b) estructura para la base del análisis	48
Figura 3.6 Polibutadieno funcionalizado con óxido de propileno/THF (PBdOH1810)	49
Tabla 3.2. Porcentaje de vinilos encontrados en las muestras de polidienos funcionalizados	49
Figura 3.7 Polibutadieno Funcionalizado con óxido de propileno puro (PBd2401)	50
Figura 3.8. Señales correspondientes a los grupos hidroxilo en el polibutadieno funcionalizado PBdOH1810.	52
Figura 3.9 Estructura de Poli(isopreno) Funcionalizado	53
Figura 3.10 Espectro de RMN de Poli-isopreno (PI1710)	53
Figura 3.11 Espectro de RMN de Poli-isopreno funcionalizado (PIOH1710).	54
Figura 3.12 Zona del espectro de RMN correspondiente a la señal del grupo hidroxilo en el poli-isopreno funcionalizado (PIOH1710).	55
Figura 3.13 Espectro 1HNMR de a)Región los picos de CH3-cis y trans b) la región vinílica del 1,2 y el 1,4	56
Tabla 3.3 Distribución de la microestructura del poliisopreno	57
Figura 3.13 a)Estructura del copolímero de Poli(butadieno)-Poli(etilenglicol), b) Estructura del Polibutadieno acoplado al cloruro de tereftaloilo.	58
Figura 3.14 Polibutadieno (PBdOH50) acoplado con cloruro de tereftaloilo	58
Figura 3.15 Copolímero de Polietilenglicol-Polibutadieno (PBd50-PEG5)	59
Figura 3.16 Copolímero de Polietilenglicol-Poliisopreno (PI1710-PEG50)	60
Fig. 3.17 Termograma de Polibutadieno Funcionalizado (PBd50)	61
Fig.3.18 Termograma de Poli(etilenglicol) de 2000 g/mol, PEG2.	62
Tabla 3.4. Grado de Cristalinidad del PEG utilizado mediante el método de calorimetría diferencial de barrido.	63
Figura 3.19 Termograma de Poli(etilenglicol) de 5000 g/mol, PEG5.	64

Fig. 3.20 Termograma del copolímero de Polibutadieno-Polietilenglicol (PBd5-PEG2)	64
Figura 3.21 Termograma de Poli(isopreno)-Polietilenglicol, PI1710-PEG2	65
Figura 3.22. Termograma de Polibutadieno-Polietilenglicol, PBd50-PEG5	66
Tabla 3.5. Temperatura de Fusión (Tf) y temperatura de cristalización de enfriamiento (Tc) de copolímeros de poli(etilenglicol)-b-poli(dieno).	67
Figura 3.23. Barrido de temperatura para PEG5 a una frecuencia de 1 Hz y una deformación fija del 1% en la zona viscoelástica lineal.	68
Figura 3.24. Barrido de temperatura para el copolímero de PBd50-PEG5 a una frecuencia de 1 Hz y una deformación fija del 1% en la zona viscoelástica lineal	69
Figura 25. Barrido de temperatura para el copolímero de PI1710-PEG5 a una frecuencia de 1 Hz y una deformación fija del 1% en la zona viscoelástica lineal	69
Figura 25. Barrido de temperatura para el copolímero de PI1710-PEG5 a una frecuencia de 1 Hz y una deformación fija del 1% en la zona viscoelástica lineal	69

Abstract

This work consists in the synthesis and characterization of copolymers of Poly(ethyleneglycol) with two poly(dienes), the Poly(buthadiene) and the Poly(isoprene).

This work took place in the Polymer Laboratory (Laboratory 213) of the Chemistry Department of the UNAM.

To achieve the synthesis of the desired material, a two steps procedure was used: first, the synthesis of the functionalized poly(dienes) with an hydroxyl group through anionic vinyl polymerization, secondly, the formation of the copolymer through a coupling reaction with the poly(ethyleneglycol).

Anionic synthesis took place in a hermetic glass reactor, to avoid any kind of impurity that could interfere in the polymerization process. A titration method with phenantroline was used to eliminate poisons to the reaction, with the use of n-buthyllithium as initiator at 70°C and ciclohexano as solvent. The functionalization was performed as a termination reaction with propylene oxide dissolved in tetrahydrofuran. The copolymer synthesis was made with a coupling reaction of the polymers with terephthaloyl chloride.

The obtained product was analyzed with Gel Permeation Chromatography (GPC), Nuclear Magnetic Resonance (RMN), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Rheometry. These results proved the functionalization of the diene polymers and the formation of the copolymer. Also, the measure of the thermal and the rheological properties proved the formation of the copolymer.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de copolímeros de Poli(etilenglicol) con dos polidienos, el poli(butadieno) y el poli(isopreno).

El trabajo se realizó en el Laboratorio de Polímeros (Laboratorio 213) de la facultad de Química de la UNAM.

Para lograr la síntesis del material deseado se procedió en dos etapas generales: la síntesis de los polidienos funcionalizados con un grupo hidroxilo por vía aniónica para posteriormente, en la segunda etapa, la formación del copolímero mediante una reacción de acoplamiento con el poli(etilenglicol).

La síntesis aniónica se llevo a cabo en un reactor de vidrio hermético para evitar en cualquier tipo de contaminante que pudiera afectar en el proceso de polimerización. Se utilizó un método de titulación o de eliminación de venenos con un indicador de fenantrolina y con el mismo iniciador (n-Butillitio) a una temperatura de 70°C y en ciclohexano como solvente para los monómeros. La etapa de funcionalización se llevó a cabo como una reacción de terminación mediante la adición de óxido de propileno disuelto en Tetrahidrofurano para la adición del grupo hidroxilo terminal de la cadena polimérica.

La síntesis del copolímero se realizó mediante una reacción de acoplamiento con cloruro de terftaloilo. En esta etapa el poli(dieno) funcionalizado obtenido mediante la polimerización aniónica, así como el poli(etilenglicol) (Sigma-Aldrich) fueron acoplados al cloruro de tereftalolilo basándose en el principio de la reacción entre un éster con un cloruro de acilo y un alcohol.

El producto obtenido fue analizado mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Resonancia Magnética Nuclear de Protón ($^1\text{H RMN}$), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Reometría.

La cromatografía de permeación se utilizó para caracterizar el peso molecular de los materiales sintetizados (9×10^3 a 5×10^5 Mn). Se verificó que no existieron cambios en el peso molecular de los materiales antes y después de la funcionalización.

En $^1\text{H RMN}$, se pudieron observar las señales características correspondientes al grupo hidroxilo (entre 3 y 4 ppm) de los poli(dienos) funcionalizados, también con este método fue posible identificar las señales correspondientes a los copolímeros de *poli(etilenglicol)-b-poli(dieno)*.

Mediante DSC se caracterizaron los homopolímeros y los copolímeros. Se pudo observar la transición vítrea del polibutadieno a -91°C , así como la temperatura de fusión y de recristalización de los dos homopolímeros de poli(etilenglicol) utilizados, con un peso molecular de 5000 Mn (con temperaturas de 62.9°C y 66.4°C en la fusión y 45.0°C en la cristalización) y de 2000 Mn (temperaturas de 55.2°C en la fusión y 33.4°C en la recristalización), de estos dos materiales también se determinó su grado de cristalinidad con un 94.6% y 82.6%, concordando con lo reportado en otros trabajos (28). En los copolímeros fue posible observar una disminución de entre 1 y 10°C en la temperatura de fusión en el bloque de poli(etilenglicol) y de 3 a 10°C en la temperatura de cristalización, así como el ocultamiento de la transición vítrea del poli(dieno).

Mediante Reometría se corroboraron los resultados observados en la región de fusión y cristalización del material, obteniéndose tendencias similares, así como también un cambio

en la resistencia a la deformación del copolímero con respecto a la del homopolímero de poli(etilenglicol), pues hay un aumento en la elasticidad del copolímero, fenómeno atribuido a la adición del bloque del poli(dieno).

Introducción

La naturaleza se ha encargado de desarrollar compuestos y estructuras con funcionalidades específicas como pueden ser los carbohidratos, los fosfolípidos, las capsidas virales ⁽¹⁾ etcétera. Una de las principales motivaciones del humano para desarrollar nuevos productos es el imitar las funciones de estas estructuras mediante productos fabricados por nosotros mismos pero para resolver problemas actuales.

La síntesis de polímeros por vía aniónica, es una de las técnicas socorridas para la síntesis de materiales bien definidos estructuralmente y con un alto valor agregado ⁽¹⁸⁾, pues permite la síntesis de materiales con funcionalidades específicas. Los *copolímeros* con propiedades anfífilas (usualmente copolímeros en bloque) tienen la capacidad de que en un medio acuoso se pueden reacomodar en membranas para formar vesículas, de manera similar a los fosfolípidos; y debido a los procedimientos de síntesis utilizados en su obtención, su peso molecular es mucho mayor al de su parangón natural, lo cual les provee de propiedades mecánicas superiores y permite que su campo de aplicación sea muy amplio. La naturaleza sintética de los copolímeros en bloque, permite un buen control sobre la masa molar y la composición que determinan la estructura y las propiedades de las especies. ⁽¹⁾⁽²¹⁾

Gracias a estas propiedades únicas, diversos copolímeros en bloque han sido reportados y estudiados como sistemas de liberación de fármacos, de genes, como agentes de contraste de imagen y como reactores de tamaño nanométrico. ⁽¹⁾

En el presente trabajo se sintetizaron copolímeros de poli(butadieno) y poli(isopreno) con polietilenglicol, material que posee propiedades similares a las mencionadas, para que en trabajos posteriores se determine la factibilidad del uso de estos materiales en la liberación de fármacos.

Objetivos de la Investigación

El objetivo principal de este trabajo consistió en la síntesis de un copolímero anfifílico de polietilenglicol-dieno haciendo reaccionar a un polidieno funcionalizado con un grupo hidroxilo (previamente preparado vía polimerización aniónica en solución) con polietilenglicol.

Los objetivos particulares fueron:

- La síntesis aniónica viviente de homopolímeros de dieno.
- La funcionalización al final de la cadena de los homopolímeros de dieno.
- La síntesis de un copolímero de Poli(dieno)-Polietilenglicol por medio de una reacción de acoplamiento.
- La caracterización de los materiales mediante Cromatografía de Permeación en Gel, Resonancia Magnética Nuclear, Calorimetría Diferencial de Barrido y Reometría.

1. Marco Teórico

1.1 Polimerización Aniónica Viviente

La polimerización aniónica es una polimerización en cadena que procede en ausencia de reacciones de terminación y transferencia de cadena, por lo que se le conoce como polimerización aniónica viviente.⁽¹⁶⁾⁽²⁶⁾ El término viviente hace referencia a la ausencia de una reacción de terminación y de transferencia de cadena durante el crecimiento de las cadenas poliméricas.

En principio, la polimerización viviente es el método más versátil para la preparación de macromoléculas con estructuras bien definidas y un grado bajo de heterogeneidad en la composición del material. El uso de esta metodología hace posible la síntesis de compuestos macromoleculares con un amplio control de la composición, de la estructura y de otros parámetros que incluyen el peso molecular, estereoquímica, la distribución de peso molecular, composición de copolímeros, microestructura, ramificaciones y funcionalización de final de cadena.⁽¹⁸⁾⁽¹⁶⁾

La polimerización aniónica viviente es una de las técnicas más utilizadas y confiables para la fabricación y diseño de polímeros y copolímeros con las características antes mencionadas y con distribuciones estrechas de peso molecular.⁽¹⁸⁾

Este método de polimerización fue estudiado por Swarc en el año de 1956, y tal vez, uno de los primeros casos reportados de polimerización aniónica fue el reportado por Mathews y Strangey Harries, que realizaron la polimerización de isopreno mediante el uso de sodio metálico para la fabricación de hule sintético.⁽³⁰⁾

La polimerización aniónica viviente iniciada por compuestos alquil-litio ha demostrado ser un método conveniente y eficiente para la formación de polímeros bien definidos con un buen control de peso molecular y con buenas distribuciones del mismo. Puesto que el

producto, después de que todo el monómero ha sido consumido, es un producto polimérico de organolitio reactivo, se pueden utilizar estas sustancias para la preparación de copolímeros en bloque, generalmente por orden secuencial de adición de monómeros. También se pueden fabricar polímeros con funcionalización al final de la cadena por reacción de las cadenas vivientes con monómeros apropiados y/o agentes electrofílicos adecuados, así como polímeros ramificados haciendo la reacción con agentes multifuncionales.⁽⁸⁾

Es posible controlar el peso molecular del polímero final manipulando la estequiometría de la reacción; de una molécula de iniciador se obtiene una molécula de polímero. Por lo tanto, basado en la proporción de la cantidad de monómero a los moles de iniciador, el peso molecular promedio deseado (M_n) del polímero, después de un consumo total del monómero, puede ser calculado con la Ecuación 1.1:⁽⁸⁾

$$M_n = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{moles de iniciador}} \quad (1.1)$$

Con la afirmación anterior se presupone que el iniciador es lo suficientemente reactivo para ser consumido completamente en la reacción de iniciación, antes de que se llegue al consumo del monómero (reacciones de propagación).

Mediante la polimerización aniónica viviente se pueden obtener distribuciones de peso molecular estrechas. Desde un punto de vista práctico, es posible preparar polímeros con un peso molecular predecible en un rango de 10^3 g/mol hasta 10^6 g/mol usando la polimerización aniónica viviente.⁽¹²⁾

Distribuciones de pesos moleculares muy estrechas aproximándose a la Distribución de Poisson.

Los polímeros sintéticos son mezclas de macromoléculas con estructura y composición similares pero de diferente tamaño. La mayoría de los procesos de polimerización producen polímeros con una distribución de peso molecular, la cual está gobernada por la naturaleza aleatoria de reacciones de terminación; la distribución del peso molecular corresponde a la distribución más probable ($M_w/M_n=2.0$). Esta distribución es una consecuencia de la simultánea y aleatoria ocurrencia de los procesos de iniciación, propagación y terminación. Para una polimerización en cadena la cual procede en ausencia de cualquier transferencia o terminación de la cadena, es posible preparar polímeros con distribución estrecha de pesos moleculares, llamada distribución de Poisson. ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾

Los requisitos que deben cumplirse para obtener una distribución de pesos moleculares de Poisson, son los siguientes:

- El crecimiento de cada molécula polimérica debe proceder exclusivamente por una adición consecutiva del monómero a un grupo terminal activo.
- Todas estas terminales activas, una por cada molécula deben ser igualmente susceptibles a la reacción con monómero y esta condición debe prevalecer durante toda la polimerización
- Todos los centros activos deben ser introducidos al inicio de la polimerización
- No debe haber transferencia de cadena o terminación (o intercambio)
- La propagación debe ser irreversible
- La reacción de iniciación debe ser más rápida que la propagación⁽³⁰⁾, ya que de esta manera se tiene la certeza de que todas las cadenas crecerán uniformemente en el mismo periodo de tiempo.

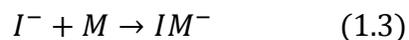
Quirk y Lee revisaron los criterios experimentales para la polimerización aniónica y pueden enumerarse como a continuación se muestra: ⁽³³⁾

1. La polimerización continúa hasta que todo el monómero sea consumido. La adición de monómero resulta en la continuación de la polimerización (aumento en el peso molecular).
2. El peso molecular promedio (M_n) es una función lineal de la conversión.
3. El número de moléculas poliméricas y de centros activos es constante e independiente de la conversión
4. El peso molecular puede ser controlado por la estequiometría de la reacción
5. Las distribuciones de peso molecular que se obtienen son estrechas
6. Se pueden formar copolímeros en bloque por la adición cuantitativa y secuencial de monómero
7. Se pueden obtener polímeros funcionalizados al final de la cadena polimérica.

1.1.1 Mecanismo de reacción de la polimerización aniónica viviente.

La polimerización aniónica viviente se puede decir, en general, que ocurre en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. A continuación se hace una breve explicación de las tres.

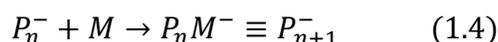
Iniciación. Es el proceso mediante el cual se genera los centros aniónicos, intermediarios de la reacción, que participarán posteriormente en el crecimiento de la cadena polimérica. Este proceso se describe en las Ecuaciones 1.2 y 1.3.



Donde I es el iniciador I^- es la especie de iniciación (iniciador), que en el caso de la polimerización aniónica representa al carbanión iniciador y M es una molécula de monómero.

Propagación. Son todas aquellas reacciones en la que ocurre la adición de una molécula de monómero M a un “polímero vivo” P_n^- , dando como resultado el correspondiente intermediario reactivo (“polímero vivo” P_{n+1}^-) con un aumento en el peso molecular correspondiente a una unidad de monómero.

Esto implica que la reactividad del nuevo carbanión es igual de aquella de la especie que la precede:



La repetición de estos pasos elementales permite el crecimiento ordenado del polímero, ya que mientras no existan en el sistema sustancias próticas, capaces de desactivar los sitios activos, se tendrá “polímero vivo” capaz de reaccionar frente a diferentes especies.

Terminación Inducida. Cuando se adiciona deliberadamente alguna especie electrofílica A , capaz de reaccionar con el polímero vivo, P_n^- se obtiene un producto químicamente estable, P_n , que es incapaz de continuar polimerizando; se dice entonces que se ha finalizado el crecimiento de la cadena:



Entre las reacciones de terminación inducidas más importantes se encuentran la de terminación protónica; por acoplamiento y por funcionalización del polímero.

La primera, la terminación protónica, consiste sencillamente en desactivar al polímero vivo con una sustancia prótica, como un alcohol, ya que al reaccionar el carbanión con el protón se produce una especie estable, $P-H$, incapaz de continuar polimerizando.

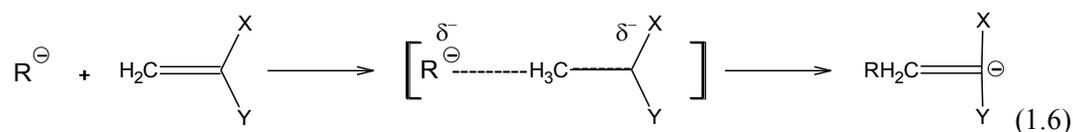
La terminación por acoplamiento se lleva a cabo haciendo reaccionar la cadena viva de polímero con un agente de acoplamiento (como SiCl_4) para obtener la formación de un polímero que puede ser lineal o en forma de estrella, entonces, el peso molecular promedio teórico es cuatro veces el peso molecular del polímero precursor.

Por último, la terminación por funcionalización consiste en que el polímero activo se hace reaccionar con un compuesto electrofílico que contenga el grupo funcional deseado. Los grupos funcionalizadores más usados son las aminas primarias (-NH₂), hidroxilos (-OH) y carboxilos (-COO).

1.2 Monómeros, Iniciadores y disolventes.

Varios tipos de α -olefinas sustituidas con un grupo que pueda ceder un electrón han sido polimerizadas vía aniónica, excepto aquellos cuyo grupo funcional tenga protones ácidos (u otros electrófilos) por la razón de que los electrófilos reaccionan con los carbaniones y entonces merman al iniciador o terminan la propagación aniónica.⁽¹⁾ Estos sustituyentes deben ser estables a los reactivos aniónicos finales de cadena; los grupos que sean relativamente ácidos o donadores de protones como los amino, hidroxilo, fenol, carboxilo o acetileno no deben estar presentes o deben estar protegidos por la conversión de derivados aptos y desprotegidos después de la polimerización.

Los monómeros que pueden ser polimerizados anionicamente están clasificados en dos categorías: (1) *monómeros insaturados con uno o más dobles enlaces*, como vinilos, dienos y monómeros del tipo carbonilo; y (2) *monómeros cíclicos que pueden tener reacciones de apertura de anillo con nucleófilos*, como epóxidos, sulfatos cíclicos, siloxanos cíclicos y lactonas. En el caso de los monómeros de vinilo, la presencia de electrones deslocalizadores o sustituyentes atractores de electrones en el doble enlace (como anillos aromáticos, dobles enlaces, carbonilos, ésteres, nitrito, sulfóxidos, sulfonas y grupos nitro) son necesarios para estabilizar la carga negativa que se desarrolla en el estado de transición que se muestra en la Ecuación 1.6.



En la práctica, los carbaniones, en especial los iniciadores de alquilo-litio son usados principalmente como iniciadores para la polimerización de estirenos y de dienos. Uno de los aspectos únicos de la polimerización viviente iniciada con compuestos de alquil-litio es que los polidienos elastoméricos se obtienen con una microestructura rica en compuestos 1,4. El n-butillitio es usado comercialmente para iniciar la homopolimerización y la copolimerización de butadieno, isopreno y estireno con estructuras lineales y ramificadas. Por el alto grado de asociación (hexamérica) las polimerizaciones iniciadas con n-butillitio son efectuadas a temperaturas elevadas ($>50^{\circ}\text{C}$) para incrementar la proporción entre la iniciación en comparación con la propagación para así obtener polímeros con distribuciones de peso molecular estrechas⁽¹⁶⁾.

El ataque del anión al centro deficiente de electrones del monómero es una reacción simple en la iniciación y en la propagación de la polimerización aniónica. El iniciador, que existe en un estado dinámico asociado intermolecular en solventes no polares, cambia a una nueva forma abriendo el doble enlace del monómero. En el proceso de iniciación, una nueva especie aniónica es generada como centro de propagación y su estado de asociación intermolecular depende del tipo de monómero, el grado de deslocalización y la polaridad del medio. Por lo tanto, el iniciador y la especie aniónica propagante pueden existir en diferentes formas, como pueden ser pares iónicos de contacto, pares iónicos separados por el solvente o como iones libres en un solvente polar. La polimerización aniónica de monómeros de hidrocarburos, efectuada en solventes no polares usando alquil-metales (alquil-litio p.e.) como iniciadores, se cree que procede a través de una especie monomérica activa, que está en equilibrios con las agregadas.

Los disolventes empleados en la polimerización aniónica deben ser inertes respecto a los sitios activos (carbaniones); esta condición excluye el uso de todos aquellos materiales altamente electrofílicos como los ésteres, los alcoholes y las cetonas. En el caso de la polimerización de monómeros diénicos o estirénicos se emplean alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos y éteres.⁽²⁾

1.2.1 Polimerización aniónica de dienos

Los monómeros del tipo 1,3-dieno son una clase importante de materiales que pueden ser polimerizados vía aniónica viviente para la elaboración de muchos polímeros comerciales. La microestructura de los polidienos puede ser variada al cambiar el contra-ión, el solvente y la temperatura. Los polidienos altos (alto contenido de estructura cis) y sus copolímeros generalmente tienen una temperatura de transición baja y producen buenos elastómeros. La temperatura de transición se incrementa con una mayor cantidad de vinilos en la cadena polimérica. ⁽¹⁶⁾

Dos de los monómeros que pueden ser polimerizados vía aniónica viviente son el 1,3-butadieno y el isopreno, que se muestran en la Figura 1.1.

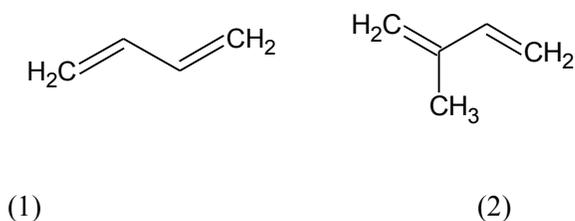
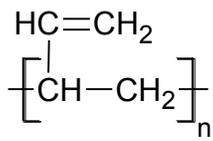


Figura 1.1. Estructuras del 1,3-Butadieno y del Isopreno

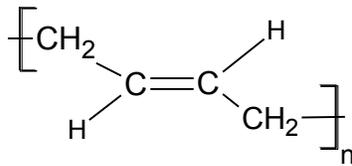
Estos monómeros se encuentran dentro de la categoría de monómeros insaturados con dos dobles enlaces.

Polibutadieno

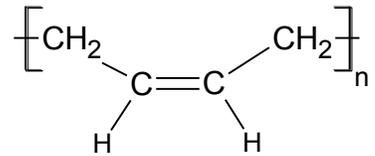
El polibutadieno es el segundo hule sintético más producido en el mundo. Posee una temperatura de transición muy baja (<-90°C) lo que le da buena resistencia. En la producción de polibutadieno se pueden obtener tres diferente isómeros que se muestran en la Figura 1.2.



1,2-Polibutadieno



1,4-trans-polibutadieno



1,4-cis-polibutadieno

Figura 1.2. Diferentes isómeros del polibutadieno

La cantidad que se obtenga de cada uno de estos isómeros depende de varios factores, como la temperatura o el solvente utilizado durante la polimerización. Las características del material dependerán de la cantidad que posea de cada uno de los isómeros.

Poli-isopreno

El poli-isopreno sintético está diseñado para ser lo más similar posible al hule natural en cuanto a estructura y propiedades. Es un material con buenas propiedades elásticas. Durante la polimerización del isopreno se pueden obtener tres tipos de isómeros, que se muestran en la Figura 1.3.⁽³⁾

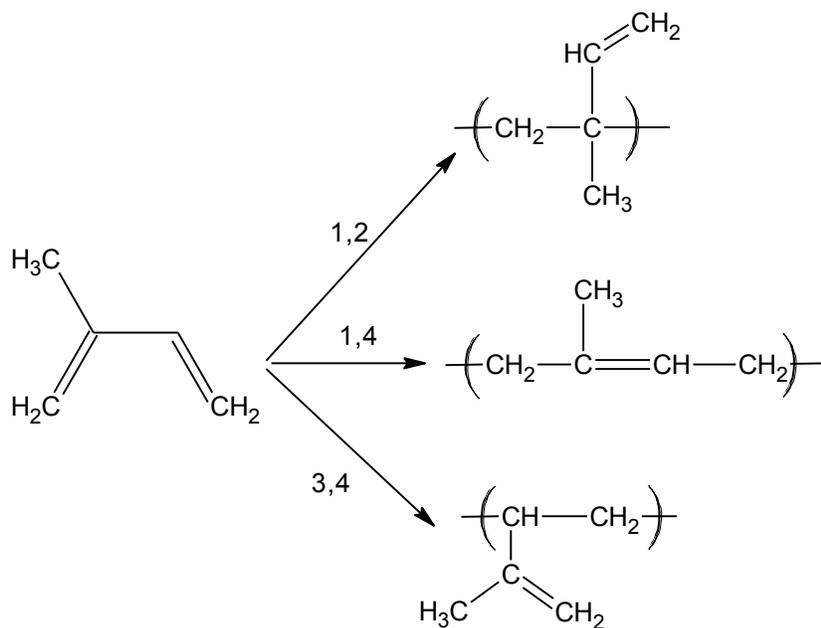
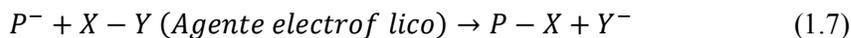


Figura 1.3 Posibles isómeros de la polimerización del isopreno

1.3 Funcionalización de Polímeros

Otra consecuencia del hecho de que todas las cadenas retengan sus centros activos cuando todo el monómero ha sido consumido durante el proceso de polimerización aniónica viviente, es la habilidad de efectuar reacciones de terminación controladas. Este efecto proporciona una metodología para la síntesis de polímeros con grupos funcionales al final de la cadena, con una variedad de grupos funcionales. La Ecuación 2.7 muestra de manera general el tipo de reacción que se puede llevar a cabo para la funcionalización:



La eficiencia de estas ω-funcionalizaciones usualmente es menor al 100%.

Un método alternativo para la síntesis de estos polímeros funcionalizados, es la utilización de una especie iniciadora que ya esté funcionalizada, que se encontrará al inicio de cada cadena polimérica.

1.3.1 Funcionalización de final de Cadena con Agentes Electrófilos

La aproximación tradicional a la síntesis aniónica de polímeros funcionalizados al final de la cadena, utiliza reacciones de post-polimerización de los polímeros aniónicos vivientes con electrófilos específicos para cada grupo funcional diferente, como se describe en la ecuación 1.7. Por tanto es necesario desarrollar, analizar y optimizar nuevos procedimientos para cada grupo funcional.

En los procesos de optimización usualmente utilizan variables como el final de la cadena, solvente, temperatura, concentración, estequiometría, modo de adición de los agentes, y la adición de aditivos polares, pues estos factores pueden tener efectos dramáticos en el rendimiento y la distribución de los productos.

1.3.2 Hidroxilación

La preparación de polímeros terminados con un grupo hidroxilo a partir de compuestos de organolitio por reacción con óxido de etileno es una de las más simples y más eficientes reacciones de funcionalización. La reacción directa del poli(estireno)litio con un exceso de óxido de etileno en benceno, produce el compuesto polimérico hidroxilado, sin la formación de cantidades detectables de bloques de óxido de etileno oligomerizado.⁽²⁷⁾

Compuestos poliméricos de organolitio usualmente son hechos reaccionar con óxido de etileno para introducir un grupo primario hidroxilo al final de la cadena, cuantitativamente para evitar la oligomerización. Se propuso que el alto grado de agregación de los alcóxidos de litio en un medio de hidrocarburos los hace no-reactivos hacia una oligomerización al final de la cadena.

El óxido de propileno también reacciona con polímeros de litio para generar un final de cadena con un alcóxido. Hay posibles complicaciones para lograr una funcionalización cuantitativa por la naturaleza ácida de los protones en el sustituyente metil del anillo epóxico. Por otra parte, la asimetría del óxido de propileno nos lleva a la incógnita de cómo ataca al compuesto de *poli(dienil)litio*.

B, en tribloque, e incluso estructuras más complejas con múltiples bloques. Es importante destacar que, en principio, cada uno de estos bloques puede ser preparado con un peso molecular controlado y una distribución de peso molecular estrecha. ⁽¹⁰⁾

Otra manera de fabricar este tipo de materiales es teniendo los dos homopolímeros y hacerlos reaccionar para la formación del copolímero en bloque. En este trabajo los copolímeros sintetizados se obtuvieron por el acoplamiento del poli(dieno) funcionalizado con un grupo hidroxilo y el polietilenglicol.

1.4.1 Copolímeros en Bloque Anfífilicos.

Quizá una de las características más importantes de un copolímero en bloque de un poli(dieno) con poli(etilenglicol) es el carácter anfílico del material mismo.

