



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“EFECTO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA  
DE COPOLÍMEROS MODELO LINEALES Y EN FORMA DE  
ESTRELLA SOBRE SU MICROESTRUCTURA Y  
COMPORTAMIENTO TÉRMICO”

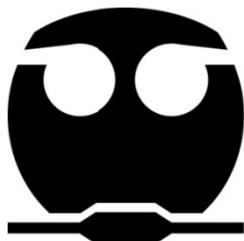
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

ISAAC RUBENS MARTÍNEZ PARDO



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado

Presidente PROF: MARIA DEL RAYO SALINAS VAZQUEZ.

Vocal PROF: RAFAEL HERRERA NAJERA.

Secretario PROF: RODOLFO RUIZ TREJO

1er Suplente PROF: RUY FERNANDO CERVANTES DIAS DE GUZMAN.

2o Suplente PROF: PAULA XIMENA GARCIA REYNALDOS.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 213.  
Conjunto E, Facultad de Química.  
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:



Dr. Rafael Herrera Nájera

Supervisora técnica:



M. en C. Paola Beatriz González Aguirre

Sustentante:



Isaac Rúbens Martínez Pardo

22 FEB 2007  
TRABAJO PARA SER REVISADO  
POR EL N. JURY  
(C) Kerk

## AGRADECIMIENTOS

A Dios

Padre Eterno, “Ni la mas pequeña hoja de un árbol se mueve sin tu voluntad”, porque si es difícil saber donde estás, es más difícil saber donde no estás. Gracias por todo tu amor.

Señor Jesús, tu ejemplo me muestra constantemente el camino para salvar mi alma.

Espíritu Santo, te doy infinitas gracias por los innumerables beneficios concedidos al mundo entero a través de la ciencia. Tú eres siempre la fuerza e iluminación de mi vida; por ello te entrego mi inteligencia, capacidad, estudios y trabajo.

Al Dr. Rafael Herrera

Por brindarme siempre su respaldo académico, sembrar en mí la confianza necesaria y permitirme libertad en mi trabajo.

A Pao González

Por todo su tiempo, dedicación, apoyo, paciencia y comprensión que constantemente me ha obsequiado. En ella encontré no solo una gran maestra sino también una formidable amiga.

A la profesora Rayito

Gracias a ella; mis planes, proyectos y logros, progresan y se cumplen. El interés y empeño que me obsequió, hizo posible la rapidez de mi proyecto de titulación.

Al profesor Rodolfo

Gracias por todo su interés, apoyo y consejos dados desde que tuve el privilegio de conocerlo en un principio como maestro y ahora como amigo.

Al profesor Barragán

Por ser un excelente maestro, sus enseñanzas han sido fundamentales, imprescindibles y esenciales en mi carrera como Ingeniero Químico.

A la Q. Marisela Gutiérrez

Quien con tanta amabilidad realizó todos los infrarrojos, teniendo un gran cuidado, mucho esmero y toneladas de paciencia.

A Hugo Xicohtencatl

Sin su ayuda siempre tan desinteresada no hubiera podido realizar este trabajo. ¡Gracias por formar un gran equipo conmigo!

A mi padre

Por brindarme incondicionalmente todo su apoyo, comprensión, consejos y cariño a lo largo de toda mi vida, no importando las adversidades.

A mi madre

Quien me dio lo necesario para salir adelante y superar cualquier cosa que se me presenta en el camino.

A Sandy

No solo por su cariño como hermana, sino también por ser un ejemplo de dedicación y empeño incansable para lograr las metas que van más allá de nuestra fuerza.

A Rocío

Su presencia y compañía me llenan de entusiasmo y energía.

A todos mis cuates: Alejandro, Alexis, Alfonso, Alfred, Alonso, Armando<sup>†</sup>, Barbie, Chayito, Chío, Christian Daniel, Daniel, Eidi, El Chavo, Elisa, Enrique, Erika, Esteban, Gaby, Grace, Isela, Israel, Jeaneth, Jessica, Jorge, Juan, Juanito, Lizeth, Luis Apaez, Luis Medina, Marcela, Mariano, Mauricio, Norma, Pedro, Raúl, Ricardo, Rigoberto, Ruben, Ruben Romo, Tania, Totti, Verito y Yelil

Su amistad es un gran regalo de la vida, deseo siempre perdure y se fortalezca a través del tiempo. ¡Gracias por avivar mi entusiasmo!

A mis profesores que me formaron como I.Q.: Betancourt, Danache, Garritz, Ivan Cienfuegos, Isibasi, Juan Mario, Marambio, Mariano, Mayo, Miguel, Angel, Paola, Pedro Villanueva y Villalobos

Sus enseñanzas y sabiduría contribuyeron en gran medida en mi formación profesional. Gracias por darme los conocimientos necesarios para luchar y seguir adelante en la vida.

## INDICE

I Resumen.....	1
II Objetivos.....	1
III Marco teórico.....	1
III.1 Procesos de hidrogenación.....	1
III.1.1 Hidrogenación no catalítica.....	2
III.1.2 Hidrogenación catalítica.....	2
III.2 Catálisis homogénea y heterogénea.....	4
III.3 Polímeros.....	4
III.3.1 Características generales de los polímeros.....	4
III.3.1.1 Orden relativo de los monómeros en la cadena polimérica.....	4
III.3.1.2 Arreglos espaciales de los átomos.....	5
III.3.1.3 Estructura macromolecular.....	6
III.3.1.4 Morfología.....	8
III.3.1.5 Peso molecular y polidispersidad.....	9
III.3.2 Polímeros hidrogenados.....	10
III.4 Técnicas de caracterización.....	13
III.4.1 Cromatografía de permeación en gel GPC.....	13
III.4.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR.....	14
III.4.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC.....	16
III.4.3.1 Punto de fusión.....	16
III.4.3.2 Punto de cristalización y porcentaje de cristalinidad.....	17
III.4.3.3 Temperatura de transición vítrea.....	17
IV Desarrollo experimental.....	18
IV.1 Propiedades generales de los reactivos y polímeros precursores.....	18
IV.2 Características del reactor.....	20
IV.3 Pruebas preliminares del sistema.....	20
IV.4 Carga del polímero.....	21
IV.5 Preparación del catalizador.....	21
IV.6 Titulación y comienzo de la hidrogenación.....	21
IV.7 Muestras, protección, enjuague y nomenclatura.....	22
IV.8 Preparación de las muestras para su caracterización.....	22
IV.8.1 GPC.....	22
IV.8.2 DSC.....	23
IV.8.3 FT-IR.....	23
IV.9 Condiciones de operación.....	23
V Resultados.....	24
V.1 Resultados de GPC.....	24
V.2 Resultados de DSC.....	25
V.3 Resultados de FT-IR.....	26
VI Análisis de resultados.....	27
VII Conclusiones.....	40
VIII Apéndice.....	41
VIII.1 IR.....	41
VIII.2 DSC.....	49
VIII.3 GPC.....	57
IX Bibliografía.....	71

## ***I RESUMEN.***

La hidrogenación catalítica homogénea de copolímeros modelo estireno butadieno lineales y en forma de estrella se llevó a cabo en ciclohexano mediante el uso de un catalizador organometálico de níquel II.

La caracterización de los polímeros parcialmente hidrogenados y de sus precursores se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para determinar cuantitativamente el porcentaje de saturación de cada muestra, la obtención de distribución de pesos moleculares se efectuó por cromatografía de permeación en gel (GPC) para la determinación de pesos moleculares y de polidispersidades. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se analizó la influencia del grado de hidrogenación de estos materiales sobre su comportamiento térmico.

La hidrogenación catalítica homogénea de polímeros modelos lineales y ramificados da como resultado materiales con diferentes propiedades respecto a sus precursores tales como su microestructura y su cristalinidad.

## ***II OBJETIVOS.***

- Realizar la hidrogenación catalítica homogénea de copolímeros modelo.
- Caracterizar los materiales utilizando las técnicas de FT-IR, GPC y DSC.
- Comparar las propiedades de los materiales en función de sus precursores.

## ***III MARCO TEÓRICO***

### ***III.1 Procesos de Hidrogenación.***

Básicamente la hidrogenación es la adición de hidrógeno molecular a las dobles ligaduras carbono – carbono.

Los procesos de hidrogenación pueden ser en general de dos tipos: catalíticos y no catalíticos<sup>1</sup>. Figura 1

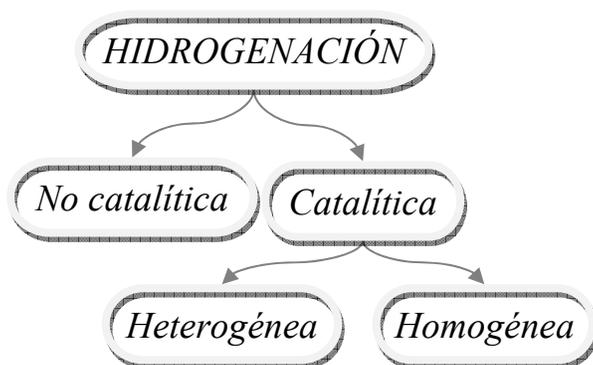
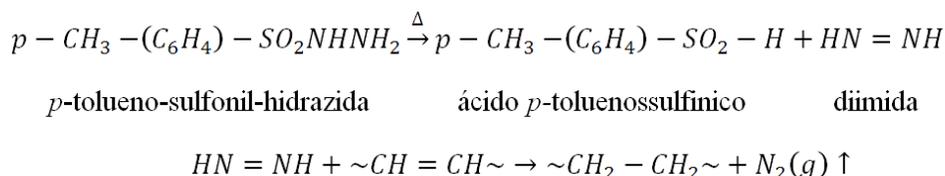


Figura 1 Clasificación de los diferentes métodos de hidrogenación.

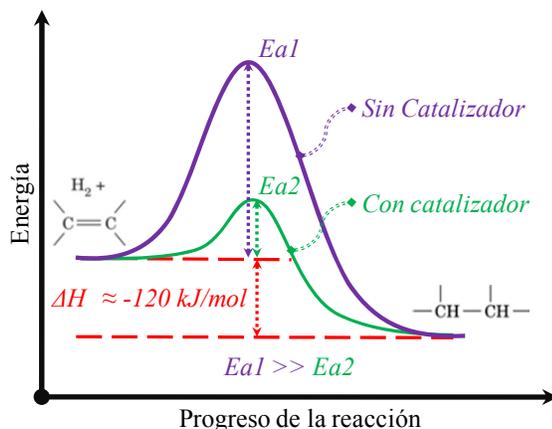
### III.1.1 Hidrogenación no catalítica

Existen pocos procesos de hidrogenaciones no catalíticas, entre ellos se encuentra la hidrogenación de diimidas generadas “in situ” a partir de *p*-toluensulfonyl hidrazida<sup>ii</sup> como se puede ver en la Figura 2..



**Figura 2. Formación de diimida y reacción de hidrogenación**

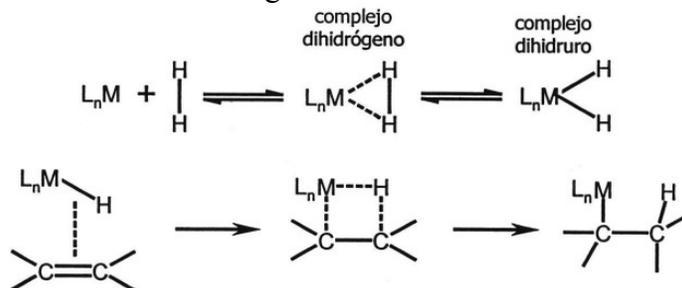
La ventaja de usar un catalizador es el abatimiento de la energía de activación necesaria para formar el producto como se muestra en la Figura 3.



**Figura 3 Comparación de hidrogenación en presencia y ausencia de un catalizador.**

### III.1.2 Hidrogenación catalítica.

La molécula de hidrógeno está conformada por un par de átomos de hidrógeno unidos por un fuerte enlace covalente (energía de enlace 436.4 kJ/mol) por lo que se le puede considerar una molécula estable que no reacciona con compuestos orgánicos, pero en presencia de metales de transición, o sus complejos, se activa al coordinarse con el centro metálico. La activación del hidrógeno molecular es la base de la hidrogenación catalítica.



**Figura 4**

Para la hidrogenación catalítica y otros muchos procesos se utilizan complejos de metales de transición dado que tienen orbitales  $d$  parcialmente llenos y sus orbitales de valencia  $s$  y  $p$  están vacíos, de tal forma que el metal de transición puede actuar tanto como ácido de Lewis aceptando densidad electrónica o como base de Lewis donando densidad electrónica. Lo que determina el tipo de enlace que se genera es: 1) la dirección en la que se acercan los ligantes, y 2) la disponibilidad de orbitales para formar enlaces con centro metálico (estos enlaces son generalmente  $\sigma$  y  $\pi$ ).

En el caso específico del enlace metal-olefina, los componentes  $\sigma$  y  $\pi$  tienen un efecto sinérgico mediante el proceso dinámico de retrodonación; por un lado los orbitales  $\pi$  de la olefina hacia la interacción  $\sigma$  del metal y por otro de los orbitales del metal hacia los  $\pi^*$  de la olefina (interacción  $\pi$ )<sup>iii</sup>

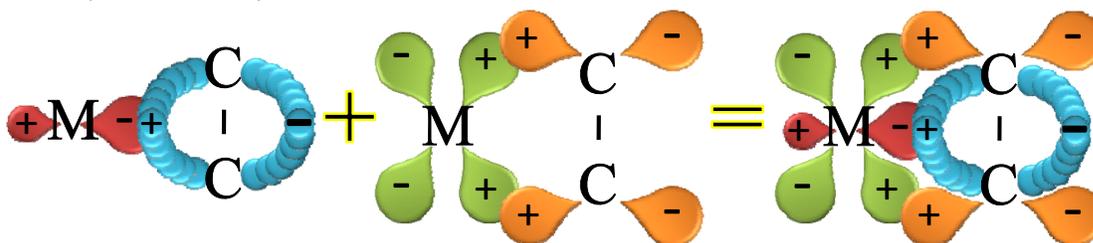


Figura 5

La reacción de hidrogenación es exotérmica: los dos enlaces  $\sigma$  (C-H) que se forman, conjuntamente, son más fuertes que los enlaces  $\sigma$  (H-H) y  $\pi$  (C-C) que se rompen. La cantidad de calor involucrado cuando una mol de un compuesto no saturado es hidrogenado se llama calor de hidrogenación.

En la hidrogenación catalítica de olefinas existe una preferencia de saturación de los diferentes isómeros en orden descendente con la siguiente tendencia vinilos > trans > cis. Esto se explica por su calor de hidrogenación, mientras mayor sea será más difícil su saturación (Tabla 1).

Tabla 1 Calor de hidrogenación de diferentes dienos<sup>iv</sup>.

Nombre	Fórmula estructural	$\Delta H^\circ$ kCal/mol
cis - 2 - buteno	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	28.6
trans - 2 - buteno	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	27.6
2 - Metil - 2 - buteno	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \end{array}$	26.9

### III.2 Catálisis homogénea y heterogénea.

La catálisis se puede dividir en dos principales tipos, heterogénea y homogénea. En la heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de otros reactivos. Para el caso de la catálisis homogénea tanto los reactivos como el catalizador se encuentran disueltos en la misma fase.

Las principales ventajas que presenta la catálisis heterogénea respecto a la homogénea son: la facilidad para separar el catalizador del medio de reacción y la reactivación del mismo.

No obstante en la catálisis homogénea hay más interacciones sustrato-catalizador por encontrarse en la misma fase, lo que genera una mayor reactividad, es decir; se da un mejor aprovechamiento del metal, pues se encuentra igualmente disponible para los reactivos en toda la fase, lo que se traduce en una menor cantidad de catalizador necesario para llevar a cabo la reacción. También se pueden aprovechar los diferentes estados de oxidación del metal, así como los diferentes ligandos unidos al mismo; lo que nos ofrece una amplia gama de selectividad. Por otra parte, la eliminación del fenómeno de difusión entre los poros permite que sea más fácil escalar la reacción, así mismo, es común que las reacciones ocurran bajo condiciones suaves, lo que se traduce en menores costos de producción y minimiza la descomposición de productos; pero si no fuese el caso, se puede llevar a cabo un mejor control de temperatura<sup>iii</sup>.

Con todo esto, se puede decir que en la catálisis homogénea el catalizador tiene una mayor actividad, lo que se traduce en mayores conversiones y mayor selectividad.

### III.3 Polímeros.

El término polímeros viene del griego “πολύς”: mucho, numeroso, grande, ancho, largo, todo entero y “μέρος”: parte, porción, destino, lote, vez, turno, orden, serie<sup>v</sup>.

Un polímero es un compuesto molecular que se distingue por tener una masa molar grande, que abarca desde miles a millones de gramos, y por estar formado por muchas unidades repetidas.

#### III.3.1 Características generales de los polímeros

La caracterización de polímeros abarca, desde su estructura microscópica, hasta sus propiedades útiles como materiales. La composición y estructura química, el tamaño y forma macromoleculares, la morfología en estado sólido, el comportamiento frente a temperatura, frente a esfuerzos o en flujo, entre otras<sup>vi</sup>.

##### III.3.1.1 Orden relativo de los monómeros en la cadena polimérica (lineales).

Pueden ordenarse como *homopolímeros* donde existe solamente un tipo de monómero y un único orden como se muestra en la Figura 6.



Figura 6 Homopolímero.

También pueden ordenarse como *copolímeros*, es decir, que dos o más monómeros forman al polímero, estos a su vez pueden ordenarse de tres formas: *alternado* (Figura 7), *en bloque* (Figura 8) y *aleatorio* (Figura 9 Copolímero aleatorio.).

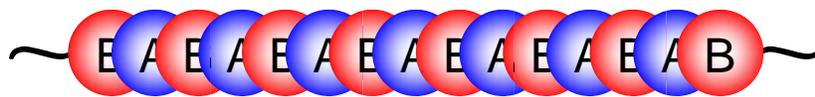


Figura 7 Copolímero alternado.

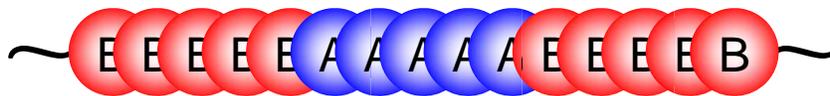


Figura 8 Copolímero en bloque.



Figura 9 Copolímero aleatorio.

### III.3.1.2 Arreglos espaciales de los átomos.

Los arreglos espaciales pueden ser de dos tipos, de *conformación* o de *configuración*.

En el de *conformación* el arreglo de los átomos es cambiado simplemente rotando los grupos de átomos alrededor de un solo enlace (Figura 10). Debido a la rotación relativamente libre sobre enlace carbono carbono, éstos no son isómeros.

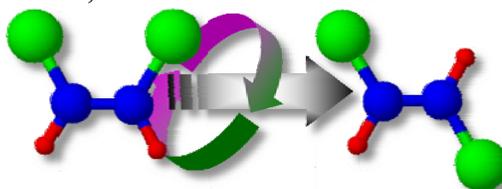


Figura 10 Rotación de dicloroetano.

Se denomina *arreglo espacial de configuración* al arreglo de los átomos que pueden ser cambiados solamente rompiendo y reformando enlaces químicos “primarios” tales como isómeros *cis-* y *trans-* (Figura 11).

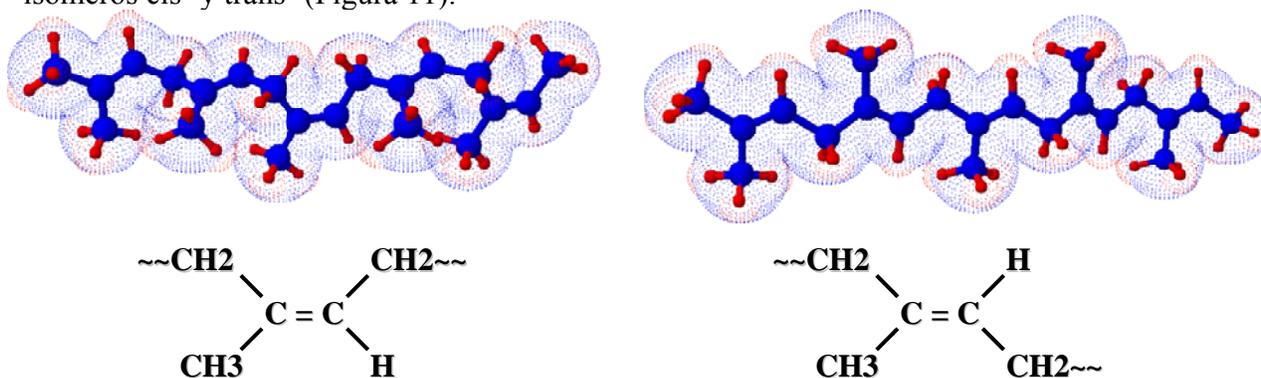


Figura 11 *cis-*1,4 poliisopreno y *trans-*1,4- poliisopreno.

### III.3.1.3 Estructura macromolecular.

Hablando en términos de su estructura macromolecular los polímeros pueden presentar muy variadas estructuras pero en general se puede hablar de cuatro estructuras básicas: *lineal* (Figura 12 Polímero lineal.), *ramificados* (Figura 13), *injertados* (Figura 14) y *reticulados* (Figura 15). Así mismo, estas estructuras pueden combinarse para formar estructuras más específicas como puede ser el caso de los polímeros ramificados en estrella (Figura 16). y los dendrímeros (Figura 17).

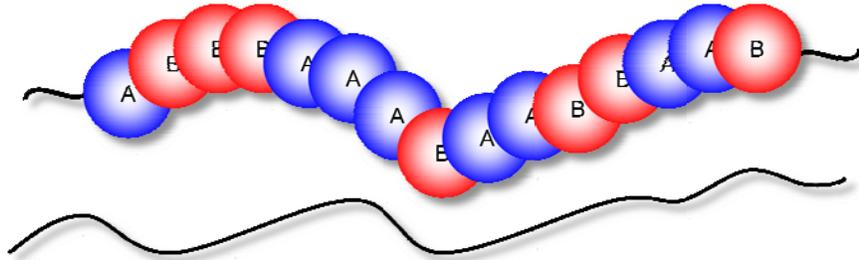


Figura 12 Polímero lineal.

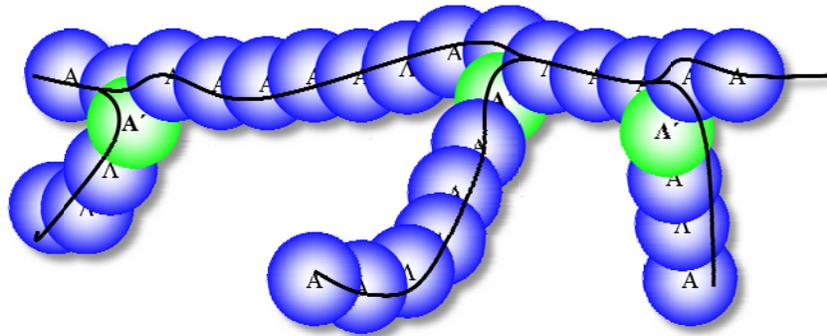


Figura 13 Polímero ramificado.

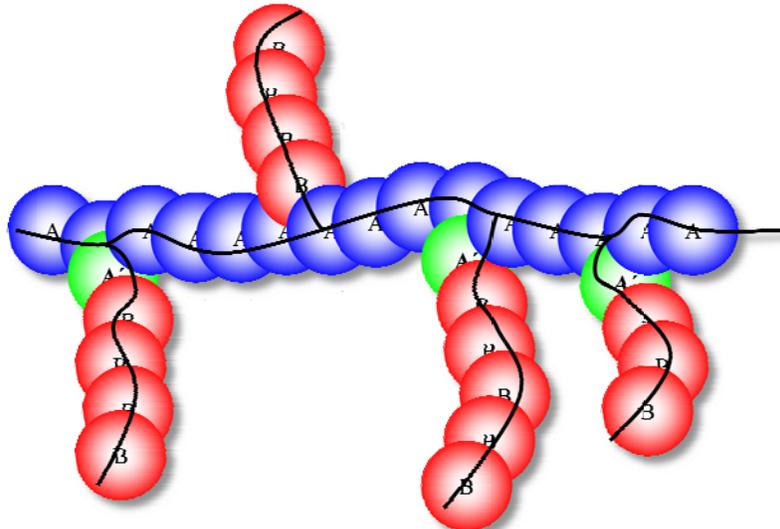


Figura 14 Polímero injertado.

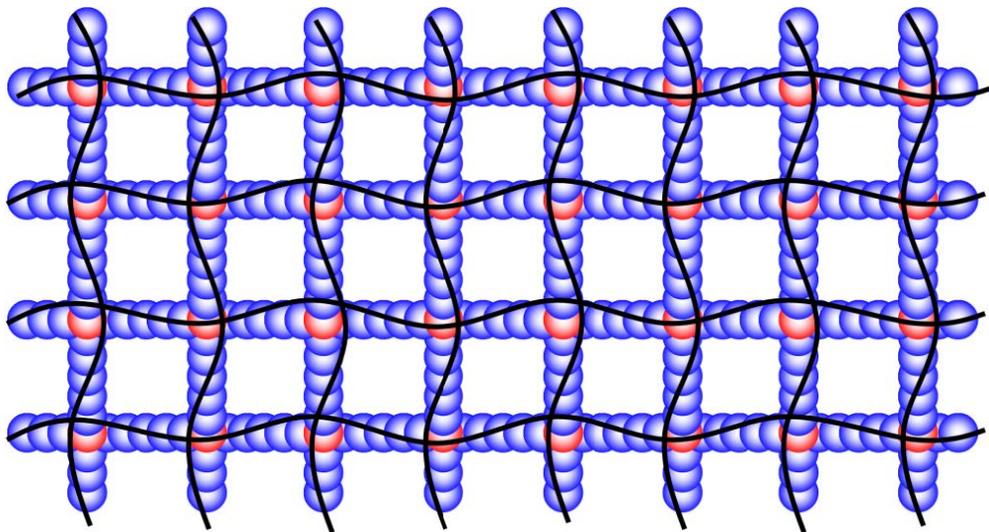


Figura 15 Polímero reticulado.

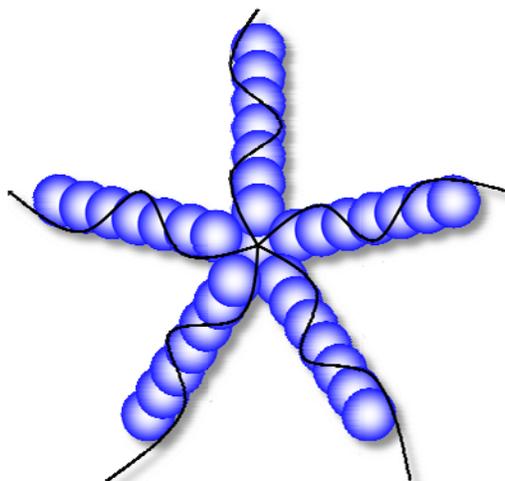


Figura 16 Polímero ramificado en estrella.

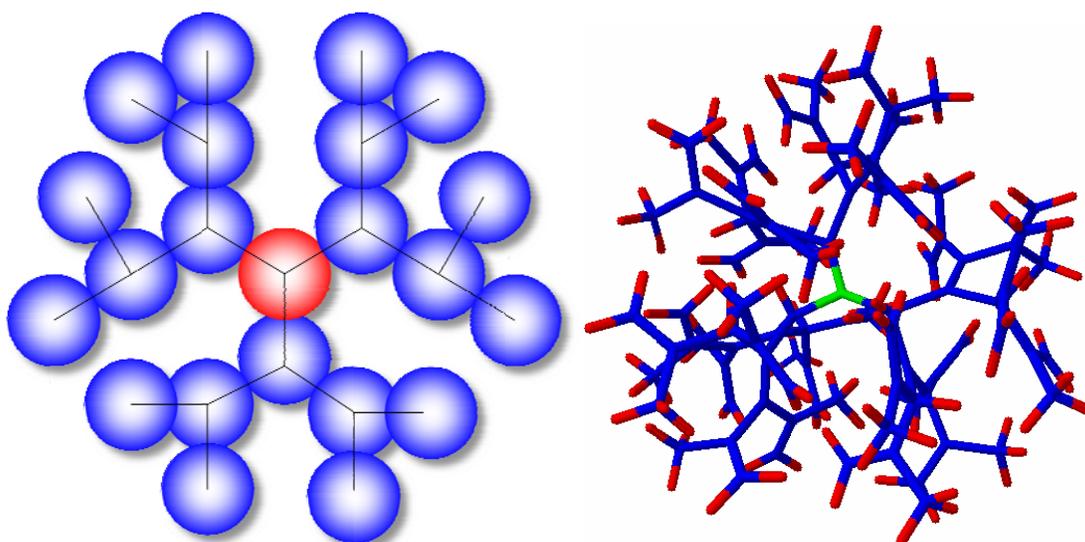


Figura 17 Dendrímtero.

### III.3.1.4 Morfología.

Según su morfología los polímeros pueden ser cristalinos, semicristalinos y amorfos<sup>vii</sup>.

Un polímero cristalino es aquel en el cual todas las cadenas poliméricas se encuentran dispuestas en estructuras altamente regulares (Figura 18 y Figura 19), por el contrario, un polímero amorfo, es aquel en el que todas sus cadenas carecen de un orden molecular o estructura. Por lo tanto, un polímero semicristalino es el que no se encuentra en ninguno de estos dos extremos; es decir, un cierto porcentaje de las cadenas o partes de las mismas presentan un carácter cristalino mientras que la otra parte no. Algunas de las propiedades de los polímeros aumentan conforme aumenta su carácter cristalino tales como su opacidad, densidad, resistencia a la tensión y temperatura de transición vítrea entre otras.

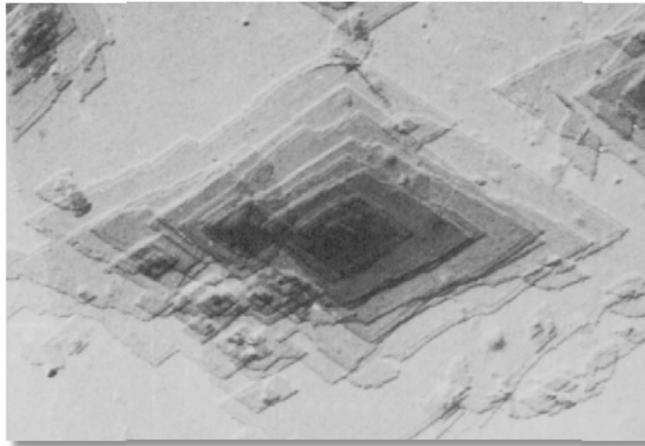


Figura 18 Micrografía electrónica de un cristal de polietileno 20,000 X<sup>viii</sup>.

Figura 19 Un apilamiento de cadenas poliméricas plegadas sobre si mismas recibe el nombre de lamella o laminilla.

Un ejemplo de arreglo cristalino y amorfo para un mismo polímero es el caso del poliestireno (Figura 20), si tiene un arreglo isotáctico o sindiotáctico es más fácil que se empaque para formar cristales mientras que si tiene un arreglo atáctico impide un buen arreglo que permita estructuras cristalinas. Dígase que de acuerdo con la IUPAC, una macromolécula con tacticidad es aquella en la cual la configuración de las unidades repetitivas es constante o igual.

