

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO,

00582 5
2E.

FACULTAD DE QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

T E S I S

*“ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES
DE COPOLÍMEROS FUNCIONALIZADOS DE ESTIRENO-
BUTADIENO, HIDROGENADOS SELECTIVAMENTE ”*

P R E S E N T A

VLADIMIR ALONSO ESCOBAR BARRIOS
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

CD. UNIVERSITARIA, MÉXICO.D.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN.

27 4582

1999



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.

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer patente mi más sincero y profundo agradecimiento a quien a lo largo de estos años ha sido, primero, profesor y asesor, luego, maestro y amigo; impulsándome siempre a mejorar y a ser crítico en el camino de la ciencia, el Dr. Rafael Herrera Nájera.

Asimismo, agradezco de forma muy especial a mis asesores franceses, por su amable recibimiento y por la oportunidad de trabajar en su laboratorio de la ENSIC en Nancy, Francia, el Prof. Fernand PLA y el Dr. Alain PETIT. Quienes me brindaron todo el apoyo necesario para la realización de parte del trabajo de tesis, además de su orientación y comentarios que enriquecieron en mucho no sólo la presente tesis sino también a mi persona.

Deseo agradecer a los amigos nuevos que surgieron a lo largo de este tiempo, a los amigos no tan nuevos pero siempre presentes para alentar y criticar de forma constructiva, a los amigos sinceros: Juan Alberto, Miguel, Rogelio, Leonardo, María del Rayo, Tere, Lorena, Margarita, Emma, Rodrigo, Eduardo, Manuel Gutiérrez, Manuel García, Manuel Rojas, Luis, Domingos Savio, Caroline, Sandrine, Corine, Jean. Todos ellos excelentes profesionales de la química y excelentes seres humanos. Especialmente agradezco a quien al otro lado del mar, mantuvo la alegría en días de soledad: Anabel Jiménez S.

Gracias a todas las personas que de manera indirecta o directa contribuyeron con sus comentarios y/o ayuda a la realización de esta tesis; especialmente a la Q. Maricela Gutiérrez del USAI-UNAM por las caracterizaciones por Infrarrojo, al I.Q. Alfredo Maciel del Instituto de Materiales-UNAM por las caracterizaciones mecánicas.

Agradezco al Director de Operaciones de INSA, Dr. Enrico Martínez S., por su apoyo y confianza que ha tenido a bien brindarme durante estos años.

Mi agradecimiento al Dr. Enrique Fernández F., Gerente de Investigación y Desarrollo de INSA, por su comprensión y apoyo en la etapa final de este trabajo.

Asimismo agradezco al CONACYT y al SFERE por el apoyo económico brindado.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier vivement à Monsieur le professeur Fernand PLA et Monsieur le Docteur Alain Petit, qui m'ont donné une agréable accueilir dans le laboratoire du LSGC de l'IPN de Lorraine à Nancy.

Prof. PLA et Dr PETIT, deux personnes très agréables et qui m'ont donné une perspective différente sur mon travail doctoral avec ses commentaires qui m'ont permis d'améliorer le manuscrit et moi-même, merci beaucoup.

Je voudrais remercier chaleureusement tous les membres du labo LSGC, très spécialement à Caroline, Domingos, Christine, Sandrine, Xavier, Florence et Jean Siotte qui se sont toujours montrés disponibles.

Je voudrais aussi remercier à tous ceux qui m'ont aidé pendant mon séjour en France, le pays et la gent qui m'a donné une perspective différente sur la vie.

Finalement, je veux remercier à la SFERE et à l'IPN pour l'appui financière pendant mon séjour en France

DEDICATORIAS

A mis padres, Velia Rosario Barrios Domínguez y César Alonso Escobar Vargas, hacedores de mis días. Mi madre, maestra escolar y de la vida, quien siempre ha estado allí para alentarme y decirme palabras dulces en los momentos difíciles de mi vida. Mi padre, por su amor y apoyo aún en esta su injusta ausencia prematura. Por todos esos años de enseñanzas, errores y aciertos que me brindaste, Viejo, todavía cantamos, todavía soñamos, todavía esperamos, todavía vamos. Queridos Padres, que su sol sea brillante, siempre.

A la compañera del resto de mis días, Mayra, por renovar cotidianamente la alegría y confianza, por brindarme refugio y alivio, por su dulce amor, por su sonrisa franca y tierna mirada, por todo ello y por lo que está por venir, cariñosa mitad del alma mía, te amo.

A mis hermanos, Laura Ofelia y Eduardo, con quienes he pasado algunos de los momentos más alegres de mi existencia, por todo su cariño y comprensión, por todos esos momentos que nos han unido, por los encantos que reafirman mi esperanza en algo mejor: Laura Natalia, Velia Quetzalli, Mariana y Quilaztli Carolina.

A mis familiares que, nuevamente, han mantenido su apoyo alrededor de nosotros, especialmente a mi abuela Ofelia, en su dulce memoria. A mis tíos Aminta, Martha y Jaime, así como a mis cuñados: Josefina, Yedid, Armando y Raúl.

A mi familia reciente, quien de manera irrestricta e incondicional me han brindado apoyo, confianza y cariño, los Del Angel Monroy, Del Angel Campos, Monroy Meneses y todas sus derivaciones.

A mis amigos, distantes pero nunca ausentes, Juanelo, Mike, Roy y León, por todos esos momentos en que la alegría bastaba y sobraba, por la amistad.

A mis hijos que están por venir, porque son ya, motivo y razón que me mueven para mejorar. Pequeñas y pequeños, con la esperanza de que aprendan a vivir en libertad con amor y sinceridad, para ser mejores seres humanos, para que logren superar los esfuerzos de sus padres.

Porque todavía créo, a todos aquellos que sonrían de manera franca y sincera, a los que buscan nuevas y mejores formas de hacer y decir, todo para todos, con el corazón antepuesto y la dignidad hinchando el ser.

RESUMEN

En el presente trabajo se investigó el efecto de la hidrogenación parcial y selectiva de copolímeros de butadieno-estireno sobre el comportamiento térmico, termo-oxidativo y dinámico-mecánico del material, mediante el empleo de un sistema catalítico homogéneo del tipo Ziegler-Natta el cual se generó por la interacción de una sal de níquel con un compuesto organometálico, n-butil litio. Los copolímeros hidrogenados fueron sintetizados vía polimerización aniónica en solución, ya que dicho proceso permitió obtener polímeros con una arquitectura y composición bien definidos, además de que por su característica de ser una polimerización "viva" permitió efectuar reacciones de funcionalización, como por ejemplo con benzofenonas tales como la 4,4'-bis(N,N'-dietilamino) benzofenona.

En particular se evaluó el efecto de parámetros tales como: a) cantidad de catalizador, b) relación molar entre catalizador y cocatalizador y c) peso molecular del copolímero precursor, sobre el grado de saturación en tres diferentes tipos de copolímeros de butadieno-estireno, con distribución monomérica en: dibloque, tribloque y al azar. Los materiales sintetizados e hidrogenados, fueron caracterizados mediante técnicas tales como: cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$) y análisis dinámico-mecánico (DMA). Asimismo, se exploró la cinética de hidrogenación, tomando en consideración la variación de los dobles enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilo, de manera conjunta y por separado, en función del tiempo de reacción.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que el sistema catalítico empleado es selectivo hacia la porción elastomérica de los copolímeros. Por otro lado, a partir del estudio cinético se desprende que el orden de reacción global respecto a los dobles enlaces es de 1 y que los enlaces 1,2-vinilos son saturados más rápida y preferentemente que los enlaces 1,4-trans.

La saturación de la porción elastomérica de los copolímeros sintetizados con un bajo porcentaje de enlaces 1,2-vinilo, da lugar a segmentos regulares y por lo tanto se obtienen copolímeros semicristalinos.

El comportamiento térmico de los copolímeros en dibloque y tribloque con un bajo contenido de enlaces vinílicos cuando son saturados parcialmente es similar, en tanto que difiere cuando se trata de copolímeros al azar, resultando evidente la influencia de la microestructura de los polímeros.

En cuanto al desempeño dinámico-mecánico de los polímeros parcialmente hidrogenados, se puede decir que la arquitectura de éstos tiene un papel importante ya que los tribloques tienen mejor resistencia mecánica que los dibloques y éstos a su vez que los copolímeros al azar.

CONTENIDO

1 ASPECTOS GENERALES	
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	4
2 MARCO TEÓRICO	
2.1 Polimerización aniónica	
2.1.1 Generalidades	5
2.1.2 Copolímeros	9
2.2 Funcionalización	
2.2.1 Importancia	12
2.2.2 Mecanismo	14
2.3 Hidrogenación de Polímeros	
2.3.1 Generalidades	15
2.3.2 Métodos de Hidrogenación	22
2.3.2.1 Catalizadores de Wilkinson	25
2.3.2.2 Catalizadores de coordinación tipo Ziegler-Natta	26
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1. Estrategia experimental	34
3.2. Equipo y condiciones de operación	35
3.3. Homopolímeros	40
3.4 Copolímeros	
3.4.1 Síntesis	41
3.4.2 Hidrogenación	41
3.4.3 Caracterización	42
4 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS	
4.1 Hidrogenación de polibutadieno	47
4.2 Hidrogenación de poliestireno	50
4.3 Caracterización de Dibloques, Tribloques y Copolímeros al Azar	
4.3.1 Pesos moleculares	51
4.3.2 Térmica (DSC, TGA)	57

4.3.3 Espectroscópica (FTIR y H ¹ RMN)	79
4.3.4 Mecánica (DMA)	87
4.4 Cinética de Hidrogenación	93
4.4.1 Velocidad de hidrogenación global	95
4.4.2 Velocidad de hidrogenación para cada tipo de enlace	101
4.4.3 Efecto de la cantidad de catalizador	113
4.4.4 Efecto de la relación molar catalizador / cocatalizador	114
4.4.5 Influencia del peso molecular	117
5 CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	119
REFERENCIAS	122
APÉNDICES	125

Lista de Figuras

Figura 2.1	Complejo de TMEDA y n-butil litio	8
Figura 2.2	Desactivación del iniciador	8
Figura 2.3	Distintos tipos de copolímeros secuenciales	11
Figura 2.4	Reacción del polímero con 4,4'-bis(N,N'-dietil amino benzofenona)	14
Figura 2.5	Formación de alcóxidos	15
Figura 2.6	Hidrogenación total de 1,4-polibutadieno	16
Figura 2.7	Hidrogenación total de 1,4-1,2-polibutadieno	17
Figura 2.8	Hidrogenación del copolímero de butadieno-estireno	19
Figura 2.9	Formación de la diimida y reacción de hidrogenación	22
Figura 2.10	Hidrogenación con boranos	23
Figura 2.11	Mecanismo de reacción de la hidrogenación homogénea	27
Figura 2.12	Regla de los 16 y 18 electrones	30
Figura 2.13	Reacción de inserción	32
Figura 3.1	Esquema del reactor de polimerización aniónica	36
Figura 3.2	Reactor de hidrogenación	38
Figura 4.1	Efecto de la cantidad de catalizador en el porcentaje de saturación global de polibutadieno	47
Figura 4.2	Influencia de la relación molar catalizador/cocatalizador en el porcentaje de saturación global de polibutadieno	49
Figura 4.3	Curvas de SEC del copolímero en dibloque	53
Figura 4.4	Termograma del copolímero en dibloque	58
Figura 4.5	Comportamiento de la Tg en función de la saturación (copolímero en dibloque)	60
Figura 4.6	Porcentaje de cristalinidad en función del porcentaje de saturación global (copolímero en dibloque)	61
Figura 4.7	Termograma del copolímero en tribloque	64
Figura 4.8	Comportamiento de la Tg en función de la saturación (copolímero en tribloque)	65
Figura 4.9	Porcentaje de cristalinidad en función del porcentaje de saturación global (copolímero en tribloque)	66
Figura 4.10	Termograma típico de copolímero al azar	67
Figura 4.11	Comportamiento de la Tg en función de la saturación (copolímero al azar)	68
Figura 4.12	TGA en nitrógeno de copolímero en dibloque	73
Figura 4.13	TGA en nitrógeno de copolímero en tribloque	74
Figura 4.14	TGA en aire de copolímero en tribloque	76
Figura 4.15	TGA en nitrógeno del copolímero al azar (PM = 50,000)	77
Figura 4.16	TGA en nitrógeno del copolímero al azar (PM = 150,000)	78
Figura 4.17	Espectro de FTIR de copolímero al azar	80
Figura 4.18	Espectro de FTIR de copolímero en dibloque	81
Figura 4.19	Espectro de FTIR de copolímero en tribloque	82
Figura 4.20	Asignación de señales en espectro de H ¹ RMN de copolímero en dibloque, antes y después de la hidrogenación	84

Figura 4.21	Espectro de H ¹ RMN de copolímero en dibloque	85
Figura 4.22	DMA de copolímero en dibloque no-hidrogenado	88
Figura 4.23	DMA de copolímero en dibloque parcialmente hidrogenado	89
Figura 4.24	DMA de copolímero en tribloque no-hidrogenado	90
Figura 4.25	DMA de copolímero en tribloque parcialmente hidrogenado	91
Figura 4.26	Hidrogenación de copolímero en dibloque	96
Figura 4.27	Hidrogenación de copolímero en tribloque	97
Figura 4.28	Hidrogenación de copolímero al azar	98
Figura 4.29	Evaluación de la constante de velocidad a 70°C	99
Figura 4.30	Relación entre el coeficiente de velocidad de reacción, k, y la temperatura de hidrogenación, de acuerdo al modelo de Arrhenius	100
Figura 4.31	Perfil de conversión de enlaces 1,2-vinilo (copolímero en dibloque)	102
Figura 4.32	Perfil de conversión de enlaces 1,4-trans (copolímero en dibloque)	103
Figura 4.33	Perfil de conversión de enlaces 1,2-vinilo (copolímero en tribloque)	104
Figura 4.34	Perfil de conversión de enlaces 1,4-trans (copolímero en tribloque)	105
Figura 4.35	Perfil de conversión de enlaces 1,2-vinilo (copolímero al azar)	106
Figura 4.36	Perfil de conversión de enlaces 1,4-trans (copolímero al azar)–	107
Figura 4.37	Selectividad de 1,2-vinilo para un copolímero en dibloque	110
Figura 4.38	Selectividad de 1,2-vinilo para un copolímero en tribloque	111
Figura 4.39	Selectividad de 1,2-vinilo para un copolímero al azar	112
Figura 4.40	Porcentaje de saturación global en función del tiempo de reacción, t, de copolímero dibloque con diferentes cantidades de catalizador y mismas condiciones de reacción: Li/Ni =3, T=70°C; P = 300 psi	113
Figura 4.41	Velocidad de reacción evaluada a 70°C para distintas cantidades de catalizador por 3 mmoles de cocatalizador	114
Figura 4.42	Efecto de la relación molar catalizador/cocatalizador sobre la velocidad y porcentaje de saturación	115
Figura 4.43	Velocidad de reacción para diferentes relaciones molares de catalizador/cocatalizador evaluadas a 70 °C	116
Figura 4.44	Influencia del peso molecular en el porcentaje de saturación	117

Lista de Tablas

Tabla 2.1	Valores de pKa	12
Tabla 2.2	Comparación entre polibutadieno hidrogenado y polietileno de baja densidad	17
Tabla 2.3	Características de copolímeros hidrogenado y no-hidrogenados	20
Tabla 4.1	Hidrogenación de poliestireno	50
Tabla 4.2	Pesos moleculares evaluados y experimentales	52
Tabla 4.3	Valores de dn/dC	55
Tabla 4.4	Valores de M_n evaluados por MALLS y Osmometría	56
Tabla 4.5	Temperatura de inicio de fusión	62
Tabla 4.6	Efecto de la cantidad de estireno en la T_g (copolímero en dibloque)	63
Tabla 4.7	Evaluación de la T_g ($M_n = 50,000$)	70
Tabla 4.8	Evaluación de la T_g ($M_n = 150,000$)	70
Tabla 4.9	Evaluación de la T_g para copolímeros al azar parcialmente hidrogenados	71
Tabla 4.10	Comparación de microestructura	86
Tabla 4.11	Comparación de valores de T_g del copolímero en tribloque	92
Tabla 4.12	Valores de parámetros cinéticos de hidrogenación global	100
Tabla 4.13	Valores de parámetros cinéticos para cada tipo de enlace	109

1 ASPECTOS GENERALES

1.1 INTRODUCCIÓN

En los tiempos actuales, la producción de bienes materiales se enfrenta con requerimientos cada vez más estrictos en términos de calidad y también en lo referente a la relación costo/beneficio. El área de los polímeros, no es la excepción, y se halla sujeta igualmente a este proceso continuo de constante crecimiento y mejoramiento; de tal suerte que la búsqueda de materiales novedosos y/o con mejores características fisicoquímicas se realiza hoy en día tomando como punto de partida los materiales ya disponibles, modificándolos para desarrollar polímeros con las características fisicoquímicas deseadas. Uno de los materiales que se encuentra dentro de los recién mencionados, es el copolímero de butadieno-estireno, al cual se le clasifica como termoplástico o elastómero y que por sus propiedades se ha empleado ampliamente en la industria llantera¹. En esta aplicación, es importante el comportamiento mecánico de dichos polímeros, sobre todo después de sufrir el proceso de vulcanización, ya que se ha encontrado que las propiedades de los polímeros vulcanizados dependen significativamente de su microestructura, es decir, el porcentaje que hay de enlaces trans y cis (1,4) y vinilos (1,2), dentro de la cadena. Más recientemente estos copolímeros se emplean como modificadores de asfaltos y de plásticos, o bien, como polímero base para adhesivos termofusibles sensibles a la presión². No obstante su versatilidad, y a pesar de que se les protege con antioxidantes, el empleo de dichos copolímeros se encuentra limitado en su temperatura de uso por su relativamente baja resistencia al medio ambiente durante largos periodos de exposición, ya que sus dobles ligaduras son capaces de sufrir reacciones de entrecruzamientos o degradación dentro de la matriz del polímero, reduciendo la elasticidad del material, haciéndolo menos útil.

Por este motivo, la saturación de las dobles ligaduras de la parte elastomérica es un proceso de modificación química que permite obtener productos con mejores propiedades mecánicas³, al mismo tiempo que se mejora la resistencia al calor, al aceite y al medio ambiente, y en algunos casos se mejora la miscibilidad con otros polímeros.^{4,5} Los copolímeros hidrogenados de butadieno-estireno se han empleado como aditivo en aceites lubricantes⁶, para mejorar su índice de viscosidad y en la fabricación de artículos que estén expuestos a la degradación térmica^{1,7,8}. Por otro lado, cabe mencionar también

que la injercción de grupos funcionales en la cadena polimérica pueden mejorar la compatibilidad de dichos polímeros funcionalizados y materiales tales como el negro de humo, razón por la cual se les utiliza en la producción de llantas de alto desempeño⁹. Además, por medio de la hidrogenación selectiva de las dobles ligaduras de la porción elastomérica, es posible obtener polímeros con secuencias de monómeros únicas, las cuales son inaccesibles, difíciles o demasiado caras de preparar por métodos tradicionales de polimerización.⁵

Es importante resaltar que a pesar de que se pueden tener altos porcentajes de saturación de las dobles ligaduras del bloque diénico de copolímeros de butadieno-estireno, esto no necesariamente significa la obtención de un mejor producto^{4,10}.

En el presente proyecto se investigó el efecto de la hidrogenación parcial debido a la siguiente razón: cuando el porcentaje de saturación es muy bajo (10-20%) la resistencia a la degradación térmica del polímero hidrogenado no es substancialmente mejor que el copolímero precursor, debido a la cantidad relativamente grande de dobles ligaduras aun presentes; por otro lado, cuando dicha saturación es en altos porcentajes, mayor al 90%, se sabe que se generan copolímeros cristalinos, especialmente cuando la parte diénica contiene altos porcentajes de enlaces 1,4 trans, y por consiguiente se obtiene un marcado incremento en la dureza del polímero, por lo que características como la resiliencia pueden no mejorarse con respecto a los copolímeros precursores. Además, se ha reportado¹⁰ que en presencia de aire, los copolímeros altamente saturados, presentan temperaturas de degradación menores que los copolímeros precursores. Por lo anterior es sumamente importante investigar el efecto del grado de saturación sobre las características esenciales del polímero, tales como su resistencia térmica, termo-oxidativa y comportamiento mecánico.

Ahora bien, se tiene conocimiento de polímeros funcionalizados^{9,11} y/o saturados totalmente, sin embargo, no se sabe de la producción de polímeros que contengan grupos funcionales, tales como la benzofenona, unidos químicamente a la cadena polimérica y que a su vez se encuentren saturados selectivamente, es decir, que tanto la porción aromática como el grupo funcional se encuentren intactos; como podría ser el caso de copolímeros de butadieno-estireno con benzofenona en uno de los extremos de la cadena, hidrogenados parcialmente; los cuales tengan las características que le confieren

tanto el grupo funcional como la saturación parcial de las dobles ligaduras de la porción elastomérica, con la probable mejoría de las propiedades mecánicas, térmicas y de compatibilidad, respecto a los materiales no funcionalizados y/o no hidrogenados.

De los párrafos anteriores se pueden apreciar dos rubros importantes: a) el científico, que implica la adquisición del conocimiento que permita controlar y llevar a cabo una hidrogenación parcial y selectiva y b) el tecnológico, que sería la traducción del conocimiento científico en la producción de nuevos productos, con un balance adecuado de elasticidad y resistencia, para el mercado llanero, esencialmente, o para cualquier otro mercado potencial.

Cabe mencionar, además, lo sorprendente que es el hecho de que a pesar de su importancia como polímeros de especialidad, los copolímeros de butadieno-estireno funcionalizados e hidrogenados no son producidos en México en gran escala, lo cual se debe a que no se conocen los principios del proceso de hidrogenación de dichos materiales. Por lo tanto, para avanzar en la comprensión de la relación estructura-propiedades de este tipo de materiales es necesario llevar a cabo un estudio sistemático de la síntesis y caracterización de ellos, lo cual podría traducirse, en un plazo relativamente corto, en la producción de materiales especiales con un alto valor agregado.

1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO

La finalidad del presente proyecto es investigar la relación estructura-propiedad de copolímeros de butadieno-estireno funcionalizados cuando éstos son hidrogenados parcial y selectivamente.

Cuando se habla de estructura, ésta se refiere tanto a la microestructura de la porción elastomérica como a la arquitectura del copolímero; mientras que las propiedades de interés son las térmicas y dinámico-mecánicas.

Esto implica la adquisición de conocimiento fundamental, experiencia y habilidades, necesarios para efectuar la síntesis de los polímeros precursores y la síntesis de los polímeros hidrogenados, bajo condiciones de reacción bien controladas y la caracterización de todos los polímeros obtenidos, a fin de investigar el efecto de la hidrogenación parcial (menor al 90%) y selectiva sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros hidrogenados de composición y microestructura bien definida.

Con los resultados que se obtengan de este proyecto, se espera que se pueda acelerar el conocimiento requerido para el desarrollo de la tecnología necesaria para la obtención comercial de estos productos de especialidad, en México. De hecho, esta investigación se desarrolló en el marco de un programa de cooperación (PCP # 35) con Francia, en donde se contempla la participación de alguna industria, lo cual resalta la importancia que tiene poder traducir el conocimiento científico en algún beneficio comercial.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

2.1.1 Generalidades

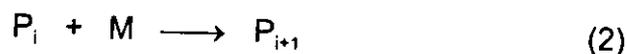
La polimerización aniónica en solución, por las particularidades de su mecanismo de reacción, es quizás uno de los mejores métodos de síntesis controlada de copolímeros, ya que permite obtener materiales con composición bien definida y una microestructura bien controlada con polidispersidades estrechas (1.0-1.3). Esto se debe básicamente a que son materiales prácticamente puros con una terminación "viva" (reactiva) en la cadena principal, lo cual hace posible efectuar reacciones posteriores a la de polimerización, tales como funcionalización, acoplamiento, terminación, entre otras^{12,13}. La microestructura de los polímeros sintetizados por polimerización aniónica depende de las condiciones de reacción^{12,14}, sobre las cuales se puede tener un buen control, y del uso de sustancias tales como la tetrametiletilendiamina (TMEDA), que permiten obtener polímeros con un contenido medio (40-50%) de enlaces 1,2-vinílicos; de tal suerte que es posible efectuar la síntesis de polímeros con una microestructura que pueda tener alto contenido de enlaces 1,4-trans o preferentemente enlaces 1,2-vinílicos o bien, una combinación de ambos tipos de enlace, con lo cual, las propiedades mecánicas del copolímero varían.

La polimerización aniónica, debido a la ausencia de reacciones de terminación espontáneas, se puede describir básicamente por 2 etapas: la iniciación y la propagación, representadas por los dos esquemas siguientes;

a) Iniciación:



b) Propagación:



donde, I, M, P_i y P_{i+1} representan al iniciador, monómero, cadena polimérica inicial y cadena polimérica en crecimiento, respectivamente.

Como iniciadores para la polimerización aniónica, se emplean en general compuestos organometálicos, ya sean de metales alcalinos o alcalinotérreos¹⁵. La reactividad de estos iniciadores depende básicamente del tipo y fuerza de enlace entre el carbanión y el contra-ión, lo cual depende de factores tales como: la naturaleza del contra-ión, la estructura del carbanión, la presencia de aditivos en el medio de reacción, la temperatura de inicio de reacción y del tipo de disolvente en el que se efectúa la polimerización.

Existen dos métodos para efectuar la iniciación de este tipo de polimerización, ellos son: a) iniciación por reacción de transferencia electrónica y b) iniciación por adición nucleofílica de compuestos organometálicos. En este trabajo, se empleó un compuesto organometálico: n-butil litio (n-BuLi), de tal forma que la iniciación fue mediante una adición nucleofílica. Es ampliamente aceptado¹² que, cualquiera que sea su estructura, los compuestos alquil litiados son muy reactivos hacia los monómeros diénicos y vinílicos y su reactividad global está determinada por la facilidad que tengan para disgregarse, ya que estas especies forman agregados. Dependiendo de la naturaleza del disolvente en el cual se efectúa la reacción, la especie activa (carbanión) está más o menos agregada, por ejemplo, en disolventes no polares como el ciclohexano, la mayoría de los alquilios se encuentran en agregados hexaméricos¹⁵ en tanto que en disolventes polares, como el THF, el estado de agregación es como tetrámero. Cabe mencionar que hay otros factores que también influyen en el tipo de agregado que se pueda tener, como por ejemplo la concentración del iniciador, la cual es un parámetro importante, sobretudo en disolventes polares en donde es usual que en disoluciones diluidas se formen tetrámeros y en disoluciones concentradas se formen hexámeros; mientras que en disolventes no polares, aún en disoluciones diluidas los agregados se encuentran en forma de hexámeros. Otro factor que determina el estado de agregación del iniciador es la temperatura, a medida que disminuye la temperatura existe una tendencia a incrementar el grado de agregación de estos compuestos; como se demostró en el caso del 2-metilbutil litio, el cual cambió de un estado de agregación de 6 a los 30° C a otro de 7.6 a los -12° C.¹²

La importancia del fenómeno de la agregación se debe a que influye en la reacción de iniciación de la polimerización. Se han realizado estudios de la cinética de iniciación, encontrándose que las especies no agregadas son más activas que las agregadas. Una

iniciación lenta de la polimerización puede dar lugar a una distribución de pesos moleculares amplia, debido a que continuamente se están produciendo nuevas cadenas de polímero, las cuales compiten con las previamente formadas por el monómero presente en la solución.

Debido a la asociación de los centros activos y a la dificultad para determinar las constantes de disgregación¹⁶, generalmente es difícil obtener la constante de velocidad de propagación de forma directa; sin embargo, se han realizado estudios en donde se considera que la propagación ocurre de forma significativa cuando la reacción de iniciación se ha completado.

Como ya se mencionó, en la polimerización aniónica en solución no ocurren reacciones espontáneas de terminación, siendo necesario adicionar un compuesto que contenga protones como el agua, alcoholes, amoniaco, ácidos inorgánicos, entre otros, cuando se desea desactivar el polímero.

Un parámetro importante en el comportamiento de los polímeros con base en el butadieno, es su microestructura, es decir, la cantidad relativa de los enlaces 1,2-vinílicos, 1,4-trans y 1,4-cis. Los copolímeros obtenidos mediante polimerización aniónica en disolventes no polares, como el ciclohexano y en ausencia de agentes modificadores como el TMEDA, normalmente tienen microestructuras¹⁵ características promedio: 7-9 % de enlaces 1,2-vinílicos, 46-50 % de enlaces 1,4-trans y 43-47% de enlaces 1,4-cis; mientras que cuando la reacción se efectúa en un medio de reacción más polar, el porcentaje de enlaces 1,2-vinílicos se incrementa substancialmente, hasta 65-70%. Además del tipo de disolvente, la microestructura resultante del polímero se ve influenciada por la temperatura inicial de reacción y por el uso de aditivos como la tetrametil etilendiamina (TMEDA). En un disolvente de baja polaridad o no polar, sólo puede haber disgregación del iniciador cuando se adicionan pequeñas cantidades de TMEDA, en donde los pares de electrones libres del nitrógeno solvatan de manera externa a los orbitales vacíos del metal (litio), incrementando la distancia existente entre el litio y el carbono, por consiguiente, las velocidades de iniciación y de propagación se incrementan. En la Figura 2.1 se muestra el complejo del TMEDA y el alquil litio:

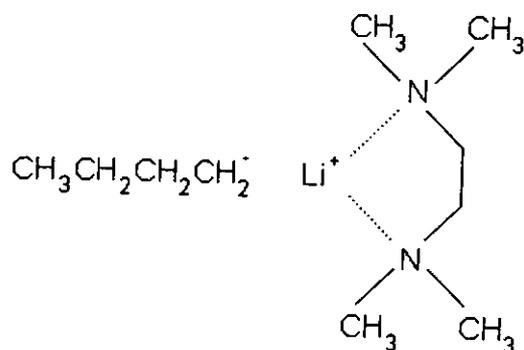


Figura 2.1 Complejo de TMEDA y n-butil litio.

El TMEDA debe emplearse en pequeñas cantidades (0.5-2 moles/mol de iniciador) de otra forma podría disminuir la actividad del iniciador o inclusive desactivarlo¹⁵. Debido a que el iniciador es una base fuerte, tiende a atraer electrones hacia sí, y dado que el TMEDA contiene hidrógenos ácidos, se incrementa la posibilidad de que se dé la desactivación del carbanión con el protón ácido, tal y como se muestra en la Figura 2.2.

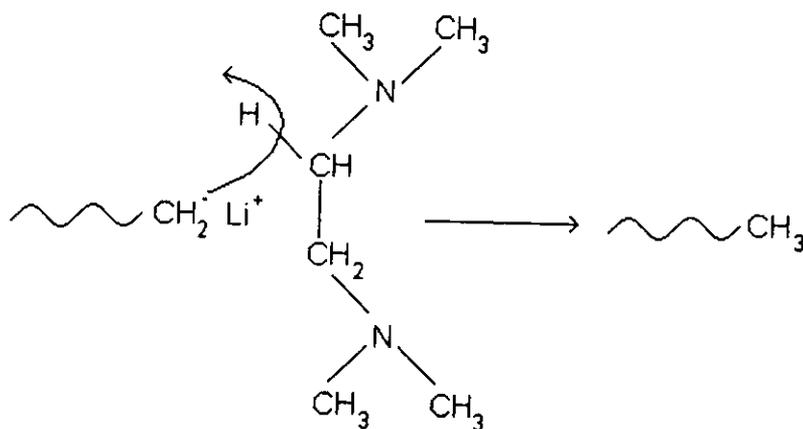


Figura 2.2 Desactivación del iniciador.