Los copolímeros en bloque anfílicos son materiales de interés por el potencial de aplicaciones en que pueden ser utilizados por su capacidad de formar agregados y micelas cuando son dispersos en solventes selectos. ⁽²²⁾

Las macromoléculas anfílicas se agregarán de diferentes maneras, dependiendo del balance hidrofóbico e hidrofílico de las moléculas. Esta propiedad hace que los copolímeros en bloque anfílicos sean materiales atractivos para diversas aplicaciones como liberación de fármacos y estabilización de coloides.

Los factores importantes a considerar en estos materiales son la naturaleza y los pesos moleculares de los bloques, las interacciones con los solventes y la arquitectura del copolímero en bloque. ⁽²²⁾

1.4.2 Mecanismo de Reacción

La reacción de acoplamiento utilizada para la síntesis del copolímero es una reacción entre un cloruro de acilo (Cloruro de tereftaloilo) y un alcohol (Polidieno funcionalizado o polietilenglicol). Esta reacción produce un éster. Cuando un cloruro de acilo aromático es

uno de los reactivos, suele agregarse alguna base para eliminar el HCl a medida que se forma. La base generalmente es una solución de hidróxido de sodio diluido, trietilamina o piridina (los últimos dos son bases orgánicas débiles) y tal procedimiento se conoce como el método de Schotten-Baumann. Las mismas reacciones ocurren cuando un fenol se emplea en lugar de un alcohol y esta es una de las mejores (y escasas) maneras de preparar ésteres arílicos. La Figura 1.5 muestra el mecanismo general de este tipo de reacciones.

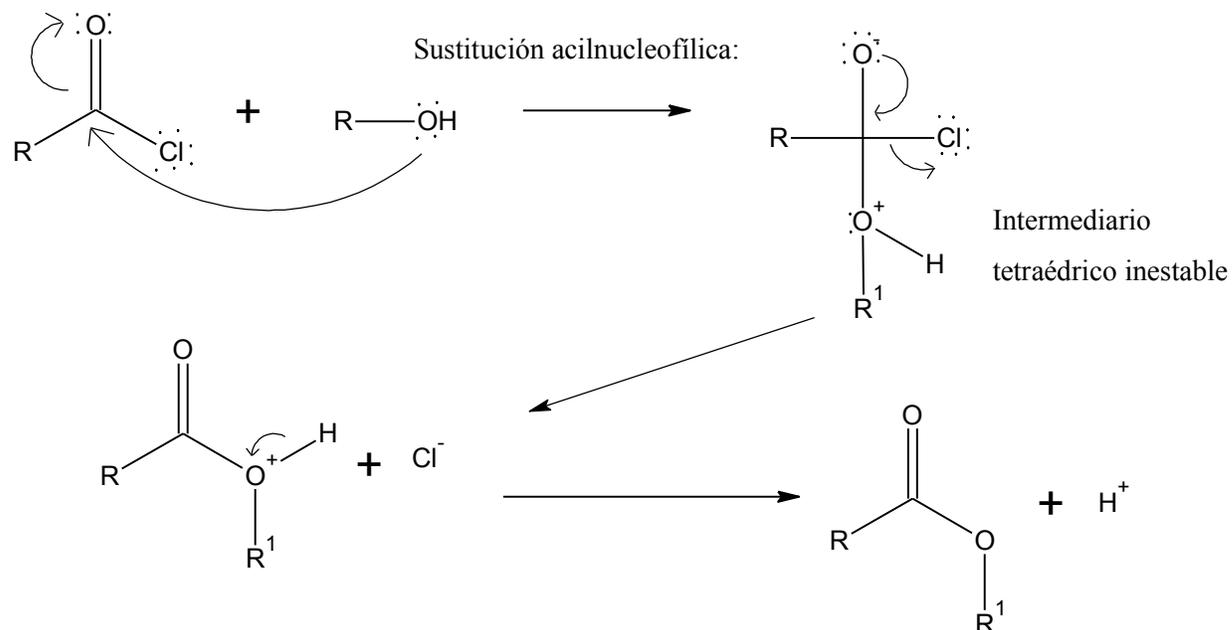


Figura 1.5 Mecanismo de reacción entre un Cloruro de Acilo y un alcohol.

1.5 Caracterización de Polímeros

1.5.1 Cromatografía de Permeación en Gel

Es una técnica cromatográfica que clasifica las moléculas de una solución de acuerdo a su tamaño, también es conocida como Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC).

Los polímeros se encuentran polidispersos, esto es, exhiben variaciones en el número y longitud de cadenas de polímero como consecuencia de los mecanismos de reacción así como de las condiciones empleadas durante la polimerización; por tanto, presentan distribuciones en el peso molecular. El principal uso del SEC es la determinación de pesos moleculares promedio y distribución de pesos moleculares de polímeros. De esta técnica, es posible conocer el peso molecular promedio en número del polímero (M_n) y la polidispersidad (D) que presenta un polímero, entre otros. Todos ellos pueden correlacionarse con muchas propiedades físicas del polímero. La Distribución de Pesos Moleculares (MMD) de un polímero se encuentra representada por medio de una gráfica, como se aprecia en la Figura 1.6.

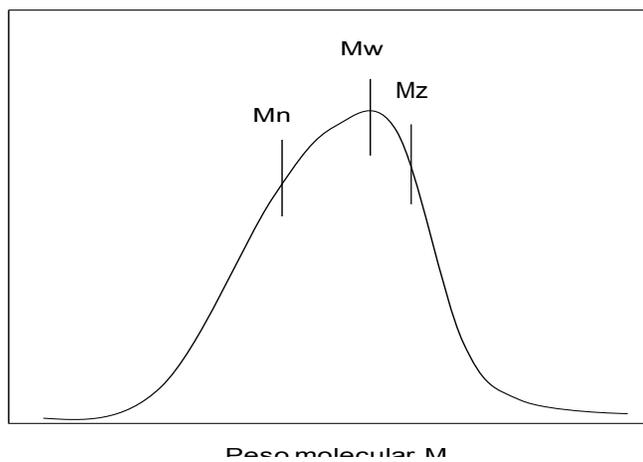


Figura 1.6 Distribución del peso molecular de un polímero.

Los parámetros más importantes que son posibles calcular mediante esta técnica son:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1.8)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (1.9)$$

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (1.10)$$

$$W_i = N_i M_i \quad (1.11)$$

El valor de M_n es el peso de la muestra en gramos ($N_i M_i$) dividido por el número total de cadenas presentes (N_i) donde M_i es el peso de cada una de éstas cadenas. Por otro lado, M_w es el peso de la muestra en gramos ($N_i M_i$) dividido por el peso individual de las cadenas presentes (N_i). La relación M_w/M_n se denomina polidispersidad y mide la amplitud de la distribución MMD.

La separación de moléculas con base en su tamaño se lleva a cabo dentro de una columna rellena de un empaque que contiene moléculas porosas y de estructura rígida. En SEC realmente lo que se mide es el volumen hidrodinámico, esto es, el volumen que ocupan las moléculas cuando están en solución. La muestra (polímero en solución) se introduce en dicha columna y es eluída por el solvente (fase móvil); las moléculas de soluto más pequeñas recorren todos los poros (fase estacionaria) del empaque y tardan más tiempo en salir de la columna, a diferencia de aquellas moléculas más grandes que tienen acceso muy limitado a solo unos cuantos poros del empaque y viajarán más rápido, por lo que eluyen pronto de la columna; por lo tanto los componentes de la muestra migran a diferentes velocidades y eluyen de la columna a diferentes tiempos; el volumen determina la difusión dentro de los poros, siendo las moléculas más pequeñas las que favorecen este proceso (ver Figura 1.7).

La separación de tamaño ocurre dentro del volumen de la fase móvil donde moléculas de diferente tamaño se distribuyen distintamente entre el solvente que se mueve fuera del empaque y el solvente estancado dentro de los poros del empaque. Un detector mide la concentración de moléculas de soluto en cada porción de elución de la columna. Entre los detectores más importantes se encuentran el de índice de refracción (DRI) y el de ultravioleta (UV/Vis). La respuesta del detector frente al volumen o tiempo de elución arroja un gráfico conocido como cromatograma.

La distribución de peso molecular se obtiene solamente aplicando curvas de calibración, por lo que no es posible calcular un valor de peso molecular absoluto sino que se requiere

de una serie de estándares que relacionen el peso molecular con el volumen de retención. Los estándares más utilizados son los de poliestireno.

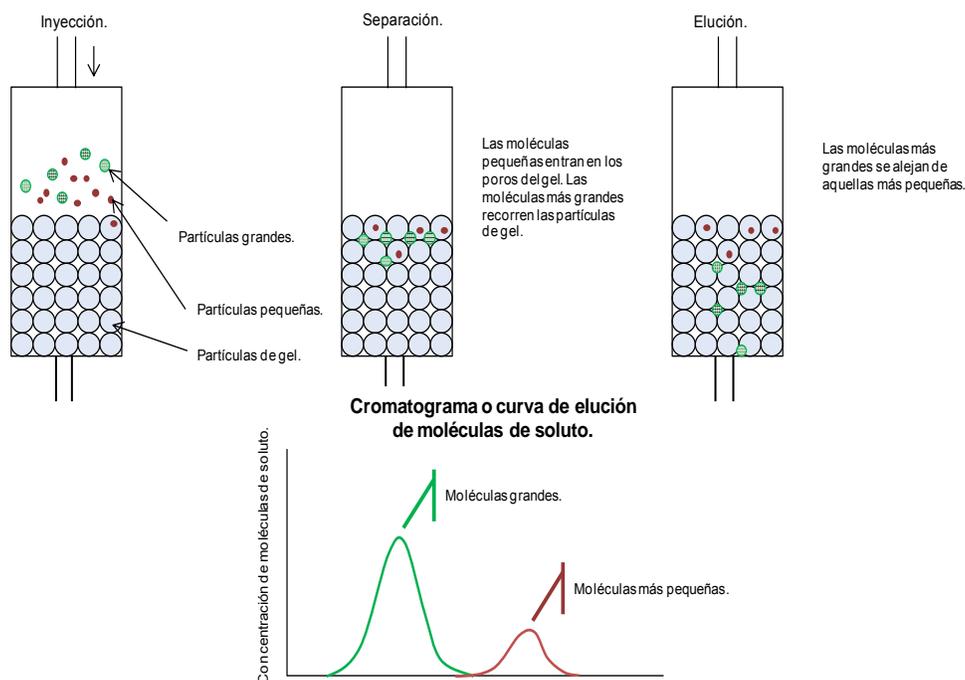


Figura 1.7. Principio de funcionamiento de la técnica GPC.

1.5.2 Resonancia Magnética Nuclear

Entre las pruebas más interesantes y fundamentales de caracterización molecular se encuentran la determinación de la estructura química mediante la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR). Cuando la espectroscopía se utiliza para identificar los hidrógenos dentro de una molécula, la técnica recibe el nombre de resonancia magnética de protón (^1H NMR).

Tiene su principio en las propiedades magnéticas de los núcleos. Solamente aquellos núcleos que poseen un número atómico impar presentan una frecuencia de resonancia característica (señales de resonancia) cuando son sometidas a un campo electromagnético externo.

En ^1H NMR, los aspectos más importantes a considerar son el número (o grupo) de señales, posición de las señales, la multiplicidad de las señales, y el área sobre las señales obtenidas del espectro de resonancia.

Cuando los protones se encuentran en distintos entornos (ambientes electrónicos) dentro de la molécula y ésta se encuentra expuesta a una frecuencia constante, los protones absorberán radiación a distintas intensidades del campo magnético. El espectrómetro variará el campo magnético y presentará un gráfico como función de la intensidad del campo magnético. Este gráfico tiene la apariencia mostrada en la Figura 1.8, donde se utiliza el alcohol metílico como ejemplo.

Un espectro de resonancia ^1H NMR consiste de una serie de señales en forma de picos o grupo de picos correspondientes a un solo tipo de núcleo. La razón de esto es que los núcleos se encuentran acoplados (influenciados) por los campos magnéticos de los núcleos adyacentes. En la Figura 1.8, los protones del grupo metilo ($\delta=3.35$) de la molécula de alcohol metílico claramente se encuentran diferenciados del protón del grupo hidroxilo ($\delta=4.8$), y esto se debe a los diferentes ambientes electrónicos en que se encuentran.

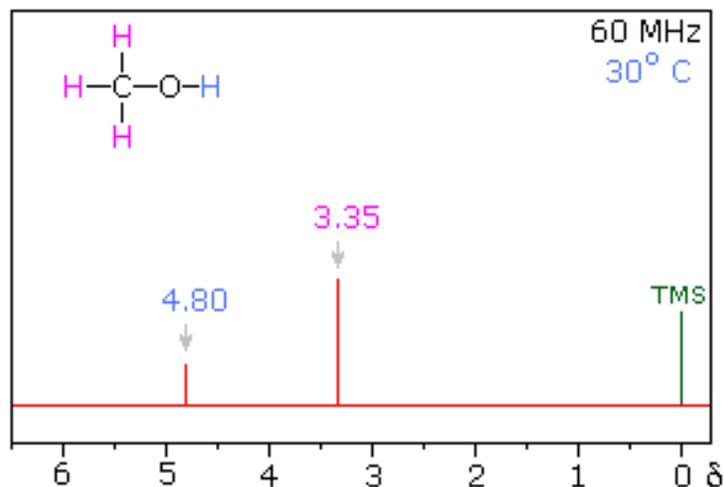


Figura 1.8. Espectro ^1H NMR del alcohol metílico.

Se utiliza una molécula estándar para fijar la escala del espectro, por lo común se emplea tetrametilsilano (TMS) como referencia. El desplazamiento químico (δ) se define mediante la siguiente relación:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{desplazamiento del campo respecto al TMS (Hz)}}{\text{frecuencia del espectrómetro (MHz)}} \quad (1.12)$$

El desplazamiento químico de los protones se mide en partes por millón (ppm), independientemente del campo magnético y la frecuencia del instrumento utilizado.

Un espectrómetro consiste de un recipiente o cámara en donde existen las condiciones necesarias para albergar un campo magnético (un imán); una muestra contenida en un recipiente especial (vial) se introduce en el equipo y a continuación se hace pasar un campo magnético sobre la muestra, la muestra entonces comenzará a absorber energía correspondiente a una longitud de onda de las radiofrecuencias. Un emisor de

radiofrecuencias irradia dicha energía hacia la muestra donde un receptor la absorbe y mide las señales, posteriormente un detector compara dichas radiaciones. Finalmente una computadora convierte las ondas observadas en un espectro de NMR interpretable. Un espectrómetro típico aparece en la Figura 1.9.

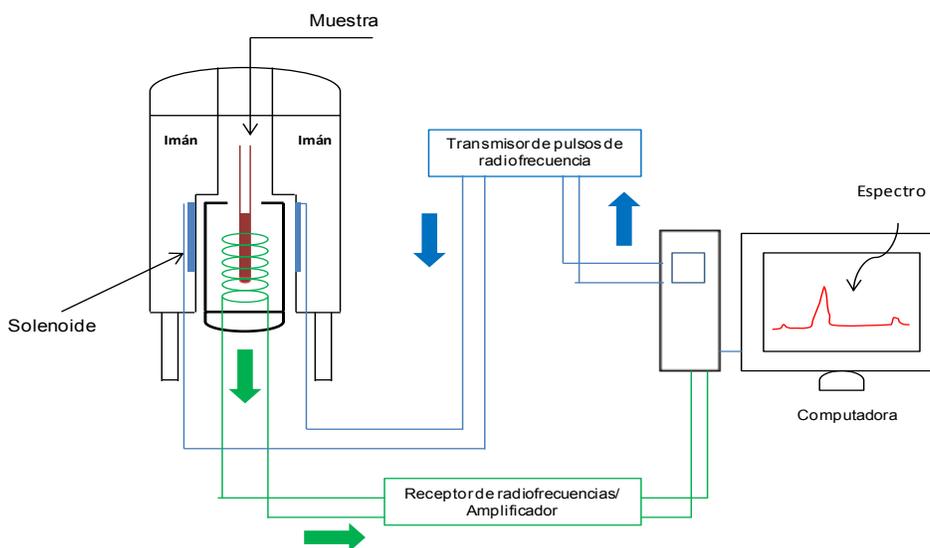


Figura 1.9. Principio de funcionamiento del espectrómetro NMR. Tomado de:
<http://desoft03.usc.es/rmnweb/rmnespect.html>

La caracterización de estos materiales es de vital importancia, pues la estructura y la funcionalidad de la cadena determinan las propiedades de los materiales que se derivan de estos productos, así como la subsecuente formación del copolímero.

En este trabajo, el NMR fue utilizado principalmente para la determinación de la funcionalización de la cadena de polibutadieno, buscando la existencia de los picos correspondientes al grupo funcional OH, que como se puede ver en la Figura 1.10 es el pico denotado por la letra “a”.⁽³⁶⁾

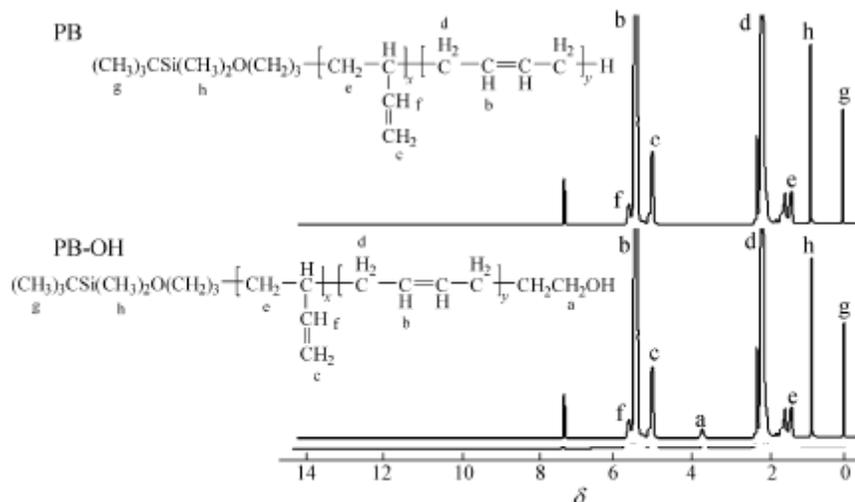


Figura 1.10. Espectro de ¹H NMR de Polibutadieno y de Polibutadieno funcionalizado con un grupo hidroxilo.⁽⁴⁾

1.5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para determinar la cantidad de calor que es absorbida o liberada por una sustancia durante un cambio químico o físico, mientras que la muestra y una referencia, son sometidos a un calentamiento programado. Dichos cambios alteran la energía interna de una sustancia. A presión constante, la energía interna es igual a la entalpía.

Para aplicaciones prácticas, el interés se centra en el cambio de entalpía entre dos estados:

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (1.13)$$

Los procesos con un incremento en la entalpía como la fusión, la evaporación o la transición vítrea se dice que son procesos endotérmicos, mientras que aquellos que disminuyen su energía, como la cristalización y la descomposición son llamados exotérmicos.

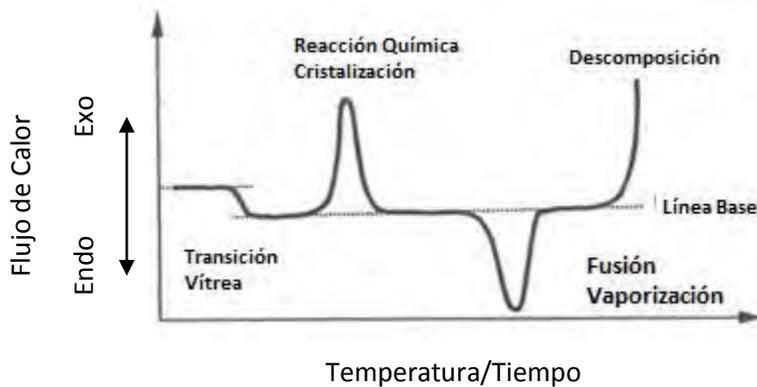


Figura 1.11. Esquema de un diagrama de DSC que muestra transiciones posibles

El cambio de entalpía es medido con la ayuda de un calorímetro que graba el desplazamiento del flujo de calor \dot{Q} de una línea base. El flujo de calor es medido como una función de la temperatura y del tiempo.

Durante los experimentos de medición de cambios térmicos en el DSC, es necesario considerar los siguientes factores que pueden afectar a las mediciones y la reproducibilidad de los resultados:

- Preparación de la muestra
- Masa de la muestra
- Temperatura de inicio y final de la prueba
- Material de referencia
- Velocidad de calentamiento
- Tipo de gas de purga y su flujo

1.5.2.1 Transición Vítreo

La transición vítreo de polímeros amorfos o semicristalinos marca el cambio de un estado vítreo a un estado elástico. La movilidad de los segmentos de cadena es mayor arriba de la

T_g que de lo que es por debajo de esta. Debido al reacomodamiento, ocurre un cambio en la capacidad calorífica del material. Esta es una transición de relajación y una transición de fase genuina. El rango de temperaturas al que ocurre es llamado transición vítrea (Figura 1.11).

Los termoplásticos amorfos usualmente tienen cambios más pronunciados en la capacidad calorífica, así como en otras propiedades en comparación con los plásticos semicristalinos, esto se debe a la fase cristalina del material.

Burdamente se puede decir que la T_g caracteriza la disminución de la intensidad de las fuerzas intermoleculares en el material polimérico. Es una función de la estructura química y del grado de entrecruzamiento del polímero. Arriba de cierta masa molar, la T_g de los termoplásticos es independiente de la masa molar, pero no es independiente del grado de entrecruzamiento. La forma y la posición de la T_g dependen de la morfología del polímero, mientras que esta última es muy dependiente de las condiciones empleadas en el procesamiento, por ejemplo el enfriamiento o calentamiento del polímero, es decir, la historia térmica del polímero.

1.6.2.2 Fusión

La fusión es el cambio de un sólido, en estado cristalino en un líquido amorfo. No hay pérdida de masa o cambio en la estructura química. Está acompañada por un cambio de entalpía en un proceso endotérmico. (Figura 1.11)

Los polímeros semicristalinos se funden en un rango de temperatura muy amplio. El rango de temperaturas en que ocurre este fenómeno está dominado por las propiedades estructurales del material.

La velocidad de calentamiento (o enfriamiento) afectará mucho este proceso, por ejemplo una velocidad lenta de enfriamiento provocará que pueda existir un buen acomodamiento de las moléculas, haciendo una cristalización o recristalización.

También mediante esta técnica es posible determinar la entalpía de cambio de fase, que en este caso es la energía requerida para fundir la fracción cristalina del material.

La fracción cristalina α del material puede ser expresada como un porcentaje del valor del material completamente cristalizado. La cristalinidad de la muestra puede ser calculada por el calor experimental de fusión (H_m) y el valor del material 100% cristalino (H_m^0) (Ecuación 1.14).

$$\alpha = \frac{H_m}{H_m^0} \quad (1.14)$$

1.6.2.3 Cristalización

La curva de cristalización (exotérmica) caracteriza el cambio de entalpía que ocurre cuando, empezando desde una temperatura alta, un material en estado líquido amorfo se transforma en un sólido cristalino.

La velocidad de enfriamiento, determina la posición de la cristalización en la curva. Mientras mayor sea la velocidad de enfriamiento, la cristalización se desplazará a temperaturas más bajas. ⁽⁹⁾

1.6.2.4 Reometría de Polímeros.

La reología es la ciencia que se encarga del estudio de la deformación y el flujo de los materiales, mientras que la reometría describe los métodos y los instrumentos utilizados para obtención de datos reológicos. ⁽²⁶⁾

El experimento reométrico de polímeros, de manera general, consiste en tomar una muestra de polímero que es sujeto a un esfuerzo de tensión instantáneo que es mantenido constante a una temperatura determinada. El esfuerzo es monitoreado como una función del tiempo, y con esos valores es posible obtener módulo de relajación G' . El experimento es repetido a la siguiente temperatura con las mismas condiciones de esfuerzo y así sucesivamente a

muchas temperaturas para obtener el módulo de relajación G' como una función de la temperatura.

Los comportamientos más observados se muestran en la Figura 1.12

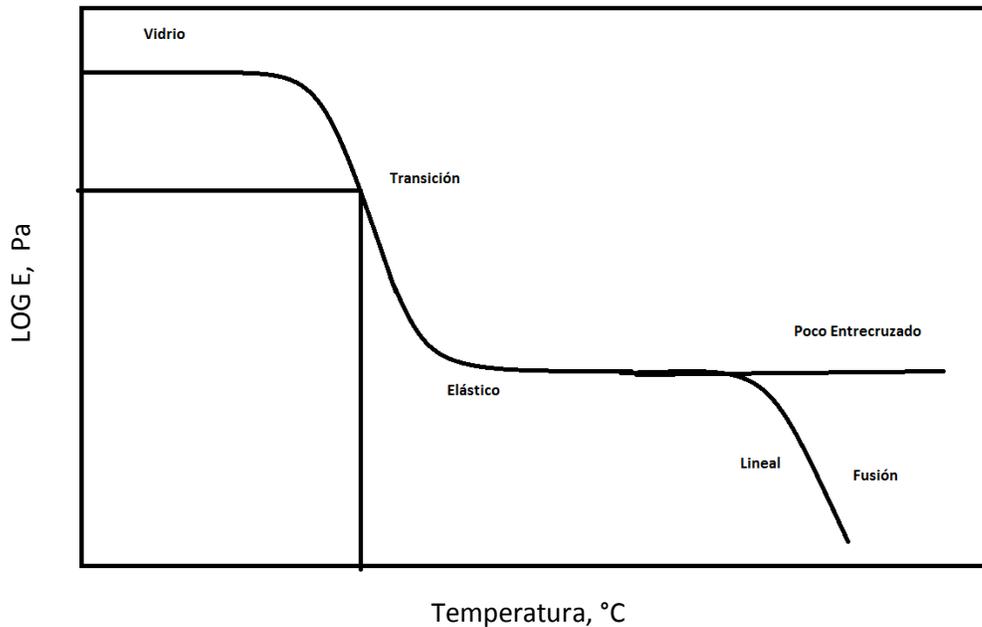


Figura 1.12 Esquema de la curva de Módulo-Temperatura que muestra varias regiones del comportamiento viscoelástico

En la Figura 1.12 se idealizan las curvas de módulo-temperatura para un polímero lineal y un polímero amorfo entrecruzado (función idealizada). A bajas temperaturas, en ambos casos, el polímero es duro y quebradizo, es la región vítrea, donde la energía térmica no es suficiente para romper las barreras para que las moléculas puedan rotar o moverse, por lo que las cadenas en este segmento están “congeladas”. El módulo poco a poco va disminuyendo en función del aumento de la temperatura hasta llegar al punto donde la energía térmica aumenta, por lo que la vibración molecular es mayor, que permite que el material pueda tener movimientos rotacionales y de traslación, a esta temperatura se le conoce como temperatura de transición vítrea, donde el material deja de ser quebradizo y se convierte en un material más blando.

En la región viscoelástica, el comportamiento de los materiales entrecruzados y los lineales es esencialmente el mismo, sin embargo, si la temperatura continúa en aumento, las diferencias entre estas dos categorías de materiales se hacen evidentes. En un polímero lineal, con el aumento de la temperatura los movimientos moleculares son de mayor escala hasta que eventualmente todas las moléculas de polímero comienzan a trasladarse, cuando la temperatura es suficientemente alta, las interacciones entre las cadenas no son suficientes para prevenir el flujo molecular, a esta región se le conoce como región de flujo (fusión). En el caso de los polímeros entrecruzados o ramificados, las redes que consisten principalmente de enlaces químicos impiden que aunque aumente la temperatura, el movimiento molecular sea muy difícil en la molécula. Este comportamiento se puede observar con mayor claridad en la Figura 1.12.

La cristalización de polímeros semicristalinos usualmente es analizada y caracterizada por reometría y calorimetría. Por reometría se mide la evolución de la viscosidad durante la cristalización mientras que a través de calorimetría diferencial de barrido se mide la evolución del grado de cristalinidad. Estos datos se pueden utilizar, por ejemplo, para determinar las condiciones de procesamiento del material. ⁽²⁰⁾

2. Método Experimental

En una primera etapa se efectuó la polimerización aniónica de dienos (butadieno e isopreno) manteniendo la temperatura de reacción constante (70°C). La siguiente etapa consistió en la funcionalización de los polidienos obtenidos, haciéndolos reaccionar con óxido de propileno, variando la composición y métodos de adición se determinaron las condiciones para que la reacción de funcionalización se llevara a cabo.

Finalmente, se realizó la síntesis del copolímero en bloque poli(dieno)-poli(etilenglicol) mediante una reacción de acoplamiento utilizando al cloruro de tereftaloilo como agente de enlace.

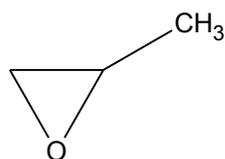
En la tabla 2.1 se muestra la lista de reactivos utilizados durante la experimentación y en la figura 2.1 se muestran las estructuras de tres de los reactivos comerciales utilizados en este trabajo: el óxido de propileno, el cloruro de tereftaloilo y el polietilenglicol.

Tabla 2.1 Reactivos y solventes

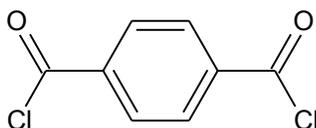
Sustancia	Proveedor	Especificación
Butadieno	Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.	Grado Técnico
Isopreno	Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.	Grado Técnico
n-Butilfito	Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.	Solución 1.83 M

Nitrógeno comprimido	PRAXAIR	Ultra-alta pureza
Indicador Fenantrolina	No disponible	-
Óxido de Propileno	Sigma-Aldrich	Pureza 99.9%
Ciclohexano	Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.	Grado Técnico
Bis-terbutil-tolueno (BHT)	No Disponible	Solución en Ciclohexano 2 M
Tetrahidrofurano (THF)	Sigma-Aldrich	Grado HPLC
Óxido de Propileno	Sigma-Aldrich	Grado HPLC
Cloruro de Tereftaloilo	Sigma-Aldrich	99.9% Pureza
Hexano	Sigma-Aldrich	Grado HPLC
Eter dimetílico	Sigma-Aldrich	Grado HPLC
Cloroformo	Sigma-Aldrich	Grado HPLC
Metanol	Sigma-Aldrich	Grado HPLC
Etanol	Sigma-Aldrich	Grado HPLC

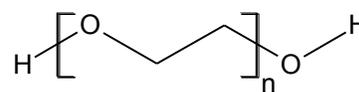
Ácido Clorhídrico	Sigma-Aldrich	Solución Concentrada al 37.5%
Polietilenglicol	Sigma-Aldrich	Mn 5000, 99.9% de pureza
Polietilenglicol	Sigma-Aldrich	Mn 2000, 99.9% de pureza
Malla Molecular	-	5 Å
Γ-Alumina Activada	-	-



(a)



(b)



(c)

Figura 2.1 Estructuras de algunos compuestos relevantes utilizados en la síntesis: (a) Óxido de Propileno; (b) Cloruro de tereftaloilo; (c) Polietilenglicol.