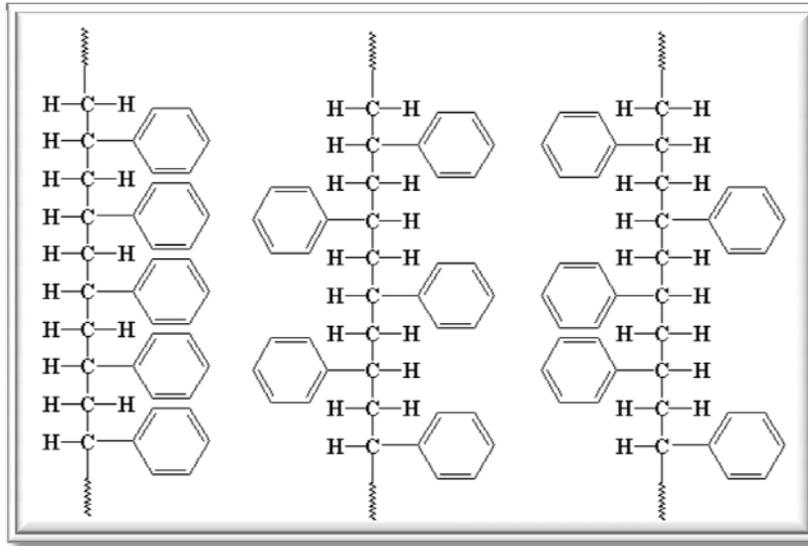


Figura 20 Poliestireno de izquierda a derecha: isotáctico, sindiotáctico y atáctico.

Como resultado de la morfología los polímeros pueden presentar en su comportamiento térmico, punto de fusión “Tf” punto de cristalización y temperatura de transición vítrea “Tg” estas propiedades se describen más adelante en los puntos III.4.3.1, III.4.3.2 y III.4.3.3 respectivamente.

### III.3.1.5 Peso molecular y polidispersidad.

Las cadenas de un polímero pueden contener distintas cantidades de unidades monoméricas por lo tanto debemos hablar de un pesos molecular promedio y de una distribución de pesos moleculares alrededor del mismo. Estos dos parámetros pueden verse gráficamente como una curva de distribución (Ver Figura 21)

Existen diferentes formas de expresar el peso molecular medio de un polímero (Tabla 2) tales como el “peso molecular promedio en número” que no es, sino el peso total de las moléculas de la muestra dividido por el número de moléculas ( $M_n$  Ecuación 1), el “peso molecular promedio en peso” ( $M_w$  Ecuación 2), el “peso molecular promedio z” ( $M_z$  Ecuación 3) en estos últimos dos ( $M_w$  y  $M_z$ ) el peso de las moléculas afecta de una manera más marcada el correspondiente parámetro de lo que lo hace en el  $M_w$  y el “peso molecular promedio viscosimétrico” ( $M_v$  Ecuación 4) que expresa el peso molecular que tendría una disolución de igual viscosidad con todas sus cadenas de un mismo peso molecular.

Tabla 2 Expresiones de peso molecular promedio, donde  $N_i$  es el número de moléculas con peso molecular  $M_i$ .

$$M_N = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

Ecuación 1

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

Ecuación 2

$$M_z = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i}$$

Ecuación 3

$$M_v = \left( \frac{\sum M_i^{1+a} N_i}{\sum M_i N_i} \right)^{1+a}$$

Ecuación 4

La forma en que se expresa la distribución de pesos moleculares es a través del cociente  $M_w/M_n$  al que se le llama polidispersidad ( $D$  ver Figura 21).

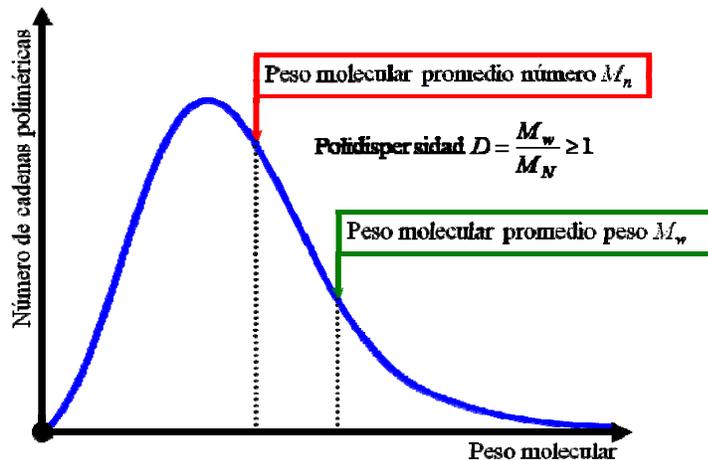


Figura 21 Distribuciones de pesos moleculares y polidispersidad.

### III.3.2 Polímeros hidrogenados.

En general los polímeros hidrogenados respecto a sus polímeros precursores presentan cambios significativos en sus propiedades químicas, físicas y mecánicas; dado que se afecta su estructura química al romper las dobles ligaduras, lo que también afecta su estructura física.

En cuanto a resistencia química, dado que los polímeros no hidrogenados son fácilmente atacados en sus enlaces insaturados por  $H_2S$  estos se vuelven frágiles pues se promueven entrecruzamientos no deseados<sup>ix</sup>; Por ejemplo: los elastómeros, tales como, caucho natural “NR”, poli(estireno-butadieno) “SBR”, polibutadieno “BR” y poli(acrilonitrilo-butadieno) “NBR” (todas las abreviaturas por su nombre en inglés) con un grado de saturación mayor son menos propensos a la oxidación y degradación por ozono<sup>x</sup>.

La cristalinidad de los polímeros se ve afectada por el grado de saturación (Figura 22), así como el esfuerzo de tensión que presenta el material varía dependiendo de su porcentaje de saturación y su contenido de vinilos (Figura 23).

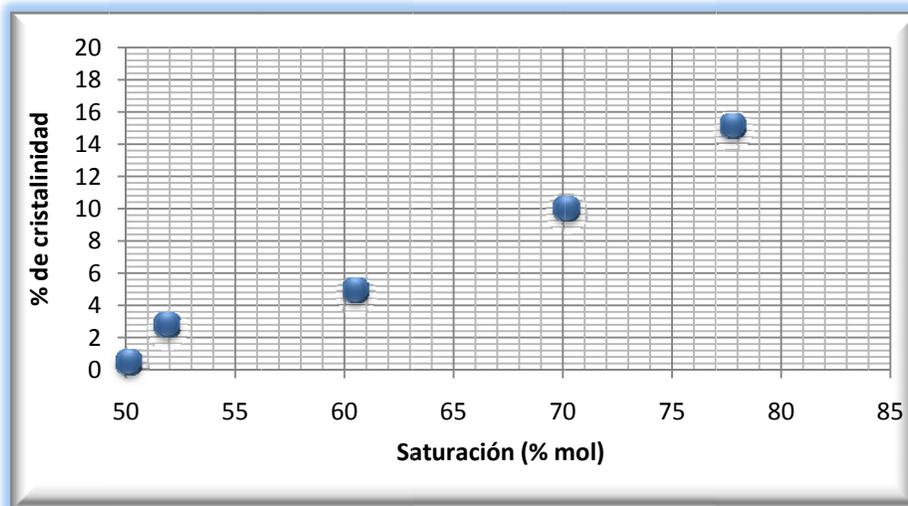


Figura 22 Efecto de la hidrogenación sobre la cristalinidad de butadieno<sup>i</sup>.

En la Figura 23 se observa que a menor porcentaje de vinilos y mayor saturación el esfuerzo a la tensión también aumenta.

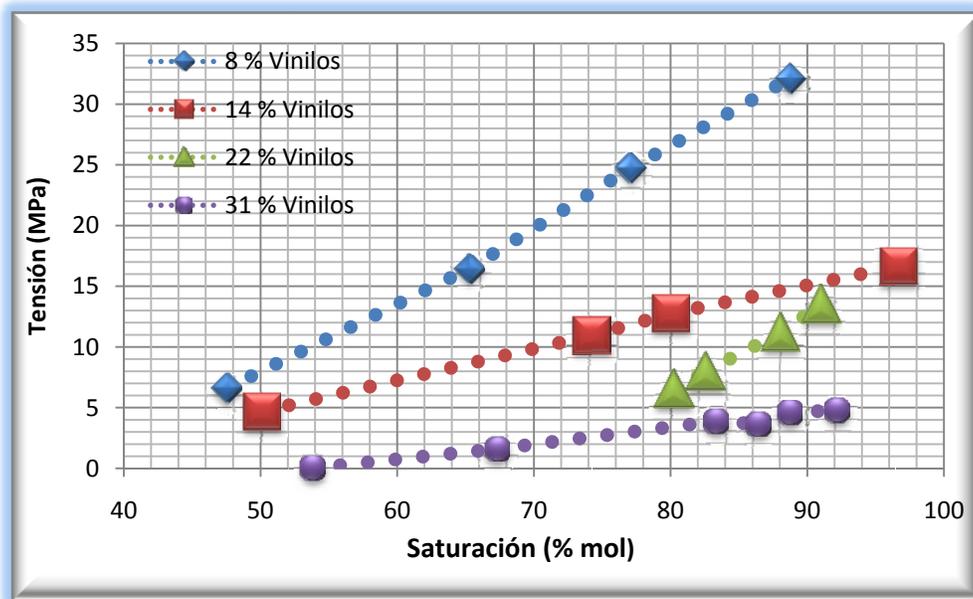


Figura 23 Efecto de la hidrogenación en el esfuerzo de tensión de butadieno con diferentes contenidos de vinilos.

Respecto a la temperatura de transición vítrea “Tg” no existe una tendencia única para todo tipo de polímero y sus respectivos hidrogenados, mientras que para unos aumenta, para otros disminuye dependiendo de su grado de saturación.

Tabla 3 Comparación de Tg vítrea de NBR y SBR con diferentes grados de saturación.

<i>Elastómero</i>	<i>% de Saturación</i>	<i>Tg</i>	<i>Referencia</i>
<b>NBR</b>	0	-18	<sup>xi</sup>
<b>HNBR</b>	64	-22	xi
<b>HNBR</b>	96	-24	xi
<b>SBR</b>	0	-35	<sup>xii</sup>
<b>HSBR</b>	59	-20	xii
<b>HSBR</b>	96	-24	xii

Por otra parte entre mayor sea el grado de saturación, también será mayor la temperatura a la cual empieza a descomponerse el polímero, como se puede apreciar en la Tabla 4.

Tabla 4 Temperatura inicial de descomposición de elastómeros y sus correspondientes hidrogenados.

<i>Elastómero</i>	<i>Temperatura inicial de degradación °C</i>	<i>T máxima °C</i>	<i>Referencia</i>
<b>NR</b>	361	387	<sup>xiii</sup>
<b>HNR</b>	420	449	xiii
<b>SBR</b>	397	445	<sup>xiv</sup>
<b>HSBR</b>	430	473	xiv
<b>NBR</b>	400	433 y 476	<sup>xv</sup> Y xiii
<b>HNBR</b>	445	495	xv

Otro ejemplo son los elastómeros que son permeables a vapores y a gases, pero conforme se aumenta su grado de saturación disminuye su permeabilidad, dado que al disminuir los dobles enlaces, también lo hace su solubilidad; cabe recordar, que el coeficiente de permeabilidad  $Q$  de un polímero depende de las constantes de solubilidad  $S$  y de difusión  $D$  (ver Ecuación 5).

**Ecuación 5**  
 $Q = S \cdot D$

Un ejemplo, es el que se muestra en la Tabla 5, donde se hizo un estudio del coeficiente de permeabilidad del polibutadieno a diferentes porcentajes de saturación<sup>xvi</sup>.

**Tabla 5 Efecto del grado de hidrogenación sobre la permeabilidad de polibutadieno.**

<b>% de Hidrogenación</b>	<b>Permeación del gas (<math>cm^2 / atm s \times 10^8</math>)</b>
<b>12.3</b>	10.8
<b>78.7</b>	8.8
<b>86.0</b>	8.0

### III.4 Técnicas de Caracterización.

#### III.4.1 Cromatografía de permeación en gel, GPC (por sus siglas en inglés).

La “cromatografía de permeación en gel” o “cromatografía de exclusión de tamaño” como su nombre lo indica, es una técnica que permite hacer una distinción de moléculas basándose en el tamaño de las mismas, ver Figura 24, para obtener una distribución de pesos moleculares.

Es decir; mediante el uso de esta técnica, es posible determinar si se dan rupturas de cadenas o entrecruzamientos que se ven reflejados como un cambio de peso molecular o de polidispersidad.

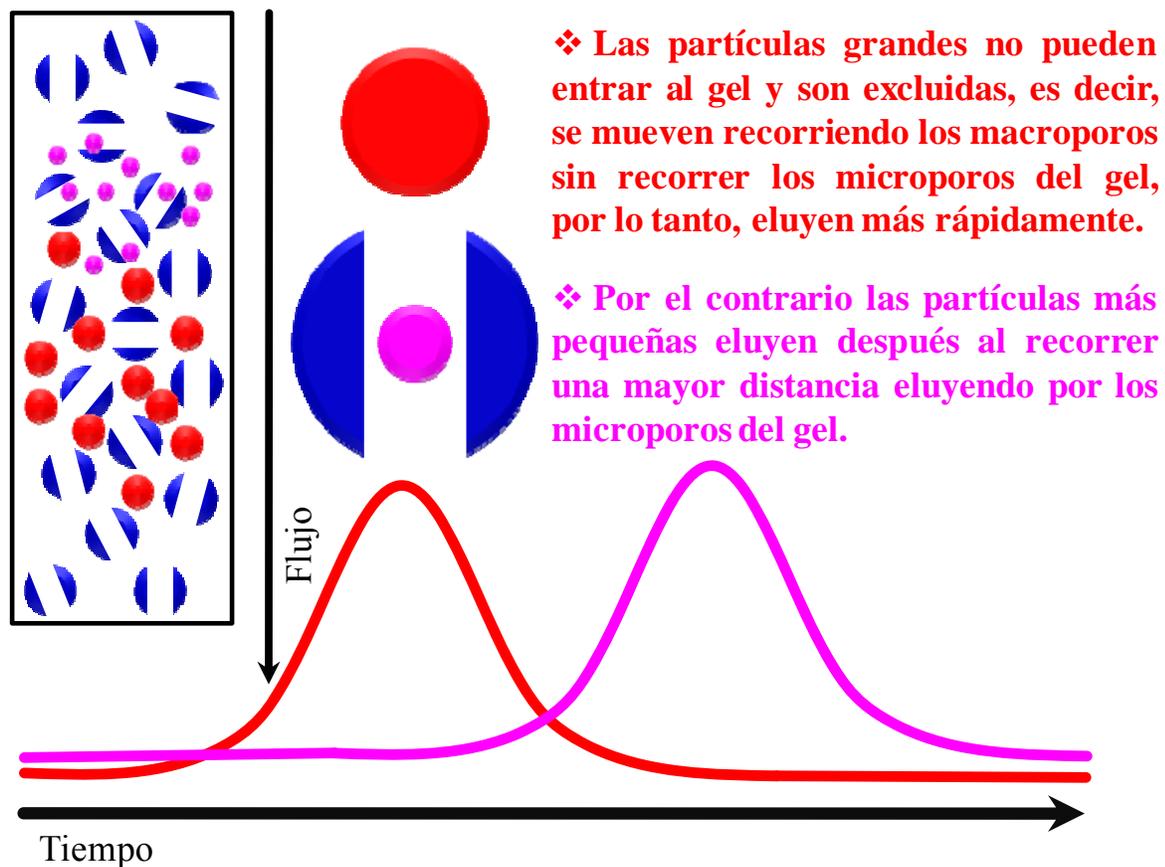


Figura 24 Representación del fenómeno de cromatografía de exclusión de tamaño.

### III.4.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier “FT-IR” (por sus siglas en inglés).

La técnica espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier “FT-IR” por sus siglas se basa en cuantificar la cantidad de radiación infrarrojo absorbida por la muestra a analizar y consta, hablando en lo general, de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector (Figura 25).

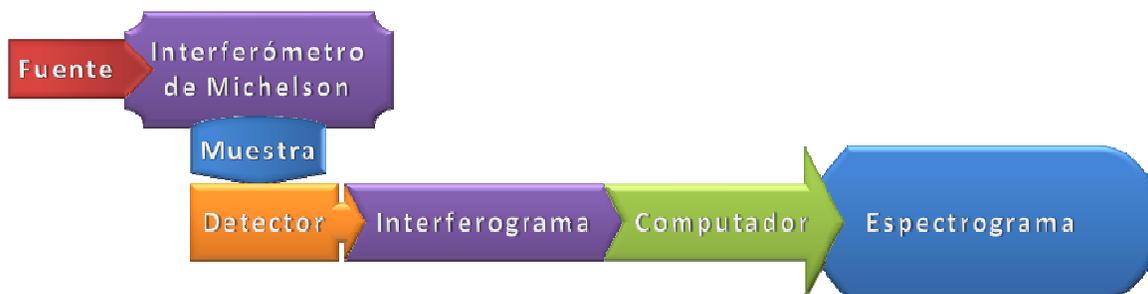


Figura 25 Esquema de un infrarrojo con transformada de Fourier con interferómetro de Michelson.

La zona de radiación infrarroja abarca las radiaciones con longitudes de onda desde 0.5  $\mu\text{m}$  hasta 1 mm; pero solamente, la región entre 2 y 20  $\mu\text{m}$ , conocida como la de infrarrojo medio, es de interés en el análisis de los compuestos orgánicos<sup>xvii</sup>.

Los enlaces químicos entre los átomos de una molécula se encuentran en vigorosas vibraciones, estas vibraciones pueden ser de dos tipos: tensión o flexión (ver Figura 26). Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. Cualquier cambio en la amplitud de estas vibraciones da a lugar un pico de absorción del espectro<sup>xvii</sup>.

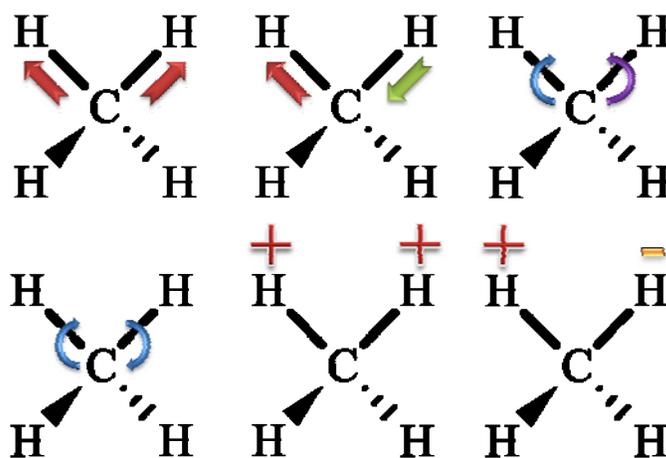


Figura 26 Deformaciones de tensión y flexión del grupo metileno. Las flechas indican movimientos en el plano de la página, los signos + y -, movimientos perpendiculares al plano del papel hacia arriba y hacia abajo respectivamente.

La luz infrarroja está en el mismo intervalo de frecuencia que la molécula en vibración, de manera que si se irradia una molécula con radiación IR, ésta absorberá aquellas frecuencias de

la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de vibración de los distintos enlaces que constituyen la molécula. Por lo tanto, la interacción de la radiación IR con los compuestos orgánicos, da lugar a una excitación de las vibraciones de los enlaces químicos conllevando una absorción de energía a longitudes de ondas específicas para cada enlace.

El espectro IR de un compuesto es la representación de la absorción que ocurre en la región infrarroja en función de la frecuencia de la radiación. La cantidad de radiación absorbida se mide como porcentaje de transmitancia T. Teniendo en cuenta que cada grupo funcional tiene una absorción característica, a una longitud de onda determinada, a partir del espectro podremos identificar los grupos funcionales de cada compuesto.

**Tabla 6 Longitud de onda de las vibraciones de los grupos funcionales de interés del presente trabajo<sup>xviii</sup>**

<b>Pico (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación de vibración</b>
<b>970</b>	CH de 1,4 <i>trans</i> (-CH=CH-)
<b>920</b>	CH <sub>2</sub> de 1,2 (-CH=CH <sub>2</sub> )
<b>750</b>	CH de 1,4 <i>cis</i> (-CH=CH-)

### III.4.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC.

La calorimetría diferencial de barrido como su nombre lo indica es una técnica en la que se hace un barrido de temperatura con una determinada “rampa de calentamiento” ( $X^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ); con lo cual, se puede cuantificar el calor que acepta una muestra debido a la diferencia entre ésta y un blanco. Mediante esta técnica se pueden observar y cuantificar puntos de fusión “Tg”, puntos de cristalización, el porcentaje de cristalinidad así como temperaturas de transición vítrea “Tg” (Ejemplo Figura 27).

Estos puntos se pueden diferenciar determinando la derivada de su comportamiento térmico. Así la Tg se encuentra justo en un cambio brusco de pendiente de negativa a positiva ( $\nabla - +$ ), una cristalización se encuentra justo cuando la pendiente es cero entre dos cambios de pendiente; uno que pasa de positivo a negativo y el otro de negativo a positivo ( $\nabla + - 0 - +$ ) y un punto de fusión esta donde la pendiente es cero y se encuentra entre dos cambios de pendiente; uno que pasa de negativo a positivo y el otro de positivo a negativo ( $\nabla - + 0 + -$ ).

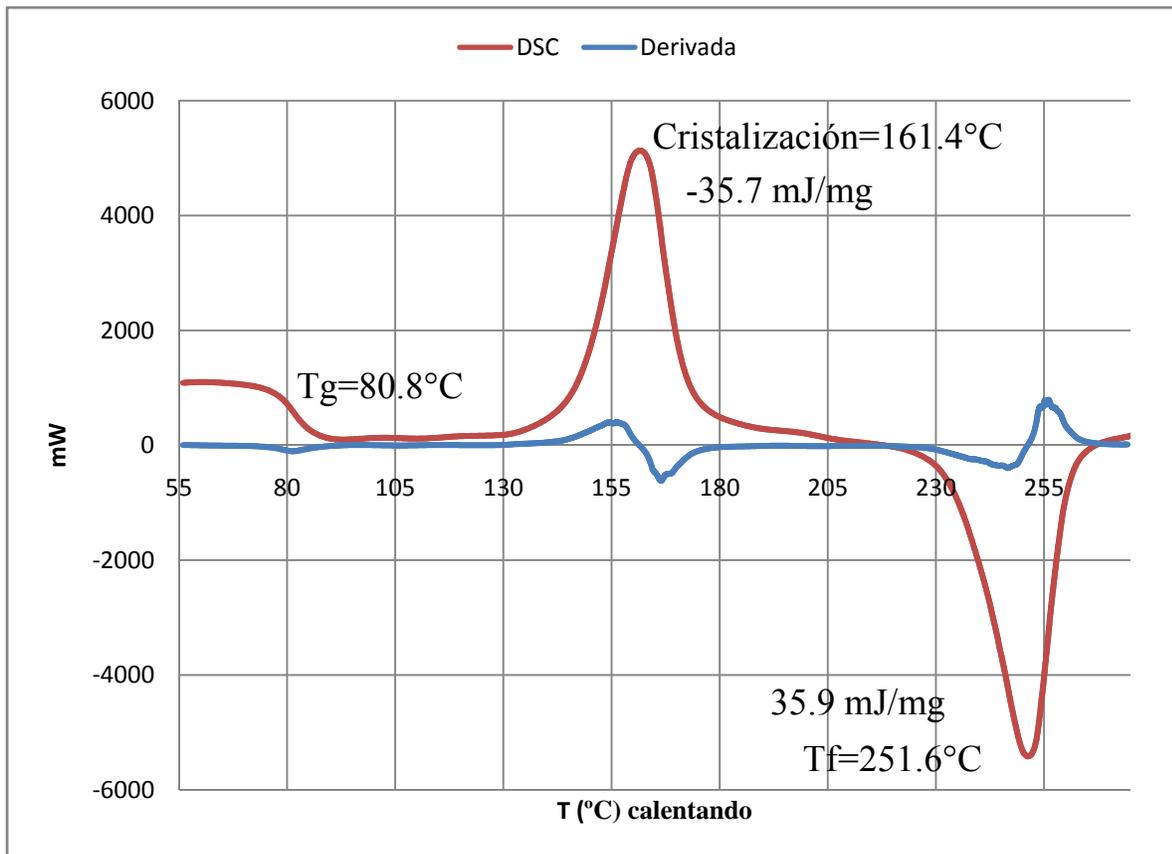


Figura 27 Análisis de DSC de PET

#### III.4.3.1 Punto de fusión.

El punto de fusión de un material es la temperatura a la cual la fase sólida entra en equilibrio con su fase líquida.

#### III.4.3.2 Punto de cristalización y porcentaje de cristalinidad.

El punto de cristalización, es el punto en el cual el material cristalino o semicristalino cambia a una morfología amorfa (dígase que sus partículas constitutivas no están empaquetadas en un arreglo regular y ordenado).

Con el fin de establecer una medición, lo que se hace, es comparar en porcentaje el material de interés respecto a un estándar (Ver Ecuación 6).

$$\text{Ecuación 6}$$

$$\%Cristalinidad = \frac{\Delta H_{muestra}}{\Delta H_{referencia}} \times 100$$

### III.4.3.3 Temperatura de transición vítrea.

La Temperatura de transición vítrea o Tg es la temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica, este tipo de transición se observa en materiales vítreos, entre un estado líquido y otro aparentemente sólido, éste aparentemente sólido no está en equilibrio termodinámico, por lo tanto, el material es considerado un líquido subenfriado (que fluye a velocidades extremadamente lentas), con movimientos en sus segmentos prácticamente congelados.

Tanto los polímeros amorfos como los semicristalinos presentan Tg, por otra lado, los polímeros cristalinos solo presentan punto de fusión (Tf).

La Tg es un valor de extrema importancia en la ingeniería de polímeros, pues indica la temperatura de trabajo del polímero y por ende determina si puede ser utilizado para una aplicación dada tales como la extrusión o la inyección por ejemplo la temperatura de trabajo “T” del polipropileno y del Politereftalato de etileno (PET) debe cumplir  $T_m > T > T_f$ .

Tabla 7 Tg de polímeros comunes<sup>xix</sup>.

<b>Polímero</b>	<b>Tg en °C</b>	<b>Tf en °C</b>
<b>Polietileno (lineal)</b>	-125	141
<b>Polipropileno isotáctico</b>	-7	187
<b>Polipropileno sindiotáctico</b>	-9	150
<b>Polipropileno atáctico</b>	-10	-
<b>Poliestireno isotáctico</b>	100	240
<b>Poliestireno sindiotáctico</b>	-	270
<b>Poliestireno atáctico</b>	100	-
<b>Polibutadieno (1,4 cis)</b>	-102	12
<b>Polibutadieno (1,4 trans)</b>	-50	142
<b>poliisobutileno</b>	-73	-
<b>Poliisopreno (1,4 cis)</b>	-70	39
<b>Poliisopreno (1,4 trans)</b>	-50	80
<b>Politereftalato de etileno (PET)</b>	60/85	280
<b>Nylon 6</b>	50/100	270
<b>Nylon 66</b>	50	280

## IV DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### IV.1 Propiedades generales de los reactivos y polímeros precursores.

En las siguientes tablas se aprecian algunas de las características de los reactivos utilizados y de los polímeros precursores para la hidrogenación.

**Tabla 8** Reactivos utilizados para la hidrogenación, protección y caracterización.

Reactivo	Fórmula condensada	PM (mol/g)	Densidad STP (g/cm <sup>3</sup> )	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
Acetilacetato de níquel II	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NiO <sub>4</sub>	256.9	solido	220-235	229-230
Butilhidroxitolueno (BHT)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220.4	solido	265.0	70.0
n-Butilítio (en ciclohexano 2M)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	64.1	0.78	80.0	-
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.2	0.78	81.0	7.0
Disulfuro de carbono	CS <sub>2</sub>	76.1	1.27	46.5	-111.6
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.1	0.81	78.5	-114.1
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	1.0	9.00E-05	-252.9	-259.1
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	14.0	1.25E-3	-195.8	-210.0
Tetrahidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	0.88	66.0	-108.5
Indicador a base de fenantrolina					
Ácido clorhídrico	HCl	36.5	1.18	47.8	-26.15

**Tabla 9** Copolímeros estireno-butadieno precursores utilizados para la hidrogenación<sup>20</sup>.

Nombre	Solprene 411	Solprene 416	Solprene 4318	Solprene 1205	Solprene 1430
<b>Estructura</b>	Estrella	Estrella	Lineal	Lineal	Lineal
<b>Estireno</b>	% 30	30	32	25	40
<b>Poliestireno en bloque</b>	% Sin dato	Sin dato	Sin dato	17.5	30
<b>Viscosidad en tolueno 5,23%</b>	cm <sup>2</sup> /s 28	11	7	Sin dato	42.5
<b>Gravedad Específica</b>	g/cm <sup>3</sup> 0.94	0.94	0.94	0.93	0.94
<b>Aplicaciones Principales</b>	Modificación de asfaltos, calzado, artículos técnicos, modificación de plásticos, adhesivos.	Modificador de elastómeros para asfalto y polímeros, calzado y adhesivos.	Adhesivos, modificación de asfaltos, calzado.	Modificación de asfalto, resinas y polímeros, relleno de juntas, modelados por extrusión, calzado y adhesivos.	Modificador de impacto en polímeros, calzado.

<i>Reactivo</i>	<i>Estructura</i>	<i>Uso en la hidrogenación</i>
Acetilacetato de níquel II		Precursor catalítico.
Dibutilhidroxitolueno		Protector antioxidante para las muestras.
n-Butilítio		Cocatalizador y titulante.
Ciclohexano		Disolvente del polímero.
Disulfuro de carbono	$S=C=S$	Disolvente para muestras de infrarrojo.
Etanol		Disolvente para precipitar las muestras.
Hidrógeno	$H-H$	Reactante de la hidrogenación.
Nitrógeno	$N \equiv N$	Gas inerte para barrer y presurizar.
Tetrahidrofurano		Disolvente del catalizador.
Ácido clorhídrico	$Cl-H$	Enjuague para limpiar las muestras.

#### IV.2 Características del reactor.

El sistema consistió en un reactor de vidrio, de 1 litro de capacidad con temperatura y presión de trabajo máximas de 90 °C y 100 psi, respectivamente. Este reactor tiene una chaqueta y serpentín interior que controla la temperatura por medio de un baño de recirculación y termostato (Haake B5 y Haake F6 respectivamente). El reactor cuenta con un agitador neumático y posee una válvula de alivio como dispositivo de seguridad. La presión interna del reactor es leída y registrada por medio de un indicador digital así como de un manómetro análogo de tipo Bourdon.