2.1.2 Copolímeros

La copolimerización de monómeros que tengan estructuras químicas diferentes, por ejemplo, estireno y butadieno, permite obtener una variada gama de polímeros que van desde los rígidos hasta los elásticos^{17,18}. El poliestireno es un termoplástico que tiene una temperatura de transición vítrea, T_g , de alrededor de los 100° C, por lo tanto se emplea a temperaturas relativamente elevadas, del orden de los 250°C; mientras que el polibutadieno con un bajo contenido de enlaces vinílicos, es un elastómero con una T_g alrededor de los -85° C, conveniente para aplicaciones a bajas temperaturas. De tal forma que cuando se copolimeriza una mezcla que contenga del 15 al 20 % molar de butadieno, repartido en el polímero en forma aleatoria, se tiene un termoplástico con una T_g de aproximadamente 70° C; a diferencia de un copolímero con 45% molar de estireno, el cual es un producto con una T_g cercana a los 20° C que se emplea para hacer películas de pintura duras y resilientes. Copolímeros con alrededor del 85% molar de butadieno poseen T_g 's cercanas a los -60° C, esta clase de copolímeros son los más empleados y se les conoce como SBR's (styrene-butadiene rubber, por sus siglas en inglés).

Se podría pensar que sería posible obtener una gama de materiales con propiedades análogas a las de los copolímeros, simplemente mezclando en ciertas proporciones los homopolímeros de poliestireno y de polibutadieno; sin embargo, debido a la incompatibilidad de dichas macromoléculas no se forman mezclas homogéneas¹⁷. De hecho, cuando se mezclan dos especies moleculares de estructura química diferente, el fenómeno de disolución molecular, de una en la otra, no es posible a menos que la energía libre de disolución, ΔG_m , sea negativa; este parámetro está dado por la expresión termodinámica siguiente:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (3)$$

donde: T es la temperatura del sistema en grados absolutos, ΔH_m y ΔS_m son la entalpía y la entropía de disolución, respectivamente y por lo tanto el valor de ΔG_m y su evolución en función de la constitución de los sistemas determinan si los constituyentes son compatibles y forman una fase homogénea.

Existe un gran número de pares de moléculas orgánicas de bajo peso molecular que son miscibles en toda proporción y en donde la entalpía de mezcla es positiva en la mayoría de los casos, de tal forma que es la entropía de mezcla y la temperatura del

sistema los parámetros que determinan la solubilidad mutua de compuestos de bajo peso molecular, ya que:

$$\Delta H_m > 0 \quad (4)$$

$$T \Delta S_m > \Delta H_m > 0 \quad (5)$$

$$\Delta G_m < 0 \rightarrow \text{miscibilidad} \quad (6)$$

Por otro lado, para las macromoléculas la situación es completamente diferente; ya que es la entalpía quien tiene el papel preponderante en la solubilidad de los sistemas. Para que un par de polímeros de peso molecular elevado (teóricamente infinito) sean compatibles a escala molecular, es necesario que la entalpía de mezcla sea igual o inferior a cero, lo cual es muy raro en la práctica y no hay más que un pequeño número de parejas de polímeros que son compatibles a escala molecular¹⁷, así que se tiene:

$$\Delta H_m > 0 \quad (7)$$

$$\Delta S_m \rightarrow 0 \text{ si } M_n \rightarrow \quad (8)$$

$$\Delta G_m > 0 \rightarrow \text{inmiscibilidad} \quad (9)$$

Desde este punto de vista, una de las ventajas significativas de la polimerización aniónica es la capacidad para sintetizar diversos copolímeros en bloque, por ejemplo, A-B; A-B-A; A-B-C; B-A-B, los cuales pueden ser lineales o ramificados (estrella), pudiendo controlar, además de la distribución de pesos moleculares, el peso molecular de todo el polímero, la microestructura de cada bloque, su composición global y más importante aún, la distribución monomérica.

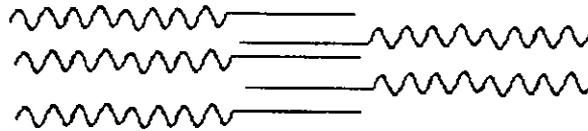
Los *copolímeros estadísticos* también llamados *al azar*, se representan de la siguiente forma:



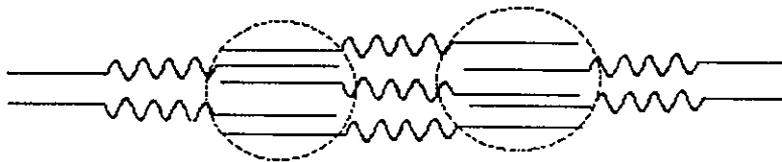
donde las unidades constitutivas, A y B, del copolímero se encuentran repartidos en la cadena de manera aleatoria, este tipo de copolímeros son materiales homogéneos en

cuanto a que poseen propiedades físicas intermedias entre las de los homopolímeros constituyentes, como es la Tg.

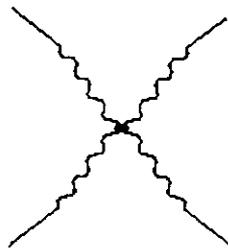
Los *copolímeros secuenciales*¹⁷ o *en bloque*, que se producen como su nombre lo indica mediante la polimerización secuencial de cada uno de los monómeros, están compuestos por segmentos homogéneos de los homopolímeros constituyentes y pueden ser lineales o ramificados como se aprecia en los siguientes esquemas:



A.1 Arquitectura A-B



A.2 Arquitectura A-B-A



B Arquitectura A-B radial

**Figura 2.3 Distintos tipos de copolímeros secuenciales
(A.1 y A.2 - lineales, B-ramificado).**

De manera natural, los copolímeros secuenciales tienden a formar dos fases; sin embargo, se considera que estos sistemas son macroscópicamente homogéneos, pero a escala microscópica son heterogéneos. La principal forma de sintetizar este tipo de copolímeros es mediante la adición secuencial de monómeros, aunque para la síntesis de tribloques se prefiere el empleo de iniciadores bifuncionales (litio naftaleno o sodio naftaleno), porque es un proceso más eficiente que, sin embargo, tienen una fuerte limitación: es necesario que los extremos activos aniónicos de un bloque tengan un valor de pKa similar o mayor al valor correspondiente del monómero que se desea copolimerizar¹⁵, de lo contrario no es factible continuar con la copolimerización; en la Tabla 2.1 se muestran los valores de pKa para algunos monómeros.

Tabla 2.1 Valores de pKa

Monómero	pKa
Estireno	41-42
Dienos	43
Acrlonitrilo	32
Vinilcetonas	19
Oxiranos	16-18
Siloxanos	10-14
Cianocrilatos	11-13
Lactonas	4-5

2.2 FUNCIONALIZACIÓN

2.2.1 Importancia

Hoy en día, los polímeros funcionalizados son empleados en gran parte de los productos manufacturados con aplicación en diversas áreas, incluyendo la modificación superficial, lubricación, como agentes compatibilizantes en mezclas poliméricas, en dispositivos médicos y optoelectrónicos^{19,20}.

La producción de polímeros a escala industrial requiere una gran producción a bajo costo; sin embargo, la necesidad de ampliar la aplicabilidad de los polímeros ha dado origen a los polímeros de especialidad, los cuales se busca sean capaces de competir con materiales tradicionales como los metales, cerámicas y vidrios. Existen tres procesos básicos para transformar a los polímeros tradicionales en materiales más adecuados a las especificaciones cada día más exigentes:

- El uso de aditivos da bajo peso molecular.
- La mezcla de materiales multifásicos y “composites”.
- La funcionalización específica de los polímeros.

La funcionalización selectiva de los polímeros se ha convertido en uno de los aspectos básicos de la ingeniería macromolecular, de tal suerte que es posible sintetizar polímeros²¹ con grupos funcionales de un sólo tipo al final de la cadena o insertados a lo largo de ella, en los dos extremos de la cadena o bien multifuncionales.

Algunos materiales funcionalizados están siendo usados en mayor cantidad, debido a las propiedades interesantes que pueden obtenerse; por ejemplo, los requerimientos para los materiales empleados en la manufactura de neumáticos son cada vez más especializados, mientras que en el pasado la principal preocupación era la durabilidad, hoy en día los requerimientos también deben incluir la economización del combustible y el mejoramiento del desempeño del neumático en época de invierno²². Tanto la tracción como la durabilidad de los neumáticos son mejoradas con el uso de copolímeros de estireno-butadieno funcionalizados con grupos como la benzofenona colocados al final de la cadena; ya que se facilita la dispersión de la matriz polimérica en el negro de humo, cuando se emplea dicho material en formulaciones para llantas^{9,22}.

Mediante la polimerización aniónica es posible la síntesis de polímeros funcionalizados con estructuras bien definidas¹³; ya que se tienen cadenas poliméricas estables, capaces de reaccionar con reactivos electrofílicos, tales como la benzofenona, la 4,4'-bis (N,N'-dietilamino) benzofenona.

2.2.2 Mecanismo

Debido a que en el presente trabajo se tiene particular interés en la funcionalización de polímeros aniónicos con dietilaminobenzofenona, se revisará únicamente el mecanismo de reacción entre el polímero activo y la 4,4'-bis (N,N'-dietilamino) benzofenona.

La reacción de cetonas, como la 4,4'-dietilaminobenzofenona, con polímeros aniónicos da lugar a polímeros funcionalizados con grupos $-OH$ ²³ y dos aminas terciarias, dicha reacción consiste en la adición del polímero "vivo" al grupo carbonilo de la benzofenona, rompiéndose el doble enlace existente en él y generándose un alcóxido, el cual con especies donadoras de protones se transforma en el grupo $-OH$, tal como se esquematiza en la Figura 2.4, a continuación:

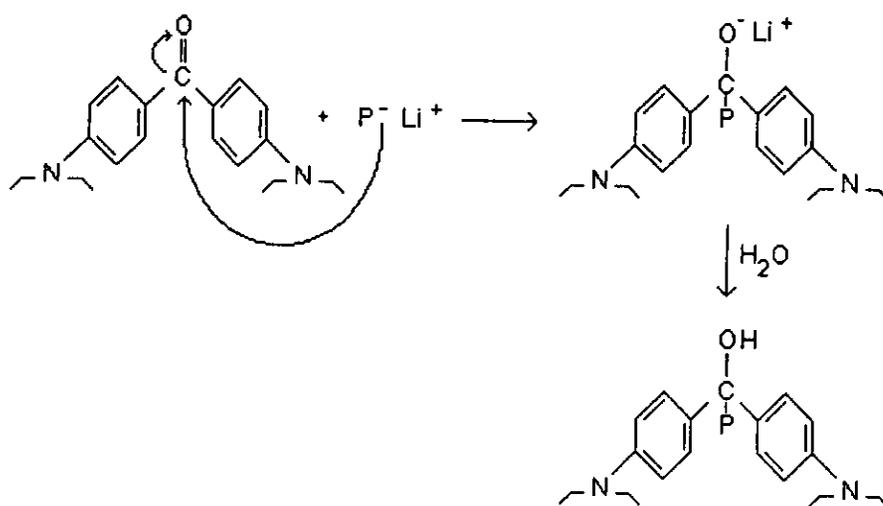


Figura 2.4 Reacción del polímero con 4,4'-bis(N,N'-dietilamino) benzofenona.

Cabe mencionar que en algunos casos, dependiendo de las condiciones de reacción, se podrían generar alcóxidos²³, en vez de hidroxilos; dichos alcóxidos pueden transformarse en hidroxilos si se adiciona algún alcohol o ácido al medio reaccionante, esto puede visualizarse en el siguiente esquema:

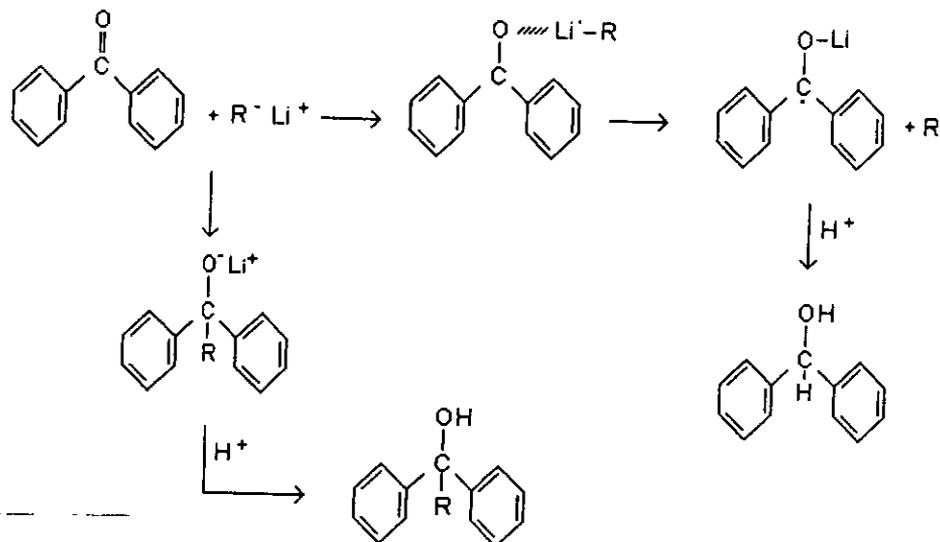


Figura 2.5 Formación de alcóxidos.

Cabe señalar que se espera que la reacción de hidrogenación no afecta al grupo funcional insertado al final de la cadena polimérica, con lo que se estaría aprovechando el hecho de obtener un copolímero funcionalizado y saturado parcialmente en su porción elastomérica, con las consecuentes ventajas que ello representa.

2.3 HIDROGENACIÓN DE POLÍMEROS

2.3.1 Generalidades

Como antes se mencionó, los polímeros sintetizados a partir de dienos conjugados, como el polibutadieno, el poliisopreno o sus respectivos copolímeros con una entidad aromática como el estireno, se deterioran cuando son expuestos a la intemperie por periodos largos o se someten a temperaturas relativamente altas ($>130^{\circ}C$) durante periodos prolongados; ya que la cadena polimérica puede sufrir entrecruzamientos o ruptura²⁴ de la matriz del polímero, cambiando sus propiedades en el sentido de que se obtiene un polímero rígido, inextensible e insoluble, haciéndolo poco útil; por consiguiente, es necesario que sean mezclados con sustancias antioxidantes que protejan a las dobles

ligaduras. Sin embargo, dicha protección es finita y poco efectiva a temperaturas relativamente altas, debido a la propia degradación del agente antioxidante.

Como consecuencia de lo anterior, se ha procurado modificar este tipo de polímeros mediante la saturación de las dobles ligaduras de la porción butadiénica para obtener materiales termoplásticos con características distintas e interesantes respecto a las de los polímeros precursores^{5,24} (no hidrogenados), entre las que destacan las siguientes:

- i) mejora en las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros; alta resistencia al medio ambiente, al calor, al aceite, incremento en el esfuerzo de tensión.²⁵⁻²⁸
- ii) mejora de la compatibilidad o miscibilidad con otros polímeros²⁹, como es el caso del propileno con polibutadieno hidrogenado, para la obtención de materiales compuestos;
- iii) se pueden producir materiales termoplásticos y elastoméricos con estructuras específicas¹³; los cuales son prácticamente imposibles de sintetizar directamente utilizando los métodos tradicionales de polimerización.

Por esta razón, mediante la hidrogenación de polibutadieno y de copolímeros de butadieno-estireno se producen materiales con propiedades distintas de sus polímeros precursores, como consecuencia de las diferentes microestructuras que se obtienen. Por ejemplo, la hidrogenación "total"⁵ de los dobles enlaces presentes en un polibutadieno con una microestructura que tenga mayoritariamente dobles enlaces 1,4, da lugar a un polímero con una estructura similar a la del polietileno de baja densidad, mientras que cuando el polibutadieno tiene un porcentaje mayor al 7-10% de enlaces 1,2-vinílicos, se obtienen copolímeros de etileno-1-buteno⁵, que tienen viscosidad y Tg menores, los cuales son más fáciles de procesar.

En las Figuras 2.6 y 2.7 se muestran las estructuras de los dos polímeros que se obtendrían mediante el proceso de hidrogenación del polibutadieno:

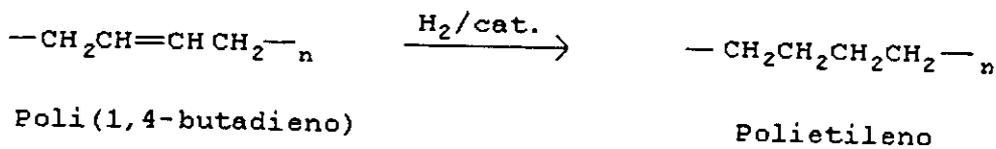


Figura 2.6 Hidrogenación total del 1,4-polibutadieno.

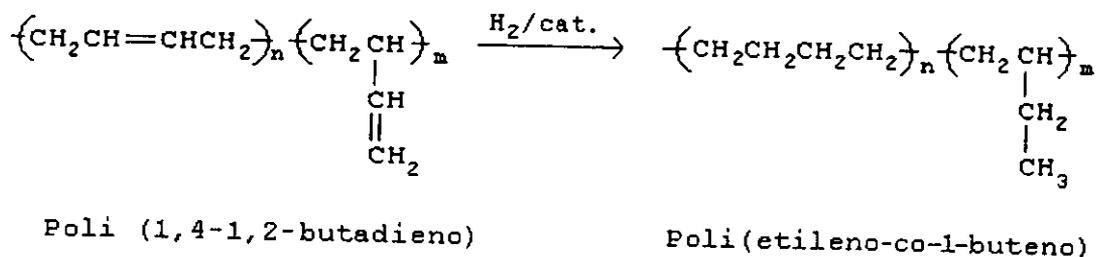


Figura 2.7 Hidrogenación total del 1,4-1,2-polibutadieno.

Sin embargo, en relación con películas de polietileno de baja densidad y de peso molecular similar, se ha visto⁵ que las películas de polibutadieno hidrogenado son más transparentes, exhiben una marcada recuperación elástica y pueden ser formadas a temperaturas más bajas; esto es un indicio de que la hidrogenación de polibutadieno aun en altos porcentajes no produce estrictamente polietileno.

En la Tabla 2.2 se muestra la comparación de algunas propiedades del polibutadieno hidrogenado y el polietileno de baja densidad.

Tabla 2.2 Comparación entre Polibutadieno hidrogenado y Polietileno de baja densidad

Propiedad	Polibutadieno hidrogenado	Polietileno de baja densidad
Resistencia a la tensión, MPa	16.2	13.1
Elongación, %	750	600
Módulo de rigidez, MPa	130.4	137.9
Pto. de resquebrajamiento, °C	< -73	< -73
Resistencia al impacto, Izod	Sin rompimiento	Sin rompimiento
Índice de refracción	1.50	1.51

El hecho de que las películas de polibutadieno hidrogenado manifiesten mayor recuperación elástica respecto a las películas de polietileno, lo cual puede determinarse mediante la aplicación cíclica de tensión-esfuerzo³⁰, se ha explicado en términos de la orientación cristalina reversible del polibutadieno hidrogenado, la cual ocurre a grandes esfuerzos. Esta orientación reversible se debe a una estructura esferulítica libre, mostrada

por el patrón de dispersión de luz ultravioleta; mientras que en el caso del polietileno, el tiempo de orientación cristalina es muy lento, es más, en el caso de grandes deformaciones el cristal no puede orientarse sin el rompimiento de dichas esferulitas, causando una deformación irreversible^{30,31}.

A medida que el grado de saturación se incrementa, la rigidez del polibutadieno aumenta; esto se debe a que la cadena polimérica adquiere un arreglo más regular, promoviéndose un mejor "empacamiento" de las cadenas dentro de la matriz polimérica.

Cualitativamente, la temperatura en la cual un determinado número (10-50) de moléculas del polímero adquieren una mayor energía cinética y, como consecuencia, un movimiento molecular coordinado es conocido como temperatura de transición vítrea (T_g); por encima de esta temperatura se aprecia que el polímero fluye³². Esta temperatura ha sido asociada con la flexibilidad de las macromoléculas, así por ejemplo, un aumento en la T_g se explica en términos de un incremento de la rigidez de la cadena polimérica. En este sentido, dicha temperatura y el punto de ruptura de los polímeros diénicos aumenta cuando se reduce la cantidad de insaturaciones en el material mediante la hidrogenación, por ejemplo.

Por otro lado, la hidrogenación de copolímeros de estireno-butadieno (Figura 2.8) ha sido empleada para producir materiales con resistencia al calor y, sobre todo, al impacto²⁸. Variando la cantidad relativa de poliestireno en el copolímero, se pueden obtener productos que pueden ser desde flexibles hasta rígidos, todos ellos cuando se hidrogenan son resistentes al calor, a la luz ultravioleta, al oxígeno y al ozono; además tienen una mayor fuerza cohesiva.

En la hidrogenación de los copolímeros SBR's, el efecto estérico del anillo aromático y la solubilidad en el disolvente son factores determinantes de la velocidad de hidrogenación³³. Cabe señalar que debido a las severas condiciones de reacción que se requerirían para hidrogenar el anillo aromático, las cuales son mucho mayores de las que suelen emplearse cuando se utilizan catalizadores del tipo Ziegler-Natta, la saturación del anillo aromático es mínima, pudiéndose representar la saturación del SBR como se muestra en la Figura 2.8:

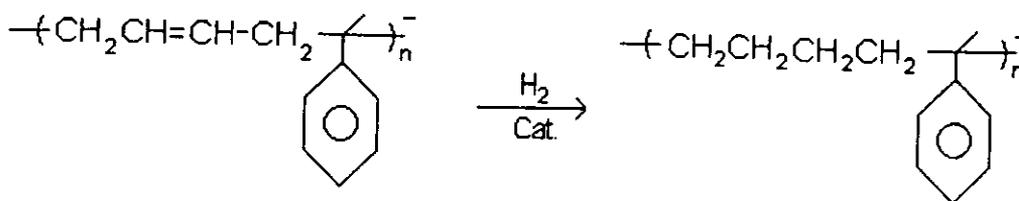


Figura 2.8 Hidrogenación del copolímero de butadieno-estireno.

Algunas de las características de los copolímeros de estireno-butadieno en bloque, se deben a que el poliestireno es incompatible con el polibutadieno, de tal forma que cuando están libres de disolvente, se generan dominios de poliestireno, que tienen una Tg relativamente alta, por encima de la cual, el copolímero se puede moldear, extruir o combinar con otros compuestos; mientras que por debajo de dicha Tg, la facilidad para separarse es menor y se considera que los dominios rígidos del poliestireno actúan como entrelazantes entre las cadenas flexibles del polibutadieno, dando como resultado excelentes propiedades elastoméricas^{31,33} en el polímero. Generalmente, se prefiere hidrogenar no más del 20%^{4,34} de las insaturaciones aromáticas (estireno), ya que se podrían perjudicar las características físicas del copolímero debido a las causas ya mencionadas; mientras que, normalmente, las insaturaciones correspondientes a la parte diénica se hidrogenan en un 95%. Sin embargo, es conveniente mencionar que no se conoce si existe un porcentaje de saturación óptimo, ya que con niveles de saturación tan altos pueden generarse copolímeros con poca flexibilidad y no necesariamente con mejores propiedades que los copolímeros precursores.

En la Tabla 2.3 se muestran algunas características de copolímeros de estireno-butadieno tipo SBS, comparadas con los respectivos copolímeros hidrogenados³⁵.

Tabla 2.3 Características de copolímeros hidrogenados y no hidrogenados

	Tipo de bloque central		
	Butadieno	Bd saturado	Isopreno
Contenido de estireno (%)	30	30	15
Intervalo de flujo en fundido (condición G)	2-10	<1	5
Tg (°C)	-90	-52	-55
Punto de ablandamiento Vicat (°C)	60-75	6-70	-
Temperatura de distorsión (°C)	50-55	45-55	-
Conductividad térmica	3.6	-	3.6
Módulo de compresión (MPa)	2.8	3.8-5.5	1
Módulo de tensión	17.2-24.1	27.6	17.2-20.7

Como ya se mencionó, entre los usos más comunes que algunos autores le han dado al polibutadieno y al copolímero de estireno-butadieno hidrogenados, se encuentran los siguientes: en la manufactura de mangueras, suelas de zapatos, productos sometidos a impactos, productos para uso exterior, productos que se emplean a baja temperatura, en formulaciones de adhesivos, para mejorar el índice de viscosidad de aceites lubricantes, etc.^{5,8,36-40}. Sin embargo, por lo que a estudios de carácter básico se refiere, uno de los usos más preciados del polibutadieno hidrogenado es como "polímero modelo"⁴¹, ya que, a diferencia del polietileno que tiene distribuciones de peso molecular amplias y cantidades variables no controladas de ramificaciones, características que determinan su comportamiento reológico; los polibutadienos obtenidos vía polimerización aniónica en solución, pueden tener una distribución de peso molecular estrecha y cantidades de ramificaciones (grupos vinilos) bien controladas.

Los estudios realizados han mostrado que para mejorar las propiedades de un SBR mediante la hidrogenación, se debe controlar el grado de saturación, ya que cuando las propiedades inherentes interesantes del polímero se degradan como resultado de la hidrogenación, no tiene sentido realizar dicha reacción en el polímero, por ejemplo, cuando la hidrogenación de un copolímero de estireno-butadieno, al azar ó en bloque, transcurre de tal manera que se hidrogena en forma notoria (más del 20%) al anillo aromático del estireno, el copolímero resultante exhibe un detrimento en sus propiedades físicas; por otro lado, a pesar de que se han reportado porcentajes altos de saturación de

las dobles ligaduras correspondientes al bloque diénico, esto no necesariamente significa la obtención de un mejor producto^{2,10}.

Por lo que respecta a la hidrogenación parcial de las dobles ligaduras de la porción de polibutadieno, se distinguen las siguientes condiciones extremas: i) cuando el porcentaje de saturación es bajo, existe una baja resistencia a la degradación térmica debido a las numerosas dobles ligaduras aún presentes; y ii) cuando la saturación de las dobles ligaduras tiene altos porcentajes, 95% por lo menos, se sabe que se generan copolímeros u homopolímeros semicristalinos, especialmente cuando la parte diénica tiene un alto contenido de enlaces 1,4, lo cual se traduce en un marcado incremento en la rigidez del polímero. Esto último explica porqué un polibutadieno con un alto porcentaje de saturación es poco útil cuando se intenta mezclar con resinas estirénicas para producir materiales de alto impacto, ya que se dificulta su distribución en la matriz estirénica, y por lo tanto su resistencia al impacto es baja. Se ha llegado a concluir que se prefiere hidrogenar por lo menos un 10 % de la porción de polibutadieno y no menos del 60 % de los enlaces 1,2 vinílicos de dicha porción⁴. Lo anterior muestra que es conveniente remarcar la importancia que tiene determinar el intervalo de saturación, en el cual se mejoren las propiedades del polímero y no se pierdan características esenciales y necesarias de él, como la procesabilidad.

Sí bien se tiene conocimiento de polímeros funcionalizados¹¹ y/o saturados vía hidrogenación total, no se sabe de la producción y caracterización de polímeros que contengan grupos funcionales, tales como la 4,4'-dietilaminobenzofenona, unidos químicamente a la cadena polimérica y que a su vez se encuentren saturados selectivamente, es decir, que tanto la porción aromática como el grupo funcional se encuentren intactos; como podría ser el caso de copolímeros de butadieno-estireno con dicho grupo funcional en la parte final de la cadena, que hayan sido parcialmente hidrogenados.

Respecto al proceso de hidrogenación de polímeros, éste puede ser vía catalítica o no catalítica, donde la primera de ellas puede ser, a su vez, de manera heterogénea u homogénea. En el siguiente apartado se describen brevemente las principales características de cada uno de estos métodos.

2.3.2. Métodos de Hidrogenación

Existen básicamente, tres métodos para efectuar la hidrogenación de polímeros: catálisis homogénea, catálisis heterogénea e hidrogenación no catalítica; los tres métodos pueden aplicarse en procesos continuos^{7,9,33,42} o bien en procesos por lotes^{6,31,43,44}. A continuación se describen las características fundamentales de cada uno de estos tres métodos; haciendo mayor énfasis en la hidrogenación catalítica, en particular la homogénea, por ser mayor su potencial a escala industrial y por las limitaciones de orden económico y tecnológico que se presentan en la hidrogenación no catalítica.

A) Hidrogenación no catalítica

La hidrogenación no catalítica se puede llevar a cabo mediante el empleo de diimidias o de boranos. En el caso de la diimida, ésta puede generarse "in situ" a partir de la p-toluensulfonil hidrazida⁴⁵⁻⁴⁷, como se presenta en la Figura 2.9.

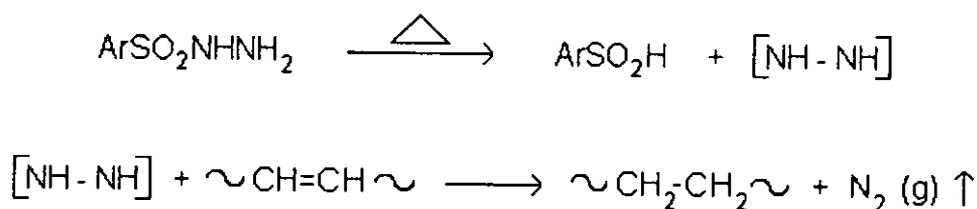


Figura 2.9 Formación de la diimida y reacción de hidrogenación.

La saturación de polímeros con diimida presenta cierta selectividad para reducir preferentemente los dobles enlaces 1,2 vinílicos, desafortunadamente este compuesto promueve la isomerización cis-trans de las unidades 1,4 remanentes, esta isomerización varía con el grado de hidrogenación; en realidad no se sabe si la isomerización es una reacción lateral independiente de la hidrogenación ó si es parte del mecanismo de la hidrogenación. Además, debido a la generación "in situ" de la diimida ésta no es 100% efectiva, quedando rastros de hidrazida, los cuales pueden reaccionar con la cadena polimérica, esta reacción puede minimizarse con la adición de antioxidantes. Dado que la reacción se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas (110 a 160 °C), ocurren

reacciones indeseables de degradación y ciclización de los polímeros, dando como resultado materiales con propiedades físicas y mecánicas inferiores.

Por lo que respecta a los boranos, éstos se generan a partir de trietilborano^{47,48}, y favorecen la saturación de los enlaces trans 1,4 (Figura 2.10). En este caso no se requiere de una preparación "in situ" como ocurre con la diimida; este sistema también tiene el inconveniente de producir escisiones en la cadena polimérica e isomerización, al igual que en el caso de la diimida; en realidad, el uso de uno u otro compuesto depende del tipo de enlace que se desee saturar.

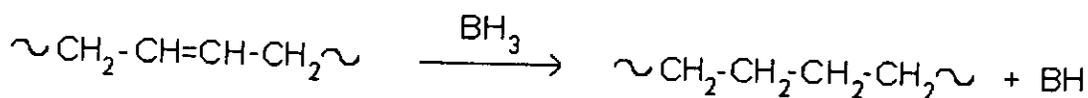


Figura 2.10 Hidrogenación con boranos.

Cabe mencionar que este tipo de reacciones se llevan a cabo a nivel laboratorio, debido a la dificultad en la preparación de ellos y a que los productos de las reacciones laterales que ocurren atacan y degradan al polímero.

B) Hidrogenación catalítica heterogénea

En este sistema, la especie catalíticamente activa y el sustrato están en dos fases diferentes, en el sólido y en la solución, respectivamente. Usualmente este tipo de hidrogenación se lleva a cabo mezclando la solución de polímero que se desea saturar con un catalizador insoluble, y en presencia de hidrógeno. El polímero hidrogenado se recupera por filtración del catalizador, seguido de la evaporación del disolvente. Como es natural en este tipo de sistemas heterogéneos, la eficiencia del catalizador depende de su área superficial y de la naturaleza del soporte, el cual debe ser seleccionado cuidadosamente, ya que a medida que el polímero se hidrogena la viscosidad del medio reaccionante se incrementa, dificultando el transporte de éste hasta la superficie del catalizador; por otro lado, el porcentaje de hidrogenación se incrementa con el aumento de la temperatura, por lo que el soporte deberá ser capaz de resistir este cambio. La

actividad de los catalizadores depende fuertemente de las características del soporte³⁹, por ejemplo, para soportes con una misma porosidad, la actividad hidrogenante disminuye cuando el diámetro de partícula del soporte es grande y se incrementa cuando es pequeña, como en el caso de la sílica; sin embargo, se hace más difícil la separación del catalizador del polímero hidrogenado, por lo que es muy importante la selección adecuada del tamaño del soporte de partícula como de su diámetro de poro; acerca de esto último, por ejemplo, un catalizador soportado en sílica con un diámetro de poro menor a los 80 Å muestra poca actividad hidrogenante, en tanto que cuando la sílica tiene un diámetro de poro promedio mayor a los 1,200 Å el catalizador presenta una actividad hidrogenante satisfactoria; sin embargo, debido a que los poros son grandes, su resistencia mecánica es baja y se rompe durante la hidrogenación, dificultándose su separación.