2.1 Polimerización y Funcionalización.

La polimerización aniónica de polibutadieno (PBD) y poli-isopreno (PI) se lleva a cabo en un sistema como en el mostrado en el diagrama.

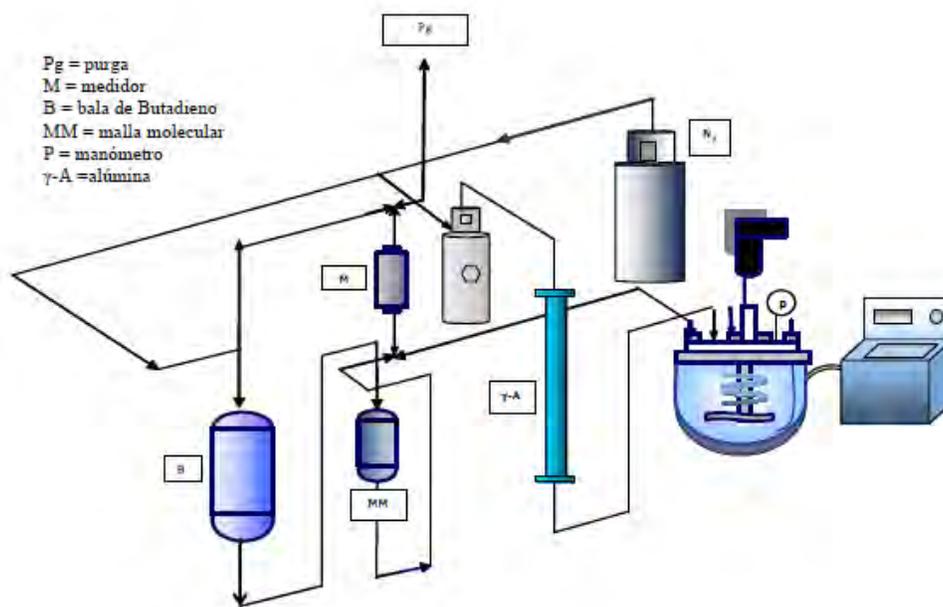


Figura 2.2 Esquema del sistema de polimerización utilizada en la polimerización aniónica de dienos.

La síntesis de polímeros se debe llevar a cabo en condiciones de atmósfera inerte, debido a la reactividad de los centros activos hacia el O_2 , el CO_2 y la humedad; por esta misma razón se requieren además de reactivos de gran pureza.

El sistema consta básicamente de un reactor de vidrio capaz de trabajar a presión y temperatura moderadas (hasta 100 psi y $120^\circ C$). El reactor está equipado con un agitador tipo flecha-propela; un serpentín y una chaqueta para regular el intercambio térmico; conexiones para cargar reactivos y un “tubo buzo”, para la toma de muestras.

La diferencia entre la temperatura del baño y del reactor cuando se llega a las condiciones de estado estacionario debe ser conocida, esta determinación se hace al principio con el propósito de conocer cuál debe ser la temperatura a la que se debe programar el baño para que la temperatura del reactor sea la deseada.

El sistema de agitación está constituido por un motor neumático de velocidad variable. El reactor posee además de medidores de presión y de temperatura, un sistema de desfogue. Un sistema para carga de reactivos y de descarga para productos, consta también de un

sistema de sellos para mantener hermético el sistema y de un *septum* que ofrece la posibilidad de agregar otros reactivos tales como: el iniciador, el indicador y el agente de funcionalización.

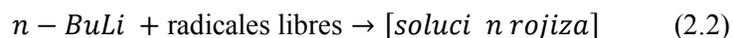
Para poder introducir del butadieno en el reactor es necesario eliminar las impurezas que este pudiera contener, por lo que en el sistema utilizado se cuenta con una columna empacada con malla molecular, por medio de la cual se elimina el *terbutilcatecol* que contiene el butadieno como inhibidor de polimerización.

A su vez, al ciclohexano se le hace pasar a través de una serie de columnas que contienen *alúmina*, para eliminar la humedad que pudiera contener y así evitar la contaminación del sistema.

El *óxido de propileno* utilizado para la reacción de funcionalización se le agregó una pequeña cantidad de iniciador para eliminar trazas de humedad o de impurezas que pudieran reaccionar con las cadenas activas de polímero.

La cantidad de butadieno necesaria en cada reacción se mide a través de un recipiente graduado conectado al reactor a través de válvulas que a su vez permiten presurizar el sistema con *nitrógeno* que funciona como fuerza motriz de los reactivos dentro del sistema.

La titulación de los venenos se realiza con iniciador, el *nBu-Li*:



La viscosidad de la solución polimérica está influenciada por la relación *solvente/monómero* que se utiliza, y el valor de la viscosidad es inversamente proporcional a esta relación; además el valor de dicha relación permite el control sobre la temperatura de la reacción al ser ésta una reacción *exotérmica*, previniendo cambios bruscos en la temperatura del sistema; por lo que para las reacciones de polimerización realizadas es

recomendable que la relación volumétrica disolvente/monómero sea de aproximadamente de 10.

En cuanto a la adición del iniciador de n-butilitio, debido a la ausencia de reacciones de terminación, el peso molecular de un polímero se determina por el cociente de la masa del monómero y las moles de iniciador; por ello, si se conoce la cantidad de monómero y el peso molecular del polímero que se desea sintetizar, el número de moles de iniciador se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{mol de iniciador} = \frac{\text{gramos de mon mero}}{Mn \text{ del pol mero}} \quad (2.3)$$

Una vez consumido el monómero se procede con una reacción de terminación con el óxido de propileno que fue añadido en relación molar con la cantidad de iniciador, con un exceso molar de 3, esto para asegurar que cada cadena polimérica reaccionara con el óxido de propileno y con un exceso no muy grande para evitar reacciones de oligomerización.

El procedimiento de reacción es descrito en general en los siguientes pasos:

- I. Acondicionamiento de temperatura. Se condiciona el reactor para que la temperatura de polimerización sea de 70°C
- II. Eliminación de venenos del reactor. Con un indicador de fenantrolina, se procede a la eliminación de “venenos” dentro del reactor que puedan afectar la polimerización aniónica. Se agregan cantidades pequeñas de iniciador (n-butillitio) para que reaccionen con los venenos que puedan estar presentes dentro del reactor.
- III. Adición de Iniciador (concentración calculada de acuerdo al peso molecular deseado)
- IV. Adición del monómero, en una concentración de 60 mL/600 mL de solvente (ciclohexano). Al adicionar el monómero se puede notar un incremento en la presión dentro del reactor, esto es por la baja presión de vapor de los compuestos, que al polimerizar, pasan de un estado gaseoso a ser parte de la solución, por lo que al avanzar la reacción la presión va disminuyendo. El criterio para considerar que la

reacción ha terminado es llegar a la presión de inicio, es decir, el valor de presión que se tenía antes de agregar el monómero. Se toma una muestra, que es precipitada con etanol.

- V. El reactor es enfriado hasta 10 °C, se estabiliza a esta temperatura.
- VI. Funcionalización mediante óxido de propileno. Se añade óxido de propileno con un exceso 3 M con respecto a la cantidad de iniciador para llevar a cabo la reacción de funcionalización. Se deja proceder durante 1 hora.
- VII. Transcurrido ese tiempo se lleva a cabo un proceso de calentamiento hasta 70°C para asegurar y acelerar la reacción de funcionalización. Se toma una alícuota que se precipita con etanol.
- VIII. Se extrae la solución con el polímero del reactor y es añadida un protector (BHT), pues debido a la existencia de dobles enlaces, estos pueden ser atacados por radicales libres (producidos in-situ por energía térmica o solar) los polímeros fueron protegidos adicionándoles BHT, en cantidad semejante a la utilizada comercialmente.

$$\frac{1.3 \text{ gramos de antioxidante}}{100 \text{ gramos de pol mero}} \quad (2.4)$$

- IX. Se realizan pruebas de GPC y de NMR para la caracterización de los polímeros funcionalizados y las muestras tomadas del polímero sin funcionaliar.

2.2 Síntesis de Copolímero de PBd-PEG

Esta es la segunda etapa de la serie de reacciones efectuadas para la obtención del copolímero. El principio mediante el cual se obtuvo el producto fue el de la reacción entre un cloruro de acilo, el cloruro de tereftaloilo en este trabajo, y un alcohol, los polímeros funcionalizados con un grupo hidroxilo y el PEG. El mecanismo de reacción fue mencionado en los antecedentes.

El PBd-OH sintetizado anteriormente fue purificado precipitando el polímero con metanol para eliminar el exceso de solvente (ciclohexano); el precipitado fue colocado en una estufa

de vacío a temperatura baja (35°C aproximadamente) durante 24 horas para eliminar rastros del solvente.

El Polietilenglicol y el cloruro de tereftaloilo, así como los disolventes utilizados: Cloroformo, éter dietílico y metanol (grado HPLC); fueron utilizados sin ningún pretratamiento.

Se utilizó cloruro de tereftaloilo con una proporción molar de 5 a 1 con respecto al PBd-OH para beneficiar la adición del PBd a una molécula del cloruro; el polietilenglicol se utilizó con la misma proporción molar para asegurar la reacción entre el PBd-Cloruro con el homopolímero.

Las etapas de la síntesis se enumeran en los siguientes pasos:

1. El PBd-OH fue disuelto en cloroformo (CHCl_3) a 60°C, la concentración de dicha solución fue del 10% peso en volumen.
2. La solución de PBd-OH se vierte en otra solución de cloruro de tereftaloilo en cloroformo (10% m/v), que se encuentra en agitación vigorosa y también a 60°C. La proporción molar del cloruro al PBd-OH es de 5 a 1. La reacción se deja durante 24 horas, tiempo en el cual la solución es enfriada y el solvente es evaporado en una estufa de vacío durante 24 horas, después el sólido es lavado varias veces con éter dietílico para remover el cloruro de tereftaloilo que no haya reaccionado y es nuevamente puesto en la estufa de vacío durante 24 horas para eliminar el solvente.
3. El producto obtenido (PBd-Cloruro) es disuelto de nuevo en cloroformo a 60°C con una concentración de 10% de peso en volumen y en agitación vigorosa. La solución es vertida en otra solución de polietilenglicol (PEG) en cloroformo, con la misma concentración (10% de peso en volumen). El radio molar del polietilenglicol al PB-Cloruro fue de 5 a 1.
4. La mezcla se deja reaccionar durante 24 horas a temperatura constante. Transcurrido este tiempo, el solvente es evaporado en la estufa de vacío y el producto es lavado con una gran cantidad de etanol para disolver el PEG que no

haya reaccionado. El producto insoluble es lavado con hexano para eliminar el polibutadieno que no haya reaccionado.

2.3 Caracterización

2.3.1 Caracterización por GPC

La cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés) es una técnica que permite determinar el peso molecular promedio (M_n) de los polímeros, así como otras propiedades como son la polidispersidad, el peso molecular promedio en peso, entre otras.

La distribución del peso molecular, la polidispersidad (D) y el valor de M_n de los polímeros fue obtenida en un cromatógrafo de líquidos HP 1090, equipado con una columna GPC (7.8x300mm, 106 Å y 105 Å) y un detector de índice de refracción Agilent 1100; fueron utilizados estándares de poliestireno (Polymer Laboratories) para su calibración y THF como la fase móvil a 1mL/min. Las muestras de polímero se disolvieron en THF (2.5mg/mL) y fueron filtradas a través de microfiltros (Millipore) de 0.45 µm antes de inyectarlos al equipo. El análisis fue llevado a cabo a 35°C y 60 mbar.

2.3.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

Los estudios de Resonancia Magnética Nuclear se usaron para la determinación de la funcionalización del polímero, buscando picos de interés por los enlaces de hidroxilo con la cadena polimérica.

El espectro ^1H NMR fue obtenido en un espectrómetro Varian UNITY INOVA a 400 MHz y 26°C usando tetrametilsilano (TMS) como la referencia interna. Las muestras fueron preparadas al disolver 20 mg de polímero en 1mL de CDCl_3 y puestas en tubos de vidrio de 5mm (diámetro externo). Una vez preparadas, las muestras se llevaron al laboratorio de

Resonancia Magnética Nuclear de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), donde se realizó el análisis.

2.3.4 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido

Mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido se pueden observar diversas transiciones térmicas como lo son la temperatura de fusión, de cristalización, de evaporación y la temperatura de transición vítrea.

El equipo utilizado para este análisis fue un Calorímetro Diferencial de Barrido de la marca TA Instruments modelo 2010. Este modelo trabaja con una sensibilidad de hasta 0,01 mW y un control de temperatura de ± 0.1 K y se utilizaron celdas de aluminio.

El procedimiento consistió en pesar aproximadamente 10 mg de muestra sobre la base de una celda de aluminio, dicha celda fue colocada junto con su tapa en el portaceldas del DSC junto con una referencia (celda vacía). Las muestras y la referencia fueron sometidas a un enfriamiento con Nitrógeno Líquido hasta -95°C y posteriormente a un calentamiento de 10°C por minuto hasta 110°C para eliminar el historial térmico de los materiales. Posteriormente se volvieron a enfriar y a calentar a las mismas condiciones observaron las transiciones que estas presentaron. Se hicieron análisis tanto de muestras de polibutadieno, polibutadieno hidroxilado y del copolímero de polibutadieno-b-polietilenglicol.

2.3.4 Caracterización por Reometría

El análisis se llevó a cabo en un Reómetro de esfuerzos controlados TA Instruments Modelo G2. Se realizaron barridos de temperatura con una frecuencia fija de 1 Hz y una deformación fija de 1% (zona viscoelástica lineal). La geometría utilizada fue de platos paralelos con Cámara de temperatura controlada (ETC) de 25 mm de diámetro y un gap o espacio anular fijado por el espesor de la película de 1 mm. El barrido de temperatura de 40°C a 80°C (dependiendo de la muestra) con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, posteriormente las mismas muestras fueron sometidas a un enfriamiento en un rango de

temperaturas similar a una velocidad de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un tiempo de respuesta de 1 segundo por ciclo.

3. Presentación y Análisis de Resultados

Se analizaron y caracterizaron los productos obtenidos mediante síntesis aniónica y por reacciones de acoplamiento. Los copolímeros fueron producidos mediante un proceso constituido de tres etapas: 1) preparación de un poli(dieno) (de butadieno o isopreno); 2) funcionalización del poli(dieno) con un grupo hidroxilo; 3) acoplamiento del poli(dieno) funcionalizado con poli(etilenglicol). El producto principal de cada una de estas etapas fue analizado por diferentes técnicas, para determinar características importantes de los materiales obtenidos.

3.1 Estudio de Cromatografía de Permeación en Gel

En la Figura 3.1 se muestra el cromatograma correspondiente a un polibutadieno sin funcionalizar y sus respectivos valores de peso molecular y polidispersidad, posteriormente en la Figura 3.2 se muestra el cromatograma del mismo polibutadieno pero funcionalizado.

M_n	3.403E+5	g/mol
M_w	4.894E+5	g/mol
D	1.438E+0	

Figura 3.1 Cromatograma y Valores de peso Molecular y polidispersidad de Polibutadieno (PBd1810) sin funcionalizar. (M_n: Peso Molecular Promedio en número, M_w: Peso molecular promedio en masa, D: Polidispersidad)

El mismo ejercicio se efectuó con poli(isopreno) funcionalizado y sin funcionalizar y los resultados se muestran en el apéndice I.

M_n	3.662E+5	g/mol
M_w	5.063E+5	g/mol
D	1.383E+0	

Figura 3.2 Cromatograma y Valores de Peso Molecular y Polidispersidad de Polibutadieno (PBdOH1810) Funcionalizado

En la tabla 3.1 se muestran los valores de peso molecular y polidispersidad de los homopolímeros de los poli(dienos) utilizados en la la síntesis de sus copolímeros anfífilicos.

Tabla 3.1. Peso molecular y polidispersidad de homopolímeros de Polibutadieno y Poli-isopreno.

Polidieno	Nombre	Polidieno Funcionalizado	
		Peso molecular (g/mol)	Polidispersidad (I)
Polibutadieno	PBd1810	5.1607×10^5	1.253
Polibutadieno	PBd0102	3.4203×10^5	1.383
Polibutadieno	PBd50	9.011×10^3	1.129
Poliisopreno	PI1710	3.361×10^5	1.345
Poliisopreno	PI2501	1.9117×10^5	1.252

Los datos de la Tabla 3.1 y los cromatogramas correspondientes permiten concluir que la reacción de funcionalización (adición del grupo oxidrilo a la parte viviente de la cadena de polidienillitio) no dio lugar a reacciones indeseables, pues los valores de peso molecular y de la polidispersidad no sufrieron ningún cambio aparente en todas las muestras analizadas.

Los polímeros sintetizados tuvieron valores de polidispersidad relativamente bajos (de 1.1 a 1.4 aproximadamente). Las variaciones principalmente son atribuidas a la existencia y a la eliminación de los de los venenos de la reacción. También es importante destacar que los valores obtenidos de los pesos moleculares y de polidispersidad, se obtuvieron a partir de calibraciones del equipo con estándares de poliestireno, por lo que los valores reales pueden diferir un poco con respecto a los obtenidos a través del análisis realizado.

En la Figura 3.3 se muestra el cromatograma de un copolímero de Poli(butadeno)-Poli(etilenglicol) con su respectivos valores Peso Molecular y Polidispersidad.

M_n	7.936E+4	g/mol
M_w	1.168E+5	g/mol
D	1.471E+0	

Fig. 3.3 Cromatograma y Valores de Peso Molecular y Polidispersidad de un copolímero de poli(butadieno)-b-Poli(etilenglicol) (PbdOH50-PEG5000)

En la Figura 3.4 se muestra el caso correspondiente al copolímero de Poliisopreno-b-Polietilenglicol.

M_n	3.862E+5	g/mol
M_w	5.379E+5	g/mol
D	1.393E+0	

Figura 3.4 Cromatograma y Valores de Peso Molecular y Polidispersidad del Copolímero de Poli(isipreno)-Polietilenglicol (PIOH1710-PEG5)

Al observar los cromatogramas de los copolímeros, es evidente la ampliación de los del ancho de los picos del cromatograma, así como un aumento en la polidispersidad (de 1.13 a a 1.47 y de 1.34 a 1.47). Estos efectos se podrían atribuir a que a partir de la reacción de acoplamiento entre el polidieno funcionalizado y el polietilenglicol, la gama de longitudes de cadena aumenta por la misma polidispersidad inherente a los homopolímeros manejados.

3.2 Estudio de Resonancia Magnética Nuclear.

Mediante el estudio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), se realizó la caracterización del polidieno antes y después de la reacción de funcionalización con óxido de propileno, así como la identificación de señales que indicaran la formación del copolímero.

En la Figura 3.5 se muestra el espectro de RMN correspondiente al polibutadieno no funcionalizado (PBd1810), mientras que en la Figura 3.6 se muestra el mismo

3.5, mismos que concuerdan con resultados obtenidos anteriormente en el grupo de trabajo (10, 14).

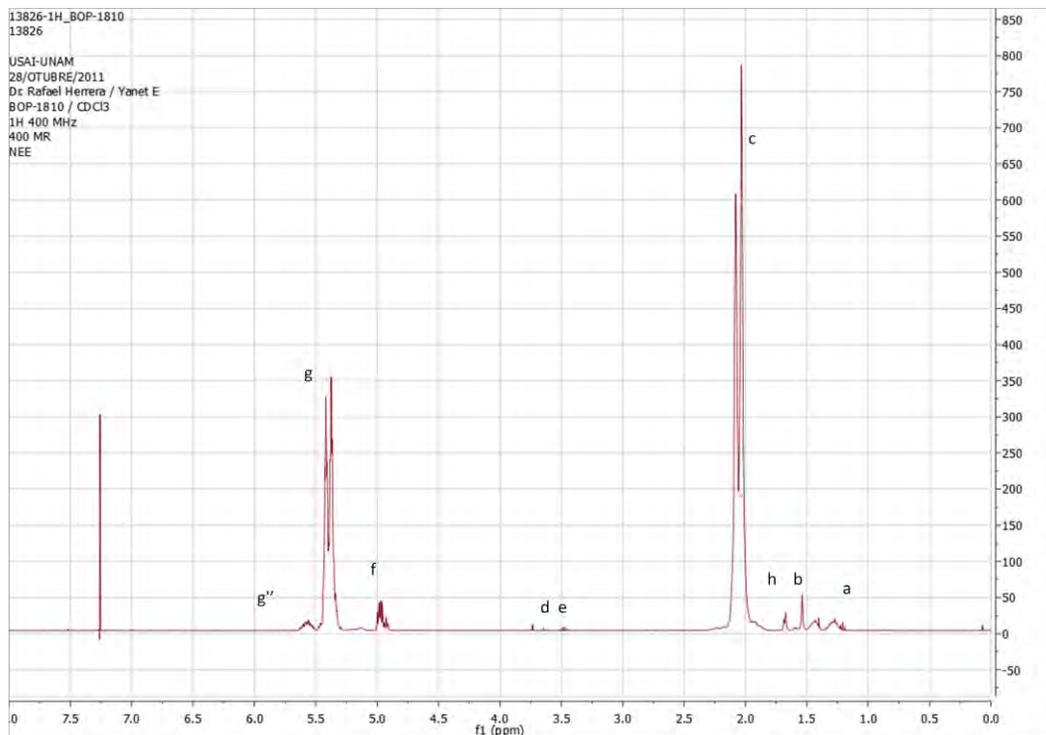


Figura 3.6 Polibutadieno funcionalizado con óxido de propileno/THF (PBdOH1810)

Tabla 3.2. Porcentaje de vinilos encontrados en las muestras de polidienos funcionalizados

	Peso molecular (g/mol)	% de Vinilos
PBdOH1810	5.1607×10^5	11 %
PBdOH50	3.4203×10^5	11.5%
PIOH1710	3.361×10^5	4.9%
PIOH2501	1.9117×10^5	6.1%

El cálculo del porcentaje de vinilos se realizó mediante la integración de los picos *f* y *g*, asignados en la Figura 3.6, que corresponden a la señal característica de los vinilos y el otro a la estructura 1,4 del polibutadieno, respectivamente (Tabla 3.2). Como es sabido, en resonancia magnética, la intensidad de los picos es proporcional a la cantidad y a la proporción de hidrógenos, por lo que el porcentaje de vinilos se obtuvo mediante la división de los valores de las integraciones de los picos mencionados.

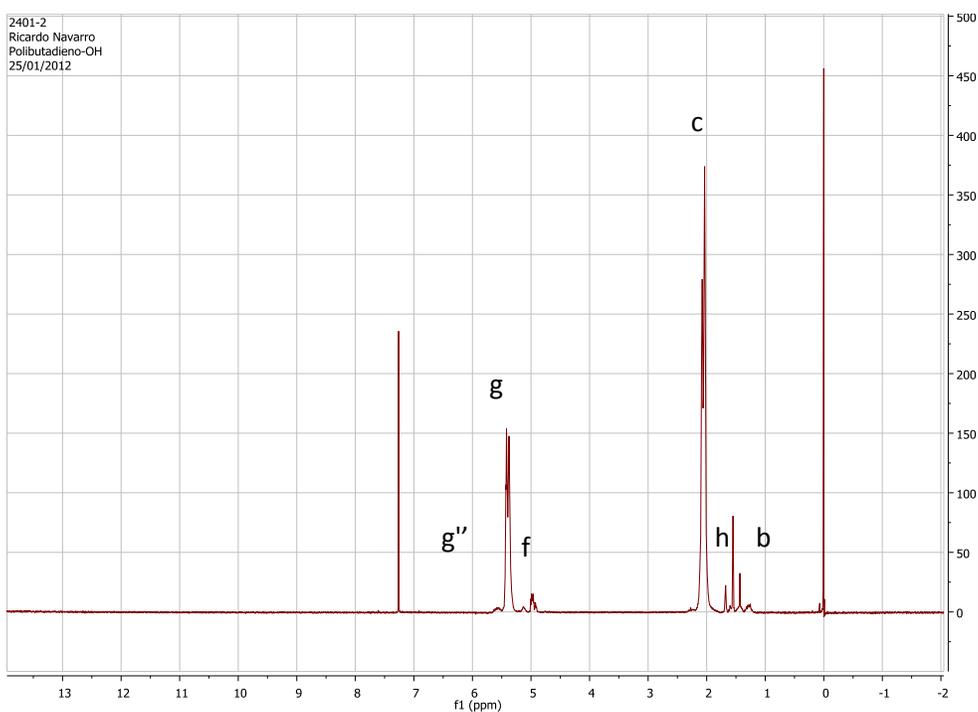


Figura 3.7 Polibutadieno Funcionalizado con óxido de propileno puro (PBd2401).

En la Figura 3.6 se muestra el espectro del polibutadieno funcionalizado mediante la reacción con óxido de propileno disuelto en tetrahidrofurano, mientras que en la Figura 3.7 se muestra el espectro de un polibutadieno que fue hecho reaccionar con óxido de propileno sin disolver, en ambos casos el agente de funcionalización fue tratado con el iniciador para la eliminación de posibles contaminantes que pudieran afectar a las cadenas activas de polibutadieno.

La diferencia principal entre los espectros corresponde a las señales del grupo hidroxilo, identificadas con la letra *d*, entre 3 y 4 ppm. En el espectro de la Figura 3.6 se puede observar que si existió la funcionalización del material, mientras que a partir del espectro obtenido en la Figura 3.7 se consideró que la reacción de funcionalización no se llevó a cabo, debido a la ausencia de las señales correspondientes al grupo hidroxilo. Esto se ha asociado con la capacidad del THF de romper los agregados formados por las cadenas activas de polímero (1,37) lo que permite que la reacción de funcionalización se lleve a cabo con mayor facilidad cuando el óxido de propileno es añadido disuelto en THF. Cabe mencionar que la reacción de funcionalización es en una etapa posterior a la polimerización, por lo que no se espera que existan cambios en la microestructura del material; esto fue corroborado con los análisis de los polímeros antes y después de la funcionalización (Figuras 3.5 y 3.6). En la Figura 3.8 hay un acercamiento a la zona de interés del polibutadieno funcionalizado con óxido de propileno/THF. Por último, de acuerdo a los estudios realizados por Fages y Pham, a partir de la reacción de funcionalización con óxido de propileno, éste no reacciona únicamente con la cadena viva, sino que puede reaccionar algunas veces con la cadena ya polimerizada. Esto explica el hecho de que al realizar los cálculos de peso molecular a partir de la integración de las señales de los grupos hidroxilo, no corresponden a los pesos moleculares obtenidos mediante GPC.

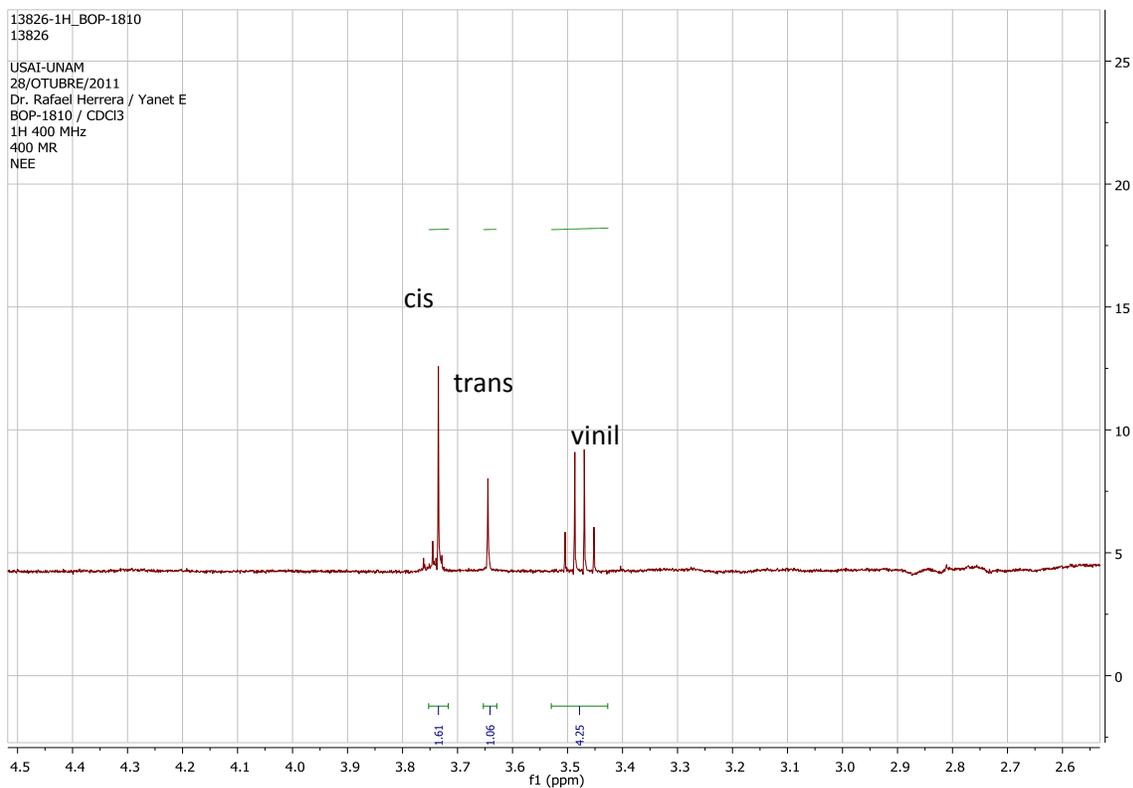


Figura 3.8. Señales correspondientes a los grupos hidroxilo en el polibutadieno funcionalizado PBdOH1810.