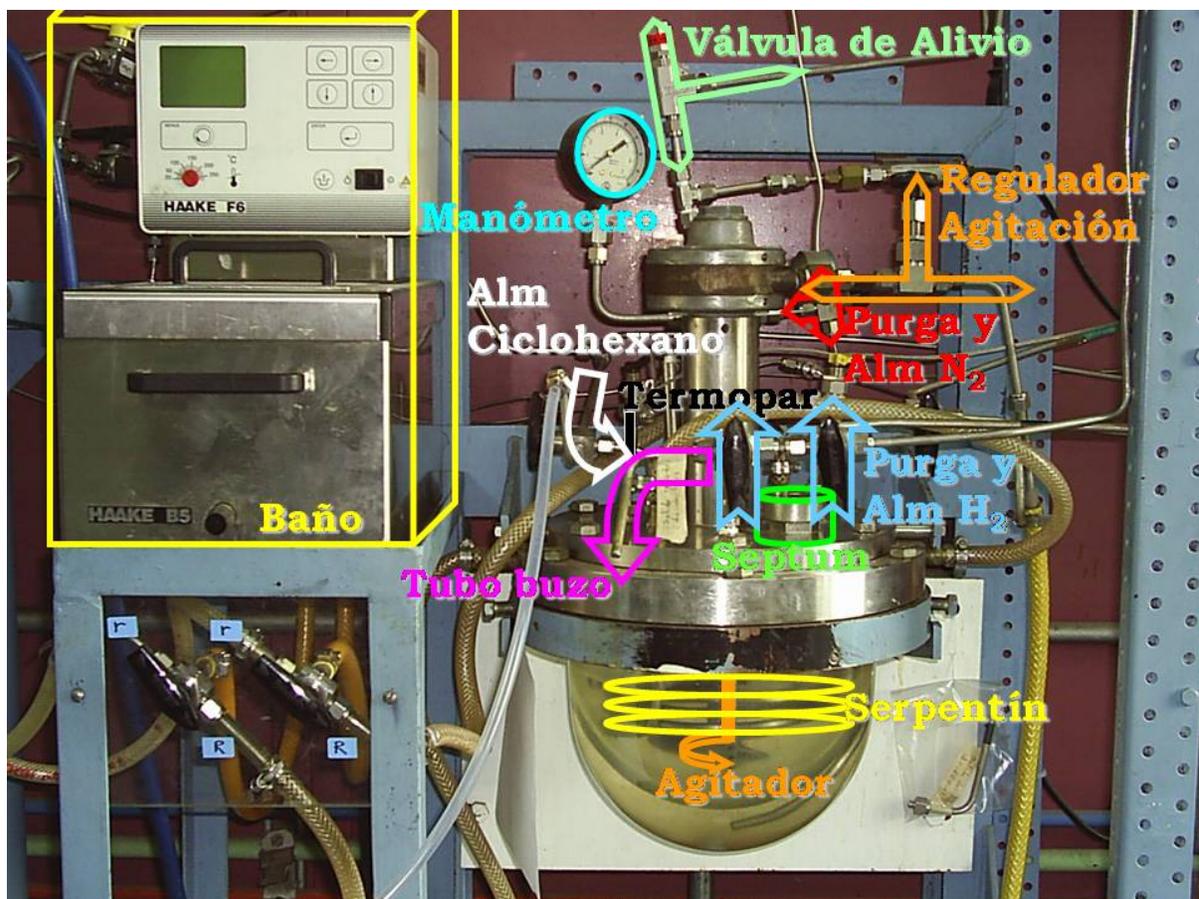


Figura 28 Equipo en el que se realizó el trabajo de hidrogenación.

#### IV.3 Pruebas preliminares del sistema.

Dado que el catalizador es un complejo formado por los precursores catalíticos acetilacetonato de níquel II y butilítio, la reacción de hidrogenación de polímeros requiere de condiciones de alta pureza con la finalidad de evitar inhibiciones del catalizador, por ello es necesario eliminar o desactivar sustancias protónicas (compuestos que disponen de átomos de hidrógeno activo como agua, alcoholes, ácidos, etc.) denominados en el presente trabajo como “venenos”; dichos venenos reaccionan con el butilítio para formar hidróxidos disminuyendo la relación de precursores catalíticos y consecuentemente se forma menos cantidad de catalizador.

Para asegurarnos de que el sistema se encuentre libre de venenos y para seguridad del operador; es necesario, hacer periódicamente determinadas labores como reactivar columnas de malla molecular y alúmina para la deshidratación de ciclohexano, hacer pruebas de hermeticidad y cambiar el septum.

#### *IV.4 Carga del polímero.*

Primero se carga el reactor con ciclohexano con una proporción de 1:10 en peso polímero:ciclohexano respectivamente. La carga del polímero (cortado en pequeños trozos) se realizó retirando el septum (la palabra septum viene del latín *saeptum* que significa entre otras cosas recinto, barrera, esclusa y compuerta<sup>21</sup>), en seguida se presuriza y barre el reactor a una presión menor a 10 psi.

Después de que el polímero se disuelve, éste es, que no se ven grumos ni pedazos translúcidos de polímero inchado, se lleva a la temperatura deseada y por medio de un procedimiento basado en una titulación colorimétrica de todas las impurezas protónicas con n-butillítio, en presencia de un indicador cromofórico se “cura el reactor”, es decir se eliminan venenos. Este proceso se “denomina titulación”.

Este indicador cromofórico a base de fenantrolina es muy útil dado que las impurezas protónicas se pueden considerar venenos ya que disminuyen o desactivan la actividad del catalizador.

Dado que el tiempo de disolución es muy grande para los diferentes polímeros la preparación del catalizador debe hacerse poco antes o mientras se titula el reactor.

#### *IV.5 Preparación del catalizador.*

Probablemente la etapa más delicada del proceso de hidrogenación es la preparación del catalizador, dado que se manejan cantidades de milimoles y es muy fácil la desactivación del mismo, es decir, los precursores catalíticos pueden reaccionar con sustancias protónicas en lugar de reaccionar entre sí para formar el catalizador. Primero se pesa la sal de acetilacetato de níquel II en atmósfera inerte, en un frasco con septum (2.5 mmol de sal por cada 100g de polímero), después se inyecta THF (secado mediante: destilación, uso de sodio metálico y ultrasonido<sup>22</sup>) por medio de una jeringa al frasco con la sal, en una proporción de aproximadamente 100 ml de THF por cada 2.7mmol de sal, por último se inyecta n-butillítio a la sal disuelta en el THF, en una proporción de 3:1 mmol, con lo que la solución cambia de un verde claro a un color marrón casi negro.

Cabe aclarar que la sal y la mayor parte de las proporciones que se usan en el presente trabajo se basaron en los resultados de un estudio previo de Escobar Barrios, Vladimir Alonso en su tesis de doctorado<sup>2</sup>. Así mismo se considera al acetilacetato de níquel II y al n-butillítico como precursores catalíticos y no como el catalizador.

#### *IV.6 Titulación y comienzo de la hidrogenación.*

La hidrogenación como tal, empieza propiamente, cuando se abre la válvula que alimenta el hidrógeno al reactor a la presión de trabajo, cabe aclarar que esta válvula se deja abierta para que el hidrógeno se encuentre en exceso, pero con un estricto monitoreo y control de la presión para mantenerla constante. La alimentación se realiza cuando el reactor ya se encuentra a la temperatura de trabajo y “titulado”, es decir, cuando no se

encuentra presente en el reactor algún agente que por su naturaleza desactive el catalizador y gracias a la presencia del indicador, el medio tiene un color rojizo bajo estas condiciones.

#### IV.7 Muestras protección, enjuague y nomenclatura.

Con el fin de monitorear la reacción se tomaron diferentes muestras a diferentes tiempos, precipitándolas con etanol. Así mismo, para evitar la degradación de las muestras y eliminar cualquier residuo del catalizador o precursores catalíticos las muestras se enjuagaron con una solución de HCl 1.1M (6mmol de HCl por cada mmol de catalizador) y se protegieron con BHT (0.8g de BHT por cada 100g de polímero) ya que con esto nos aseguramos de que no quede ningún sitio activo en alguna cadena polimérica que promueva la degradación del material.

Cada muestra se etiquetó con una clave y en el presente trabajo se llevó la siguiente nomenclatura: Los primeros dos dígitos, el número de hidrogenación del polímero; los siguientes 3 a 4 dígitos, el nombre comercial del polímero sin la palabra Solprene y los últimos dos dígitos, designan el número de muestra a un determinado tiempo. Por ejemplo: la primera muestra, al tiempo cero de la tercera hidrogenación del polímero Solprene 1205 tiene la clave 03120501 ver ejemplo Figura 29.

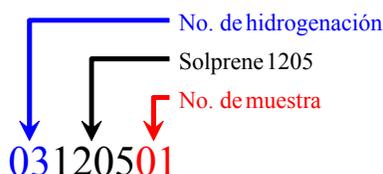


Figura 29 Ejemplo de nomenclatura utilizada.

#### IV.8 Preparación de las muestras para su caracterización.

##### IV.8.1 GPC.

El equipo utilizado fue un cromatógrafo de líquidos HP 1090, equipado con columnas de gel (105 y 104 Å), utilizando THF como eluyente (1 ml/min a 35 °C).

Para la técnica de GPC se disolvieron 26 mg de polímero en 10 ml de THF, una vez disueltos la solución se hizo pasar por un filtro milipore de 0.45 µm, para el caso del Solprene 1205 no se realizaron todos los GPC para todas las muestras, pues para los fines perseguidos en este estudio no es necesario la recopilación de tantos datos; así pues, se seleccionaron de acuerdo a su porcentaje de saturación y solubilidad, dado que a porcentajes altos de saturación, su solubilidad es menor hasta llegar a ser insolubles. Se intentó cambiar de disolvente pero las muestras no presentaron mejor solubilidad en disolvente alguno.

Para los polímeros Solprene 411, 416, 1430 y 4318 se llevó a cabo la técnica para todas las muestras, salvo para la 01431803 al ser insoluble.

El decremento de la solubilidad, conforme aumenta la saturación, se puede atribuir a un mejor orden y empaquetamiento de las cadenas poliméricas puesto que un mejor arreglo requiere mayor energía para poder solubilizar el material.

#### IV.8.2 DSC.

El equipo utilizado fue un calorímetro diferencial de barrido DuPond – 910.

Para cada muestra se pesaron aproximadamente 10 mg de polímero en una celda previamente tarada, ésta se colocó sobre la cámara de medición junto a la celda de referencia, así pues, se programó el equipo para que calentara la muestra desde -130 °C hasta 130 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto. La muestra se llevó hasta los -130 °C con nitrógeno líquido.

#### IV.8.3 FT-IR.

El equipo en el que se realizaron las mediciones fue un infrarrojo de la marca Perkin/Elmer 1605 FT-IR equipado con una celda de bromuro de potasio (KBr).

Para el análisis de FT-IR se disolvieron aproximadamente 20 mg de muestra en 2 ml de disulfuro de carbono, se esperó a que se disolviese completamente y se realizó la medición. Una vez más; la solubilidad juega un factor muy importante, pues las muestras que no se pudieron disolver, no se caracterizaron por este método.

#### IV.9 Condiciones de operación

A continuación en la Tabla 10 se enlistan las condiciones de trabajo para las hidrogenaciones de las cuales se hablarán en el presente trabajo, las temperaturas a las cuales se realizaron, la presión y el tiempo de reacción hasta donde fue posible hacer su caracterización por la técnica de FT-IR debido a la poca solubilidad que presentaron las muestras a tiempos mayores de hidrogenación.

Cabe aclarar que se realizaron una mayor cantidad de hidrogenaciones de las que se muestran en la Tabla 10, sin embargo, las que se encuentran en esta tabla son las de mayor interés para el presente trabajo, así mismo, se realizaron y se presentan una mayor cantidad de hidrogenaciones con Solprene 1205 debido a que sirvió de polímero exploratorio para llevar a cabo la hidrogenación y confirmar repetitividad del procedimiento experimental.

Tabla 10 Condiciones generales de operación.

Clave	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Tiempo (min)
05 1205	70	40	60
09 1205	80	40	120
11 1205	60	40	35
14 1205	50	40	25
01 1430	60	40	55
01 4318	60	40	55
01 411	60	40	55
01 416	60	40	90

## V RESULTADOS.

### V.1 Resultados de GPC.

En la Tabla 11 se muestran el peso molecular promedio en peso, peso molecular promedio en número y polidispersidad de los diferentes materiales obtenidos mediante la técnica de GPC.

Para mayores detalles todas las distribuciones para los diferentes materiales se presentan en la sección de anexos.

Como se puede apreciar, los pesos moleculares tienen un muy ligero aumento que se puede atribuir a la adición de hidrógeno, pero no representa un gran cambio, esto aunado al hecho de que la polidispersidad de las muestras presentan cambios marginales nos indica que no hubo entrecruzamiento ni rupturas pues se verían claramente como cambios considerables en el peso molecular y en la polidispersidad.

Con estos cambios marginales puede entonces afirmarse que la reacción de hidrogenación bajo las condiciones del presente trabajo puede considerarse como una reacción suave.

Tabla 11. Principales resultados obtenidos mediante la técnica de GPC.

Clave	Mw	Mn	D
1205	91,953	89,395	1.0286
06120501	90,634	87,975	1.0302
05120502	93,679	91,065	1.0287
01143001	301,680	242,140	1.2459
01143002	288,180	245,800	1.1724
01143003	284,370	241,600	1.1770
01431801	86,951	846,560	1.0271
01431802	88,817	865,380	1.0263
01431803*			
416	230,650	218,070	1.0577
0141602	244,580	227,770	1.0741
0141603*	No		
411	381,370	358,010	1.0653
0141102	413,140	382,960	1.0788
0141103	449,060	405,760	1.1067

\*No se disolvió.

## V.2 Resultados de DSC.

En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos del análisis térmico de los polímeros, así como el porcentaje de cristalinidad obtenido mediante la Ecuación 6 . En la sección de anexos se presentan sus correspondientes termogramas.

**Tabla 12 Resultados obtenidos de la técnica de DSC.**

<b>Clave</b>	<b><math>T_g</math> 1 °C</b>	<b><math>T_g</math>2 °C</b>	<b><math>T_f</math> °C</b>	<b><math>\Delta H</math> J/g</b>	<b>T Cristalización °C</b>	<b>%Cristalinidad</b>
<b>05120501</b>	-85.8					
<b>05120504</b>	-15.6		43.7	22.2	31.4	7.6
<b>05120506</b>	21.3		90.4	33.4	72.8	11.5
<b>05120508</b>	25.0		93.7	35.0	77.9	12.1
<b>05120509</b>	20.7		94.5	43.0	79.5	14.8
<b>01143001</b>	-80.8	20.5				
<b>01143002</b>	-83.7	27.3				
<b>01143003</b>	-83.8	19.3				
<b>01431801</b>	-88.9					
<b>01431803</b>			63.1	14.5	43.9	5.0
<b>0141601</b>	-85.8					
<b>0141602</b>	5.0		38.2	3.4	31.5	1.2
<b>0141603</b>			56.3	19.9	19.4	6.9
<b>0141101</b>	-86.7	28.8				
<b>0141102</b>	-83.8	23.5				
<b>0141103</b>	53.2					

### V.3 Resultados de FT-IR.

En la Tabla 13 se presenta la absorbancia a las longitudes de onda de 965<sup>23</sup> y 910<sup>23</sup> cm<sup>-1</sup> correspondientes a los enlaces C=C 1-4 *trans*<sup>23</sup> y 1-2 *vinilos*<sup>23</sup> de polibutadieno de los diferentes materiales respectivamente; así mismo, en la sección de anexos se encuentran los espectros de los diferentes materiales que aparecen en la tabla.

Debido a la baja definición de C=C *cis de polibutadieno* no fue posible su evaluación, en otras palabras, la longitud de onda que manifiesta este enlace también lo hace otro y por lo tanto, no es característico inequívoco del isómero *cis*.

Tabla 13

<b>Clave</b>	<b>peso mg</b>	<b>A @ 965 cm<sup>-1</sup></b>	<b>A @ 910 cm<sup>-1</sup></b>
<b>1205</b>	Ver	Anexo	Tabla 15
<b>01143001</b>	22.00	0.42030	0.10760
<b>01143002</b>	22.00	0.41670	0.10700
<b>01143003</b>	22.00	0.40470	0.10360
<b>01431801</b>	99.70	0.41510	0.15070
<b>01431802</b>	10.00	0.30090	0.02210
<b>01431803</b>	10.03	0.14980	0.01500
<b>0141601</b>	20.90	0.42580	0.13790
<b>0141602</b>	20.20	0.36910	0.02410
<b>0141603</b>	20.50	0.19560	0.01550
<b>0141101</b>	20.20	0.44720	0.16190
<b>0141102</b>	20.10	0.41520	0.06030
<b>0141103</b>	20.80	0.30880	0.01970

## VI ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En esta sección se presenta un ejemplo de cálculo (Figura 30) para el análisis de los resultados obtenidos por la técnica de FT-IR. Mediante estos cálculos, se puede determinar el porcentaje de enlaces 1-4 *trans* y 1-2 *vinilo* así como el porcentaje de saturación global. Cabe señalar que los cálculos se hicieron en referencia a un polibutadieno estándar cuya microestructura es conocida<sup>23</sup>.

Con la primera muestra de cada hidrogenación se obtuvieron los factores de absorptividad, de acuerdo con las siguientes expresiones para 1-4 *trans* y 1-2 *vinilo*:

Ecuación 7

$$FT = \%T \cdot \left( \frac{M}{HT} \right)$$

Ecuación 8

$$FV = \%V \cdot \left( \frac{M}{HV} \right)$$

Donde:

*FT* y *FV* son los factores de absorptividad de *trans* y de vinilos respectivamente.

*%T* y *%V* son los porcentajes de *trans* y de vinilos reportado en el estándar<sup>2</sup>.

*M* es la cantidad de muestra pesada en mg.

*HT* y *HV* son las absorbancias obtenidas de *trans* y de vinilos.

Una vez calculados los factores de absorptividad con las absorbancias de las demás muestras se evaluó su microestructura mediante las siguientes expresiones:

Ecuación 9

$$\%Ti = \frac{FT \cdot HT_i}{Mi}$$

Ecuación 10

$$\%Vi = \frac{FV \cdot HV_i}{Mi}$$

Donde:

*FT* y *FV* son los factores de absorptividad de *trans* y de vinilos respectivamente.

*%Ti* y *%Vi* son los porcentajes de *trans* y de vinilos de las muestras.

*Mi* cantidad de cada muestra en mg.

*HTi* y *HVi* son las absorbancias obtenidas de *trans* y vinilos para cada muestra.

Se definió el “porcentaje de saturación global” mediante la siguiente expresión:

Ecuación 11

$$\%SG = \left[ 1 - \left( \frac{\%Ti + \%Vi}{\%Tf + \%Vf} \right) \right] \cdot 100$$

Donde:

*%SG* es el porcentaje de saturación global de las muestras.

*%Ti* y *%Vi* son los porcentajes de *trans* y de vinilos de las muestras.

*%Ti* y *%Vi* son los porcentajes de *trans* y de vinilos de la última muestra.



Estos mismos cálculos (Figura 30) se realizaron para cada una las demás hidrogenaciones como se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14

<i>Clave</i>	<i>t min</i>	<i>Peso mg</i>	<i>HT</i>	<i>HV</i>	<i>%T</i>	<i>%V</i>	<i>%ST</i>	<i>%SV</i>	<i>%G</i>
<b>1205</b>	Ver	anexo	Tabla 16						
<b>01143001</b>	0	22.00	0.4203	0.1076	49.00	10.00	0.00	0.00	0.00
<b>01143002</b>	20	22.00	0.4167	0.1070	48.58	9.94	0.86	0.56	0.81
<b>01143003</b>	55	22.00	0.4047	0.1036	47.18	9.63	3.71	3.72	3.71
<b>01431801</b>	0	99.70	0.4151	0.1507	49.00	10.00	0.00	0.00	0.00
<b>01431802</b>	20	10.00	0.3009	0.0221	35.41	1.46	27.73	85.38	37.50
<b>01431803</b>	55	10.03	0.1498	0.0150	17.58	0.99	64.13	90.11	68.53
<b>0141601</b>	0	20.90	0.4258	0.1379	49.00	10.00	0.00	0.00	0.00
<b>0141602</b>	20	20.20	0.3691	0.0241	43.95	1.81	10.31	81.92	22.45
<b>0141603</b>	55	20.50	0.1956	0.0155	22.95	1.15	53.17	88.54	59.16
<b>0141101</b>	0	20.20	0.4472	0.1619	49.00	10.00	0.00	0.00	0.00
<b>0141102</b>	33	20.10	0.4152	0.0603	45.72	3.74	6.69	62.57	16.16
<b>0141103</b>	90	20.80	0.3088	0.0197	32.86	1.18	32.94	88.18	42.30

De la Figura 31 a la Figura 33 se puede apreciar gráficamente (t min Vs porcentajes de saturación) las tendencias del polímero Solprene 1205.

Como se muestran claramente, tanto en la tablas como en las Figuras, se logró llevar a cabo la hidrogenación catalítica homogénea de los polímeros modelo, donde se observa que conforme aumenta el tiempo de reacción, el porcentaje de saturación también aumenta.

Se puede apreciar en la Figura 32 y Figura 31, que es mucho más rápida la saturación de los enlaces vinilo que de los enlaces trans, ésto se puede atribuir al arreglo estérico de los isómeros, es decir, las interacciones espaciales catalizador isómero son mas fáciles de llevar con los isómeros de vinilo pues se encuentran más expuestos en la cadena polimérica de lo que se encuentran los trans. Así también, en los enlaces vinilo se puede apreciar una tendencia asintótica conforme avanza la reacción misma que no apunta a un cien porciento de saturación, tendencia que se puede atribuir una vez más al arreglo estérico, pues al ya no haber casi enlaces vinilo aunado al hecho de que la cadena polimérica se encuentra con un mayor orden y un empaquetamiento mas estrecho hace menos probable el que se den interacción isómero catalizador.

Por lo antes dicho y debido a la práctica experimental se nota que la solubilidad y la viscosidad tienen un papel muy importante y debiesen ser el objeto de estudio de experimentos posterior a este trabajo que permitan dilucidar su importancia.

Respecto al porcentaje de saturación global (Figura 33), su tendencia se debe mayoritariamente a la saturación de los enlaces trans (Figura 31) que a la de los vinilos (Figura 32) dado que los enlaces trans se encuentran en una mayor proporción al inicio de la reacción (1 a 5), sin embargo no se puede menospreciar la contribución de los enlaces vinilo, pues en el porcentaje de saturación global (Figura 33) se aprecian tendencias más suaves y un mayor porcentaje de saturación de lo que se aprecian en la saturación de enlaces trans.

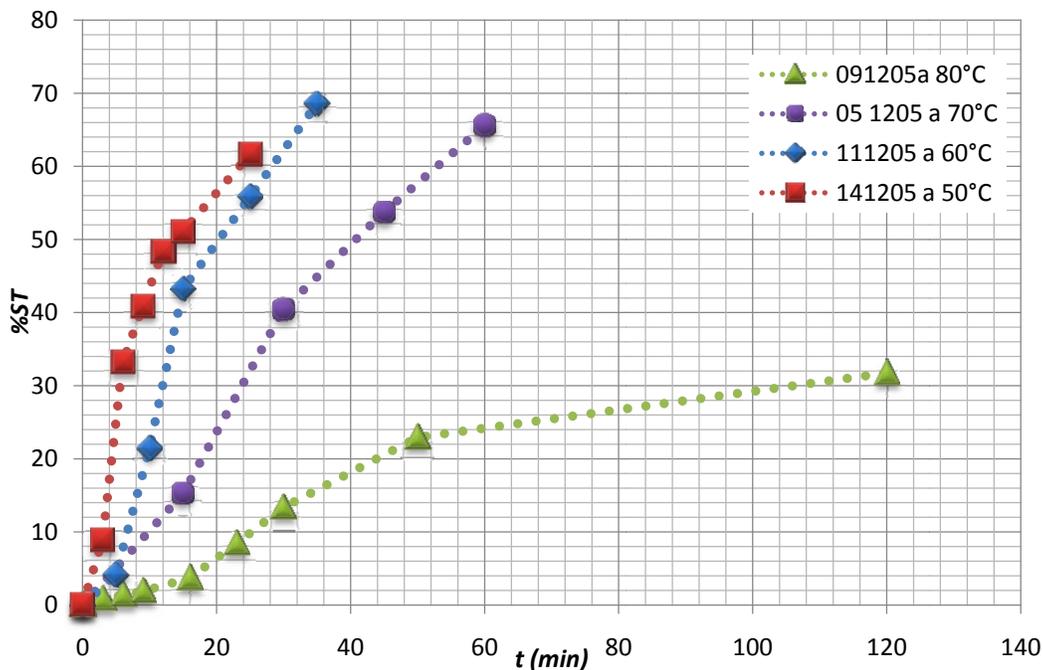


Figura 31 Tiempo contra porcentaje de enlaces trans global para el polímero 1205

En la Figura 32 se muestra como cambia el porcentaje de saturación para los enlaces vinilos del Solprene 1205 a diferentes temperaturas conforme transcurre el tiempo, además como ya se había comentado se nota que para porcentajes de saturación de vinilos superiores al 80% la tendencia cambia rápidamente de una tendencia en aumento a una asintótica esto debido a que prácticamente todos los enlaces vinilo ya se han saturado con lo que también se puede concluir que mediante el proceso empleado en el presente trabajo no se puede obtener un porcentaje de saturación del 100%.

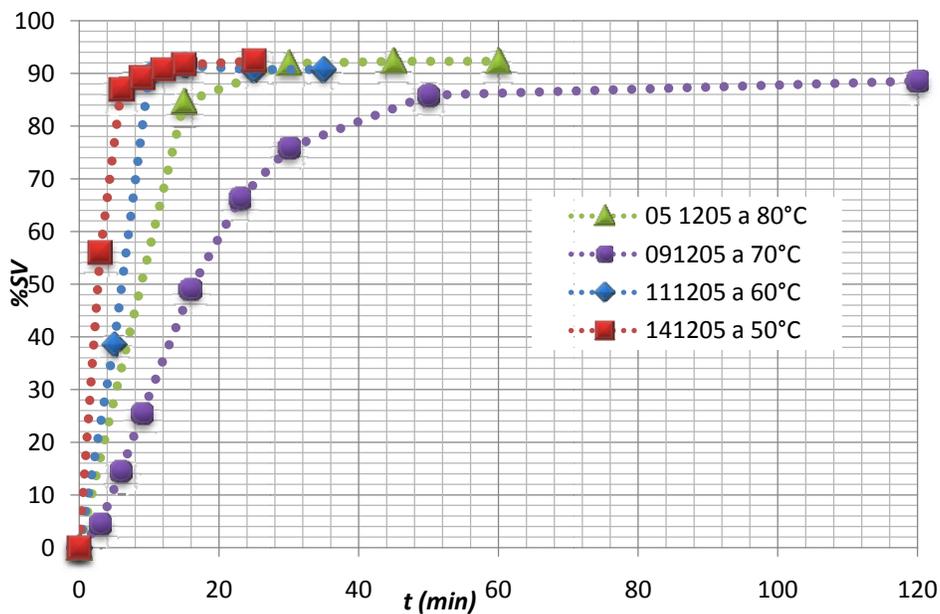


Figura 32 Tiempo contra porcentaje de saturación de enlaces vinilos para el polímero 1205.

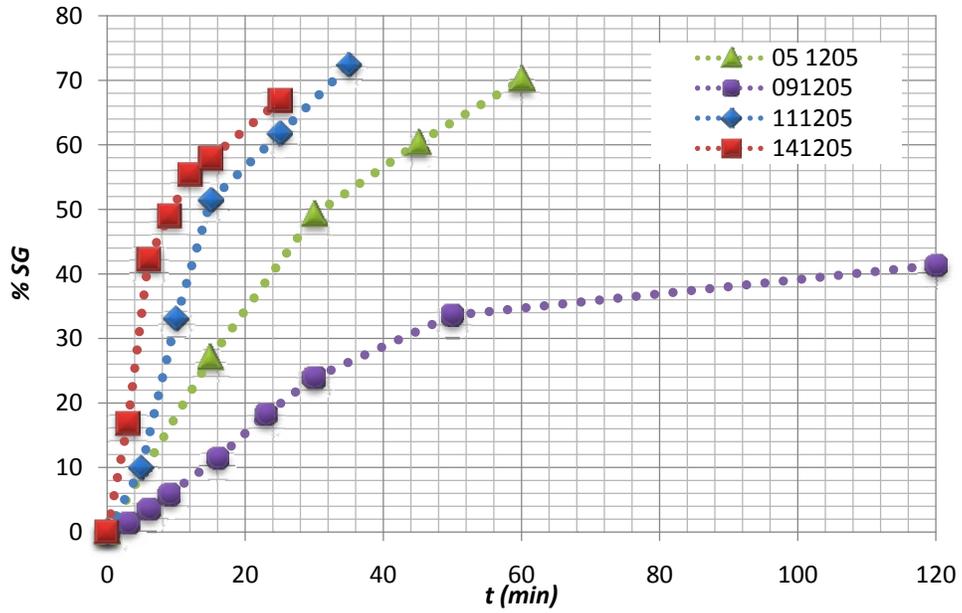


Figura 33 Tiempo contra porcentaje de saturación global para el polímero 1205.

Las gráficas (t Vs %S) de los demás polímeros se encuentran en la sección Apéndice IX.1.

Una vez determinado el grado de saturación para los diferentes materiales se pueden hacer gráficas que nos muestran como varían las propiedades térmicas respecto a su grado de saturación.

Para el caso del polímero modelo precursor Solprene 416 muestra solamente una Tg, con un porcentaje de saturación global (%SG) de 22% se aprecia tanto Tg como punto de fusión (Tf), ésto nos indica que este material pasa de una morfología amorfa a una semicristalina y consecutivamente a un 59% de porcentaje de saturación global (%SG) únicamente presenta Tf indicando que pasa a una morfología cristalina.

Es decir en la Figura 34 se muestra la evolución morfológica del polímero Solprene 416 conforme se hidrogena, así pues, pasa de amorfo a semicristalino terminando como cristalino lo que se ve claramente ya que al principio solo presenta Tg, después tanto Tg como Tf y finalmente únicamente Tf.

En otras palabras el polímero 416 solo presenta Tg, el polímero 416 hidrogenado al 22% presenta tanto Tg como Tf y el polímero 416 hidrogenado al 59% presenta únicamente Tf.

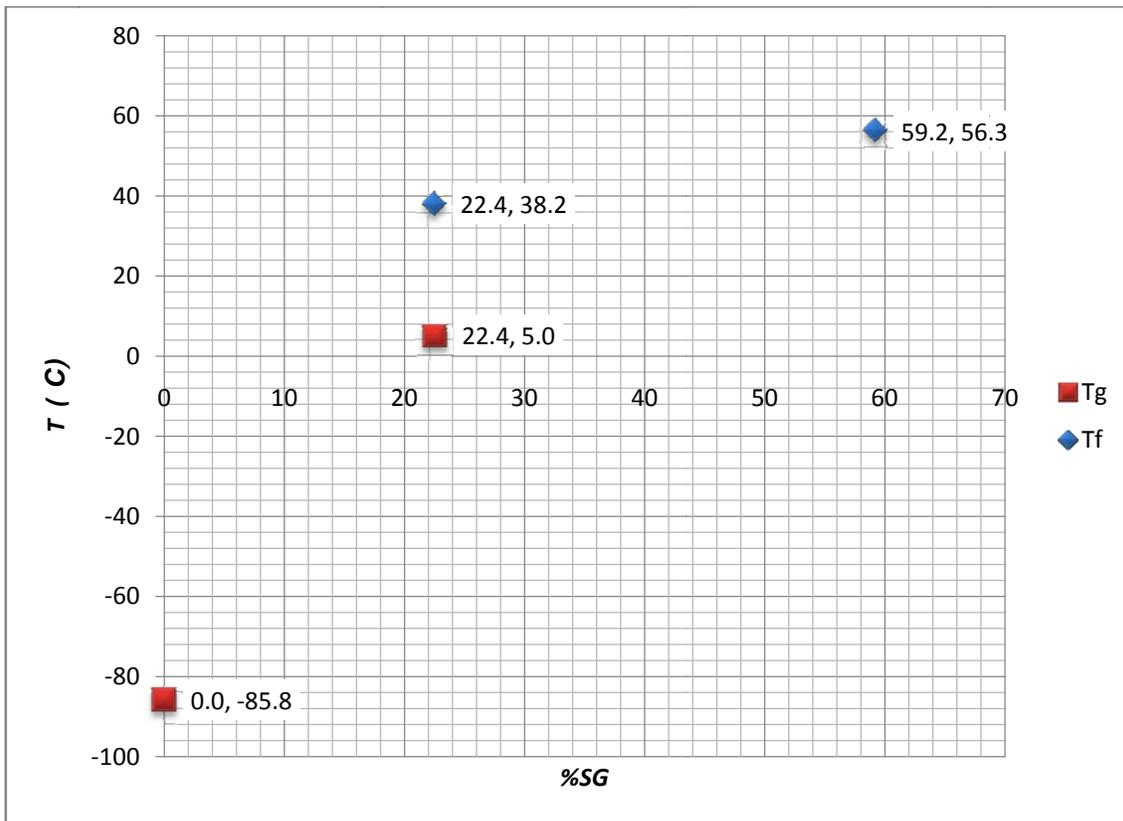


Figura 34 Cambios del comportamiento térmico respecto a la saturación del polímero Solprene 416.

