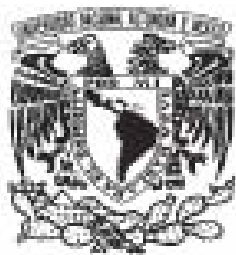


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DEL 1,3 -
BUTADIENO EN PRESENCIA DE TMEDA Y DIGLIMA COMO
MODIFICADORES DE MICROESTRUCTURA ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
GRACIELA TAPIA MORALES



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A Dynasol elastómeros S. A. de C.V., en especial al Dr. Enrico Martínez Sáenz.

Al proyecto PAPIIT No. INII4303, “Estudio de la Modificación del Asfalto con Polímeros Aniónicos con Microestructura y Morfología Controlada”.

Al CID, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, GIRSA.

A los miembros del H. Jurado por el tiempo invertido en la realización de este trabajo.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera, por su calidez humana, por su compromiso, por su apoyo, por sus consejos, por su dirección en la realización de este trabajo y por ser un excelente profesor.

A mis compañeros del UNIPOL, Pedro García Morán (por su apoyo y enseñanza en el laboratorio), Juan José, Tenorio, Lupita, Miriam, Paola (por su interés y apoyo en este trabajo), Profesor Rodolfo, Luis, Eidi, Esteban, Hugo, Isaac y Alonso.

A quienes hicieron de la Facultad un lugar agradable: Víctor, Arturo, Amadeo, Miguel (el chino), las Gabys, Lupis, Lety, Marce y a mis demás compañeros, un agradecimiento muy especial a Judith y a Elizabeth por su amistad, los desvelos y en fin, por todos los momentos compartidos.

A mis profesores por su labor de enseñanza y compromiso.

A la maestra Pilar Montagut, a la maestra Benigna Cuevas, a la maestra Yolanda Guzmán, a Sandra Ramírez, a Norman Ruiz, a Claudia a Mariana a Lupita y a todos los de la Secretaría de Atención a Alumnos gracias por compañerismo y por su amistad.

A lita Sara y lito Erasto por el cariño, el amor brindado a mis hijos y por permitirme ser parte de su familia.

A mis padres, Carmen por su cariño y su paciencia, Juan por su ejemplo y por ser una persona admirable, a ambos por su apoyo y por su amor incondicional.

A mis hermanos, por los años de juego y por que siempre es divertido tener alguien con quien pelear, en especial a Elvia y Martha por las travesuras, los regaños, y por tantas cosas compartidas y a mi hermano Miguel por ser alguien en quien siempre puedo confiar.

A mis hijos Sergio y Emilio por llenar mi vida con su presencia.

A Sergio por su amor, amistad comprensión, por formar parte de mi vida y, por que sin su apoyo y compromiso no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A quienes forman una parte especial e importante en mi vida.

Mis padres Carmen y Juan

Mis hijos Sergio y Jorge Emilio

Mis hermanos

Mi Esposo Sergio

RESUMEN-----	1
I. INTRODUCCIÓN-----	2
II.OBJETIVOS-----	5
III.ANTECEDENTES-----	7
III.1.-Principios de polimerización aniónica-----	8
III.2.-Mecanismo de reacción general en la polimerización aniónica-----	10
III.2.1.-Iniciadores-----	12
III.2.2.-Monómeros-----	14
III.2.3.-Disolventes-----	16
III.3.-Factores que afectan la microestructura del polibutadieno-----	17
III. 4.-Caracterización-----	23
III.4.1.-Determinación del peso molecular-----	23
III.4.2.-Espectroscopia de Infrarrojo-----	25
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL-----	30
IV.1.-Reactivos Utilizados-----	31
IV.2.-Material y Equipos utilizados-----	32
IV.3-. Cantidades-----	33
IV.4.-Descripción del equipo y la síntesis de polibutadienos-----	35
IV.5.-Determinación del grado de conversión-----	39
IV.6.-Caracterización-----	40
IV.6.1.-Cromatografía de permeación en gel-----	40
IV.6.2.- Determinación de la microestructura-----	40
IV.7.-Experimentos realizados-----	43
V. RESULTADOS, DISCUSION-----	45

V.1 .-Efecto del grado de avance de la reacción sobre la microestructura del PB----	46
V.2.-Efecto del modificador sobre la microestructura-----	47
V.3.-Efecto de la temperatura sobre la microestructura-----	49
V.4.-Efecto sobre la velocidad de reacción-----	50
VI.CONCLUSIONES-----	54
Apéndice A-----	56
Apéndice B-----	59
Apéndice C-----	65
Bibliografía-----	72

RESUMEN

Se realizó la síntesis de polibutadienos con distinto contenido de vinilos vía polimerización aniónica en solución, los cuales obtuvieron con las siguientes características:

- Concentraciones de grupos vinilo desde 10% hasta un máximo de 82 %.

En la síntesis de polibutadienos se utilizaron como modificadores de microestructura TMEDA o DIGLIMA y se analizaron sus efectos al modificar la temperatura de reacción, la relación molar iniciador / modificador en el contenido de vinilos, así como en el grado de avance de la reacción.

El uso de TMEDA y DIGLIMA en la síntesis de polímeros demostró que la velocidad de reacción varía en el siguiente orden:

DIGLIMA > TMEDA

Se demostró que en ausencia de modificadores, la microestructura no se ve afectada por el cambio en la temperatura (50 a 30°C); sin embargo, la velocidad de reacción si se ve afectada por una disminución en la misma.

Por medio de análisis espectroscópicos de muestras, se demostró que la microestructura no depende del grado de conversión del polibutadieno.

Las técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de los polímeros fueron:

Espectroscopia de infrarrojo.

Cromatografía de Permeación en Gel

Gravimetría.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El primer caso de polimerización aniónica de 1,3 dienos fue causado probablemente por la búsqueda de hule sintético, como se ilustra en el trabajo de Mathews y Strange¹⁵ y de Harries en 1911¹⁶ sobre la polimerización de isopreno mediante el uso de sodio metálico. Más tarde, este descubrimiento permitió el desarrollo de la industria del hule sintético en países como: Alemania y la URSS al término de la primera guerra mundial (1920), ya que se pudieron sintetizar hules como el polibutadieno con altos pesos moleculares que no podían ser obtenidos por otros métodos de polimerización. Ziegler, por su parte, estudió la polimerización en solución de butadieno usando n-butillitio (n-BuLi) como iniciador y éter como solvente a finales de la década de los 20s. Sin embargo, poco se sabía acerca de los detalles de la unidad isomérica de la cadena. Fue a principios de 1950, poco después de que fue desarrollada la espectroscopia de infrarrojo, que se descubrió que el litio es capaz de polimerizar al isopreno con un muy alto contenido de la unidad cis, cercana al del hule natural. Este descubrimiento despertó un gran interés en los factores que determinan el tipo y cantidad relativa de isómeros en la polimerización de 1,3 dienos.

En los últimos años se ha investigado el efecto de la adición de algunas bases de Lewis sobre la microestructura del polibutadieno ya que estos últimos en combinación con el iniciador conducen a la obtención de polímeros con una mayor cantidad de enlaces vinilo en el polibutadieno.

El polibutadieno con una cantidad relativamente alta (>60%) del isómero vinilo (1,2 polibutadieno) ha encontrado muchas aplicaciones industriales. Entre ellas destaca la producción de neumáticos, porque este tipo de polímero proporciona un buen balance del agarre/resistencia a las llantas. Además, no tiene olor (debido a la ausencia de oligómeros),

posee buena procesabilidad, buena miscibilidad con otros ingredientes y costo relativamente bajo, por lo que es usado además en la manufactura de artículos como linoleum, tuberías flexibles y suelas de zapatos, entre otros.

En la actualidad, una gran variedad de polibutadienos de alto y bajo peso molecular con alto contenido de vinilos se producen mediante un proceso continuo vía polimerización aniónica en solución. Proceso desarrollado a mediados de 1970 para la síntesis de polímeros en solución de cis-1,4 polibutadieno.

En este sentido, el presente trabajo constituye una investigación acerca del efecto de la temperatura y el uso de modificadores de estructura: tetrametil etilendiamina (TMEDA) y DIGLIMA, sobre el grado de conversión y sobre el contenido del isómero vinilo en el polibutadieno obtenido vía polimerización aniónica en solución.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

Determinar el efecto que tiene la presencia de TMEDA o DIGLIMA sobre la rapidez de polimerización, así como sobre la microestructura del polibutadieno, en la polimerización aniónica en solución del 1,3 – butadieno.

Los parámetros a estudiar son:

- Tipo de modificador (TMEDA o DIGLIMA)
- Relación Modificador/ iniciador
- Temperatura de polimerización

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

III.1.-Principios de polimerización aniónica

La polimerización aniónica es una polimerización en cadena que procede en ausencia de reacciones de terminación y transferencia de cadena ^(3,4), por lo que se le conoce como “polimerización viviente”. El término “viviente” es usado para describir sistemas en los cuales al final de la cadena queda el centro activo aún después de haberse completado la polimerización del monómero.

Este tipo de reacciones de polimerización permiten el uso de metodologías versátiles para la preparación de polímeros con control de características moleculares bien definidas, como son:

- La síntesis de polímeros con un peso molecular promedio calculado por simple estequiometría.

El peso molecular es una de las variables que determinan las propiedades del polímero. En la polimerización viviente éste puede ser controlado por la estequiometría de la reacción y el grado de conversión⁴.

El peso molecular en número, M_n , puede ser calculado mediante la ecuación siguiente:

$$M_n = \text{gramos de monómero} / \text{moles de iniciador}$$

En un grado intermedio de conversión, el peso molecular promedio es proporcional a los gramos de monómero consumidos:

$$M_n = \text{gramos de monómero consumido} / \text{moles de iniciador}$$

Esta posibilidad de controlar el peso molecular presupone que el iniciador es lo suficientemente reactivo para ser consumido completamente en la reacción de iniciación, antes de que llegue al consumo del monómero.

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^{6,7}.

- 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 cierta distribución de pesos moleculares, la cual está gobernada por la naturaleza aleatoria de reacción de terminación; la distribución del peso molecular corresponde a la muy llamada la distribución más probable ($M_w/M_n = 2.0$). Esta distribución es una consecuencia de la simultánea y aleatoria ocurrencia 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 Poisson⁸⁻¹⁰.

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 de propagación¹², ya que de esta manera se tiene la certeza de que todas las cadenas crecerán uniformemente en el mismo periodo de tiempo.

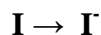
Desde un punto de vista operacional, ha sido propuesto que una distribución estrecha de peso molecular es de $M_w/M_n \leq 1.1$ ¹¹.

- Síntesis de copolímeros en bloque por la adición secuencial de distintos monómeros
- Síntesis de polímeros funcionalizados.
- Síntesis de polímeros ramificados, mediante el uso de agentes acoplantes.

III.2.-Mecanismo de reacción general en la polimerización aniónica

De manera muy general podemos decir que el mecanismo de reacción de una polimerización aniónica, se puede ejemplificar mediante las siguientes etapas:

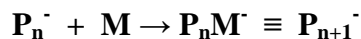
Iniciación: Es la reacción o el proceso mediante el cuál se generan los centro aniónicos, intermediarios de la reacción, que participarán después en la reacción en cadena.



En donde I es el iniciador precursor, $I^{\cdot-}$ es la especie de iniciación, en este caso representa al carbanión iniciador y M es una molécula de monómero.

Propagación: Son todas aquellas reacciones en las que ocurre la adición de una molécula de monómero M, a un "polímero vivo", $P_n^{\cdot-}$, dando como resultado el correspondiente intermediario reactivo ("polímero vivo", $P_{n+1}^{\cdot-}$) 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 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, al monómero residual; se dice entonces que se ha finalizado el crecimiento de la cadena:



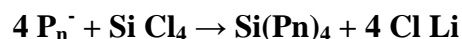
Entre las reacciones de terminación inducidas más importantes se encuentran las de terminación protónica; por acoplamiento y por funcionalización del polímero.

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, PH, incapaz de continuar polimerizando.

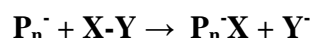


Terminación por acoplamiento: Esta reacción de terminación se puede llevar a cabo haciendo reaccionar la cadena viva de polímero con un agente acoplante, (por ejemplo $SiCl_4$), y obtener

así la formación de un polímero que puede ser lineal o en forma de estrella, el peso molecular promedio teórico es cuatro veces el peso molecular del polímero precursor.



Terminación por funcionalización: En este caso, una vez concluida la polimerización, el polímero activo se hace reaccionar con un compuesto electrofílico que contenga el grupo funcional deseado. En la reacción mostrada a continuación se esquematiza la terminación por funcionalización, donde P_n^- representa al polímero activo, X-Y es el funcionalizador y P_nX representa al polímero funcionalizado.



Los grupos funcionalizadores más usados son: aminas primarias ($-\text{NH}_2$), hidroxilos (OH) y carboxilos ($-\text{COO}$).

Como ya se ha mencionado en la polimerización aniónica se presentan dos reacciones características de una polimerización “viva”: iniciación y propagación. Estas reacciones se dan en mayor o menor grado de acuerdo a las características del iniciador, monómeros, disolvente, aditivos, etc. y las condiciones de reacción, que a continuación se detallan.

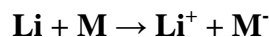
III.2.1 Iniciadores

En general, la elección del iniciador dependerá del monómero que se pretende polimerizar. Si el iniciador es fuertemente nucleofílico puede producir reacciones laterales, mientras que si es un nucleófilo débil la reacción puede ocurrir de manera lenta o ineficiente. La polimerización de monómeros cuya difuncionalidad es debida a la presencia de dobles enlaces carbono-carbono puede ser iniciada por tres tipos de compuestos:

- ◆ Metales alcalinos
- ◆ Complejos aromáticos de metales alcalinos
- ◆ Compuestos organoalcalinos, principalmente organolitio

Los iniciadores empleados en la polimerización aniónica son metales alcalinos, alcalinotérreos y compuestos orgánicos de los mismos metales; de estos últimos los compuestos de organolitio son una clase importante, debido a su estabilidad y solubilidad en disolventes hidrocarbonados, lo que permite que la reacción se lleve a cabo en fase homogénea.

La reacción de iniciación en el caso de metales alcalinos ocurre por un mecanismo de transferencia de electrones; en el caso particular del litio ocurre la transferencia de un electrón del Li al monómero, M, la cual puede representarse así en forma condensada ¹:



Se ha comprobado que la reactividad de los compuestos organometálicos está en función directa de la naturaleza de la unión carbono-metal, la cual es de carácter "covalente polar", es decir covalente con cierto grado de ionicidad; el carácter iónico del enlace carbono-metal, está determinado por la electronegatividad del metal. En la tabla 1, se muestra la relación de electronegatividades para los metales alcalinos (grupo I)

Tabla 1.

Elemento	Electronegatividad
Li	1.0
Na	0.9
K	0.8
Rb	0.8
Cs	0.7

Entre mayor es el carácter iónico del enlace, se favorece el ataque nucleofílico y la inserción del monómero, durante la reacción de iniciación ².

La presencia de la parte orgánica del iniciador, la polaridad del disolvente y la presencia de grupos que estabilicen la carga negativa (por electroafinidad) determinan el grado de disociación del enlace carbono-metal; contrariamente, los grupos que introducen una carga negativa sobre el carbón unido al metal (como los grupos alquilo), favorecen el carácter covalente del enlace; en el caso extremo de que la carga esté marcadamente localizada sobre el carbanión, por ejemplo debido a la unión con un metal de baja electronegatividad, el anión resulta inestable. Los derivados alquílicos de litio constituyen un grupo excepcional e importante en la polimerización aniónica debido a la estabilidad del carbanión formado, en los cuales forman un enlace parcialmente covalente.

La polaridad del disolvente, determina cuando los organolitio son solubles; ellos son solubles en hidrocarburos de muy baja polaridad, como el ciclohexano. La reactividad entre los centros activos a base de litio y monómeros tales como butadieno e isopreno, esta determinada por la estructura de los pares iónicos que participan; la distancia entre el carbanión y el contraión es muy importante y está determinada por varios factores, entre los que destacan la estructura del carbanión, el disolvente, la presencia de aditivos y la temperatura; esto explica la selectividad que existe con el tipo de sistemas⁵.

III.2.2.- Monómeros

Los monómeros que se han podido polimerizar aniónicamente se clasifican en dos grandes grupos:

- ◆ Vinílicos y diénicos , cuya difuncionalidad surge por la presencia de dobles enlaces;
- ◆ cíclicos, para los cuales la polimerización es consecuencia de la reacción de apertura de anillo al reaccionar con un nucleófilo².

En general, un monómero diénico puede ser polimerizado por vía aniónica si posee sustituyentes que aumenten el carácter electrofílico del doble enlace y sean capaces de estabilizar al anión mediante la deslocalización de carga, (por ejemplo: anillos aromáticos, dobles enlaces, etc.)⁵.