Como se puede observar, existen diversas señales en este rango, que realizando una comparación con la bibliografía (36, 37) se pueden asignar estas señales a grupos hidroxilo unidos a grupos cis, trans o vinilos (Figura 3.8).

En la Figura 3.9 se muestra la estructura correspondiente al poli(isopreno) funcionalizado para la asignación de las señales de los espectros de poli(isopreno) y poli(isopreno) funcionalizado, que se muestran en las Figuras 3.10 y 3.11, respectivamente.

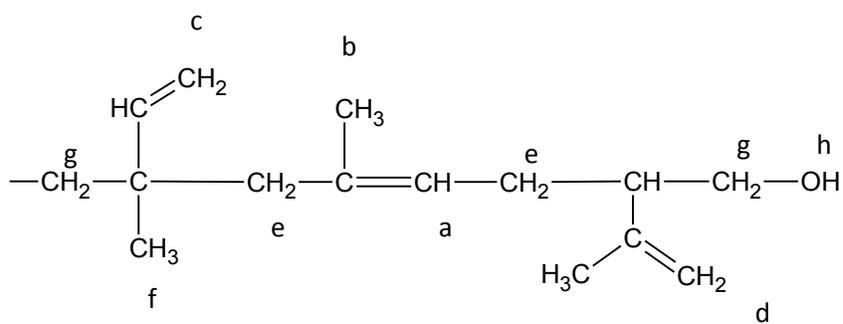


Figura 3.9 Estructura de Poli(isopreno) Funcionalizado

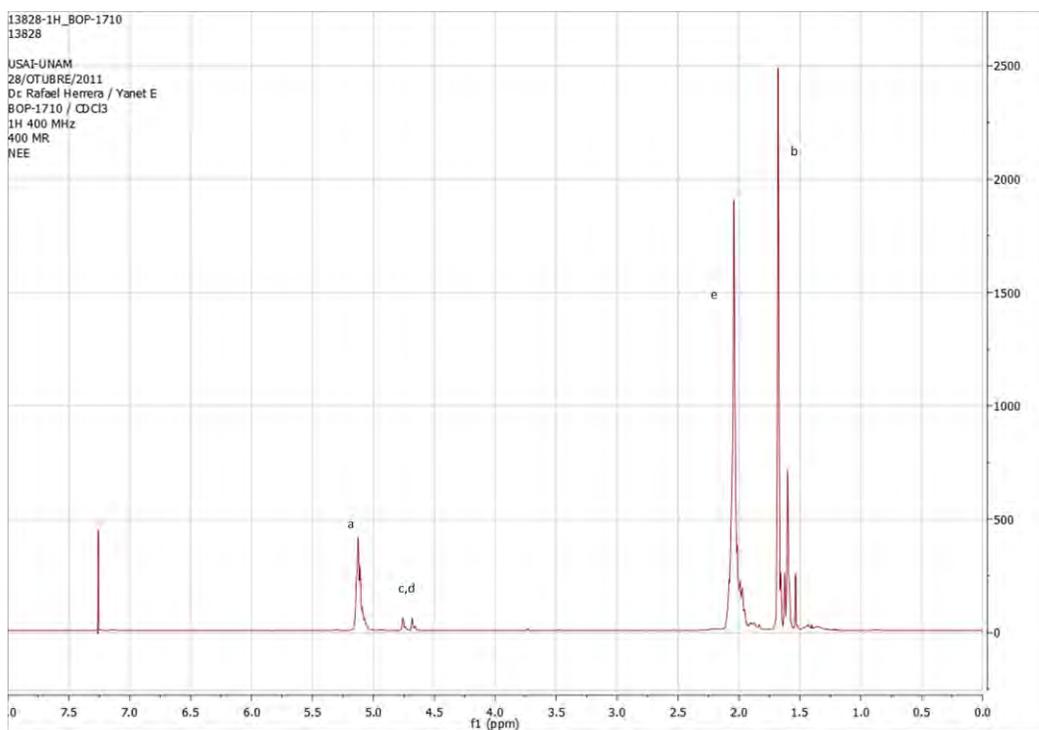


Figura 3.10 Espectro de RMN de Poli-isopreno (PI1710)

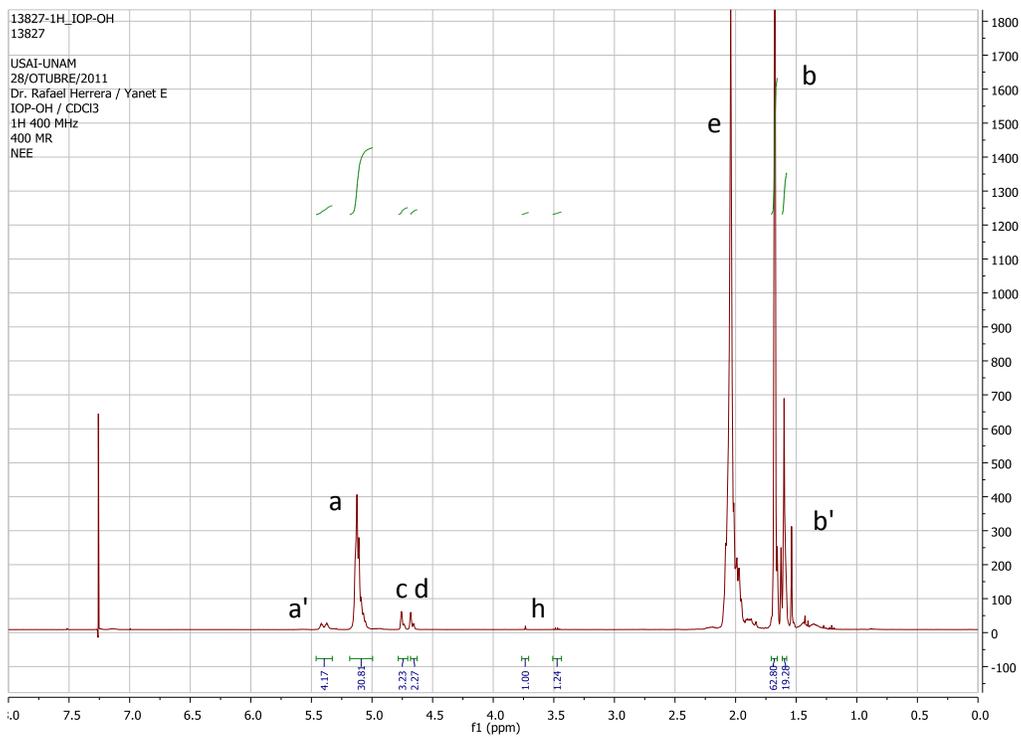


Figura 3.11 Espectro de RMN de Poli-isopreno funcionalizado (PIOH1710).

En la Figura 3.12 se muestra un acercamiento a la zona de interés, donde aparece la señal correspondiente al grupo hidroxilo del poli(isopreno) funcionalizado mostrado en la Figura 3.11.

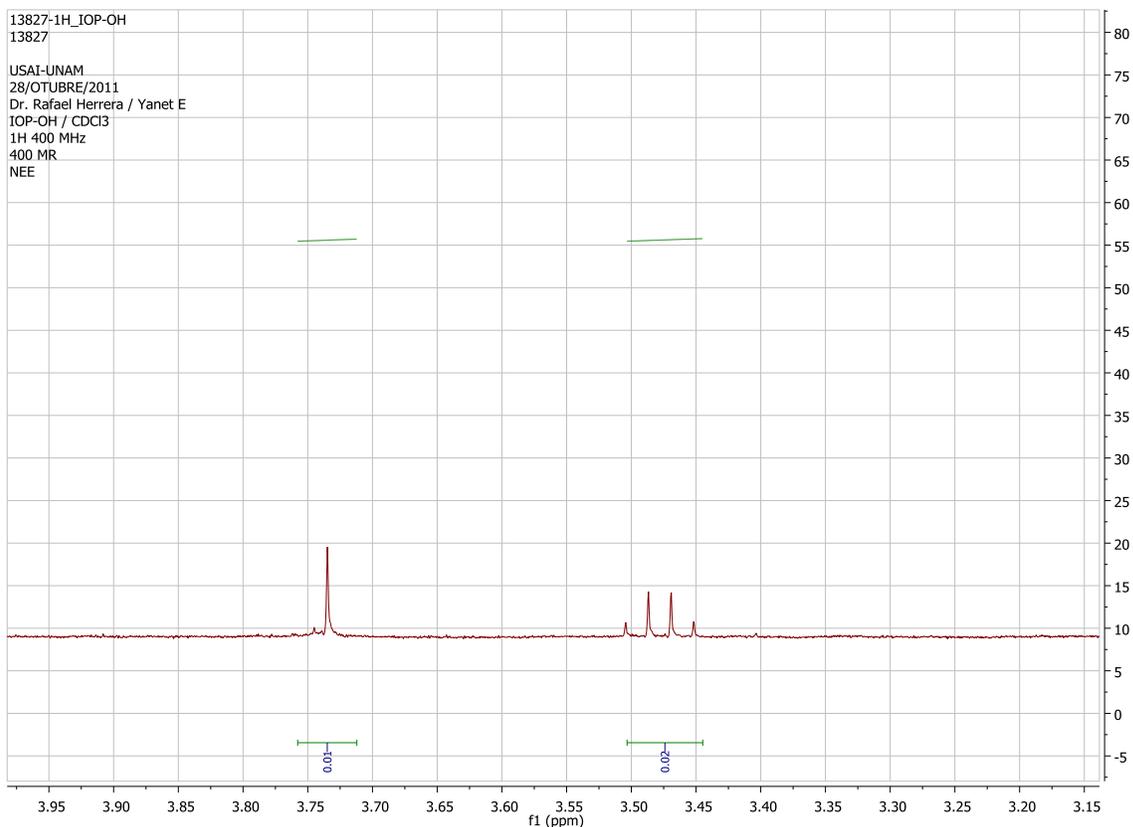


Figura 3.12 Zona del espectro de RMN correspondiente a la señal del grupo hidroxilo en el poliisopreno funcionalizado (PIOH1710).

Con los espectros RMN se calcularon la cantidad de vinilos (1,2), de estructuras 3,4 y de estructura 1,4; así como la cantidad de cis y trans presentes en la muestras.

Se calculó la proporción de *trans/cis* mediante los picos de CH₃-cis y CH₃-trans (b' y b respectivamente), obteniéndose un valor de 0.33, mediante la división de los valores de integración de los picos, pues como ya se había mencionado, estos valores son proporcionales a la cantidad en que se encuentra un grupo funcional en una cadena en RMN. Este valor nos indica la proporción que se tiene de cadenas cis y trans dentro del polímero.

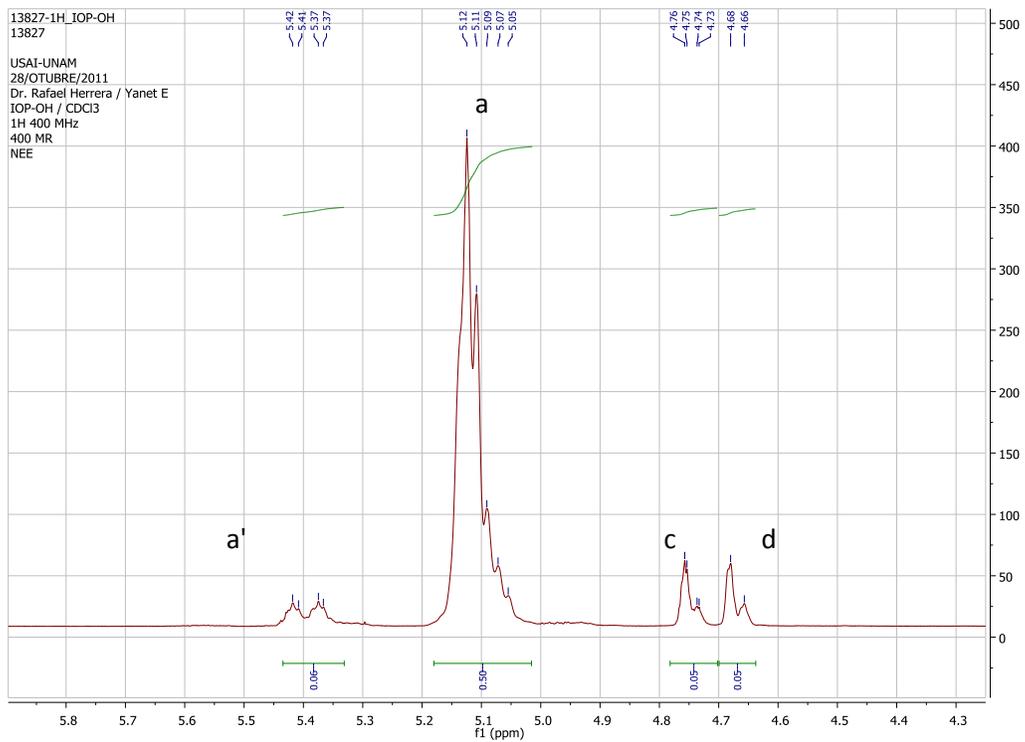
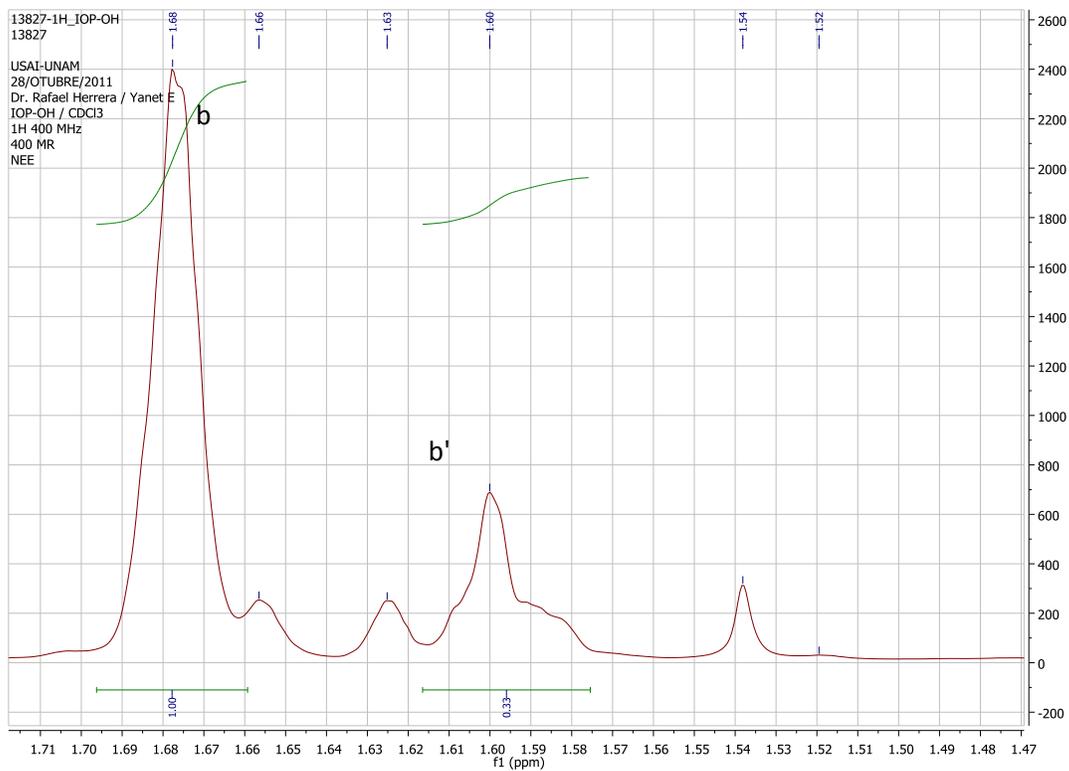


Figura 3.13 Espectro ¹HNMR de a) Región los picos de CH₃-cis y trans b) la región vinílica del 1,2 y el 1,4

Haciendo el análisis de manera similar al estudio revisado en la referencia (18), las fracciones de 1,4, 1,2 y 3,4 en el polímero se pueden calcular con:

$$S = a + a + \frac{c + d}{2}$$

Donde a', a, c y d son la integración de los picos correspondientes

$$\%1,4(\text{cis y trans}) = \frac{a + a}{S} \text{ con } \frac{\%trans}{\%cis} = 0.33$$

$$\%1,2 = \frac{c}{2S} \quad \%3,4 = \frac{d}{2S}$$

Tabla 3.3 Distribución de la microestructura del poliisopreno.

Polímero	Peso Molecular	% 1,4 cis	%1,4 trans	%3,4	%1,2 (vinilos)
Poli-isopreno funcionalizado (PIOH1710)	35000	71.9	18.4	4.8	4.8

Otro análisis que se llevó a cabo fue el del polibutadieno justo después de haber reaccionado con el cloruro de tereftaloilo (reacción de sustitución) para identificar las señales correspondientes a las especies formadas mediante esta reacción. En la Figura 3.13 se muestran las estructuras de referencia para la identificación de las señales. El espectro se muestra en la Figura 3.14.

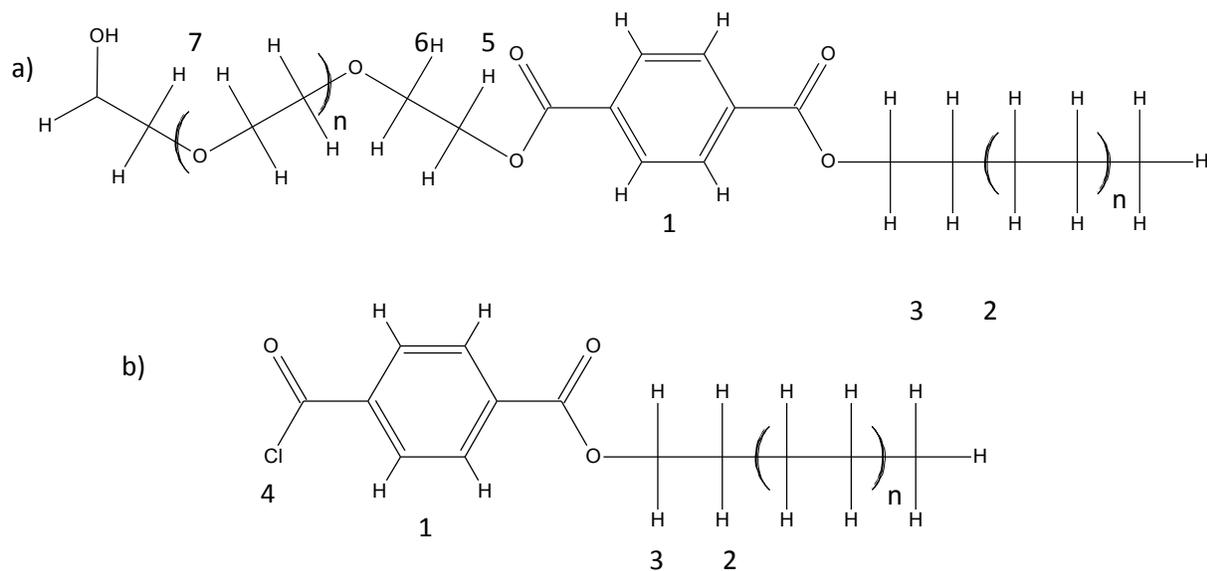


Figura 3.13 a) Estructura del copolímero de Poli(butadieno)-Poli(etilenglicol), b) Estructura del Polibutadieno acoplado al cloruro de tereftaloilo.

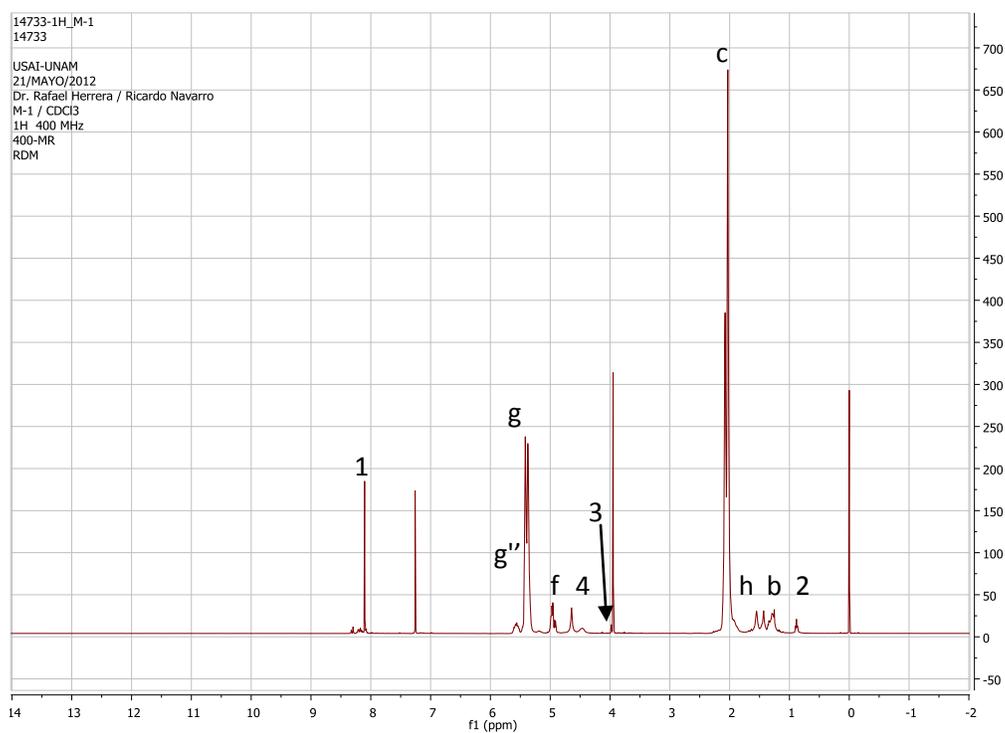


Figura 3.14 Polibutadieno (PBdOH50) acoplado con cloruro de tereftaloilo

Las señales relevantes corresponden a los hidrógenos del anillo aromático del cloruro de tereftaloilo que aparece a 8.1 ppm (1), las señales a 1.0 (2) y 3.9 ppm (3) correspondientes al enlace de polibutadieno con el cloruro de tereftaloilo.

En las Figura 3.15 y 3.16 se muestran los espectros correspondientes a los copolímeros anfifílicos con poli(butadieno) y poli(isopreno), respectivamente. Las señales más importantes son a 3.3 ppm (7) y 3.9 ppm (5) que indican la reacción de sustitución del polietilenglicol, así como la ausencia de la señal (4), que indica la desaparición de los grupos cloruro, pues ya no existe la resonancia de los hidrógenos cercanos a este elemento.

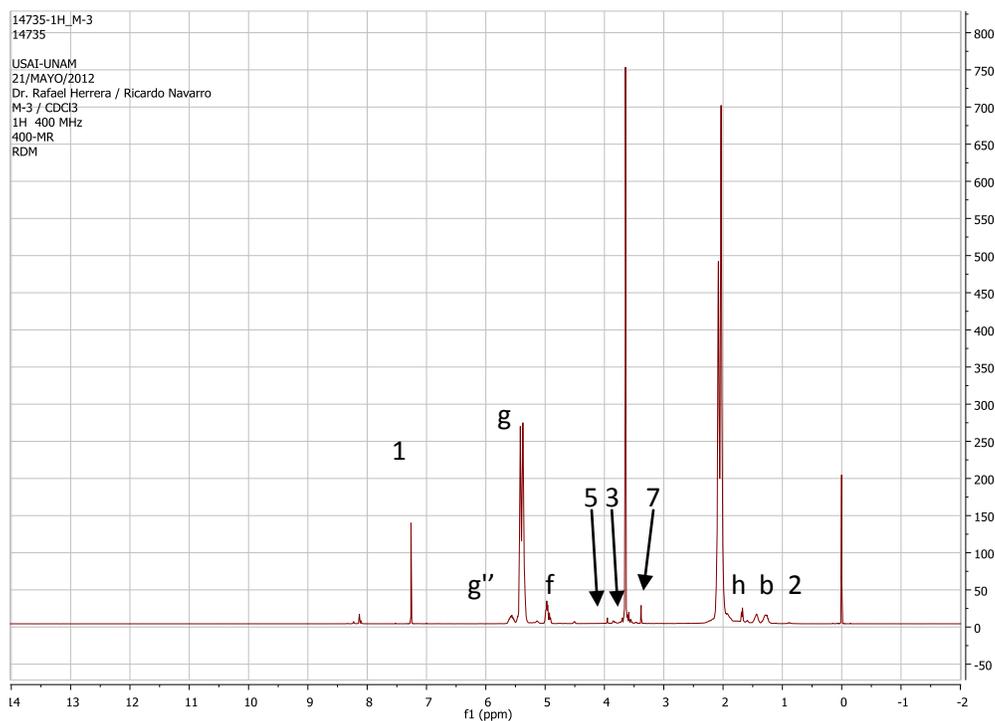


Figura 3.15 Copolímero de Polietilenglicol-Polibutadieno (PBd50-PEG5)

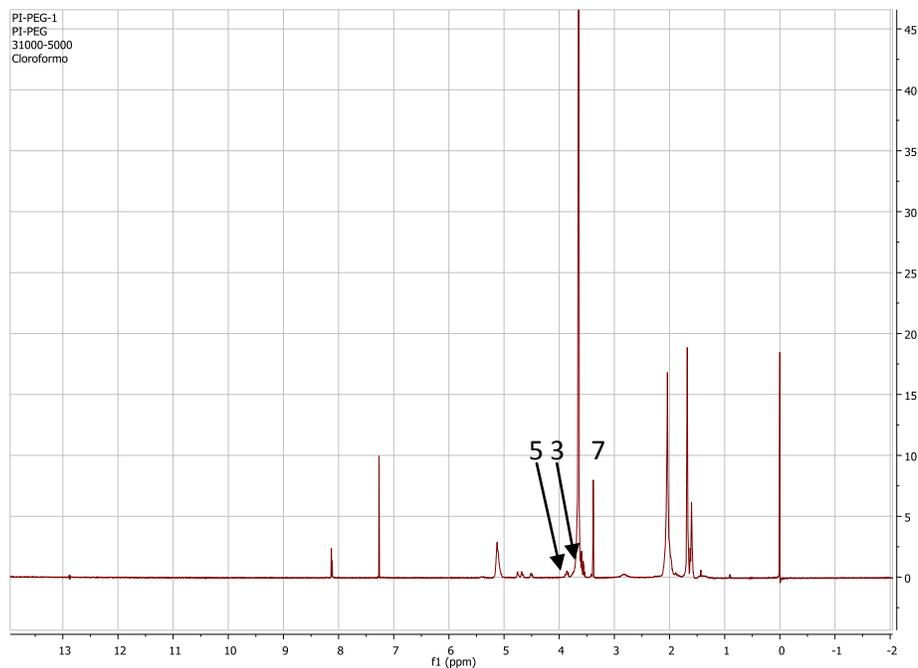


Figura 3.16 Copolímero de Polietilenglicol-Poliisopreno (PII710-PEG50)

3.3 Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido

Mediante DSC se caracterizaron térmicamente los materiales sintetizados, obteniendo la temperatura de fusión y recristalización (de enfriamiento) de los mismos. Los resultados se muestran en el presente apartado.

Las temperaturas de fusión fueron tomadas como los máximos observados en los picos de la transición. Los resultados obtenidos indican que el primer calentamiento es diferente a los calentamientos subsecuentes por lo que los resultados presentados corresponden a estos últimos. Este comportamiento es atribuido por la existencia de la “historia térmica del material”.

En la Figura 3.17 se muestra el termograma (Flujo de Calor en W/g vs temperatura °C) correspondiente al análisis del polibutadieno funcionalizado, donde es posible observar la transición vítrea característica de este material a -91°C.

Sample: PBOH
Size: 8.0500 mg
Method: SBS

DSC

File: C:\...\Hotmail\PBPEGK18.002
Operator: Paty
Run Date: 06-Mar-2013 11:38
Instrument: 2010 DSC V4.4E

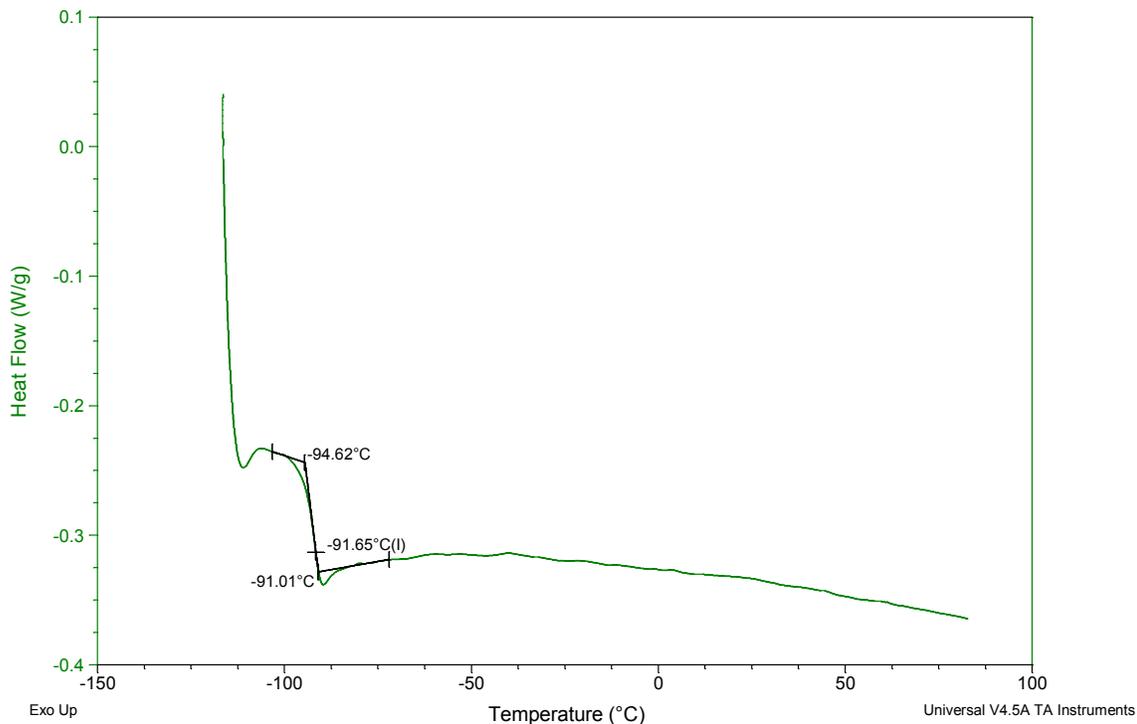


Fig. 3.17 Termograma de Polibutadieno Funcionalizado (PBd50)

En las Figuras 3.18 y 3.19 se muestran los termogramas correspondientes al Polietilenglicol de 2000 g/mol (PEG2) y 5000 g/mol (PEG5) respectivamente.