En el polímero precursor Solprene 411 se aprecian dos Tg, este al tener un porcentaje de saturación global (%SG) de 16% prácticamente mantiene los mismos valores de sus Tg, sin embargo, para un porcentaje de saturación global (%SG) de 53% solo se aprecia una Tg con lo que se puede hablar de un cambio dentro de la morfología del material, así pues, si tiene dos Tg; se puede hablar de dos arreglos amorfos de cadenas por separado y conforme aumenta el porcentaje de saturación estos dos arreglos pasan a formar uno solo, esto se pone de manifiesto que efectivamente al hidrogenar el polímero los arreglos de la cadena poliméricas se acomodan de forma más ordenada y compacta.

Ordenadas pues aumenta la temperatura de transición vítrea de 29 a 53 y compacta pues los dos arreglos amorfos por separado que se manifiestan como dos Tg pasan a formar uno solo arreglo amorfo presentando solamente una Tg.

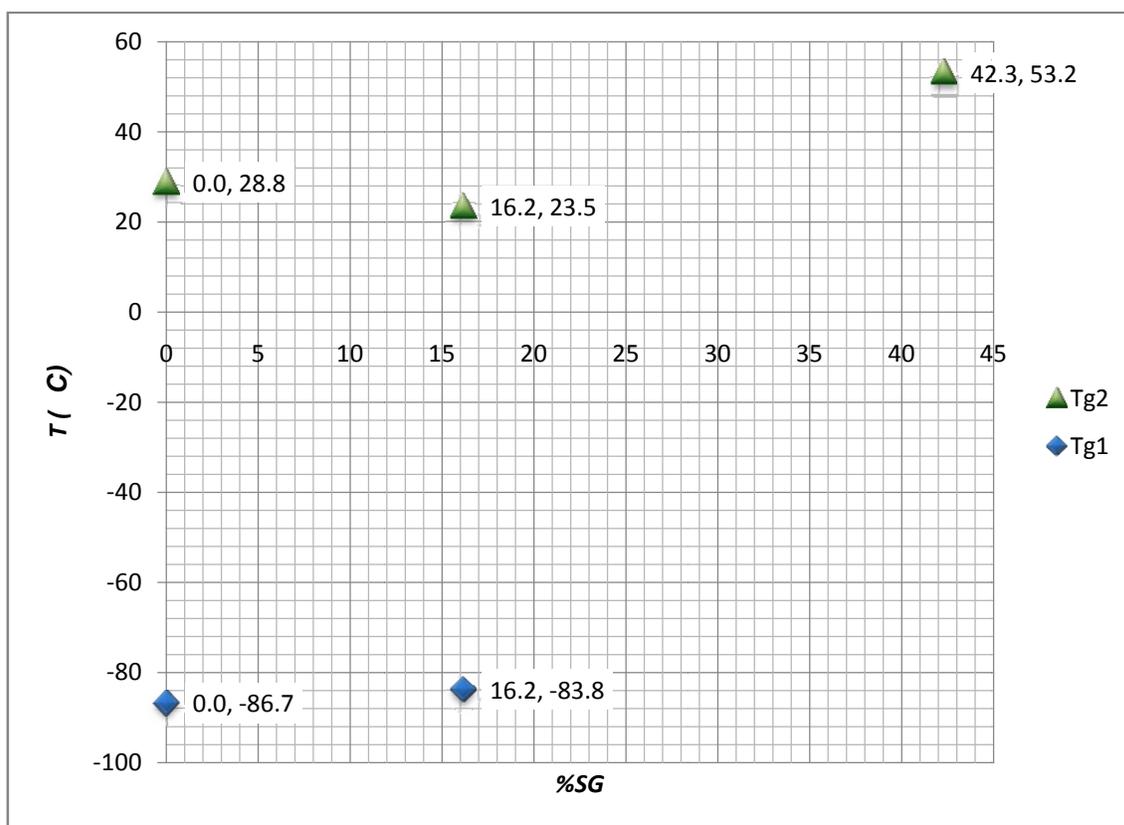


Figura 35 Cambios del comportamiento térmico respecto a la saturación del polímero Solprene 411.

Cuando el porcentaje de saturación global (%SG) del polímero precursor Solprene 4318 es del 63% presenta una morfología cristalina; dado que únicamente presenta Tf, contrastando con su morfología amorfa cuando aun no se hidrogena. Nuevamente la hidrogenación permite al polímero acomodarse de una forma más compacta y ordenada como se pone contundentemente de manifiesto en esta gráfica.

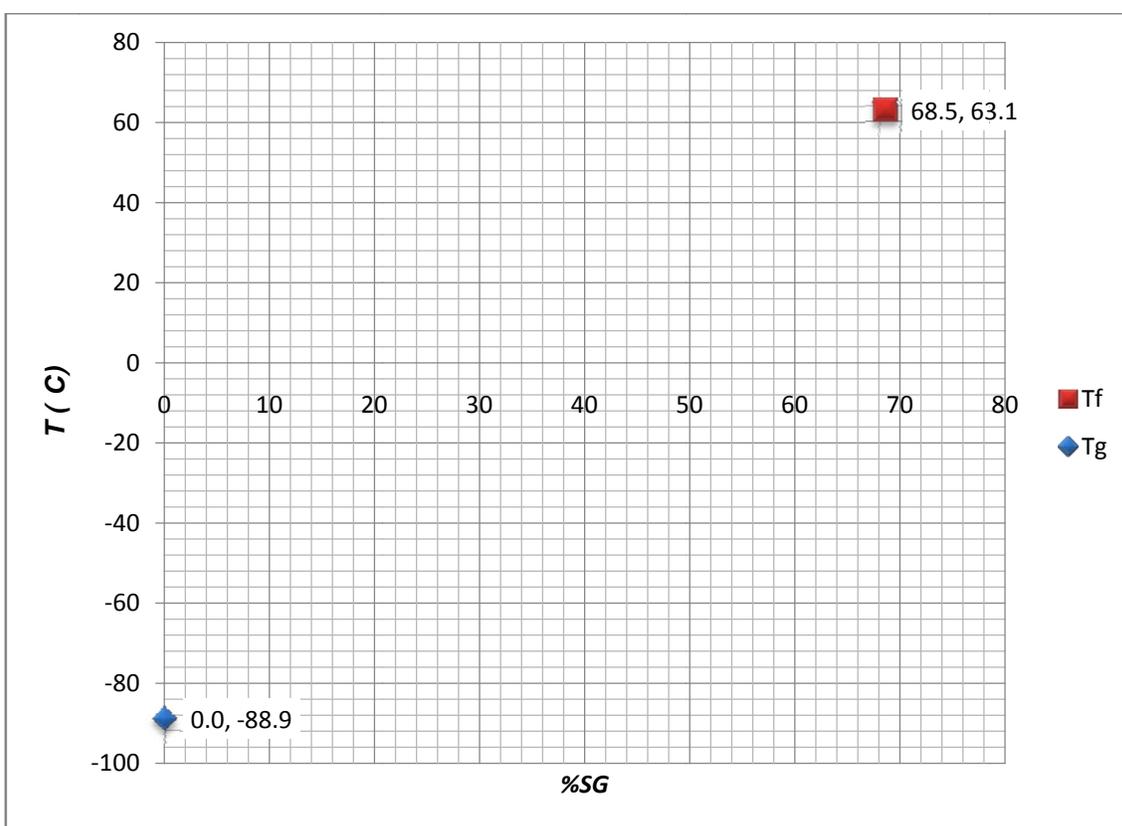


Figura 36 Cambios del comportamiento térmico respecto a la saturación del polímero Solprene 4318.

El polímero precursor Solprene 1205 solo presenta una Tg con lo que se le puede considerar amorfo, no sucede lo mismo con sus correspondientes hidrogenados que presentan un carácter semicristalino, al presentar tanto Tg como Tf, por lo menos de un porcentaje de saturación global (%SG) de 27% hasta 70% así también, hágase notar que para un porcentaje de saturación global (%SG) de entre 49% y 79% la Tg y la Tf de los materiales ya no varían de una forma tan marcada.

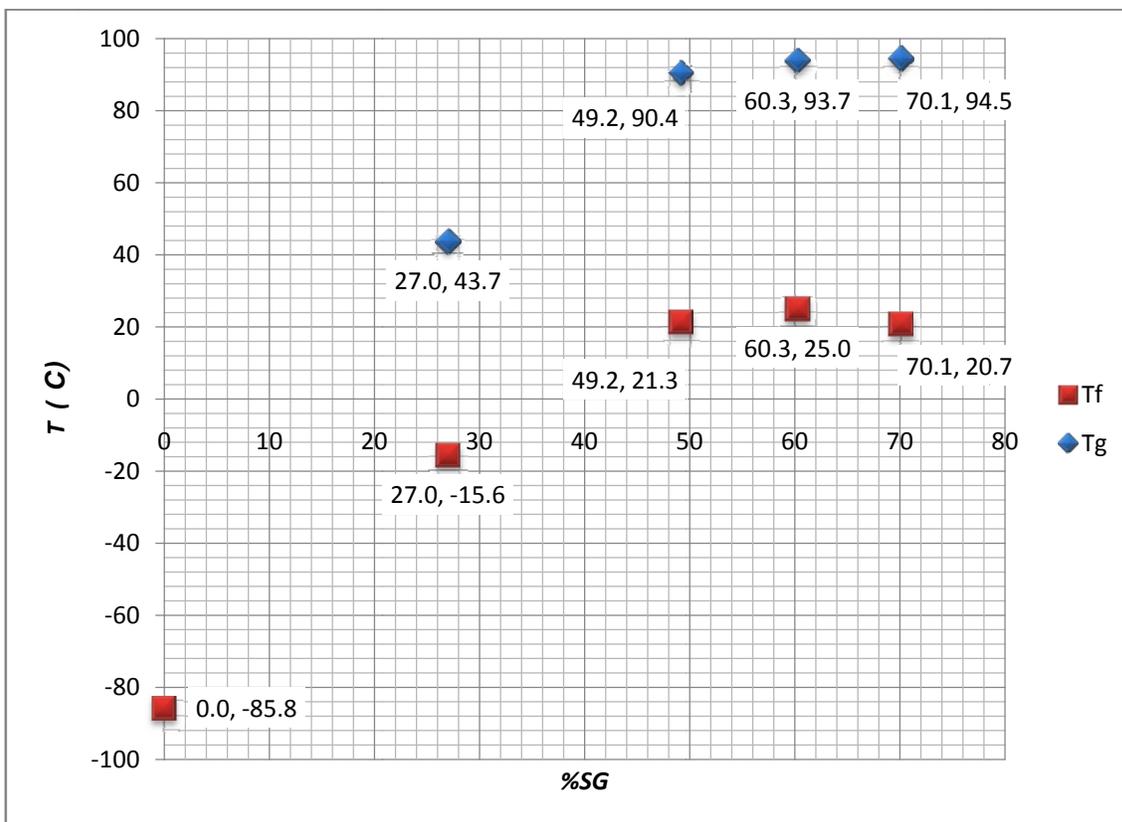


Figura 37 Cambios del comportamiento térmico respecto a la saturación del polímero Solprene 1205.

Como se pone de manifiesto el polímero precursor Solprene 1430 y sus correspondientes hidrogenados para valores muy bajos de %SG no se puede apreciar un cambio en su comportamiento térmico ni morfológico.

Cabe mencionar que el polímero 1430 fue por mucho el polímero que tardo más tiempo en disolverse y aunque no se evaluó en el presente trabajo esta variable, se puede ver en la Tabla 9 que la viscosidad al 5% en tolueno es la mayor de entre los polímeros que se hidrogenaron. Con estos datos y resultados, pero haciendo notar que es necesario un estudio mas detallado de estas variables, se puede afirmar que debido a la poca solubilidad y consecuentemente alta viscosidad, la hidrogenación se ve muy afectada por estas variables, esto se puede atribuir a que es más difícil que se den encuentros C=C catalizador en soluciones más viscosas que en soluciones menos viscosas.

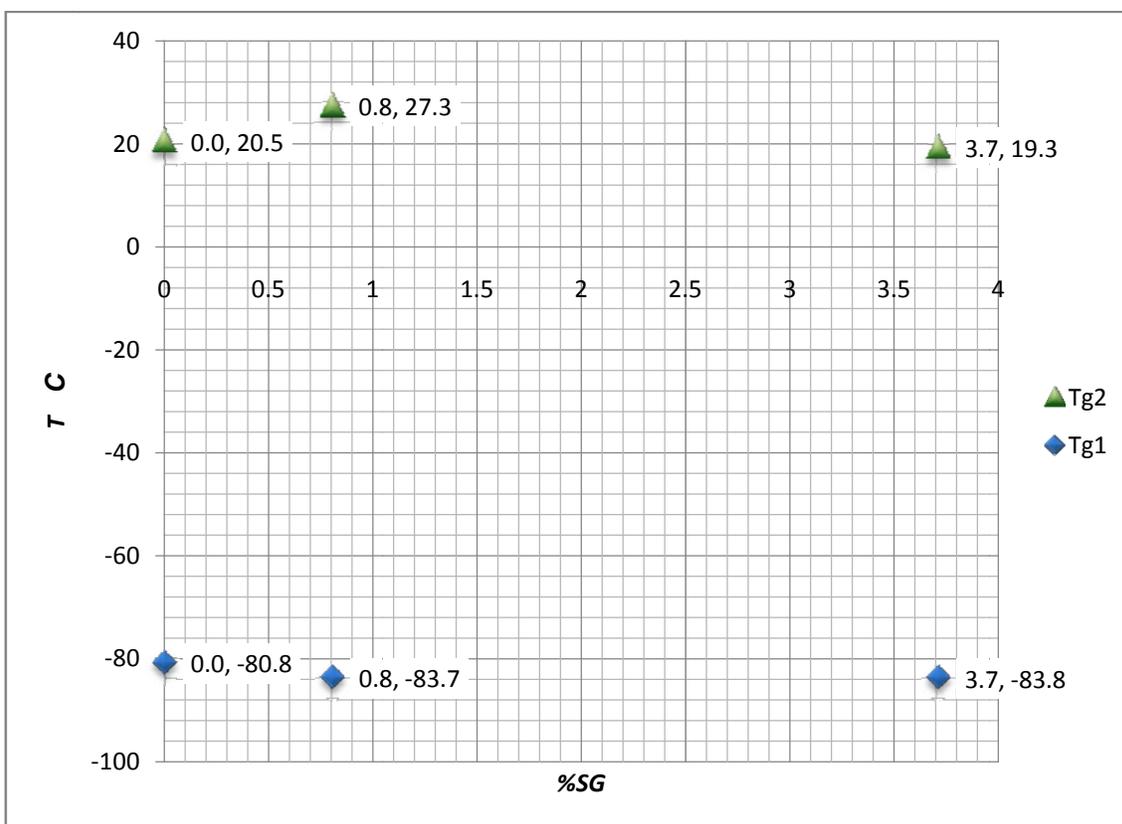


Figura 38 Cambios del comportamiento térmico respecto a la saturación del polímero Solprene 1430.

En la siguiente gráfica se presenta el porcentaje de saturación de los isómeros trans y vinilos (%ST y %SV respectivamente) y el porcentaje de saturación global (%SG) de los polímeros modelo Solprene 411 y 416 a diferentes tiempos.

Dado que el Solprene 411 y 416 tienen forma de estrella y solo cambian en peso molecular, es prudente hacer esta gráfica y observar que el peso molecular sí afecta el porcentaje de saturación de los isómeros y el global. Así pues, para diferentes pesos moleculares se puede obtener el mismo porcentaje de saturación, pero a diferentes tiempos. Si el peso molecular es mayor el avance de la reacción será menor. Figura 39.

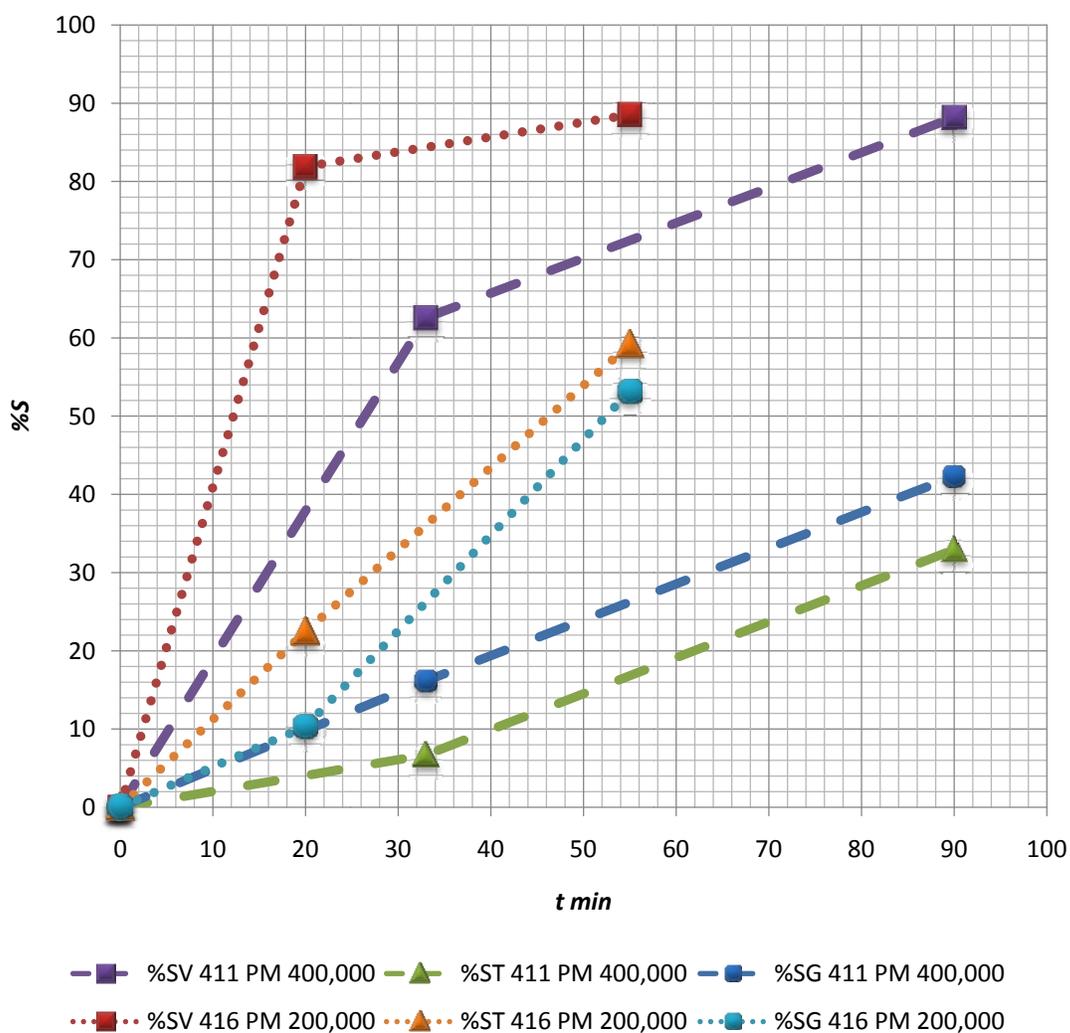


Figura 39

Otras gráficas interesantes son las de cristalinidad contra % de saturación para los polímeros Solprene 1205 y 416 donde básicamente se aprecia que para un porcentaje de saturación global (%SG) mayor, mayor será su porcentaje de cristalinidad. Esto también se puede atribuir a que a porcentajes mayores de hidrogenación es más fácil que la cadena polimérica se ordene de una forma más ordenada y compacta.

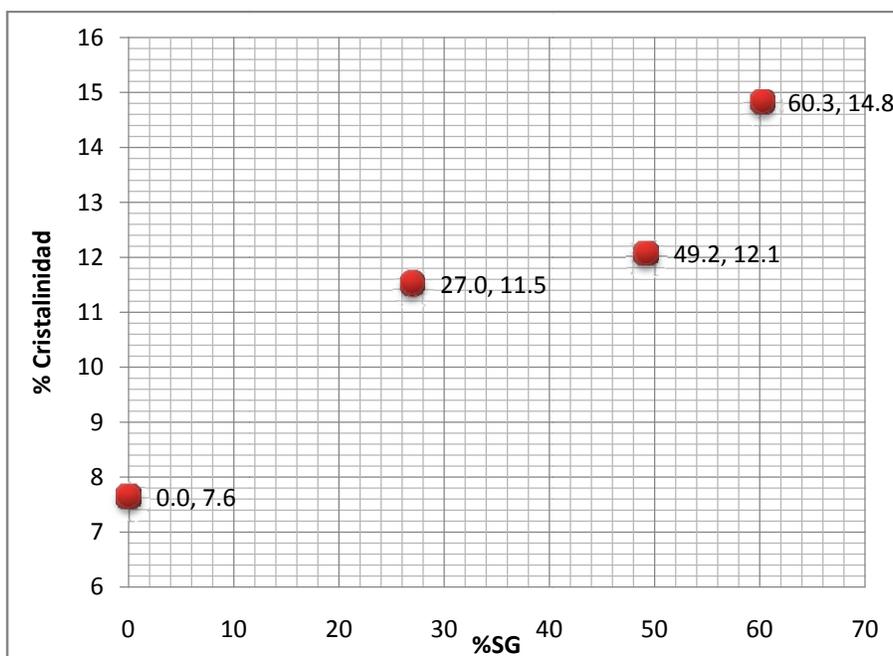


Figura 40 Comportamiento de la cristalinidad del polímero Solprene 1205 respecto al %SG.

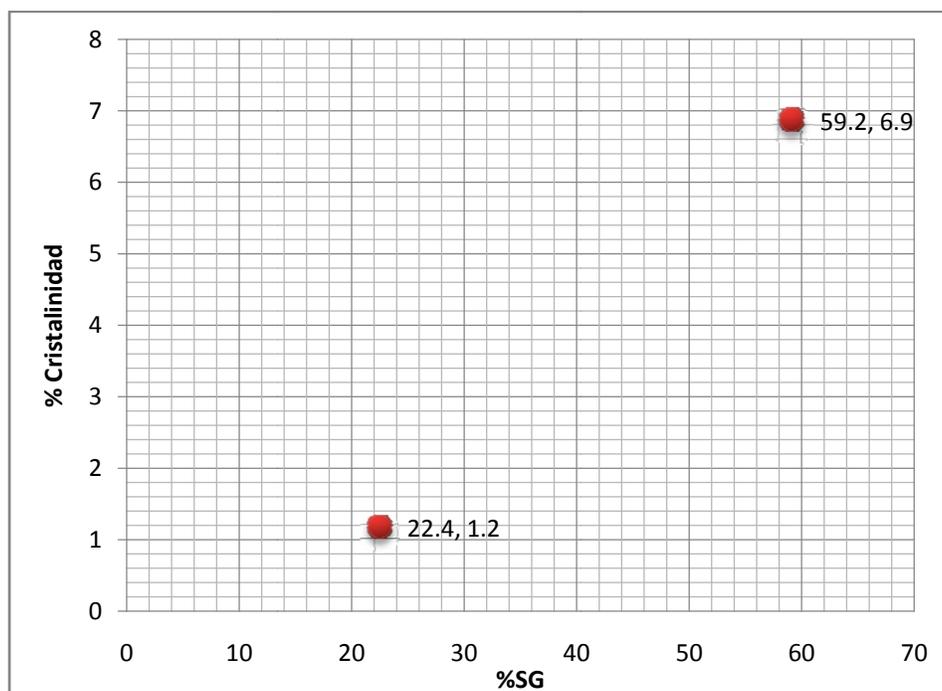


Figura 41 Comportamiento de la cristalinidad del polímero Solprene 416 respecto al %SG.

En la Figura 42 se muestra el porcentaje de saturación global (%SG) de los diferentes polímeros a diferentes tiempos todo hidrogenados a 60°C con lo cual se puede observar que todos presentan conversiones diferentes para un mismo tiempo, así pues, la hidrogenación catalítica homogénea usando un catalizador de níquel II bajo las condiciones de trabajo del presente trabajo no es igual para los diferentes polímeros precursores.

Estas diferencias se pueden atribuir, a los diferentes peso moleculares de los polímeros, a su estructura macromolecular (lineales o en forma de estrella), a su morfología y muy probablemente también a su solubilidad y consecuente viscosidad.

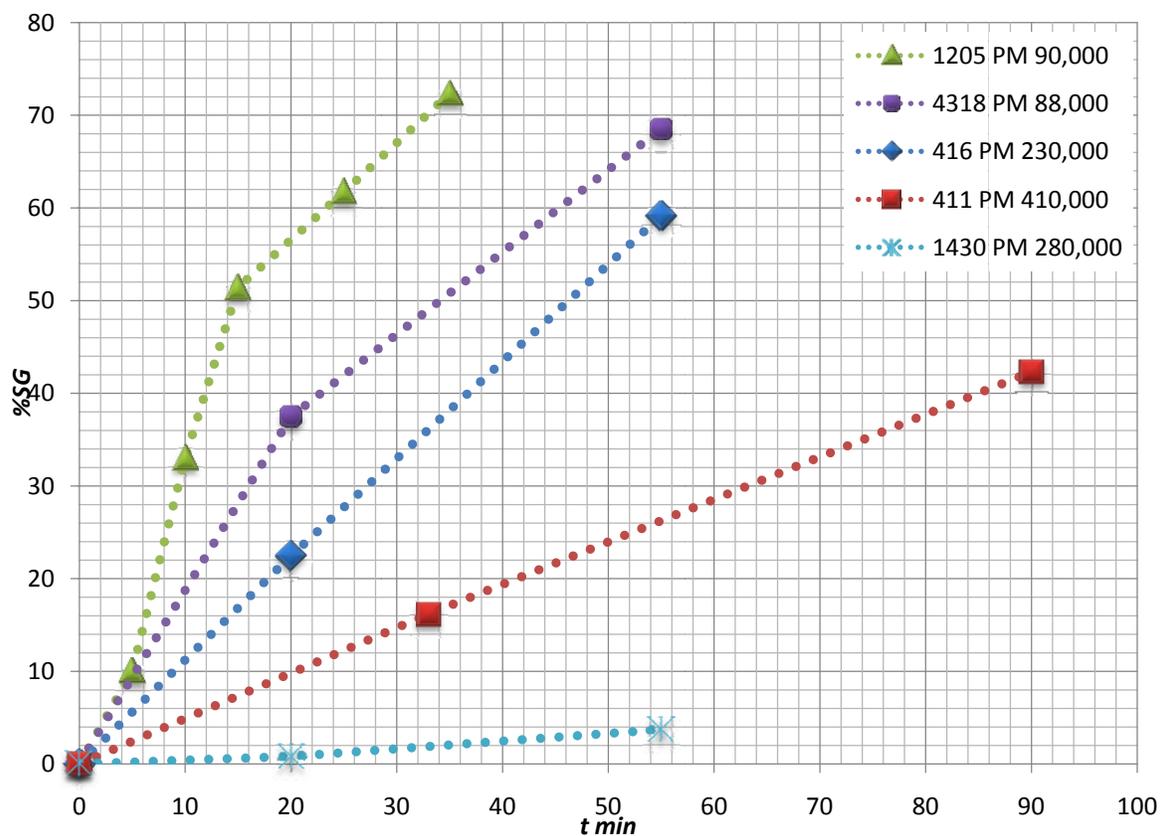


Figura 42

## ***VII CONCLUSIONES.***

La hidrogenación catalítica homogénea de polímeros modelo lineales y en forma de estrella usando un catalizador organometálico de níquel fue posible, se realizó y evaluó su grado de saturación mediante la caracterización por FT-IR.

La caracterización por GPC muestra cambios marginales del peso molecular promedio en número y peso molecular promedio en peso así, como de la polidispersidad, con lo que se puede concluir que el proceso de hidrogenación catalítica homogénea mediante el uso de un catalizador organometálico de níquel es un proceso suave que no implica rupturas o entrecruzamiento de cadenas.

Entre mayor sea el porcentaje de saturación, mayor será el de cristalinidad, debido a que las cadenas poliméricas se pueden empaquetar de una manera más regular y ordenada.

Con el uso de este catalizador, el porcentaje de saturación depende del polímero modelo precursor debido a su peso molecular, estructura macromolecular y morfología principalmente.

El peso molecular influye en conversión como se puede observar en los polímeros modelo Solprene 411 y 416.

El comportamiento térmico, así como la morfología del polímero se ve afectada de una manera notable debido al grado de saturación, esto se puede atribuir a un mejor empaquetamiento de las cadenas, con lo que aumenta su cristalinidad.

Bajo las condiciones en que se llevó a cabo la hidrogenación, no fue posible obtener un porcentaje de saturación del 100%, como se puede observar en las tendencias de saturación, sobre todo para la de enlaces vinilo

VIII APENDICE.