Para que ocurra la polimerización, el monómero debe ser capaz de reaccionar con un monómero activo, producto de la reacción entre una molécula de monómero y una del iniciador.

Los sustituyentes del carbono que contiene el doble enlace también deben cumplir con la condición de conferir estabilidad al carbanión, ya que monómeros con grupos donadores de protones o fuertemente electrofílicos, como el hidroxilo, carboxilo o aminas primarias, podrán polimerizarse únicamente si se encuentran protegidos mediante su conversión en derivados estables a las condiciones de polimerización^{13,14}.

Monómeros con sustituyentes polares como los grupos carbonilo, ciano y nitro sufren reacciones laterales con los iniciadores, por lo que son incapaces de producir puntas carbaniónicas vivas y estables. Otro aspecto que debe tomarse en cuenta es la naturaleza estérica de los sustituyentes, ya que esto también contribuye a su polimerizabilidad: un

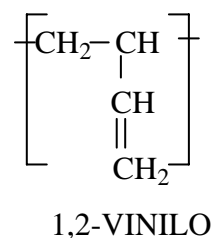
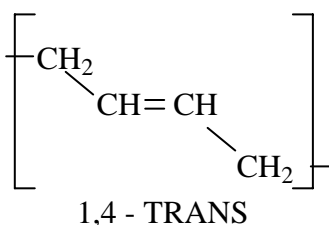
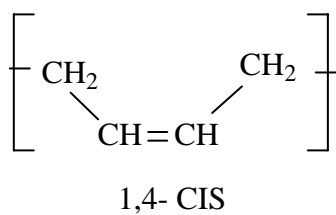
aumento en el impedimento estérico provoca una disminución en la capacidad de polimerización⁵.

III.2.3.- Disolventes

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 las polimerizaciones de monómeros diénicos o estirénicos se emplean alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos y éteres².

Polimerización aniónica del 1,3 butadieno

La polimerización del 1,3 polibutadieno da lugar a polímeros con las estructuras isoméricas, 1,4 – cis, 1,4 – trans o 1,2 vinil, y la cantidad relativa de dichas estructuras es lo que se conoce como microestructura.



Esta característica del polibutadieno es de peculiar importancia ya que influencia un amplio rango de propiedades físicas.

En la Tabla 2 se presenta la clasificación general de los polímeros del butadieno de acuerdo a su microestructura⁴⁰

Tabla 2

Nombre	% Cis (1,4-)	% Trans (1,4-)	% Vinilo (1,2-)
Alto – Cis	93 – 98	1 – 3	1 – 4
Medio – Cis	42	48	10
Medio – vinilo	27	31	42
Alto – vinilo	15 – 18	10 – 12	70 – 75
Muy alto – vinilo	1	1	98

III.3.-Factores que afectan la microestructura del polibutadieno

Por ser la microestructura el tema de interés en este trabajo es conveniente señalar algunos de los factores que afectan a la composición isómerica de polidienos (butadieno e isopreno, principalmente), debido a que la reactividad de un sistema está determinado por los componentes y por las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción. En este sentido, todos los componentes del sistema interaccionan entre sí y, en mayor o en menor medida, determinan el desarrollo preferencial de las posibles trayectorias de reacción.

- **Efecto del solvente**

Extensivas investigaciones realizadas a este respecto pueden ser sintetizadas como sigue:

Éteres o aminas utilizadas como solvente dirigen hacia un más alto contenido del enlace vinílico en el polímero, especialmente cuando el iniciador es a base de litio. Además aumentan la velocidad de polimerización, debido a una mayor disociación del par iónico $R:^{\ominus}Li^{\oplus}$. La formación de las unidades vinílicas (1,2) ha sido relacionada con el carácter iónico del enlace carbón-metal al final de la cadena, y los solventes como los hidrocarburos polares incrementan la solvatación del catión metálico.

Se ha podido establecer ¹⁸ que el contenido de vinilos con algunos solventes varía en el siguiente orden:

Tolueno > Benceno > Ciclohexano \approx n – Hexano \approx n – Heptano

- **Efecto de la temperatura**

Se ha reportado ¹⁹ que en ciertos rangos de temperatura desde 0° C hasta 35° C la microestructura es prácticamente independiente de la temperatura y de la concentración de iniciador; sin embargo, la cinética de la reacción es muy susceptible a ambos factores.

En la polimerización aniónica del 1,3 butadieno, en donde además se adicionan modificadores de microestructura se ha encontrado ³⁹, que el efecto de la temperatura guarda una relación inversa a la formación de grupos vinílicos, ya que a altas temperaturas la interacción entre el modificador y el iniciador es menor y este efecto es mayor para los modificadores más fuertes.

- **Efecto del contraión**

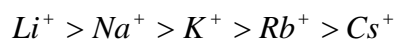
Meyer et al ²⁰ mostraron que el ión potasio conduce a una microestructura con una menor cantidad de 1,2 polibutadieno que el ión sodio, demostrando así el efecto del contraión en la polimerización aniónica.

En la Tabla 3 se puede observar la influencia algunos otros contraiones sobre la microestructura del polibutadieno.

Tabla 3

Microestructura de polibutadienos en función del contraión en presencia de disolventes hidrocarbonados ¹⁷			
contraión	% Cis	% Trans	% Vinilos
Li	43	49	8
Na	23	45	32
K	15	49	36
Rb	7	31	62
Cs	6	35	59

El contraión también tiene influencia en la velocidad de reacción, el orden que se reporta^{40,41} es el siguiente:



Por lo tanto, la selección adecuada del contraión permite producir polibutadieno con la cantidad deseada del isómero de interés; sin embargo, la velocidad de reacción puede ser relativamente lenta. Debido a esto, se han estudiado compuestos llamados modificadores de estructura, los cuales en combinación con el iniciador, permiten sintetizar polibutadienos con mayor contenido de vinilos a velocidades de reacción superiores a las obtenidas con el solo uso del iniciador.

- **Modificadores de microestructura**

El uso de cantidades relativamente pequeñas de bases de Lewis, tales como la tetrametiletilendiamina (TMEDA), permiten sintetizar polibutadienos con una microestructura controlada.

La Tabla 4 muestra un panorama general del efecto de algunos modificadores sobre la microestructura del polibutadieno.

Tabla 4

Influencia de algunos modificadores sobre la microestructura del polibutadieno en el contenido de vinilos en la polimerización aniónica del polibutadieno iniciada con n-butilitio (n-BuLi) en n-hexano²³⁻³⁰.

Modificador	Modificador/n-BuLi	Temperatura ° C	% Vinilos
Difenil eter	120:1	50	10.5
Trietilamina	30:1	30	21.4
Dietil éter ^a	20	30	31
THF	5:1	30	44
DABCO	3:1	30	41
TMEDA ^a	1:1	30	73.3
Diglima ^a	0.8:1	30	77.7
Triglima	0.6:1	30	76.6
Tetraglima	0.6:1	30	69.0
DIPIP	1:1	30	98.7

^a en ciclohexano

Si se quisiera hacer un arreglo de los modificadores de acuerdo a su efectividad en la producción de 1,2-polibutadieno, este orden tendría solamente un carácter cualitativo ya que algunas de las condiciones experimentales reportadas en la tabla en algunos casos difieren tanto en la concentración como en la temperatura a la cuál se llevó a cabo la reacción.

De cualquier forma estos modificadores pueden ser separados en tres grupos:

- Éteres no aromáticos y aminas terciarias muestran interacciones débiles, por lo que se requiere una gran cantidad de ellos con respecto al iniciador para poder causar un incremento en el contenido de vinilos en el polibutadieno. Además su efecto se ve

disminuido cuando tienen en su molécula sustituyentes voluminosos, como lo muestra el caso del difenil éter, ya que incluso con una relación modificador / iniciador 120:1 no se presenta un cambio muy notable en la microestructura.

- b) Éteres cíclicos como el tetrahidrofurano (THF), y aminas como Diazobiciclooctano (DABCO) exhiben fuerzas de interacción intermedias. En relaciones pequeñas modificador / iniciador, el contenido de grupos vinilo se incrementa altamente. Esto se ha explicado considerando que la solvatación del enlace Li – C por dos moléculas cíclicas es más favorable que por dos lineales.
- c) El tercer grupo esta constituido por ligandos fuertemente coordinantes como las bases bidentadas TMEDA o Diglima. Estos modificadores cambian apreciablemente la microestructura del polibutadieno, inclusive con relaciones modificador / iniciador relativamente pequeñas.

Es interesante hacer notar que a temperaturas de reacción más altas la efectividad de todos los modificadores disminuye y que este efecto es más importante para los modificadores más fuertes²¹.

Modificadores tales como la Diglima, Triglima, Tetraglima y el Dipepiridinoetano (DIPIP) muestran un comportamiento similar al TMEDA^{31,32-36}, el cual ha sido uno de los más estudiados. Se ha observado que la adición de este modificador en la polimerización del 1,3 Butadieno con n-BuLi presenta las siguientes características³¹:

- Para concentraciones relativamente bajas de iniciador (10^{-3} mol/L), la velocidad de polimerización se incrementa y es proporcional a las concentraciones del monómero e iniciador; sin embargo es independiente del mismo para concentraciones relativamente altas.
- La eficiencia de producción de grupos vinilo disminuye al aumentar la temperatura; 90.5% de vinilos a -35.7°C y 76.5% de vinilos a -5.2°C .

Aunque se conoce el efecto de los modificadores, aún no se ha establecido categóricamente la forma en que los modificadores actúan para formar una mayor cantidad de vinilos. Estudios³⁶ de RMN ^1H y ^{13}C del espectro del centro activo de oligómeros de polibutadienilitio muestran que la introducción del TMEDA o la Diglima propicia un cambio notable en el ambiente electrónico del carbono gamma (Figura 1), a lo que se le atribuye mayor adición 1,2 cuando se emplean estos modificadores⁴².

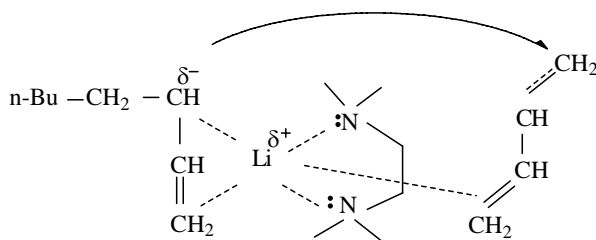


Figura 1. Esquema de la acomplejación del TMEDA sobre el Li en la reacción de polimerización del 1,3-butadieno

Para explicar este hecho, se ha mencionado que la molécula de TMEDA tiene la capacidad de acomplejar a la molécula de iniciador, a través del átomo de litio, debido a que los pares de electrones libres del nitrógeno se coordinan con los orbitales vacíos del litio (responsables de los fenómenos de agregación), lo que conduce a la disociación de los agregados que se formarían en ausencia de TMEDA por la deficiencia de electrones del metal. El modificador

cambia la reactividad del n-butil litio (lo acompleja) aumentando la ionización, favoreciendo la adición 1,2 en el polibutadieno.

III. 4.- Caracterización

III.4.1.-Determinación del peso molecular

La determinación del peso molecular de los polímeros es muy importante ya que se relaciona directamente con algunas de sus propiedades físicas. El peso molecular promedio en número M_n , está relacionado con la flexibilidad y la adherencia del polímero; mientras que el peso molecular promedio en peso M_w , se relaciona con la resistencia mecánica del material³⁷. El peso molecular promedio M_n , se obtiene dividiendo la suma de los valores de los pesos moleculares individuales por el número de moléculas y se expresa como:

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

El peso molecular promedio en peso, M_w , se determina a través de experimentos en los que cada molécula o cadena contribuye a la medida final de acuerdo con su tamaño. Este valor es más sensible al número de moléculas pesadas y se expresa como:

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

La relación M_w/M_n es una medida de la polidispersidad de las especies poliméricas en la muestra, y consecuentemente también se correlaciona con las propiedades de los polímeros.

Polímeros con un M_w/M_n en el rango de 1.0 – 1.2 se dice que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha.

Uno de los métodos más utilizados para la determinación de la distribución de pesos moleculares y pesos moleculares promedio es la cromatografía de permeación en gel (GPC).

La cromatografía de permeación en gel o GPC (siglas en inglés) también es conocida como cromatografía de exclusión de tamaño debido a que su principio es el de separar a las moléculas de acuerdo a su tamaño molecular en solución. Las muestras en solución se introducen en una columna empacada con un material poroso y fluyen a través de ella por efecto de una fase móvil (solvente).

El principio de la separación se basa en la diferencia de tamaño de las cadenas, pues las cadenas más pequeñas se alojarán en los poros del material de empaque y tardarán más tiempo en salir de la columna que las moléculas con cadenas más grandes, por lo que se puede decir que las columnas son selectivas en relación al tamaño y por consecuencia al peso molecular.

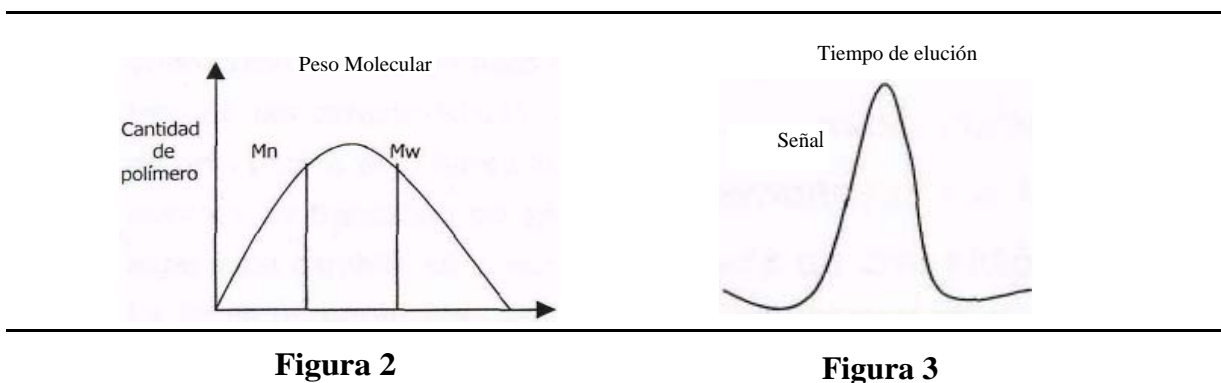
Estrictamente hablando, la separación está basada en el volumen hidrodinámico de las moléculas, el cual es el tamaño resultante de las cadenas en la solución, más que en el peso molecular por sí mismo, pues las moléculas de polímero están solvatadas en el solvente lo que provoca que las moléculas pequeñas difunden a través de los poros de las partículas de gel y las más grandes difunden deficientemente y salen primero.

La mayoría de las columnas utilizan como empaque partículas de gel de poliestireno - divinilbenceno entrecruzado las cuales funcionan para separar polímeros con pesos moleculares entre 10^3 y 10^7 . Acoplado al GPC se requiere un detector para monitorear continuamente la concentración de las moléculas de soluto en el solvente y permitir así el análisis de los constituyentes en el compuesto. Los tipos más comunes de detectores son el

diferencial del índice de refracción y el de espectroscopia de ultravioleta o infrarrojo, y seguido de este se encuentra un integrador para calcular la curva de distribución.

Aunque el G.P.C. separa moléculas de acuerdo a su tamaño, no proporciona valores absolutos de peso molecular, sino valores relacionados con estándares de polímeros de pesos moleculares conocidos, los cuales son analizados bajo las mismas condiciones (columna, solvente y temperatura). Esta es una de las mayores limitaciones de este método, porque solo se tiene un número limitado de estándares, encontrándose entre los más comunes los de poliestireno.

Las Figuras 2 y 3 muestran un cromatograma típico de los polímeros estudiados.



En el apéndice C se muestran algunos GPC de los polímeros sintetizados.

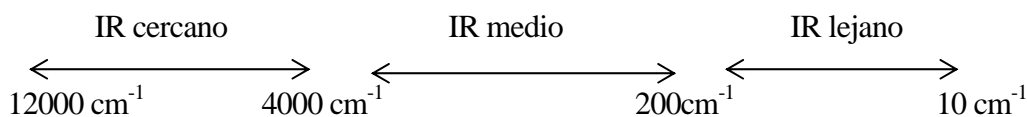
III.4.2.-Espectroscopia de Infrarrojo.

Dentro de las técnicas de caracterización que se aplican frecuentemente en el estudio de los polímeros una de las más conocidas es la espectroscopia de infrarrojo. En general la espectroscopia trata de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El espectro electromagnético completo se compone de distintas regiones de ondas electromagnéticas (OEM) con diferentes longitudes de onda, destacando las regiones de microondas, infrarrojo, rayos X y rayos gama.