El PEG2 posee una temperatura de fusión alrededor de los 55.2°C y una temperatura de recristalización de 33.47°C; mientras que el PEG5 posee una temperatura de fusión alrededor de los 64° y una temperatura de cristalización a los 45.0°C. Este resultado corresponde con lo observado en otros estudios (27) donde se analizan diversas muestras de poli(etilenglicol) con diferentes pesos moleculares y se concluye que la temperatura de fusión y recristalización del material aumenta con el peso molecular de las muestras.

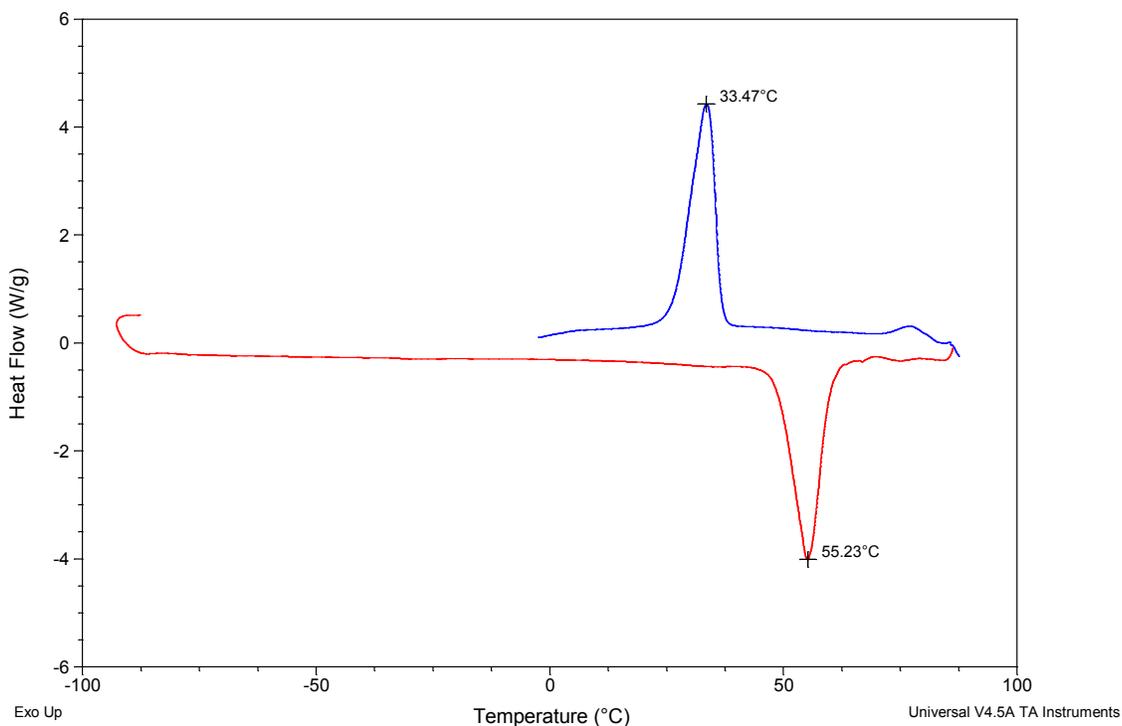


Fig.3.18 Termograma de Poli(etilenglicol) de 2000 g/mol, PEG2.

En el PEG5 es posible observar una peculiaridad importante en su temperatura de fusión, la muestra presenta una “*transición doble*” con valores de 62.8°C y 66.3°C, correspondientes a los valores de temperatura en el máximo observado. El comportamiento presentado por el PEG5 ha sido atribuido a que los cristales formados en las muestras son de diferentes grosores debido al número de “dobles” en la cadena polimérica. (28)

El grado de cristalinidad del PEG fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H - \Delta H_a}{\Delta H_m^0} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$$

Donde ΔH_m^0 es el calor de fusión de un polímero de etilenglicol 100% cristalino (196.8J/g) y ΔH_m es el calor de fusión del polímero investigado. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.7.

Tabla 3.4. Grado de Cristalinidad del PEG utilizado mediante el método de calorimetría diferencial de barrido.

Muestra	T_F (°C)	T_R (°C)	ΔH_m (J/g)	X_C (%)
PEG5	64.0	45.0	186.2	94.6
PEG2	55.2	33.4	163.0	82.8

En la tabla se puede observar que en los dos polímeros utilizados, el de mayor peso molecular presenta un mayor grado de cristalinidad, tendencia que también es observada en otros estudios similares realizados a este material ⁽²⁸⁾.

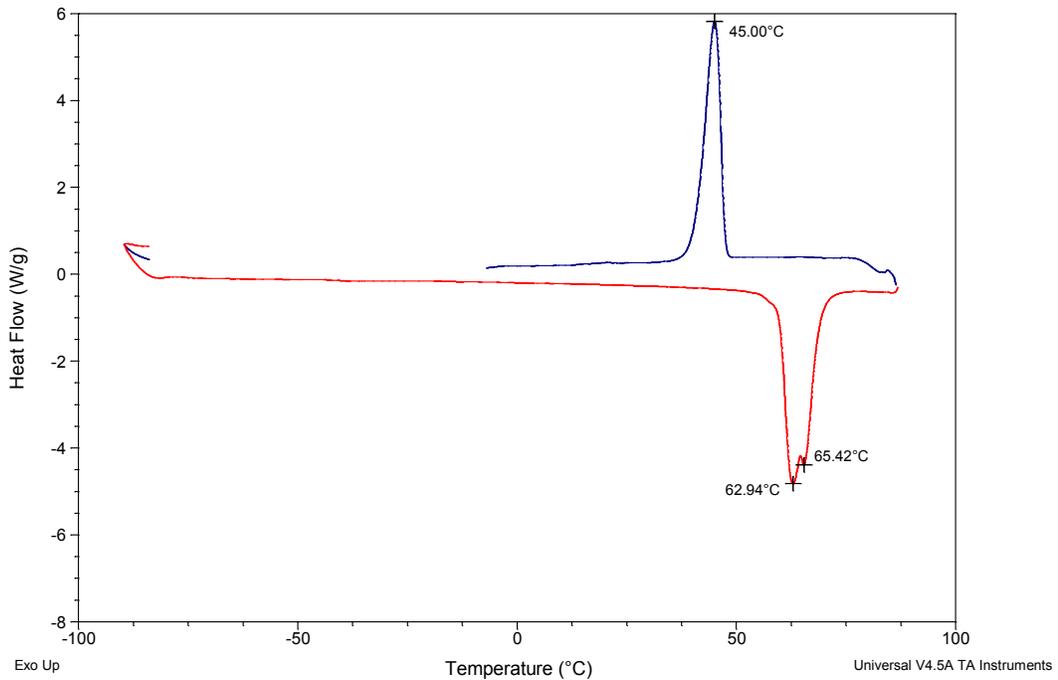


Figura 3.19 Termograma de Poli(etilenglicol) de 5000 g/mol, PEG5.

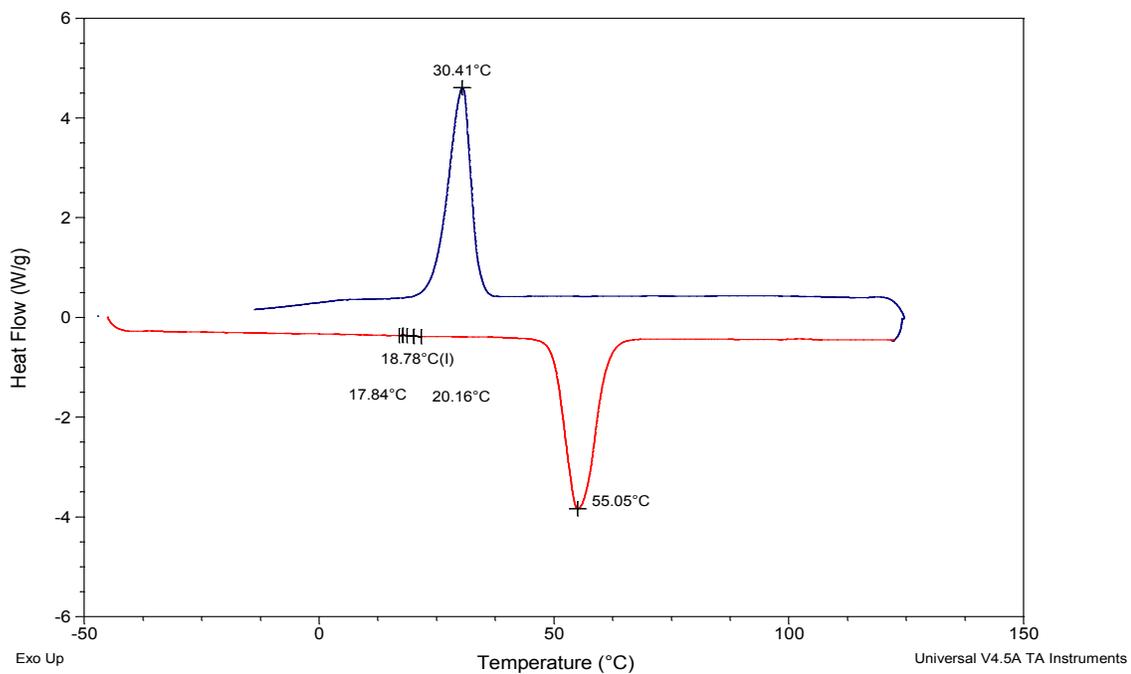


Fig. 3.20 Termograma del copolímero de Polibutadieno-Polietilenglicol (PBd5-PEG2)

En la Figura 3.20 se presenta el termograma correspondiente a un copolímero de Poli(butadieno)-Poli(etilenglicol) de la muestra PBd5-PEG2. Este material presento una fusión a los 55.0°C y una temperatura de cristalización de 30.4°C. Comparando los resultados obtenidos de los materiales puros con los obtenidos del copolímero, es posible observar algunos cambios. La temperatura de fusión y recristalización observadas pueden ser atribuidas al Poli(etilenglicol) presente en el copolímero. En la recristalización y la fusión es posible observar que estas temperaturas sufrieron un descenso con respecto a la temperatura del material puro, atribuible a que el bloque está enlazado a un segmento de polibutadieno.

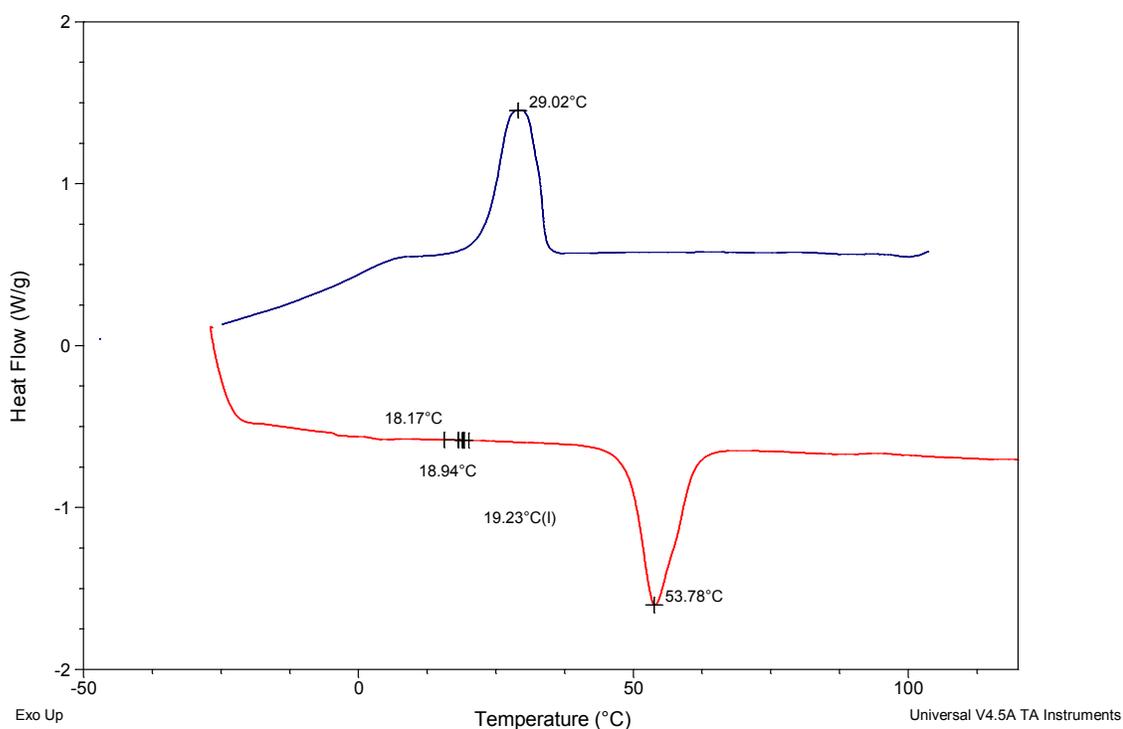


Figura 3.21 Termograma de Poli(isopreno)-Polietilenglicol, PII710-PEG2

En la Figura 3.21 se presenta el termograma correspondiente al copolímero de Poli(isopreno)-Polietilenglicol PII710-PEG2. Este material presentó una temperatura de fusión a los 53.8°C y una temperatura de cristalización a los 29.0°C. A diferencia de los

materiales puros, también fue posible observar un descenso en la temperatura de recristalización y de fusión, además de que en este caso no fue posible observar la doble transición que se caracterizó en el PEG5.

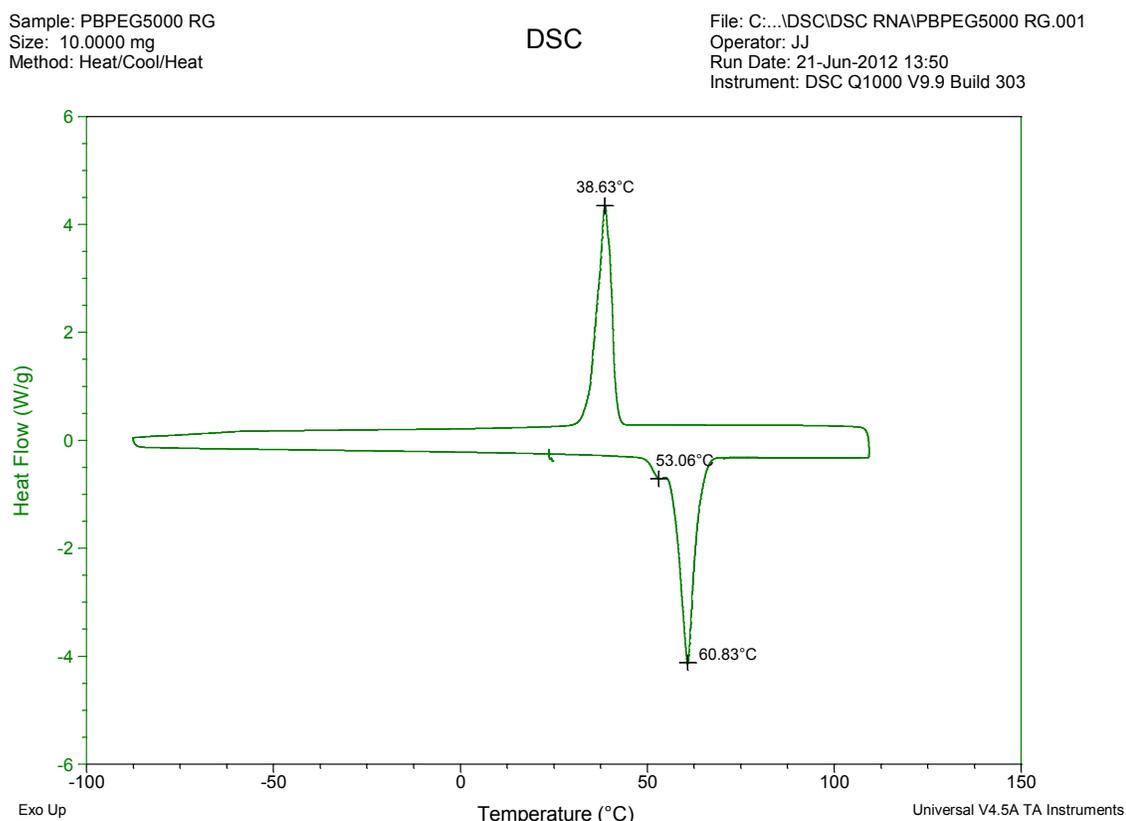


Figura 3.22. Termograma de Polibutadieno-Polietilenglicol, PBd50-PEG5

En la Figura 3.22 se presenta un termograma de Poli(butadieno)-Poli(etilenglicol) PBd50-PEG5. Este material presentó una temperatura de cristalización a los 39.0°C y una temperatura de fusión de 62.8°C. Con respecto al homopolímero de polietilenglicol correspondiente, al igual que en los casos anteriores, las temperaturas de fusión y de recristalización presentaron una disminución. Una característica importante del material fue que en esta caso si fue posible observar la doble transición durante el calentamiento de la muestra, aunque a diferencia del material puro, donde la intensidad de las señales es similar en los dos picos, en el caso del copolímero la señal de baja temperatura es de mucho menor intensidad que la de temperatura mayor.

Los resultados obtenidos se enlistan en la Tabla 3.8.

*Tabla 3.5. Temperatura de Fusión (T_f) y temperatura de cristalización de enfriamiento (T_c) de copolímeros de poli(etilenglicol)-*b*-poli(dieno).*

Bloque de polímero		T_f (°C)	T_c (°C)	Bloque de Polímero		T_f (°C)		T_c (°C)
PEG2	PBd1810	53.1	26.8	PEG5	PBd1810	59.9	51.7	39.9
	PBd0102	56.4	30.5		PBd0102	-	-	-
	PBd50	55.0	30.41		PBd50	62.9	56.6	39.1
	PI1710	53.8	29.0		PI1710	49.8		34.2
	PI2501	55.4	28.9		PI2501	62.8	-	39.0

Mediante la tabla anterior se puede observar que tanto la temperatura de fusión así como la teomperatura de cristalización observadas en el copolímero aumentan de valor cuando el bloque de etilenglicol es más grande, pero a su vez sufre una disminución leve conforme el bloque del polidieno también aumenta, aunque a partir de los valores obtenidos no se pudo determinar si esto es debido al tamaño de la cadena, ya que no se pueden observar tendencias claras.

3.4 Análisis Reométrico

Como se mencionó anteriormente, el análisis se llevó a cabo en un Reómetro de esfuerzos controlados TA Instruments. Se realizaron barridos de temperatura con una frecuencia fija

de 1 Hz y una deformación fija de 1% (zona viscoelástica lineal). La geometría utilizada fue de platos paralelos con ETC (Cámara de temperatura controlada) de 25 mm de diámetro y un gap o espacio anular fijado por el espesor de la película de 1 mm. El barrido de temperatura de 40°C a 80°C (dependiendo de la muestra) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, posteriormente las mismas muestras fueron sometidas a un enfriamiento en un rango de temperaturas similar a una velocidad de 1°C/min con un tiempo de respuesta de 1 segundo por ciclo.

En la figura 3.23 se muestra la gráfica de módulo complejo (G^*) en función de la temperatura, tanto para el calentamiento como para el enfriamiento del PEG5. Durante el calentamiento se identifica una transición alrededor de los 61.0°C, mientras que durante el enfriamiento la transición se hace evidente a los 50.2°C.

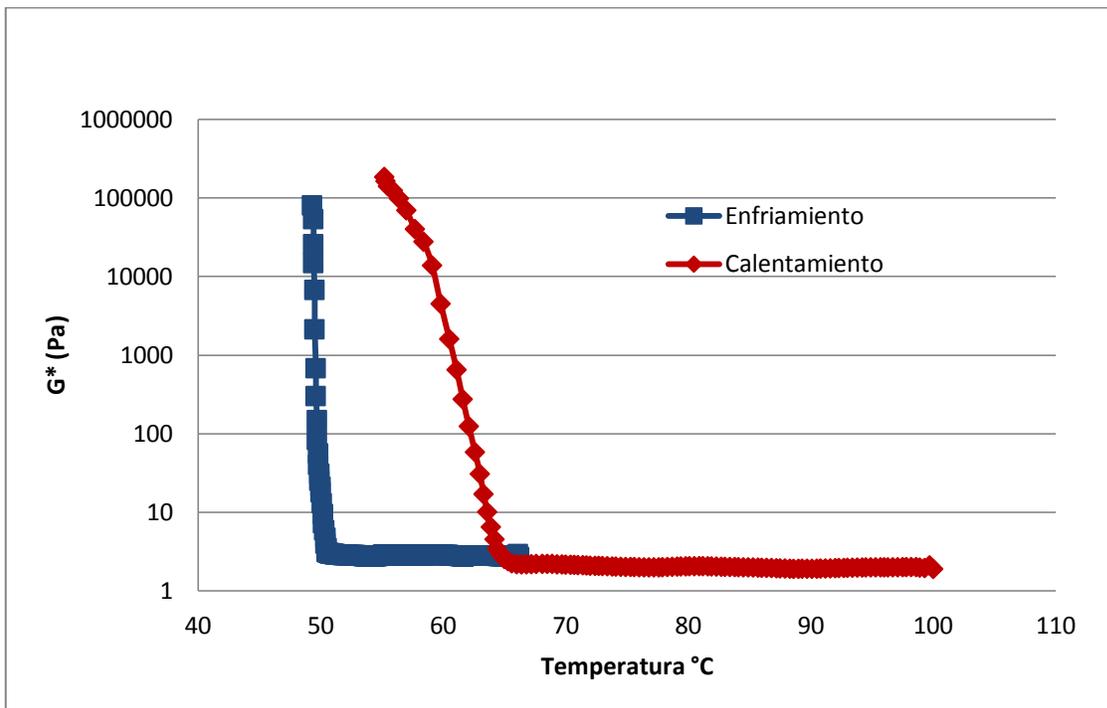


Figura 3.23. Barrido de temperatura para PEG5 a una frecuencia de 1 Hz y una deformación fija del 1% en la zona viscoelástica lineal.

En la Figura 3.24 se muestra la gráfica de G^* en función de la temperatura, tanto para el calentamiento como para el enfriamiento del copolímero de PEG-PBD. Durante el calentamiento presenta una transición a los 57.4 °C y a los 61.7°, mientras que para el enfriamiento la transición ocurre a los 46.5°C.

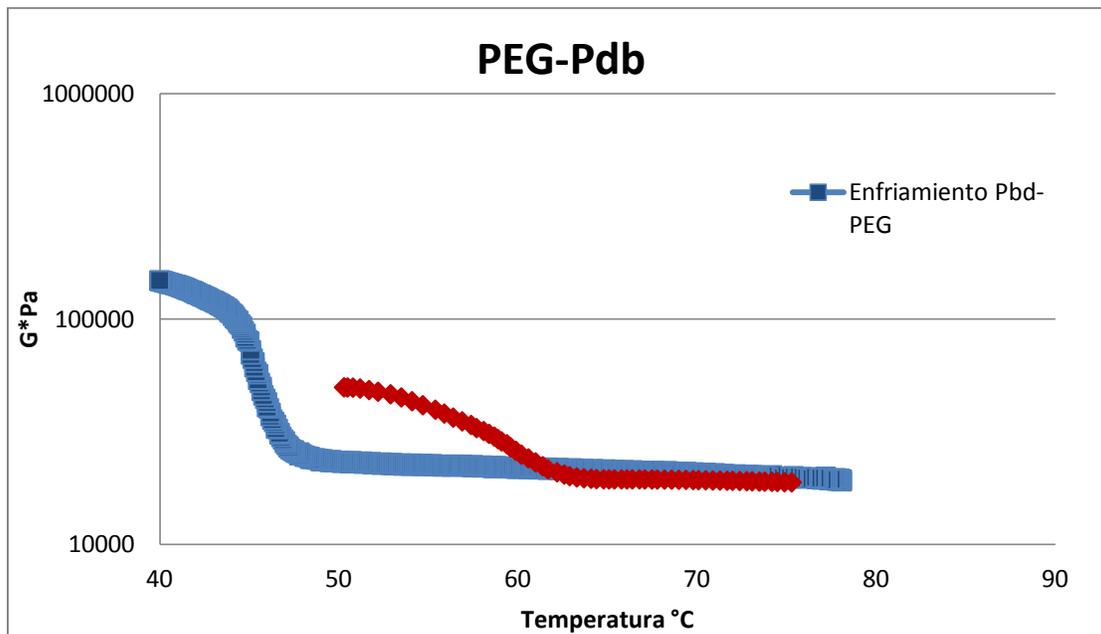


Figura 3.24. Barrido de temperatura para el copolímero de PBd50-PEG5 a una frecuencia de 1 Hz y una deformación fija del 1% en la zona viscoelástica lineal.

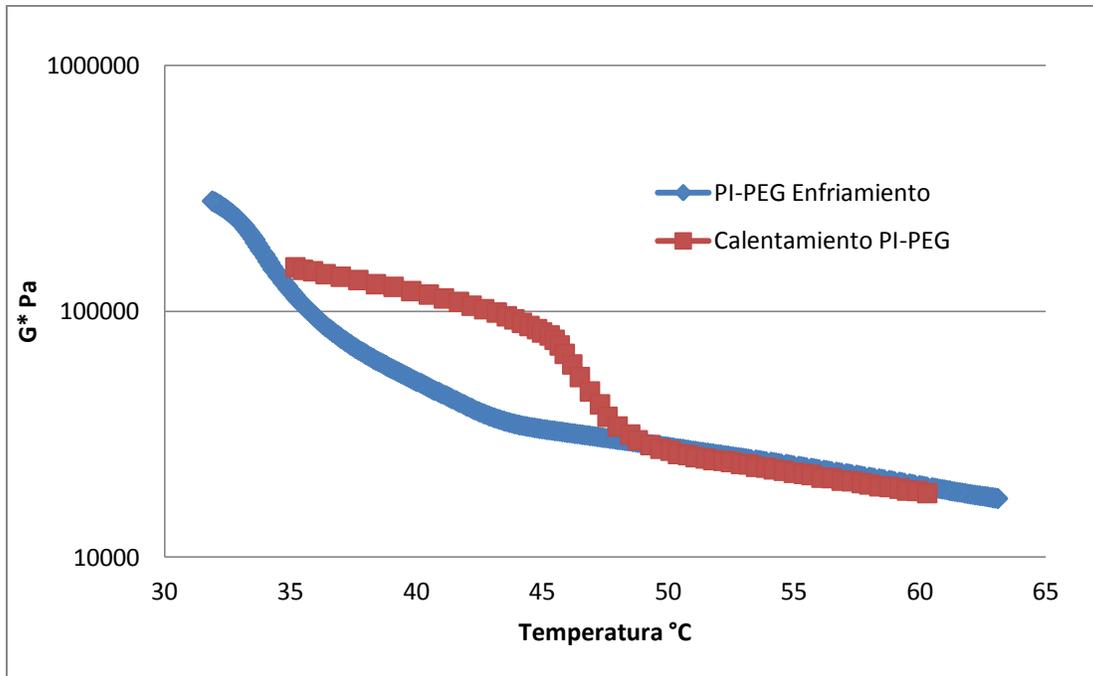


Figura 25. Barrido de temperatura para el copolímero de PII710-PEG5 a una frecuencia de 1 Hz y una deformación fija del 1% en la zona viscoelástica lineal.

En la Figura 3.25 también se muestra la gráfica de G^* en función de la temperatura, tanto para el calentamiento como para el enfriamiento del copolímero de PEG-PI. Durante el calentamiento la transición ocurre a los 46 $^{\circ}\text{C}$, mientras que durante el no se manifiesta una clara transición, pero si un cambio notorio de pendiente entre los 44.1 $^{\circ}\text{C}$ y los 36.9 $^{\circ}\text{C}$

Estos resultados coinciden cualitativamente con los obtenidos mediante la caracterización de las mismas muestras por DSC, en cuanto a que la transición del PEG es más clara que las de los copolímeros (PEG-Pbd y PEG-PI), lo cual refleja la mayor complejidad de éstos últimos.

4. Conclusiones

Los resultados de los análisis realizados en este trabajo de síntesis y caracterización de polímeros permiten establecer las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron copolímeros en bloque, con un bloque de polietilenglicol (PEG) y otro de poli(butadieno) o de poli(isopreno), mediante la reacción de adición de PEG y el correspondiente poli(dieno) funcionalizado con un cloruro. Se controló el tamaño de cada bloque, utilizando un PEG de peso molecular conocido (5000 y 2000 Mn) y poli(dieno), este último obtenido mediante polimerización aniónica del dieno de interés y con control de venenos. Debido que el bloque de PEG es hidrofílico y el bloque de poli(dieno) es hidrofóbico, este tipo de polímeros se consideran anfifílicos. Para alcanzar este objetivo, en primera instancia fue necesario obtener los polímeros funcionalizados, y como resultado de ese trabajo, se llegó al resto de las conclusiones que a continuación se mencionan.
- Se sintetizaron homopolímeros de butadieno e isopreno de peso molecular y microestructura conocidas, a través de la polimerización aniónica en solución de dichos monómeros, utilizando ciclohexano y n-butillitio como solvente e iniciador, respectivamente, y controlando la cantidad de venenos mediante un método de titulación colorimétrica.
- Se sintetizaron homopolímeros de butadieno e isopreno funcionalizados con un grupo hidroxilo al final de la cadena, haciendo reaccionar el homopolímero correspondiente vivo (poli(dienil)-litio) con óxido de propileno.