VIII.1 IR

Tabla 15 Anexo Tabla 13

<i>Clave</i>	<i>peso mg</i>	<i>A @ 965 cm<sup>-1</sup></i>	<i>A @ 910 cm<sup>-1</sup></i>
<b>05120501</b>	22.50	0.51090	0.13140
<b>05120504</b>	19.00	0.36560	0.01720
<b>05120506</b>	20.00	0.27040	0.00950
<b>05120508</b>	20.20	0.21220	0.00910
<b>05120509</b>	17.10	0.13370	0.00770
<b>09120501</b>	11.61	0.53070	0.13140
<b>09120502</b>	11.66	0.52890	0.12600
<b>09120503</b>	11.71	0.52810	0.11330
<b>09120504</b>	11.71	0.52520	0.09880
<b>09120505</b>	11.62	0.51150	0.06700
<b>09120506</b>	11.78	0.49300	0.04510
<b>09120507</b>	11.59	0.45910	0.03170
<b>09120508</b>	11.76	0.41440	0.01880
<b>09120509</b>	11.50	0.35890	0.01490
<b>11120501</b>	22.30	0.45680	0.10760
<b>11120502</b>	22.50	0.44170	0.06670
<b>11120503</b>	22.80	0.36690	0.01120
<b>11120504</b>	21.90	0.25470	0.00900
<b>11120505</b>	22.10	0.20010	0.00990
<b>11120506</b>	22.10	0.14230	0.00990
<b>14120501</b>	20.40	0.52440	0.13450
<b>14120502</b>	21.10	0.49420	0.06120
<b>14120503</b>	20.60	0.35380	0.01780
<b>14120504</b>	20.10	0.30550	0.01460
<b>14120505</b>	20.60	0.27330	0.01270
<b>14120506</b>	20.60	0.25890	0.01140
<b>14120507</b>	20.40	0.20120	0.01030

Tabla 16 Anexo Tabla 14

<i>Clave</i>	<i>t min</i>	<i>Peso mg</i>	<i>HT</i>	<i>HV</i>	<i>%T</i>	<i>%V</i>	<i>%ST</i>	<i>%SV</i>	<i>%G</i>
<b>05120501</b>	0	22.50	0.5109	0.1314	49.00	10.00	0.00	0.00	0.00
<b>05120504</b>	15	19.00	0.3656	0.0172	41.52	1.55	15.26	84.50	26.99
<b>05120506</b>	30	20.00	0.2704	0.0095	29.18	0.81	40.46	91.87	49.17
<b>05120508</b>	45	20.20	0.2122	0.0091	22.67	0.77	53.74	92.29	60.27
<b>05120509</b>	60	17.10	0.1337	0.0077	16.87	0.77	65.57	92.29	70.10
<b>09120501</b>	0	11.61	0.5307	0.1314	49.00	10.00	0.00	0.00	0.00
<b>09120502</b>	3	11.66	0.5289	0.1260	48.62	9.55	0.77	4.52	1.40
<b>09120503</b>	6	11.71	0.5281	0.1133	48.34	8.55	1.34	14.51	3.57
<b>09120504</b>	9	11.71	0.5252	0.0988	48.08	7.45	1.88	25.45	5.88
<b>09120505</b>	16	11.62	0.5115	0.0670	47.19	5.09	3.70	49.05	11.39
<b>09120506</b>	23	11.78	0.4930	0.0451	44.86	3.38	8.44	66.17	18.23
<b>09120507</b>	30	11.59	0.4591	0.0317	42.46	2.42	13.34	75.83	23.93
<b>09120508</b>	50	11.76	0.4144	0.0188	37.77	1.41	22.91	85.88	33.58
<b>09120509</b>	120	11.50	0.3589	0.0149	33.45	1.14	31.73	88.55	41.36
<b>11120501</b>	0	22.30	0.4568	0.1076	49.00	10.00	0.00	0.00	0.00
<b>11120502</b>	5	22.50	0.4417	0.0667	46.96	6.14	4.17	38.56	10.00
<b>11120503</b>	10	22.80	0.3669	0.0112	38.49	1.02	21.44	89.82	33.03
<b>11120504</b>	15	21.90	0.2547	0.0090	27.82	0.85	43.22	91.48	51.40
<b>11120505</b>	25	22.10	0.2001	0.0099	21.66	0.93	55.80	90.72	61.72
<b>11120506</b>	35	22.10	0.1423	0.0099	15.40	0.93	68.57	90.72	72.32
<b>14120501</b>	0	20.40	0.5244	0.1345	49.00	10.00	0.00	0.00	0.00
<b>14120502</b>	3	21.10	0.4942	0.0612	44.65	4.40	8.89	56.01	16.87
<b>14120503</b>	6	20.60	0.3538	0.0178	32.74	1.31	33.19	86.89	42.29
<b>14120504</b>	9	20.10	0.3055	0.0146	28.97	1.10	40.87	88.98	49.03
<b>14120505</b>	12	20.60	0.2733	0.0127	25.29	0.94	48.39	90.65	55.55
<b>14120506</b>	15	20.60	0.2589	0.0114	23.96	0.84	51.11	91.61	57.97
<b>14120507</b>	25	20.40	0.2012	0.0103	18.80	0.77	61.63	92.34	66.84

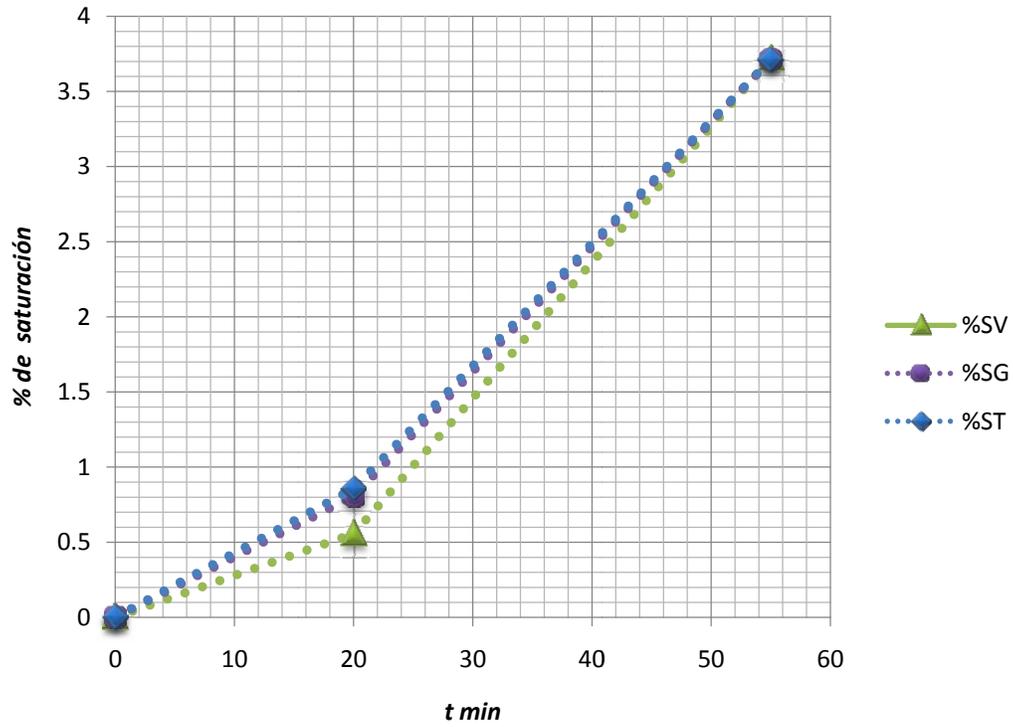


Figura 43 Tiempo contra porcentajes de saturación del polímero Solprene 1430.

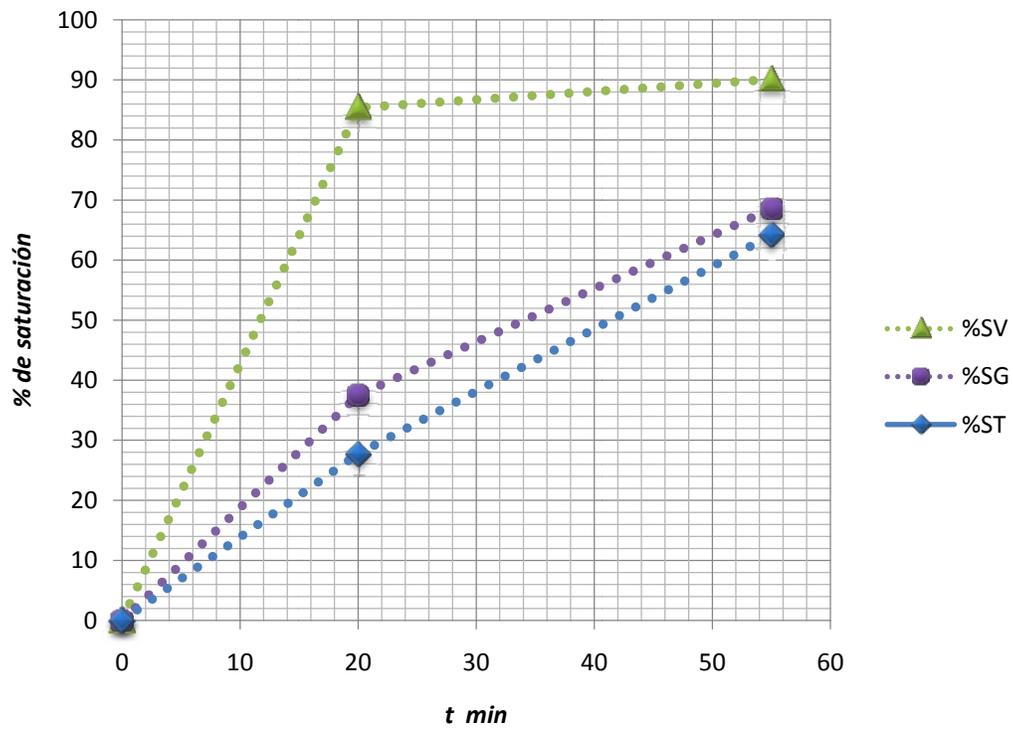


Figura 44 Tiempo contra porcentajes de saturación del polímero Solprene 4318.

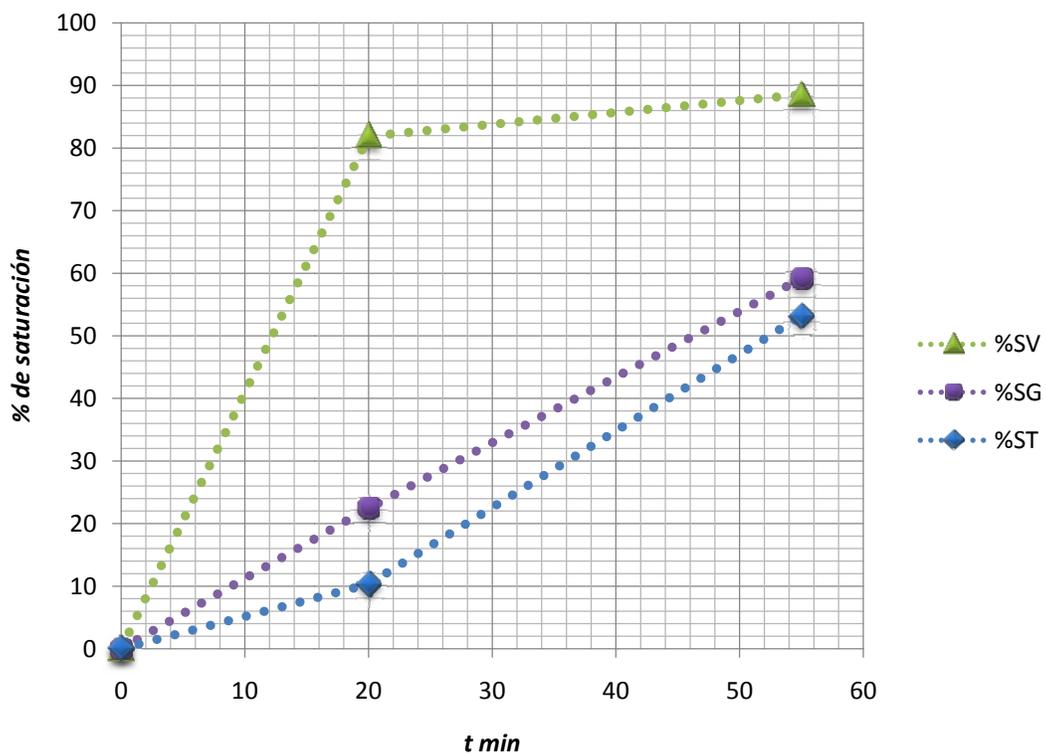


Figura 45 Tiempo contra porcentajes de saturación del polímero Solprene 416.

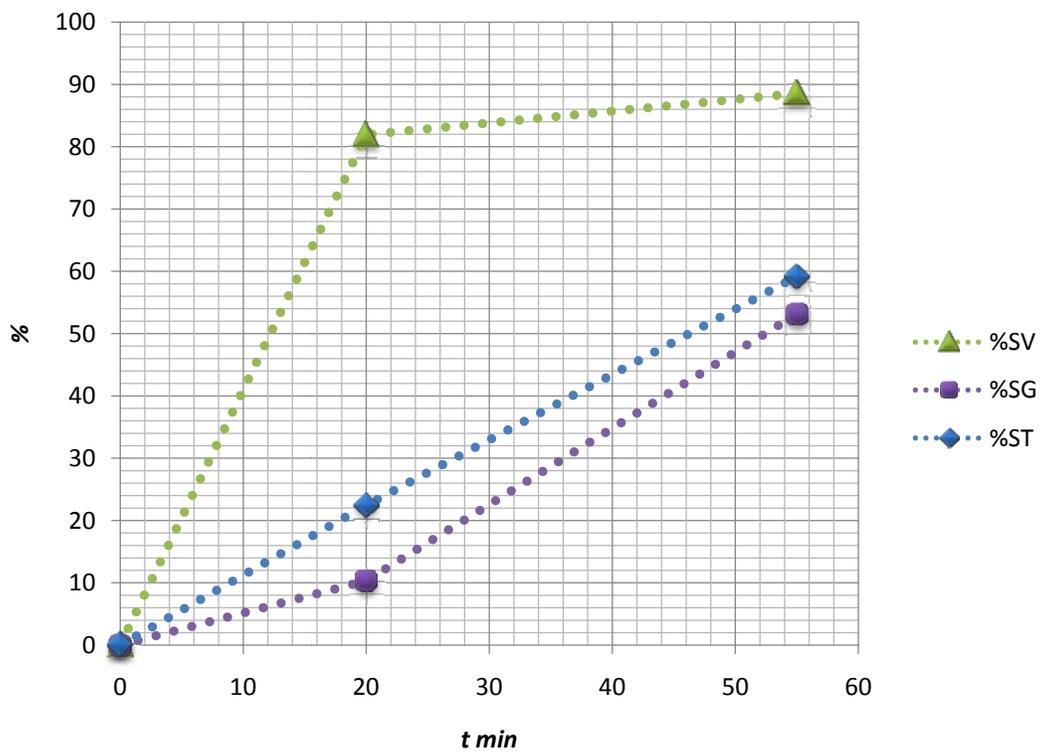


Figura 46 Tiempo contra porcentajes de saturación del polímero Solprene 416.

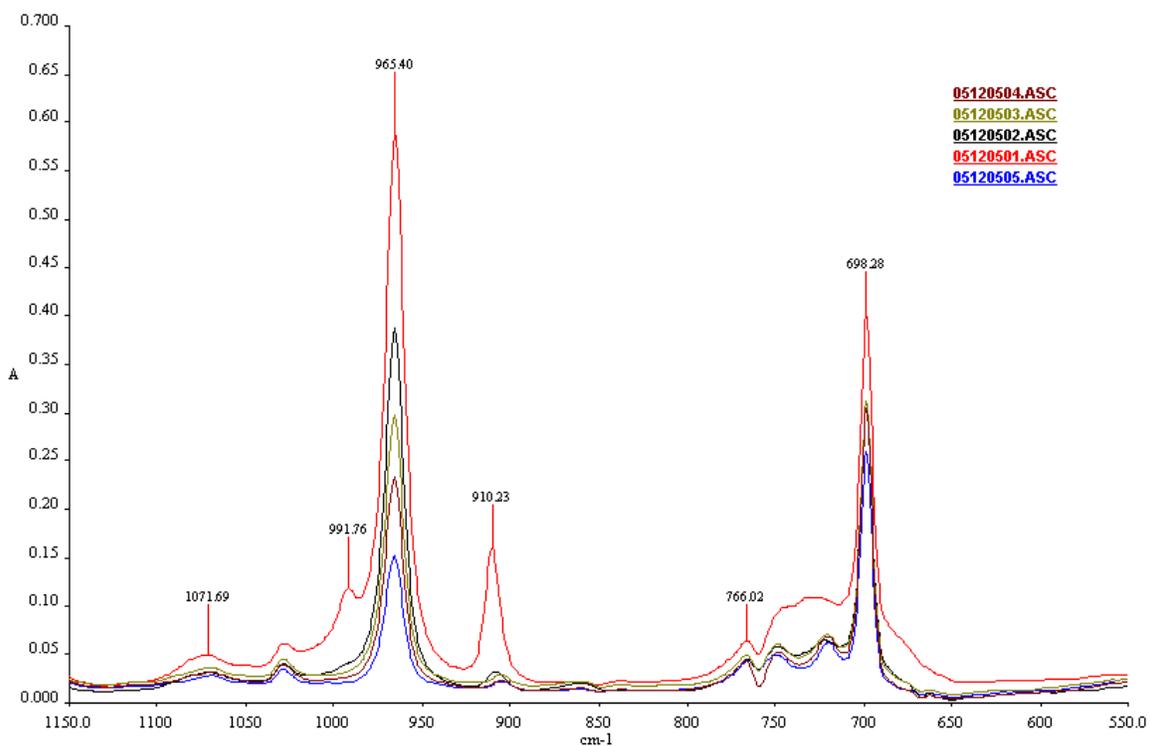


Figura 47 Espectrogramas de la hidrogenación número 9 del Solprene 1205.

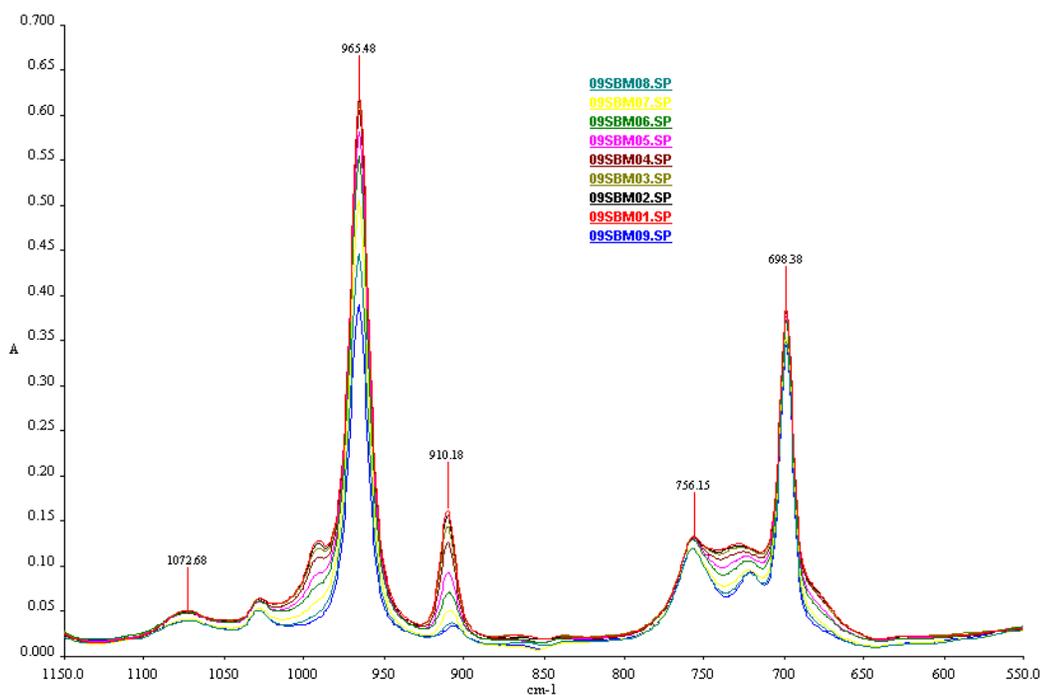


Figura 48 Espectrogramas de la hidrogenación número 9 del Solprene 1205.

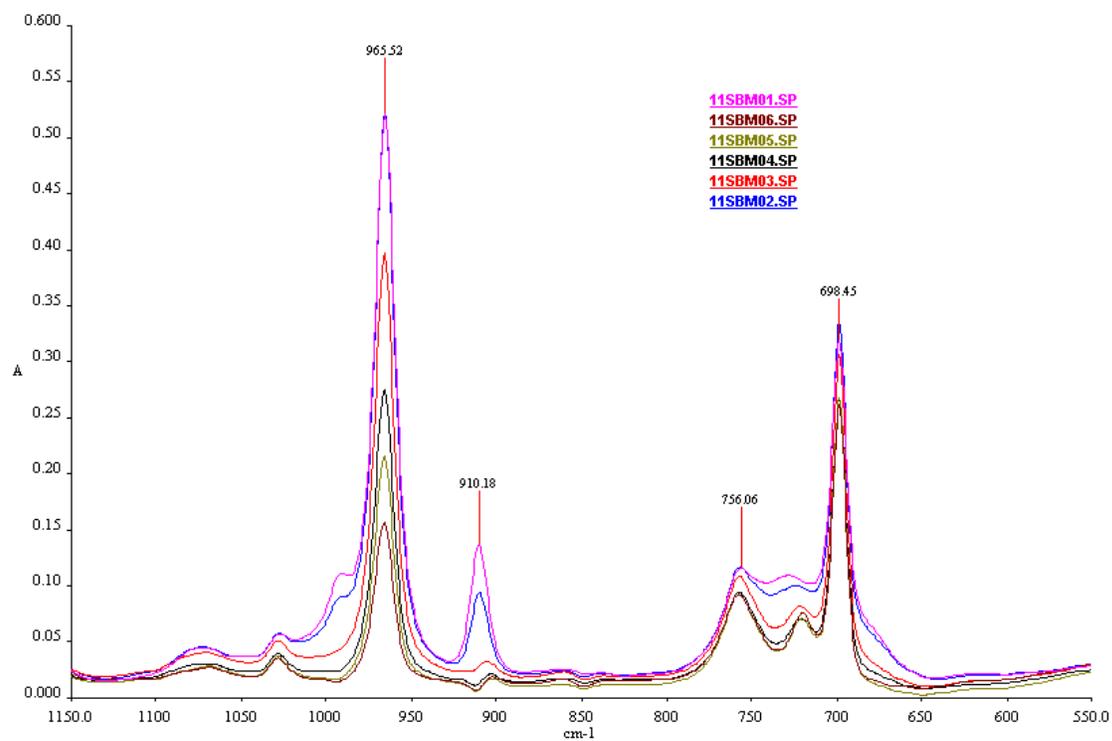


Figura 49 Espectrogramas de la hidrogenación número 11 del Solprene 1205.

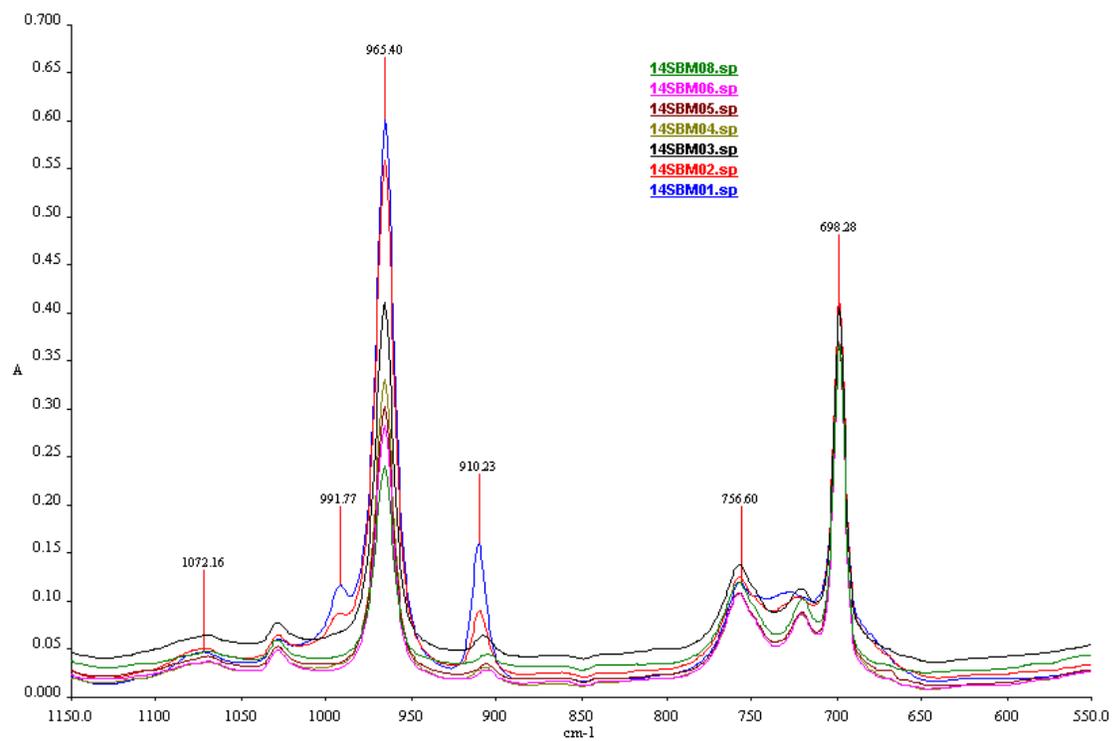


Figura 50 Espectrogramas de la hidrogenación número 14 del Solprene 1205.

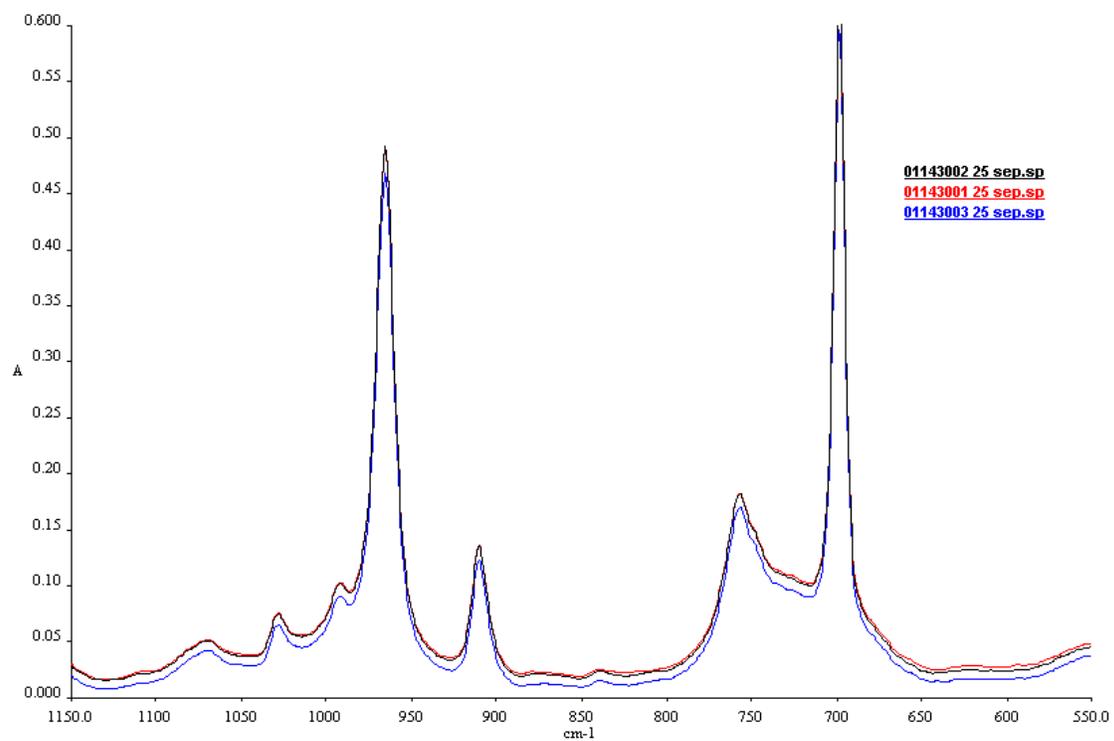


Figura 51 Espectrogramas de la hidrogenación del Solprene 1430.

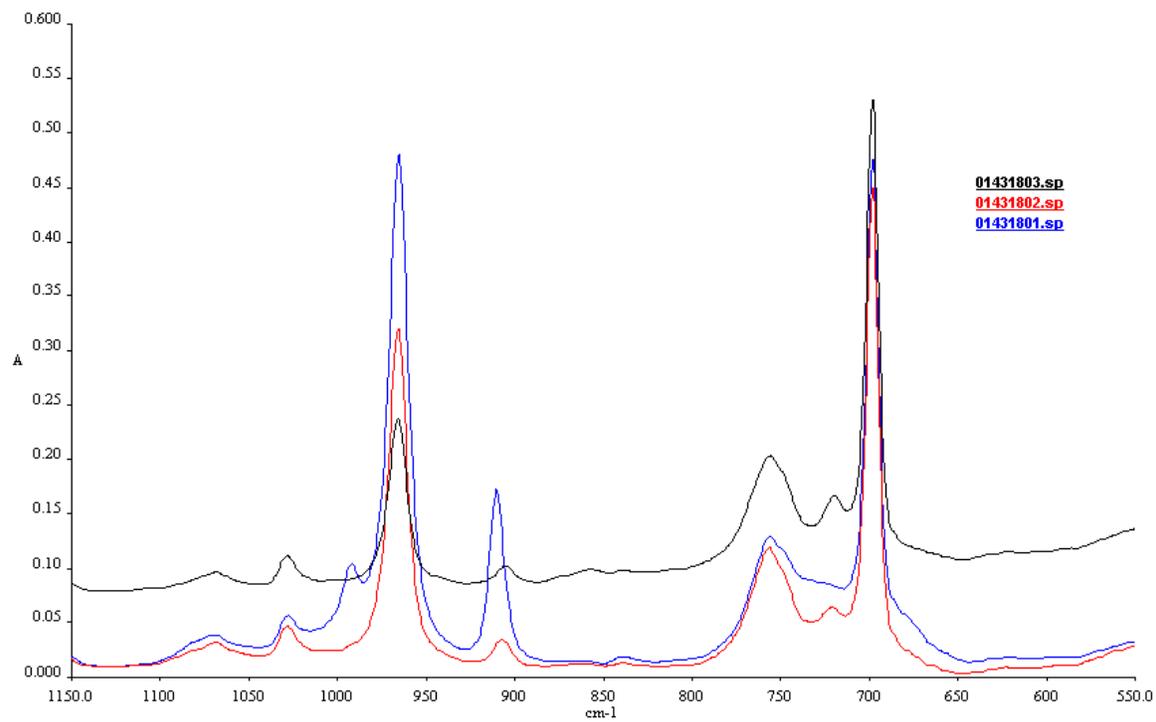


Figura 52 Espectrogramas de la hidrogenación del Solprene 4318.

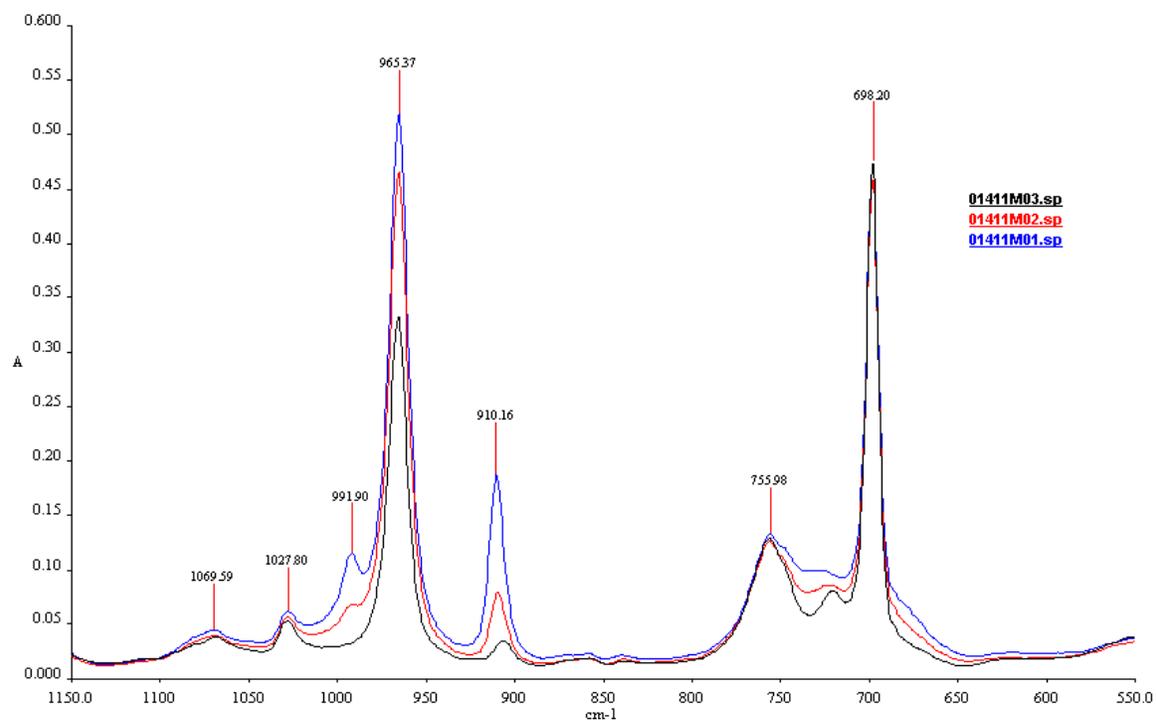


Figura 53 Espectrogramas de la hidrogenación de 411.