El fundamento de la espectroscopia está en la mecánica cuántica, pues mide las transiciones entre los niveles o estados de energía cuantizados. De este modo, la absorción o la emisión de fotones ocurre cuando un sistema atómico o molecular sufre una transición entre estados de energía. Cuando un fotón es absorbido su energía es utilizada para promover al sistema molecular a un estado de energía más alto; si el estado molecular tiene una energía elevada puede caer a un estado menor con la emisión de un fotón. El análisis espectroscópico de polímeros se interesa en los estados electrónicos, vibracionales y magnéticos, por lo que la energía total del sistema es la suma de varias contribuciones:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} + E_{magnética}$$

En IR el tipo de interacción que resulta entre las OEM y la materia es la absorción, correspondiente a la energía de transición entre varios estados vibracionales y rotacionales. El espectro de IR se divide en tres regiones:



Debido a la gran variedad de posibles vibraciones en la mayoría de las moléculas, es prácticamente imposible hallar dos compuestos que tengan un espectro vibracional-rotacional idéntico. Las vibraciones de un átomo se describen con tres grados de libertad; por tanto, para un sistema de N átomos la solución posee $3N$ valores de números de onda que satisfacen un conjunto de ecuaciones de movimiento y este número de grados de libertad es igual al número de modos normales de vibración. Para una molécula no-lineal, seis de los grados de libertad corresponden a translaciones y rotaciones de la molécula, por lo que el número total de modos normales de vibración es $3N-6$.

Una condición básica para la absorción es que la frecuencia de la radiación absorbida debe corresponder a la frecuencia de un modo normal de vibración. Además, no todas las vibraciones se pueden detectar en el espectro de IR, únicamente se detectan aquellas vibraciones que van acompañadas de un cambio en el momento dipolar, pues implica una absorción.

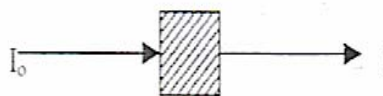
Existen dos tipos generales de vibraciones moleculares:

- ◆ Vibraciones de estiramiento: es un movimiento rítmico a lo largo del enlace que produce un incremento o una disminución en la distancia interatómica.
- ◆ Vibraciones de flexión: puede consistir de (a) un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces con un átomo común, o (b) movimiento de un grupo de átomos con respecto a el resto de la molécula sin movimiento de los átomos dentro del grupo con respecto uno del otro.

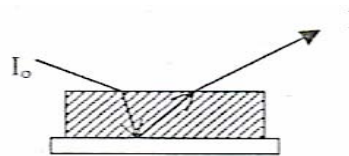
Para polímeros, cada macromolécula contiene grupos terminales y unidades repetitivas constitucionales. La concentración de los grupos terminales es relativamente más pequeña, por lo que sus señales son débiles; la mayor contribución en el espectro de absorción viene de las vibraciones de los átomos de la unidad repetitiva constitucional. Por esta razón, un espectro de infrarrojo es como la huella digital del polímero, pues no hay espectros que se puedan repetir y cada uno es característico del material.

Por otra parte, el espectro de absorción puede ser obtenido por tres métodos:

A. Transmisión



B. Reflexión



C. Reflectancia atenuada total



El más común de estos es el método de transmisión en el cual la fracción de la luz incidente que es absorbida (o transmitida) es la que se mide.

Hoy en día el método más usado es la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), pues esta técnica permite grabar un espectro entero, computarizarlo y transformarlo en pocos segundos. Una de las mayores ventajas que presenta es que elimina señales de ruido permitiendo la detección de señales débiles. Además se pueden realizar estudios con muestras a bajas concentraciones y análisis de monocapas y cristales.

Las aplicaciones de IR a la caracterización de polímeros incluyen la determinación de estructura a través de la identificación de grupos funcionales, en el caso del polibutadieno los grupos *trans* y *vinilos* muestran absorciones características a 966cm^{-1} y 910cm^{-1} respectivamente, los enlaces *cis* se calculan generalmente por diferencia ya que sus señales suelen traslaparse a las correspondientes a los grupos $-\text{CH}_2-$. Estas determinaciones son cualitativas.

El análisis cuantitativo en IR se basa en la ley de Beer-Lambert, la cual está dada por la siguiente expresión:

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon l C \text{ donde:}$$

A es la absorbancia, I_0 es la intensidad de la radiación incidente, I es la radiación transmitida a través de la muestra, ϵ es el coeficiente de absorción, C es la concentración de la muestra y l es la distancia entre la celda.

Con esta ley es posible realizar análisis cuantitativos como es la determinación de la microestructura.

La técnica consiste en obtener a través de un patrón bien definido los valores del coeficiente de absorción para cada señal de interés y con estos factores se pueden determinar los porcentajes de las unidades 1,2-vinilos, 1,4 cis- y 1,4 trans- para el polímero analizado.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Polímeros (Laboratorio 213) de la Facultad de Química, se llevó a cabo la síntesis de polibutadienos con distinto contenido de enlaces vinílicos, esto se logró modificando algunas de las condiciones de reacción que afectan la microestructura del polímero. El procedimiento consistió en seleccionar un parámetro a la vez, el cual fue modificado mientras se mantuvieron constantes el resto de ellos, de esta forma se pudo determinar el efecto de la temperatura, de la relación molar modificador/iniciador y del tipo de modificador, sobre la microestructura del polibutadieno.

IV.1.-Reactivos Utilizados

1,3-Butadieno grado técnico (proporcionado por Dynasol elastómeros)

Indicador (proporcionado por Dynasol elastómeros)

Ciclohexano grado técnico (proporcionado por Dynasol elastómeros)

Solución de n-Butil-litio (n-BuLi) en ciclohexano con una concentración 1.9 mol/L

Solución de etanol en ciclohexano 0.3 M

Solución de Bis-terbutil-hidroxi-tolueno (BHT), en ciclohexano

N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA) grado técnico 1.9273 mol/L

Dietilenglicol dimetil éter (Diglima) grado reactivo analítico 1.7458 mol/L

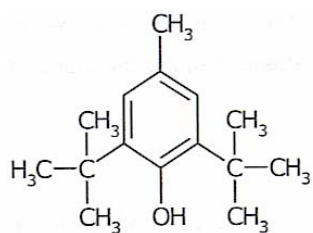
Bisulfuro de carbono grado espectroscópico

Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC

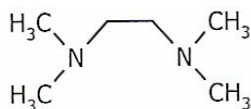
Nitrógeno comprimido (Praxair 4.8)

Malla molecular de 5 Å

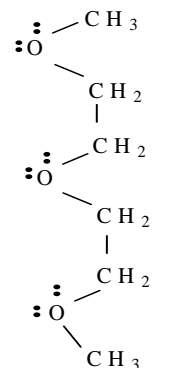
γ - Alúmina activada



BHT



TMEDA



DIGLIM A

Estructuras químicas de algunos de los reactivos utilizados

IV.2.-Material y Equipos utilizados

Matraces aforados de 10 ml

Tubos de vidrio pyrex no. 9825

Vasos de precipitado de 50 ml

Jeringas de precisión con sello de teflón y llave de paso de 1,2,5 y 10 ml.

Jeringas de para preparación de muestras para GPC de 5 ml

Balanza analítica

Estufa de vacío

Baño recirculador Neslab RTE-220

Reactor de vidrio enchaquetado de 1.5 L., acoplado a un sistema de alimentación de reactivos en atmósfera inerte

IV.3-. Cantidades

La adición de reactivos, modificadores, desactivantes y antioxidantes se realizó de acuerdo a las relaciones que se muestran a continuación:

A. Monómeros (relación solvente/monómero)

La viscosidad de la solución polimérica esta influenciada por la relación solvente/monómero que se utiliza, ya que la viscosidad es inversamente proporcional a esta relación; además el valor de dicha relación permite el control sobre la exotermia de la reacción, previniendo cambios bruscos en la temperatura del sistema; por lo que para obtener polímeros de alto peso molecular es recomendable que la relación volumétrica disolvente/monómero aproximadamente de 10.

B. n-butilitio (peso molecular)

En polimerización aniónica, 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 de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$mol \text{ iniciador} = \frac{W_{monómero}}{Mw_{polímero}}$$

C. Modificadores

La cantidad de modificador se determina a partir de la relación entre las moles de modificador y las moles de iniciador; con el fin de modificar la distancia de enlace entre carbono y litio, lo cual hace más reactivo al iniciador y con ello ocasionar un cambio estructural en el polímero.

En las síntesis realizadas en este trabajo se manejaron relaciones 2/1 y el volumen calculado de acuerdo a la ecuación:

$$V_{\text{Modificador}} = \frac{2C_i}{C_{\text{Modificador}}} (V_i)$$

D. Alcohol

Para tener la seguridad de que el polímero fuese completamente desactivado; se utilizó etanol que funciona como agente desactivante; fue añadido de acuerdo a la siguiente relación:

2 mol de etanol / mol n-BuLi (adicionado activo)

E. Protectores (BHT)

Debido a que los dobles enlaces pueden ser atacados por radicales libres (producidos in-situ por energía térmico o solar, por mencionar algunos), los polímeros fueron protegidos adicionándoles BHT , en cantidades semejantes a las que se usan comercialmente:

1.3 g de antioxidante / 100 g de polímero

IV.4.-Descripción del equipo y la síntesis de polibutadienos

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 , CO_2 y la humedad.

Se requiere además de reactivos de gran pureza para evitar posibles reacciones de terminación, entre los contaminantes más importantes están: agua, alcohol, e inhibidores (que trae el butadieno: terbutil catecol).

Por lo que síntesis de polímeros se realizó en un sistema de reacción como el que se muestra en la Figura 4.

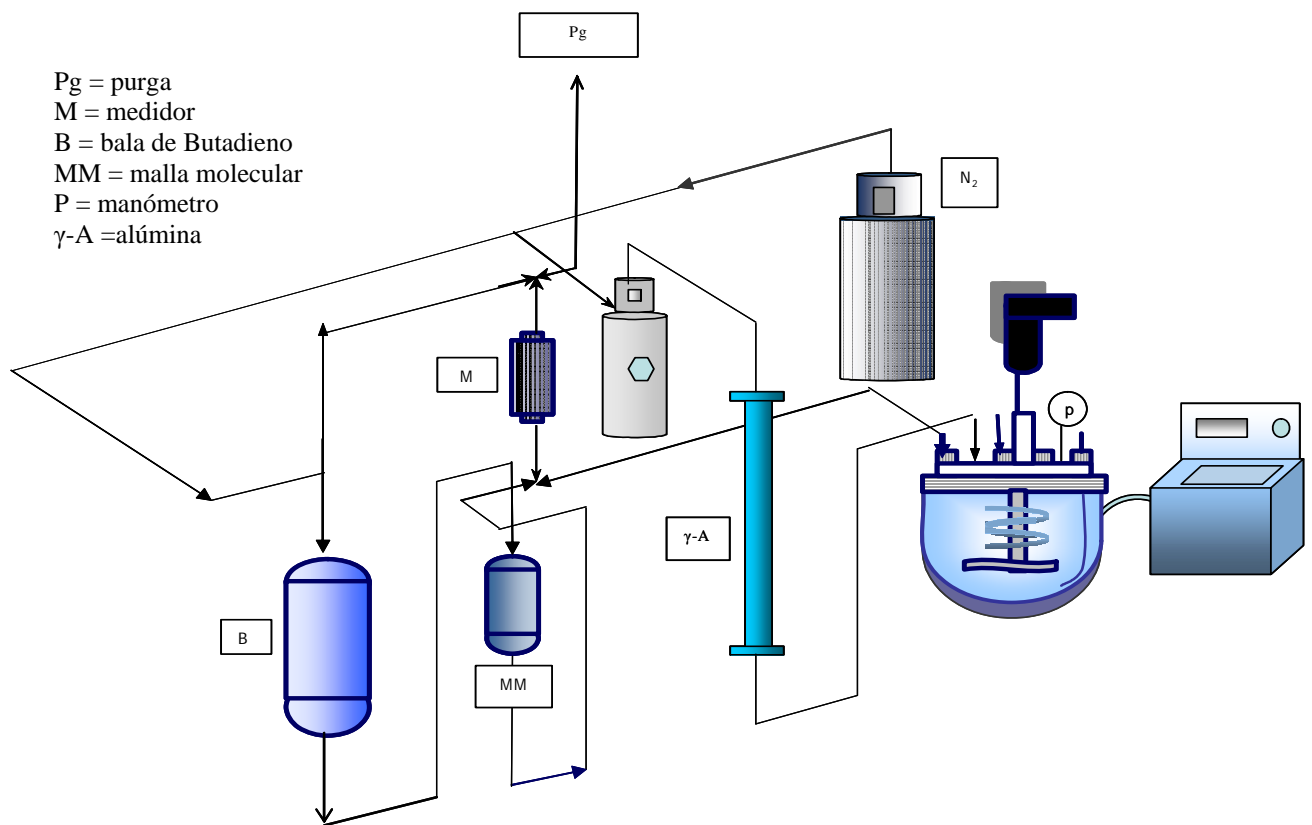


Figura 4. Esquema del sistema para la reacción de la polimerización aniónica del 1,3-butadieno

Este sistema consta básicamente de un reactor de vidrio capaz de trabajar a presión y temperatura moderadas (hasta 100 psi y 120 ° C). El reactor está equipado con un agitador tipo flecha-propela; un serpentín y 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 el reactor cuando se llega a las condiciones de estado estacionario debe ser conocida, esta determinación se hace al principio con el propósito de conocer cual 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 de carga para 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, el modificador o el estireno en la síntesis de copolímeros.

Para poder introducir el 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 con malla molecular, por medio de la cual se elimina el terbutilcatecol que trae el butadieno.

Al ciclohexano a su vez le hace pasar a través de una serie de columnas que contienen alúmina, para eliminar la humedad que pudiera contener y evitar así contaminar el sistema.

La cantidad de butadieno necesaria en cada reacción se determina a través de un medidor que cuenta con un sistema de válvulas con las cuales se puede presurizar el sistema de medición

además de permitir que una vez el butadieno en el medidor este último pueda alinearse en dirección a desfogue, a retorno hacia la bala de butadieno o hacia la alimentación del reactor.

El ciclohexano se mide directamente en el reactor ya que este último tiene marcas que indican el volumen que se tiene dentro del mismo, y una válvula que permite sacar el excedente y hacer la medición más precisa.

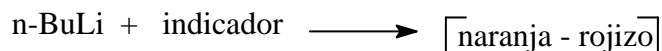
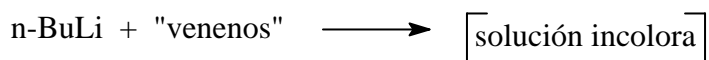
Por causas que ya se han expuesto, el transporte de estos reactivos se lleva utilizando como fuerza motriz nitrógeno a presión, por ser un gas inerte que no afecta la reactividad del sistema. Este que es utilizado además para elevar la presión del reactor, de esta manera, se puede, una vez terminada la reacción sacar los productos y llevar a cabo la limpieza del reactor.

Como se mencionó previamente el reactor tiene un septum a través del cual se inyecta el indicador, el modificador de microestructura y el iniciador según sea el caso.

Si la reacción se lleva a cabo con la adición de modificadores de microestructura como el Diglima y el TMEDA, es necesario titular también los “venenos” que estos últimos pudieran contener y que podrían alterar la reactividad de la reacción; en este punto se tuvo que ser muy preciso debido a que una adición de butilitio mayor a la requerida para eliminar las impurezas, inicia la polimerización. El color de la disolución titulada (naranja-rojizo) no debe “perdersé” por lo que fue necesario esperara al menos 1 minuto para asegurar que todos los “venenos” en la disolución de reacción habían sido eliminados, en caso de no ser necesaria la adición algún modificador de microestructura, se procede entonces a adicionar el butadieno al reactor y se titulan nuevamente los “venenos” que este pudiera contener antes de adicionar la cantidad de iniciador calculada para el inicio de la reacción.

La titulación de los venenos se realiza con el Bu-Li que es además el iniciador.

Titulación:



Hasta el momento se ha mencionado algunos de los pasos que se siguen en la síntesis de polibutadienos; a continuación se presenta el procedimiento utilizado para la polimerización aniónica del 1,3-butadieno.

Procedimiento:

Se calienta (o enfría) el baño hasta la temperatura deseada, tomando en cuenta la diferencia de temperatura que existe entre el baño y el reactor.

Carga de ciclohexano al reactor

Adición del indicador

Titulación de venenos

Carga del modificador de microestructura (TMEDA o Diglima según sea el caso)

Titulación de venenos

Carga del butadieno

Titulación de venenos

Carga del iniciador BuLi, en este momento da inicio la reacción

Descarga del producto en un recipiente con isopropanol, que es el reactivo encargado de desactivar la reacción.

Adición de antioxidante, Irganox

Secado

Caracterización.

IV.5.-Determinación del grado de conversión

Para determinar el grado de conversión a diferentes tiempos de la reacción se toma una muestra de volumen conocido de polímero y se anota el tiempo en el cual se sacó dicha muestra. Es muy importante purgar muy bien la línea de salida del producto antes de tomar la muestra, para evitar que se mezcle con la que queda remanente en la línea de la toma anterior.