Los catalizadores con poca actividad como el óxido de níquel requieren de altas temperaturas y presiones, lo cual facilita la degradación de los polímeros. Catalizadores más activos tales como el platino, rodio, rutenio y paladio^{27,43} son capaces de hidrogenar en condiciones de reacción menos drásticas y, consecuentemente, dan lugar a productos con integridad estructural. Mediante este tipo de catálisis es factible hidrogenar polímeros funcionalizados, como los polímeros hidroxilados. Para el caso específico de SBR, se han empleado catalizadores basados en rodio (al 5 %) soportado en carbón, operando bajo una presión de hidrógeno 49.05 MPa, a 80 °C, durante 90 minutos, logrando saturar el 89 % y 12% del butadieno y estireno, respectivamente²⁷.

Las principales desventajas del proceso heterogéneo son: i) las velocidades de hidrogenación son lentas; ii) requiere de altas temperaturas y presiones, altas concentraciones de catalizador, y iii) tiempos de reacción largos, probablemente por la dificultad que se tiene para orientar la cadena polimérica en el sitio catalíticamente activo.

A pesar de las desventajas antes citadas, este tipo de catálisis, ésta no debe descartarse, ya que exhibe algunas ventajas que permiten considerarla como una alternativa atractiva, entre las principales ventajas se encuentran las siguientes:

- En sistemas de lecho fijo se obtienen productos "puros", libres de residuo de catalizador, en el sentido de que el catalizador está fijo y por lo tanto no introduce especies extrañas a la cadena polimérica⁴³;

- Se pueden obtener porcentajes de saturación relativamente altos (más del 60%);

- La separación del catalizador de la solución polimérica, no requiere de reactivos adicionales, lo cual minimiza la contaminación del producto, economizando al proceso, ya que inclusive el catalizador puede llegar a reutilizarse.

De hecho, existen algunas compañías que se encuentran desarrollando y perfeccionando catalizadores heterogéneos²⁷.

C) Hidrogenación catalítica homogénea

La catálisis homogénea es indudablemente más bondadosa; en cuanto a las condiciones de reacción, ya que se requiere de cantidades menores de catalizador, la temperatura y la presión de hidrógeno son relativamente bajas (50-90°C y 100-400 psi, respectivamente) el tiempo de residencia es corto (0.5-4 hr) y se obtienen altos rendimientos de saturación. Para la hidrogenación de polímeros mediante catálisis homogénea, suelen emplearse catalizadores tipo Ziegler-Natta o de Wilkinson, los cuales se describirán a continuación:

2.3.2.1 Catalizadores de Wilkinson. Estos catalizadores son a base de complejos de cloruros de titanio, rodio, rutenio o iridio^{3,26,33,49}; dos compuestos complejos muy empleados son el cloro trifenil fosfato de rodio^{33,49} y de rutenio, los cuales permiten la hidrogenación selectiva de los dobles enlaces en copolímeros en bloque de dienos conjugados, como el estireno-butadieno-estireno, observándose saturaciones de hasta el 98.7% de las dobles ligaduras olefínicas¹¹.

En general, la hidrogenación catalítica homogénea con catalizadores tipo Wilkinson tiene excelentes características comparadas con otras catálisis homogéneas y heterogéneas⁵⁰; las condiciones de reacción son cercanas a las condiciones ambientales, su selectividad es alta y su actividad también es significativa; sin embargo, dichos catalizadores tienen características que hacen que su uso no se encuentre ampliamente difundido a niveles industriales; en principio, son difíciles de preparar, y los substratos son caros, de hecho son los catalizadores de mayor precio en el mercado. Por otro lado, debido a su elevada actividad catalítica son difíciles de reutilizar, en virtud de que tienden a envenenarse con facilidad; por ello se emplea básicamente a nivel laboratorio.

2.3.2.2 *Catalizadores de coordinación tipo Ziegler-Natta.* Estos catalizadores consisten en una mezcla sales de metales de transición de los grupos (IV) al (VIII), que constituyen la especie catalíticamente activa y de un alquilmetal del grupo (I) a (III), que se desempeña como cocatalizador o promotor^{31,44,51}. Los catalizadores homogéneos de Ziegler-Natta son muy activos y con ellos es posible alcanzar un alto grado de hidrogenación a temperaturas y presiones moderadas, con bajos requerimientos de catalizador y poco tiempo de reacción. En varios trabajos se han empleado sistemas catalíticos basándose en sales de cobalto y níquel y trietil aluminio, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Al}$, como cocatalizador. En una revisión hecha por Shinga y colaboradores¹⁰ se mencionan varios trabajos realizados empleando catalizadores del tipo Ziegler-Natta, destacando los siguientes: Devault y Johnson hidrogenaron SBR usando el $\text{Ni}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO})_2$ (octoato de níquel) y trietil aluminio bajo condiciones de reacción moderadas. Halasa y colaboradores estudiaron la hidrogenación de SBR usando complejos de cobalto y trietil aluminio. Molova y colaboradores¹⁰ prepararon un catalizador mezclando 1,3 pentanodionato de níquel, $(\text{CHOCH}_2\text{COCHCH}_3)_2\text{Ni}$, con bis(2-metoxietoxi) dihidro aluminato de sodio, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHO})_2\text{Na}_5\text{AlO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para la hidrogenación de copolímeros en base de dienos, obteniendo 86% de conversión. Willis¹⁰ estudió la hidrogenación de un copolímero en dibloque de estireno-butadieno usando octoato de níquel y n-butil litio (n-BuLi) como cocatalizador en una relación de 6/1. Ishihar efectuó la hidrogenación de SBR en ciclohexano usando naftanoato de níquel y triisobutil aluminio a 70 °C bajo una presión de 1.3 MPa, obteniendo una hidrogenación completa en 2 hrs. Feng y colaboradores¹⁰ realizaron el estudio cinético de la hidrogenación de SBS en ciclohexano y encontraron que la velocidad de hidrogenación fue máxima a una relación molar de 3:1 Al-Ni y una concentración de 2.5-7.3 mg/g, además, concluyeron que, a presión constante de hidrógeno, la energía de activación aparente fue de 47.6 Kcal /mol.

Con estos catalizadores se ha observado que se reduce el doble enlace 1,2 más rápido que el doble enlace 1,4 y que el polímero hidrogenado es un polímero termoplástico semicristalino. En la hidrogenación homogénea en los sistemas muy diluidos (relación disolvente/polímero de 6/1) los problemas de difusión son inexistentes, por lo tanto, el proceso de hidrogenación es controlado por la reacción de saturación. Una de las desventajas de los sistemas catalíticos de hidrogenación homogénea, consiste en la

dificultad que se tiene para remover el catalizador del polímero hidrogenado; por ejemplo, a nivel laboratorio, el proceso de separación consiste en descomponer al catalizador con ácido clorhídrico diluido³¹, llevándolo a un estado de valencia menor y por lo tanto se precipita; así que el polímero ha de precipitarse en metanol, lavarse con ácido diluido, redisolverse, reprecipitarse y secarse a vacío. Este procedimiento de lavado, como lo indica Rachapudy³¹, no es totalmente efectivo ya que se encuentran trazas del catalizador en los espectros de infrarrojo, aun después de realizarse el lavado.

De acuerdo con Sloan, Maclack y Breslow⁵², la reacción de hidrogenación puede describirse mediante un esquema en el cual existe una primera interacción entre el catalizador y el cocatalizador con la posterior activación de hidrógeno molecular por complejos de metales de transición en solución y la subsecuente transferencia de hidrógeno al sustrato insaturado y la regeneración del complejo del metal de transición, como se indica en la Figura 2.11.

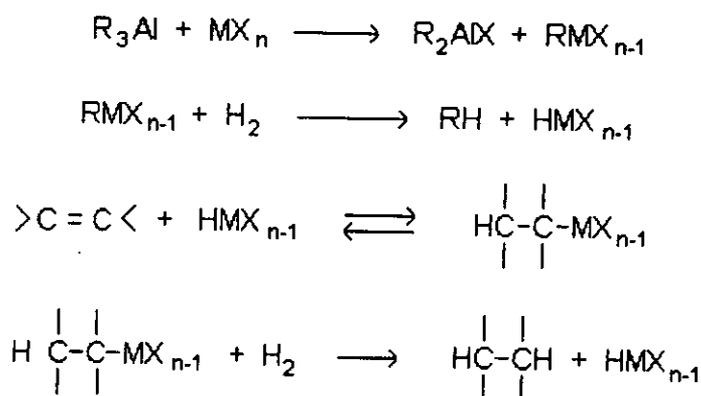


Figura 2.11 Mecanismo de reacción de la hidrogenación homogénea.

donde:

R_3Al , es algún alquilaluminio,

MX_n , es una sal de un metal de transición,

RMX_{n-1} , es el complejo del metal de transición,

$>C=C<$, es el sustrato insaturado,

HMX_{n-1} , es el hidruro del metal de transición (especie activa),

H_3C-CH_3 , es el producto saturado,

Con el propósito de trabajar en condiciones de la mayor seguridad posible, someter a los materiales y al equipo a la menor fatiga posible, y facilitar el manejo de reactivos, además de las ya mencionadas condiciones de reacción, el presente proyecto se desarrolló empleando un catalizador homogéneo del tipo Ziegler-Natta, acetyl acetato y n-butyl litio. Consecuentemente, en los siguientes párrafos se mencionarán brevemente algunos principios básicos de la catálisis homogénea.

A) Homogeneidad⁵³. Como su nombre lo indica, un sistema es catalíticamente homogéneo cuando el catalizador y las especies reaccionantes se encuentran en la misma fase. Sin embargo, a últimas fechas han aparecido los llamados "catalizadores homogéneos-heterogéneos" o "catalizadores homogéneos soportados en polímeros", que son sólidos e insolubles, pero cuyos centros catalíticamente activos son los mismos que los de los catalizadores "homogéneos", pero están enlazados a la superficie de los polímeros.

B) Sitios activos homogéneos: Activación y Desactivación⁵³. Nominalmente se considera que cada molécula de catalizador es un sitio activo; sin embargo, análisis minuciosos de diferentes catalizadores han revelado que sólo parte de dichas moléculas catalíticas es activa. Por ejemplo, el catalizador de Wilkinson ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$), en el cual PPh es la trifenilfosfina, se emplea para la hidrogenación de olefinas, la especie catalíticamente activa es la identificada como $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{S})$ donde (S) representa al disolvente o a una olefina débilmente coordinada; el $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ no es en sí mismo el sitio activo, a menos que se efectúe la disociación del PPh_3 . La activación del catalizador requiere de una pequeña cantidad de oxígeno para propiciar la oxidación del PPh_3 a Ph_3PO . Por otro lado, la adición de algunos compuestos puede desactivar el catalizador, es decir, transformándolo en una especie incapaz de catalizar la reacción deseada, tal es el caso algunas difosfinas quelatantes; inclusive catalizadores a base de complejos con metales de menor valencia son desactivados por el aire o por el agua; otros ejemplos de "venenos" son el cianuro de hidrógeno y el monóxido de carbono.

C) Capacidad para formar enlaces. Los metales de transición poseen orbitales *d* que se encuentran parcialmente llenos⁵⁴ y, por lo tanto, son energéticamente accesibles. El número y la forma de estos orbitales contribuyen a que exista una gran variedad de posibilidades para reaccionar de los compuestos de metales de transición. El átomo típico de un metal de transición tiene un orbital *s*, tres *p* y cinco *d*, los cuales poseen características geométricas y energéticas adecuadas para formar enlaces coordinados, en los cuales el ligando dona un par de electrones a un orbital vacío del átomo del metal.

La coordinación de un ion metálico produce cambios en la distribución electrónica de un ligando complejo y, consecuentemente, en su reactividad, dichos cambios pueden ser bastante drásticos. De acuerdo con la teoría electrónica, "regla de los 18 electrones", los nueve orbitales exteriores de los metales de transición pueden acomodar hasta 18 electrones, por lo tanto se considera que un compuesto será estable cuando la suma de los electrones del átomo metálico y los donados por el ligando sea equivalente a los electrones de un átomo de gas inerte; por ejemplo, en el $\text{Cr}(\text{CO})_6$, la estructura electrónica externa está formada por 6 electrones de cromo y 12 electrones de las moléculas de monóxido de carbono, para un total de 18, lo cual explica la estabilidad de esta entidad.

A pesar de que la "regla de 18 electrones" es ciertamente empírica, se ha explicado cualitativamente⁵⁴; considerando que cuando los nueve orbitales potencialmente enlazantes están llenos, el compuesto está *coordinadamente saturado*; de tal forma que el ataque de un nucleófilo sobre el átomo metálico añadiría electrones a un orbital de alta energía o a un orbital molecular antienlazante y consecuentemente no es favorecido. Para explicar la reactividad de un ligando se considera que éste se disocia para crear un complejo de "coordinación deficiente", que es susceptible de enlazarse con otros ligandos potenciales. El proceso de disociación-asociación de los ligandos ha dado lugar a la "regla de 16 y 18 electrones" que ayuda a explicar la reactividad de los complejos de metales de transición⁵⁴; básicamente dicha regla establece que una reacción catalítica procederá mediante una serie de pasos de disociación y asociación del ligando, durante los cuales se alternan intermediarios de 16 y 18 electrones. Un buen ejemplo de lo anterior es la sustitución de dos grupos carbonilos en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ por ligandos de trifenilfosfina, como se ilustra a continuación:

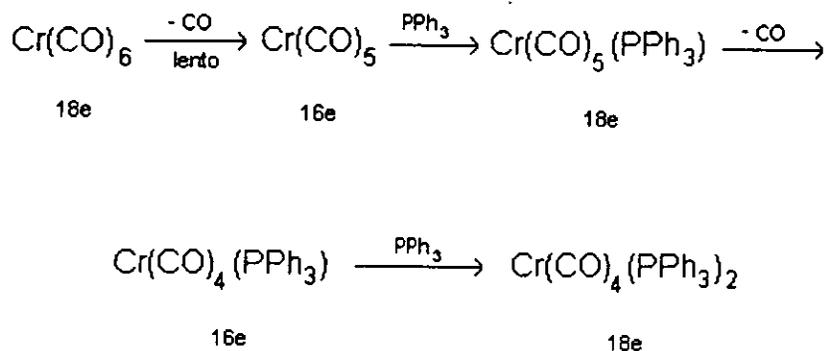


Figura 2.12 Regla de los 16 y 18 electrones.

La molécula inicial de Cr(CO)_6 , de acuerdo con la regla de 18 electrones, es resistente a un ataque nucleofílico y, para explicar la formación del $\text{Cr(CO)}_4(\text{PPh}_3)_2$ se considera que ocurre la disociación de un ligando CO para dar una especie reactiva Cr(CO)_5 , esta especie de 16 electrones, es capaz de reaccionar rápidamente con una molécula de trifenilfosfina para formar un compuesto estable de 18 electrones. Es natural esperar que la velocidad de sustitución sea dependiente de la concentración de trifenilfosfina.

E) Estereoquímica, Simetría Orbital y Reactividad. La estereoquímica de un átomo o de un ion es una consideración importante para determinar la reactividad de la especie en cuestión; dicha reactividad se encuentra relacionada también con la simetría orbital; por ello la necesidad de considerar estos tres factores para el estudio de la catálisis homogénea.

Los enlaces covalentes entre un átomo metálico y ligandos, tales como grupos alquilo, hidrógeno o halógenos, son similares a los que se dan en los compuestos orgánicos. La simetría de los orbitales es muy importante para la estabilidad del enlace coordinado. Por ejemplo, el H^+ (protón) es la especie química más sencilla; tiene un orbital vacío 1s, de una simetría totalmente esférica, de tal forma que no existe ningún impedimento estérico para la interacción del H^+ con cualquier donador de tipo. A medida que las moléculas son mayores, la simetría y la forma de sus orbitales total o parcialmente llenos se vuelve más compleja.

Cuando se efectúa la combinación de dos o más estructuras electrónicas, dependiendo de la ocupación electrónica y de la naturaleza de los orbitales participantes, se generan simetrías únicas para los orbitales de frontera. Los orbitales de frontera, es decir, los que constituyen la parte externa de la estructura molecular en cuestión son el HOMO "high occupied molecular orbital" (orbital molecular ocupado alto) y el LUMO "low unoccupied molecular orbital" (orbital molecular desocupado bajo), dichos orbitales son particularmente determinantes en el curso de una reacción.

Los iones o átomos de metales de transición tienen disponibles orbitales con varias simetrías: σ , π , δ y el número de electrones d que tiene o puede acomodar es una característica importante. Es de esperarse que el complejo metálico adopte la geometría coordinada estérica que sea electrostáticamente más estable, la cual puede ser: bi-coordinada, lineal; tri-coordinada, trigonal plana; tetra-coordinada, tetrahédrica; sexta-coordinada, octahédrica. El número de ligandos está determinado por factores estéricos y electrónicos.

La efectividad de un complejo metálico como catalizador es fuertemente dependiente de las interacciones del arreglo de los ligandos en el ion metálico⁵⁴. Un ejemplo clásico es el "efecto trans" o "influencia trans", según el cual un ligando hace más reactivo a otro que está en posición trans respecto al primero en un complejo plano cuadrado u octahédrico. Las interacciones entre los ligandos ocurren mediante dos mecanismos generales: los efectos electrónicos que son ejercidos vía enlaces metal-ligando; y los efectos estéricos, que implican repulsiones interligandos en los complejos estéricamente impedidos.

Se ha explicado⁵⁴ que en reacciones tales como hidrogenaciones, dimerizaciones y carbonilaciones de olefinas y dienos, los catalizadores tienden a ser complejos de baja valencia, que se estabilizan por acción de ligandos polarizables o "suaves"; dentro de esta clase de ligandos se encuentran el CO, N₂, fosfinas y iones de halógenos. Los ligandos "suaves" frecuentemente se enlazan al átomo metálico mediante una combinación de interacciones: σ -donador y π -aceptor. Por lo que hace a los complejos que catalizan reacciones de oxidación, éstos son usualmente iones de alta valencia, que están rodeados por ligandos "duros", no polarizables, como el agua, alcoholes, aminas,

hidróxidos o iones carboxilatos; los iones de este tipo están unidos al ion metálico mediante un enlace σ -donador.

F) Reacciones Fundamentales. En la literatura de catálisis homogénea^{53,54} se distinguen algunas reacciones típicas, a pesar de que no se tienen bien entendidas desde el punto de vista mecanístico; entre ellas se encuentran el remplazamiento del ligando, oxidación/reducción y la inserción. A continuación se describen brevemente dichas reacciones.

Remplazamiento del ligando. Es la reacción más "simple" de los metales de transición; consiste en el remplazamiento del ligando donador de 2 electrones por otro más afín o estable; este tipo de reacciones se ha tratado de explicar por medio de diferentes mecanismos; un ejemplo sencillo fue ilustrado en el remplazo de CO en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ por una molécula de trifenilfosfina, en el cual se propone que el CO se disocia del metal para crear un sitio vacío coordinado que es llenado por el ligando fosfina.

Oxidación. Muchas reacciones catalíticas homogéneas son oxidaciones de substratos orgánicos catalizadas por complejos metálicos solubles, para explicarlas se considera que el ion metálico realiza un ciclo entre dos estados de oxidación estables.

Inserción y eliminación. El término inserción es una descripción útil de la reacción global, sin embargo, esto no es exacto mecanísticamente. Una descripción mejor sería la migración del ligando hidrógeno del metal hacia el carbono de la olefina coordinada; esta distinción es útil al momento de considerar la reacción inversa: la eliminación β del hidrógeno, en la cual un β -hidrógeno de un grupo alquil emigra hacia un átomo metálico; como ocurre en el caso de una inserción en una olefina de un enlace metal-hidrógeno, como se muestra a continuación en la Figura 2.13:

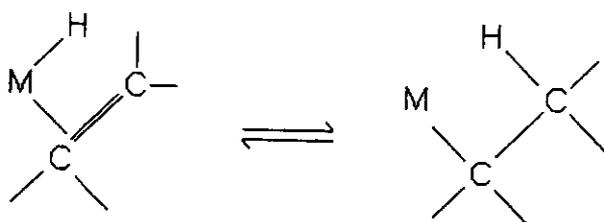


Figura 2.13 Reacción de Inserción.

En las reacciones de inserción, el substrato insaturado (olefina, dieno, areno, etc.) se coordina con el ión metálico previamente a la inserción, siendo generalmente el reactivo migratorio (normalmente H^- , R^- u OH^-) el que se precoordina. La combinación de los enlaces σ y π entre el ligando insaturado y el metal da lugar a un rearrreglo más estable de los enlaces que intervienen en la reacción de inserción.

Hasta aquí se ha realizado la presentación de los principios necesarios para la descripción de los resultados, en el siguiente capítulo se describirá el desarrollo experimental.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la estrategia experimental seguida para alcanzar el objetivo principal del proyecto, enfatizando las condiciones de reacción tanto para la copolimerización como para la hidrogenación de los polímeros sintetizados; las particularidades para cada técnica de caracterización empleada; así como los equipos y condiciones de operación de éstos, que para dicho fin fueron empleados.

3.1 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

La experimentación que se efectuó a lo largo del proyecto, tuvo como propósito principal el de establecer la relación estructura-propiedades de los materiales sintetizados. Cada uno de los incisos que se mencionan, tienen particularidades que en su momento se harán notar.

a) Debido a que el objetivo del proyecto es poder efectuar una hidrogenación selectiva, en el sentido de que las dobles ligaduras presentes en la porción elastomérica sean saturadas preferentemente; se debieron ajustar las condiciones de reacción de acuerdo con las características del sistema catalítico homogéneo seleccionado, para llevar a cabo, en primer término, la hidrogenación de polibutadieno.

b) Una vez determinadas las condiciones de hidrogenación, se procedió a hidrogenar poliestireno bajo dichas condiciones de reacción con el fin de determinar el porcentaje de saturación del anillo aromático que pudiese alcanzarse en un momento dado.

c) Una vez realizados los dos puntos anteriores, se planeó la síntesis de tres tipos diferentes de copolímeros: dibloques (SB), tribloques (SBS) y estadísticos (al azar), todos ellos lineales y en los cuales se variaron parámetros tales como: cantidad de estireno (10% y 30%), cantidad de enlaces 1,2-vinilos (9% y 40%) y el peso molecular global (50,000 y 150,000 g/gmol). Además, enseguida de la reacción de polimerización se llevó a cabo la reacción de funcionalización, empleando para ello la 4,4'-bis(N,N'-dietilamino) benzofenona (DEAB).

d) Todos los materiales citados en el inciso anterior fueron hidrogenados mediante un catalizador homogéneo de tipo Ziegler-Natta, preparado a partir de acetil acetato de

níquel y n-butil litio. Todos los polímeros, después de la hidrogenación, fueron acondicionados para su posterior caracterización.

e) Aunado a la síntesis e hidrogenación de los polímeros previamente citados, se sintetizaron e hidrogenaron copolímeros en dibloque (SB), con 30% de estireno, peso molecular de 30,000 g/mol y un bajo contenido de enlaces vinílicos (<10%), en condiciones de reacción tales que permitiesen observar el efecto de parámetros tales como: cantidad de catalizador, relación molar entre catalizador y cocatalizador y peso molecular. Dichos copolímeros fueron denominados "copolímeros base".

f) Finalmente, la caracterización de todos los polímeros, antes y después de la hidrogenación, se realizó por espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Se emplearon otras técnicas de caracterización como la cromatografía de permeación en gel (GPC), la resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis dinámico-mecánico (DMA). No todas las muestras se caracterizaron por todas las técnicas, ya que algunas de ellas, por ejemplo, mostraron problemas de solubilidad en los disolventes empleados para efectuar el análisis o bien, se tuvo problemas en la preparación de las muestras, tales como que éstas no conservaban la geometría requerida para el análisis en cuestión.

3.2 EQUIPOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN

Los equipos empleados para la síntesis e hidrogenación de los polímeros, serán descritos a continuación y, de manera general, se mencionarán las condiciones de reacción u operación que prevalecieron en ellos.

A) Reactor de Polimerización.

El sistema de polimerización aniónica en solución empleado en la síntesis de los diferentes polímeros (polibutadieno, poliestireno y copolímeros de butadieno-estireno), consistió en un reactor de vidrio marca Chemco, con capacidad de 1 galón, con temperatura y presión máximas de trabajo de 150 °C y 200 psi, respectivamente. Dicho reactor está enchaquetado por donde circula el medio de calentamiento (agua), además de contar con un serpentín interior, a través del cual también fluye el medio de calentamiento, utilizando para ello dos baños de temperatura constante (Cole Parmer). El

reactor cuenta también con un motor de velocidad variable, el cual mueve la flecha donde se hallan las propelas de agitación y es operado mediante un controlador de velocidad. Además, tiene una válvula de alivio como dispositivo de seguridad. La presión interna del reactor fue leída y registrada a través de un indicador digital así como de un manómetro análogo de tipo Bourdon.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema de dicho reactor y en donde las siglas tienen el siguiente significado:

DIT, indicador digital de temperatura,

DIP, indicador digital de presión,

IP, indicador análogo de presión.

M. motor eléctrico.

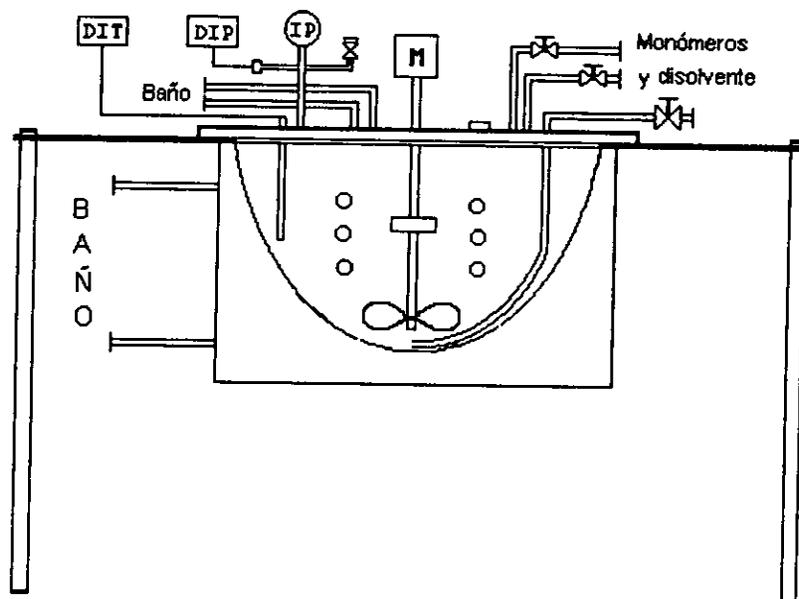


Figura 3.1 Esquema del reactor de polimerización aniónica.

Este reactor es parte de un sistema que permite llevar a cabo la síntesis de diferentes polímeros, en el que a través de un tablero de distribución, se efectúan las operaciones de purificación, medición y distribución de los reactivos; en dicho tablero se encuentran también los indicadores digitales de temperatura y presión, además de los medidores volumétricos de reactivos.

Las condiciones de reacción que se emplearon para la producción de los polímeros, permitieron obtener los materiales requeridos y son las que se presentan a continuación:

Monómero:	1,3-Butadieno y/o estireno.
Disolvente:	Ciclohexano
Iniciador:	n-butil litio
Temperatura inicial:	70 °C
Tiempo de reacción:	20-60 minutos

El n-butil litio, 1,3-Butadieno y ciclohexano se recibieron de la planta industrial de Industrias Negromex S.A. de C.V. (INSA) y para eliminar los contaminantes principales de la reacción, humedad y tertbutil catecol, tanto del monómero como del disolvente se pasaron éstos por columnas empacadas con alúmina, previamente a su carga al reactor.

El tiempo de reacción se ajustó en función de la cantidad de butadieno que se empleaba; de tal manera que se consideraba el fin de la reacción cuando la presión del reactor era constante, es decir, cuando prácticamente ya todo el butadieno había sido consumido. En el caso del poliestireno, se esperaba a que se presentase la típica coloración rojiza del anión poliestiril, y a partir de ese momento se dejaba reaccionar durante 35 minutos, para asegurar que la mayor parte de estireno hubiera sido incorporado al polímero.

Por otro lado, la funcionalización de los polímeros se efectuó en el mismo reactor de polimerización. Enseguida de la polimerización, se adicionaba la cantidad necesaria de agente funcionalizante (DEAB) y se permitía la reacción durante 35 minutos, después de este tiempo, la solución de polímero "vivo" se transfería al reactor de hidrogenación, en una atmósfera inerte.

B) Reactor de Hidrogenación

El sistema de hidrogenación se diseñó tomando como base un reactor marca Parr (modelo 4522) acoplándole un sistema de flujo para la dosificación y drene de reactivos y productos; toda la tubería empleada para las conexiones de dicho sistema fue de acero inoxidable, con un diámetro de 1/4". Este sistema contó también con un dispositivo de

seguridad, consistente de un recipiente que se encontraba lleno de nitrógeno, y al que estuvieron conectados los dispositivos de desfogue del reactor. Este sistema fue montado, probado y puesto en marcha.

Respecto al reactor de hidrogenación propiamente, éste tiene las siguientes características: Reactor de acero inoxidable T316, marca Parr modelo 4522, con una capacidad de 2 litros, una presión máxima de trabajo de 1900 psi y una temperatura máxima de trabajo de 350 °C. Cuenta además con un motor a prueba de explosión de velocidad constante, dicho motor mueve la flecha donde se localizan las propelas de agitación; tiene también un sistema de enfriamiento/calentamiento que está constituido por un baño de temperatura constante conectado a un serpentín interior en el reactor y por una resistencia eléctrica que enchaqueta al reactor y que es controlada por medio de un controlador de temperatura marca Parr modelo 4841. En la tapa del reactor se localiza un manómetro de Bourdon, una válvula de alivio y un disco de ruptura, estos dos últimos dispositivos se encuentran conectados a un dispositivo de seguridad, donde se previene la posible formación de chispas (arrestador de flama) al momento de un desfogue; asimismo, se encuentran el tubo buzo, a través del cual se realiza la carga de reactivos y la descarga de productos, y el termopozo. Enseguida se muestra el diagrama de dicho reactor:

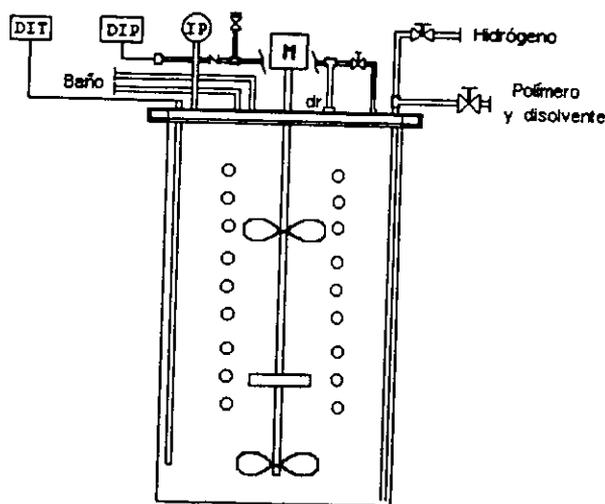


Figura 3.2 Reactor de hidrogenación.

Las siglas que aparecen en la Figura 3.2 tienen el significado siguiente:

- M: motor,
- DIT: indicador digital de temperatura,
- DIP: indicador digital de presión,
- IP: indicador de presión (Bourdon),
- dr: disco de ruptura.

El procedimiento de operación del reactor de hidrogenación, es el que a continuación se describe brevemente.