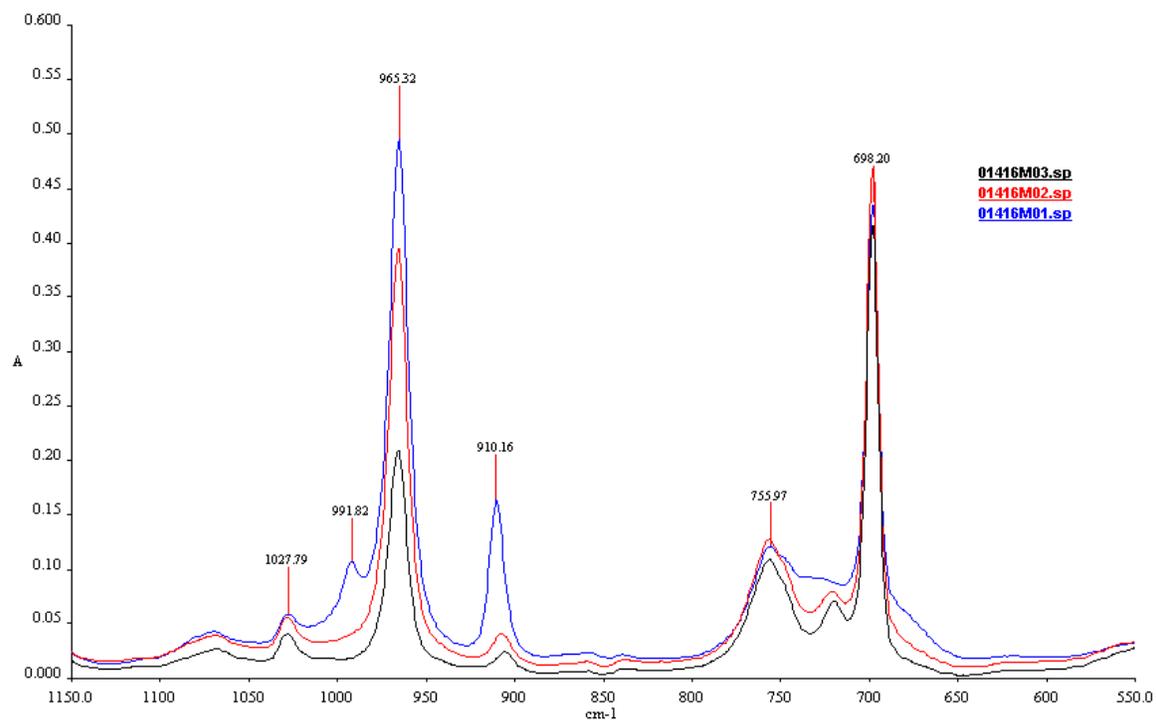


Figura 54 Espectrogramas de la hidrogenación de 416.

## VIII.2 DSC

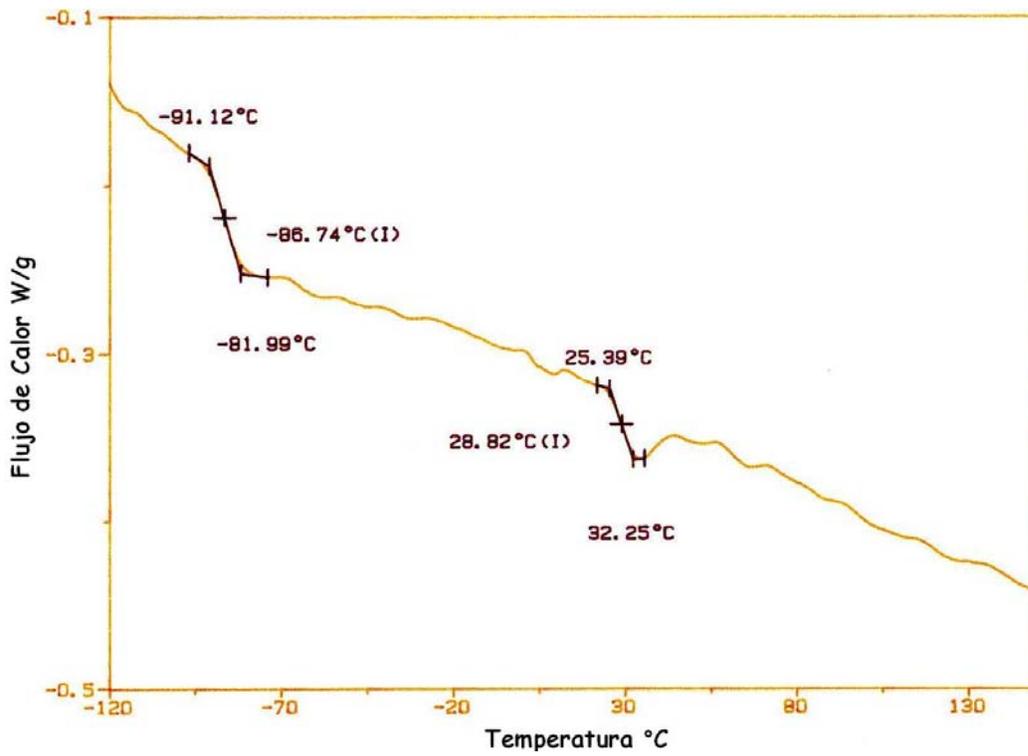


Figura 55 Termograma de Solprene 411

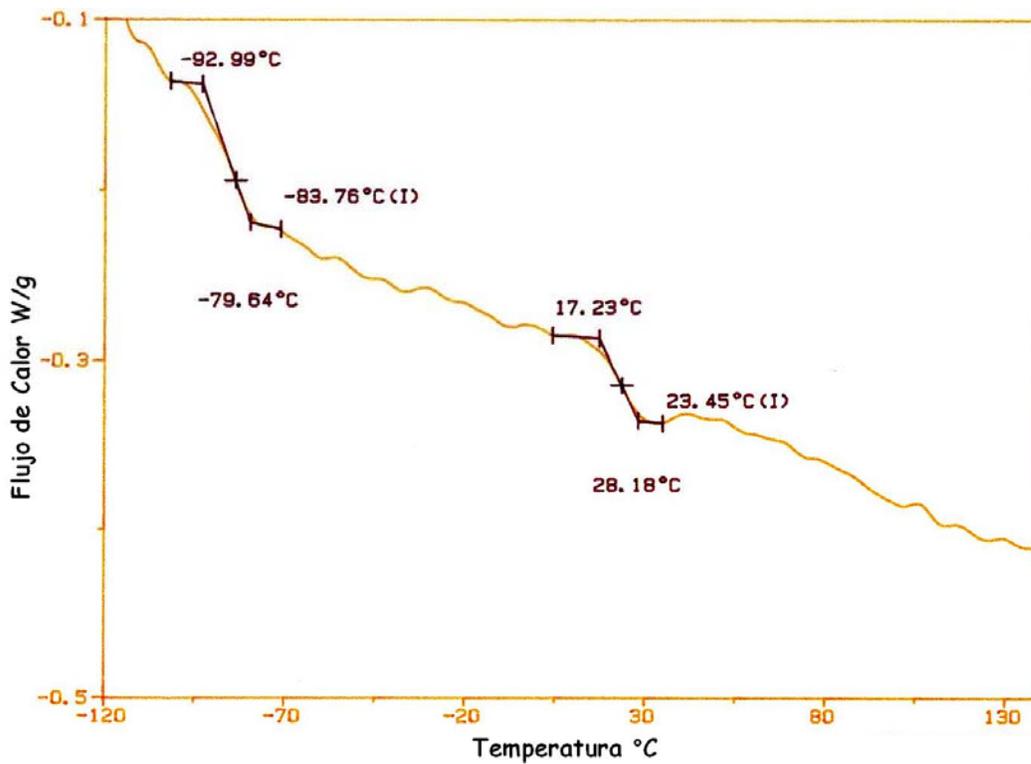


Figura 56 Termograma de 0141102

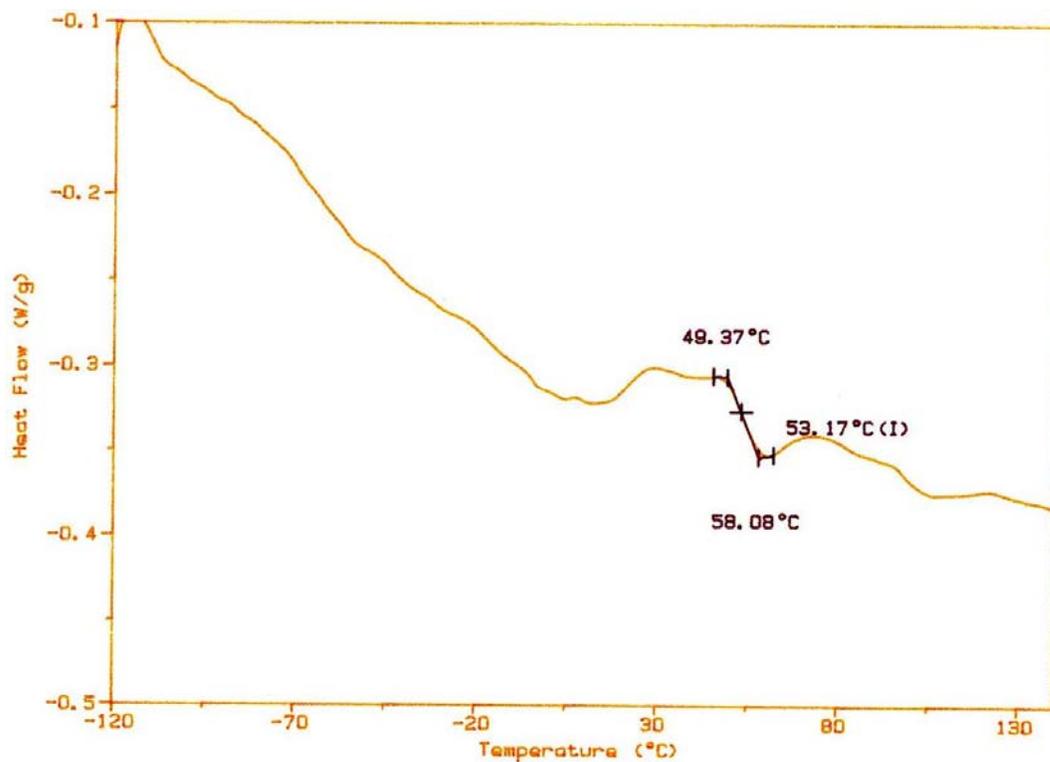


Figura 57 Termograma de 0141103

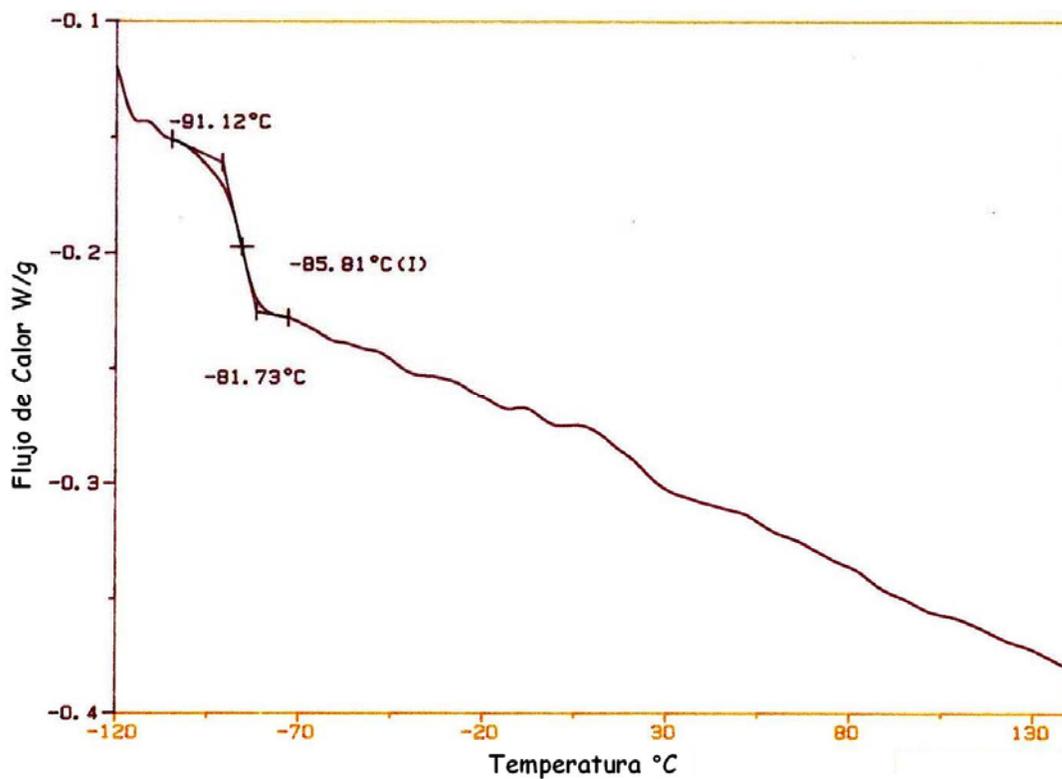


Figura 58 Termograma de Solprene 416.

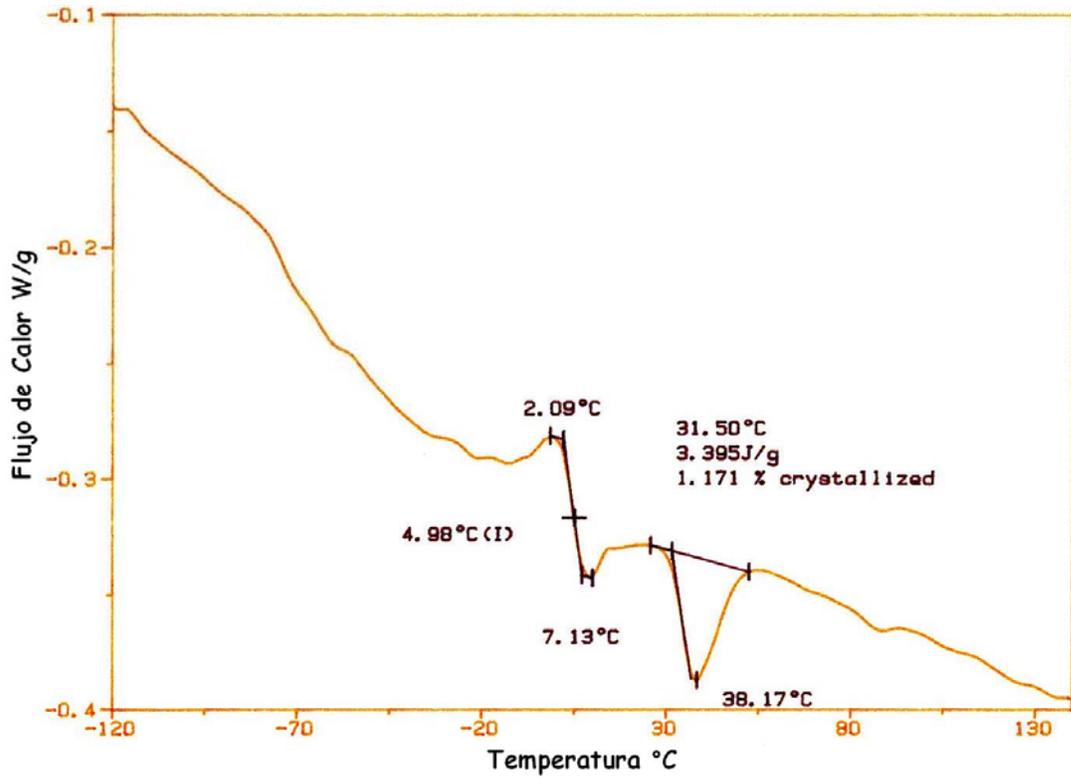


Figura 59 Termograma de 0141602.

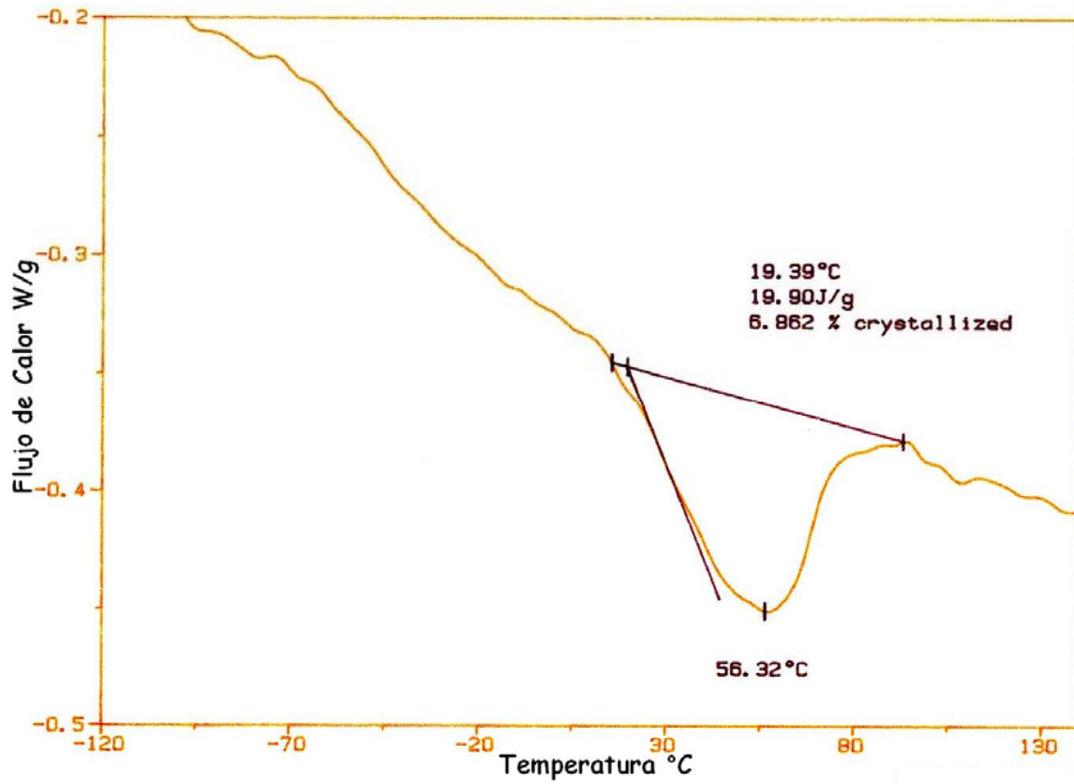


Figura 60 Termograma de 0141603.

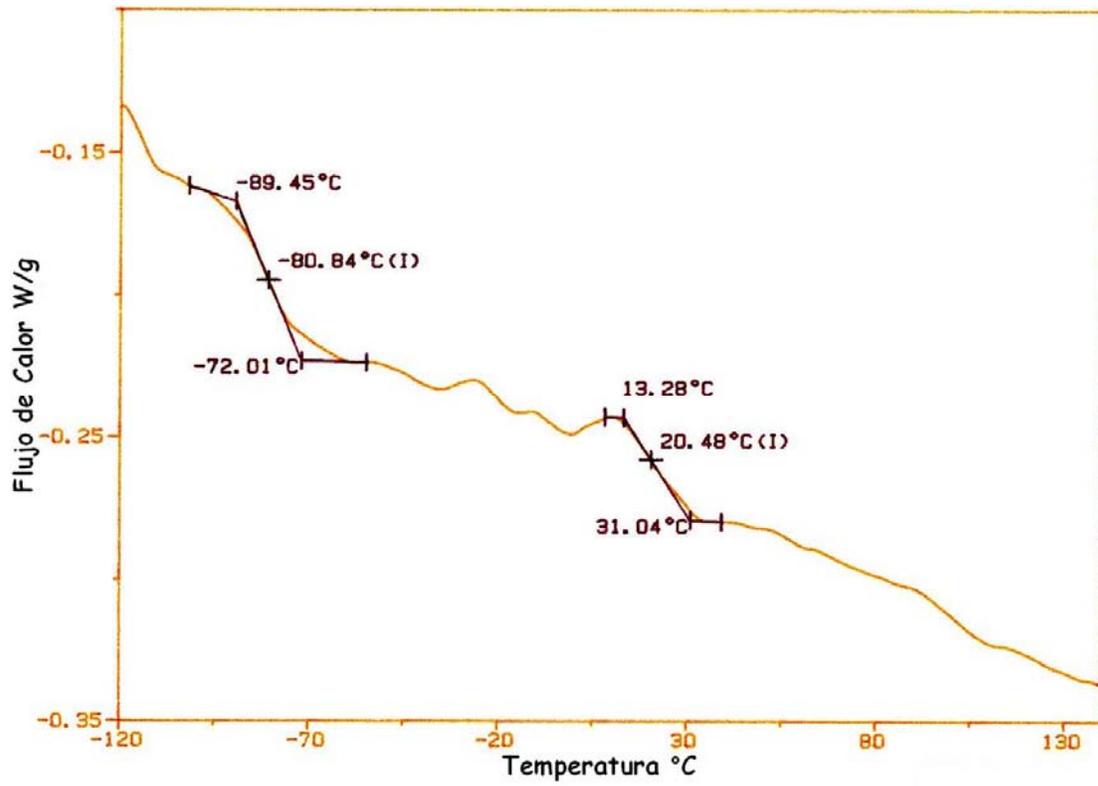


Figura 61 Termograma de 01143001.

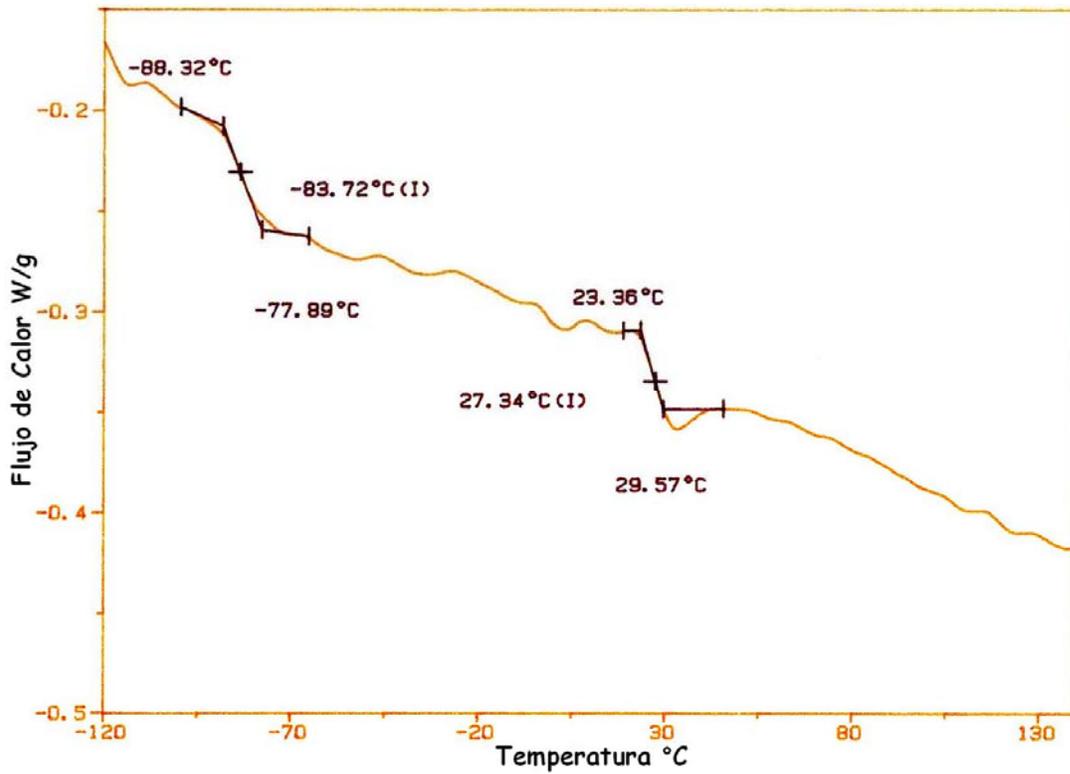


Figura 62 Termograma de 01143002.

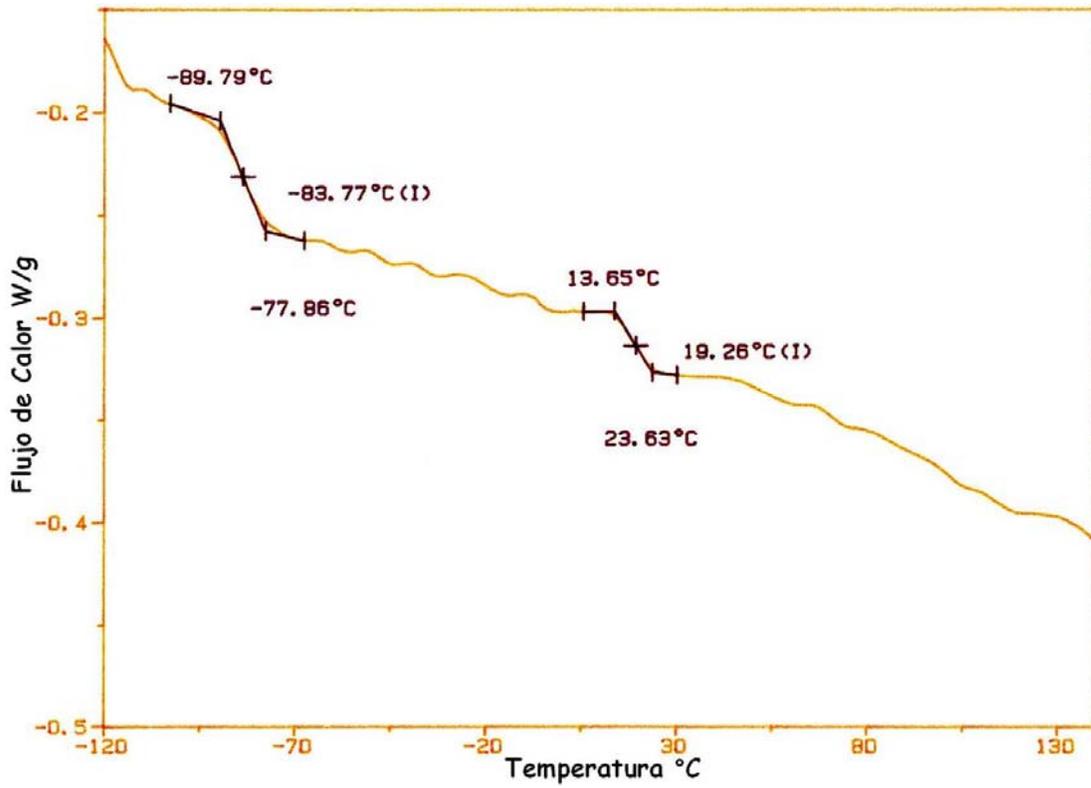


Figura 63 Termograma de 01143003.