Las muestras se toman en los tubos pyrex que ya contienen etanol y BHT en cantidades suficientes para que a la toma de la muestra se pueda asegurar que la reacción se detiene y que la degradación se evita, funciones que cumplen el alcohol y el antioxidante, respectivamente.

En este momento se tiene identificado el tubo y se conoce peso para que al ser evaporado el solvente se pueda determinar por diferencia cual es el peso del polímero en el tubo.

Las muestras una vez medidas se colocan dentro del tubo y son puestas en la estufa de vacío para evaporar todo el solvente y conocer el peso del polímero que se obtuvo, La temperatura utilizada para este fin fue de 36°C, para evitar la degradación del polímero.

En el apéndice A se muestra un ejemplo del cálculo de conversión por gravimetría a partir de los datos correspondientes.

IV.6.-Caracterización

IV.6.1.-Cromatografía de permeación en gel

La determinación de la distribución de pesos moleculares se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un equipo de Cromatografía de permeación en gel (GPC) con detector diferencial de índice de refracción, para determinar la distribución de pesos moleculares, peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w), y polidispersidad (M_n/M_w).

Las muestras que fueron analizadas se prepararon disolviendo el polímero seco en THF, procurando obtener una concentración de 0.0112 g /10 ml, posteriormente se filtraron utilizando filtros de membrana para muestras de HPLC (acrodiscos). Esta disolución fue inyectada en cromatógrafo Waters milenium 1090, el equipo utiliza como fase móvil THF con un flujo de 1 ml/min. y una temperatura de 35°C; el cálculo de los pesos moleculares se hizo tomando como referencia estándares de poliestireno.

En el apéndice C se muestran los GPC de algunos de los polímeros sintetizados.

IV.6.2.-Determinación de la microestructura

Se empleó el método de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para llevar a cabo la determinación de la microestructura de las muestras de polibutadieno.

El análisis se realizó en disolución, utilizando una celda de ventanas de KBr con una separación entre ellas de 0.5mm de espesor y empleando disulfuro de carbono (CS_2) como disolvente. El espectro resultante se obtuvo utilizando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier en un intervalo de longitudes de onda de 400 – 4000 cm^{-1} .

La preparación de las muestras se realizó pesando aproximadamente 0.115 g de polímero seco en un matraz aforado de 10 ml, se agregó disulfuro de carbono cuidando no sobrepasar la

marca de aforo y se agita para disolver el polímero, una vez logrado esto, se procede a llevar la solución a línea de aforo.

La microestructura de los polibutadienos sintetizados se determinó mediante la intensidad de la banda de absorción característica para los grupos vinilos (910 cm^{-1}) y para los grupos trans (966 cm^{-1}), se sabe que para la utilización de esta técnica la concentración de trabajo recomendable es de alrededor de 0.0115 g/ml .⁴⁴

Para el cálculo de la composición de cada muestra se utilizó una muestra de referencia correspondiente a un polímero comercial, previamente analizado por IR y RMN ²², de composición 49% de enlaces trans y 10% de enlaces vinilos; este análisis permitió calcular el valor del factor de absorción de los enlaces, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$F_{\text{Vinilos}} = \frac{w_r \text{ \% Vinilos}}{A_r} \quad ;$$

$$F_{\text{Trans}} = \frac{w_r \text{ \% Trans}}{A_r} \quad ;$$

Donde F es el factor de absorción para cada tipo de enlace, w_r la masa de polímeros utilizada en la preparación de la disolución (0.0115g); A_r el valor de la absorbancia determinada experimentalmente para cada tipo de enlace y el porcentaje es el correspondiente para cada tipo de enlace.

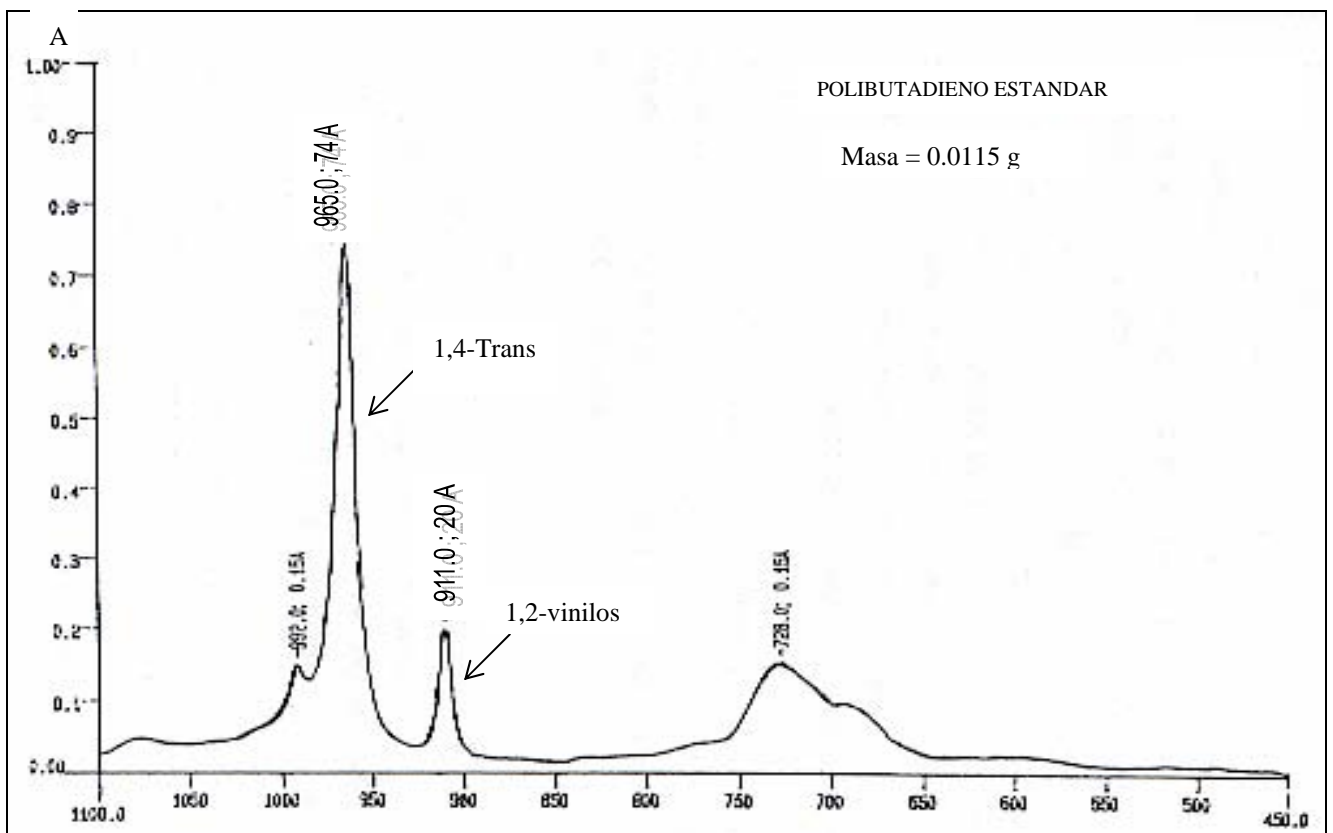
Para el polímero problema con el valor de las absorciones se determina la composición, mediante la aplicación de las siguientes relaciones:

$$\% V = \frac{F_{\text{vinilos}} A}{w}$$

$$\% \text{ Trans} = \frac{F_{\text{Trans}} A}{w}$$

Donde A , corresponde a los valores de absorbancia de los enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilos, según sea el caso, del espectro del polímero problema y w es la masa de polímero usada en la preparación de la disolución.

A continuación se presenta el espectro de infrarrojo correspondiente al polibutadieno estándar (Figura 5), donde se observan claramente las señales de los enlaces correspondientes a trans y vinilos, localizadas en 965 cm^{-1} y 911 cm^{-1} respectivamente.



En el apéndice B se localizan los espectros de infrarrojo correspondientes a los polímeros sintetizados.

IV.7.-Experimentos realizados

Se ha dicho que existen varios factores que afectan la microestructura del polibutadieno, por lo que se realizaron distintas pruebas para determinar cuales son los efectos de variables tales como: la temperatura, modificador, tipo de modificador y la relación modificador/iniciador.

Efecto del grado de avance de la reacción sobre la microestructura.

Se tomaron muestras a distintos tiempos de reacción y se analizaron mediante la técnica de infrarrojo, para determinar el porcentaje de vinilos presentes en cada una de ellas.

Efecto del modificador sobre la microestructura

Se realizó la síntesis de los polímeros con y sin uso de TMEDA y Diglima manteniendo constantes: temperatura, relaciones monómero/disolvente y modificador/iniciador en el caso de que se haya adicionado el modificador de microestructura en la reacción.

Efecto de la temperatura sobre la microestructura.

Se realizó la síntesis de los polímeros a distintas temperaturas manteniéndose constantes: tipo de modificador, relaciones monómero/disolvente y modificador/iniciador.

Efecto sobre la velocidad de reacción:

- A) Sin modificador. Se realizó la síntesis de los polímeros a distinta temperatura y sin uso de modificadores manteniendo sin cambio, relación monómero/disolvente y se tomaron muestras a distintos tiempos para poder determinar el grado de conversión en función del tiempo de polimerización.

B) Con modificador. Se realizó la síntesis de polímeros con TMEDA y Diglima, sin modificar: temperatura y las relaciones monómero/disolvente y modificador/iniciador, se tomaron muestras a diferentes tiempos para poder conocer el grado de conversión en función del tiempo de polimerización

RESULTADOS, DISCUSIÓN

RESULTADOS, DISCUSIÓN

V.1.-Efecto del grado de avance de la reacción sobre la microestructura del polibutadieno

Son varios los factores que se conjugan para determinar cual será la microestructura del butadieno, por lo cual se investigo si la proporción de enlaces vinílicos en el polibutadieno depende de que tanto han crecido la cadenas del polímero, es decir, se determino si el grado de avance de la reacción afecta la proporción de vinilos presentes en el polibutadieno, los resultados se muestran a continuación:

CLAVE	POLIMERO	TEMPERATURA	MODIFICADOR	MODIF/N-BULI
PB02G0X	Polibutadieno	70°C	Diglima	2:1
Donde X=2,3,4,6	lineal			

<i>T(min)</i>	<i>Clave</i>	<i>% Conversión</i>	<i>Masa Muestra (g)</i>	<i>A</i>	<i>% V</i>
5.0	PB02G02	87.12	0.1155	1.49	74.17
8.1	PB02G03	92.25	0.1147	1.47	73.69
12.8	PB02G04	94.06	0.1155	1.43	71.19
19.9	PB02G06	97.03	0.1150	1.47	73.50

El promedio del porcentaje de vinilos para las muestras es de 73.14 ± 1.34

Con estos resultados podemos apreciar que el contenido de vinilos no se ve afectado por el grado de conversión alcanzado en la síntesis de polibutadieno, ya que el valor obtenido en cada muestra presenta una variación máxima de ± 1.34 con respecto al promedio obtenido.

Esta información nos es útil ya que podemos dilucidar que el efecto logrado por la adición del modificador queda fijo desde el inicio de la reacción y, que el intermediario formado por el acomplejamiento del n-BuLi con el modificador se presenta desde el inicio de la misma y dirige siempre a la misma proporción de vinilos, independientemente de cual sea el tamaño de la molécula.

Es decir, que el tipo y cantidad de sitios activos que se producen durante la etapa de iniciación se conservan en la etapa de propagación.

V.2.-Efecto del modificador sobre la microestructura

Como ya se mencionó, los tres tipos de centros activos (cis , trans y vinílicos) que se generan en la etapa de iniciación crecen mediante la adición de más moléculas de monómero en la etapa de propagación, sin embargo, el desarrollo preferencial de cualquiera de dichos isómeros depende de la fuerza de enlace de la unión carbono-litio, por ser dicha fuerza la que determina la reactividad de los sitios activos.

En la Tabla 5 se presenta el efecto que tiene el uso de modificadores sobre la microestructura del polibutadieno, de esta forma podemos ver que el tipo de modificador utilizado en la síntesis es importante ya que cada uno tiene una eficiencia característica para favorecer la adición 1,2 , los resultados muestran que la cantidad de vinilos se incrementa en el orden siguiente:

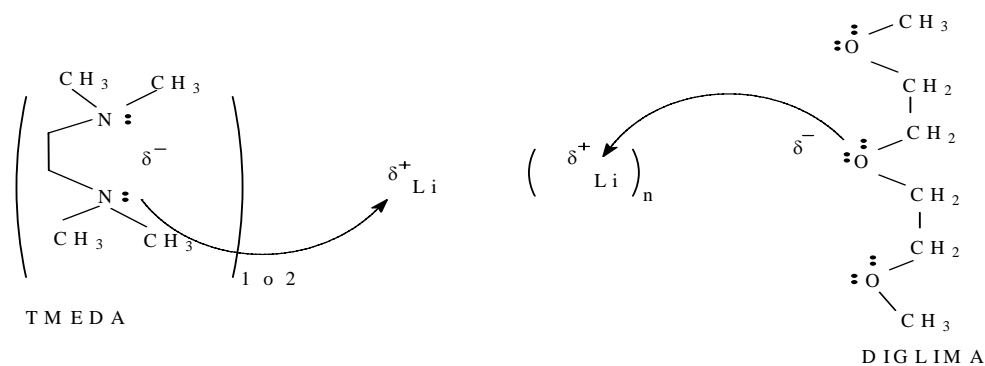
Sin uso de modificador <<con el uso de TMEDA < con el uso de Diglima

Tabla 5

CLAVE	POLIMERO	TEMPERATURA	MODIFICADOR	MODIF/N-BULI	% VINILOS
PB01M01	Polibutadieno lineal	70°C	–	0	12.6
PB02M01	Polibutadieno lineal	70°C	TMEDA	2:1	58.25
PB02G01	Polibutadieno lineal	70°C	Diglima	2:1	73.14

Por lo tanto, se puede decir que el acomplejamiento del n-butil litio es más fuerte en presencia de Diglima que de TMEDA.

Esto se puede explicar si se toma en cuenta que la molécula de la Diglima presenta tres átomos de oxígeno con dos pares de electrones no apareados lo que le confiere una mayor densidad electrónica que el TMEDA.



Estos resultados son congruentes con los antecedentes revisados en el capítulo 1 (véase tabla B), por lo que podemos asegurar que sí se mantiene la misma temperatura de reacción y la

misma relación molar Modificador /iniciador, el tipo de modificador es importante ya que cada uno puede lograr una adición 1,2 característica en la síntesis de polibutadienos.

V.3.-Efecto de la temperatura sobre la microestructura

En la Tabla mostrada a continuación (tabla 6), se puede observar el efecto que tuvo el cambio de temperatura si se utiliza TMEDA como modificador de microestructura.

Tabla 6

CLAVE	POLÍMERO	TEMPERATURA	MODIFICADOR	MODIF/N-BULI	% VINILOS
PB02M01	Polibutadieno	70°C	TMEDA	2:1	58.25
	lineal				
PB03M01	Polibutadieno	6°C	TMEDA	2:1	82.21
	lineal				

Aquí se puede señalar que el contenido de vinilos es afectado de forma inversamente proporcional con la temperatura, por lo que aún si mantenemos la misma relación molar Modificador/iniciador el contenido de vinilos se ve afectado por el incremento en la temperatura de reacción.

Este resultado es congruente con lo reportado en la literatura³⁸ en la cual se indica que el aumento en la temperatura de reacción disminuye la influencia de los todos los modificadores en la generación de enlaces 1,2 vinílicos. Esto se entiende si se toma en cuenta que la interacción entre el iniciador y el modificador disminuye al aumentar la temperatura y que este efecto es mayor para los modificadores más fuertemente coordinantes.