- Se sintetizaron homopolímeros de butadieno e isopreno funcionalizados con un grupo cloruro al final de la cadena, haciendo reaccionar al homopolímero correspondiente funcionalizado con un grupo -OH con cloruro de tereftaloilo, para que posteriormente el cloruro de tereftaloilo funcionara como agente de acoplamiento entre el poli(dieno) y el poli(etilenglicol).
- Los resultados de la caracterización de algunos de los polímeros de este trabajo, mediante análisis térmico diferencial y reometría en condiciones de viscoelasticidad lineal, permiten concluir que la presencia del bloque de poli(dieno) cambia la temperatura y el comportamiento cristalino de las transiciones del PEG solo, presentando temperaturas de transición un poco menores así como un comportamiento característico de materiales amorfos.

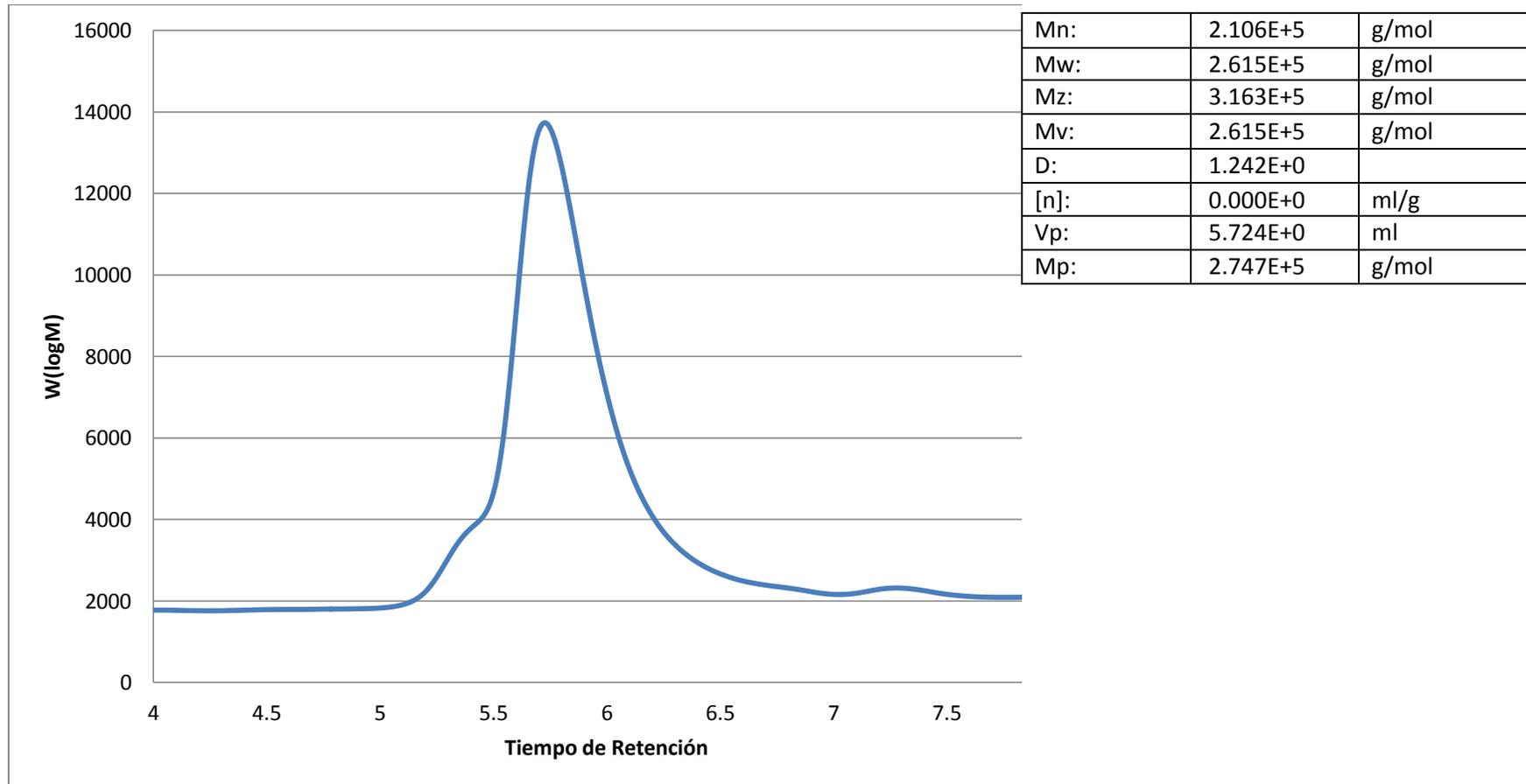
Bibliografía

- (1) Baskaran, D., Müller, A.H.E. Anionic Vinyl Polymerization. Willey (2009).
- (2) Bibitskii B. D.; Krol V. A. in Synthetic Rubber; Garmonov, I. V., Ed khimia Leningrad 1983 p 134.
- (3) Burel, F., Oulyadi, H., Bunel, C. Int. J. Polym. Anal. Charact. 200 Vol 6, pp 193-212.
- (4) Chen, J. Chinese Journal of Polymer Science Vol. 28, No. 5, (2010), 715-720
- (5) Chen, A., Wu, D., Charles, J. J. Am. Cham Soc. 1995, 117, 7965-7970.
- (6) Cohen, R. E., Wilfong, D.E. Macromolecules 1982, 15, 370-375, 1982.
- (7) Di Lorenzo, M. L. The Open Macromolecules Journal, 4, 15-21, 2010.
- (8) Discher, D. E., Ahmed, F. Polymersomes. Annual Review of Biomedical Engineering. 2006, 8. 323-41.
- (9) Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P. Hanser Publishers, Munich, 2004.
- (10) Escobar V. A., "Estudio de la relación estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente". Tesis de Doctorado, Facultad de Química UNAM, México 1999.
- (11) Flory, P. J. J. Am. Chem. Soc., 62, 1561 (1940)
- (12) Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry, Cornel University Press, Ithaca, New York, 1953.
- (13) Fraga, L.A., Coutinho, F.M.B. Ann. Magn. Reson. Vol. 3, Issue 3, pp 68-72, 2004.
- (14) García M. A.. "Estudio de la hidrogenación de polibutadienos en presencia de n-butillilitio", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, México, 1997.
- (15) Henderson, F.J., Szwarc, M. J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 3,317 (1968)
- (16) Hsieh, H. L., Quirk, R. P., Dekker, M. Anionic Polymerization. Principles and Practical Applications. Inc. 1996.
- (17) Hillmyer, M. Current Opinion in Solid State and Materials Science 4, pp 559-564, 1999.
- (18) Hong, K., Uhrig, D., Mays, J. W. Living Anionic Polymerization. Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 531-538.
- (19) Janowska, G., Slusarski, L. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 65, 205-212, 2001.
- (20) Janssens, V., Block, C., Asshe, G. C., Mele, B., Van Puyvelde, P. Intern. RheoDSC. Polymer Processing XXV (2010) 4.
- (21) LoPresti, C., Lomas, H., Massignani, M., Smart, T., Battaglia, G. Journal of Materials Chemistry. Vol. 19 (22), 2009, 3557-3776.
- (22) Narrainen, A. P., Pascual, S., Haddleton, D. M. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40, 439-450. 2002.
- (23) Otsuka, H., Nagasaki, Y., Kataoka, K. Current opinion in colloid & Interface Science 6(2001) pp 3-10.
- (24) Peters, M. A., Belu, A. M. J. Am. Chem. Soc., 117, pp 3380-3388, 1995.
- (25) Pielichowski, Flejtuch. Polym. Adv. Technol. 13, 690-696 (2002).

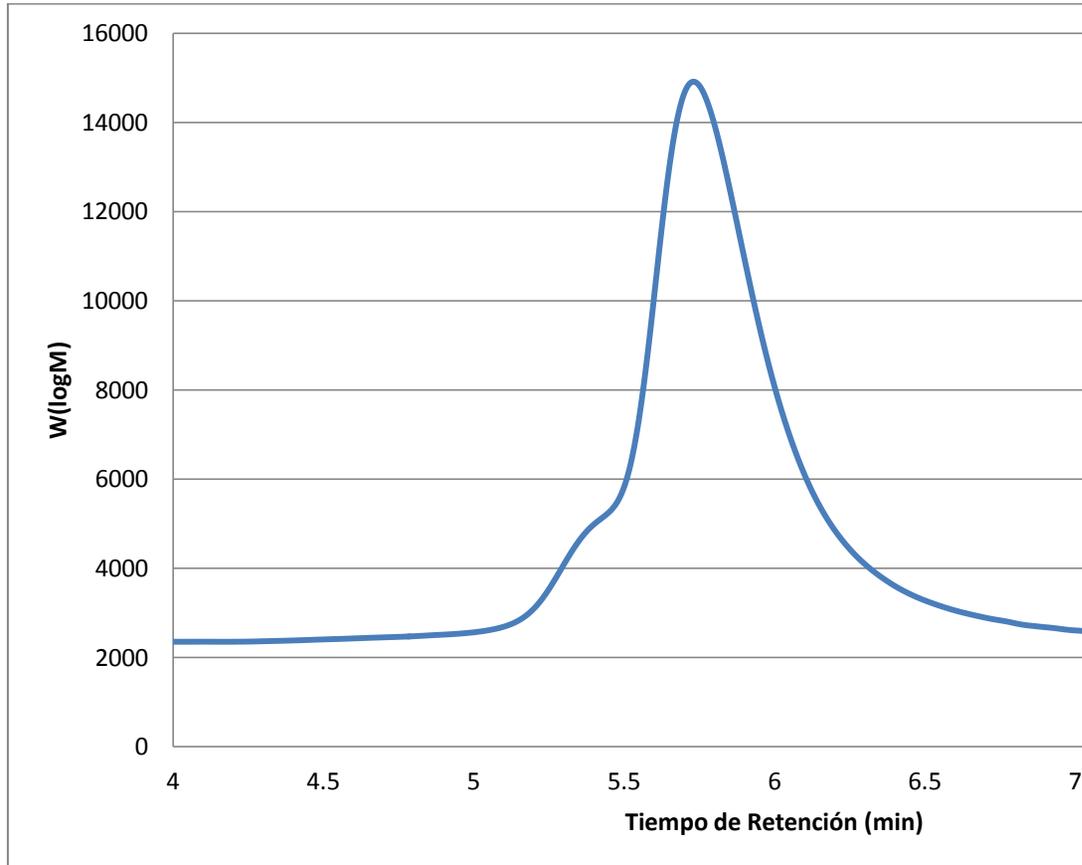
- (26) Quirk, R.P., Lee, B. *Polym. Int.*, 27,259 (1992).
- (27) Quirk, R.P. Liza, G. *Macromolecules* 31, pp. 3424-3430, 1998.
- (28) Quirk, R. P., Mathers, R. T. *Macromolecules* 35, pp 2912-2918, 2002.
- (29) Quirk, R. P., Pickel, D. L., Hasegawa, H. *Macromol. Symp*, 226, pp 69-77, 2005.
- (30) Ramp F. L., De Witt E.J., Traspasso L.E., *Rubber Chem. Technol.*, 27, 4368, 1962.
- (31) Rempp, P., Franta, E., Herz, J.E. *Adv. Polym. Sci.*, 86, 145 (1988)
- (32) Sankar, R. M., Roy, T. K., Jana, T. *Bull Mater. Sci. Vol. 34, No. 4*, 2011, pp 745-754.
- (33) Slagowski, E.L., Fetters, L.J., McIntyre, D. *Macromolecules*, 7, 394 (1974).
- (34) Thiele, S., Bellgardt, D., Holzleg, M., Schkopau. *Rohstoffe und anwendungen, Raw Materials and Applications*. 2008
- (35) Vilar, W.D., Menezes, S.M.C., Seidl, P.R. *Polymer Bulletin* 38, 327-332 (1997).
- (36) Vilar, W. D., Moutinho, M. T., Menezes, S. M. C., Coutinho, F. M. B. *Polymer Bulletin* 38 (1997), 319-325.
- (37) Woesfold, D.J., Bywater, S. *Canadian Journal of Chemistry*. Volume 42 (1964).
- (38) Wunderlich. B. In *Macromolecular Physics, Crystal Nucleation, Growth, Annealing*. Academic Press: New York, 1986.
- (39) Xicohtencatl Serrano, H. "Polimerizacion e hidrogenacion in-situ de butadieno e isopreno". Tesis de maestría, UNAM, 2007.
- (40) Yang, H., Jia, L., Shu, C. H. *Macromolecules*, 43, 10442-10451, 2010.
- (41) Krystod Pielichowski, Kinga Flejtuch. *Polym Adv. Technol.* 13, 690-696, 2002.
- (42) Yoshioka, A., Komuro, K., Ueda, A. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 58, No. 12, pp. 1697-1706, 1986.

Apendice I. Cromatogramas

Cromatograma de Poli(isopreno)

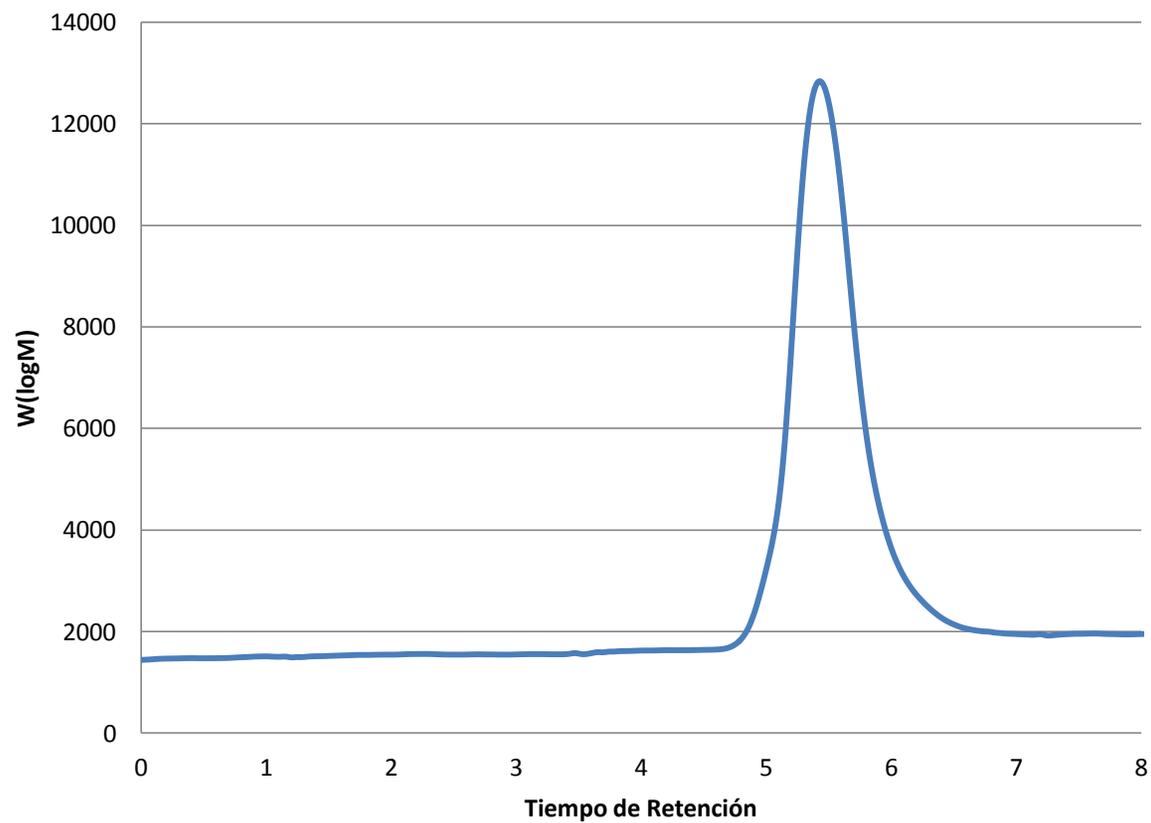


Poli(isopreno) funcionalizado



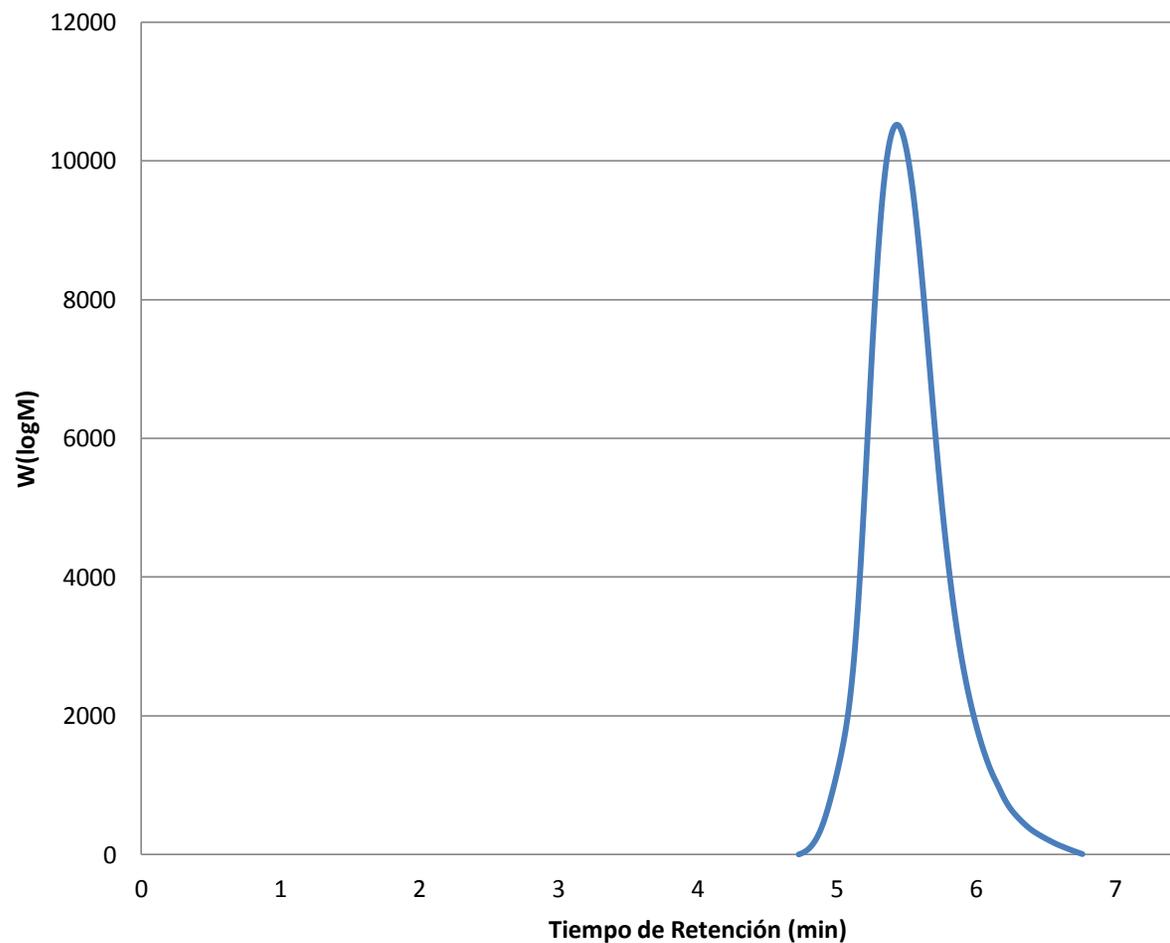
Mn:	2.166E+5	g/mol
Mw:	2.712E+5	g/mol
Mz:	3.357E+5	g/mol
Mv:	2.712E+5	g/mol
D:	1.252E+0	
[η]:	0.000E+0	ml/g
Vp:	5.731E+0	ml
Mp:	2.705E+5	g/mol

Polibutadieno-OH



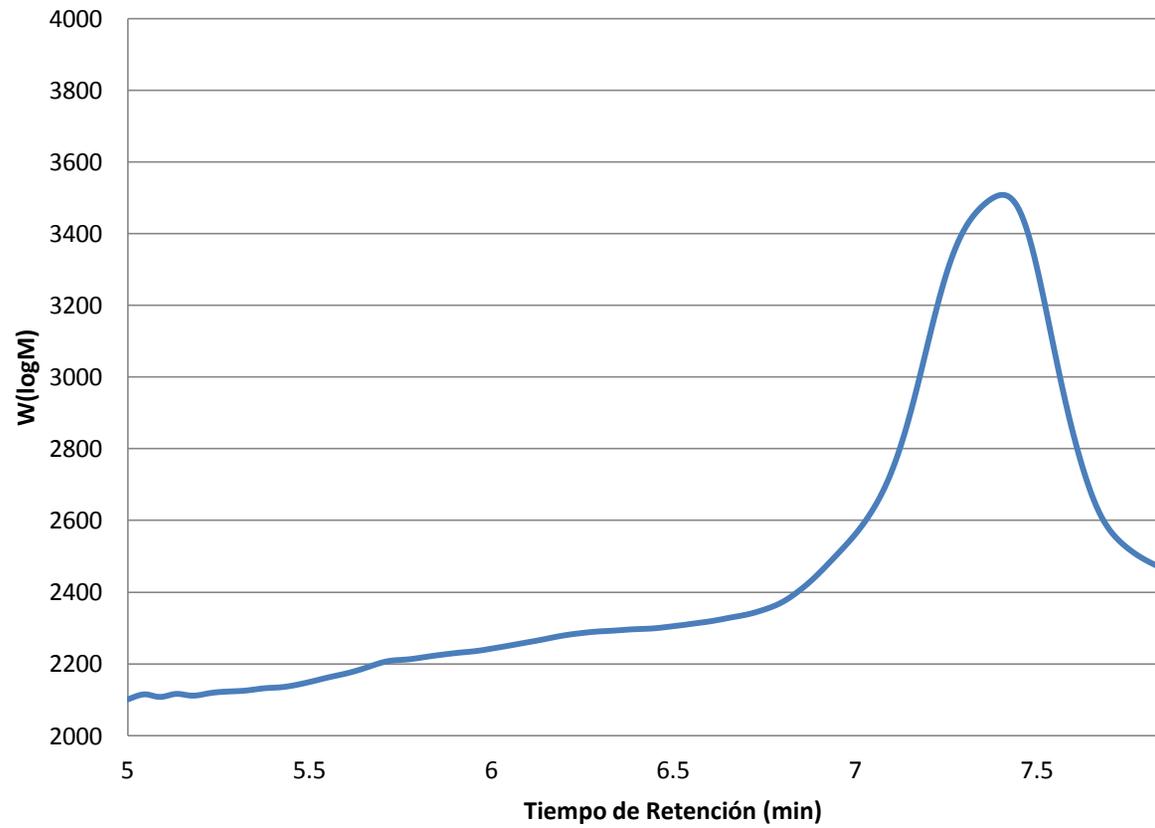
Mn:	3.662E+5	g/mol
Mw:	5.063E+5	g/mol
Mz:	6.496E+5	g/mol
Mv:	5.063E+5	g/mol
D:	1.383E+0	
[η]:	0.000E+0	ml/g
Vp:	5.429E+0	ml
Mp:	5.099E+5	g/mol

Polibutadieno

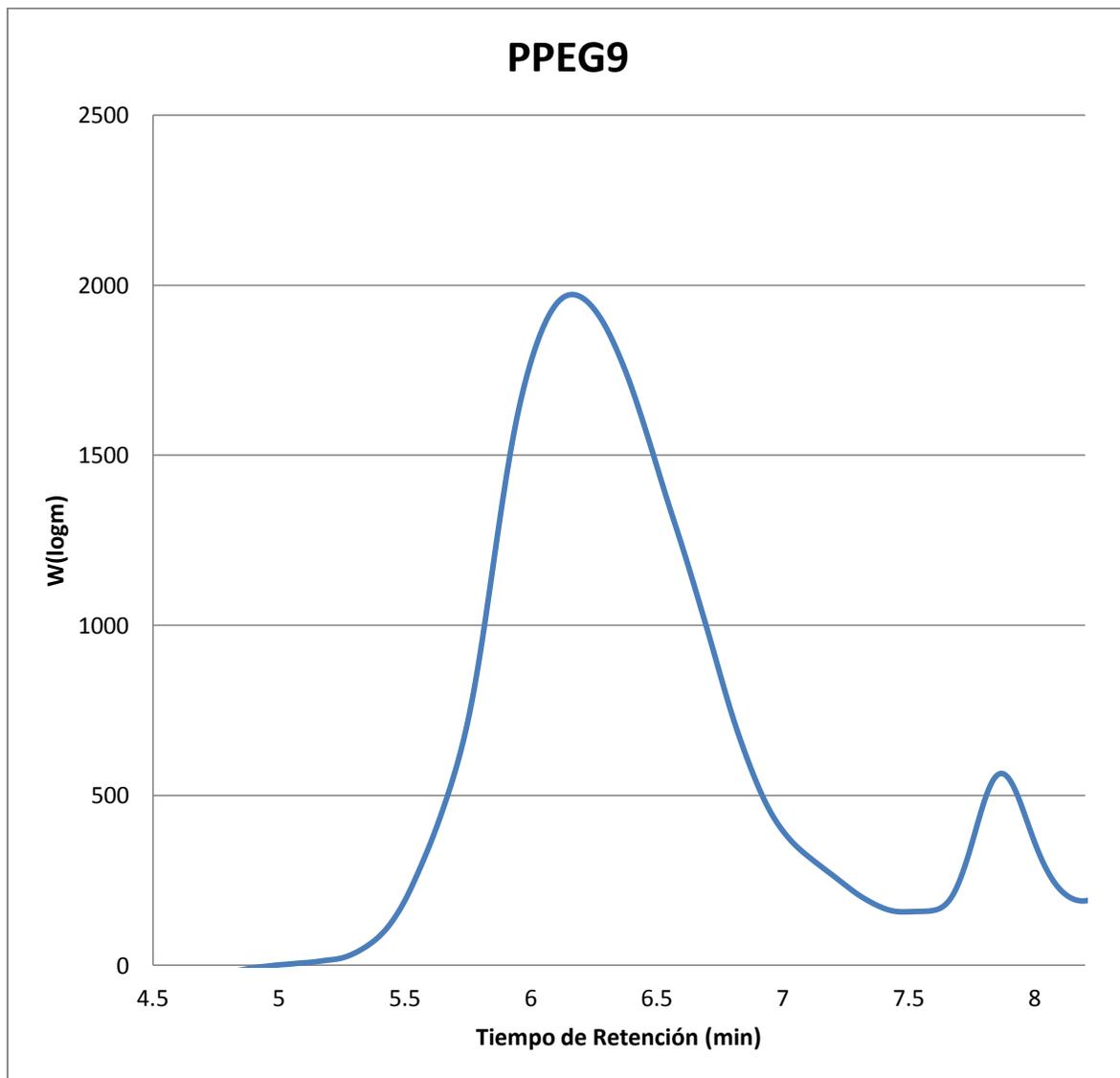


Mn:	3.798E+5	g/mol
Mw:	5.026E+5	g/mol
Mz:	6.382E+5	g/mol
Mv:	5.026E+5	g/mol
D:	1.323E+0	
[n]:	0.000E+0	ml/g
Vp:	5.429E+0	ml
Mp:	5.099E+5	g/mol

Polibutadieno-OH

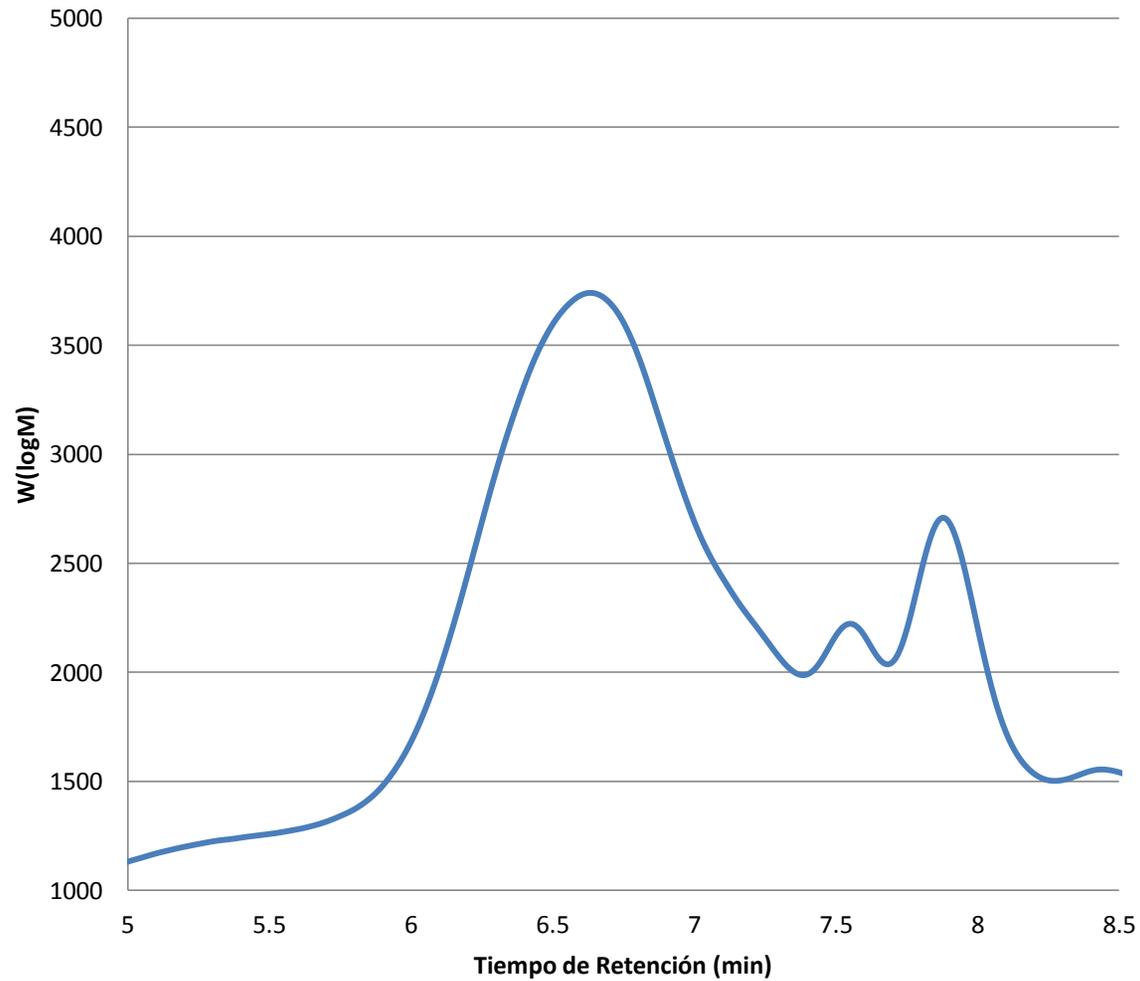


Mn:	9.011E+3	g/mol
Mw:	1.017E+4	g/mol
Mz:	1.164E+4	g/mol
Mv:	1.017E+4	g/mol
D:	1.129E+0	
[n]:	0.000E+0	ml/g
Vp:	7.401E+0	ml
Mp:	8.435E+3	g/mol