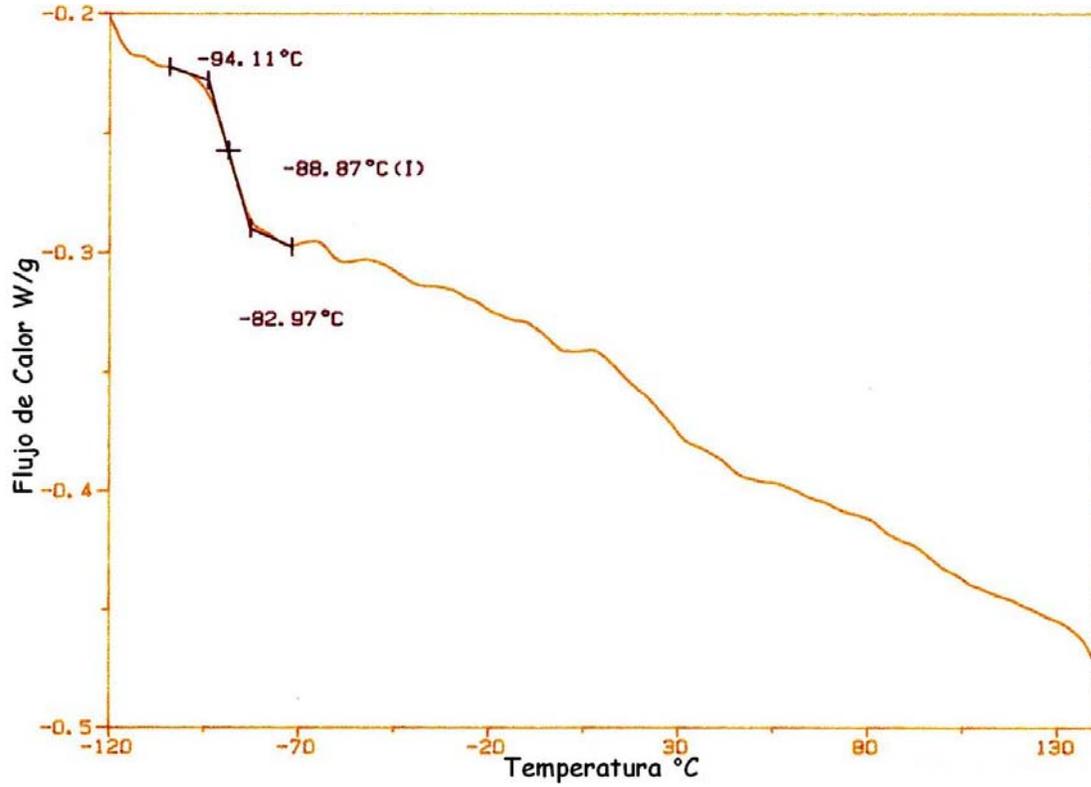


Figura 64 Termograma de 4318

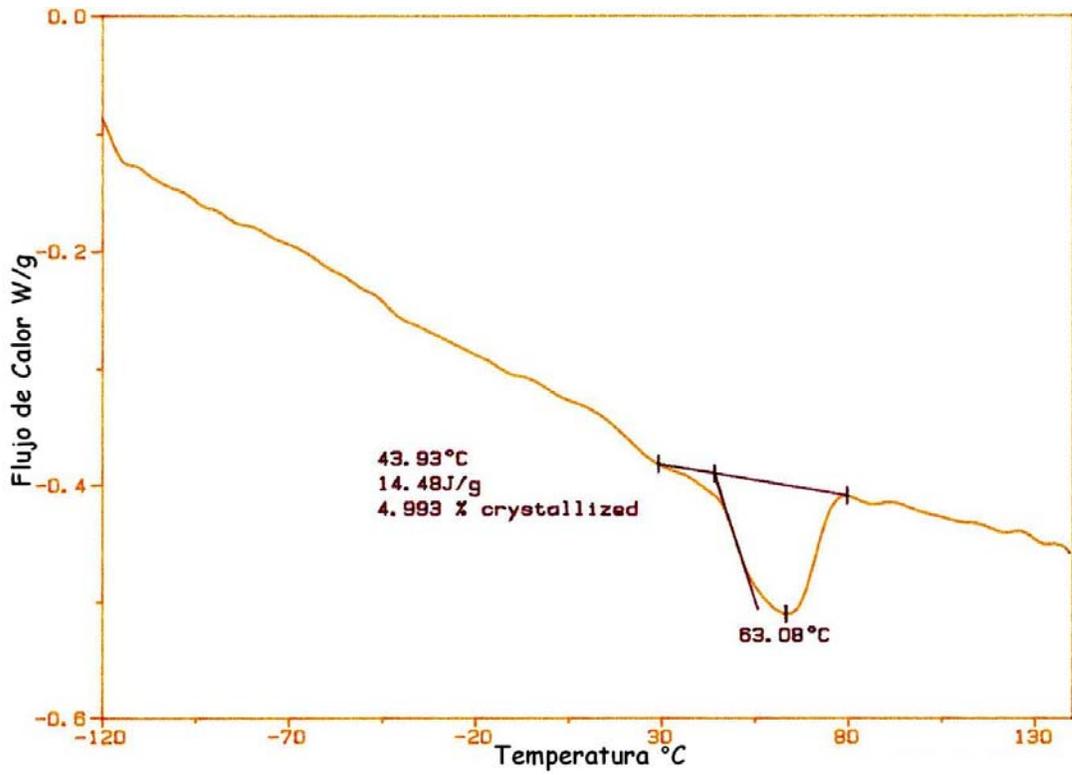


Figura 65 Termograma de 01431803

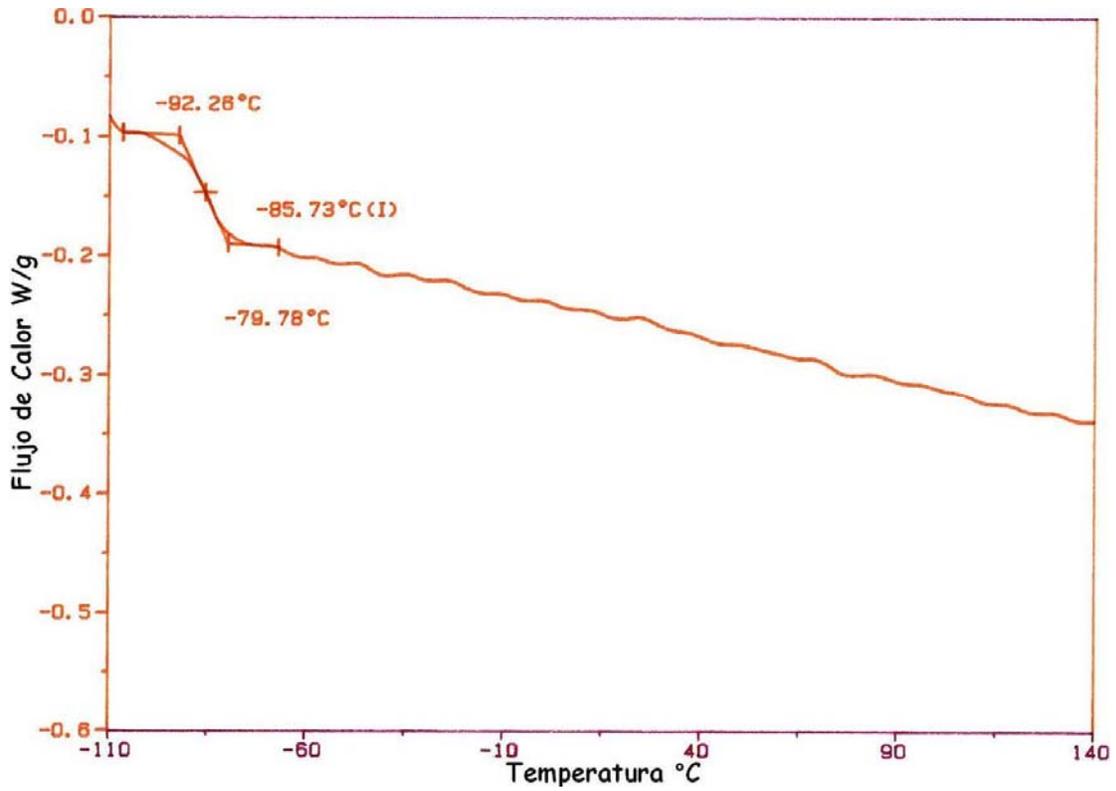


Figura 66 Termograma de 01120501

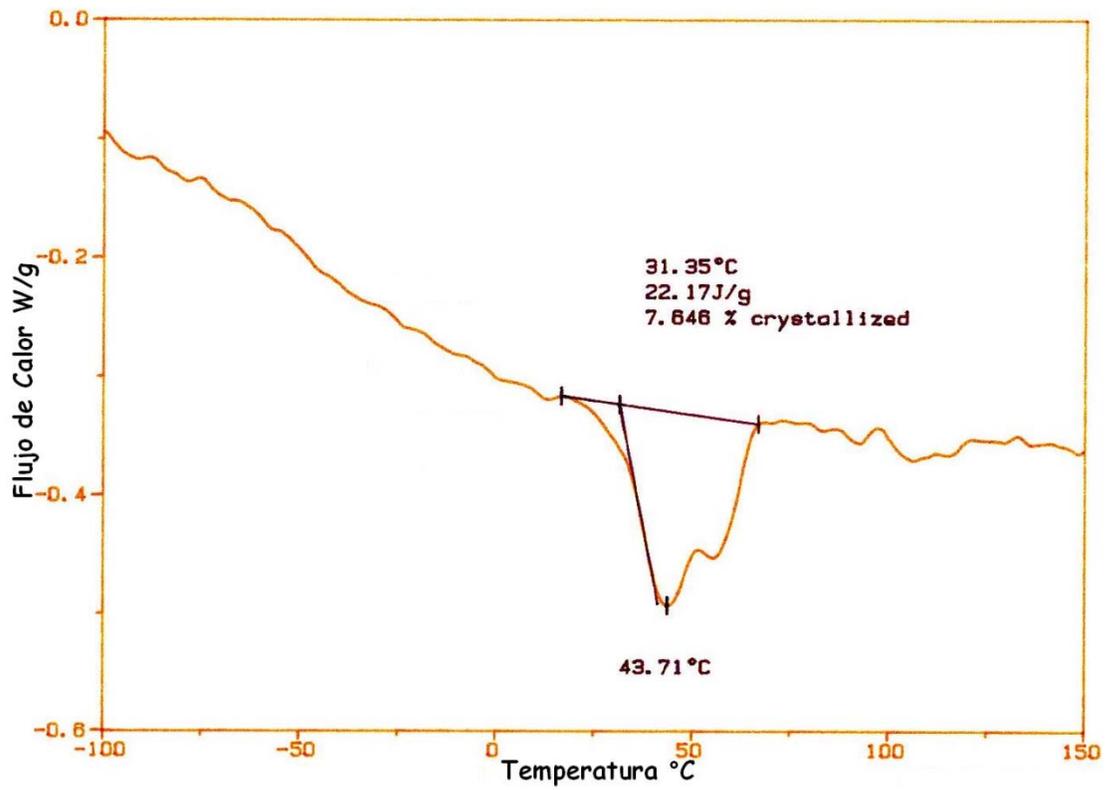


Figura 67 Termograma de 05120504

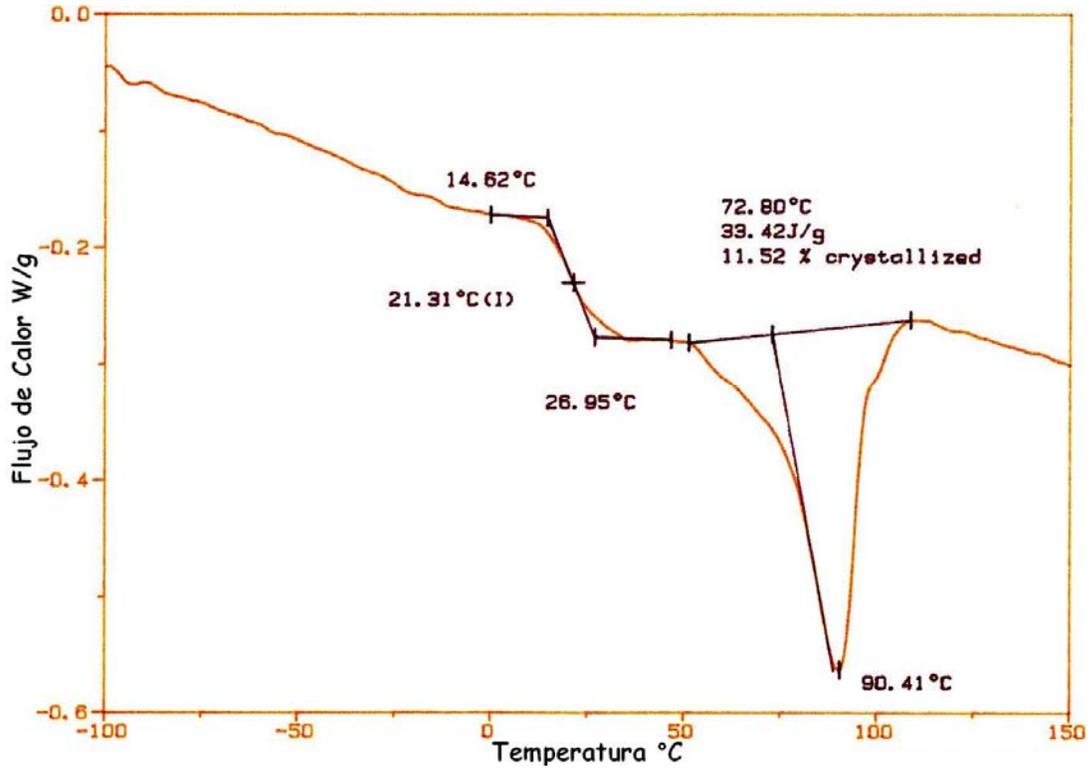


Figura 68 Termograma de 05120506

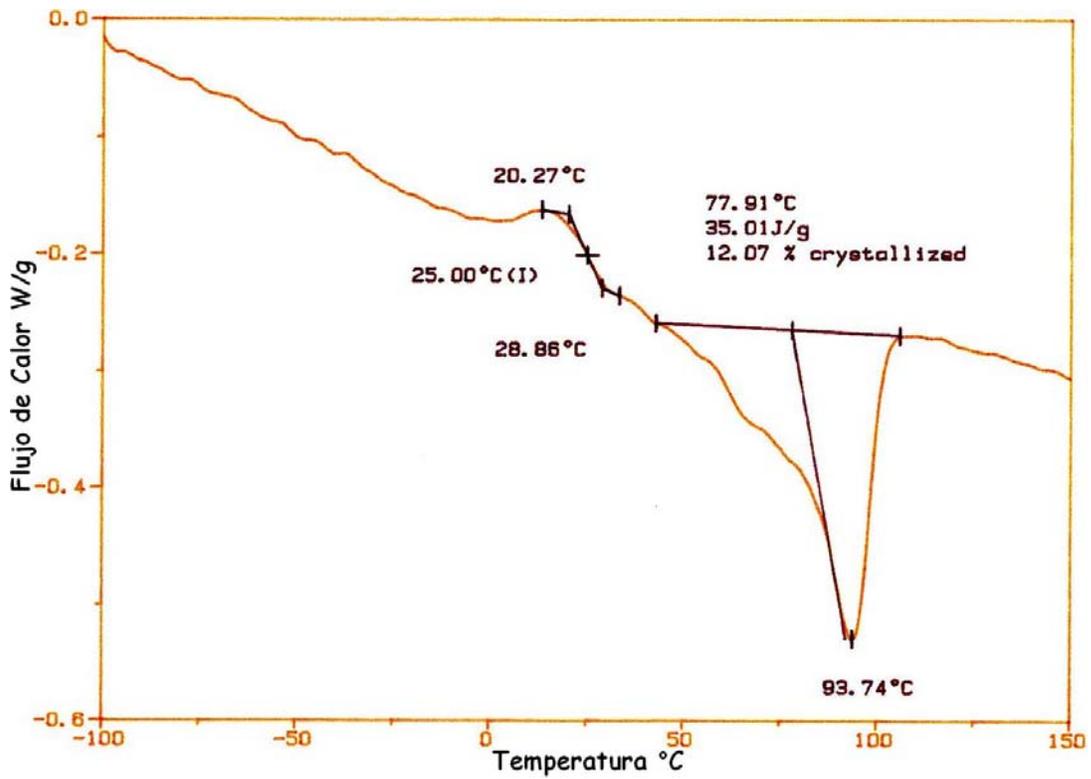


Figura 69 Termograma de 05120508

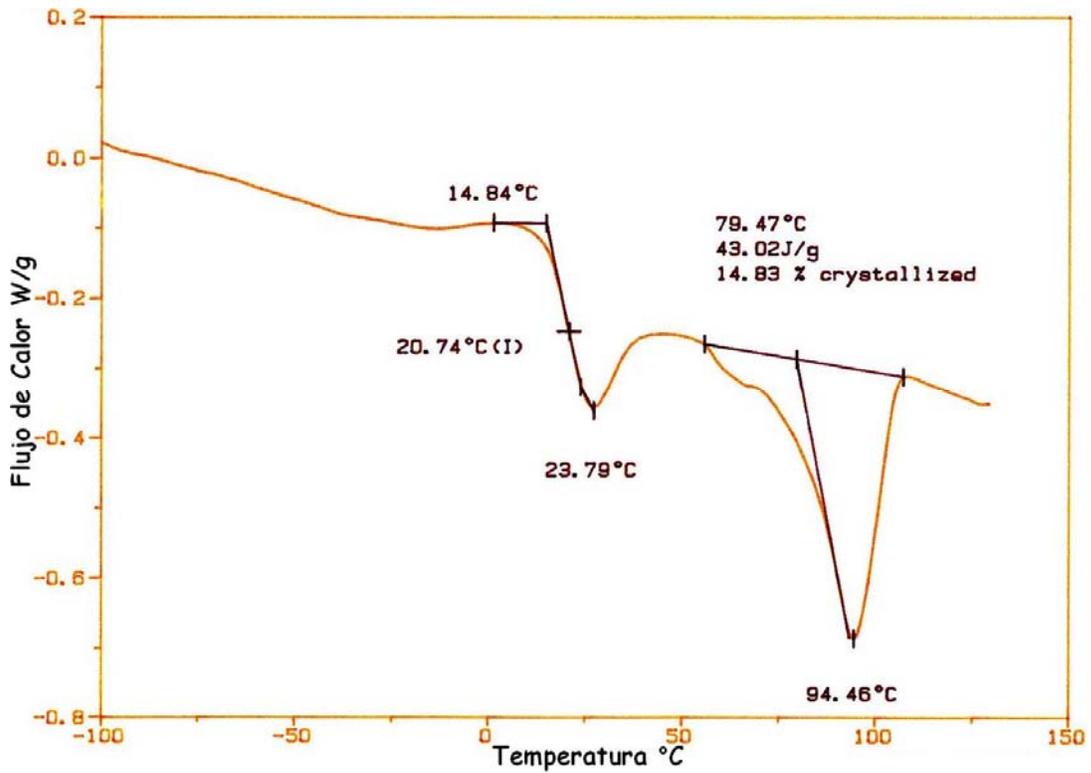
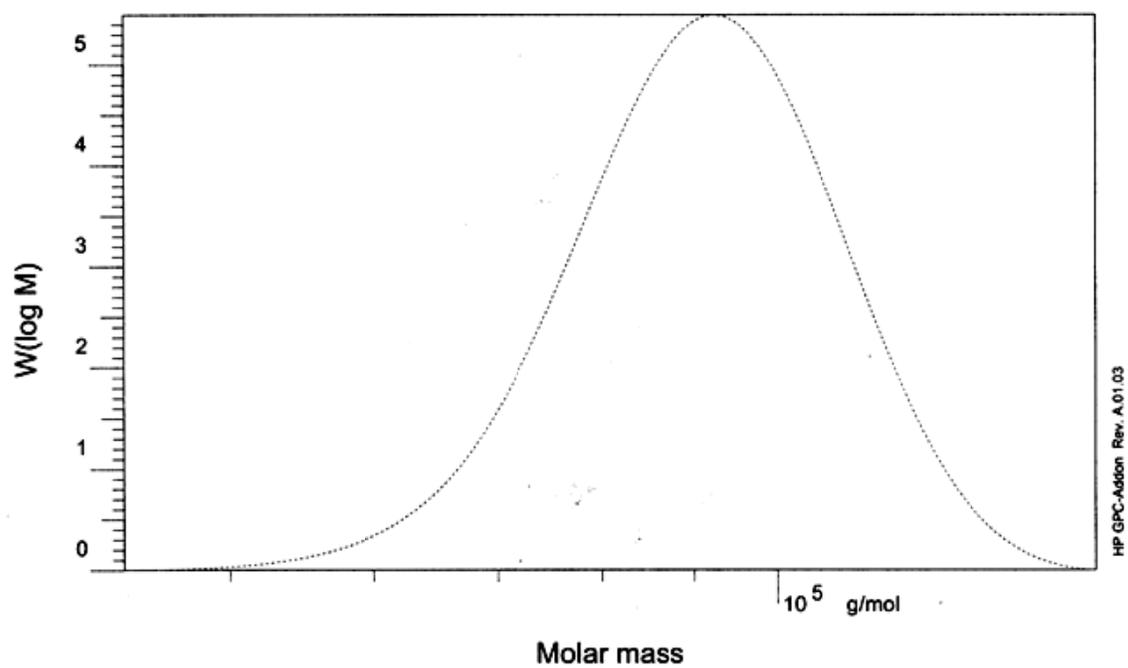


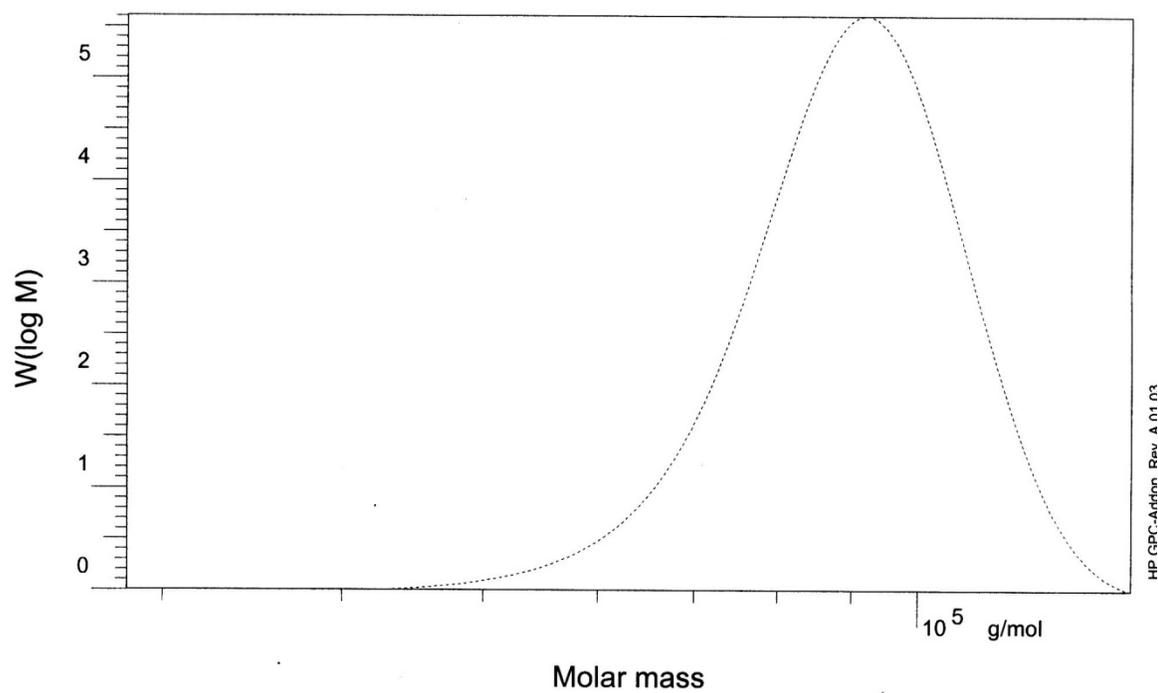
Figura 70 Termograma de 05120509

### VIII.3 GPC



rid1A		
<b>Mn</b> :	8.9395e4	g/mol
<b>Mw</b> :	9.1953e4	g/mol
<b>Mz</b> :	9.4466e4	g/mol
<b>Mv</b> :	9.1953e4	g/mol
<b>D</b> :	1.0286e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	6.0838e0	ml
<b>Mp</b> :	9.2501e4	g/mol
<b>A</b> :	3.7015e3	ml <sup>2</sup> /V
<b>10%</b>	7.2856e4	g/mol
<b>30%</b>	8.3483e4	g/mol
<b>50%</b>	9.1307e4	g/mol
<b>70%</b>	9.9537e4	g/mol
<b>90%</b>	1.1205e5	g/mol

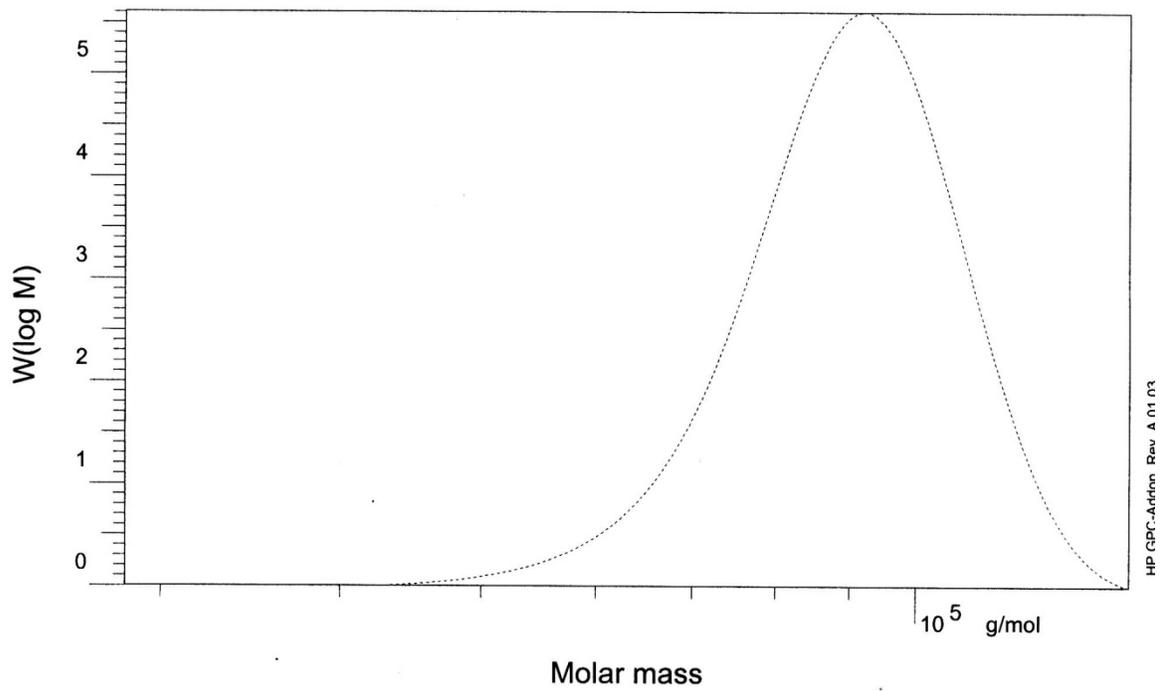
Figura 71 GPC 1205



**rid1A**

<b>Mn</b> :	8.7975e4	g/mol
<b>Mw</b> :	9.0634e4	g/mol
<b>Mz</b> :	9.3152e4	g/mol
<b>Mv</b> :	9.0634e4	g/mol
<b>D</b> :	1.0302e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	6.0838e0	ml
<b>Mp</b> :	9.2501e4	g/mol
<b>A</b> :	3.6495e3	ml*V
<b>10%</b>	7.1314e4	g/mol
<b>30%</b>	8.2710e4	g/mol
<b>50%</b>	9.0475e4	g/mol
<b>70%</b>	9.8421e4	g/mol
<b>90%</b>	1.1027e5	g/mol

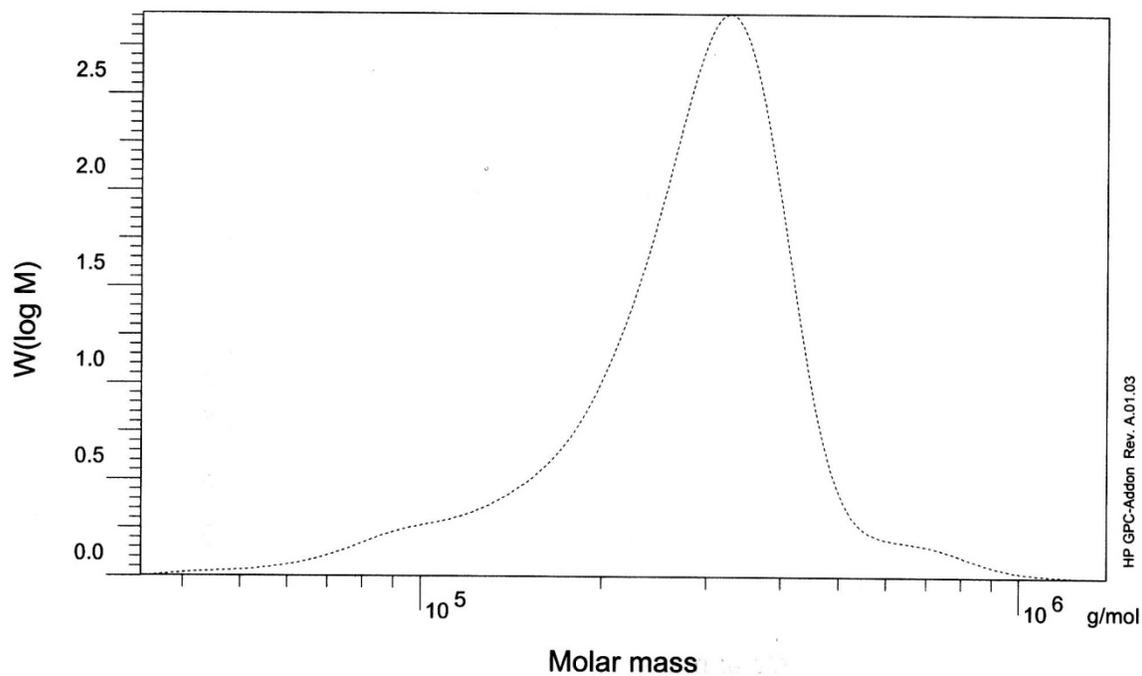
Figura 72 06120501



**rid1A**

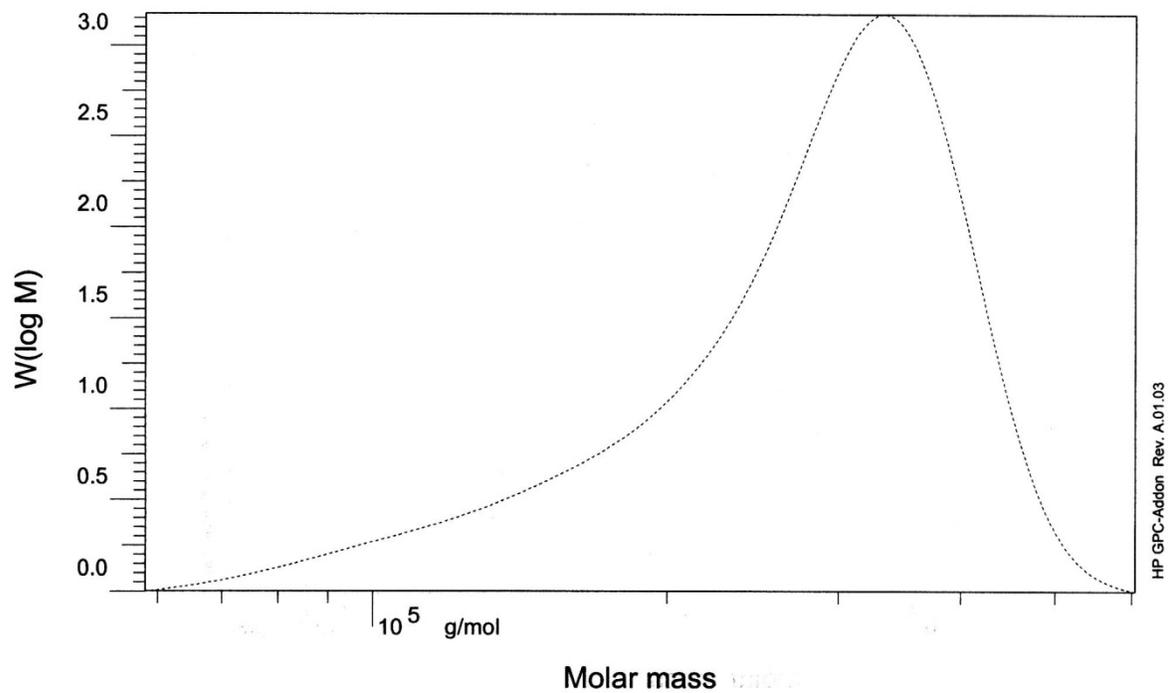
<b>Mn</b> :	8.7975e4	g/mol
<b>Mw</b> :	9.0634e4	g/mol
<b>Mz</b> :	9.3152e4	g/mol
<b>Mv</b> :	9.0634e4	g/mol
<b>D</b> :	1.0302e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	6.0838e0	ml
<b>Mp</b> :	9.2501e4	g/mol
<b>A</b> :	3.6495e3	ml*V
<b>10%</b>	7.1314e4	g/mol
<b>30%</b>	8.2710e4	g/mol
<b>50%</b>	9.0475e4	g/mol
<b>70%</b>	9.8421e4	g/mol
<b>90%</b>	1.1027e5	g/mol

Figura 73 05120502



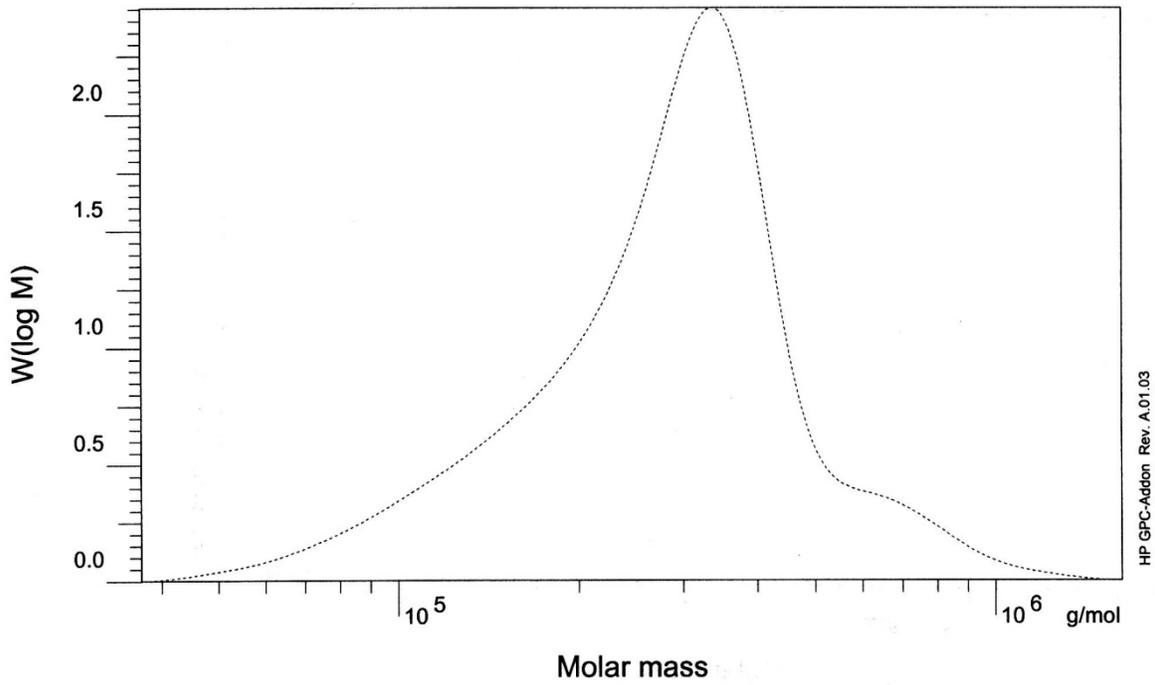
rid1A		
<b>Mn</b> :	2.4214e5	g/mol
<b>Mw</b> :	3.0168e5	g/mol
<b>Mz</b> :	3.5586e5	g/mol
<b>Mv</b> :	3.0168e5	g/mol
<b>D</b> :	1.2459e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	5.6375e0	ml
<b>Mp</b> :	3.2823e5	g/mol
<b>A</b> :	6.9097e3	ml*V
<b>10%</b>	1.4749e5	g/mol
<b>30%</b>	2.4150e5	g/mol
<b>50%</b>	2.9723e5	g/mol
<b>70%</b>	3.4915e5	g/mol
<b>90%</b>	4.3205e5	g/mol