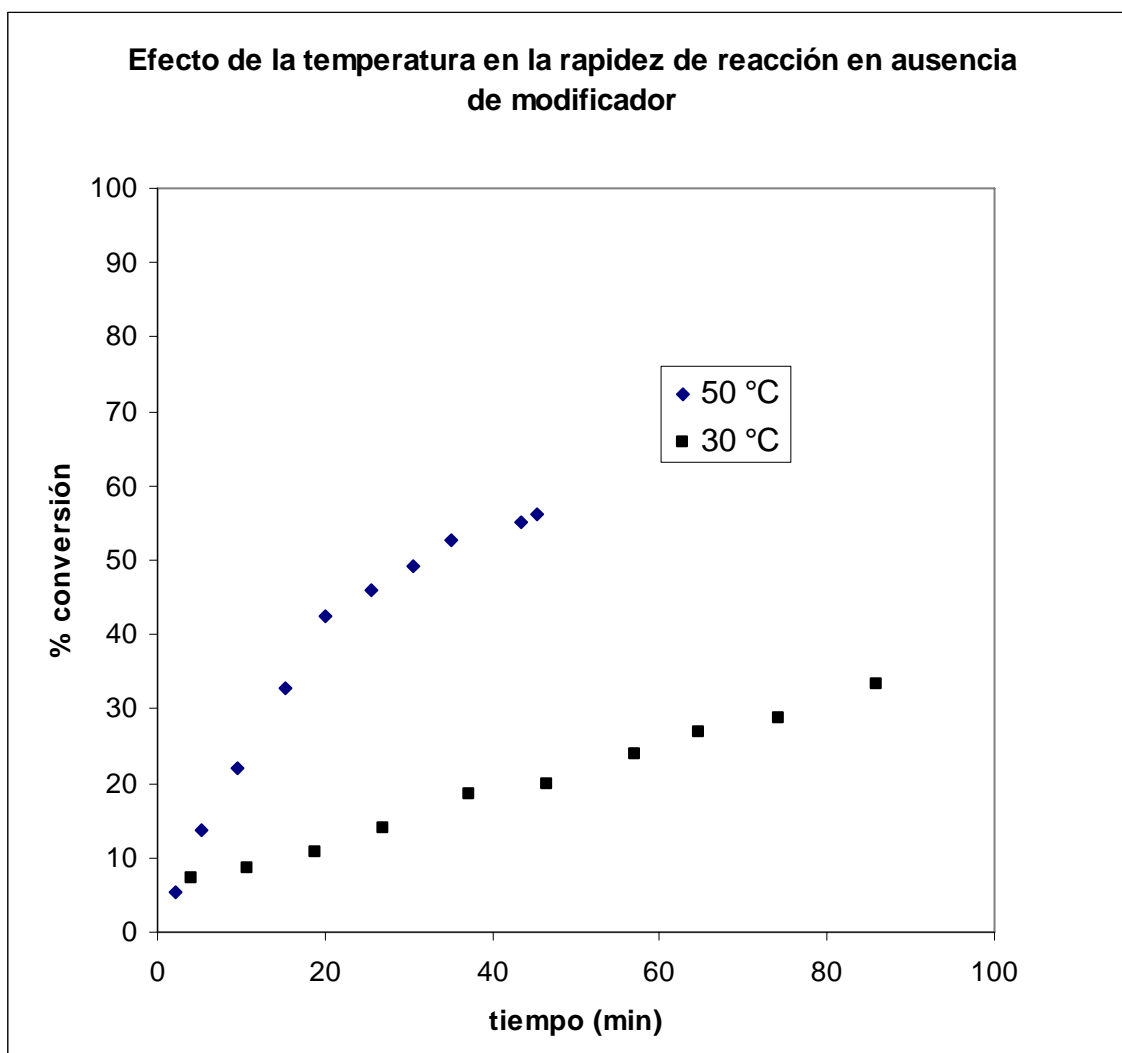
Los resultados anteriores muestran de forma clara el efecto de la temperatura en la polimerización de 1,3 butadieno en presencia de TMEDA con n-BuLi como iniciador, observándose una generación de enlaces vinílicos mayor a 6 ° C que a 70 ° C.

V.5.-Efecto sobre la velocidad de reacción:

A) Sin modificador. En esta prueba se propuso determinar el efecto de la temperatura sobre la microestructura, sin el uso de algún tipo de modificador observándose el siguiente comportamiento:

CLAVE	POLIMERO	TEMPERATURA	MODIFICADOR	MODIF/N-BULI	% VINILOS
PB09G01	Polibutadieno	30°C	No	0	13.05
	lineal				
PB06G01	Polibutadieno	50°C	No	0	11.78
	lineal				

Se determinó además el grado de conversión a distintos tiempos para los polímeros anteriores observándose los siguientes resultados:

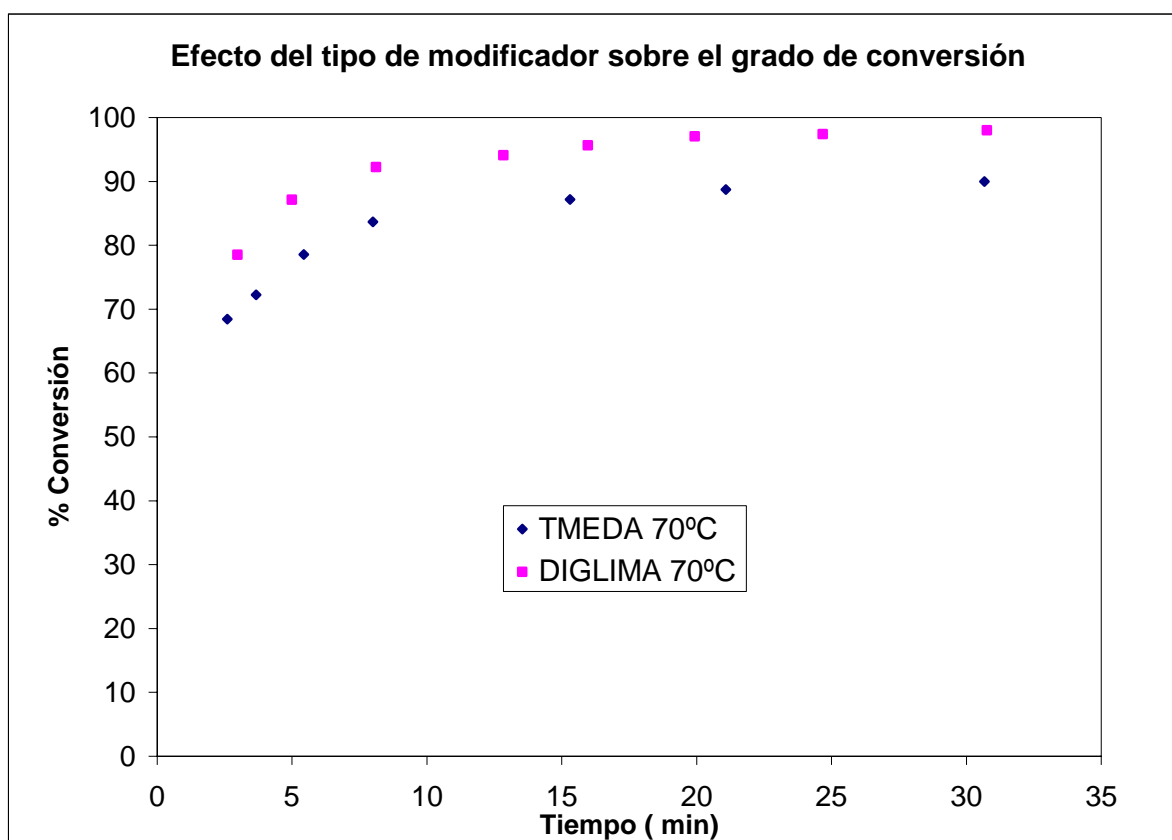


Gráfica 1

Con los resultados aquí reportados se puede observar que aunque el efecto sobre la microestructura con el cambio de temperatura no es significativo ya que no se observaron cambios en el contenido de vinilos en ambas pruebas, el efecto sobre la rapidez de reacción si es apreciable, en cuanto a que un incremento en la temperatura produce un incremento en la rapidez de reacción.

b) Con modificador. Ya se ha visto que el tipo de modificador tiene un efecto importante en el contenido de enlaces vinílicos presentes en el polibutadieno, sin embargo si se observa la gráfica 2 podemos además, analizar el efecto que se tiene en el grado de conversión con respecto al tiempo por la presencia de ambos modificadores.

CLAVE	POLÍMERO	TEMPERATURA	MODIFICADOR	MODIF/N-BULI	% VINILOS
PB02M01	Polibutadieno lineal	70°C	TMEDA	2:1	58.25
PB02G01	Polibutadieno lineal	70°C	Diglina	2:1	56.44



Gráfica 2

Se puede, por lo tanto, ver que además de mejorar el contenido de vinilos, la velocidad de reacción es más alta con el uso de Diglima que con el uso de TMEDA, y ambas son mayores que sin modificador.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La síntesis de los polibutadienos con una microestructura determinada, se consigue mediante la adecuada selección de: iniciador, solvente, modificador de microestructura, relación modificador/iniciador y temperatura de polimerización.

El uso de modificadores de estructura, en combinación con el iniciador permite sintetizar polibutadienos con mayor contenido de vinilos a velocidades de reacción relativamente altas.

El uso de TMEDA y Diglima en la síntesis de polímeros demostró que la velocidad de reacción varía en el siguiente orden:

Diglima > TMEDA

En reacciones en las cuales solo se varió la temperatura, se demostró que la microestructura del polibutadieno no es sensible a la variación de esta última, sin embargo la velocidad de reacción si se ve afectada por una disminución en la temperatura.

Por medio de análisis espectroscópicos de muestras, se demostró que la microestructura no depende del grado de conversión del polibutadieno.

Lo anterior es de utilidad ya que podemos aumentar el contenido de vinilos, a velocidades de reacción relativamente altas y con distribuciones estrechas de pesos moleculares, si tomamos en cuenta cual es el efecto de cada uno de los parámetros estudiados y de esta forma fijar las condiciones de trabajo necesarias para lograrlo.

Apéndice A

Cálculo del grado de avance

Polimero	PB06G01
Temperatura	50°C
Modificador	no
Volumen de Ciclohexano (reactor)	500 ml
Volumen de Butadieno	
Densidad del Butadieno	0.62 g/ml
Masa de polímero en la muestra	0.318 g

Si consideramos que la reacción se lleva a cabo perfectamente agitada, podemos considerar que al sacar una muestra esta es representativa de lo que ocurre en todo el reactor, de tal forma que:

Si la reacción se efectúa al 100 % la cantidad de polímero en el reactor es:

$$(60 \text{ mL de butadieno})(0.62 \text{ g/mL})= 37.2 \text{ g de Butadieno}$$

Si se considera que a la temperatura y presión de la reacción el butadieno se encuentra en fase gas y que se disuelve totalmente en el ciclohexano:

$$\text{volumen total} = \text{volumen del ciclohexano}$$

Por lo tanto 37.2 g corresponde a la cantidad de polímero que debe tenerse al agotarse el monómero y deben estar disueltos en los 500 mL correspondientes al volumen del ciclohexano en el reactor.

Por lo que al 100% de conversión debe haber una concentración de:

$$37.2 \text{ g de butadieno} / 500 \text{ mL de ciclohexano} = 0.0744 \text{ g de Butadieno/ mL}$$

De esta forma una alícuota de 10 mL deberá contener:

$$(0.0744 \text{ g de butadieno/ mL})(10 \text{ mL})= 0.744\text{g}$$

Por lo que para PB06G01 (a 20 min de reacción):

$$x^{20 \text{ min}}_{50 \text{ }^\circ\text{C}}=(0.318\text{g}/0774\text{g})*100=42.7\%$$

APÉNDICE B

Determinación del contenido de vinilos:

Para el cálculo de la composición de cada muestra se utilizó una muestra de referencia correspondiente a un polímero comercial, previamente analizado por IR y RMN^(18,23), de composición 49% de enlaces trans y 10 % de enlaces vinilos; este análisis permitió calcular el factor de absorción de los enlaces, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$F_{\text{vinilos}} = \frac{w_r \%V_r}{A_r} \text{ ----- (a)}$$

Para el polímero de referencia PB con un contenido de vinilos de 10 % se tiene:

$$W_r = 0.115 \text{ g}$$

$$A_r = 0.20$$

Sustituyendo los datos en la ecuación (a) se tiene;

$$F_{\text{vinilos}} = \frac{(0.115 \text{ g}) (10\%)}{0.20}$$

$$F_{\text{vinilos}} = 5.75$$

Para el polímero de ejemplo PB02G02 se tiene:

$$W = 0.1155 \text{ g}$$

$$A = 1.49$$

Para el cálculo de la composición del polímero PB02G02 se utilizó la siguiente relación:

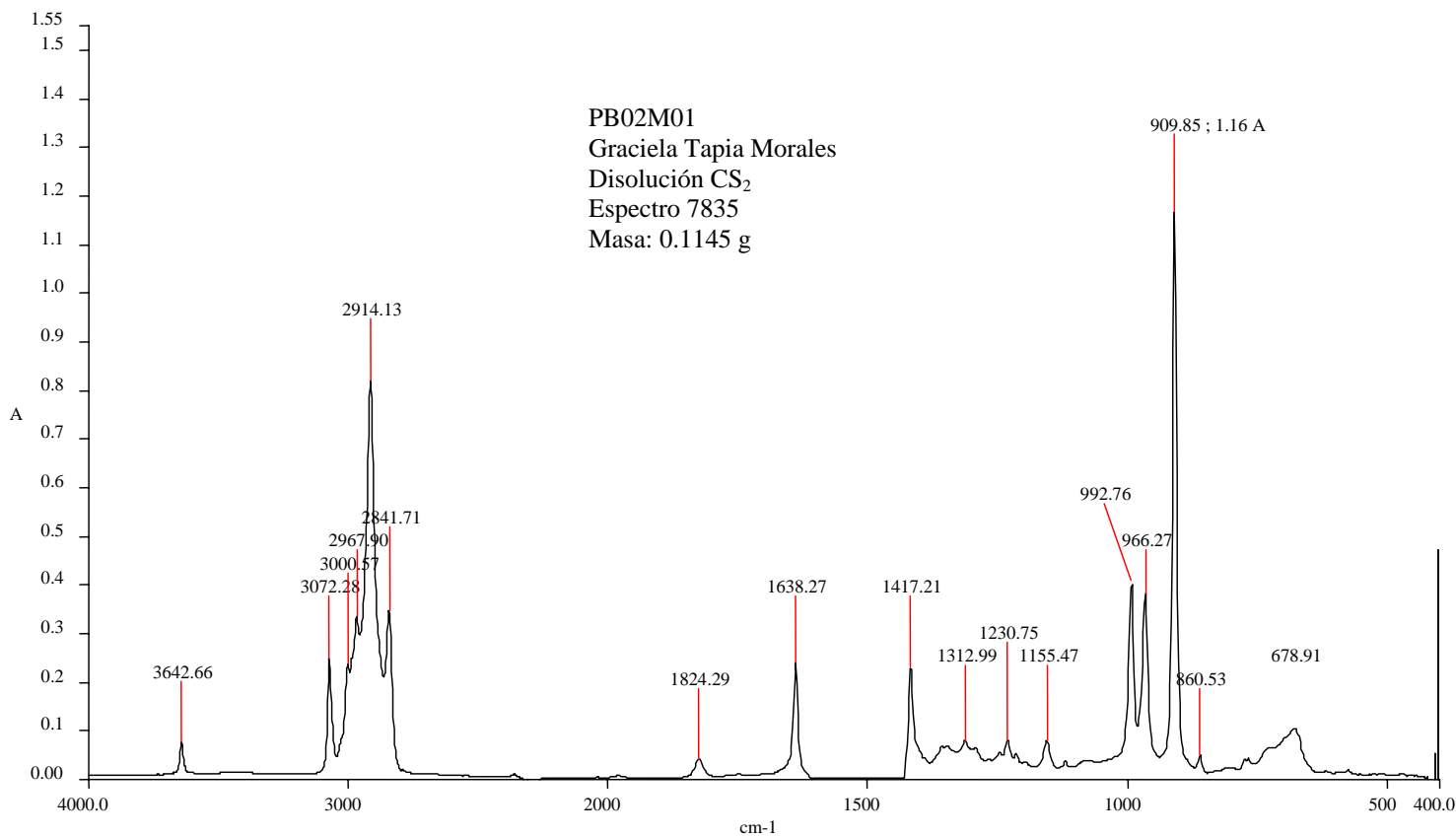
$$\% V = \frac{F_{\text{vinilos}} A}{w} \text{ ----- (b)}$$

Sustituyendo los datos en la ecuación (b) se tiene;