Se realiza una prueba de hermeticidad utilizando H₂, durante 1 hora, con el reactor limpio y vacío y con una presión de 1.5 veces la presión de operación. Una vez aprobada dicha prueba se procedía a la carga de reactivos.

Otro aspecto importante es la revisión de todas las líneas que transportan hidrógeno, sobre todo porque se trabajó con una alimentación constante de dicho gas. La carga de hidrógeno, puede ser de dos formas, por lote o continua, en la primera de ellas simplemente se abre la válvula de alimentación, se llega a una presión deseada y se cierra la válvula de alimentación sin que haya una adición posterior de hidrógeno. Por otro lado, en la alimentación continua de hidrógeno, la válvula de alimentación se mantiene abierta durante todo el tiempo de reacción y únicamente se cierra cuando se decide terminar la reacción.

Las condiciones generales de hidrogenación se enuncian a continuación:

- Polímero: Polibutadieno, poliestireno y copolímeros, $M_n = (25-150) \times 10^3$
- Disolvente: Ciclohexano
- Catalizador: Acetilacetonato de Ni
- Cocatalizador: n-butil litio
- Presión de H₂: 300 psi
- Temperatura inicial: 30 °C-90 °C
- Tiempo de reacción: 1-4 horas

Todos los polímeros fueron sintetizados vía aniónica en solución, bajo las condiciones de reacción mencionadas con anterioridad, y fueron hidrogenados enseguida

de su síntesis. El ciclohexano se recibió de planta y se pasó por las columnas empacadas de malla molecular y alúmina; el n-butil litio se recibió de Lithco, S.A. y se uso tal y como fue recibido, previa titulación empleando el método descrito en la literatura⁵⁵, para conocer su actividad. El acetilacetonato de níquel fue de marca Merck (98% de pureza).

3.3 HOMOPOLÍMEROS

Como se mencionó en el inciso a) de la estrategia experimental, se hidrogenó una serie de polibutadienos, con la finalidad de establecer las condiciones adecuadas para obtener un producto parcial y selectivamente hidrogenado. Para ello, se variaron los siguientes parámetros: cantidad de catalizador y la relación molar entre catalizador y cocatalizador; manteniendo constantes el peso molecular del polímero (30,000 g/gmol), la relación polímero/disolvente (6% en peso) y la temperatura inicial de reacción (70 °C). La cantidad de catalizador fue de 1.25 mmoles a 10 mmoles de catalizador por cada 100 gramos de polímero; mientras que la relación molar catalizador / cocatalizador se varió en un intervalo de 1:1 hasta 10:1.

En el caso de la hidrogenación del poliestireno, y con el mencionado propósito de evaluar la saturación del anillo aromático que pudiese alcanzar bajo las mismas condiciones de reacción que se emplearían para hidrogenar los copolímeros, y toda vez que fueron definidos los parámetros de catalizador/cocatalizador a emplearse, se hidrogenó poliestireno bajo las siguientes condiciones de reacción:

Temperatura inicial de reacción:	70 °C.
Cantidad de catalizador:	2.5 mmoles
Relación molar entre cat. y cocat.	3
Disolvente:	Ciclohexano
Presión de H ₂ constante:	300 psi durante 20 min. y 600 psi durante los 40 min. subsecuentes.

En este caso se tomaron dos muestras, la primera de ellas a los 20 minutos y la segunda a los 60 minutos, ambas muestras y la de poliestireno sin hidrogenar, fueron caracterizadas por FTIR para observar el porcentaje de saturación del anillo aromático, en

condiciones de reacción por lo menos iguales a las que se someterían los copolímeros; al término de la hidrogenación se les adicionó ácido clorhídrico diluido (1% w/v), metanol y antioxidantes (Irganox 1070). El producto final fue secado a 50 °C durante 8 horas, tal y como se obtuvo del reactor.

3.4 COPOLÍMEROS

Para sintetizar los tres tipos diferentes de copolímeros, dibloque, tribloque y estadístico, se emplearon básicamente las mismas condiciones de reacción, presión, temperatura, agitación, relación disolvente/monómeros, las cuales fueron mencionadas previamente; la diferencia principal fue la política de adición de los monómeros y la presencia o no de agente aleatorizante (TMEDA).

3.4.1 Síntesis

Los copolímeros en dibloque y tribloque fueron sintetizados en forma secuencial, es decir, primero se permitió la polimerización total de un monómero (estireno) y enseguida se adicionó el otro monómero (butadieno); mientras que los copolímeros estadísticos fueron sintetizados partiendo de una mezcla de ambos monómeros.

En todos los casos, cuando se requería modificar la microestructura de los copolímeros, se empleó la N,N,N',N'-tetrametil etilen diamina (TMEDA) como agente aleatorizante, el cual incrementa la cantidad de enlaces 1,2-vinilo.

3.4.2 Hidrogenación

Como en el caso de la síntesis de los polímeros precursores se procuró que, en la medida de lo posible, todos los polímeros fueran hidrogenados bajo condiciones semejantes; sin embargo, hubieron existido ciertas particularidades que deben tomarse en cuenta, por ejemplo, en el caso de los dibloques y los tribloques los tiempos de reacción debieron ser menores a los 150 minutos, ya que la viscosidad del medio reaccionante se incrementaba a tal punto que, después de este tiempo, era sumamente difícil sacar al polímero del reactor. Para el copolímero al azar, al momento de hidrogenarse, la viscosidad del medio reaccionante no se incrementó tanto como en el caso de las soluciones poliméricas de los dibloques y tribloques.

3.4.3 Caracterización

En este apartado, se mencionan los equipos empleados, la forma de preparar las muestras de los polímeros, dependiendo de la técnica de caracterización, y las ecuaciones empleadas para obtener la cantidad relativa de enlaces vinílicos y enlaces 1,4-trans.

* Cromatografía de permeación en gel.

El equipo empleado para la determinación de los pesos moleculares promedios de los materiales, es un cromatógrafo (*Waters 510*) acoplado a un detector de MALLS (*Dawn DSP-F, Wyatt Technology*) y a un refractómetro diferencial (*Waters 410*), trabajando bajo las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura: 35 °C
- Solvente: Tetrahidrofurano (THF)
- Gasto: 1 ml/min.
- Columnas: UltraStyragel lineales con un rango de detección de 25,000 a 1×10^6 , empacadas con gel de poliestireno-divinilbenceno.
- Concentración de la solución polimérica: 2 mg/ml

Todas las soluciones poliméricas se prepararon con THF purificado y filtrado y fueron filtradas mediante filtros (Millipore) con un tamaño de poro de 2 μ m.

Debido a que los valores del incremento de índice de refracción reportados en la literatura⁵⁶ no corresponden al tipo de polímeros que se tienen, fue necesario determinarlo para cada uno de los homopolímeros presentes en los copolímeros sintetizados, de tal forma que el dn/dC de éstos últimos pudo ser evaluado. Para la determinación de dicho parámetro se empleó un refractómetro diferencial (*Wyattt Optilab 903*), con una longitud de onda de 633 nm (misma que la del detector MALLS) y usando como disolvente el THF a una temperatura de 35 °C.

* Resonancia magnética nuclear de protón.

El equipo empleado para el análisis de los polímeros por resonancia magnética nuclear de protón, fue un *Brüker AC 200P* equipado con transformada de Fourier, que se operó bajo las siguientes condiciones:

- Frecuencia: 200 Mhz
- Temperatura: 25 °C
- Disolvente: Cloroformo deuterado en un 99 %
- Concentración
de la soln. polimérica: 3.5×10^{-3} g/ml

Con los datos obtenidos por esta técnica se evaluó la microestructura de la porción elastomérica, así como el contenido de estireno presente en el copolímero, empleando las expresiones desarrolladas por otro autor⁵⁷:

$$\rho = H_a / H_t = 5F_S / 2F_S + 6 \quad (10)$$

$$\Rightarrow F_S = 6\rho / (5 - 2\rho) \quad (11)$$

$$\rho' = H_a / H_p = 5F_S / [3F_S + 3(1 - F_S) + F_{1,4}] \quad (12)$$

$$\Rightarrow F_{1,4} = (5F_S - 3\rho') / \rho' \quad (13)$$

donde:

H_a = área de la señal correspondiente a los enlaces aromáticos

H_t = sumatoria de todas las áreas correspondientes a los enlaces 1,4; 1,2 y aromáticos

H_p = área de la señal correspondiente a los enlaces parafínicos

F_S = fracción correspondiente al estireno

$F_{1,4}$ = fracción correspondiente a los enlaces 1,4, cis y trans.

ρ y ρ' son relaciones de áreas, tal y como están definidas arriba.

* Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).

En este caso, al igual que en las otras técnicas, se requiere que la muestra esté bien seca; se pesaron alrededor de 0.15 g y se disolvió en un matraz aforado con CS₂, dicha disolución se hizo pasar varias veces por una celda con ventanas de KBr, de manera tal que no quedasen restos de la muestra anterior: Una vez obtenido el espectro, se localizan las señales correspondientes a los enlaces trans y vinilos (965 y 910 cm⁻¹, respectivamente), obteniéndose la absorbancia correspondiente al máximo de cada señal.

Con una muestra estándar se obtuvieron los factores de absortividad, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$F_z = \% Z (m) / A_z \quad (14)$$

donde:

F_z = factor de absortividad, sea de vinilos o trans.

$\% Z$ = porcentaje de trans o vinilos, reportado en el estándar.

m = cantidad de muestra pesada (g)

A_z = absorbancias obtenidas de trans o vinilos.

Una vez calculado F_z , se analizaron las muestras de interés, registrándose las absorbancias de las señales de interés, trans y vinilos, conforme recién se describió y, mediante la siguiente expresión se evaluó su microestructura:

$$\% Z = A_z (F_z) / m \quad (15)$$

donde:

F_z = factor de absortividad, sea de vinilos o trans.

$\% Z$ = porcentaje de trans o vinilos de la muestra problema.

m = cantidad de muestra pesada (g)

A_z = absorbancias obtenidas de trans o vinilos.

Cabe mencionar que, debido a que las bandas de absorción de los enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilo presentan mejor definición de sus bandas de absorción, respecto a los enlaces internos 1,4-cis, se definió el "porcentaje global de saturación", mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Sat. global} = \left\{ 1 - \left(\frac{(1,2 - \text{vinilos} + 1,4 - \text{trans})_{t=t}}{(1,2 - \text{vinilos} + 1,4 - \text{trans})_{t=0}} \right) \right\} * 100 \quad (16)$$

donde $t=t$ significa un tiempo dado a lo largo de la reacción de hidrogenación, mientras que $t=0$ significa el tiempo cero de la reacción de hidrogenación.

* Calorimetría diferencial de barrido

En este caso se empleó un aparato con resistencias individuales de calentamiento para las celdas de referencia y de la muestra (*DSC Setaram 92*). A todas las muestras se les dio el mismo tratamiento térmico con la finalidad de que las diferencias que exhibieran no fueran debidas historias térmicas diferentes. Cabe señalar que una vez alcanzada la temperatura de 180 °C en el pretratamiento, las muestras se enfriaron súbitamente, con la finalidad de evitar la formación de porciones cristalinas. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Atmósfera:	Helio
Programa de Temperatura:	25 °C a 180 °C (pretratamiento) -140 °C a 140 °C (dos veces)
Panel:	Aluminio (semihermético)

El análisis térmico realizado mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) permitió determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras; cada una de las cuales fue sometida primero a un calentamiento a partir de los 25 °C hasta los 180 °C a una velocidad constante de 10 °C/min., con la finalidad de homogenizarlas y evaporar los componentes volátiles que pudieran contener; motivo por el cual, el panel de contención fue horadado para facilitar la salida de los posibles vapores; posteriormente,

se sometieron al programa de temperatura (-140 °C a 140 °C) dos veces para confirmar la consistencia de las mediciones. El panel de referencia estuvo vacío, sellado y horadado.

* Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Este tipo de análisis permite visualizar el comportamiento mecánico del material cuando se somete a esfuerzos cíclicos, en términos de los módulos elástico y viscoso: G' y G'' , respectivamente; así como la relación entre ellos, $\tan \delta$, la cual se puede correlacionar con la temperatura de transición vítrea (T_g) del material. Para realizar este tipo de análisis, se prepararon probetas con dimensiones: 12-13 mm de ancho, 52-54 mm de largo y 2.5-2.7 mm de espesor. Este tipo de análisis se realizó en muestras de dibloques y tribloques únicamente, ya que se requiere de cierta rigidez de la probeta y en el caso del copolímero al azar, no fue factible preparar una probeta lo suficientemente rígida para el efectuar el análisis.

El aparato empleado fue un Dynamic Mechanical Analyzer de Dupont, que fue operado con las siguientes condiciones:

Frecuencia:	10 Hz
Velocidad de calentamiento:	2.5 °C/min.

En este caso se hizo un barrido de temperatura (-120 °C a 120 °C), manteniendo constante la frecuencia de operación.

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales que se obtuvieron a lo largo del proyecto, para ello se sigue la secuencia establecida en la estrategia experimental descrita en el capítulo anterior. En los apéndices se encontrarán los espectros, termogramas y cromatogramas de las muestras caracterizadas, de manera que en este capítulo se presentarán, únicamente, las figuras que sean necesarias, a fin de ejemplificar o remarcar determinada situación.

4.1 HIDROGENACIÓN DE POLIBUTADIENO

El polibutadieno fue sintetizado por vía aniónica, empleando el sistema de polimerización descrito previamente, dicho polímero exhibió un peso molecular promedio en número aproximado de 30,000 y se exploraron en él, los dos parámetros siguientes:

A) Cantidad de catalizador

Con la finalidad de evaluar el efecto de este parámetro, la concentración de la solución polimérica fue constante así como la relación molar cocatalizador/catalizador = 3, de tal manera que fue posible observar el efecto de la cantidad de catalizador sobre el porcentaje de saturación alcanzado. Las cantidades de catalizador (acetilacetonato de níquel) empleadas por cada 100 g de polímero fueron: 1.25; 2.5; 5 y 10 mmoles. En la Figura 4.1 se presenta el porcentaje de saturación global en función de la cantidad de catalizador empleada, para un mismo tiempo de reacción: 60 minutos y a una misma temperatura de reacción: 70 °C.

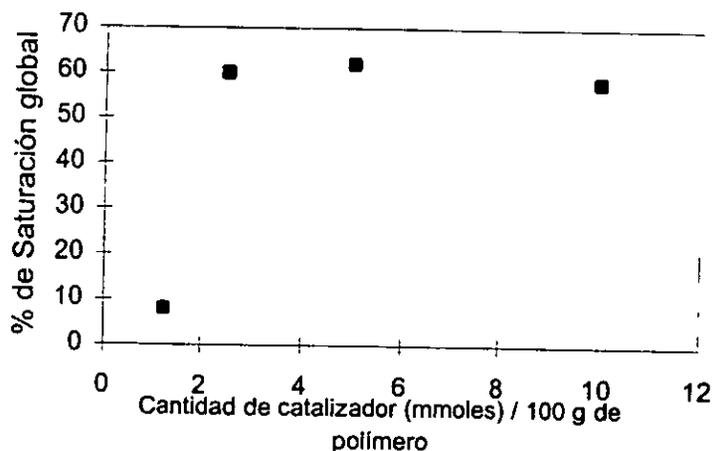


Figura 4.1 Efecto de la cantidad de catalizador en el porcentaje de saturación global de polibutadieno.

Como se puede apreciar de la Figura 4.1, existe una cantidad (2.5 mmoles / 100 g de polímero) por debajo de la cual el porcentaje de saturación global es pobre; asimismo, con cantidades mucho mayores a ésta (5 y 10 mmoles), ya no se incrementa el porcentaje de saturación; en este sentido puede decirse que la relación 2.5 mmoles cat./100 g de polímero es óptima. Cuando se adicionan pequeñas cantidades de catalizador, por ejemplo, 1.25 mmoles por cada 100 g de polímero, el porcentaje global de saturación es mínimo, probablemente porque, de acuerdo al mecanismo propuesto por Sloan⁵², no se forma el hidruro metálico en cantidad suficiente; de hecho, con base al referido mecanismo descrito en el capítulo 2, la saturación de las dobles ligaduras del polibutadieno requiere del concurso de la especie activa y de la molécula que contiene dicha ligadura, de tal manera que si se supone que del total de dobles ligaduras que tenga cierto polímero, una parte de ellas se encuentra expuesta a la solución de la especie activa y otra parte puede estar en el interior de los ovillos del polímero o bien no tienen la orientación requerida para que se dé la interacción con el catalizador, entonces, independientemente de la rapidez y eficiencia de regeneración del catalizador, se deberá mantener una relación entre la cantidad de dobles ligaduras expuestas y adecuadamente orientadas y la cantidad de catalizador, para obtener un grado de saturación atractivo, mayor al 50%. Bajo esta perspectiva, una cantidad de catalizador menor es insuficiente para producir la saturación deseada; mientras que por encima de cierta cantidad, se tendrán moléculas de catalizador que no tienen con quien reaccionar.

B) Efecto de la relación molar entre catalizador y cocatalizador.

Esta relación es uno de los parámetros más importantes, ya que la adecuada selección de la relación molar entre el n-butil litio y el acetil acetonato de níquel, se refleja en el porcentaje global de saturación alcanzado. El polibutadieno empleado en este caso fue sintetizado bajo las mismas condiciones de reacción que en el inciso anterior. Para apreciar la influencia del cocatalizador (n-butil litio) sobre el porcentaje de saturación alcanzado, se varió la cantidad de moles del cocatalizador por cada mol de catalizador, las relaciones molares de cocatalizador/catalizador empleadas fueron: 1, 3, 5 y 10. En la Figura 4.2 se puede observar la influencia de este parámetro sobre el porcentaje de

saturación alcanzado. El tiempo de hidrogenación fue de 60 minutos y la temperatura de reacción fue de 70 °C.

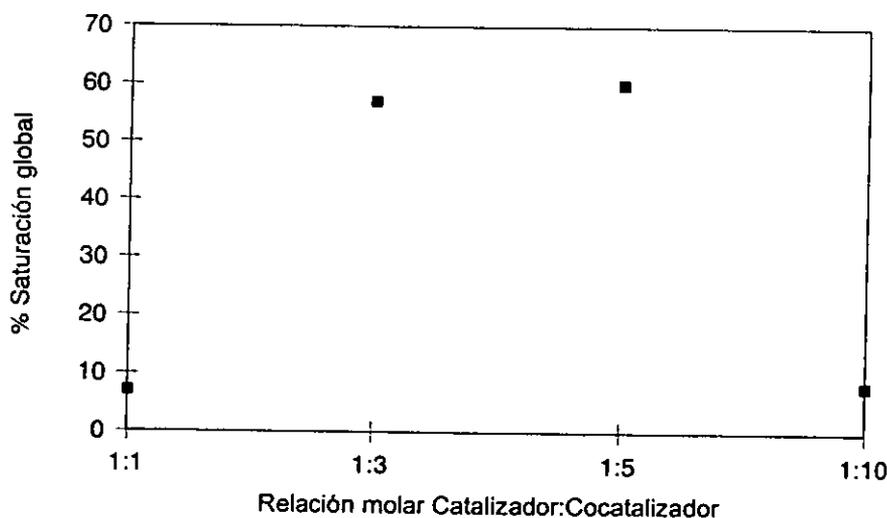


Figura 4.2 Influencia de la relación molar catalizador:cocatalizador en el porcentaje de saturación global de polibutadieno.

Es evidente que existe un intervalo de relación molar (1:3 a 1:5) en el cual se obtienen % de saturación mayores al 50%, en tanto que cuando se trabaja con relaciones pequeñas o grandes: 1:1 y 1:10, respectivamente, los porcentajes de hidrogenación alcanzados son mínimos. Es claro que la presencia del n-butil litio afecta de manera importante la actividad catalítica del agente activo, una posible explicación de este efecto es la siguiente: en el caso de bajas relaciones molares puede ser insuficiente la cantidad del cocatalizador lo cual provocaría que la activación de la sal del metal para producir el hidruro metálico sea incompleta; cabe notar que en el momento de preparar la solución de catalizador/cocatalizador en una relación molar 1:1, la coloración de la solución no fue intensa como en los otros casos, lo cual podría ser indicativo de una reacción incompleta entre ambos reactivos. Por otro lado, para el caso de altas relaciones molares, el n-butil litio podría estar en demasía, de tal forma que pudiese complejar casi en su totalidad a la sal y no se pueda producir en cantidad suficiente el hidruro del metal de transición, necesario para saturar las dobles ligaduras en por lo menos un 50%. Por lo tanto se

puede concluir que la actividad catalítica es función de la relación molar catalizador/cocatalizador y de la cantidad de catalizador.

A partir de los resultados obtenidos de estos experimentos, se decidió trabajar en un intervalo de cantidad de catalizador de 2.5 a 3 mmoles por cada 100 gramos de polímero con una relación molar entre éste y el n-butil litio de 1:3.

4.2 HIDROGENACIÓN DE POLIESTIRENO

La hidrogenación del poliestireno, realizada en las mismas condiciones de reacción que se emplearon para la hidrogenación de los copolímeros, tuvo por objeto establecer el grado de saturación del anillo aromático que pudiera alcanzarse, ya que como se ha mencionado con anterioridad, es deseable que fuese mínima para que las propiedades del material no se vean afectadas negativamente.

Los porcentajes de saturación fueron calculados al relacionar las absorbancias de cada una de las muestras hidrogenadas con la absorbancia correspondiente a la muestra sin hidrogenar.

Los resultados que se obtuvieron se muestran, en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Hidrogenación de poliestireno*

P.M. x10 ⁻³	Presión hidrógeno (psi)	Tiempo de reacción (min)	% saturación
30	300	20	11.9
30	600	40	17.1

*Determinado por FTIR, como una relación de áreas de las señales correspondientes al anillo aromático, entre el polímero no-hidrogenado y el polímero hidrogenado.

De los valores de saturación de la tabla anterior, se desprende que en las condiciones de reacción empleadas para hidrogenar los copolímeros de butadieno-estireno, el porcentaje de saturación del poliestireno presente en éstos, no será mayor al porcentaje recomendado para no ir en detrimento de las propiedades físicas del material, como la resistencia mecánica. De hecho, podría decirse que difícilmente se saturaría más del 15% del anillo aromático, en las condiciones de reacción empleadas en la saturación de los copolímeros.

4.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE DIBLOQUES, TRIBLOQUES Y COPOLÍMEROS AL AZAR

4.3.1 Pesos Moleculares

A) GPC/MALLS

En la Tabla 1 del apéndice 1 se presentan los valores de los pesos moleculares promedio, \overline{M}_n y \overline{M}_w , así como el índice de polidispersidad, obtenidos por GPC-MALLS. Es necesario apuntar que los valores teóricos de \overline{M}_n son de 50,000 y 150,000; dichos valores son evaluados a partir de las cantidades de monómero e iniciador empleados en la síntesis de los polímeros, mediante la siguiente relación:

$$\overline{M}_n = \text{gramos de monómero/moles de iniciador} \quad (17)$$

Cabe aclarar que algunos copolímeros no fueron solubles en THF, específicamente los copolímeros en dibloque y tribloque con un contenido bajo de vinilos, 10% de estireno y sometidos a la hidrogenación durante 2 horas, lo cual significa que se saturó en un alto porcentaje a la porción elastomérica y en consecuencia la especie generada, poli(etileno-co-1-buteno), no es soluble en THF o bien que se presentaron problemas de formación de gel. El porcentaje de saturación de estas muestras tampoco fue posible determinarlo por su insolubilidad en el disulfuro de carbono y no se realizaron determinaciones de porcentajes de gel tampoco. De tal manera que no fue posible realizar el análisis de GPC de las muestras mencionadas.

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de pesos moleculares de los tres tipos de copolímeros, los cuales fueron sintetizados bajo condiciones tales que tuvieran 10% de enlaces 1,2-vinilos y 70% de butadieno. En la segunda columna de la tabla se presenta el peso molecular promedio en número, \overline{M}_n , esperado; mientras que en la tercera, cuarta y quinta columnas se presentan los valores de \overline{M}_n , la polidispersidad y \overline{M}_w , respectivamente, obtenidos mediante el análisis por GPC- MALLS de dichas muestras. En la última columna se presenta la polidispersidad obtenida tomando en consideración el \overline{M}_n evaluado a partir de la ecuación 17.

Tabla 4.2 Pesos moleculares evaluados y experimentales

Tipo de copolímero	Mn _{evaluado} x10 ⁻³	Mn _{experimental} x10 ⁻³	Mw _{experimental} x10 ⁻³	Pd (Mw _{exp.} /Mn _{exp.})	Pd (Mw _{exp.} /Mn _{eval})
Dibloque	50	62.65	63.82	1.02	1.28
Dibloque hid.*	52	64.75	65.7	1.02	1.26
Tribloque	50	61.62	62.66	1.02	1.25
Tribloque hid.*	52	63.12	64.03	1.01	1.23
Al azar	50	62.5	63.4	1.01	1.27
Al azar hid.*	52	63.25	64.15	1.01	1.23
Dibloque	150	186.66	187.23	1.02	1.25
Dibloque hid.*	155			Insoluble	
Tribloque	150	184.69	186.08	1.02	1.24
Tribloque hid.*	155			Insoluble	
Al azar	150	186	188.32	1.03	1.26
Al azar hid.*	155	194.94	196.94	1.01	1.27

*hid. = hidrogenado

Como puede apreciarse de la Tabla 4.2, los valores obtenidos por GPC-MALLS, en general, son semejantes a los valores teóricos estimados previamente, y tienen polidispersidades estrechas, lo cual indica el control alcanzado con la polimerización aniónica; las diferencias más fuertes con respecto a los valores teóricos se presentan en los casos de los pesos moleculares mayores (150,000), esto se debe básicamente al hecho de que las cantidades de iniciador empleadas son pequeñas, que son más difíciles de manejar, de tal suerte que es probable que al momento de iniciar la polimerización, la cantidad de éste sea menor a la estimada o bien que parte del iniciador se desactive por impurezas presentes en el medio de reacción. Con los valores mostrados en la última columna se puede ver que la diferencia entre dicha polidispersidad y la determinada por el aparato, tomando en cuenta el Mn experimental, es de 26% como máximo; con lo cual puede decirse que el valor experimental de Mn es un valor relativamente cercano al que correspondería en realidad.

Por otro lado, se observa que existe un incremento del peso molecular debido a la adición de H₂ en la cadena polimérica. Para calcular el peso molecular del polímero hidrogenado, se determina el número de dobles ligaduras presentes en la porción del polibutadieno, para lo cual se divide el peso molecular de dicha porción entre el peso molecular de su unidad constitutiva (Bd = 54 g/mol); luego, como por cada doble enlace se

adicionarían 2 moles de hidrógeno, pensando en una saturación total, el número de dobles ligaduras se multiplica por 2 y por el peso molecular del hidrógeno, este es el número de gramos que se le adicionan al peso molecular del polímero, a continuación se ejemplifica el cálculo:

- número de dobles ligaduras = $45 \times 10^3 / 54 = 833.333$.
- número de gramos adicionados = $833.33 \times 2 \times 1 = 1666.66$
- Peso molecular del polímero hidrogenado = $50 \times 10^3 + 1666.66 = 51.67 \times 10^3 \approx 52 \times 10^3$

De tal forma que, como se obtienen pesos moleculares mayores para los polímeros hidrogenados y dado que éstos no están saturados al 100%, entonces se puede decir que hay un cambio en el volumen hidrodinámico de la molécula de polímero hidrogenado y por ello existe una diferencia entre el peso molecular previsto y el peso molecular reportado.

En la Figura 4.3 se muestran los cromatogramas típicos obtenidos por SEC (size exclusion chromatography) de un copolímero en dibloque hidrogenado al 60% y no hidrogenado.

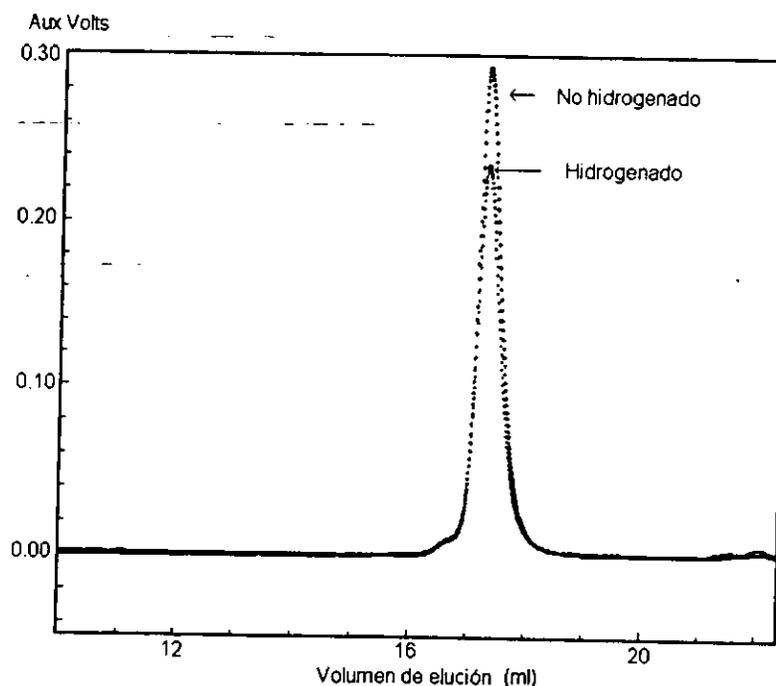


Figura 4.3 Curvas de SEC del copolímero en dibloque, hidrogenado y no-hidrogenado.

Como puede apreciarse de la figura anterior, la hidrogenación, efectuada como se describió previamente, no produjo cambios en el polímero en términos de alguna

degradación de la cadena polimérica como pudiera ser el entrecruzamiento o rompimiento de ésta, ya que la distribución de ambos copolímeros es prácticamente igual, aunque existe un cambio del volumen hidrodinámico como consecuencia del cambio de la modificación química. Los copolímeros en tribloque y al azar, exhibieron un comportamiento similar. Cromatogramas correspondientes a tribloques y copolímeros al azar, se presentan en el apéndice 1.

B) Refractometría diferencial

El incremento del índice de refracción, dn/dC , se requiere para el cálculo del peso molecular promedio en peso por medio del MALLS, y es importante su determinación en el caso de que los valores para el polímero a ser caracterizado, no se encuentren reportados en la literatura, en la misma longitud de onda que usa el aparato MALLS. En nuestro caso, el dn/dC se determinó mediante un refractómetro diferencial, para los homopolímeros de butadieno, con bajo (10%) y medio (40%) contenido de vinilos, y de estireno, así como para el copolímero al azar hidrogenado y no hidrogenado. A partir de los datos de los homopolímeros se calculó el valor para los copolímeros en bloque mediante el empleo de la fórmula siguiente⁵⁶:

$$dn/dC = v_1 w_1 + v_2 w_2 \quad (18)$$

donde: v_i es el incremento del índice de refracción y w_i es la fracción peso, para cada uno de los homopolímeros.

Asimismo, es importante recalcar que al momento de la determinación de dicho parámetro se obtienen dos valores que corresponden, uno al valor "ideal" y otro al valor obtenido mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales. Para la evaluación de los pesos moleculares por GPC-MALLS se hizo uso de los valores ajustados.

En general, los valores de dn/dC obtenidos experimentalmente de los homopolímeros sintetizados por vía aniónica, presentan cierta diferencia con respecto a los valores reportados en la literatura; así como de los valores evaluados a partir del MALLS, donde se presupone una recuperación del 100% de la muestra a través de las columnas; esta diferencia puede apreciarse en la Tabla 4.3, donde se presentan a modo de ejemplo, los valores obtenidos para algunas muestras.

Tabla 4.3 Valores de dn/dC

	dn/dC (Refrac.dif.)	dn/dC (MALLS)	dn/dC (estimado) ¹
PB	0.1096	0.114	-
PB al azar	0.2369	0.111	0.132
PS	0.1548	0.119	0.189
Dibloque al azar (30% St)	0.2483	0.132	0.139
Dibloque hidrogenado al azar (30% St)	0.2546	0.108	-
Dibloque "normal" (30% St)	-	0.114	0.149

¹ Estimado por: $dn/dC = v_1 w_1 + v_2 w_2$; donde v_1 es el valor del incremento del índice de refracción, reportado en la literatura⁵⁶ y w_1 es la fracción peso de cada monómero.