Mn:	7.936E+4	g/mol
Mw:	1.168E+5	g/mol
Mz:	1.628E+5	g/mol
Mv:	1.168E+5	g/mol
D:	1.471E+0	
[η]:	0.000E+0	ml/g
Vp:	6.149E+0	ml
Mp:	1.143E+5	g/mol

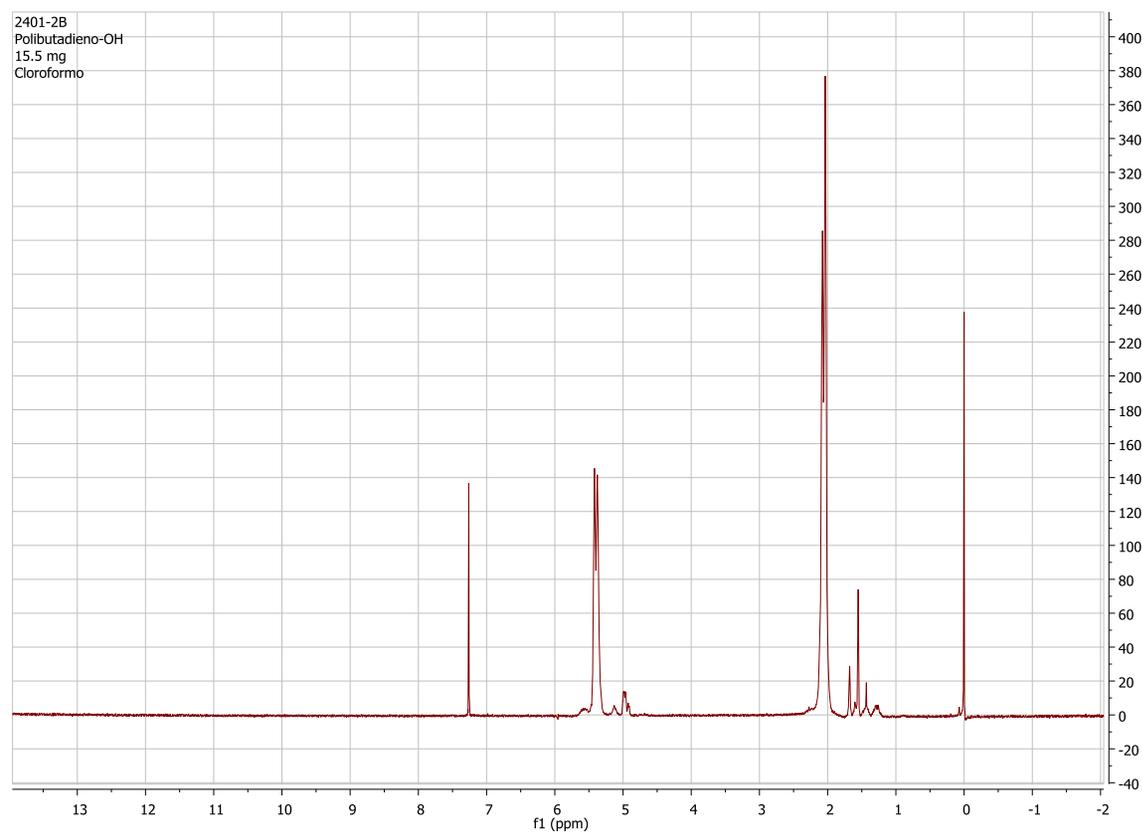
Poliisopreno-Polietilenglicol



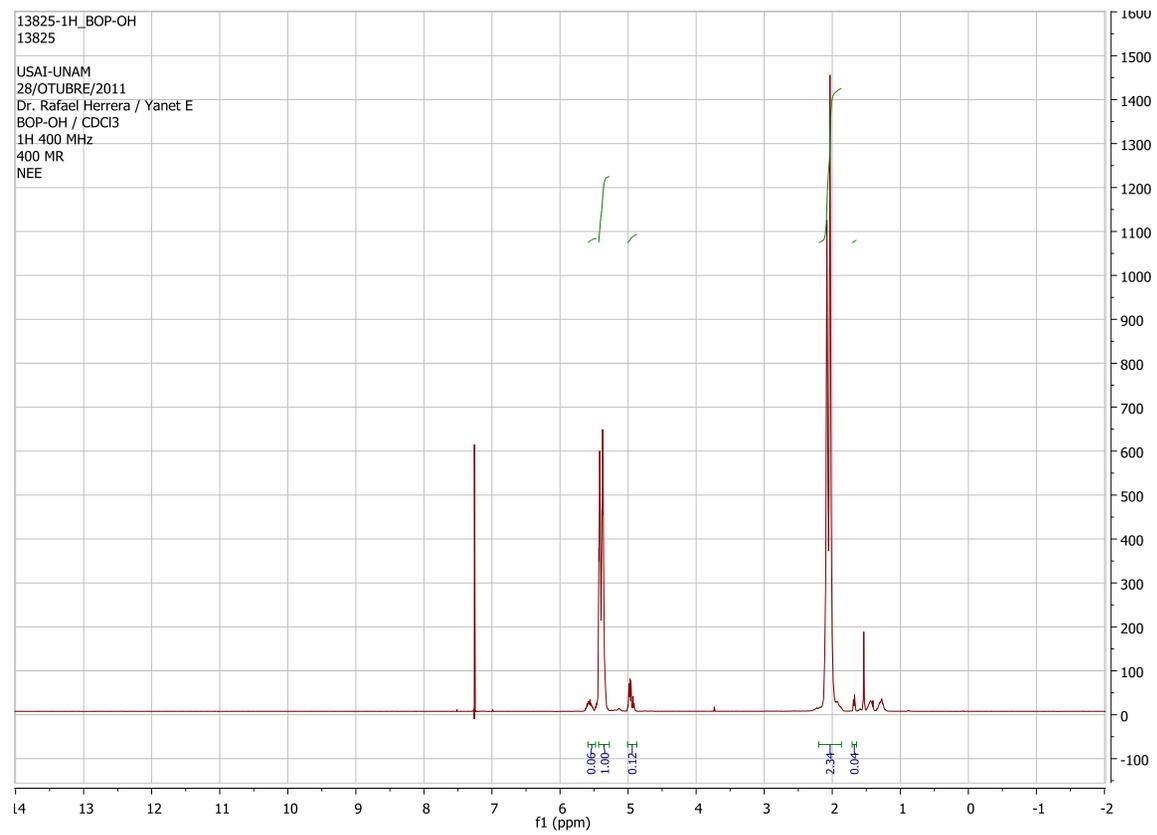
Mn:	3.862E+4	g/mol
Mw:	5.379E+4	g/mol
Mz:	7.295E+4	g/mol
Mv:	5.379E+4	g/mol
D:	1.393E+0	
[n]:	0.000E+0	ml/g
Vp:	6.609E+0	ml
Mp:	4.424E+4	g/mol

Apendice 2. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

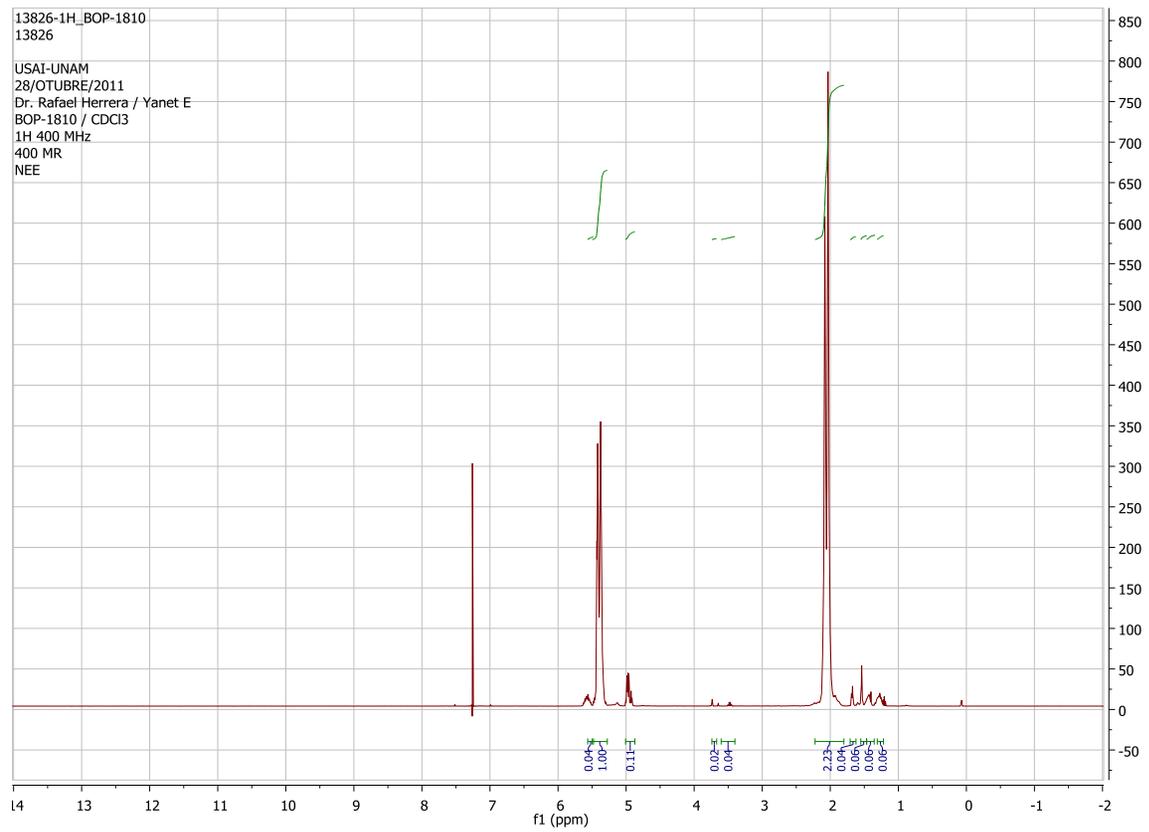
Polibutadieno Sin Funcionalizar



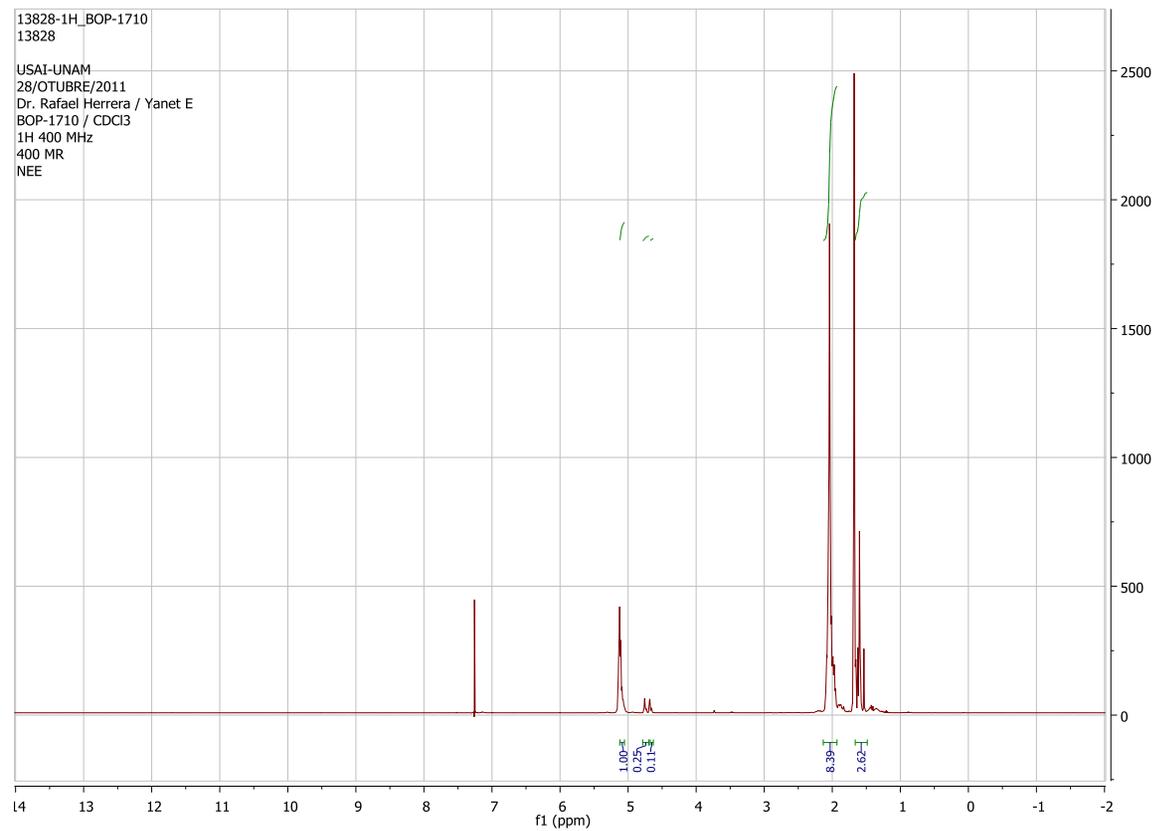
Polibutadieno Sin Funcionalizar



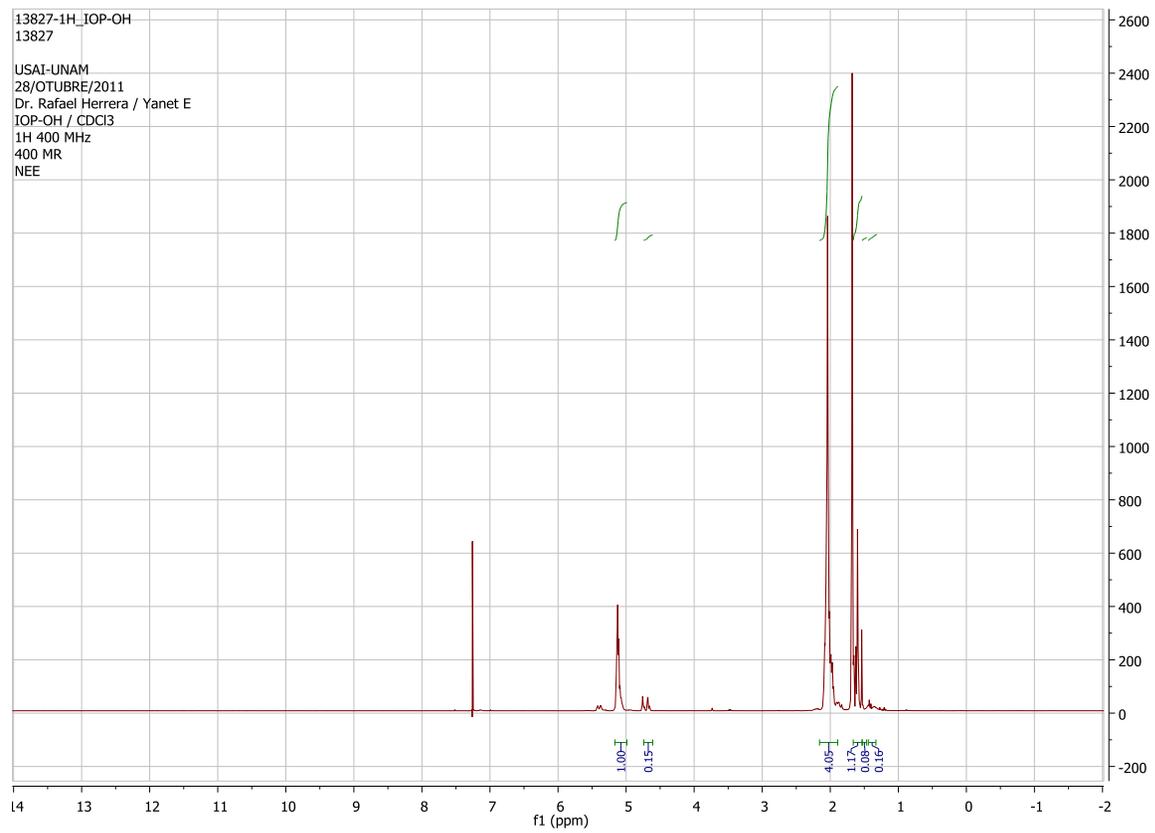
Polibutadieno Funcionalizado



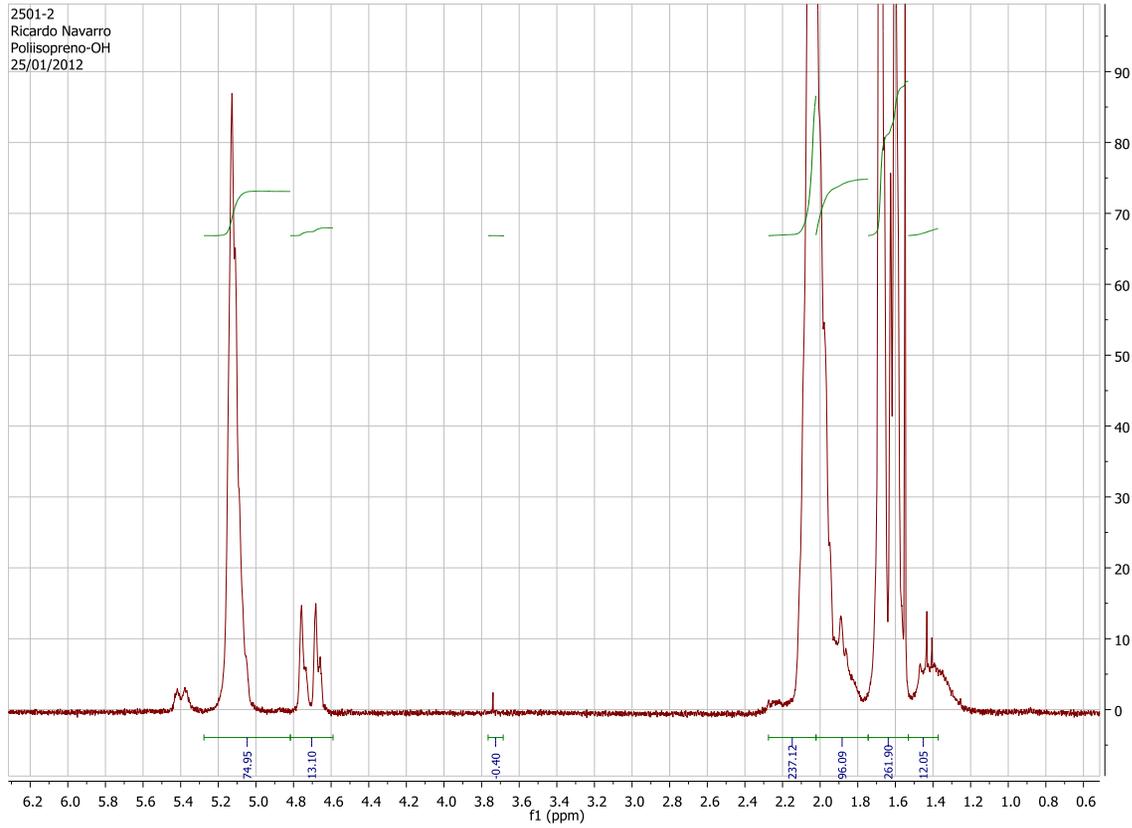
Poli(isopreno)



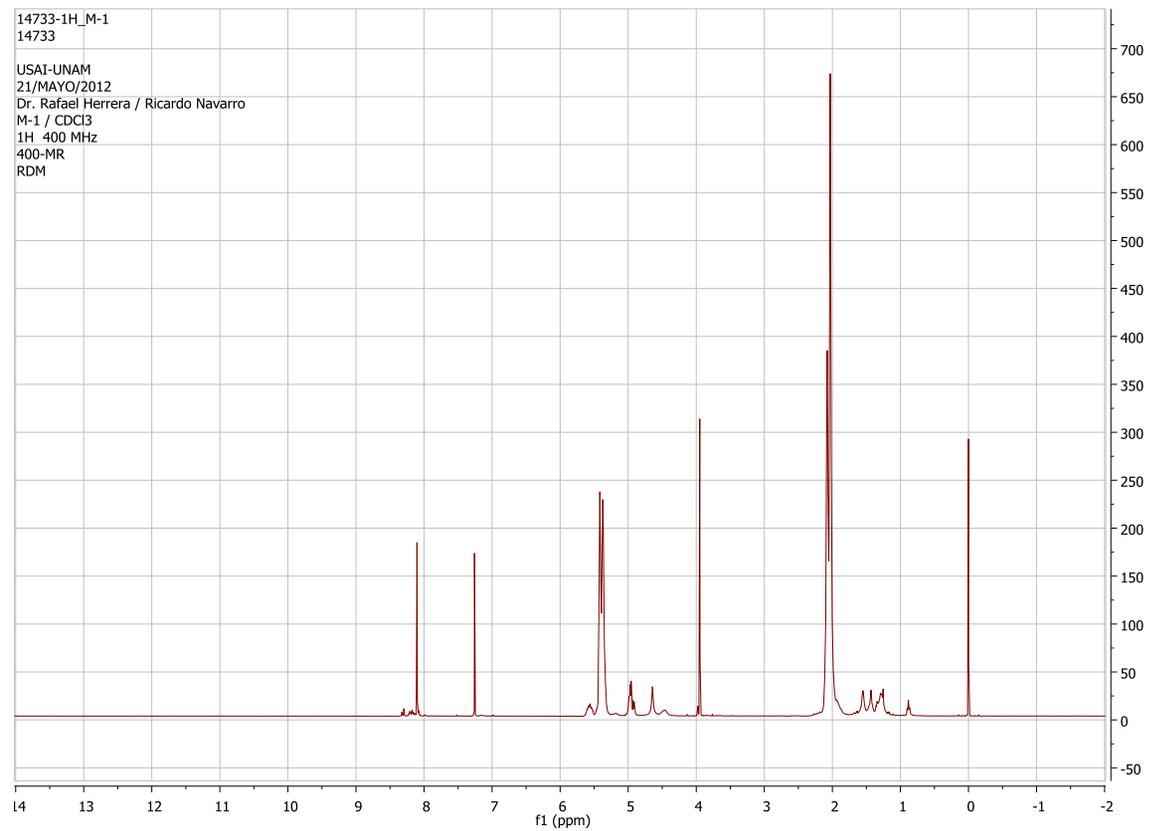
Poliisopreno Funcionalizado



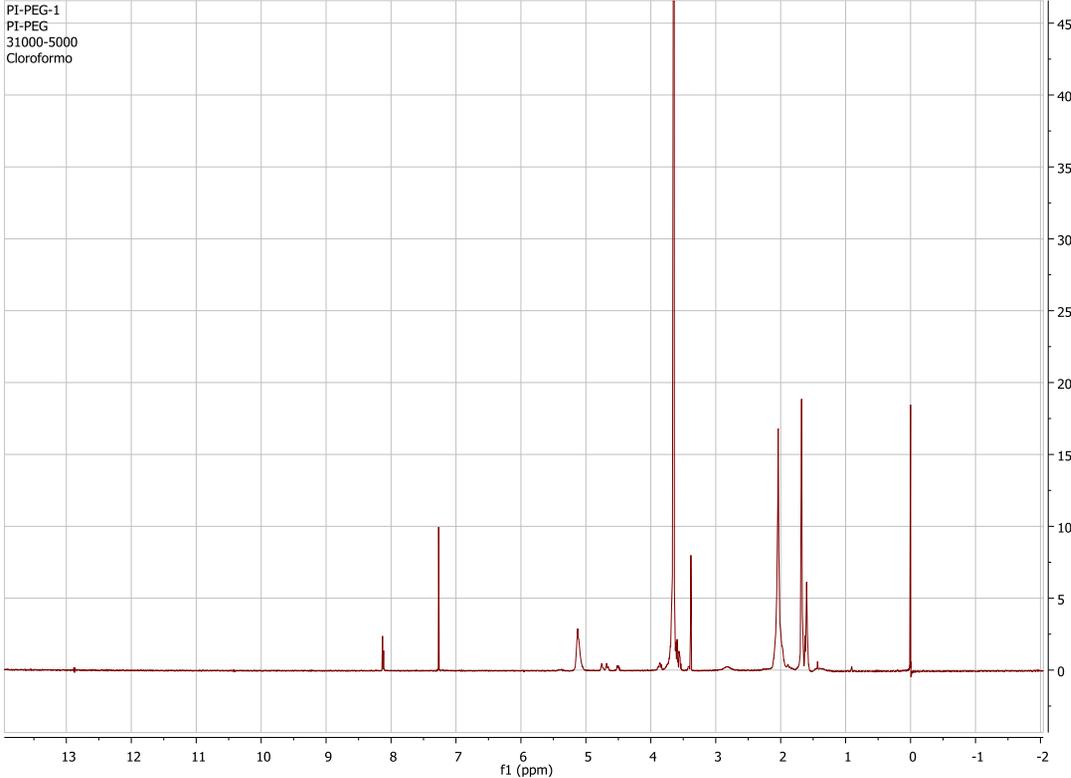
Polisopreno Funcionalizado

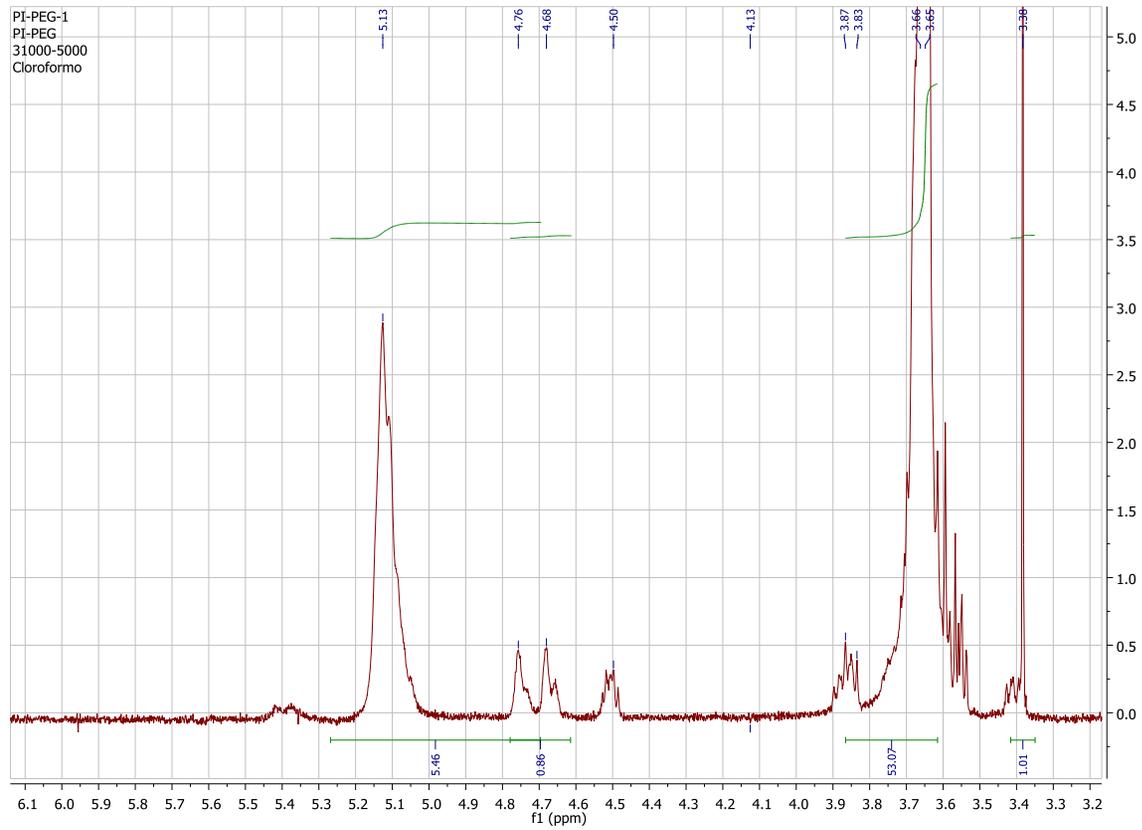


Polibutadieno-Cloruro de Tereftaloilo



Poliisopreno-Polietilenglicol





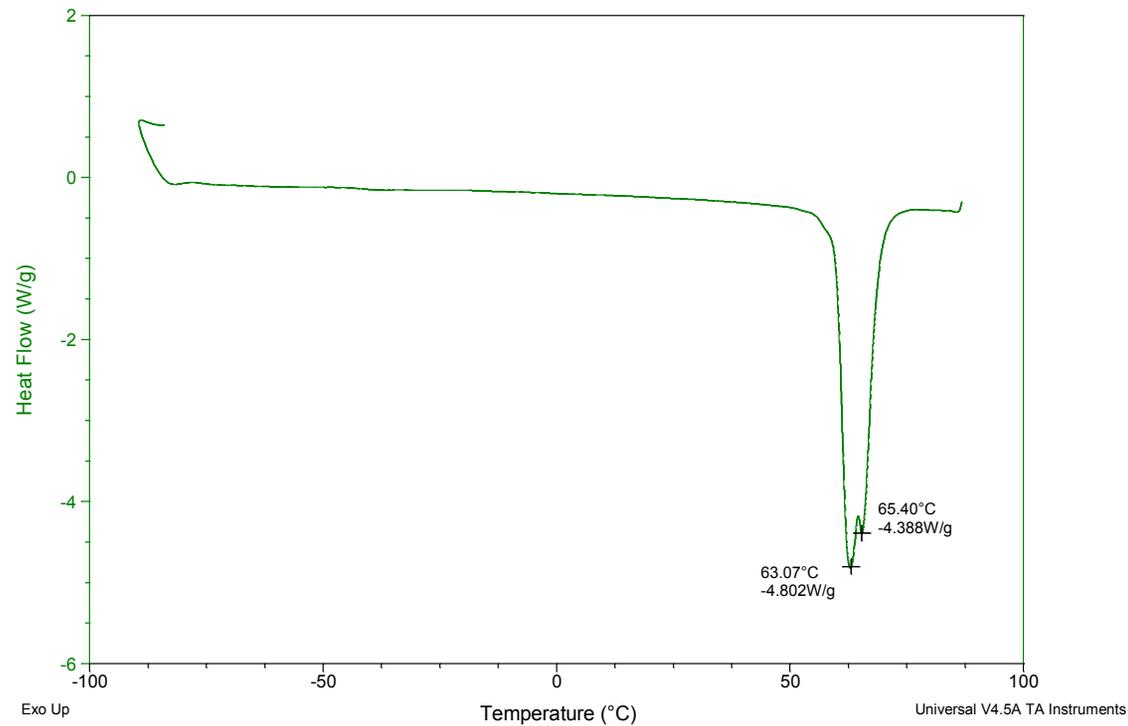
Apendice 3. Estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido