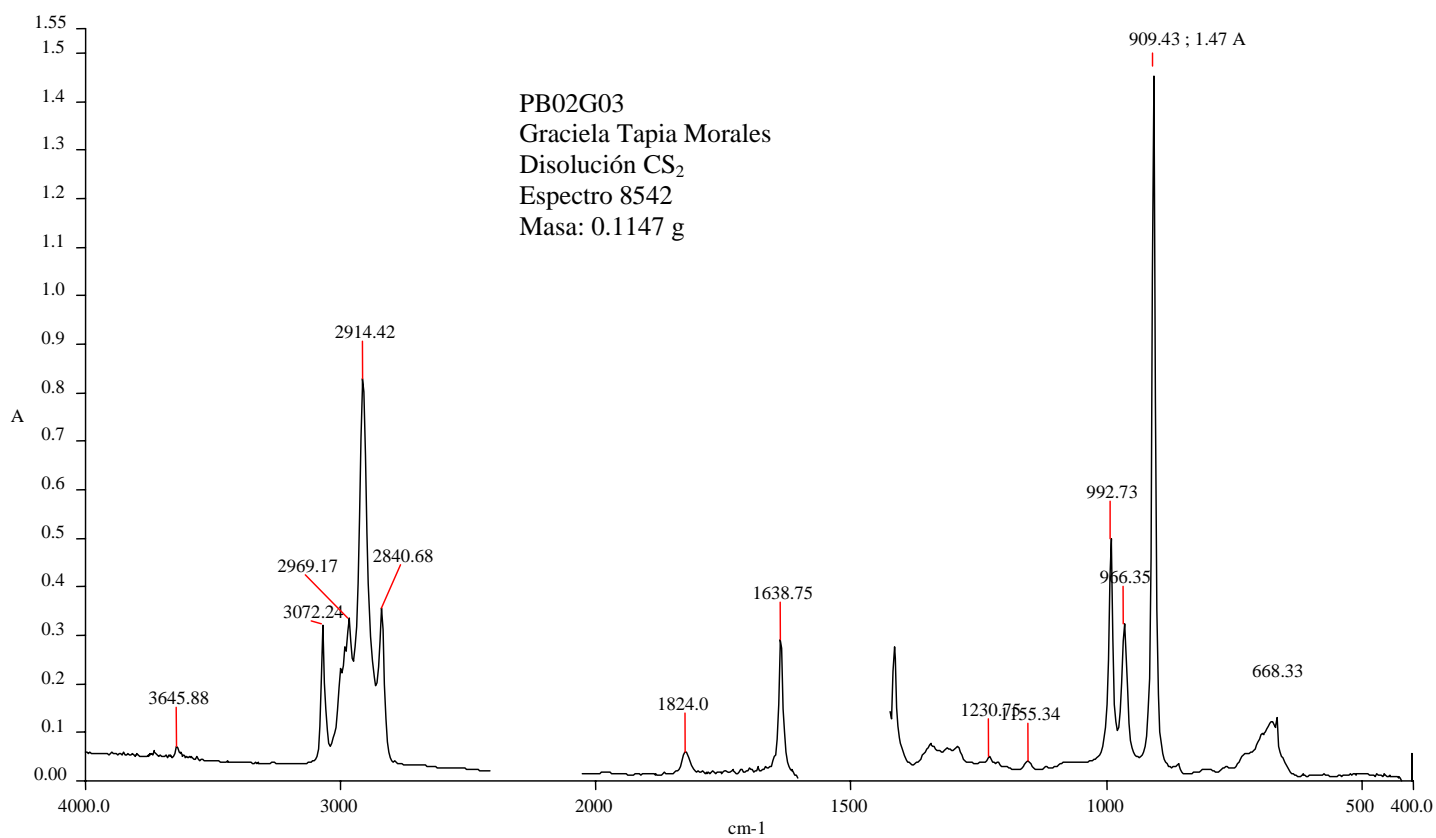
$$\% V = \frac{(5.75 \text{ g}) (1.49)}{0.1155 \text{ g}}$$

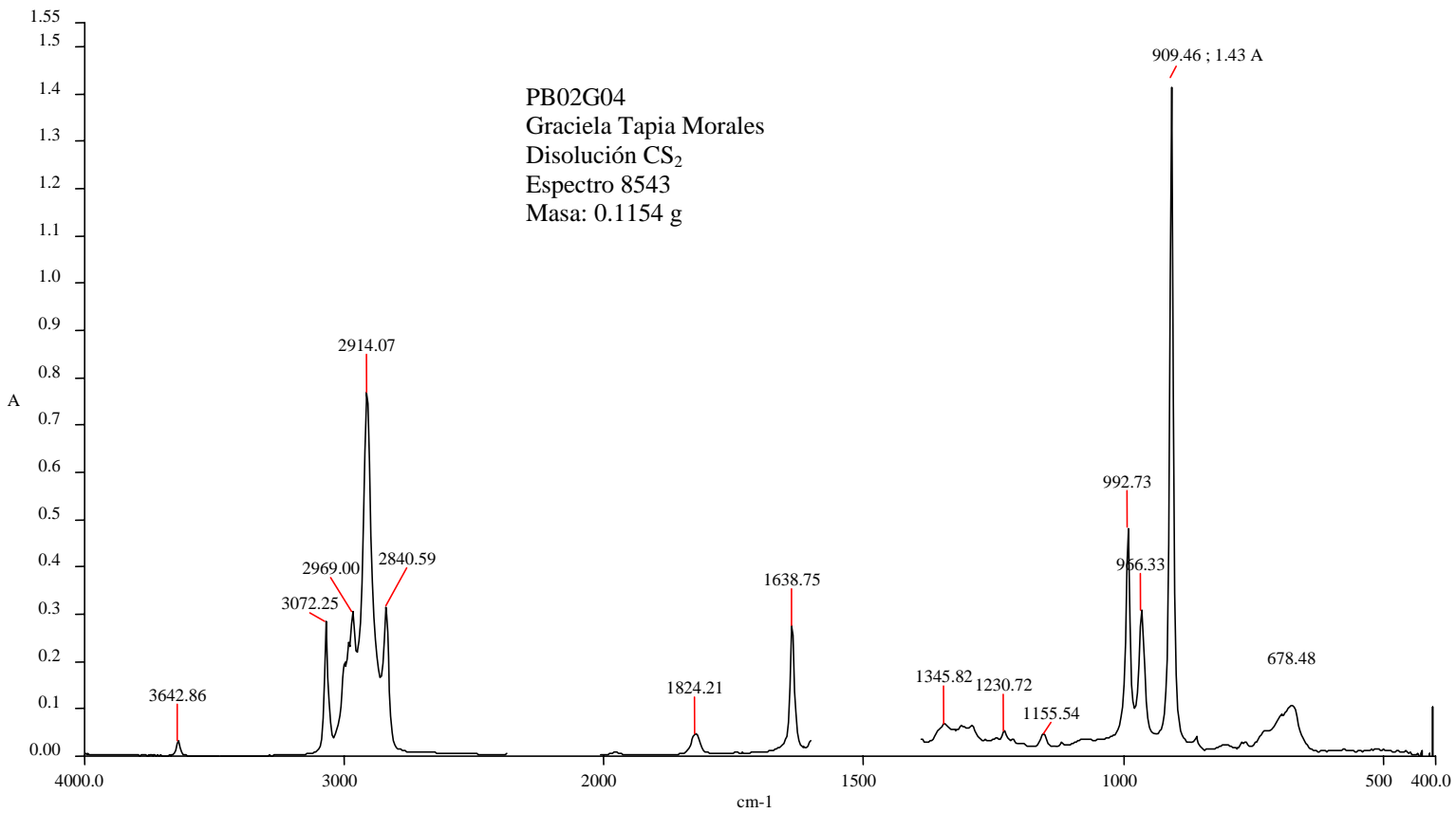
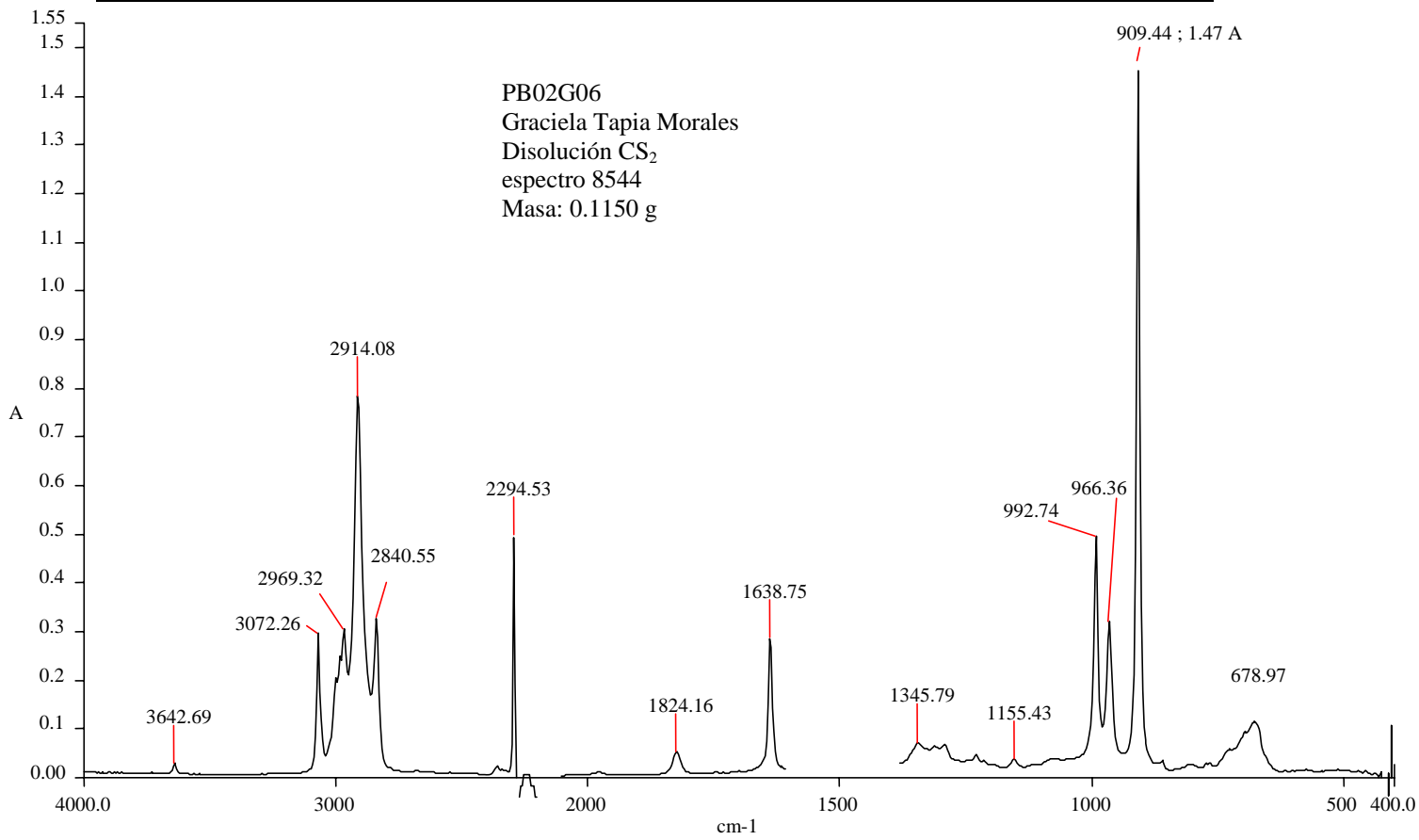
$$\% V = 74.17$$

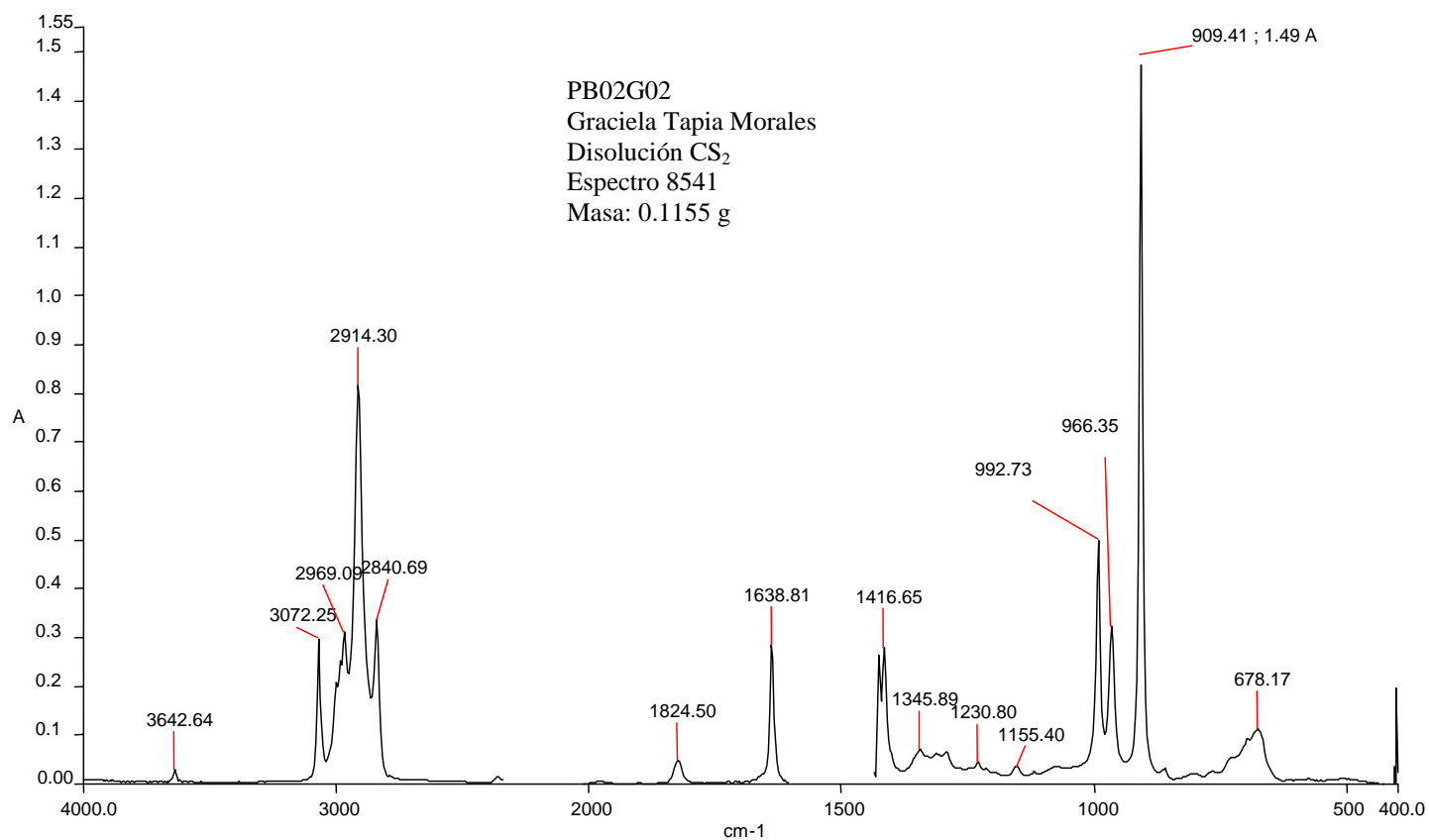
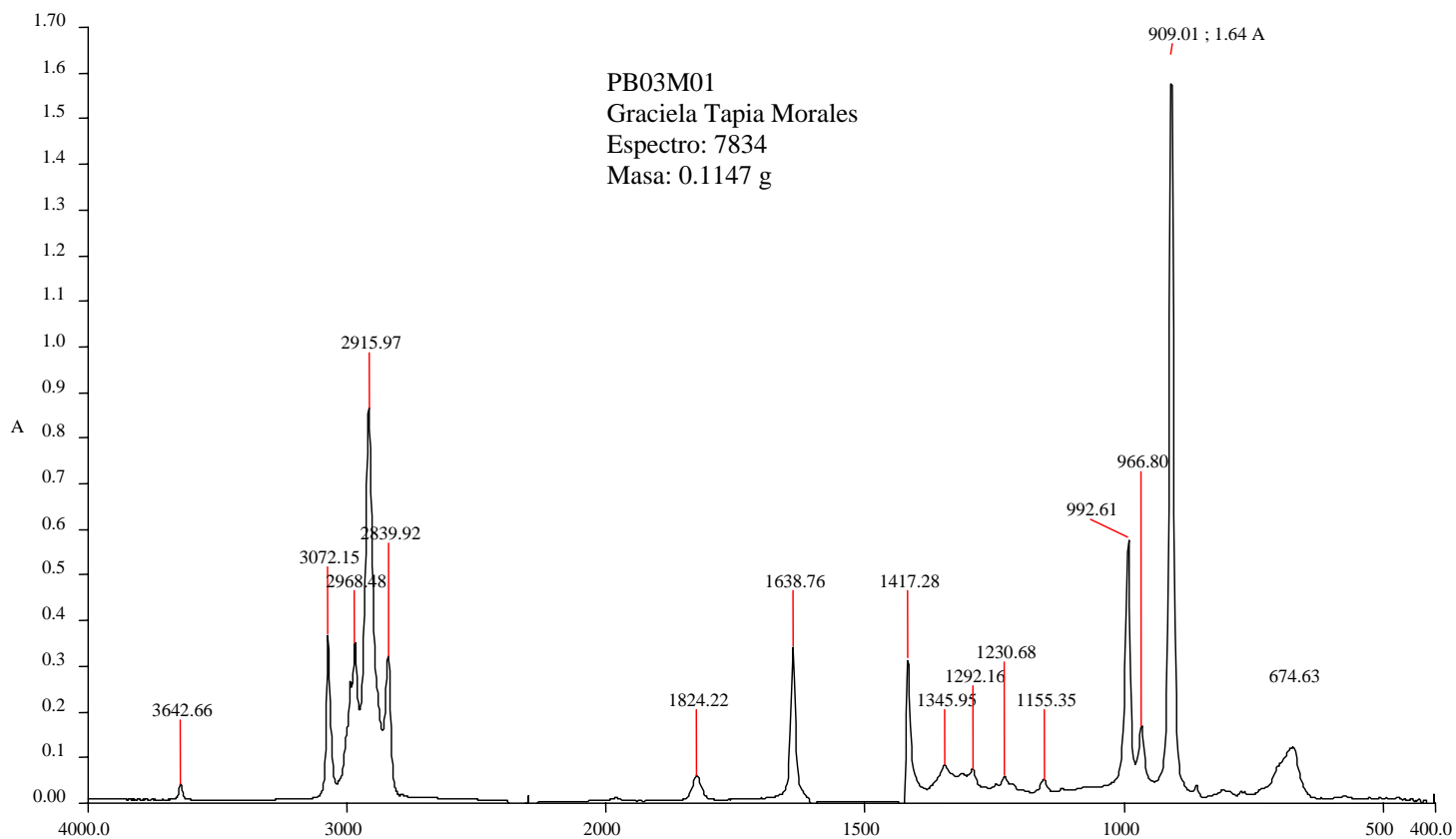
PB02M01
 Graciela Tapia Morales
 Disolución CS₂
 Espectro 7835
 Masa: 0.1145 g