Aquí es necesario apuntar varias precisiones: 1) la suposición de una recuperación del 100 % para el caso del MALLS no es recomendable debido a que pueden existir errores experimentales graves; sin embargo, si se tiene el mayor cuidado posible en la manipulación de la muestra y sobretodo si ella está bien disuelta, los valores de dn/dC pueden considerarse como representativas; 2) en cuanto a las mediciones efectuadas en el refractómetro, éstas pueden no ser representativas si alguna de las celdas (solución y referencia) no se encuentra bien limpia y/o tienen en su interior alguna pequeña burbuja de aire. Para este trabajo, las diferencias que se aprecian en los valores de dn/dC pueden deberse a que la evaluación de dicho parámetro a partir de datos reportados en la literatura, solamente fue posible, de manera confiable, para el caso del copolímero al azar; ya que no existen en la literatura datos evaluados a la misma longitud de onda empleada en el aparato de MALLS, además de que no corresponden al mismo tipo de polímero en términos de su síntesis; sin embargo, para el caso del dibloque "normal" (9-10 % de enlaces 1,2-vinilos) con fines comparativos se determinó el valor de dn/dC , empleando el valor del polibutadieno al azar, de allí que no haya una buena correspondencia con el valor obtenido por MALLS, a diferencia de lo que se observa para el copolímero al azar.

C) Osmometría de Membrana

Como se señaló con anterioridad, el empleo del MALLS permite obtener valores absolutos de \overline{M}_w ; en tanto que los valores de \overline{M}_n obtenidos deben tomarse con cierta reserva debido a las consideraciones implícitas en esta técnica analítica. Para abundar en la determinación de \overline{M}_n , se realizó el análisis de algunas muestras por osmometría de membrana, obteniéndose resultados que presentan cierta diferencia con respecto a los valores obtenidos por MALLS, como puede apreciarse en la Tabla siguiente:

Tabla 4.4 Valores de Mn evaluados por MALLS y Osmometría

	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (estimado)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (GPC-MALLS)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (Osmometría)
Dibloque (10% St)	50	63	113
Dibloque (30 % St)	150	187	186
Dibloque al azar (30% St)	150	203	224
Dibloque al azar hid. (30% St)	155	208	293

Con excepción del dibloque al azar hidrogenado, en los demás casos se observa la misma tendencia; sin embargo, observando los valores absolutos de ambas técnicas, la diferencia es significativa para el caso del peso molecular menor; aunque es necesario decir que la membrana empleada para la osmometría, en principio, se consideraba adecuada para el intervalo de pesos moleculares que se tenían; sin embargo, para los pesos moleculares de 50,000 fue difícil alcanzar el equilibrio, hecho que se marcó al no obtener una lectura estable en el aparato, lo cual condujo a pensar que dicha membrana no era la adecuada para bajos pesos moleculares y/o que existían moléculas pequeñas capaces de atravesar ésta, dificultando la obtención del equilibrio (dichas moléculas es probable que provengan del exceso de los compuestos empleados para la desactivación y protección de los polímeros), cabe mencionar que la cantidad de dichas moléculas es menor en comparación con la cantidad de moléculas de polímero como para afectar notablemente el valor de peso molecular; sin embargo dicha cantidad podría ser suficiente para no alcanzar el equilibrio. Para el caso de los pesos moleculares mayores, existe cierta diferencia entre los valores determinados por las dos técnicas; sin embargo, es

necesario recordar que el tratamiento de los valores obtenidos en el caso de osmometría es mediante una evaluación gráfica, lo cual puede adicionarse al error implícito en la preparación y manipulación de las muestras. Estos resultados apoyan la consideración de que la caracterización vía GPC/MALLS (equipos y condiciones de operación) es adecuada y permite obtener valores de pesos moleculares confiables.

4.3.2 Análisis Térmico

A) Temperatura de transición vítrea (T_g)

Se empleó un aparato SETARAM 92 para efectuar la calorimetría diferencial de barrido (DSC) con la finalidad de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros, no hidrogenados e hidrogenados, así como la transición de fusión en los casos en que ésta se presentase. Cada muestra fue sometida al siguiente pretratamiento: calentamiento de temperatura ambiente hasta los 180 °C, con una velocidad constante de calentamiento de 10 °C/min, con la intención de evaporar los componentes volátiles que pudieran contener; motivo por el cual, el panel de contención fue horadado para facilitar la salida de los vapores; posteriormente, las muestras se sometieron al siguiente programa de calentamiento/enfriamiento: -140 °C a 140 °C, el programa se ejecutó dos veces para confirmar la consistencia de las mediciones. La presentación y el análisis de los resultados se efectúa conforme los tipos de copolímeros sintetizados, y en el apéndice 2 se muestran los valores obtenidos así como algunos termogramas.

- Dibloque.

En la Figura 4.4 se muestra un termograma típico de este tipo de copolímero; no hidrogenado (A) e hidrogenado (B). En el primero de ellos (A), se visualiza claramente la T_g correspondiente al bloque de polibutadieno (-90 °C, aproximadamente). La T_g correspondiente a la porción de poliestireno se encuentra alrededor de los 100 °C,⁵⁶ sin embargo, es sabido que existe dificultad para poder determinar esta T_g en copolímeros,

ya que normalmente el estireno se encuentra en menor proporción respecto al resto de los monómeros presentes en el copolímero.

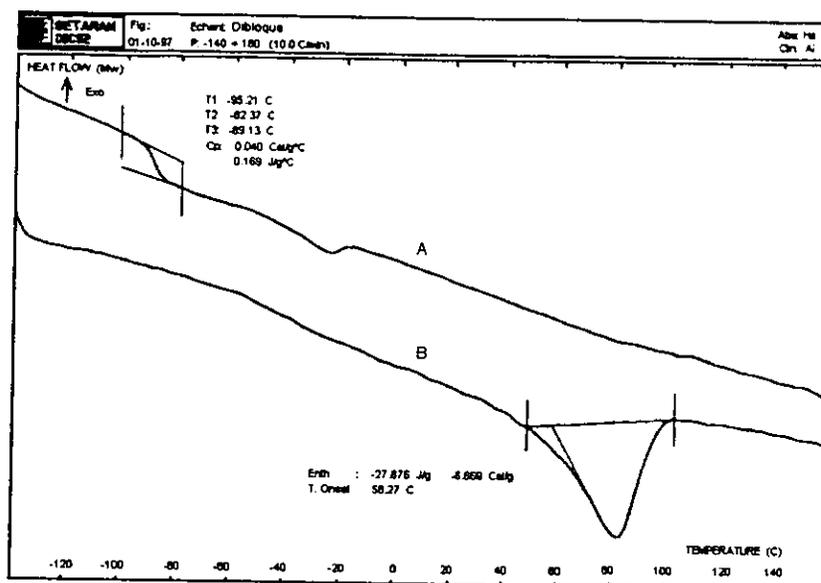


Figura 4.4 Termograma del copolímero en dibloque (A-no hidrogenado y B-hidrogenado al 70 %).

Por otro lado, se ha demostrado que la velocidad de calentamiento tiene también un papel importante en la determinación de la transición vítrea, de tal suerte que con el incremento de la velocidad de calentamiento, es más fácil de visualizar las Tg, motivo por el cual se incrementó la velocidad de calentamiento a 15 °C/min. y, ciertamente, se pudo apreciar la Tg correspondiente al poliestireno (Figuras 1 y 2 del apéndice 2); sin embargo, la resolución del termograma es menor; además, para facilitar la comparación con los resultados obtenidos en otros trabajos, se decidió continuar empleando la velocidad de calentamiento inicialmente seleccionada, 10 °C/min. Además de la velocidad de calentamiento, también se investigó el efecto de la cantidad de muestra, la cual se incremento hasta en un 100% y a pesar de ello, no fue posible distinguir con claridad dicha Tg con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Cabe mencionar que en algunas muestras se llevó a cabo el calentamiento y enfriamiento súbito de la muestra dicho proceso se le conoce como "annealing" con la finalidad de evitar la formación de

estructuras regulares; sin embargo no fue posible vislumbrar la Tg del poliestireno en la muestra no-hidrogenada ni en la hidrogenada. En cuanto al correspondiente copolímero hidrogenado en un 70% (B), se observa que carece de la transición vítrea de la parte elastomérica y que presenta un pico de fusión, lo cual indica la saturación de los enlaces 1,4 y 1,2, dando lugar a estructuras regulares, que asemejan al polietileno de baja densidad.

Cabe mencionar que en aquellos casos en los que el polímero contiene hasta un 9% de enlaces pendientes 1,2-vinilos, al momento de hidrogenar este tipo de copolímeros se obtiene un copolímero que, en su parte elastomérica, se asemeja estructuralmente al polietileno de baja densidad, el cual en realidad es un poli(etileno-co-1-buteno).

Por otro lado, en la anterior Figura 4.4 (curva B) se aprecia una transición endotérmica, la cual se identificó como una fusión, lo cual significa que el proceso de hidrogenación da lugar a materiales semicristalinos. A partir de los datos del ΔH correspondiente al pico de fusión y al ΔH del polietileno de baja densidad, es posible determinar aproximadamente el porcentaje de cristalinidad en dichos copolímeros mediante el uso de la relación siguiente:³²

$$\% \text{ Cristalinidad} = (\Delta H_{\text{muestra}} / \Delta H_{\text{PEBD}}) \times 100 \quad (19)$$

En la Figura 4.5 se muestra el comportamiento de la Tg en función de la saturación de los enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilos (que son los enlaces que se pueden cuantificar de manera precisa) para el copolímero en dibloque con 30% de estireno y de peso molecular aproximado de 150,000. Esta información se obtuvo analizando muestras del polímero a diferentes tiempos de hidrogenación, de tal forma que para una misma Tg fue posible determinar el porcentaje de saturación de cada uno de los enlaces de interés.

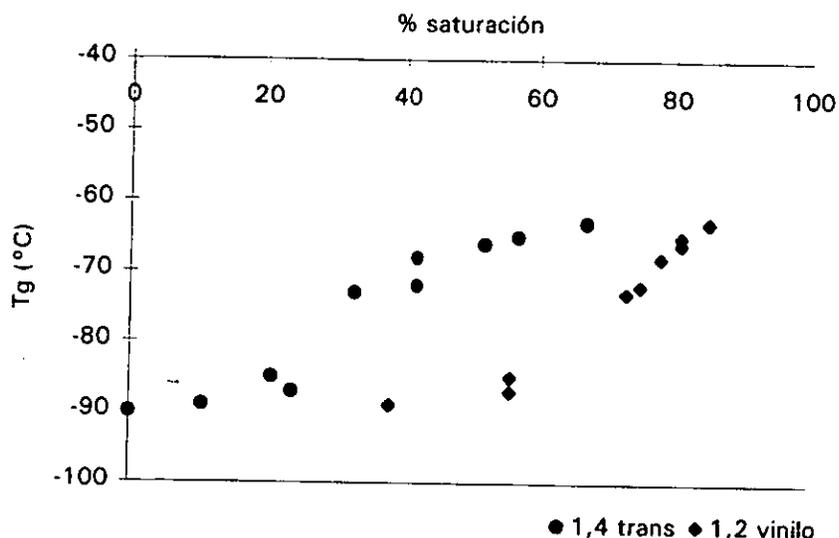


Figura 4.5 Comportamiento de la Tg en función de la saturación (Copolímero en dibloque).

En esta Figura se comprueba que la Tg de este tipo de copolímeros es una propiedad térmica que depende de la cantidad relativa de enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilos.

Cabe notar que se requiere que por lo menos el 30% de los enlaces 1,4-trans y un 70% de enlaces 1,2-vinilo sean saturados para que haya un cambio significativo en el valor de la Tg del bloque de polibutadieno. A niveles de saturación relativamente elevados, 65% de los enlaces 1,4-trans y 85% de los enlaces 1,2-vinilo, pareciera que hay una fuerte influencia de los enlaces vinílicos pero en realidad la variación del valor de la Tg obedece a la saturación de los enlaces internos (1,4-trans) ya que son éstos los que dictaminan en gran medida la movilidad de la cadena. Asimismo, se puede observar que se satura una mayor cantidad de enlaces vinílicos con relación a los enlaces 1,4-trans, ya que están menos impedidos estéricamente.

La variación de la cristalinidad con respecto al porcentaje de saturación alcanzado para el copolímero en dibloque analizado se presenta en la Figura 4.6. El porcentaje de cristalinidad fue obtenido mediante la ecuación 19. A partir de los valores reportados del porcentaje de cristalinidad, se puede decir que éste dependerá con el porcentaje de saturación alcanzado en el copolímero, como se muestra en dicha figura.

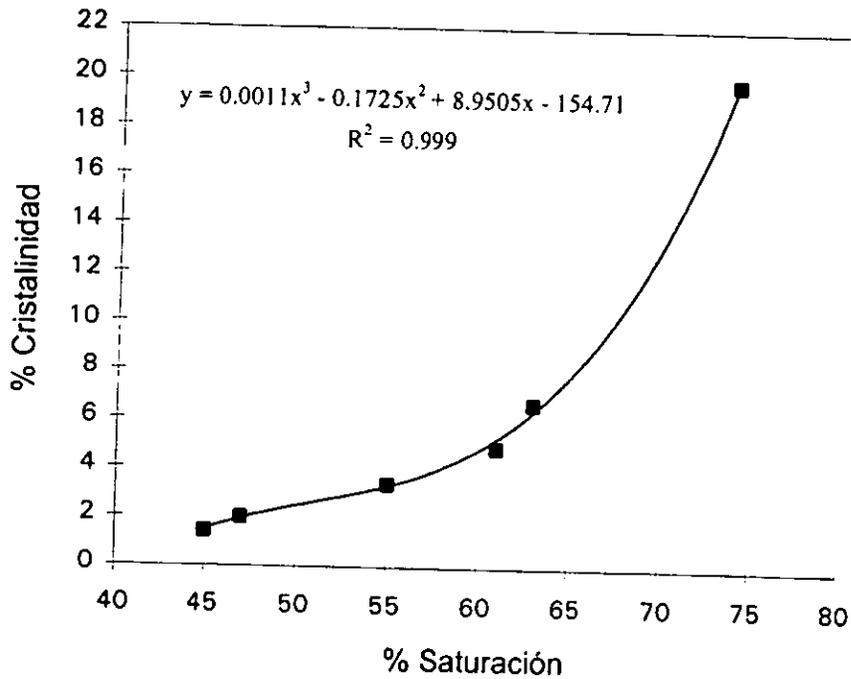


Figura 4.6 Porcentaje de cristalinidad en función del porcentaje de saturación global (copolímero en dibloque).

La porción cristalina que tiene un polímero es importante en el sentido de que las áreas cristalinas actúan como puntos de anclaje, que confieren mayor resistencia a la matriz polimérica; este efecto es similar al que se presenta en los tribloques, los cuales son capaces de formar redes tridimensionales. Sin embargo, es importante recordar que un alto porcentaje de regularidad en el polímero puede dar lugar a materiales difíciles de procesar, los cuales no necesariamente tienen mejores propiedades tales como la resiliencia.

Según la relación de Flory, la temperatura de fusión (mínimo en la transición endotérmica) de un copolímero, en el cual sólo un monómero es capaz de cristalizar, está dada por una relación de la forma:

$$1/T_m - 1/T_m^{\circ} = -(R/\Delta H_m) \ln p \quad (20)$$

donde T_m es la temperatura de fusión del copolímero, T_m° es la temperatura de fusión del homopolímero cristalizante, R es la constante de los gases, ΔH_m es la entalpía por unidad de monómero cristalizante y p es la probabilidad de propagación de la secuencia cristalizante. Con los valores reportados⁵⁸ para dicha relación, la temperatura de fundido

para nuestro caso debería ser 80°C, valor que, como se puede apreciar de la Figura 4.4, tiene una buena correspondencia con el valor experimentalmente observado (82 °C); aunque sí es de llamar la atención que la temperatura de inicio del proceso de fusión es de 58°C, lo cual, dependiendo de la aplicación, puede ser un hecho favorable o infortunado. Se observó que dicha temperatura de inicio ("onset temperature"), depende de la forma de adición de los monómeros durante la polimerización y sobretodo del porcentaje de saturación, esto se puede apreciar en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Temperatura de inicio de fusión

Tipo de copolímero	Temperatura "onset" (°C)	% saturación global	% de estireno	Fig. ³
Dibloque secuencial ¹	41	61	30	3
Dibloque secuencial ¹	56	70	30	4
Dibloque secuencial ¹	58	74	30	5
Dibloque secuencial ¹	83	**	10	6
Dibloque secuencial ¹	85	**	30	7
Dibloque "tapered" ²	58	**	10	8
Dibloque "tapered" ²	62	**	30	9

¹ En este tipo de dibloques, los monómeros fueron adicionados de forma secuencial.

² En el dibloque "tapered" ambos monómeros se mezclan y reaccionan desde el inicio.

³ Estas figuras se presentan en el apéndice 2.

** A estos dibloques no fue posible determinar su % de saturación, ya que fueron insolubles en CS₂.

De la tabla anterior es evidente la influencia que tienen tanto el porcentaje de saturación como la forma de síntesis del dibloque; en tanto que la cantidad de estireno no tiene una influencia notoria en dicha temperatura. Es de llamar la atención cómo, aunque en principio se podrían considerar casi iguales debido a la diferencia de reactividades de los monómeros, los dibloques "tapered", los cuales son sintetizados a partir de una mezcla inicial de ambos monómeros, a diferencia de los dibloques secuenciales, se comportan como si tuvieran un bajo porcentaje de saturación en su parte elastomérica y son insolubles en THF y CS₂, que son dos disolventes comúnmente empleados para los análisis de GPC y FTIR, respectivamente. Este hecho es un indicio de que la zona de transición que se forma en los dibloques "tapered" es similar a la respectiva zona de los dibloques secuenciales y que tiene un papel importante en las propiedades térmicas del

material; ya que dicha zona de transición disminuye la temperatura de servicio de dichos dibloques.

A partir de un porcentaje de saturación global del 70-75 % es difícil determinar la Tg correctamente; de hecho, no hay una transición clara hasta que se presenta la fusión del material, tal como se puede apreciar en la Figura 6 del apéndice 2.

En cuanto a los copolímeros en dibloque con un contenido medio de enlaces vinilos (40 %), el valor de la Tg correspondiente al bloque de polibutadieno: -48 °C es mayor que el de los copolímeros con bajos vinilos: -89 °C, lo cual coincide con resultados previamente publicados⁵⁹. Además, se observó que la saturación de este tipo de copolímeros da lugar a productos con menores Tg: -54 °C, efecto contrario al observado cuando se saturan copolímeros en dibloque con bajo contenido de vinilos, lo cual se debe a la obtención de estructuras más irregulares pues se tiene un mayor número de enlaces vinílicos; con lo cual, aparentemente, los enlaces 1,4-trans influyen más que los enlaces 1,2-vinilos sobre el comportamiento térmico del material.

Con respecto al contenido relativo de poliestireno en el dibloque, su efecto sobre la Tg es realmente mínimo comparado a la influencia que tiene la microestructura de la porción elastomérica, ya que aún en muestras con 10-50 % de estireno, éstas exhibieron prácticamente la misma Tg de la parte diénica, como se puede apreciar en la Tabla 4.6; lo cual es un hecho que era de esperarse ya que en este tipo de copolímeros, la cantidad relativa de los monómeros no debe afectar el valor de la Tg de cada porción de polímero, por estar lo más separada posible una de la otra.

Tabla 4.6 Efecto de la cantidad de estireno en la Tg (copolímero en dibloque)

Cantidad de estireno	Tg (°C)
10 %	-90
30 %	-89
50 %	-89

-Tribloques.

En este tipo de copolímeros se tiene un comportamiento térmico similar al de los dibloques; tal y como se puede apreciar en el termograma típico de la Figura 4.7, donde se representa el flujo de calor en función de la temperatura, para un copolímero en tribloque con 30% de estireno y peso molecular de 150,000.

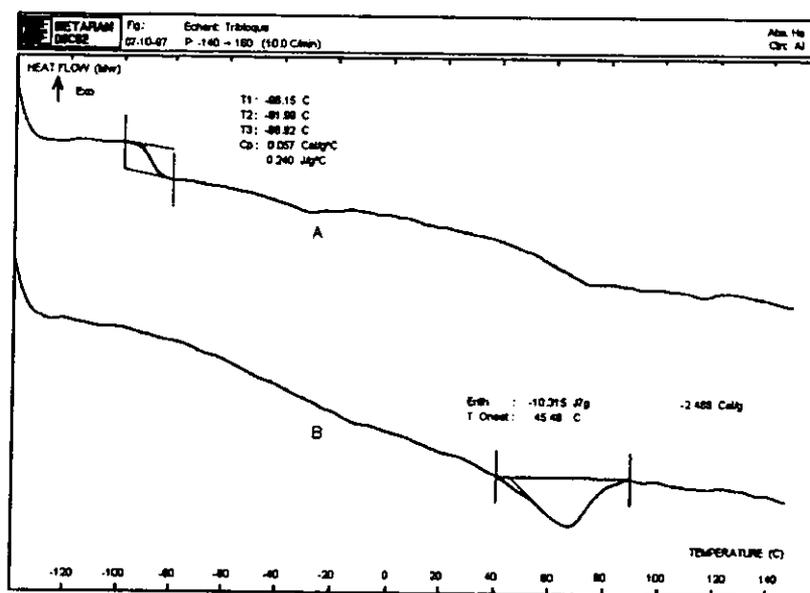


Figura 4.7 Termograma del copolímero en tribloque (A-no hidrogenado y B-hidrogenado).

De la figura anterior se observa que cuando el copolímero se hidrogena (60%), el material resultante exhibe una fusión, aunque el ΔH de fusión (10 J/g) es menor con respecto al del copolímero en dibloque (28 J/g); además de que su temperatura "onset" es menor también (46°C); ello se debe a la dificultad que tienen cada uno de éstos tipos de polímero para acomodarse, la cual es diferente, ya que los tribloques tienen grupos voluminosos correspondientes al poliestireno en los extremos. También en estos copolímeros en tribloque existe una fuerte influencia de los enlaces 1,4-*trans* en la T_g, tal

y como se puede apreciar en la Figura 4.8, en donde se presenta la variación de la Tg en función del porcentaje de saturación de ambos tipos de enlaces.

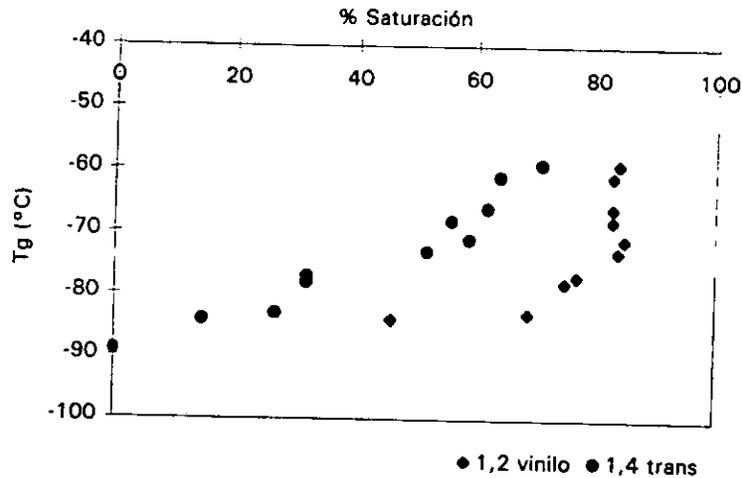


Figura 4.8 Comportamiento de la Tg en función de la saturación (copolímero en tribloque).

De la figura anterior se observa claramente que a bajos valores de saturación, 10% de los enlaces 1,4 y 45% de los enlaces 1,2; la variación en el valor de la Tg es pequeña (6°C). Cuando existe una saturación de aproximadamente 30% de los enlaces 1,4 y del 70% de los enlaces vinílicos, el valor de la Tg del polímero sufre un cambio significativo de 12 °C y a partir de este punto dicho valor varía como se aprecia en la Figura 4.8. Ahora bien, cuando se tiene saturado alrededor del 80% de los enlaces vinílicos (el cual parece ser el máximo porcentaje de saturación posible para este tipo de enlaces) la Tg sigue variando y ello se debe a que siguen siendo saturados los enlaces 1,4-trans quienes finalmente son los que imponen la movilidad de la cadena, lo cual se encuentra relacionado con la Tg, de hecho, si se observa con atención la Figura 4.8 se verá que con un pequeño incremento en el porcentaje de saturación de estos enlaces internos, el valor de la Tg se incrementa en algunos grados.

En cuanto a la cristalinidad que se presenta en el copolímero en tribloque, en la Figura 4.9 se presenta ésta en función del % de saturación global. Nuevamente, cabe mencionar que el porcentaje de cristalinidad se obtuvo mediante la ecuación 19.

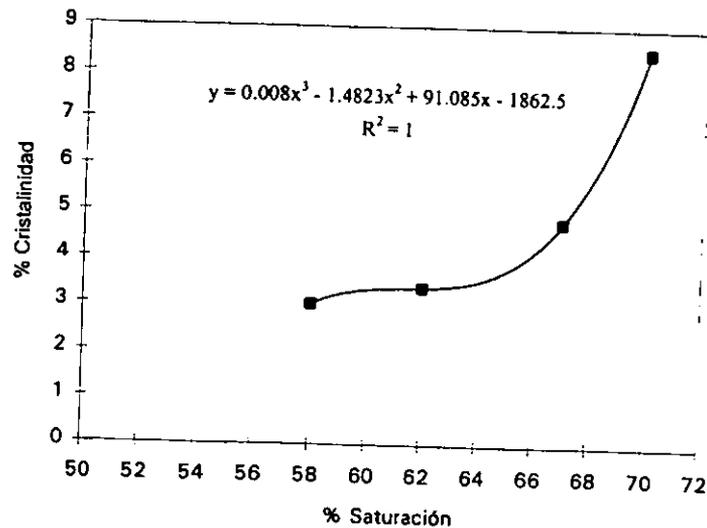


Figura 4.9 Porcentaje de cristalinidad en función del porcentaje de saturación global (copolímero en tribloque).

Los bajos valores del porcentaje de cristalinidad que se tiene en los tribloques, es un indicio de que la matriz de éstos se encuentra menos ordenada con relación al copolímero en dibloque; es decir, aunque los valores de Tg sean similares en ambos tipos de copolímeros, éstos tienen diferencias, en cuanto al arreglo de la matriz polimérica de cada uno de ellos y por lo tanto en su comportamiento térmico.

En cuanto a la temperatura de fundido de este copolímero: 73°C, hay cierta divergencia respecto al valor predicho por la relación de Flory: 80°C, ello probablemente se deba a la distribución de las porciones de poliestireno en cada extremo de la porción central de polibutadieno. En este tipo de copolímeros, un alto porcentaje de saturación (>85%) también da lugar a estructuras regulares en la porción elastomérica y por lo tanto se presenta un pico de fusión y la temperatura "onset" se localiza alrededor de los 81 °C, como se puede apreciar en la Figura 10 del apéndice 2; este comportamiento es similar al observado en los dibloques, aunque los tribloques tienen la ventaja de formar redes tridimensionales que le confieren una mayor estabilidad y resistencia mecánica.

Cuando un tribloque contiene mayor cantidad de enlaces vinilos ($\approx 40\%$), la temperatura de transición tiene un valor alrededor de los -44 °C (Figura 11 del apéndice 2) y cuando éstos son saturados el valor de la Tg cambia a -50 °C (Figura 12 del apéndice 2) debido a que el polímero contiene más enlaces 1,2-vinilo y éstos son saturados más

fácilmente que los enlaces 1,4-trans internos, de tal suerte que se generan grupos etilo que tienen mayor movilidad y son más voluminosos, lo cual contribuye a que el arreglo de las cadenas poliméricas sea menos regular.

- Copolímeros al azar.

El análisis térmico de los copolímeros al azar, no-hidrogenados e hidrogenados, permitió confirmar que la cantidad y distribución de los monómeros en la cadena del polímero, así como la microestructura de las pequeñas porciones de polibutadieno, determinan el comportamiento térmico de estos materiales, siendo éste diferente al exhibido por los copolímeros en bloque.

En la Figura 4.10 se muestra un ejemplo de los termogramas obtenidos con copolímeros al azar con contenido medio de vinilos, $\approx 40\%$, (A) y su correspondiente copolímero hidrogenado (B).

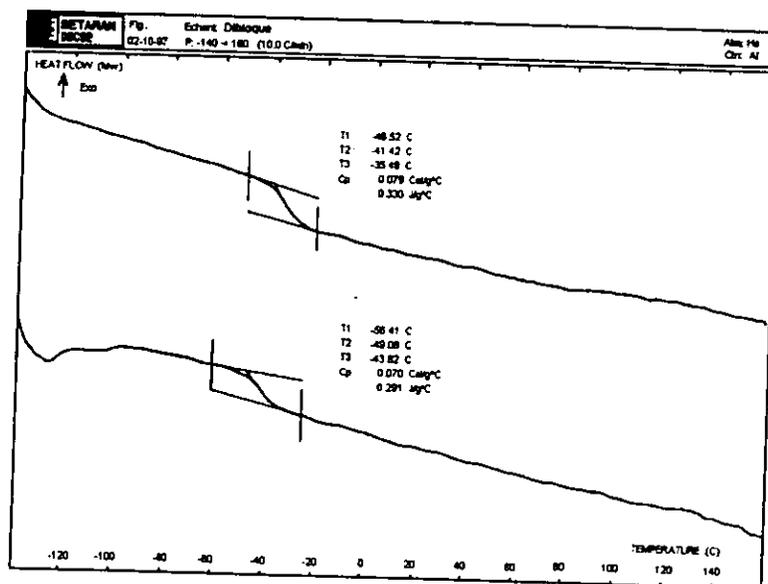


Figura 4.10 Termograma típico de copolímero al azar (A-no hidrogenado y B-hidrogenado).

Como era de esperarse, el copolímero al azar no hidrogenado exhibió una sola Tg: $-41.42\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la composición del copolímero y la microestructura de la porción elastomérica. Al saturar el polímero, a diferencia de los copolímeros di o tri-bloque, no desapareció la Tg del copolímero, sino que disminuyó a $-49.08\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que

ocurrió una mayor saturación de enlaces 1,2-vinilos. Lo anterior se traduce en que los grupos pendientes saturados dan lugar a grupos ligeramente más voluminosos y más móviles, los cuales no permiten tener un arreglo ordenado de la cadena polimérica. Además, en estos copolímeros hidrogenados no se registra transición endotérmica alguna, lo cual es lógico partiendo del hecho de que la estructura del copolímero no es regular debido a los enlaces pendientes de la cadena principal y a la distribución monomérica a lo largo de las cadenas poliméricas la cual es totalmente al azar.

Por otro lado, en la Figura 4.11 se presenta la variación de la Tg con el grado de saturación global alcanzado en este tipo de copolímeros con un contenido del 30% de estireno y alrededor de 40% de enlaces 1,2-vinilos.

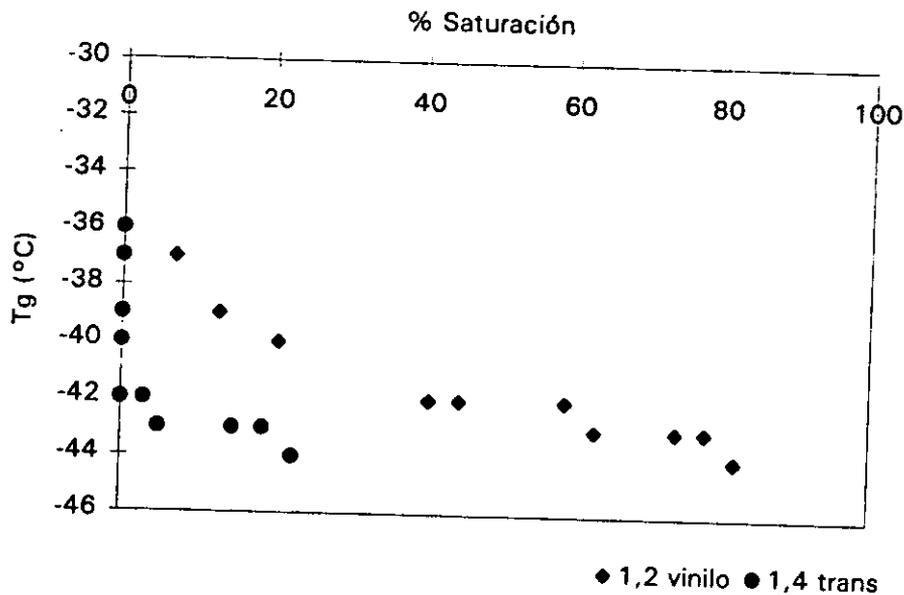


Figura 4.11 Comportamiento de la Tg en función de la saturación (copolímero al azar).