Figura 74 1430



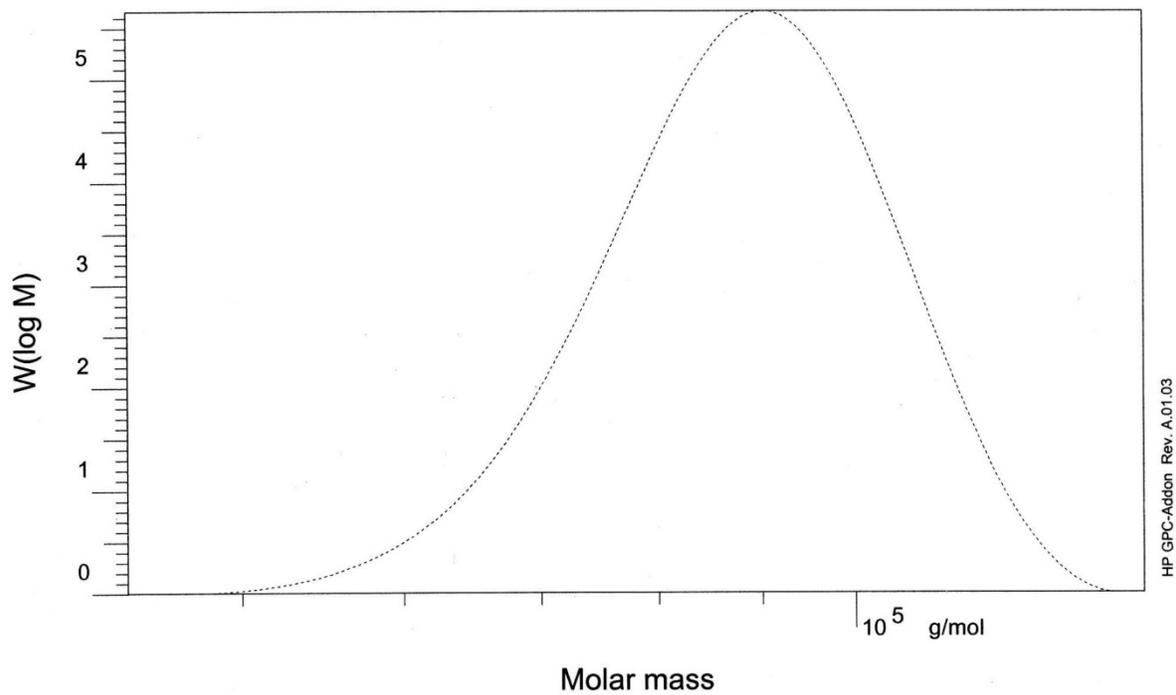
<u>rid1A</u>			
<b>Mn</b> :	2.4580e5	g/mol	
<b>Mw</b> :	2.8818e5	g/mol	
<b>Mz</b> :	3.2047e5	g/mol	
<b>Mv</b> :	2.8818e5	g/mol	
<b>D</b> :	1.1724e0		
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g	
<b>Vp</b> :	5.6303e0	ml	
<b>Mp</b> :	3.3320e5	g/mol	
<b>A</b> :	4.9624e3	ml*V	
<b>10%</b>	1.4963e5	g/mol	
<b>30%</b>	2.3898e5	g/mol	
<b>50%</b>	2.9573e5	g/mol	
<b>70%</b>	3.4372e5	g/mol	
<b>90%</b>	4.0816e5	g/mol	

Figura 75 01143002



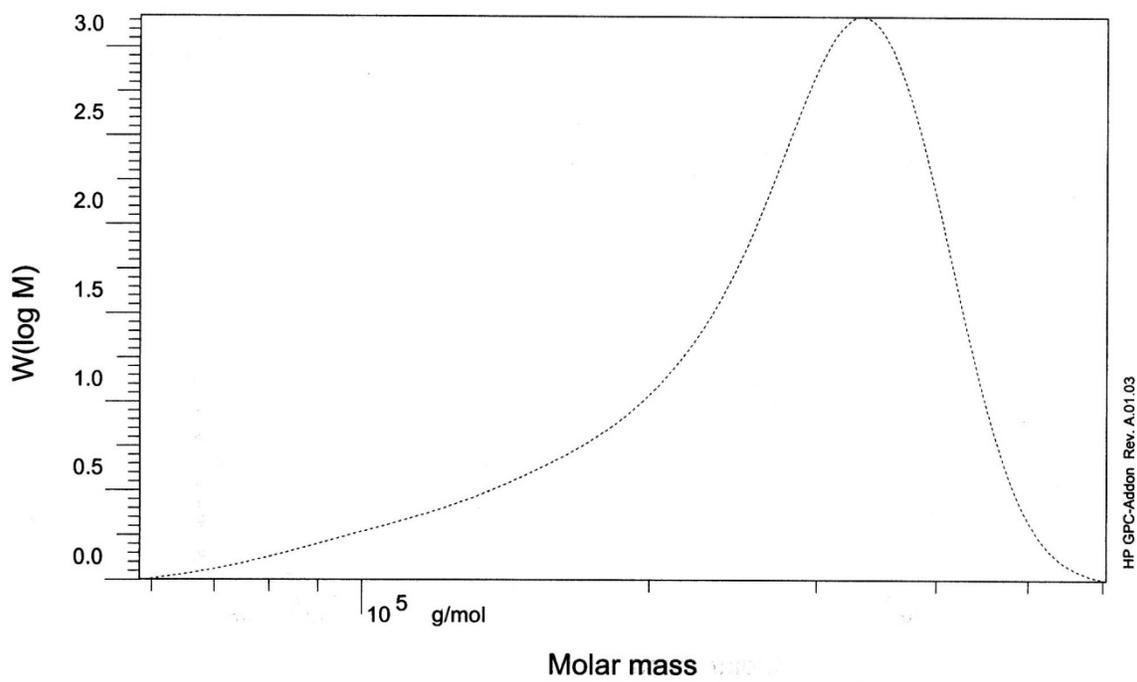
rid1A		Molar mass	
<b>Mn</b> :	2.3449e5	g/mol	2.3449e5
<b>Mw</b> :	3.1438e5	g/mol	3.1438e5
<b>Mz</b> :	4.0446e5	g/mol	4.0446e5
<b>Mv</b> :	3.1438e5	g/mol	3.1438e5
<b>D</b> :	1.3407e0		1.3407e0
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g	0.000000
<b>Vp</b> :	5.6232e0	ml	5.6232e0
<b>Mp</b> :	3.3824e5	g/mol	3.3824e5
<b>A</b> :	6.3027e3	ml*V	6.3027e3
<b>10%</b>	1.2977e5	g/mol	1.2977e5
<b>30%</b>	2.2568e5	g/mol	2.2568e5
<b>50%</b>	2.9666e5	g/mol	2.9666e5
<b>70%</b>	3.5996e5	g/mol	3.5996e5
<b>90%</b>	4.9356e5	g/mol	4.9356e5

Figura 76 01143003



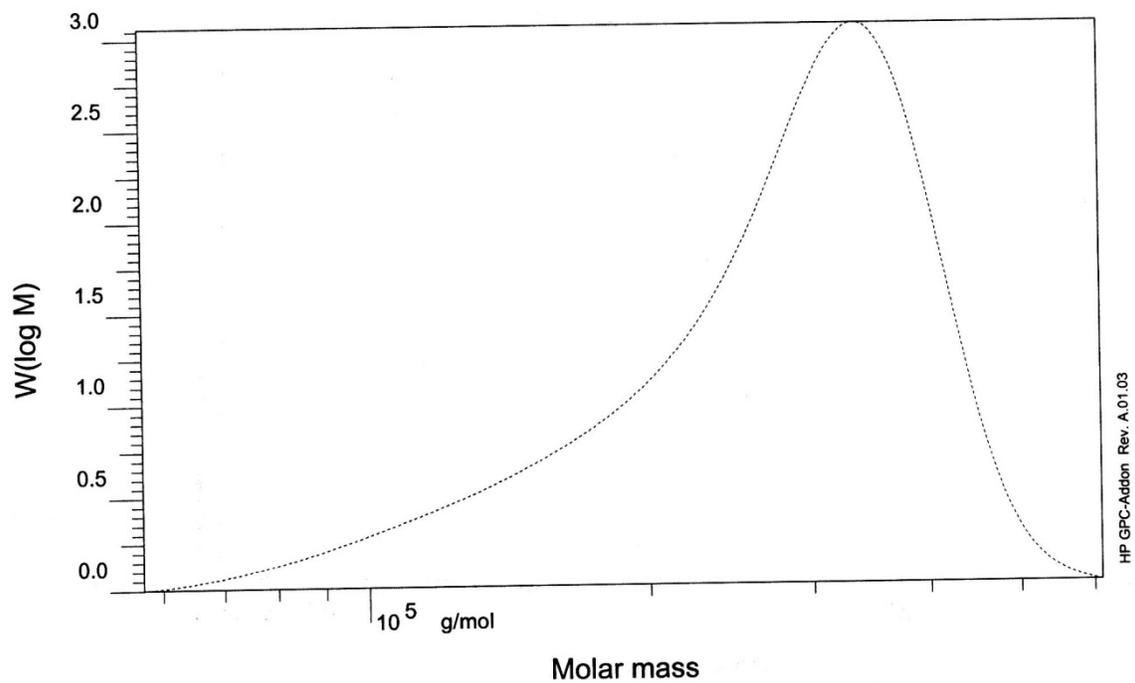
<u>rid1A</u>		
<b>Mn</b> :	8.6531e4	g/mol
<b>Mw</b> :	8.8807e4	g/mol
<b>Mz</b> :	9.1013e4	g/mol
<b>Mv</b> :	8.8807e4	g/mol
<b>D</b> :	1.0263e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	6.2567e0	ml
<b>Mp</b> :	9.0712e4	g/mol
<b>A</b> :	2.0899e3	ml*V
<b>10%</b>	7.0693e4	g/mol
<b>30%</b>	8.1061e4	g/mol
<b>50%</b>	8.8537e4	g/mol
<b>70%</b>	9.6202e4	g/mol
<b>90%</b>	1.0737e5	g/mol

Figura 77 4318



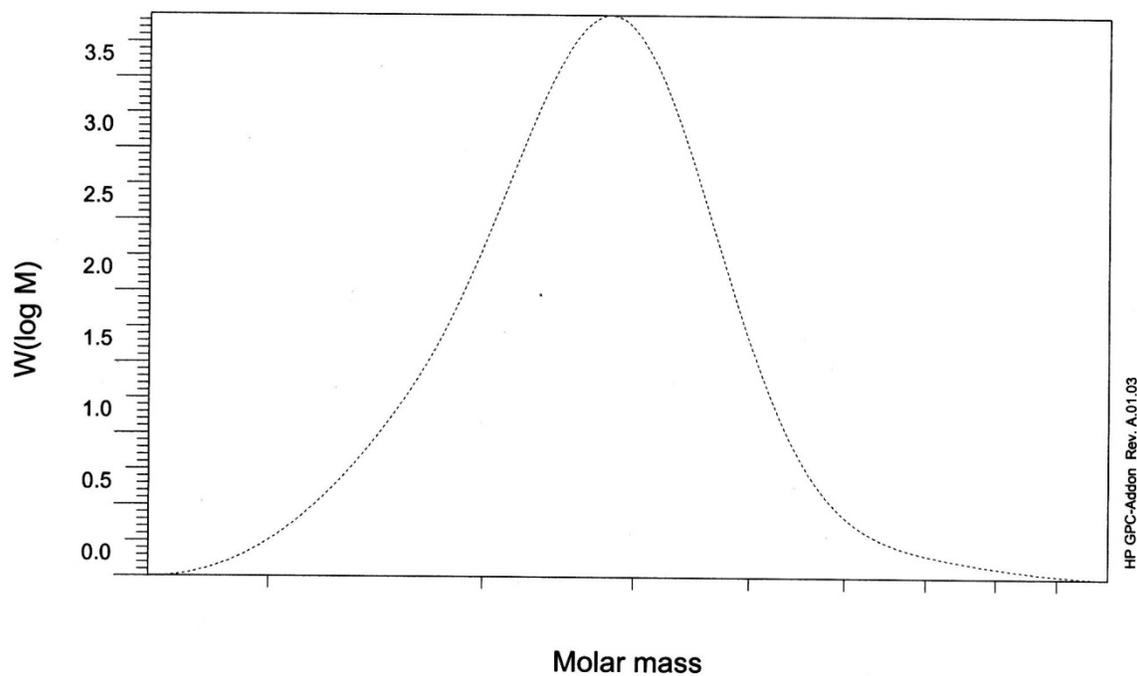
<u>rid1A</u>			
<b>Mn</b> :	2.4580e5	g/mol	
<b>Mw</b> :	2.8818e5	g/mol	
<b>Mz</b> :	3.2047e5	g/mol	
<b>Mv</b> :	2.8818e5	g/mol	
<b>D</b> :	1.1724e0		
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g	
<b>Vp</b> :	5.6303e0	ml	
<b>Mp</b> :	3.3320e5	g/mol	
<b>A</b> :	4.9624e3	ml*V	
<b>10%</b>	1.4963e5	g/mol	
<b>30%</b>	2.3898e5	g/mol	
<b>50%</b>	2.9573e5	g/mol	
<b>70%</b>	3.4372e5	g/mol	
<b>90%</b>	4.0816e5	g/mol	

Figura 78 01431802



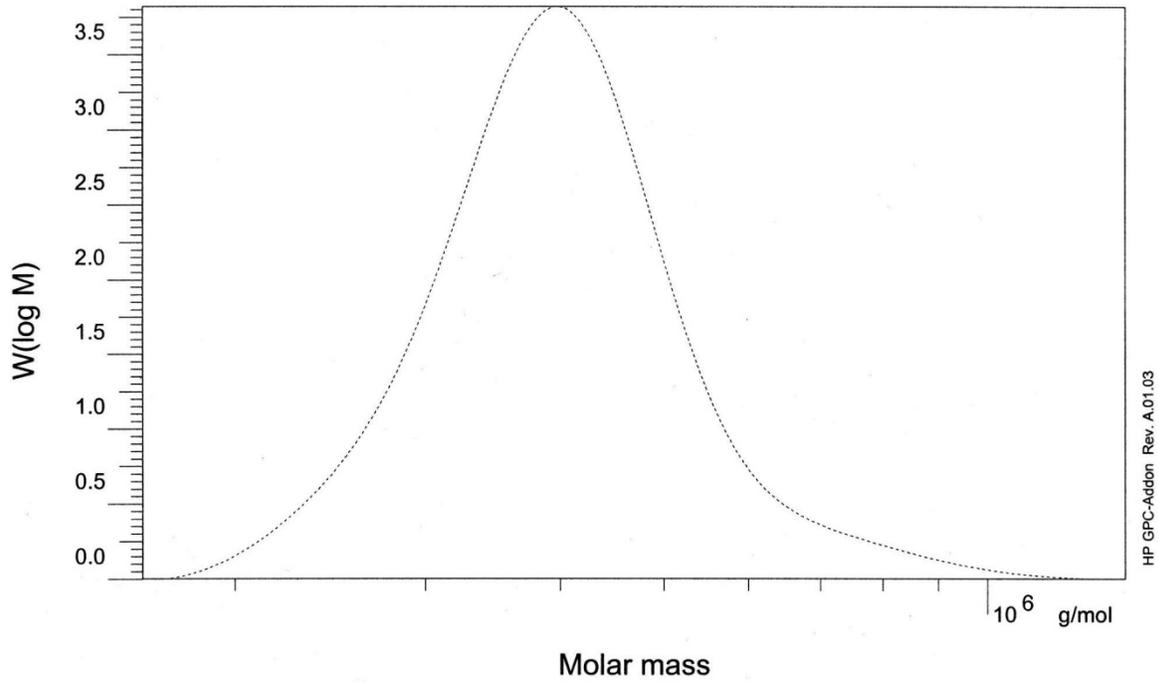
rid1A		
<b>Mn</b> :	2.4160e5	g/mol
<b>Mw</b> :	2.8437e5	g/mol
<b>Mz</b> :	3.1770e5	g/mol
<b>Mv</b> :	2.8437e5	g/mol
<b>D</b> :	1.1770e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	5.6232e0	ml
<b>Mp</b> :	3.3824e5	g/mol
<b>A</b> :	4.4204e3	ml*V
<b>10%</b>	1.4558e5	g/mol
<b>30%</b>	2.3214e5	g/mol
<b>50%</b>	2.9137e5	g/mol
<b>70%</b>	3.4120e5	g/mol
<b>90%</b>	4.0612e5	g/mol

Figura 79 01431803



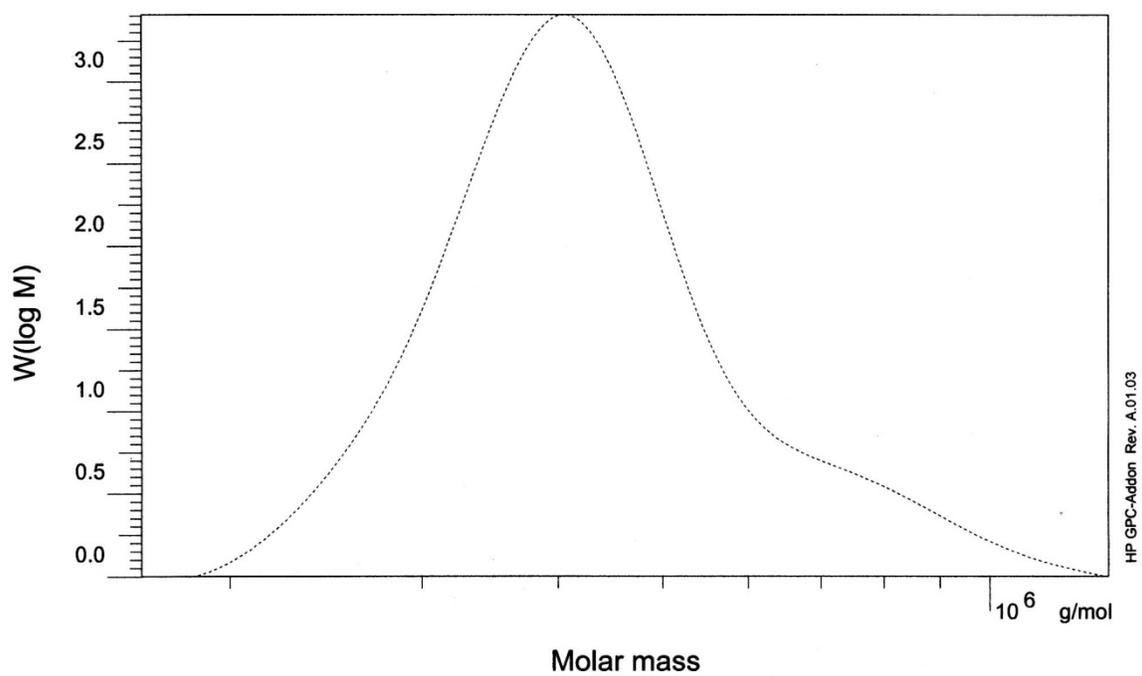
<b>rid1A</b>		
<b>Mn</b> :	3.5801e5	g/mol
<b>Mw</b> :	3.8137e5	g/mol
<b>Mz</b> :	4.0649e5	g/mol
<b>Mv</b> :	3.8137e5	g/mol
<b>D</b> :	1.0653e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	5.5655e0	ml
<b>Mp</b> :	3.8179e5	g/mol
<b>A</b> :	5.7520e3	ml*V
<b>10%</b>	2.6563e5	g/mol
<b>30%</b>	3.2771e5	g/mol
<b>50%</b>	3.7263e5	g/mol
<b>70%</b>	4.2021e5	g/mol
<b>90%</b>	5.0035e5	g/mol

Figura 80 411



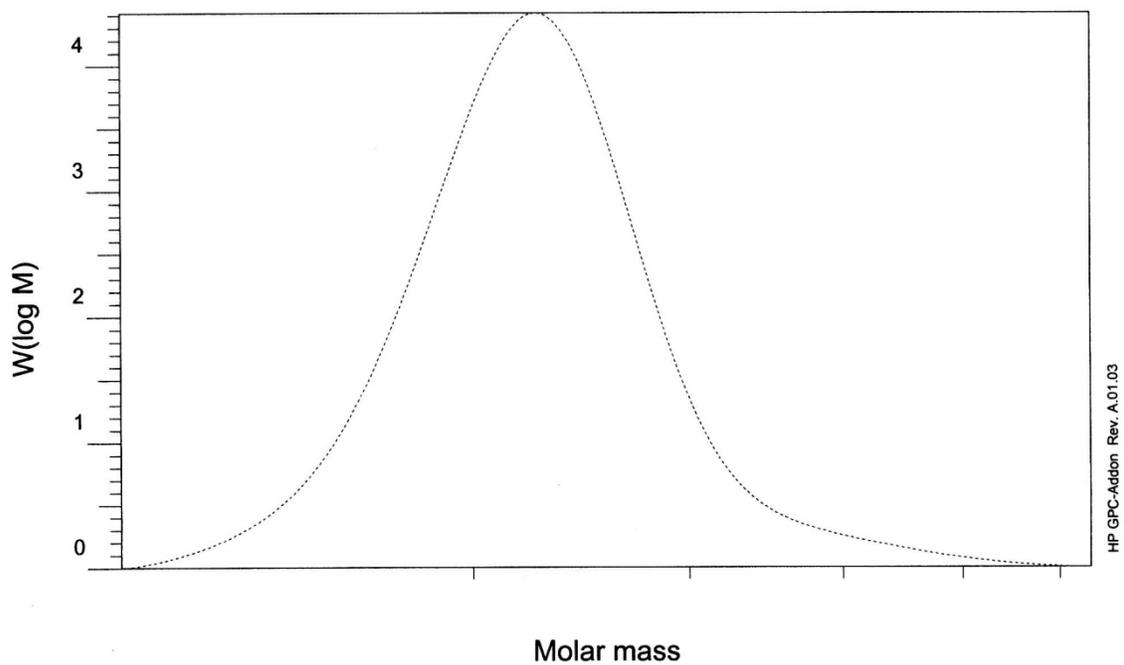
<b>rid1A</b>		
<b>Mn</b> :	3.8292e5	g/mol
<b>Mw</b> :	4.1307e5	g/mol
<b>Mz</b> :	4.4946e5	g/mol
<b>Mv</b> :	4.1307e5	g/mol
<b>D</b> :	1.0788e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	5.5440e0	ml
<b>Mp</b> :	3.9947e5	g/mol
<b>A</b> :	3.5822e3	ml*V
<b>10%</b>	2.8248e5	g/mol
<b>30%</b>	3.4735e5	g/mol
<b>50%</b>	3.9514e5	g/mol
<b>70%</b>	4.4852e5	g/mol
<b>90%</b>	5.5362e5	g/mol

Figura 81 0141102



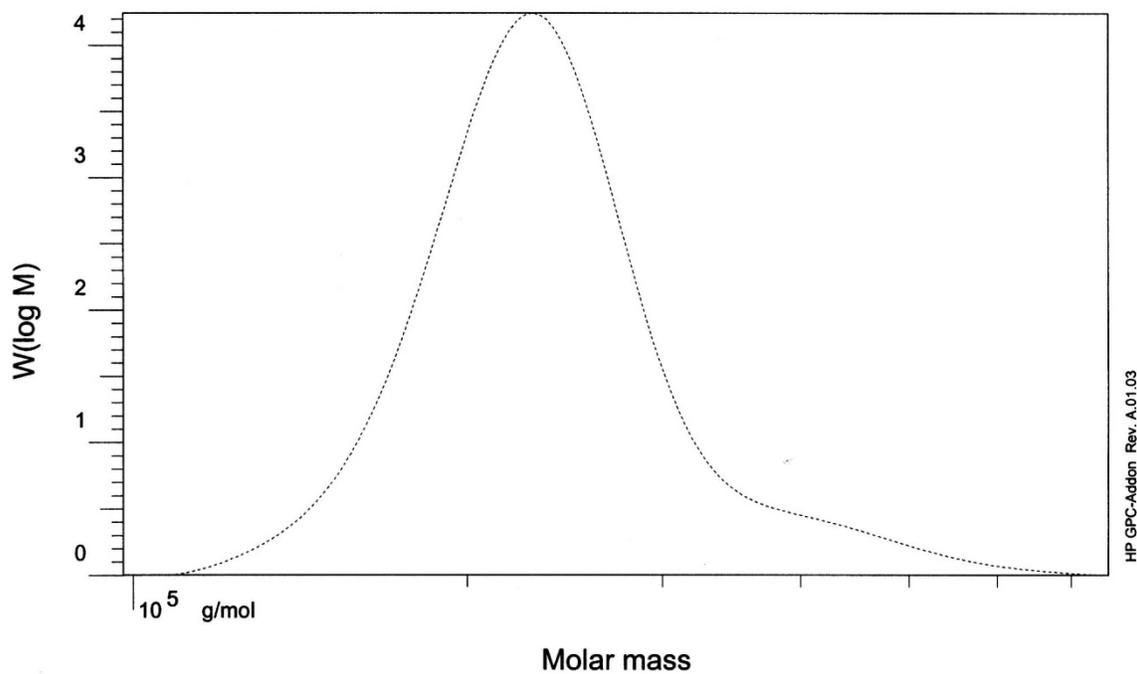
<u>rid1A</u>		
<b>Mn</b> :	4.0576e5	g/mol
<b>Mw</b> :	4.4906e5	g/mol
<b>Mz</b> :	5.0519e5	g/mol
<b>Mv</b> :	4.4906e5	g/mol
<b>D</b> :	1.1067e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	5.5367e0	ml
<b>Mp</b> :	4.0569e5	g/mol
<b>A</b> :	2.9471e3	ml*V
<b>10%</b>	2.9080e5	g/mol
<b>30%</b>	3.5940e5	g/mol
<b>50%</b>	4.1367e5	g/mol
<b>70%</b>	4.8065e5	g/mol
<b>90%</b>	6.6332e5	g/mol

Figura 82 0141103



<b>rid1A</b>		
<b>Mn</b> :	2.1807e5	g/mol
<b>Mw</b> :	2.3065e5	g/mol
<b>Mz</b> :	2.4530e5	g/mol
<b>Mv</b> :	2.3065e5	g/mol
<b>D</b> :	1.0577e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	5.8175e0	ml
<b>Mp</b> :	2.2542e5	g/mol
<b>A</b> :	3.7090e3	ml*V
<b>10%</b>	1.6768e5	g/mol
<b>30%</b>	1.9976e5	g/mol
<b>50%</b>	2.2334e5	g/mol
<b>70%</b>	2.4906e5	g/mol
<b>90%</b>	2.9673e5	g/mol

Figura 83 416



<u>rid1A</u>		
<b>Mn</b> :	2.2770e5	g/mol
<b>Mw</b> :	2.4458e5	g/mol
<b>Mz</b> :	2.6681e5	g/mol
<b>Mv</b> :	2.4458e5	g/mol
<b>D</b> :	1.0741e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	5.8103e0	ml
<b>Mp</b> :	2.2881e5	g/mol
<b>A</b> :	2.5628e3	ml*V
<b>10%</b>	1.7300e5	g/mol
<b>30%</b>	2.0585e5	g/mol
<b>50%</b>	2.3066e5	g/mol
<b>70%</b>	2.5932e5	g/mol
<b>90%</b>	3.2714e5	g/mol

Figura 84 0141602

## IX BIBLIOGRAFÍA

-  <sup>1</sup> Singha, N. K. et al. “*Hydrogenation of Diene Elastomers, their Properties and Applications: a Critical Review*”. *Rubber Chemistry and Technology*. 70, (1997).
-  <sup>2</sup> Escobar Barrios, Vladimir A. *Estudio de la reacción estructura – propiedades de copolímeros funcionalizados de Estireno – Butadieno, hidrogenados selectivamente*. México, tesis UNAM, Facultad de Química, 1999.
-  <sup>3</sup> García Reinaldos, Paula Ximena. *Complejos catiónicos de Iridio (I) con ligantes azufrados quirales para hidrogenación catalítica de dehidroaminoácidos*. México, tesis UNAM, Facultad de Química, 2002.
-  <sup>4</sup> Morrison y Boyd. *Organic chemistry*. New Jersey, Editorial Prentice Hall, 1992 (c 1959).
-  <sup>5</sup> Pabón S. de Urbina, José M. *Diccionario manual VOX griego – español*. Barcelona, Editorial Biblograf, 1994. (c 1967).
-  <sup>6</sup> Técnicas de caracterización de polímeros. UNED. [en línea] Consultado en: <http://www.uned.es/095231/2.htm>
-  <sup>7</sup> Palza Cordero, Humberto. *Introducción a las Propiedades Mecánicas de Polímeros*. Universidad de Chile, Ciencia Abierta. 25, (s/a).
-  <sup>8</sup> Keller, A. et al. *Growth and Perfection of Crystals*. (s/l), General Electric Company and John Wiley & Sons Inc. D. Runbull editores, 1985.
-  <sup>9</sup> Peters, L. A., y D. E. Coin. *Elastomerics*. 28, 118 (1968). Cit. en: Singha, N. K. et al. *Hydrogenation of Diene Elastomers, their Properties and Applications: a Critical Review*.
-  <sup>10</sup> Blow, C. M., y C. Hepburn. *Ruber Techology and Manufacture*. (s/l), Editorial Butterworth Scientific, 1982.
-  <sup>11</sup> Bhattacharjee S. et al. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 30, (1992). Cit. en: Singha, N. K. et al. Op. cit.
-  <sup>12</sup> Singha N. K. et al., *Macromolecules*. 27, 6985 (1994). Cit. en: Singha N. K. et al. Op. cit.
-  <sup>13</sup> Idem. *Proc. 17th Rubber Conf.* (1995). Cit. en: *Hydrogenation of Diene Elastomers, their Properties and Applications: a Critical Review*.
-  <sup>14</sup> Idem. *Polym. Bull.* 35, 121 (1995). Cit. en: Singha N. K. et al. Ibidem.
-  <sup>15</sup> Bhattacharjee S., et al. *Polym. Degrad. Stab.* 31, 71 (1991). Cit. en: Singha, N. K. et al. *Hydrogenation of Diene Elastomers, their Properties and Applications: a Critical Review*.
-  <sup>16</sup> Yakubchik, A. I. et al. *Rubber Chem Technol.* 36, (1963). Cit. en: Singha, N. K. et al. Ibidem.
-  <sup>17</sup> Collet González, Ambrós. *Nuevas poliesteramidas biodegradables derivadas de ácido lícólico y aminoácidos con aplicación en biomedicina*. Francia, Etseib (UPC), 2004.
-  <sup>18</sup> Shinga, N. K. et al. Op. cit.
-  <sup>19</sup> Taylor y Francis. *Principles of Polymer Systems*. United States of America, Hemisphere Publishing Corporation, 1996. (c 1970).
-  <sup>20</sup> [en línea] Consultado en: <http://www.dynasolelastomers.com>
-  <sup>21</sup> Pimentel Álvarez, Julio. *Diccionario latín – español*. México, Editorial Porrúa, 1996.
-  <sup>22</sup> Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*. (s/l), Editorial Prentice Hall, 1992.
-  <sup>23</sup> Escobar Barrios, Vladimir A. et al. “*Selective hydrogenation of butadiene – styrene copolymers using a Ziegler – Natta type catalyst*”. *European Polymer Journal*, 39, (2003).