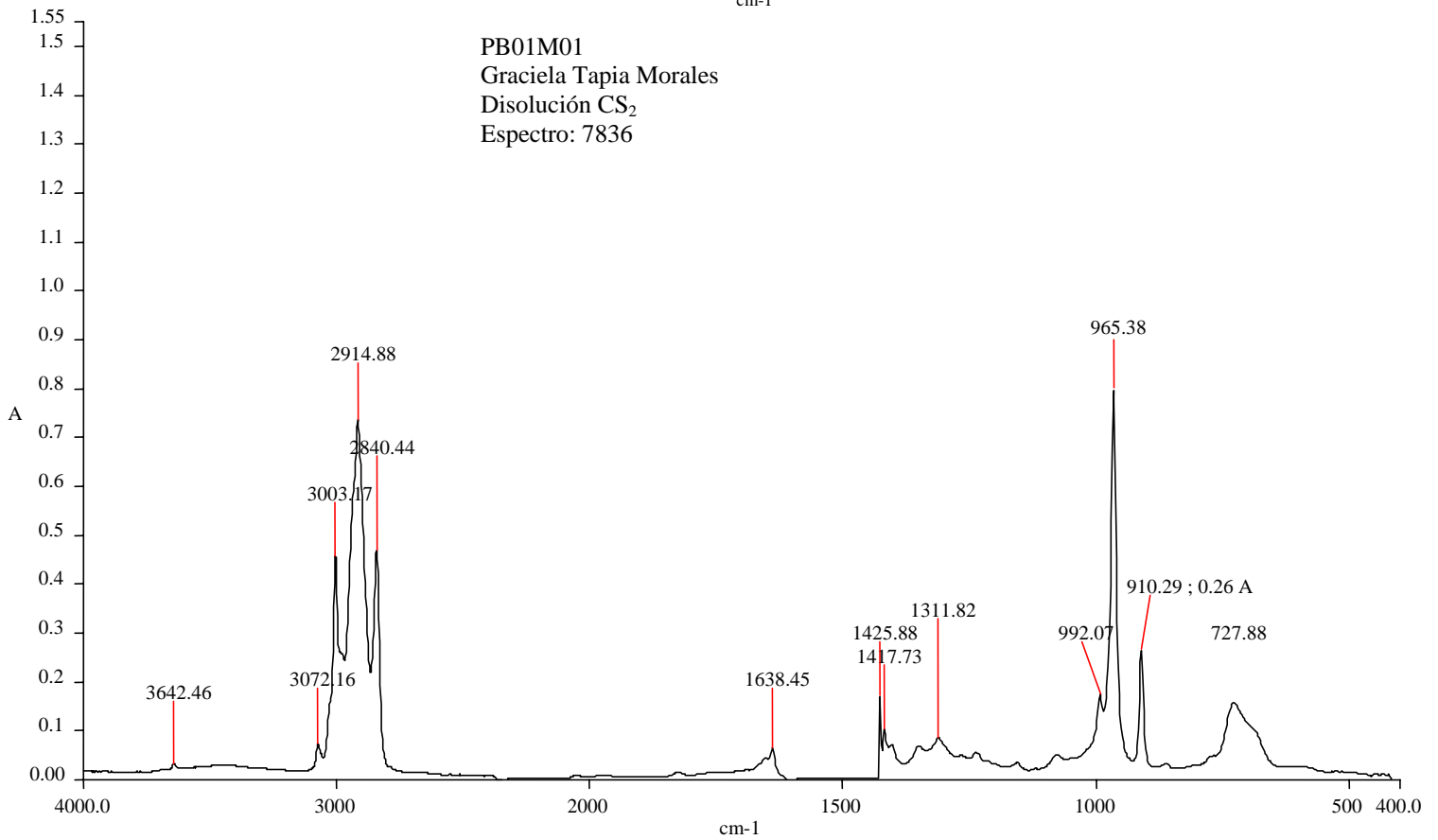
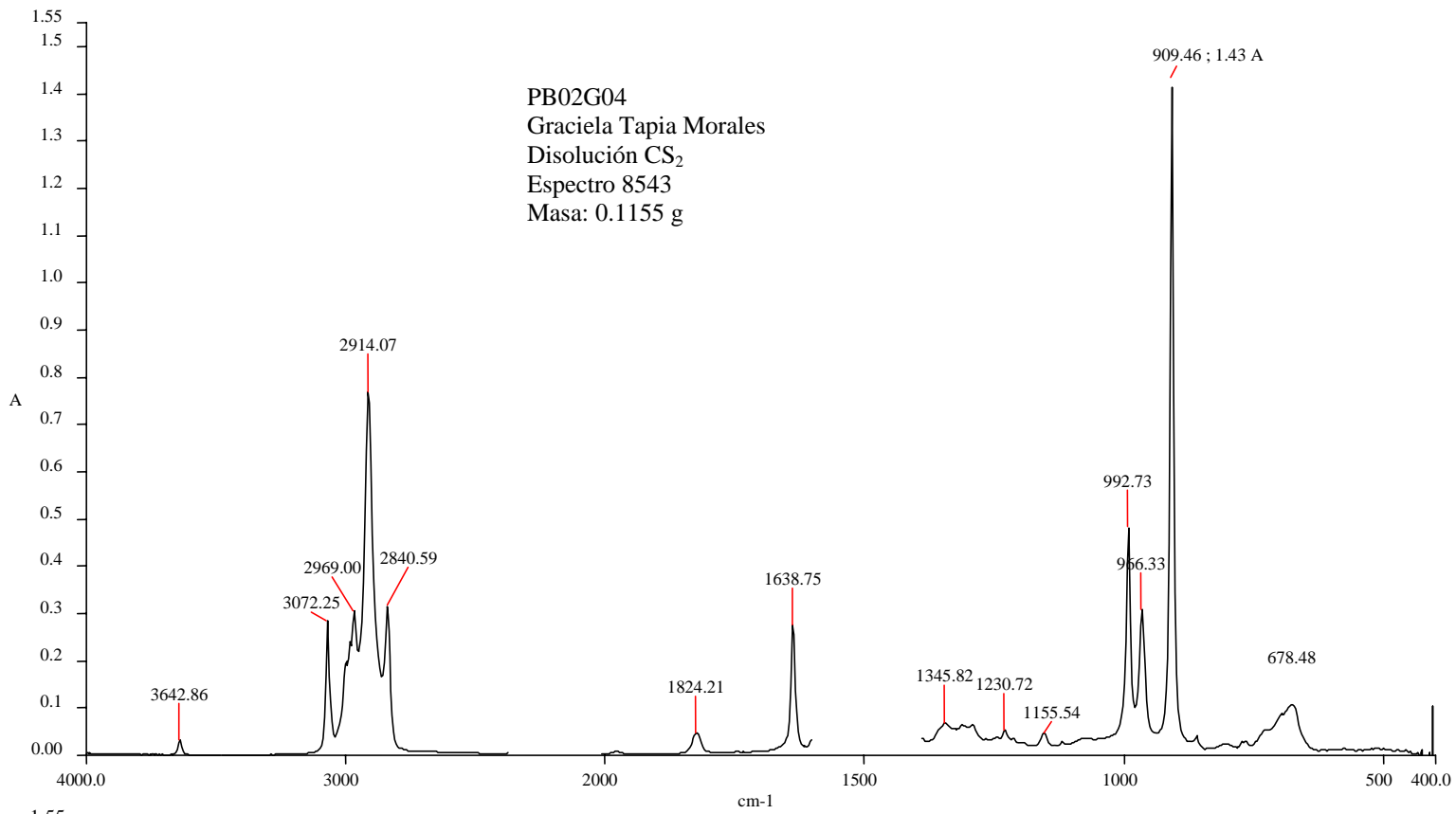


PB02G03
 Graciela Tapia Morales
 Disolución CS₂
 Espectro 8542
 Masa: 0.1147 g



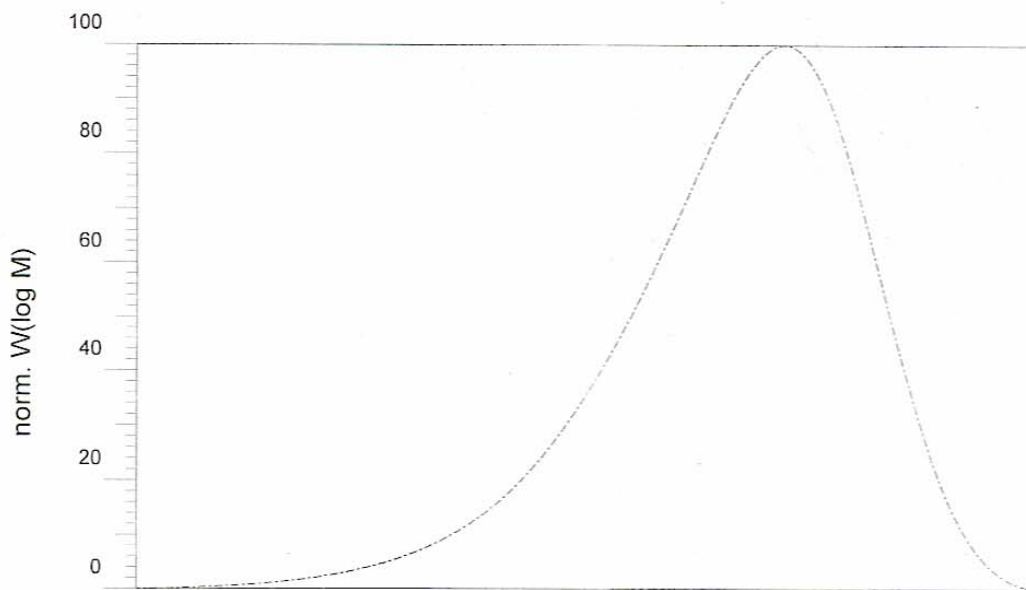






Apéndice C

Sample : PB02.M01
Calibration file : E:\HPCHEM\GPC\calib\bakerp3.CAL
Integration from: 15.661 ml **Integration to :** 17.616 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0 **MHK - K (Cal.):** 0.000E+0 ml/g
Eluent : not defined **Flowrate :** 1.000 ml/min
Concentration : 1.000 g/l **Inject volume :** 25.000 ul
Column 1 : PLGel 10-4 y 10-5 **Temperature :** 0.000 C
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal **Delay volume :** 0.000 ml
Operator : IQ. Vargas/ QFB. Es **Acquisition interval :** 0.430 sec

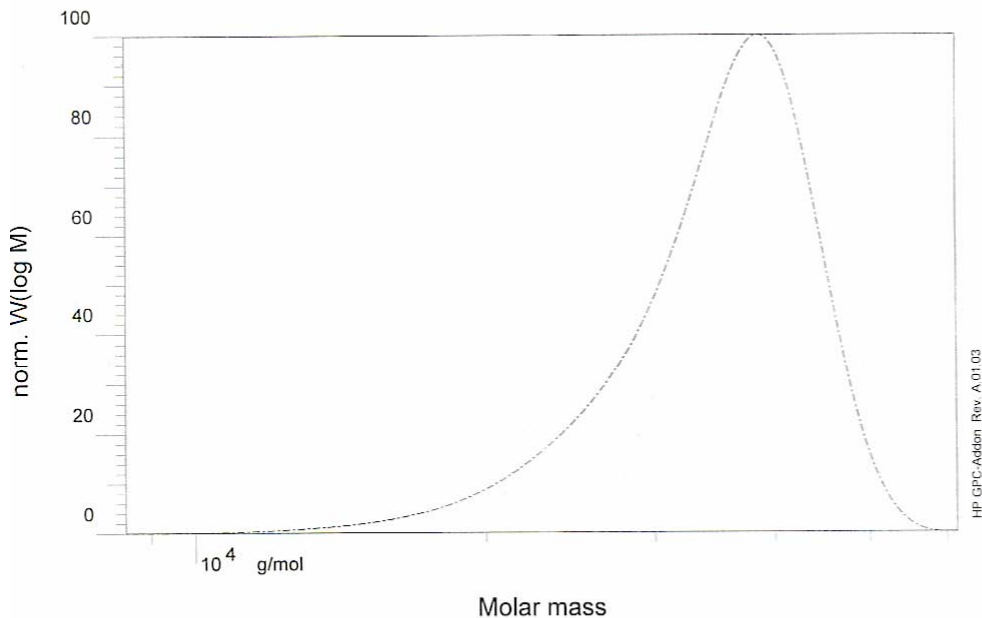


Molar mass

rid1A
Mn : 2.8723e4 g/mol
Mw : 3.0048e4 g/mol
Mz : 3.1232e4 g/mol
Mv : 3.0048e4 g/mol
D : 1.0462e0
[n] : 0.000000 ml/g
Vp : 1.6322e1 ml
Mp : 3.1789e4 g/mol
A : 4.9013e3 ml*V
10% : 2.2088e4 g/mol
30% : 2.6993e4 g/mol
50% : 3.0285e4 g/mol
70% : 3.3377e4 g/mol
90% : 3.7598e4 g/mol
Path : E:\HPCHEM\1\DATA\06MAYO\GRACIEL0.D
Date : Tuesday 05/14/02 14:08:30

Sign :

Sample : PB02G01
Calibration file : E:\HPCHEM\GPC\calib\bakerp3.CAL
Integration from: 15.311 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent : not defined
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLGel 10-4 y 10-5
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : IQ. Vargas/ QFB. Es
Integration to : 17.863 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 25.000 ul
Temperature : 0.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



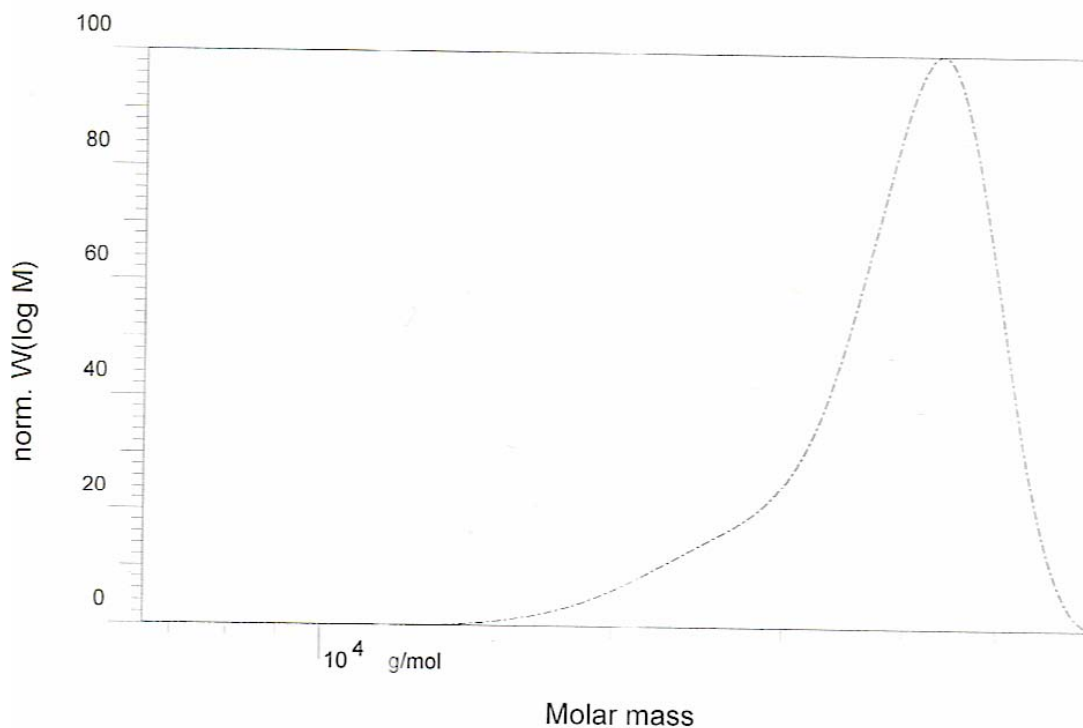
rid1A

Mn :	3.3260e4	g/mol
Mw :	3.5318e4	g/mol
Mz :	3.7001e4	g/mol
Mv :	3.5318e4	g/mol
D :	1.0619e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.6056e1	ml
Mp :	3.8252e4	g/mol
A :	5.5677e3	ml*V
10% :	2.4653e4	g/mol
30% :	3.1771e4	g/mol
50% :	3.6017e4	g/mol
70% :	3.9727e4	g/mol
90% :	4.4681e4	g/mol