Como en el caso de los copolímeros en bloque, la Tg del copolímero al azar es función del grado de saturación, especialmente del enlace 1,4-trans. Sin embargo, a diferencia de los otros dos tipos de copolímeros analizados, a saturaciones relativamente bajas de enlaces 1,4-trans (0-10%) y 1,2-vinilos (0-60%), corresponde un cambio pequeño en la Tg (-36 a -42 °C); en tanto que a saturaciones mayores al 10% de los enlaces 1,4-trans y al 60% de los enlaces 1,2-vinilos, el efecto sobre la Tg es mínimo (-43 a -44 °C). Es conveniente recordar que en este tipo de copolímeros los niveles de

saturación alcanzados son menores que en el caso de los copolímeros en dibloque y tribloque, debido a un al efecto estérico de los grupos vinílicos y del poliestireno los cuales están impidiendo la interacción entre la especie catalíticamente activa y los enlaces internos; de hecho el porcentaje de saturación de los enlaces 1,4-trans es menor al 25% y por consiguiente, la variación de la Tg es mínima, esto es una evidencia más de la fuerte influencia que tiene la saturación de los enlaces internos, 1,4-trans, sobre el comportamiento térmico del material; de hecho, en las Figuras 11 y 12 del apéndice 2 se puede apreciar cómo, a pesar de tener altos porcentajes de saturación de los enlaces vinílicos (prácticamente 100%) y de los enlaces 1,4-trans (84%), no hay un cambio significativo en la Tg, apenas 6 °C (de -44 a -50 °C).

En el caso de los copolímeros al azar existe la posibilidad de predecir la Tg del copolímero mediante el uso de ecuaciones que varios autores han propuesto.³² Con la finalidad de visualizar la correspondencia entre los valores experimentales con los predichos por dichas ecuaciones, se efectuaron los cálculos pertinentes, utilizando las Tg correspondientes a los homopolímeros sintetizados mediante polimerización aniónica en solución.

Las expresiones empleadas para predecir las Tg son las siguientes:

- Ec. de Gordon-Taylor

$$Tg = [w_A Tg_A \Delta\alpha_A + w_B Tg_B \Delta\alpha_B] / [w_A \Delta\alpha_A + w_B \Delta\alpha_B] \quad (21)$$

- Ec. de Wood

$$Tg = [M_1 \Delta Cp_1 Tg_1 + M_2 \Delta Cp_2 Tg_2] / [M_1 \Delta Cp_1 + M_2 \Delta Cp_2] \quad (22)$$

- Ec. de Fox

$$1/Tg = M_1 / Tg_1 + M_2 / Tg_2 \quad (23)$$

- Ec. de Pochan

$$\ln Tg = M_1 \ln Tg_1 + M_2 \ln Tg_2 \quad (24)$$

donde:

w_A = Fracción peso del componente A;

Tg_A = Temperatura de transición vítrea del componente A;

$\Delta\alpha_A$ = incremento del coeficiente de expansión térmica de A;

T_{g_1} = Temperatura de transición vítrea del componente 1;

M_1 = Fracción peso del componente 1;

ΔC_{p_1} = Diferencia en la capacidad calorífica entre el líquido y el estado vítreo

Los valores de las T_g de los homopolímeros, sintetizados por vía aniónica, se muestran en la Tabla 2 del apéndice 2, dichos valores fueron empleados en las expresiones anteriores, salvo para la ecuación de Gordon-Taylor (ec. 21) en donde se emplearon los valores reportados en la literatura, ello se debe a que el parámetro $\Delta\alpha_A$ para los homopolímeros sintetizados se desconoce. Los resultados obtenidos, para los dos pesos moleculares analizados, se muestran a continuación.

Tabla 4.7 Evaluación de la T_g ($M_n = 50,000$)

Ecuación número	10 % St	30 % St
1	-37.5 °C	-9.8 °C
2	-35.6 °C	-15.6 °C
3	-37.6 °C	-20.5 °C
4	-35.8 °C	-16.0 °C
Valor experimental	-40.6 °C	-24.7 °C

Tabla 4.8 Evaluación de la T_g ($M_n = 150,000$)

Ecuación número	10 % St	30 % St
1	-37.5 °C	-9.8 °C
2	-26.6 °C	-0.4 °C
3	-33.3 °C	-15.3 °C
4	-31.3 °C	-10.5 °C
Valor experimental	-38.6 °C	-29.0 °C

Como puede apreciarse de las Tablas 4.7 y 4.8, existe cierta diferencia entre los valores predichos y los experimentales, especialmente en el caso del copolímero con 30% de estireno y de peso molecular alto; esto puede deberse, entre otras razones, a que las composiciones teóricas y que son las empleadas en los cálculos, no sean exactamente las que se tienen en realidad y al efecto del peso molecular, que es importante en

polímeros con alto contenido de estireno⁶⁰. La ecuación de Fox (3), es la que mayor correspondencia presenta con los resultados experimentales y por esa razón, será utilizada para calcular la Tg de los copolímeros hidrogenados haciendo una extensión de ella para tomar en cuenta el efecto de saturación; de tal forma que la expresión que se propone para predecir la Tg en este tipo de copolímeros saturados es la siguiente:

$$1/Tg = [w_{Bd}/Tg_{Bd}] + [w_{1,4\ sat.}/Tg_{PE}] + [w_{1,2\ sat.}/Tg_{PEB}] + [w_{st}/Tg_{St}] \quad (25)$$

donde:

w_{Bd} = fracción peso de polibutadieno no saturado,

$w_{1,4\ sat.}$ = fracción peso de enlaces 1,4 saturados,

$w_{1,2\ sat.}$ = fracción peso de enlaces 1,2 saturados,

w_{st} = fracción peso de poliestireno,

Tg_{Bd} = Temperatura de transición vítrea del SBR (214 K),

Tg_{PE} = Temperatura de transición vítrea del polietileno (148 K),

Tg_{PEB} = Temperatura de transición vítrea del poli(etilen-co-1-buteno) (258 K),

Tg_{St} = Temperatura de transición vítrea del poliestireno (373 K).

Es importante recalcar que el valor de Tg que se obtenga, es sensible a la buena determinación de las fracciones peso de cada uno de los componentes y del porcentaje de saturación alcanzado, para ello es recomendable analizar al copolímero mediante H¹RMN. En la Tabla 4.9 se presentan los valores de Tg evaluados por la expresión anterior, para el caso de los copolímeros hidrogenados, y los Tg experimentales obtenidos; en el caso del copolímero precursor la Tg fue evaluada mediante la expresión de Fox como ya se mencionó con anterioridad.

Tabla 4.9 Evaluación de la Tg para copolímeros al azar hidrogenados

Tipo de copolímero	% de saturación global	Tg evaluada ¹ (°C)	Tg experimental (°C)
Al azar "precursor"	0	-33	-41
Al azar saturado	47	-46	-47
Al azar saturado	62	-53	-49

¹ Empleando la ecuación 25.

Como se puede apreciar de la tabla anterior, existe una buena correspondencia entre los valores experimentales y los valores evaluados mediante la ecuación 25, lo cual comprueba la bondad de ésta. Los termogramas de los copolímeros mencionados en la tabla anterior se pueden ver en las Figuras 13 (copolímero precursor), 14 (copolímero saturado, 47%) y 15 (copolímero saturado, 62%) del apéndice 2.

- Cantidad de Estireno.

En los copolímeros al azar estudiados, se varió la cantidad de estireno, con la finalidad de apreciar la influencia de ésta sobre las propiedades del copolímero hidrogenado. En el caso de un dibloque o tribloque no hay una diferencia significativa en los valores de Tg del polímero precursor, mientras que para el caso de un copolímero al azar se apreció un cambio significativo en el valor de la Tg debido a la cantidad de estireno; por ejemplo, con un 10 % de estireno la Tg tiene un valor de $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un 30 % de estireno $Tg = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con un 50 % de estireno el valor de la Tg está alrededor de los $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$; además, lo cual reduce el intervalo de la temperatura de servicio de estos polímeros aunque le confiere otras características como mayor resistencia a la tensión, por ejemplo.

B) Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizaron pruebas de termogravimetría para los tres tipos de copolímeros con finalidad de observar su comportamiento a altas temperaturas, es decir, su degradación térmica. En algunas muestras se investigó el efecto del peso molecular y del tipo de gas de prueba. Desafortunadamente, no se contó con un cromatógrafo de gases acoplado al de TGA, lo cual hubiera auxiliado en la determinación de las especies que se generan durante el análisis. Asimismo, dadas las condiciones de operación en el aparato de TGA, no fue posible examinar los productos del análisis mediante otras técnicas, principalmente espectroscópicas.

-Dibloque.

En la Figura 4.12 se muestran dos termogramas típicos de la variación del porcentaje de peso en función de la temperatura de la muestra, para el caso del copolímero en dibloque no hidrogenado (A) e hidrogenado parcialmente (B) de peso molecular nominal de 50,000, con un contenido del 10% de vinilos y 30% de estireno, que fueron calentadas en atmósfera inerte.

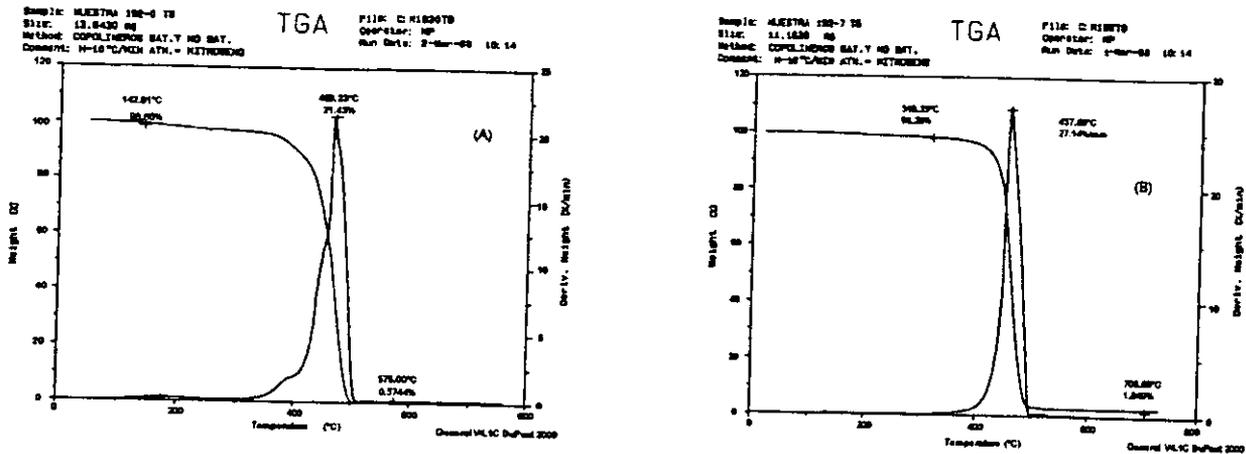


Figura 4.12 TGA en nitrógeno del copolímero en dibloque, no-hidrogenado (A) e hidrogenado parcialmente, 57%, (B).

De la figura anterior se observa que en el copolímero precursor se pierde el 1.14% de materia a una temperatura menor (142.31 °C) en relación con la temperatura a la cual se pierde casi el mismo peso (1.71%) en el copolímero parcialmente hidrogenado (319.23 °C); lo cual implica que la saturación favorece el desempeño térmico del material. Posteriormente, el dibloque hidrogenado pierde súbitamente peso, es decir, tiene una mayor velocidad de descomposición, en una sola etapa y a una temperatura ligeramente menor (457.7 °C) a la del dibloque precursor (469.2 °C), en donde la degradación del material pareciera que se lleva a cabo en dos etapas. Si se observa la curva de la derivada del peso, esta degradación en dos etapas se debe a la presencia de los dobles enlaces. Algunos autores⁶¹ consideran que la primera etapa de descomposición corresponde a la ciclización o isomerización; en tanto que una etapa sencilla de degradación se considera que involucra la escisión de la cadena macromolecular, por lo tanto, en el material hidrogenado, en donde el número de dobles enlaces ha sido

disminuido, se puede observar la ausencia de la etapa de isomerización atribuida a la presencia de dobles enlaces y la degradación del material es debida a la escisión de la cadena polimérica.

Por otro lado, el dibloque parcialmente hidrogenado (57%) termina de degradarse a una temperatura mayor (703.85 °C) con relación al copolímero precursor (575 °C); por lo que se puede concluir que, la saturación parcial del copolímero en dibloque le confiere mayor resistencia térmica al copolímero, ampliándose el intervalo de temperatura de servicio del polímero hidrogenado.

-Tribloque.

Para el caso de un copolímero en tribloque con un peso molecular nominal de 50,000; con 30 % de estireno y 10% de vinilos, en la Figura 4.13 se muestran los termogramas del tribloque precursor (curva A) y del tribloque parcialmente hidrogenado (curva B) con sus respectivas curvas de derivada del peso.

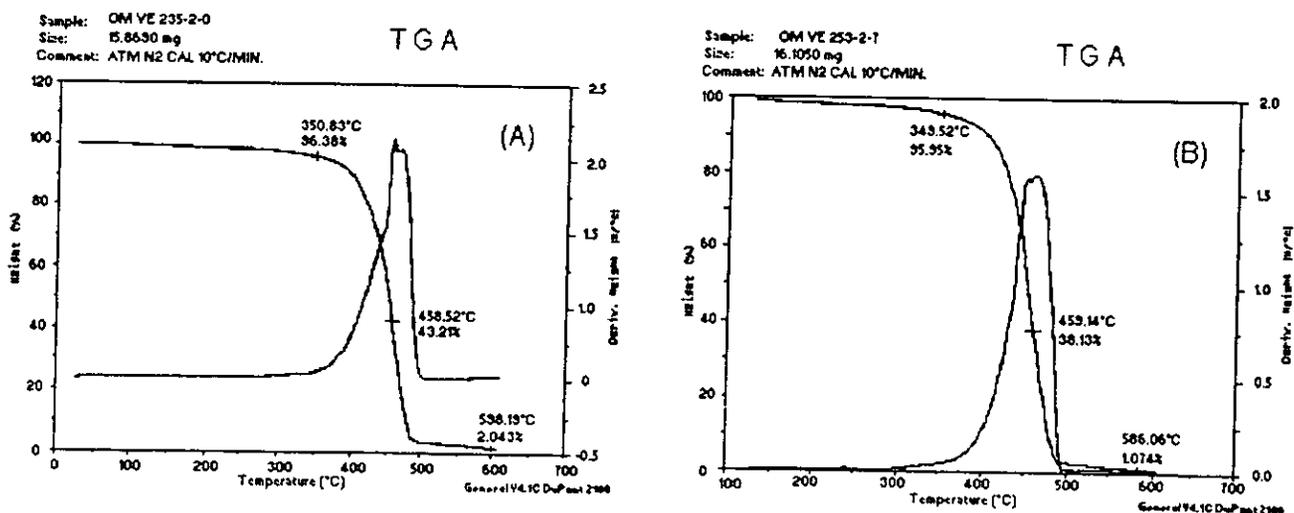


Figura 4.13 TGA en nitrógeno del copolímero en tribloque, no-hidrogenado (A) e hidrogenado parcialmente, 46%, (B).

En la parte A de la figura anterior, se aprecia que la descomposición del copolímero no hidrogenado se lleva a cabo en dos etapas, las cuales corresponderían a la depolimerización y a la escisión de la cadena, según ciertos autores.⁶¹ Al momento de

comparar los dos termogramas se observa que el copolímero parcialmente hidrogenado (B) pierde peso a una temperatura ligeramente menor (349.5 °C) a la que lo pierde el tribloque precursor (350.8 °C). Además, la pérdida de más del 98% de peso original, ocurre primero en el tribloque saturado que en el tribloque precursor; aunque la descomposición del tribloque precursor es más rápida que en el caso del material hidrogenado. La diferencia entre los valores de ambos tipos de materiales no es realmente mayor y podría considerarse dentro del error de la determinación, aunque no deja de llamar la atención el hecho de que no hubiera una mejoría importante en la resistencia térmica en el tribloque hidrogenado.

De hecho, al observar la derivada del termograma B, se nota que la degradación material no es en una sola etapa, aunque tampoco se comporta como el copolímero precursor, esto quiere decir que en el polímero parcialmente hidrogenado, todavía hay una cantidad importante de dobles enlaces. El porcentaje de saturación del copolímero parcialmente hidrogenado es de 46%, ello explica el comportamiento térmico del material.

Cabe notar que en el caso del copolímero en dibloque, el porcentaje de saturación es del 57%; y como ya se observó, el material parcialmente hidrogenado presenta un comportamiento diferente; estos resultados estarían indicando que por lo menos el 55% de las dobles ligaduras deben saturarse, con la finalidad de mejorar las propiedades del material; de otra forma, como en el caso del copolímero en tribloque, pareciera que la saturación parcial no mejora el desempeño térmico del material; cuando en realidad se requiere de un mínimo de saturación (55%) para apreciar la mejoría en la resistencia térmica de los polímeros.

Con la finalidad de apreciar el efecto de una degradación termo-oxidativa, se decidió realizar la termogravimetría en una atmósfera de aire con la misma velocidad de calentamiento en el copolímero en tribloque no-hidrogenado y su correspondiente hidrogenado. Los resultados se pueden apreciar en la Figura 4.14, donde se presenta la variación de peso en función de la temperatura, tanto del tribloque precursor (A) como del tribloque hidrogenado (B).

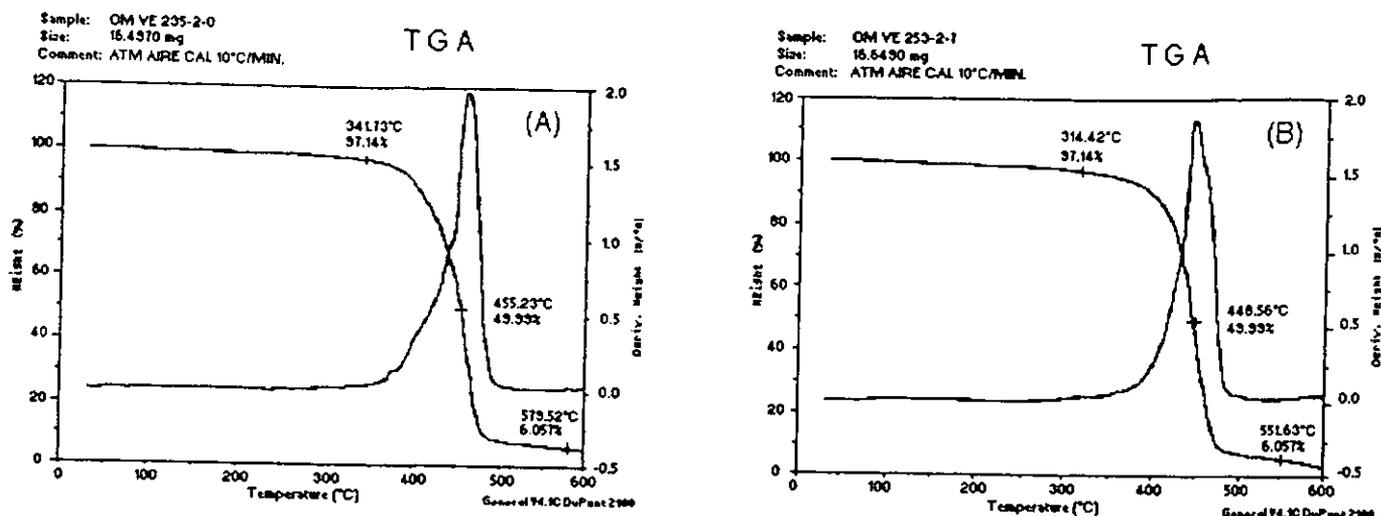


Figura 4.14 TGA en aire del copolímero en tribloque, no-hidrogenado (A) e hidrogenado parcialmente (B).

Se puede observar que para una misma pérdida de peso, en el caso del tribloque hidrogenado, la temperatura es menor (314.4 °C) que en el caso del tribloque precursor (341.7 °C). Este hecho se aprecia con diferentes porcentajes de pérdida de peso, lo cual indica que en un medio oxidativo, la resistencia termo-oxidativa del material hidrogenado es menor que la del polímero precursor; esto se puede explicar en términos de que los dobles enlaces promueven el entrecruzamiento de la cadena, ya que es mayor el número de hidrógenos alílicos presentes, lo cual le da mayor estabilidad térmica al polímero. Además, los dobles enlaces reaccionan fácilmente con el oxígeno, generando especies tales como $>C=O$ y la energía de enlace de este tipo de enlace es mayor a la que tienen los enlaces C-C ó C-H; 724, 410 y 335 KJ/mol, respectivamente.

Es preciso decir que, a pesar de los resultados anteriores, el copolímero en tribloque muestra una adecuada resistencia térmica, tanto en una atmósfera inerte como en una oxidativa; ya que su degradación se registra por encima de los 300°C.

-Copolímeros al azar.

El copolímero analizado tenía un peso molecular de 50,000 con 30% de estireno y una cantidad media de vinilos (40%). Los termogramas típicos para el polímero precursor y el hidrogenado se presentan en la Figura 4.15. Ambas muestras fueron calentadas en atmósfera inerte.

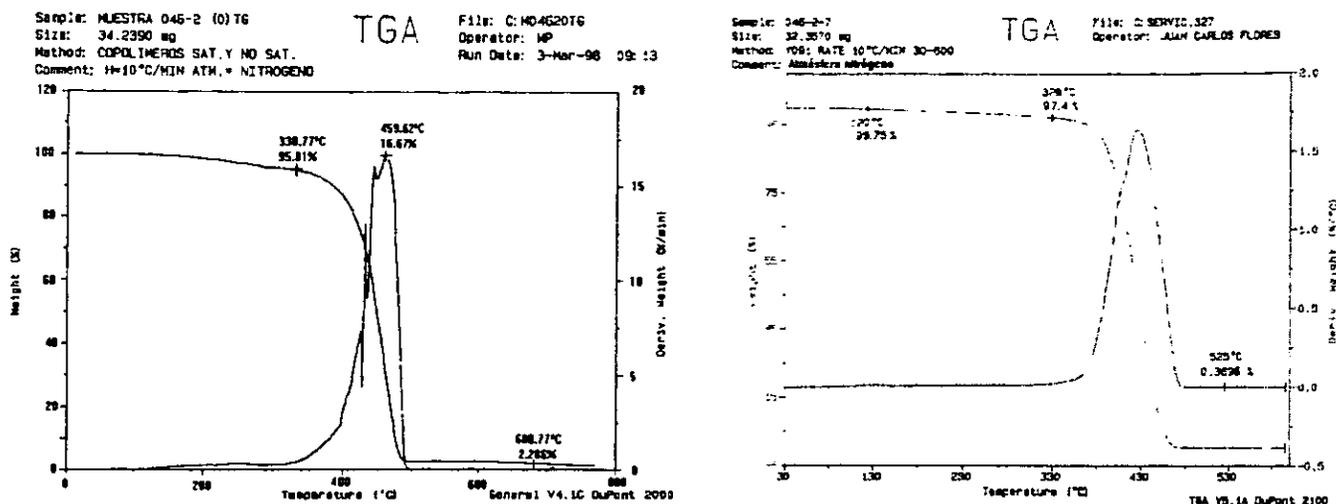


Figura 4.15 TGA en nitrógeno del copolímero al azar (P.M. = 50,000), no-hidrogenado (A) e hidrogenado parcialmente (B).

Del termograma correspondiente al polímero precursor (A) puede apreciarse que la descomposición se llevó a cabo en varias etapas; mientras que en el copolímero parcialmente hidrogenado, la descomposición se efectuó en una sola etapa (B); además de este mismo termograma se puede apreciar que una pérdida de peso del 97% en el copolímero parcialmente hidrogenado, es prácticamente a la misma temperatura en la que el copolímero precursor pierde un 95% de peso. El resultado anterior nos conduce a pensar que la hidrogenación parcial de este tipo de copolímero se traduce en cierta mejoría en la resistencia térmica; sin embargo, a temperaturas por encima de los 500°C, la pérdida de peso en el polímero precursor es menor a una temperatura más alta (98% a 681 °C) que la pérdida que registra el copolímero parcialmente hidrogenado (99.7% a 525 °C); ello podría deberse a los enlaces C-C correspondientes al enlace pendientes 1,2 saturados, los cuales se generan rápidamente ya que son los enlaces vinilo los que se

saturan primero y en mayor cantidad, los enlaces sencillos resultantes tienen una energía de enlace menor que la respectiva a los dobles enlaces 1,2-vinilos, C=C.

Otro copolímero del mismo tipo, con la misma composición y cantidad de vinilos pero con mayor peso molecular (150,000) fue analizado para investigar el efecto del peso molecular; sus respectivos termogramas se presentan en la Figura 4.16.

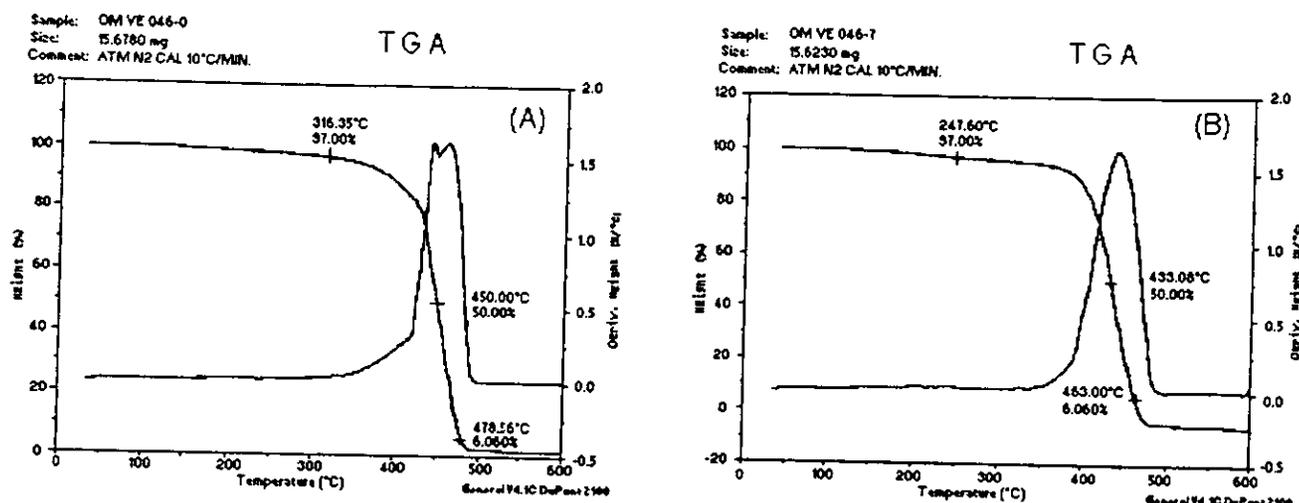


Figura 4.16 TGA en nitrógeno del copolímero al azar (P.M. = 150,000), no-hidrogenado (A) e hidrogenado parcialmente (B).

Como en la muestra de bajo peso molecular, también aquí se observa que la descomposición del polímero precursor se llevó a cabo en dos etapas, mientras que en el copolímero hidrogenado la descomposición se efectuó en una sola etapa. Cabe notar que el polímero hidrogenado pierde el mismo peso que el polímero precursor, a temperaturas significativamente más bajas (247.6 °C vs 316.4 °C). La razón de este comportamiento se puede atribuir a la gran cantidad de enlaces simples pendientes que se generan como consecuencia de la saturación de los dobles enlaces vinílicos. Aunado a lo anterior, está el hecho de que el porcentaje de saturación alcanzado en este último copolímero fue de apenas un 52%. De tal forma que, se puede decir que la saturación de aproximadamente 50% de los dobles enlaces presentes en este tipo de copolímeros no mejora la resistencia térmica cuando se trata de bajos pesos moleculares (50,000) e inclusive a mayores pesos moleculares, existe una reducción de dicha resistencia.

4.3.3 Técnicas Espectroscópicas (determinación de microestructura)

A) Espectroscopía por Infrarrojo (FTIR)

Por medio de esta técnica es posible evaluar la microestructura, es decir, la cantidad de enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilos, de la porción elastomérica y la cantidad de estireno, de polímeros antes y después de la hidrogenación, de tal forma que se puede establecer el porcentaje de saturación global alcanzado. La expresión empleada para calcular el porcentaje de saturación es la siguiente:

$$\% \text{ Sat. global} = 1 - \left(\frac{(1,2 - \text{vinilos} + 1,4 - \text{trans})_{t=t}}{(1,2 - \text{vinilos} + 1,4 - \text{trans})_{t=0}} \right) * 100 \quad (26)$$

donde: $()_{t=t}$ representa la cantidad de enlaces a un tiempo dado de hidrogenación;

$()_{t=0}$ representa la cantidad de enlaces iniciales.

Como ya se había mencionado, en la determinación del porcentaje de saturación global se emplean únicamente las bandas de absorbancias correspondientes a los enlaces 1,4-trans (965 cm^{-1}) y 1,2-vinilos (910 cm^{-1}). A pesar de la versatilidad de esta técnica, se tiene algunos inconvenientes en su uso, por ejemplo, para el caso de una evaluación cuantitativa es necesario tener el mínimo error posible durante la preparación y manipulación de las muestras, además, y quizás sea el aspecto más importante, se requiere de estándares que hayan sido caracterizados adecuadamente por resonancia magnética nuclear y que tengan una composición y microestructura igual o lo más cercano posible a la muestra por evaluarse; ya que de otra manera se podrían estar evaluando erróneamente la composición y microestructura.

Las bandas de absorción de interés son las correspondientes a los dobles enlaces 1,4-trans, 1,2-vinilo y 1,4-cis presentes en las unidades de butadieno, y están localizadas a 965 , 910 y 768 cm^{-1} , respectivamente; mientras que la intensa banda correspondiente a los grupos fenil de las unidades de estireno se presenta en los 698 cm^{-1} . Un hecho que llama la atención, es que en los copolímeros al azar y en los copolímeros en bloque cuya cantidad de enlaces vinilos es media, alrededor del 40%, aparece una banda de absorción

alrededor de 990 cm^{-1} junto a la banda correspondiente a los enlaces 1,4-trans, como se puede apreciar en la Figura 4.17; dicha banda corresponde también a enlaces vinílicos.

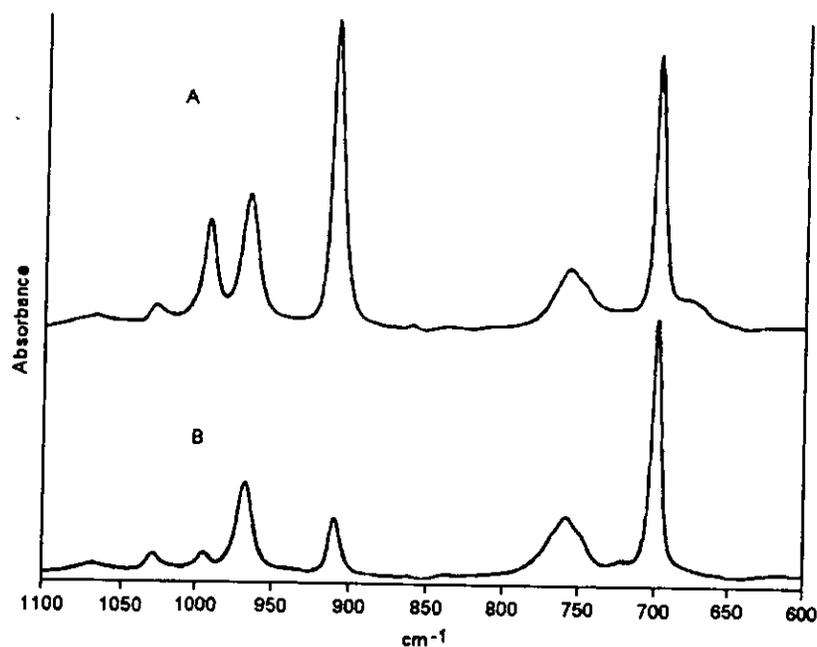


Figura 4.17 Espectro de FTIR de copolímero al azar. Copolímero no hidrogenado (A) y copolímero hidrogenado (B).