Poli(etilenglicol)

Sample: peg5000
Size: 3.3100 mg
Method: Asfaltos
Comment: Tg

DSC

File: C:\...DSC\pol\PEG\peg5000.004
Operator: Paty
Run Date: 02-Jun-2012 13:03
Instrument: 2010 DSC V4.4E

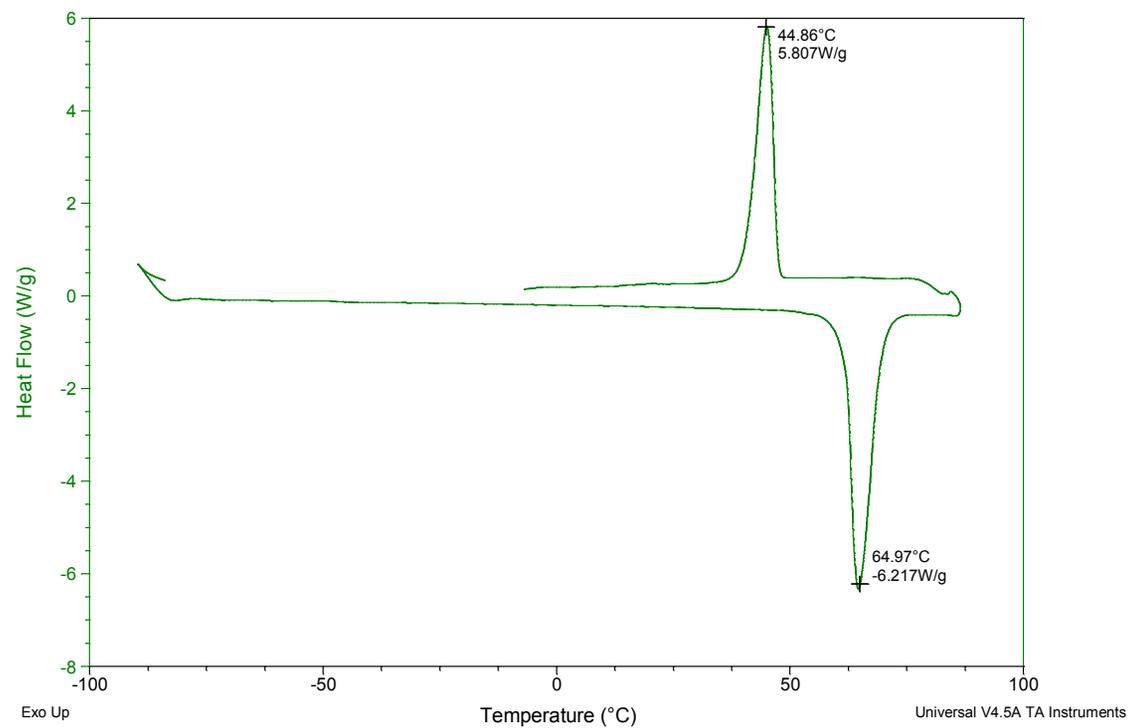


Polietilenglicol

Sample: peg5000
Size: 3.3100 mg
Method: Asfaltos
Comment: Tg

DSC

File: C:\...\DSC\pol\PEG\peg5000.003
Operator: Paty
Run Date: 02-Jun-2012 12:30
Instrument: 2010 DSC V4.4E

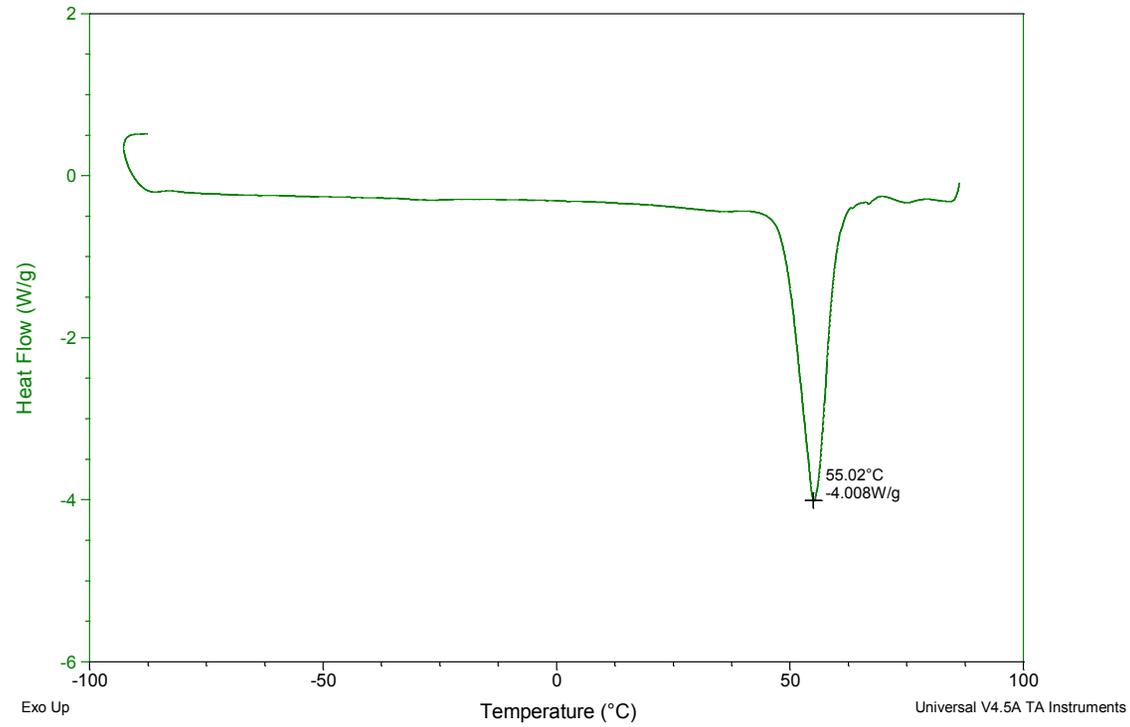


Polietilenglicol

Sample: peg2000
Size: 8.5400 mg
Method: Asfaltos
Comment: Tg

DSC

File: C:\...\DSC\polIPEG\peg2000.001
Operator: Paty
Run Date: 02-Jun-2012 11:59
Instrument: 2010 DSC V4.4E

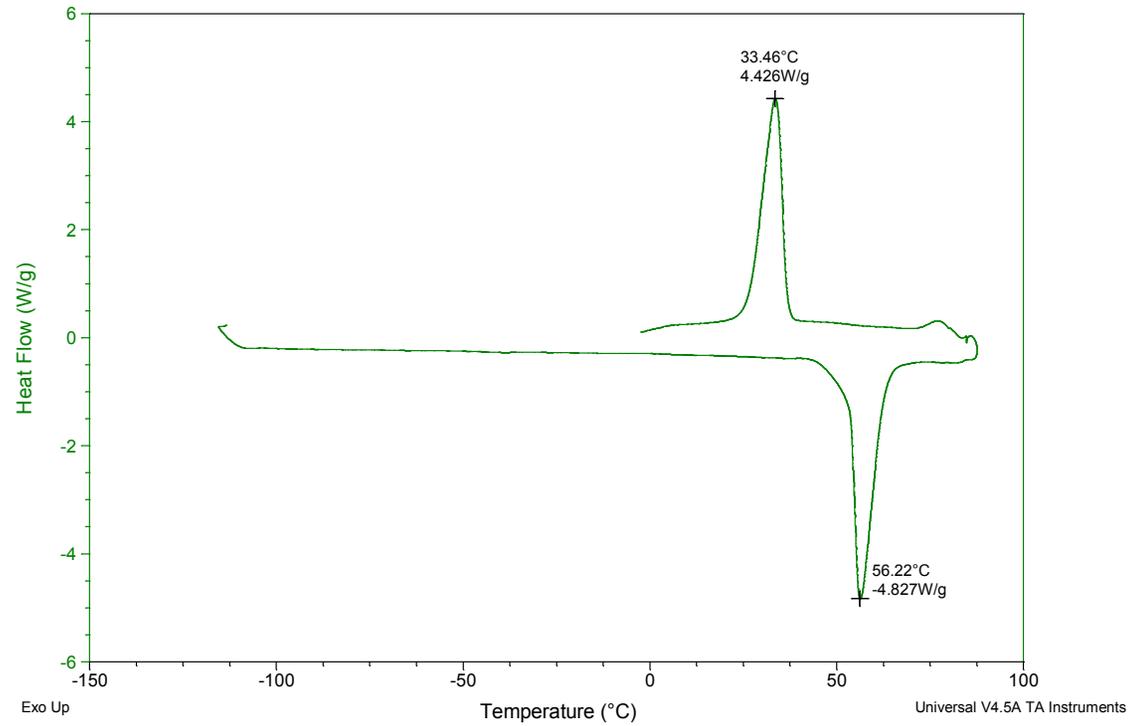


Polietilenglicol

Sample: peg2000
Size: 8.5400 mg
Method: Asfaltos
Comment: Tg

DSC

File: C:\...DSC\polIPEG\peg2000.000
Operator: Paty
Run Date: 02-Jun-2012 11:22
Instrument: 2010 DSC V4.4E

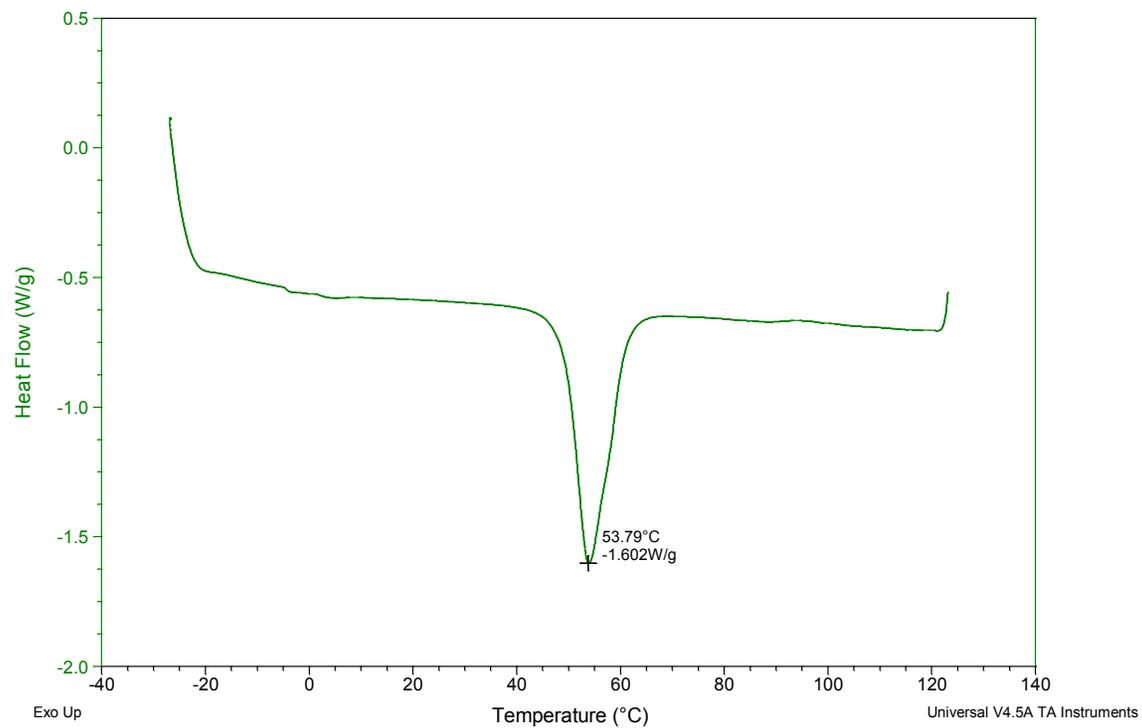


Poli(isopreno)-Poli(etilenglicol)

Sample: PIPEG903
Size: 8.0500 mg
Method: Asfaltos
Comment: det de Tg

DSC

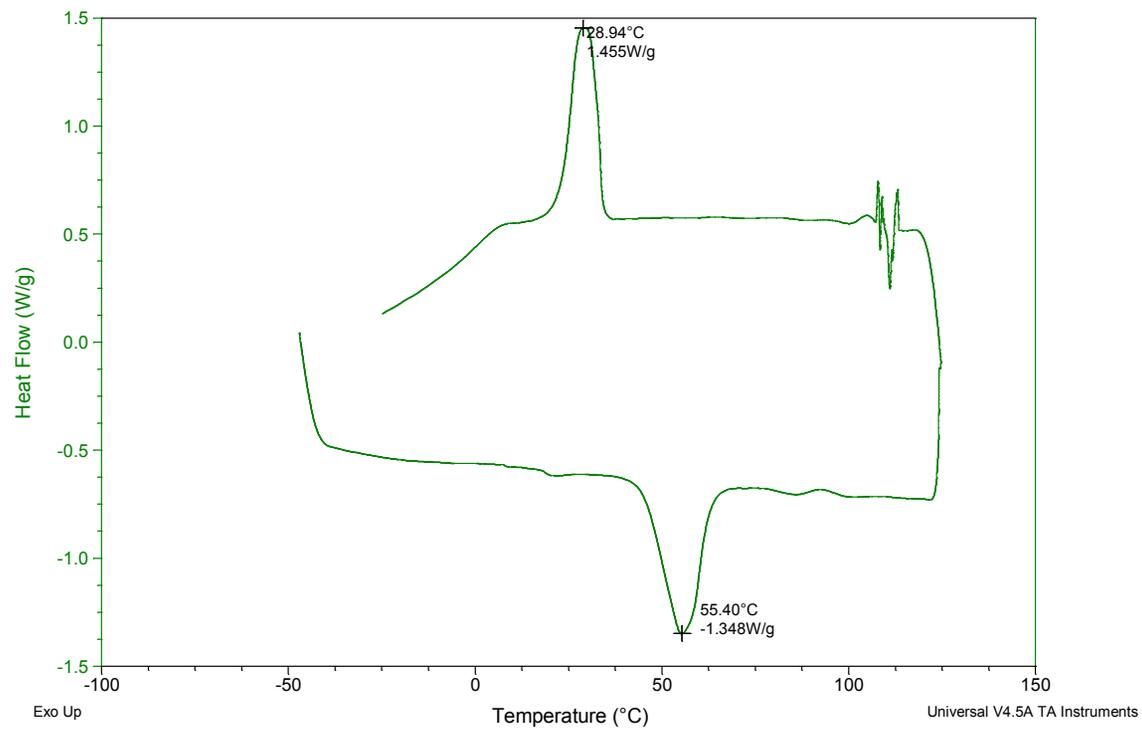
File: C:\...\DSC\pol\PI9EG_903.000
Operator: Paty
Run Date: 26-May-2012 12:23
Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: PIPEG903
Size: 8.0500 mg
Method: Asfaltos
Comment: det de Tg

DSC

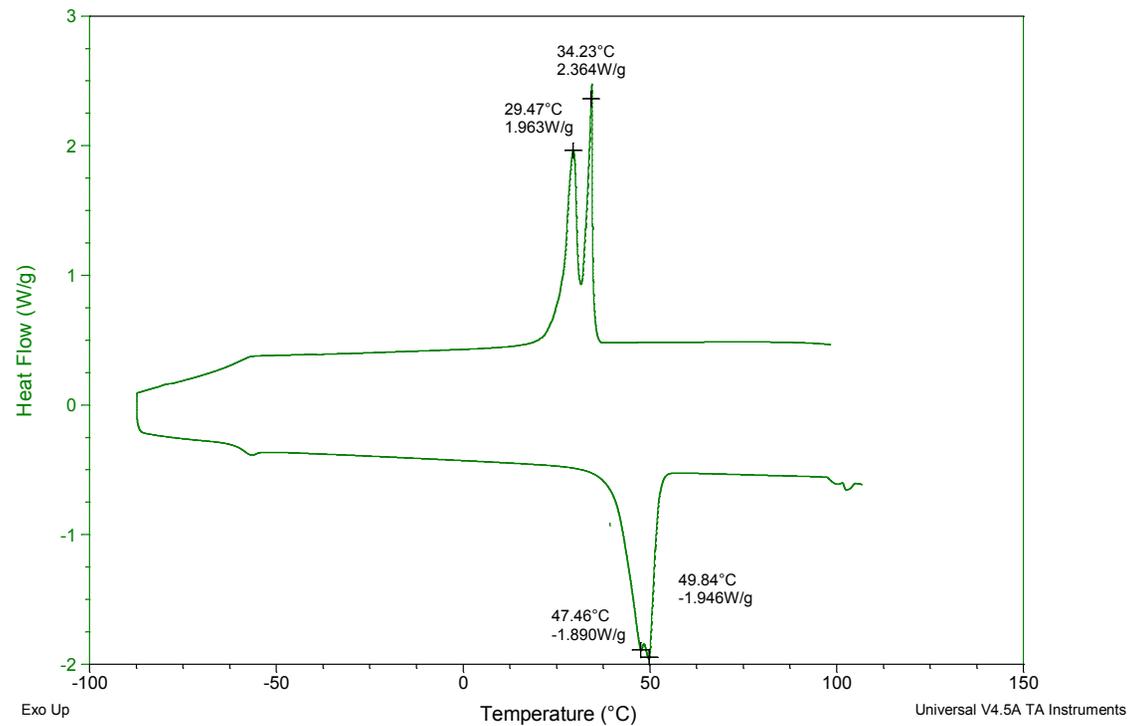
File: C:\...Tesis Maestria\DSC\pol\PI9EG_903
Operator: Paty
Run Date: 26-May-2012 11:45
Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: PI PEG
Size: 10.0000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...DSC\DSC RNA\PI PEG.001
Operator: JJ
Run Date: 21-Jun-2012 16:28
Instrument: DSC Q1000 V9.9 Build 303

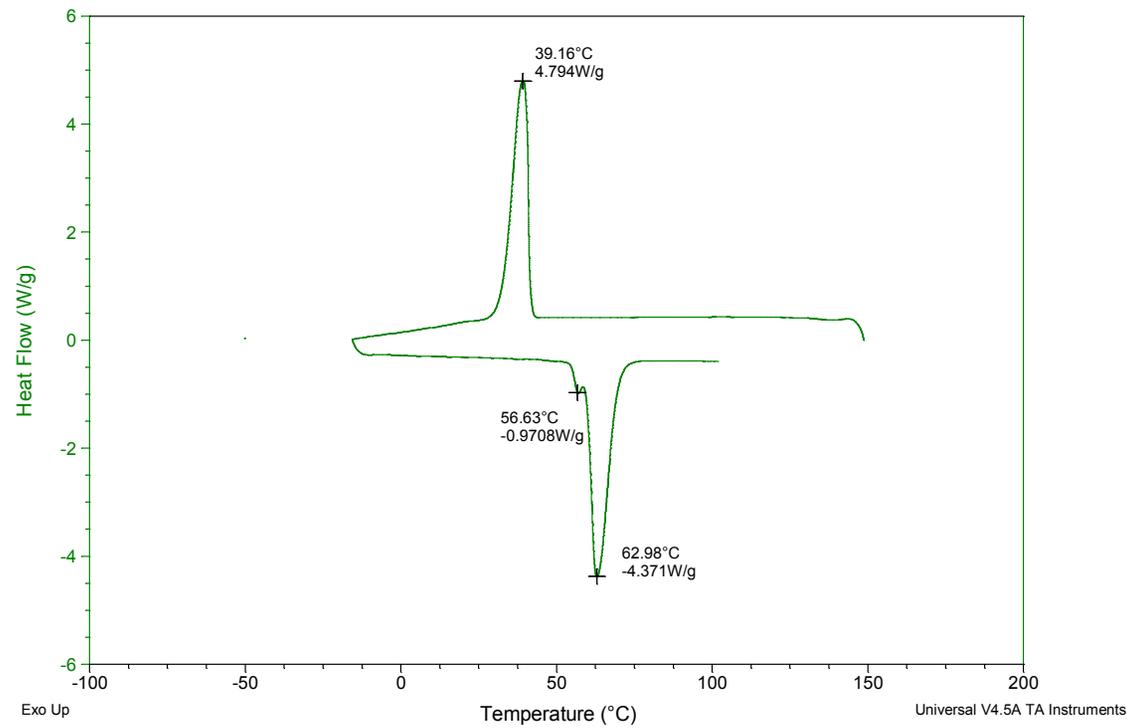


Polibutadieno-PEG

Sample: PBP500018
Size: 9.2500 mg
Method: Asfaltos
Comment: det de Tg

DSC

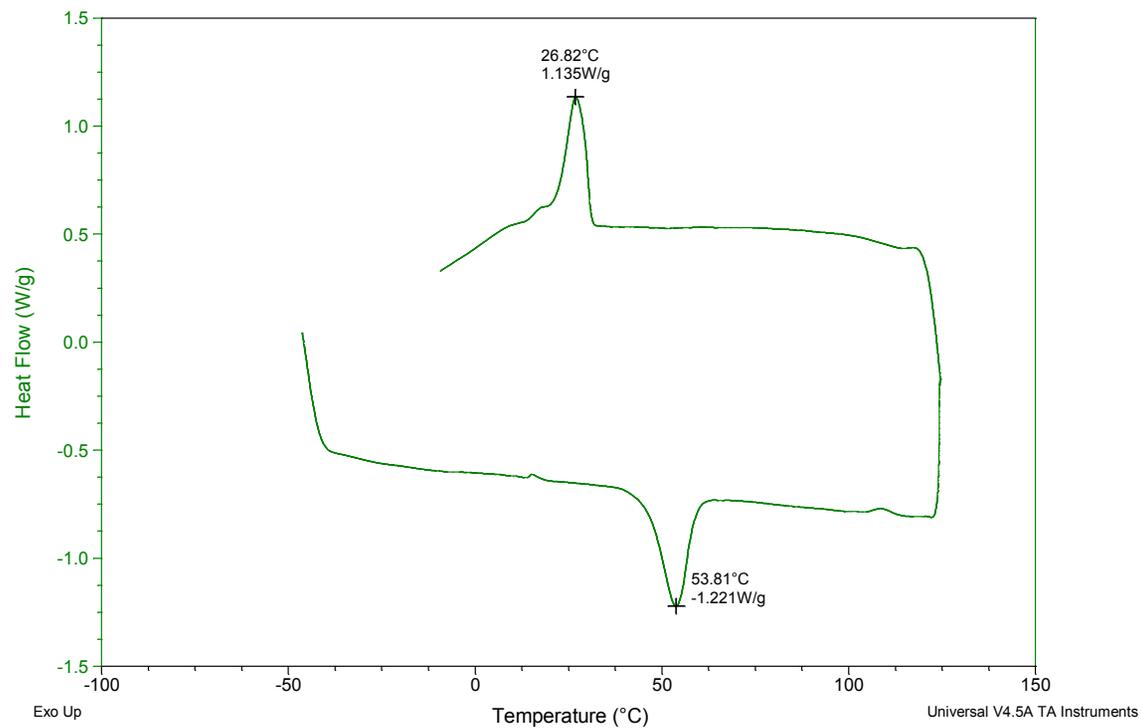
File: C:\...Tesis Maestria\DSC\pol\PBP5_18
Operator: Paty
Run Date: 26-May-2012 10:26
Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: PBPEG903
Size: 6.5000 mg
Method: Asfaltos
Comment: det de Tg

DSC

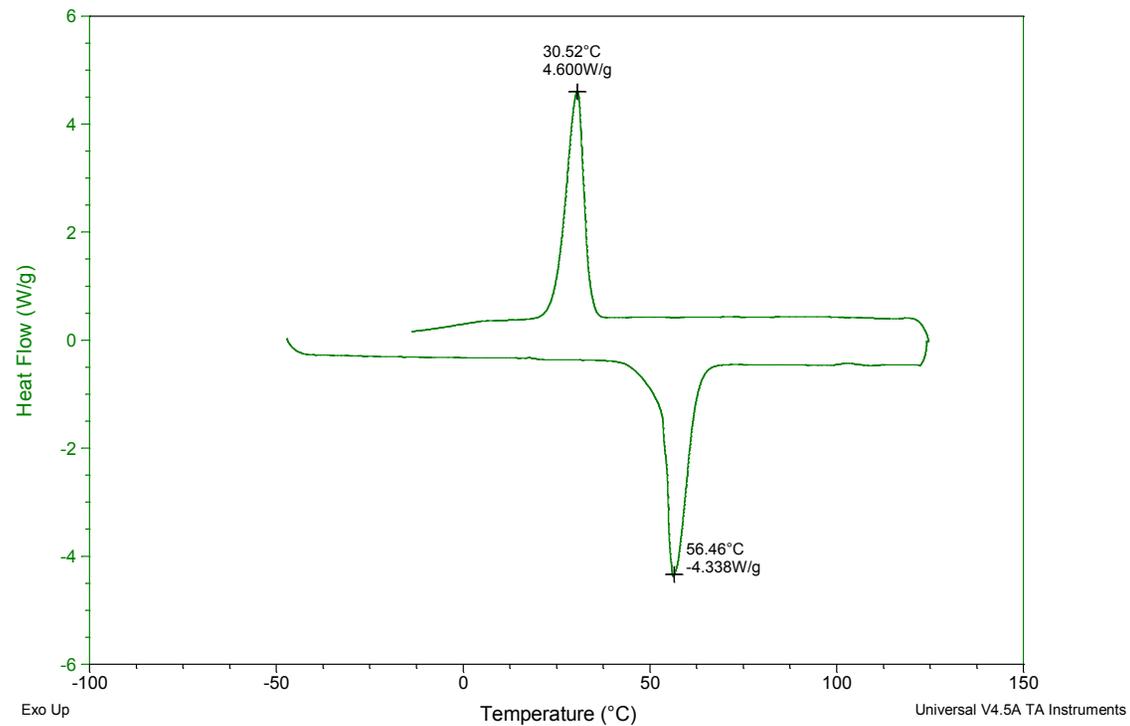
File: C:\...Tesis Maestria\DSC\pol\PBPEG903
Operator: Paty
Run Date: 26-May-2012 14:24
Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: PBPEG2K18
Size: 8.2100 mg
Method: Asfaltos
Comment: det de Tg

DSC

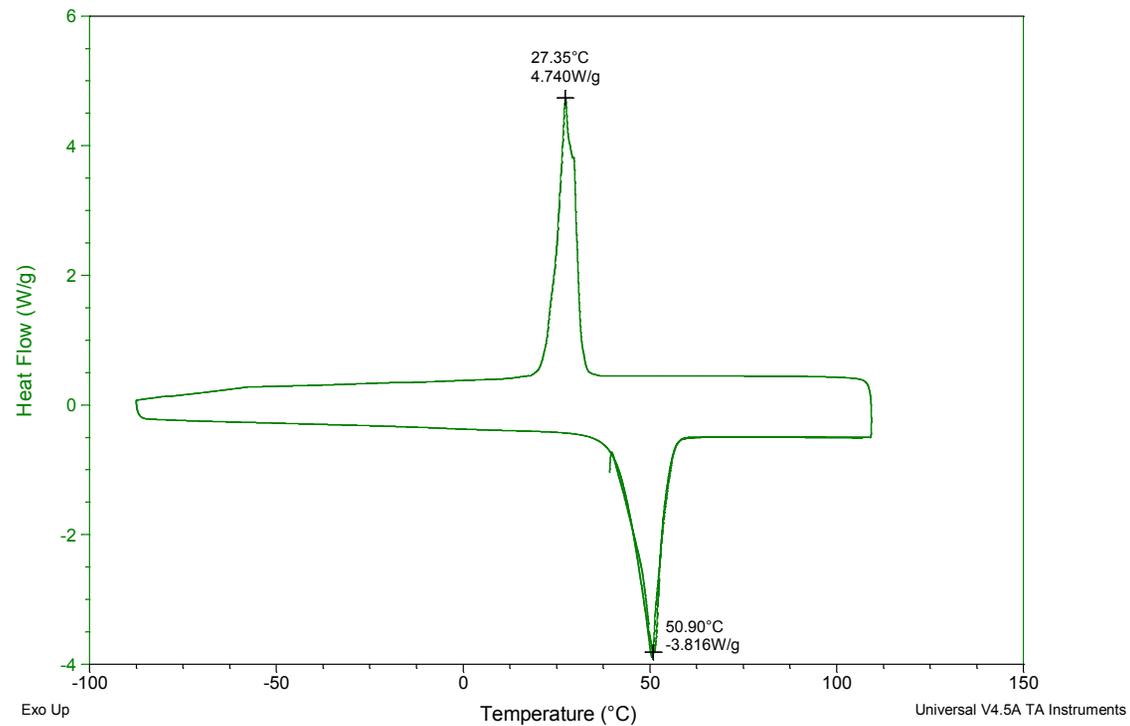
File: C:\...Tesis Maestria\DSC\pol\PBPEG2K18
Operator: Paty
Run Date: 26-May-2012 12:59
Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: PBPEG5000 2000
Size: 10.0000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...DSC\DSC RNA\PBPEG5000 2000.001
Operator: JJ
Run Date: 21-Jun-2012 15:36
Instrument: DSC Q1000 V9.9 Build 303



Sample: PBPEG500
Size: 10.0000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...\DSC\DSC RNA\PBPEG500.001
Operator: JJ
Run Date: 21-Jun-2012 14:44
Instrument: DSC Q1000 V9.9 Build 303