Path : E:\HPCHEM1\DATA\06MAYO\GRACIEL1.D
Date : Tuesday 05/14/02 14:10:56

Sign :

Sample : PB02G02
Calibration file : E:\HPCHEM\GPC\calib\bakerp3.CAL
Integration from: 15.241 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent : not defined
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLGel 10-4 y 10-5
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : IQ. Vargas/ QFB. Es
Integration to : 18.102 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/ç
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 25.000 ul
Temperature : 0.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



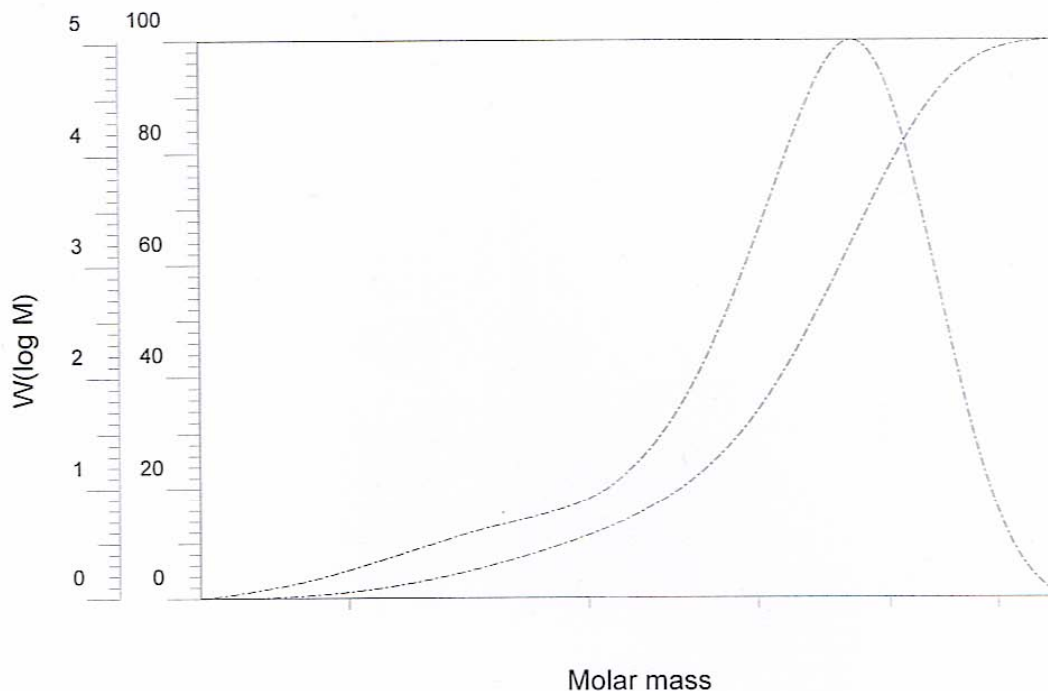
rid1A

Mn :	3.7440e4	g/mol
Mw :	3.9736e4	g/mol
Mz :	4.1598e4	g/mol
Mv :	3.9736e4	g/mol
D :	1.0613e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.5869e1	ml
Mp :	4.3330e4	g/mol
A :	4.4944e3	ml*V
10% :	2.7207e4	g/mol
30% :	3.6083e4	g/mol
50% :	4.0767e4	g/mol
70% :	4.4779e4	g/mol
90% :	5.0012e4	g/mol

Path : E:\HPCHEM\1\DATA\06MAYO\GRACIEL2.D
Date : Tuesday 05/14/02 14:17:26

Sign :

Sample : PB02G03
Calibration file : E:\HPCHEM\GPC\calib\bakerp3.CAL
Integration from: 15.135 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent : not defined
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLGel 10-4 y 10-5
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : IQ. Vargas/ QFB. Es
Integration to : 17.222 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 25.000 ul
Temperature : 0.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



rid1A

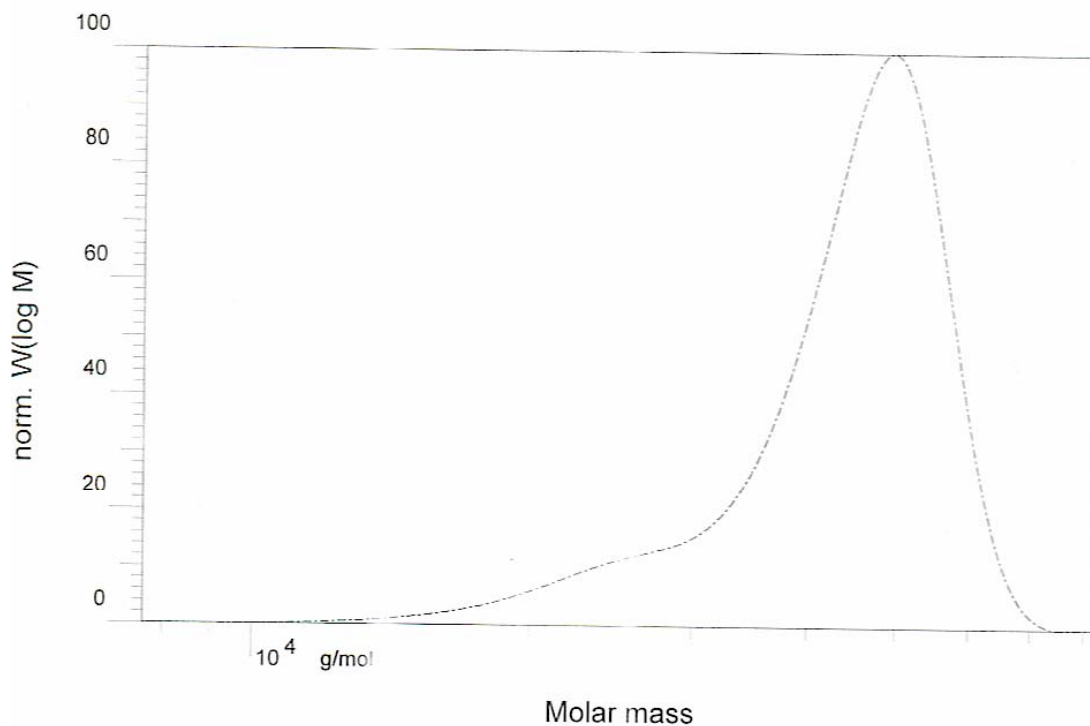
Mn :	4.0200e4	g/mol
Mw :	4.2742e4	g/mol
Mz :	4.4795e4	g/mol
Mv :	4.2742e4	g/mol
D :	1.0632e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.5753e1	ml
Mp :	4.6688e4	g/mol
A :	5.1137e3	ml*V
10% :	2.8892e4	g/mol
30% :	3.8859e4	g/mol
50% :	4.3908e4	g/mol
70% :	4.8223e4	g/mol
90% :	5.3875e4	g/mol

Path : E:\HPCHEM\1\DATA\06MAYO\GRACIEL3.D
Date : Wednesday 05/22/02 13:27:21

Sign :

Sample : PB02G04
Calibration file : E:\HPCHEM\GPC\calib\bakerp3.CAL
Integration from: 14.798 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent : not defined
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLGel 10-4 y 10-5
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : IQ. Vargas/ QFB. Es

Integration to : 17.965 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 25.000 ul
Temperature : 0.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



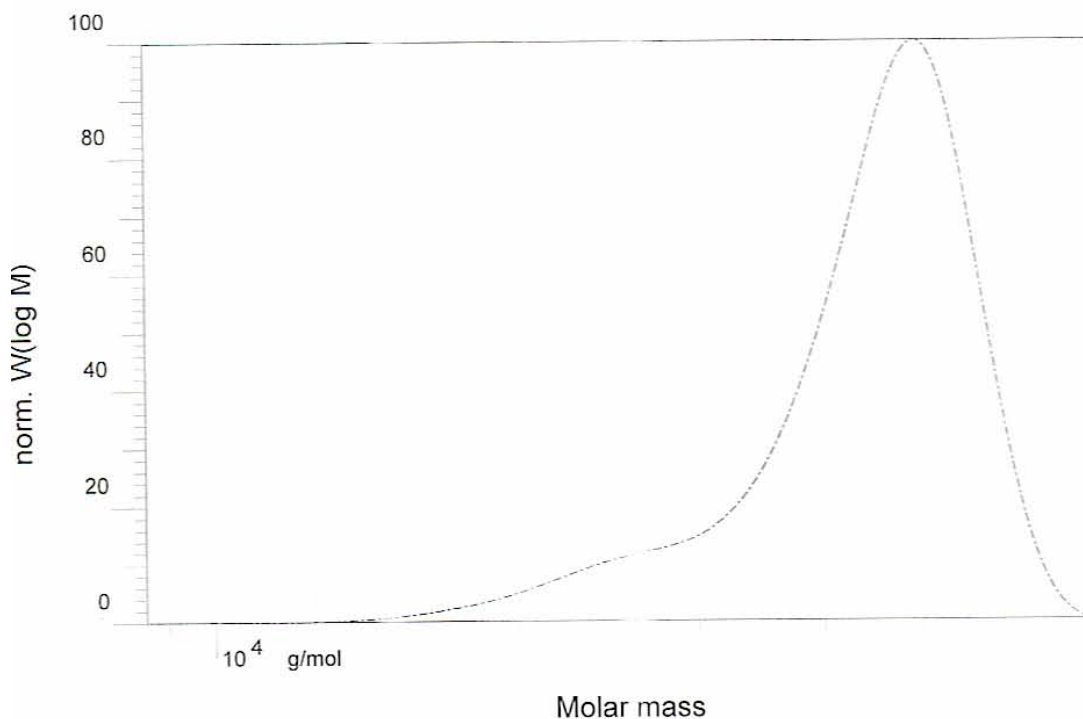
rid1A

Mn :	4.0850e4	g/mol
Mw :	4.4470e4	g/mol
Mz :	4.7114e4	g/mol
Mv :	4.4470e4	g/mol
D :	1.0886e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.5674e1	ml
Mp :	4.9105e4	g/mol
A :	6.0900e3	ml ² /g
10% :	2.8314e4	g/mol
30% :	4.0327e4	g/mol
50% :	4.5993e4	g/mol
70% :	5.0768e4	g/mol
90% :	5.7043e4	g/mol

Path : E:\HPCHEM\1\DATA\06MAYO\GRACIEL5.D
Date : Tuesday 05/14/02 14:19:55

Sign :

Sample : PB02G06
Calibration file : E:\HPCHEM\GPC\calib\bakerp3.CAL
Integration from: 14.934 ml
MHK - A (Cal.): 1.000E+0
Eluent : not defined
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLGel 10-4 y 10-5
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : IQ. Vargas/ QFB. Es
Integration to : 17.855 ml
MHK - K (Cal.): 0.000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 25.000 ul
Temperature : 0.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



rid1A

Mn : 4.1696e4 g/mol
Mw : 4.4857e4 g/mol
Mz : 4.7270e4 g/mol
Mv : 4.4857e4 g/mol
D : 1.0758e0
[n]: 0.000000 ml/g
Vp : 1.5674e1 ml
Mp : 4.9105e4 g/mol
A : 5.6239e3 ml*V
10%: 2.9528e4 g/mol
30%: 4.0762e4 g/mol
50%: 4.6219e4 g/mol
70%: 5.0886e4 g/mol
90%: 5.7037e4 g/mol

Path : E:\HPCHEM\1\DATA\06MAYO\GRACIEL4 D
Date : Tuesday 05/14/02 14:18:30

Sign :

BIBLIOGRAFÍA

1. Stevens M.P. "Polymer Chemistry. An Introduction" Oxford University Press 1990.
2. Babitskii, B. D.; Krol, V. A. in *Synthetic Rubber*; Garmonov, I. V., Ed.; Khimia: Leningrad, 1983, p. 134.
3. R.H. Quirk and B. Lee, *Polym. Int.*, **27**, 359 (1992).
4. H.L. Hsieh and R.P. Quirk, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1996.
5. H.L. Hsieh, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 163 (1965).
6. E.L. Slagowski, L. J. Fetters and D. McIntyre, *Macromolecules*, **7**, 394 (1974).
7. L. J. Fetters and M. Morton, *Macromolecular Synthesis, Collective Volume 1*, J. A. Moore, Ed., Wiley, New York, 1977, p.463.
8. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
9. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1561 (1940).
10. F. J. Henderson and M. Szwarc, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **3**, 317 (1968).
11. L.J. Fetters in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., J.I. Kroschwitz, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1987, vol. 10, p. 19.
12. P. Rempp, E. Franta and J. E. Herz, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 145 (1988).
13. Eirich F.R. "Science and Technology of Rubber" Academic Press, Inc. 1978.
14. Hirao A, Yamaguchi, Takenaka, *Polimerization of monomer containing functional groups protected by trialkylsilyl groups*. Macromol. Chem. 1982.
15. F. E. Mattews and E. H. Strange, British Patent 24, 790 (1910).
16. C. H. Harries, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **383**, 157 (1911).
17. Janes W.H. "Block copolymer by Anionic Synthesis"
18. Hsieh, L. H. *Ibid.*, **3**, 181, (1965).

-
19. J. Rupert, Ph. D. Dissertation, University of Akron, Akron, Ohio, 1975.
 20. A. W. Meyer, R. R. Hampton, and J. A. Davison, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2294 (1952)
 21. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, 1521–1532 (1999)
 22. C. H. Y. “Nuclear magnetic resonance study of butadiene-isoprene Copolymers”
Analytical chemistry. Vol. 34, No. 9. 1962.
 23. Morton, M. *Anionic Polymerization: Principles and Practice*; Academic Press: New York, 1983.
 24. Antkowiak, T. A.; Oberster, A. E.; Halasa, A. F.; Tate, D. P. *J Polym Sci A-1* 1972, 10, 1319.
 25. Jin, G.; Yang, X. Q.; Yang, D. C. *J Polym Mater* 1991, 8, 11.
 26. Jin, G.; Fan, L.; Yao, W. *J Polym Mater* 1987, 4, 215.
 27. Hsieh, H. L.; Wofford, C. F. *J Polym Sci A-1* 1969, 7, 461.
 28. Yang, D.; Jin, G.; Liu, M. *J Polym Mater* 1987, 4, 227.
 29. Halasa, A. F.; Lohr, D. F.; Hall, J. E. *J Polym Sci A* 1981, 19, 1357.
 30. Bywater, S. *Makromol Chem Macromol Symp* 1992, 60, 172.
 31. Hay, J. N.; McCabe, J. F.; Robb, J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68**, (1972).
 32. Hay, J. N.; McCabe, J. F., *Ibid.*, **10**, 3151, (1972).
 33. Melenevskaya, Y. Y.; Zconnik, V. N.; Denisov, V. M.; Dolinskaya, E. R.; Kalninish, K. K., *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **21**, 2215, (1979).
 34. Milner, R.; Young, R. N.; Zuxton, A. R., *Polymer*, **24**, 543, (1983).
 35. Werboxy, R.; Bywater, S.; Worsflod, D. J., *Eur. Polym. J.*, **22** (9), 707, (1986).
 36. Medina, S. W.; Fetter, L. J.; Yokins, R. N., *Ibid.*, **22**, 267, (1986).
 37. Quack, G.; Fetters, J. L.; Hadjischristidis, N.; Young, R. N., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, 587, (1980).
-

38. Hsieh, L.H.; Quirk R.P., *Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications*. Ed. Marcel Decker, Inc., New York., 422, (1996).
39. Hesterwerth, D.; Beckelmann, D.; Bandermann, F.; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **73**, 1521–1532 (1999).
40. Edward, L., *Vinyl and Diene Monomers*, **24** Parte II, 917-946, Wiley Interscience, 1971.
41. Odian, G., *Principles of Polimerization*, 301–344, McGraw–Hill, 1970.
42. Camacho Heredia J. L., “Síntesis y caracterización de polibutadienos con microestructura controlada”, Tesis de Maestría, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química U.N.A.M., Maestría en Ingeniería Química (Procesos), México, (1993).