De la figura anterior se puede apreciar cómo la hidrogenación del polímero se manifiesta en que las bandas de absorción de los dobles enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilo se ven disminuidas al igual que la banda de enlaces vinílicos que aparecía junto la correspondiente a los enlaces 1,4. Mientras que la banda correspondiente a los grupos fenilo del estireno permanece prácticamente igual, de tal manera que se puede decir que el sistema catalítico empleado es ciertamente selectivo hacia los dobles enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilo de las unidades de butadieno. En el caso de los copolímeros en bloque con un contenido medio de vinilos, se presenta la misma situación de la aparición de la banda de enlaces vinílicos como se puede observar en los espectros de FTIR del apéndice 3, en las Figuras: 7 (dibloque), 8 (dibloque hidrogenado), 9 (tribloque) y 10 (tribloque hidrogenado).

En la Figura 4.18, se aprecian los espectros correspondientes a un copolímero en dibloque con un 10% de enlaces vinilo, no hidrogenado (A) e hidrogenado (B), con un porcentaje de saturación del 65%.

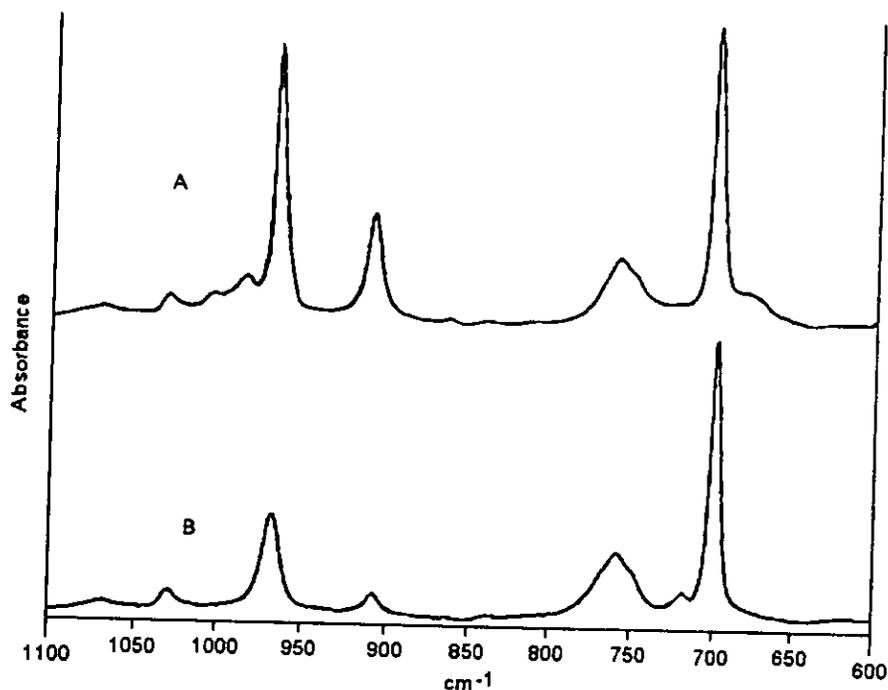


Figura 4.18 Espectro de FTIR de copolímero en dibloque. Copolímero no-hidrogenado (A) y copolímero hidrogenado (B).

Además de las reducciones en el tamaño de las bandas representativas de los enlaces 1,2-vinilo y 1,4-trans (910 y 964 cm^{-1} , respectivamente), se puede apreciar que aparece una pequeña banda alrededor de 720 cm^{-1} , la cual se ha identificado con estructuras regulares correspondientes al polietileno. Además, se aprecia también que la banda de absorción correspondiente a los enlaces 1,2-vinilos sufre una disminución mayor que la que sufre la banda de los enlaces 1,4-trans, indicativo de que los enlaces vinílicos son preferentemente saturados; por otro lado, la banda de absorción del poliestireno (698 cm^{-1}) prácticamente no disminuye, lo que indica que en efecto, el anillo aromático no se satura apreciablemente bajo las condiciones de reacción que se emplearon.

Los copolímeros en tribloque con un contenido bajo de enlaces vinilo, exhibieron un comportamiento similar al recién descrito, tal y como se puede apreciar en la Figura 4.19.

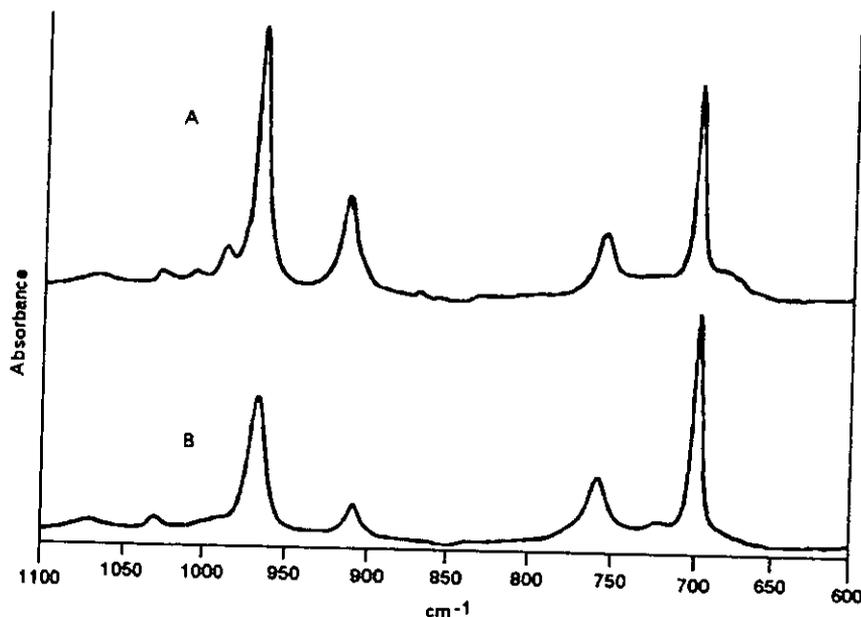


Figura 4.19 Espectro de FTIR de copolímero en tribloque. Copolímero no-hidrogenado (A) y Copolímero hidrogenado (B).

En este caso la banda correspondiente al polietileno (720 cm^{-1}) es mucho menor a la que se aprecia para el caso del dibloque, lo cual es razonable si se toma en cuenta la menor posibilidad de arreglo regular de la cadena polimérica debido a los grupos voluminosos de poliestireno en ambos extremos de ésta. Por otro lado, los espectros de copolímero en dibloque, tribloque y al azar, hidrogenados en las mismas condiciones y durante el mismo tiempo, Figuras 4.18, 4.19 y 4.17, respectivamente, se ve que el decremento de las bandas tanto del 1,4-trans y 1,2-vinilo es menor en el caso del copolímero al azar que para los copolímeros en dibloque y tribloque; esta diferencia significa que el copolímero al azar sufrió una saturación menor, lo cual puede explicarse en términos del impedimento estérico por parte de los enlaces 1,2-vinilo y de las unidades de estireno repartidas aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica, los cuales seguramente dificultan la interacción entre la especie activa y los dobles enlaces internos 1,4-trans y, en algunos casos, dependiendo de la secuencia de monómeros que se tenga, también puede dificultar la saturación de los enlaces 1,2-vinilos. Además, es importante recordar que los copolímeros al azar contienen una cantidad importante de enlaces 1,2-vinilo (40%) y a medida que ellos son saturados es mayor su movilidad, ya que pasan

de un doble enlace rígido a un enlace sencillo móvil, lo cual colabora al recién mencionado efecto estérico.

B) Espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear protónica (H^1 RMN)

Para la determinación de la microestructura se emplean las expresiones establecidas por algunos investigadores⁵⁷, las cuales se describen enseguida y que se mencionaron en el capítulo del desarrollo experimental:

$$\delta = H_a / H_t = 5F_s / 2F_s + 6$$

$$\Rightarrow F_s = 6 \delta / (5 - 2 \delta)$$

$$\delta' = H_a / H_{al} = 5 F_s / [3 F_s + 3 (1 - F_s) + F_{1,4}]$$

$$\Rightarrow F_{1,4} = (5 F_s - 3 \delta') / \delta'$$

donde:

H_a = área de la señal correspondiente a los enlaces aromáticos,

H_t = sumatoria de todas áreas de las señales correspondientes a los enlaces 1,4; 1,2 y aromáticos,

H_{al} = área de la señal correspondiente a los enlaces alifáticos,

F_s = fracción correspondiente al estireno,

$F_{1,4}$ = fracción correspondiente a los enlaces 1,4, cis y trans.

La fracción de los enlaces 1,2 se obtiene por diferencia ya que $\Sigma F_i = 1$.

Para mostrar la asignación de las señales protónicas, en la Figura 4.20 se muestra el espectro típico de un copolímero en dibloque con 10% de estireno y cantidad media de vinilo, obtenido por 1 HNMR, antes (A) y después de la hidrogenación parcial (B).

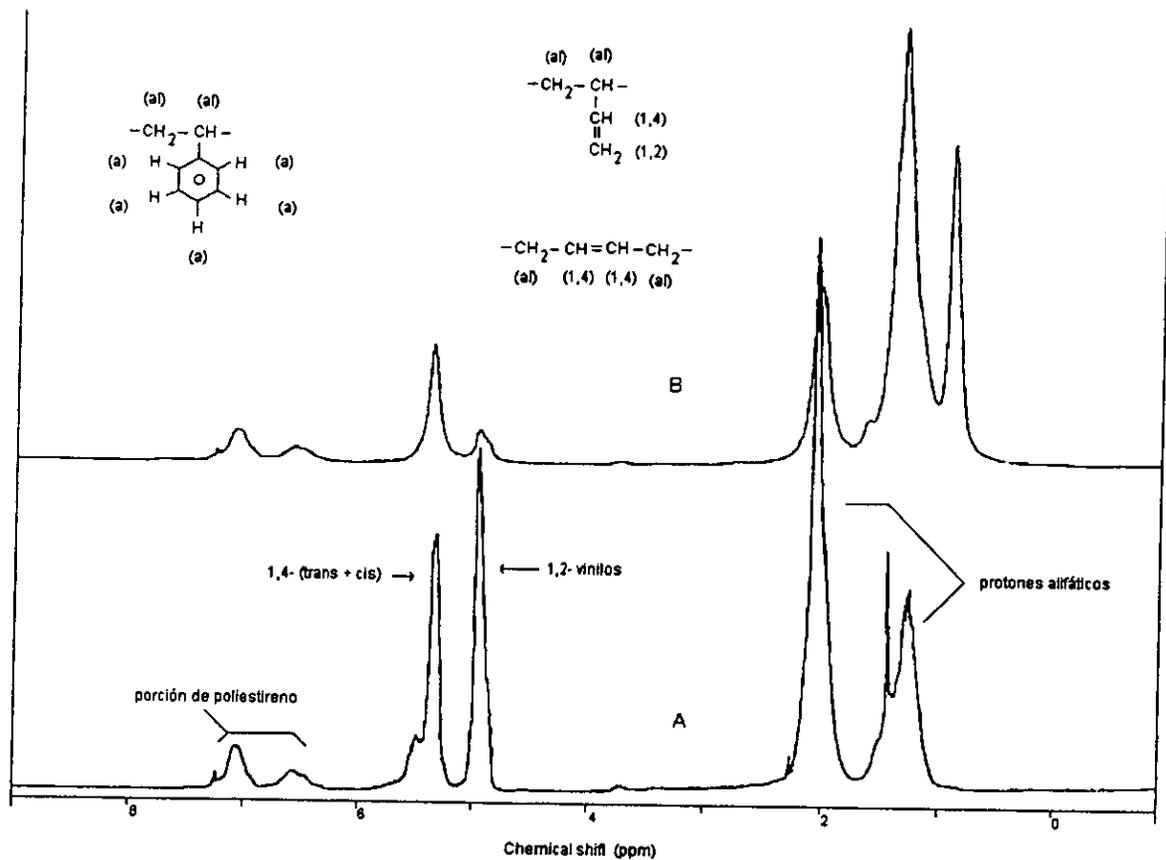


Figura 4.20 Asignación de señales en espectro de H^1RMN de copolímero en dibloque, antes (A) y después de la hidrogenación (B).

Como se puede apreciar en la figura anterior, existe una reducción mayor de la banda correspondiente a los enlaces 1,2-vinilo (4.98 ppm) que aquella de los enlaces 1,4 (5.35 ppm), lo cual indica que los primeros son preferentemente saturados porque la especie catalítica actúa más fácilmente sobre los enlaces pendientes (1,2-vinilo) que sobre los enlaces internos (1,4). Por otro lado, las señales de resonancia atribuidas al hidrógeno del fenil de la porción de poliestireno (6.57-7.07 ppm) permanecen prácticamente inalteradas y los picos de los protones alifáticos, que se manifiestan entre 1.5-2.2 ppm, presentan un fuerte incremento en el material hidrogenado.

En el apéndice 3, Figuras 1-6, se muestran los espectros obtenidos por H^1RMN para los tres tipos de copolímeros con una cantidad media de vinilos; asimismo, en dicho apéndice, se muestran las tablas en donde se indican los valores obtenidos de 1,2-vinil y 1,4, es decir, la microestructura, para todas las muestras solubles en el disolvente utilizado: cloroformo deuterado.

Cabe mencionar que mediante H¹RMN no es posible diferenciar entre los enlaces 1,4 cis y 1,4 trans, por ello se reportan en conjunto como enlaces 1,4. Para poder determinar el porcentaje de saturación, se propone realizar una relación de áreas o alturas de cada tipo de enlace, olefínicos por ejemplo, con la altura total o el área total; de tal suerte que se determina la cantidad relativa del tipo de enlace en cuestión, tanto antes como después de la hidrogenación. A manera de ejemplo, a continuación se muestran los espectros de un copolímero en dibloque, no-hidrogenado (A) e hidrogenado (B).

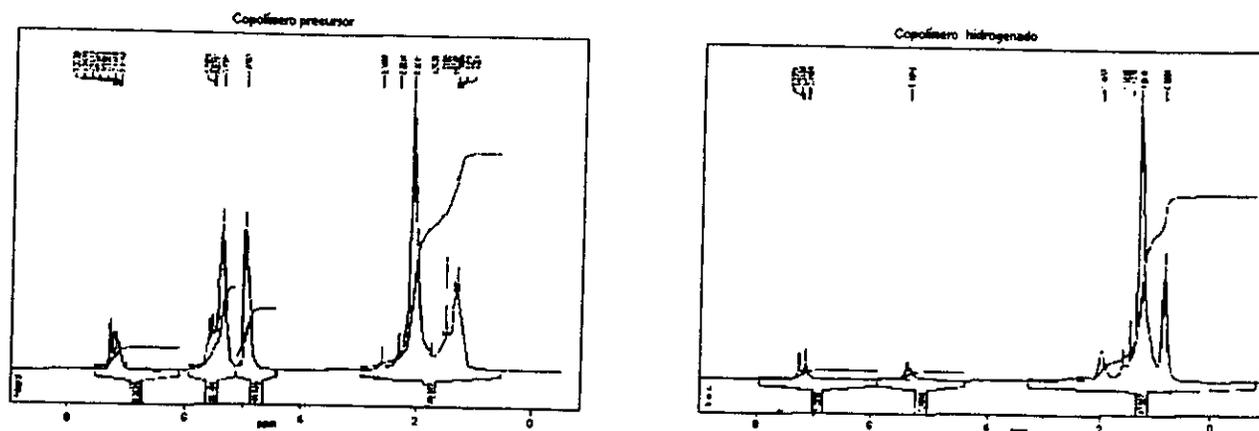


Figura 4.21 Espectro de H¹RMN de copolímero en dibloque, no hidrogenado (A) e hidrogenado parcialmente (B).

A partir de las áreas de todas y cada una de las bandas de los enlaces de interés, se determinó el porcentaje de saturación global, como sigue:

$$\alpha = (A_{\text{olef.}} / A_{\text{total}})_{\text{no-hidrogenado}} = 11.4103 / 35.9435 = 0.31745 \quad (27)$$

$$\alpha' = (A'_{\text{olef.}} / A'_{\text{total}})_{\text{hidrogenado}} = 1.2915 / 17.0585 = 0.07571 \quad (28)$$

$$\% \text{ Saturación global} = (1 - (\alpha' / \alpha)) \times 100 = 76.15 \%$$

Dicho porcentaje de saturación global representa la porción de enlaces olefínicos que han desaparecido por efecto de la hidrogenación. En las Tablas del apéndice 3, se muestra el porcentaje de saturación calculado como se mencionó, para los polímeros que

fueron solubles en el cloroformo deuterado usado para el análisis de resonancia magnética nuclear.

Cabe recordar que se debe cumplir que $\Sigma F_i = 1$, de tal suerte que al conocer las fracciones correspondientes a 1,2-vinilos y al poliestireno, por ejemplo, la fracción de enlaces 1,4 se obtiene por diferencia.

Como puede observarse de las Tablas del apéndice 3; en general, hay una buena correlación entre los valores esperados y los valores obtenidos tanto por infrarrojo como por H¹RMN. Sin embargo, para el caso de los copolímeros con un bajo contenido de enlaces vinílicos, los valores obtenidos por resonancia presentan una desviación fuerte, esto puede deberse a la precisión del método para diferenciar entre este tipo de enlace y los 1,4; a pesar de ello, los valores de la fracción correspondiente al estireno están muy aproximados a los valores calculados.

En la Tabla 4.10 se muestran valores de composición y microestructura para los tres tipos de copolímeros, evaluados por FTIR y H¹RMN; cabe aclarar que se reportan fracciones molares. Los copolímeros en dibloque y tribloque tienen 30 % en peso de estireno, mientras que el copolímero al azar tiene sólo un 10% en peso de este monómero, en el caso de los copolímeros en dibloque y al azar, se esperaba una cantidad media de vinilos, es decir alrededor de 40% de enlaces 1,2-vinilo; en tanto que el copolímero en tribloque fue preparado buscando tener un 9-10 % de enlaces 1,2-vinilo.

Tabla 4.10 Comparación de microestructura

Tipo de copolímero	% 1,4	% 1,4	% 1,2	% 1,2	% St	% St
	FTIR.	H ¹ RMN	FTIR	(H ¹ RMN)	FTIR	(H ¹ RMN)
Dibloque	40.67	45.35	41.02	36.97	18.5	17.68
Tribloque	74.07	72.82	7.62	8.35	18.31	18.65
Al azar	46.77	53.73	47.44	40.3	5.79	5.97

Como puede observarse de la tabla anterior, existe una buena correspondencia entre los valores obtenidos por FTIR con los obtenidos por resonancia, en términos de la microestructura. En cuanto a la cantidad de estireno presente en el copolímero, de la

última columna de la Tabla 4.10 se puede decir que hay una excelente correspondencia entre los valores evaluados por ambas técnicas, lo cual muestra que la técnica y las expresiones empleadas para la evaluación de la microestructura y cantidad de estireno mediante infrarrojo, son adecuadas. Lo anterior es importante, dado que la técnica de FTIR es rápida y sobretodo es más económica que la resonancia magnética nuclear; de tal forma que los análisis para determinar la microestructura, de la mayor parte de los copolímeros sintetizados se llevó a cabo por FTIR.

4.3.4 Pruebas mecánicas

Con la finalidad de evaluar el comportamiento mecánico de los polímeros sintetizados, se llevó a cabo en algunas muestras el análisis dinámico mecánico, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

Análisis Dinámico Mecánico.

Este análisis se llevó a cabo en un aparato "dynamic mechanical analyzer" de Dupont, en donde se realizó un barrido de temperatura en el intervalo de -140 °C a 120 °C, con una frecuencia fija de 1 Hz, en una atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 2.5 °C/min.

Como es sabido, el módulo de pérdida se relaciona con la energía disipada en forma de calor o bien con la respuesta viscosa del material, mientras que el módulo de almacenamiento se relaciona con la energía que es capaz de almacenar el material o bien con la respuesta elástica del material. La $\tan \delta$ representa qué tanto del polímero en cuestión se comporta como un material elástico con relación a su comportamiento viscoso, de allí la importancia de poder apreciar el comportamiento dinámico-mecánico de los copolímeros no-hidrogenados y parcialmente hidrogenados.

Cabe mencionar que se tenía la intención de comparar el comportamiento de los tres tipos de copolímeros, razón por la cual se prepararon las muestras correspondientes a los copolímeros en dibloque y tribloque con un peso molecular de 150,000; 30% de estireno y un contenido de vinilos alrededor del 40%, así como el copolímero al azar; sin embargo, sólo fue posible realizar el análisis en los copolímeros en bloque, ya que la muestra del

copolímero al azar no mantuvo las dimensiones requeridas para el análisis, pues exhibió un flujo en frío muy grande.

-Dibloque.

En la Figura 4.22 se muestra el comportamiento de los módulos de almacenamiento y pérdida así como la relación de ambos, $\tan \delta$, en función de la temperatura de barrido para el copolímero en dibloque no hidrogenado.

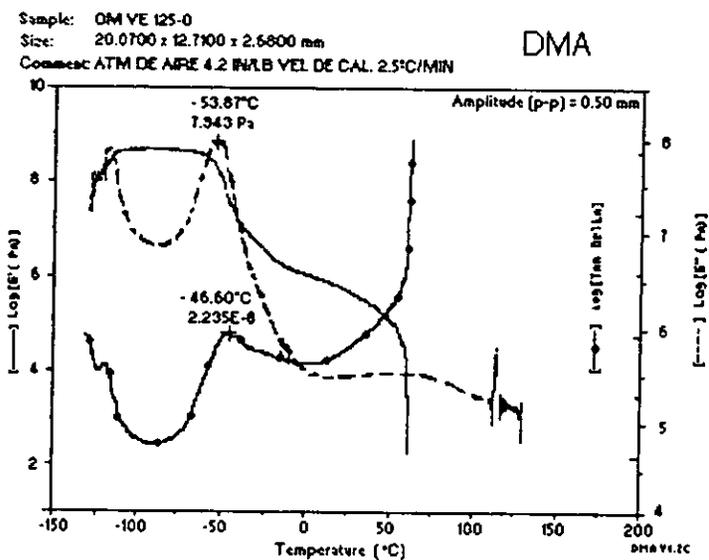


Figura 4.22 DMA de copolímero en dibloque no-hidrogenado.

En la figura anterior se aprecia que el módulo de almacenamiento tiene una zona de meseta ("plateau") corta y no muy bien definida, además, existe una transición alrededor de los 50 °C que indica que a esa temperatura el material fluye. Este hecho es de llamar la atención y se puede explicar si se toma en cuenta que se trata de un copolímero en dibloque, que no es capaz de formar redes tridimensionales, como es el caso de los tribloques; por lo tanto los esfuerzos que puede tolerar son menores y el material fluye antes de alcanzar la temperatura de transición vítrea correspondiente a la porción rígida (poliestireno) de éste.

En cuanto a la temperatura de transición de la porción de polibutadieno, se aprecia que existe correspondencia entre el valor determinado por DSC y el valor determinado por DMA: $-47.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-46.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

En el caso de este copolímero en dibloque pero parcialmente hidrogenado, en la Figura 4.23 se presentan sus módulos en función de su temperatura.

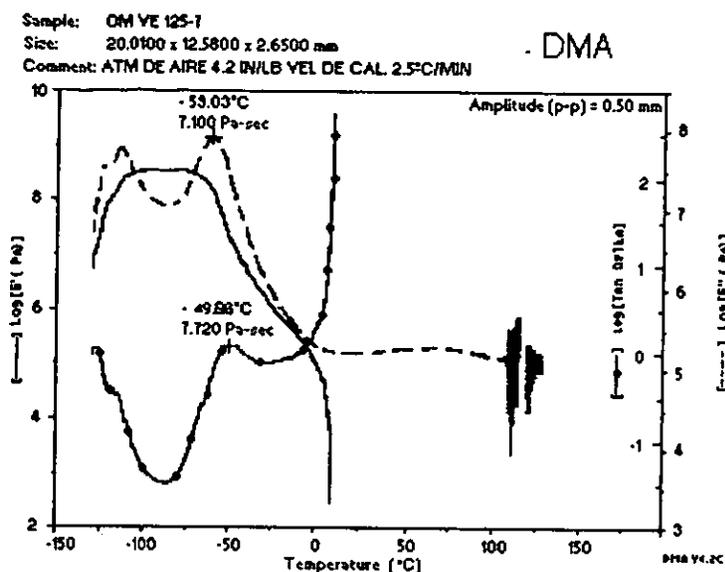


Figura 4.23 DMA de copolímero en dibloque parcialmente hidrogenado, 68 %.

Se observa que la zona de meseta prácticamente desaparece y el material fluye aproximadamente a los $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo cual estaría indicando que la saturación provoca la modificación química del copolímero y por consiguiente el desempeño de éste. En este caso, copolímero con una cantidad media de enlaces vinílicos en la parte diénica, la saturación de dicha porción del copolímero provoca que se obtenga un material con un arreglo menos regular y ello, en consecuencia, facilita que el material fluya. Por otro lado, si se toma en cuenta que la porción de polibutadieno se encuentra "libre" por uno de sus extremos y con una mayor movilidad, con lo que es capaz de actuar como un diluyente, por lo tanto el material es capaz de fluir más fácilmente; de hecho, en algunos trabajos², se menciona que al momento de mezclar copolímeros en dibloque con copolímeros en tribloque, se encontró que el desempeño de adhesivos formulados con dichas mezclas, se ve disminuido, y el comportamiento dinámico-mecánico de éstos es similar al presentado aquí.

Es necesario decir que podría haber la posibilidad de algún error durante la prueba; de hecho al término de ésta se observó que el material ya no conservaba su forma original e inclusive estaba roto en algunas zonas, no se pudo determinar si esto se debía al tipo de esfuerzo al que fue sometido el material.

Por otro lado, cabe decir que el valor de la temperatura de transición vítrea de la porción de polibutadieno determinado por DMA (-50.05 °C) es similar al valor determinado mediante DSC (-50.16 °C).

-Tribloque.

En la Figura 4.24 se muestra el comportamiento de los módulos de pérdida y almacenamiento, así como la relación de ambos, la denominada $\tan \delta$, en función de la temperatura de la muestra. En dicha figura se indican los máximos de las curvas del logaritmo del módulo viscoso y de la curva correspondiente a la $\tan \delta$.

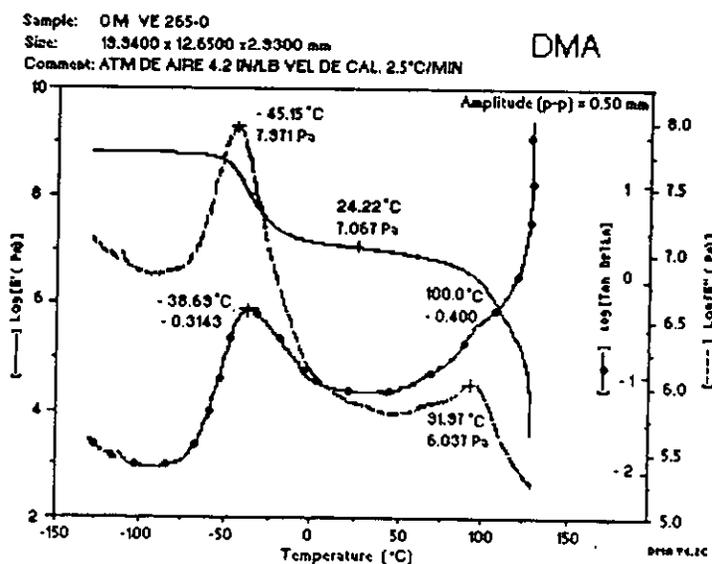


Figura 4.24 DMA de copolímero en tribloque no-hidrogenado.

Adoptando el criterio esgrimido por algunos autores³², se consideró que el máximo de la curva del módulo G'' a más alta temperatura representa la T_g del poliestireno, mientras que el máximo de la curva de la $\tan \delta$ a bajas temperaturas representa la T_g del

polibutadieno. Como se puede apreciar de la figura anterior, hay una buena correspondencia entre los valores de Tg determinados por DMA y los valores determinados por DSC; además, en nuestro caso, mediante el análisis dinámico-mecánico se pudo detectar la temperatura de transición vítrea correspondiente al bloque de estireno, de una manera clara y su valor coincide con lo reportado, lo cual fue imposible por DSC.

En cuanto a la curva del módulo de almacenamiento, ésta consta de tres secciones claras, la zona vítrea de -130 °C hasta la transición que corresponde a la Tg de la porción de polibutadieno, alrededor de -90°C, en esta zona el material es quebradizo; la zona central de meseta, de -10°C a 75°C, que representa el comportamiento elástico del material y su longitud depende básicamente del peso molecular y de la existencia o no, de material entrecruzado o de porciones cristalinas y representa el intervalo de la temperatura de servicio del material; finalmente, la zona de flujo líquido, que representa las condiciones térmicas bajo las cuales el polímero fluye.

Para el caso de este copolímero hidrogenado, en la Figura 4.25 se presenta su comportamiento en términos de ambos módulos y la tan δ , en función de la temperatura.

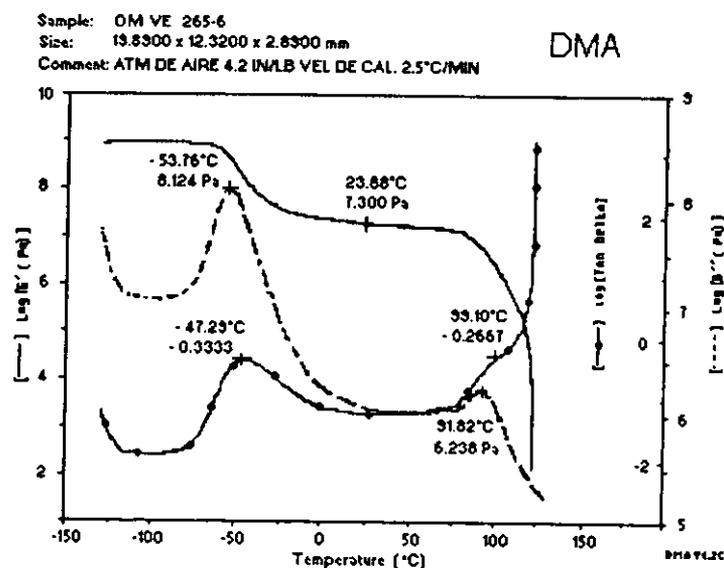


Figura 4.25 DMA de copolímero en tribloque parcialmente hidrogenado, 58 %.

Como puede apreciarse en la figura 4.25, el comportamiento de los módulos es similar al observado con el copolímero precursor, aunque por ejemplo, se amplía ligeramente el intervalo de servicio del copolímero parcialmente hidrogenado, -10 a 75 °C

para el precursor y de -20 a 85 °C para el parcialmente hidrogenado; además de tiene un módulo elástico ligeramente mayor (7.3 Pa vs 7.06 Pa) lo cual implica que el copolímero parcialmente hidrogenado soporta mejor los esfuerzos mecánicos a los que sea sometido; esto se debe a que el copolímero parcialmente hidrogenado es un material semicristalino, es decir, tiene en su estructura porciones cristalinas las cuales actúan como puntos de "anclaje" y mantienen rígido al material, ya que se obtiene una red tridimensional gracias a los extremos de poliestireno que forman microdominios.

Por otro lado, en la misma Figura 4.25 puede observarse que el máximo de $\tan \delta$ a bajas temperaturas y el máximo de $\log G''$ a altas temperaturas tienen correspondencia con los valores determinados por DSC de las Tg de las porciones de polibutadieno y poliestireno, respectivamente. En la Tabla 4.11 se resumen los valores de la Tg del copolímero en tribloque, no-hidrogenado e hidrogenado.

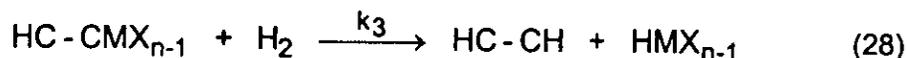
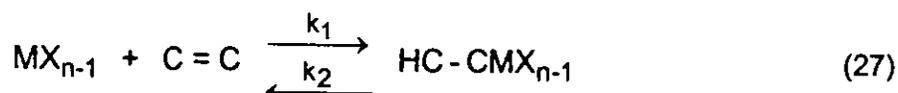
Tabla 4.11 Comparación de valores de Tg del copolímero en tribloque

	Tribloque	Tribloque hidrogenado
Tg de PB por DSC (°C)	-45.81	-51.81
Tg de PB por DMA (°C)	-38.69	-47.29
Tg de PS por DSC (°C)	-	-
Tg de PS por DMA (°C)	91.97	91.82

Se observa que existe cierta correspondencia entre los valores obtenidos por DSC y aquéllos obtenidos por DMA, además de que por DMA sí fue posible determinar la Tg correspondiente a la porción de poliestireno.

4.4 CINÉTICA DE HIDROGENACIÓN

Ciertos autores^{25,44} consideran que el mecanismo a través del cual transcurre este tipo de hidrogenaciones homogéneas es la interacción entre el complejo del hidruro del metal de transición y los dobles enlaces del copolímero, de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



donde HMX_{n-1} es el hidruro del metal de transición, $C=C$ representa a las dobles ligaduras presentes en las unidades de butadieno. Suponiendo un pseudoestado estacionario, donde la concentración de $HC-CMX_{n-1}$ permanece constante, entonces:

$$k_1(HMX_{n-1})(C=C) - k_2(HC-CMX_{n-1}) - k_3(HC-CMX_{n-1})(H_2) = 0 \quad (29)$$

$$k_1(HMX_{n-1})(C=C) - (HC-CMX_{n-1})(k_2 + k_3(H_2)) = 0 \quad (30)$$

$$(HC-CMX_{n-1}) = \frac{k_1(HMX_{n-1})(C=C)}{k_2 + k_3(H_2)} \quad (31)$$

$$-r_{(C=C)} = k_3(HC-CMX_{n-1})(H_2) \quad (32)$$

Sustituyendo 31 en 32:

$$-r_{(C=C)} = \frac{k_3 k_1 (HMX_{n-1})(C=C)(H_2)}{k_2 + k_3(H_2)} = k' (C=C) \quad (33)$$

donde la constante de velocidad aparente, k' , es:

$$k' = \frac{k_3 k_1 (HMX_{n-1})(H_2)}{k_2 + k_3(H_2)} \quad (34)$$

Mientras exista un exceso de hidrógeno en el sistema, es posible emplear la ecuación 33, en función de una constante de velocidad aparente. Es importante recordar que para el presente proyecto (C) representa únicamente a los enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilos. Por otro lado, no existen reportes acerca de la cinética del proceso de hidrogenación empleando el sistema catalítico aquí reportado.

Por otro lado, se realizó el modelamiento del proceso de hidrogenación de las dobles ligaduras de la porción elastomérica de los copolímeros investigados. Para tal efecto, se consideró la dependencia de la velocidad de hidrogenación, r , con respecto a la concentración de las dobles ligaduras susceptibles de ser hidrogenadas, C , y a la temperatura de hidrogenación, T .

Tomando en cuenta estudios cinéticos de este proceso^{25,44}, se consideró una expresión de velocidad de hidrogenación del tipo ley de potencias:

$$r = kC^n; \quad (35)$$

en la cual, el orden de velocidad de reacción, n , describe la dependencia de r respecto de C ; y el coeficiente de velocidad de hidrogenación, k , toma en cuenta la dependencia de r respecto de T , de acuerdo con una relación del tipo Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (36)$$

en esta última expresión, A y E son los parámetros cinéticos factor preexponencial y energía de activación, respectivamente.

Los resultados del modelamiento se presentan como líneas continuas en las gráficas de conversión tanto global como para cada tipo de enlace.

4.4.1 Velocidad de hidrogenación global

Como se mencionó anteriormente, la saturación global significa la saturación de los enlaces 1,2-vinil y 1,4-trans. Por otro lado, empleando el método diferencial y considerando que la concentración de doble ligaduras susceptibles de ser hidrogenadas, C, puede expresarse en términos del porcentaje de saturación, X, definido éste como:

$$X = (C_0 - C)/C_0 \quad (37)$$

Donde C_0 y C son, respectivamente, la concentración de dobles ligaduras (1,2-vinil y/o 1,4-trans) del polímero precursor (antes de hidrogenar) y de dicho polímero cuando ha sido hidrogenado un cierto tiempo, t. Por lo tanto, en términos de X, la velocidad de hidrogenación quedó expresada como sigue:

$$r = k'(1-X) \quad (38)$$

Donde k' es el coeficiente de velocidad de reacción aparente y es del tipo Arrhenius como se expresa en la ecuación 36.

Es conveniente recordar que el grado de saturación, X, se calculó a partir del análisis espectroscópico por IR y/o RMN de los polímeros investigados, como se explicó en el capítulo 3.

En las Figuras 4.26, 4.27 y 4.28 se presentan los resultados experimentales (figuras) y los del modelamiento (líneas continuas) de la velocidad global de saturación de los copolímeros en dibloque, tribloque y al azar, respectivamente.

La Figura 4.26 muestra el porcentaje de saturación global en función del tiempo de hidrogenación a cuatro diferentes temperaturas.

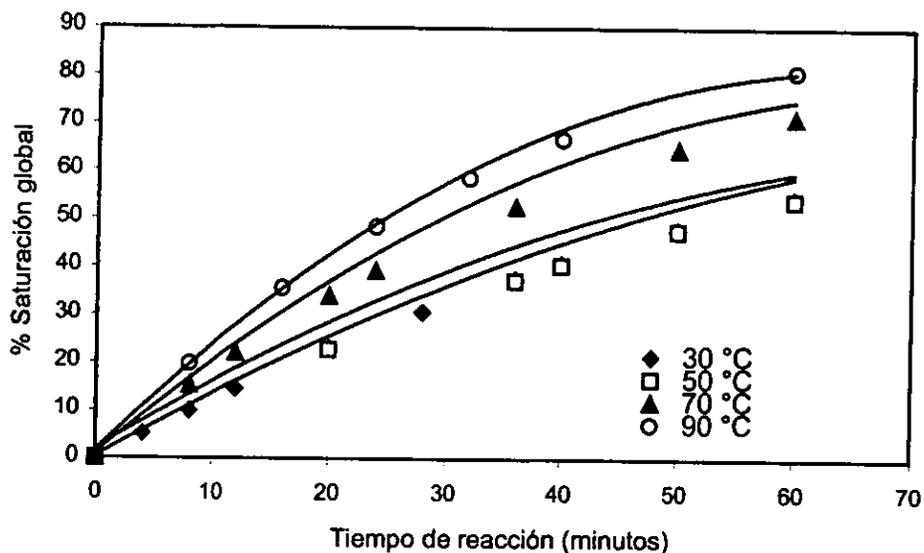


Figura 4.26 Hidrogenación de copolímero en dibloque. Presión de hidrógeno constante = 300 psi. Cantidad de catalizador = 3 mmol/100 g de polímero; Li/Ni = 3.

De la Figura 4.26 es claro que a medida que la temperatura se incrementa la velocidad de reacción y el grado de hidrogenación alcanzado también aumenta. Es importante recalcar el hecho de que gracias a la metodología empleada para las operaciones de polimerización-hidrogenación, no se presentan problemas de insolubilidad del copolímero y por lo tanto no existe una disminución de la actividad catalítica de nuestro sistema catalítico empleado, como se ha reportado⁷ por algunos autores. De tal manera que en nuestro caso, las variaciones en las cantidades de los dobles enlaces presentes en la porción de polibutadieno se deben exclusivamente a la reacción misma de hidrogenación y a los parámetros inherentes a ella como son la cantidad del compuesto de níquel. En cuanto al modelamiento, se puede decir, en términos generales, que hay una buena correspondencia entre los datos experimentales y los predichos por el modelo.

Para el caso del copolímero en tribloque, el porcentaje de saturación global en función del tiempo de reacción, a diferentes temperaturas, se puede apreciar en la figura 4.27 que a continuación se muestra.

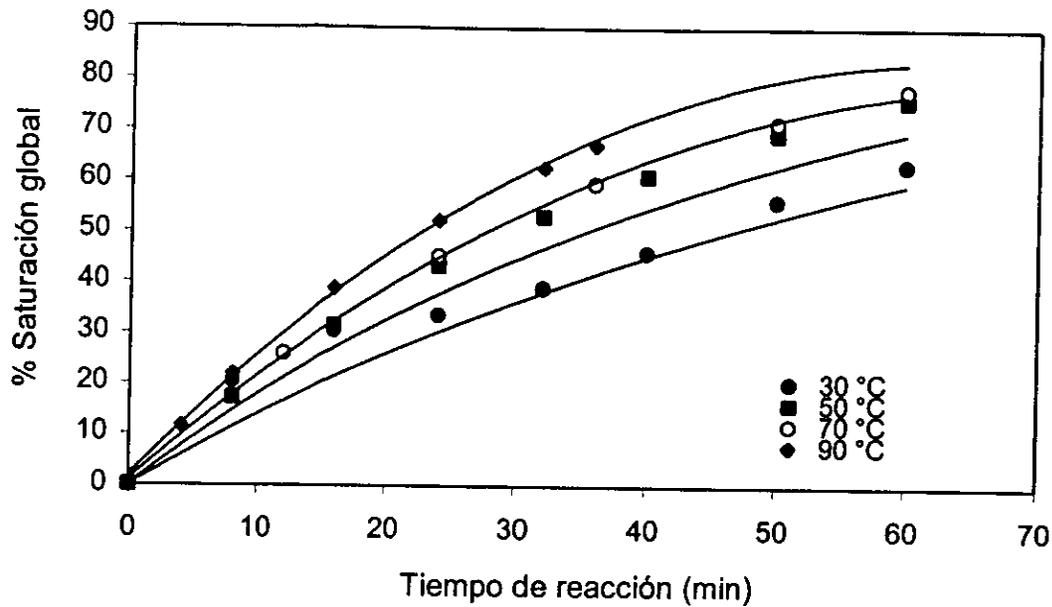


Figura 4.27 Hidrogenación de copolímero en tribloque. Presión de hidrógeno constante = 300 psi. Cantidad de catalizador = 3 mmol/100 g de polímero; LI/NI = 3.

En este caso se observa un comportamiento similar a la hidrogenación del copolímero en dibloque; es decir, hay un incremento en la velocidad de reacción a medida que la temperatura inicial de reacción aumenta, lo cual era de esperarse para este tipo de reacciones exotérmicas. De la figura anterior es claro, que para obtener una saturación substancial de los dobles enlaces, es mejor realizar la hidrogenación a una temperatura de por lo menos 50 °C; después de la cual se aprecia una ligera mejoría en la velocidad de reacción, inclusive se puede observar cómo, a partir de los 28 minutos de reacción, la variación de la concentración de las dobles ligaduras es semejante a temperaturas de 70 y 90 °C.

En este caso, el modelamiento exhibe una adecuada concordancia con los valores experimentales, especialmente a 30,70 y 90 °C. La mayor divergencia entre el

modelamiento y los valores experimentales fue a 50 °C. Los resultados del modelamiento confirman la bondad de la expresión empleada para determinar los parámetros cinéticos para la saturación de este tipo de copolímeros.

Para el caso del copolímero al azar, en la Figura 4.28 se presenta el perfil del porcentaje de saturación global en función del tiempo de reacción, a las cuatro distintas temperaturas empleadas.

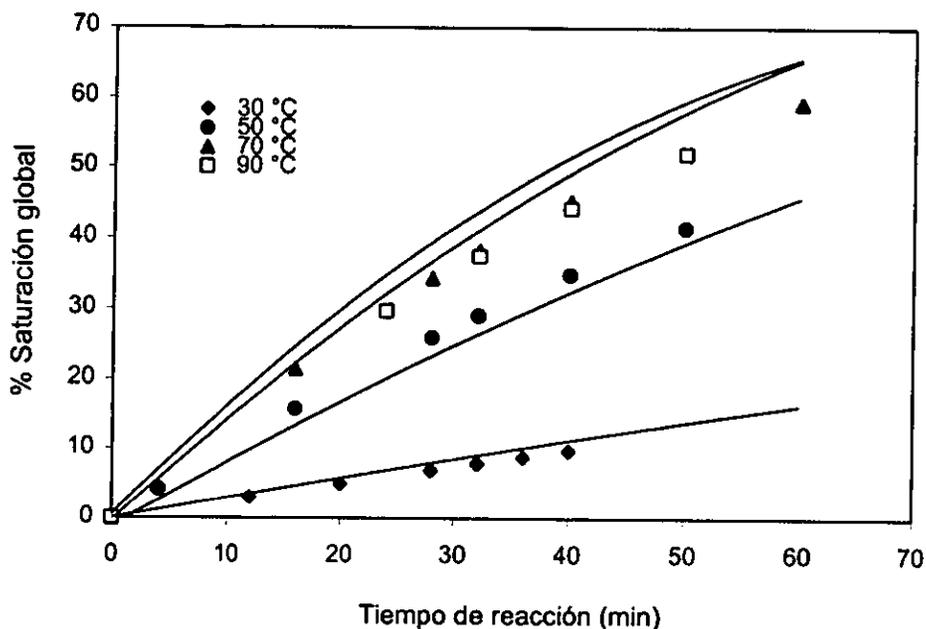


Figura 4.28 Hidrogenación de copolímero al azar. Presión de hidrógeno constante = 300 psi. Cantidad de catalizador = 3 mmol/100 g de polímero; Li/Ni = 3.

En este tipo de copolímeros, la velocidad de reacción es menor comparada con los copolímeros en bloque e igualmente es menor el grado de hidrogenación alcanzado. Se puede apreciar también que, un incremento en la temperatura inicial de reacción mejora la velocidad de reacción y se incrementa el porcentaje de saturación; sin embargo, dicho porcentaje es ligeramente menor al alcanzado en el caso del copolímero en dibloque, la razón de este comportamiento es la dificultad que tiene la especie catalítica para aproximarse a los enlaces internos, como previamente se ha explicado, y por lo tanto el porcentaje de saturación es menor. Además, de primera instancia, puede decirse que la

energía de activación en este caso es mayor en comparación a las energías correspondientes a los copolímeros en bloque.

Para este tipo de copolímeros, existe cierta correspondencia entre el modelamiento y los valores experimentales a temperaturas de 30 y 50 °C; en tanto que a 70 y 90 °C, existe la mayor divergencia. Lo anterior, como se verá más adelante, puede deberse a las muy diferentes velocidades con las que se hidrogenan los enlaces 1,2-vinilo y 1,4-trans, especialmente a esas temperaturas.

En la Figura 4.29 se muestra una gráfica típica de $\ln r$ vs $\ln C$, donde C representa la concentración de dobles enlaces en mol/l presentes en la porción de polibutadieno y r es la velocidad de reacción. Las pendientes de las líneas representan el orden de reacción respecto a los dobles enlaces y la ordenada al origen representa el logaritmo de la constante de velocidad de reacción en min^{-1} .

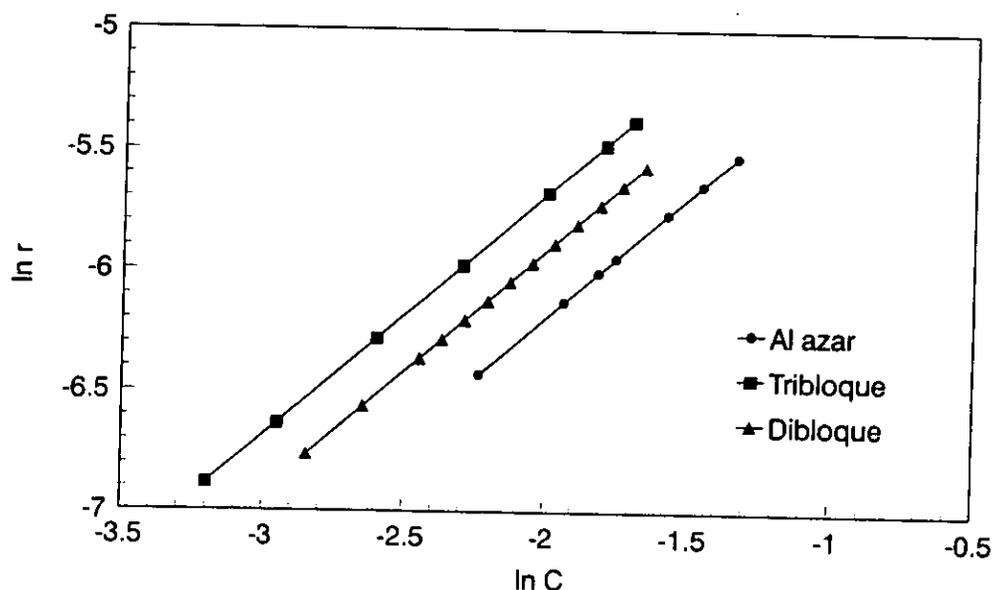


Figura 4.29 Evaluación de la constante de velocidad a 70°C.

En todos los casos se obtuvieron líneas rectas, así que el método empleado al igual que la expresión de velocidad de reacción empleados, son adecuados para obtener el orden de reacción. La energía de activación aparente se determinó al trazar el $\ln k$ vs $1/T$, como se presenta a continuación:

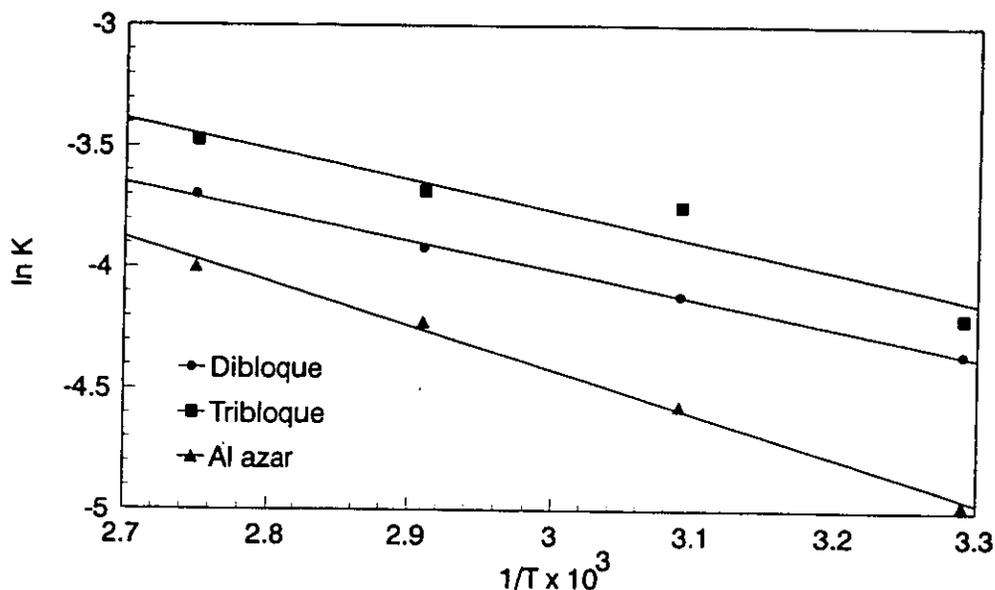


Figura 4.30 Relación entre el coeficiente de velocidad de reacción, k , y la temperatura de hidrogenación, de acuerdo al modelo de Arrhenius.

En la Tabla 4.12 se resumen los parámetros cinéticos de la saturación global de los tres tipos de copolímeros investigados, mediante el empleo del método diferencial.

Tabla 4.12 Valores de parámetros cinéticos de hidrogenación global

Tipo de Copolímero	Orden de reacción (n)	E_A (kJ / mol)
Dibloque	0.99	9.88
Tribloque	0.99	11.13
Al azar	1.00	38.81

Los valores de energía de activación aparente obtenidos, son menores a los reportados en un trabajo previo¹⁰, donde se reportó 74.8 kJ/mol y 60.8 kJ/mol para el copolímero en tribloque y el copolímero en dibloque, respectivamente; en tanto que para los copolímeros al azar no se conoce algún dato al respecto. Estos resultados indican que, en términos de la energía de activación, la hidrogenación global de los copolímeros en bloque requiere condiciones menos drásticas de temperatura que aquellas para los copolímeros al azar; lo cual se puede explicar considerando que la interacción de los

centros activos del catalizador y los dobles enlaces del polibutadieno se hace más difícil en la medida que se incrementa la cantidad relativa del poliestireno que los rodea, la cual es mucho mayor en el caso de los copolímeros al azar.

4.4.2 Velocidad de hidrogenación para cada tipo de enlace

Mediante espectroscopía de infrarrojo fue posible darle seguimiento a la variación de los dos tipos de dobles ligaduras de interés en el presente proyecto, los 1,2-vinilos y 1,4-trans, de tal suerte que con la finalidad de establecer la facilidad de saturación de cada tipo de enlace, se determinaron las energías de activación para cada uno de los enlaces. Además, ante los buenos resultados obtenidos en el modelamiento de la saturación global se decidió verificar la bondad del modelo empleado, para cada tipo de enlace analizado. El método empleado para la determinación de las constantes de velocidad fue el diferencial al igual que en el caso de la cinética global, partiendo de la expresión 33. El análisis se presenta para cada tipo de copolímero sintetizado e hidrogenado. Las condiciones de reacción fueron las mismas para todas las reacciones y son las siguientes: presión constante de hidrógeno en 300 psi, 3 mmoles de catalizador por cada 100 g de polímero, 3 mmoles de cocatalizador por cada mmol de catalizador.

-Dibloque.

En la figura 4.31 se presenta la conversión de los enlaces 1,2-vinilo en función del tiempo de reacción, para las diferentes temperaturas de reacción.

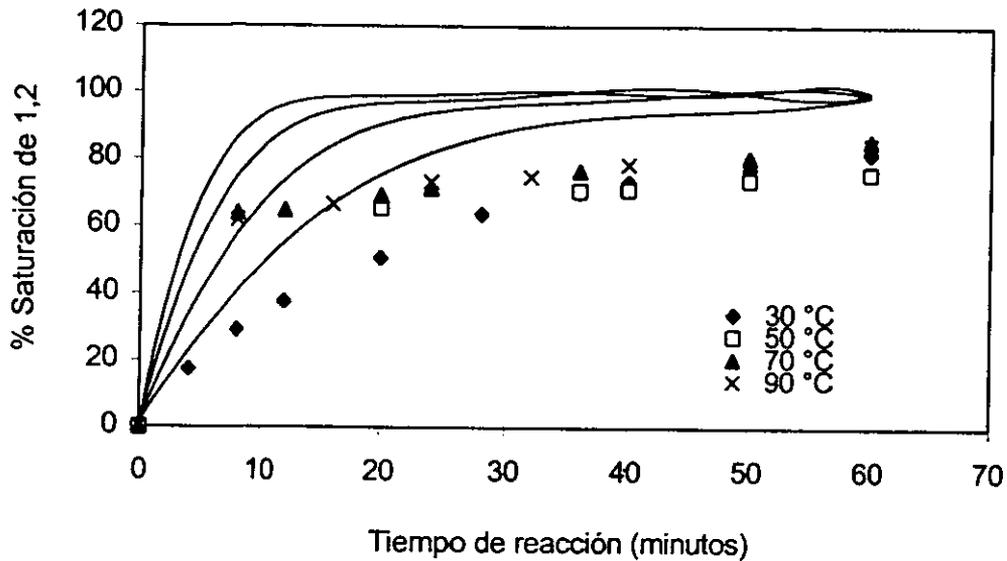


Figura 4.31 Perfil de conversión de enlaces 1,2-vinilo (copolímero en dibloque).

Como se puede apreciar de la figura anterior, a medida que se incrementa la temperatura inicial de reacción, la variación de los dobles enlaces dentro de los primeros 8 minutos es más rápida. Cuando la temperatura es de 30 °C, la velocidad inicial de reacción es la menor, aunque hay que notar que para un mismo tiempo de reacción de 60 minutos se tiene una saturación de dobles enlaces similar. Además, cabe notar que a 50 °C, después de 28 minutos de reacción, la velocidad con que se saturan estos enlaces disminuye apreciablemente, mientras que a 70 y 90 °C, a partir de los 8 minutos de reacción, la velocidad de saturación de estos enlaces es notoriamente menor.

Por otro lado, se aprecia que los valores modelados difieren notablemente de los resultados experimentales, lo cual indica que la consideración de un orden uno para este caso no es adecuada.

Para el caso de los enlaces 1,4-trans del copolímero en dibloque, en la Figura 4.32 se puede apreciar la conversión de este tipo de enlace en función del tiempo de reacción, para las cuatro diferentes temperaturas iniciales de reacción que se emplearon.

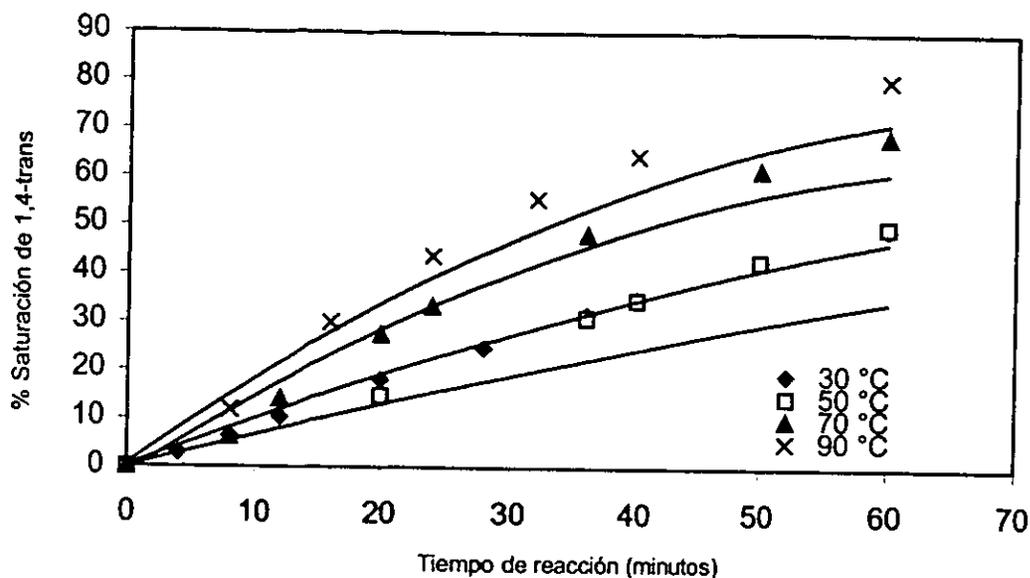


Figura 4.32 Perfil de conversión de enlaces 1,4-trans (copolímero en dibloqueo).

De la figura anterior se puede decir lo siguiente: a medida que la temperatura inicial de reacción se incrementa, la saturación de los dobles enlaces es mayor. Por otro lado, es notorio que para 70 y 90°C, la pendiente sufre un cambio importante a partir de los 10 minutos de reacción, lo cual estaría indicando que es a partir de este tiempo cuando los enlaces 1,4-trans se saturan de una forma importante; de hecho, si se observa la gráfica de la saturación de los dobles enlaces vinilos con el tiempo (Figura 4.31), para las mencionadas temperaturas la velocidad de saturación de los enlaces vinílicos se reduce notoriamente a partir de los 10 minutos de reacción. Esto quiere decir que los enlaces 1,4-trans se saturan de forma importante cuando por lo menos el 60% de los enlaces vinílicos se han saturado.

Comparando las velocidades de saturación de los enlaces 1,2-vinil y 1,4-trans (Figuras 4.31 y 4.32, respectivamente) con la respectiva velocidad global de saturación (Figura 4.26), se ve que la velocidad de saturación 1,4-trans y global son semejantes entre sí y diferentes y menores a la de 1,2-vinil, lo cual indica que, en las condiciones experimentadas, el sistema Ni/Li hidrogena preferencialmente los enlaces 1,2-vinil, ya que los satura más rápidamente aún a pesar de que se encuentran en menor proporción que los otros tipos de enlaces: 10/40 de 1,2-vinil/1,4-trans, aproximadamente.

En cuanto al modelamiento, de la Figura 4.32 se aprecia que existe cierta correspondencia entre éste y los valores experimentales. Esto quiere decir que el modelo empleado es adecuado y que al tener un mayor contenido de enlaces 1,4-trans que enlaces 1,2-vinilo, la saturación global se comporta más como la saturación de los enlaces internos 1,4-trans que con la saturación de los enlaces pendientes, 1,2-vinilo.

-Tribloque

En la figura siguiente se presenta la conversión, a cuatro diferente temperaturas iniciales de reacción, de los enlaces 1,2-vinilos con el tiempo de reacción, para un copolímero en tribloque.

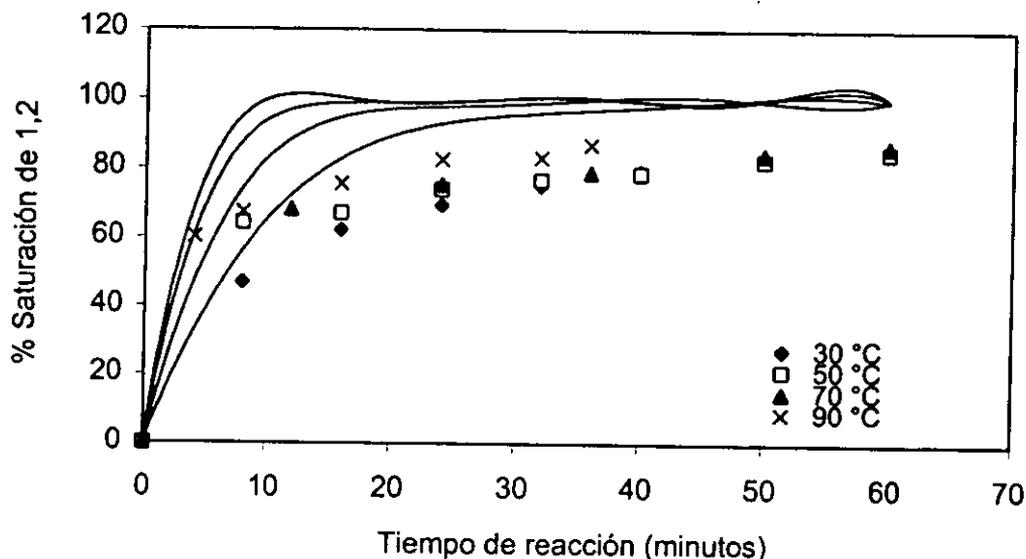


Figura 4.33 Perfil de conversión de enlaces 1,2-vinilo (copolímero en tribloque).

En este caso, la mayor pendiente se da cuando la temperatura de reacción es de 90 °C, en tanto que la variación de estos enlaces cuando la temperatura inicial fue de 30 °C, es más lenta; sin embargo, es de llamar la atención que la concentración de dobles enlaces a un tiempo de 60 minutos, es muy similar para las tres temperaturas menores. Como en los copolímeros dibloque, la saturación de este tipo de enlace es muy rápida (de naturaleza explosiva) durante los primeros 10 minutos de reacción, después de los cuales transcurre con una velocidad notoriamente menor.

En este caso, al comparar el resultado del modelamiento con los resultados experimentales se observa una fuerte diferencia entre ellos, lo cual confirma que el modelo empleado para la saturación de este tipo de enlaces no es el mejor; a pesar de que forma cualitativa representa el comportamiento experimentalmente observado.

En el caso de los enlaces 1,4-trans, en la Figura 4.34 se representa la conversión de éstos con respecto al tiempo de reacción, a cuatro diferentes temperaturas de reacción.

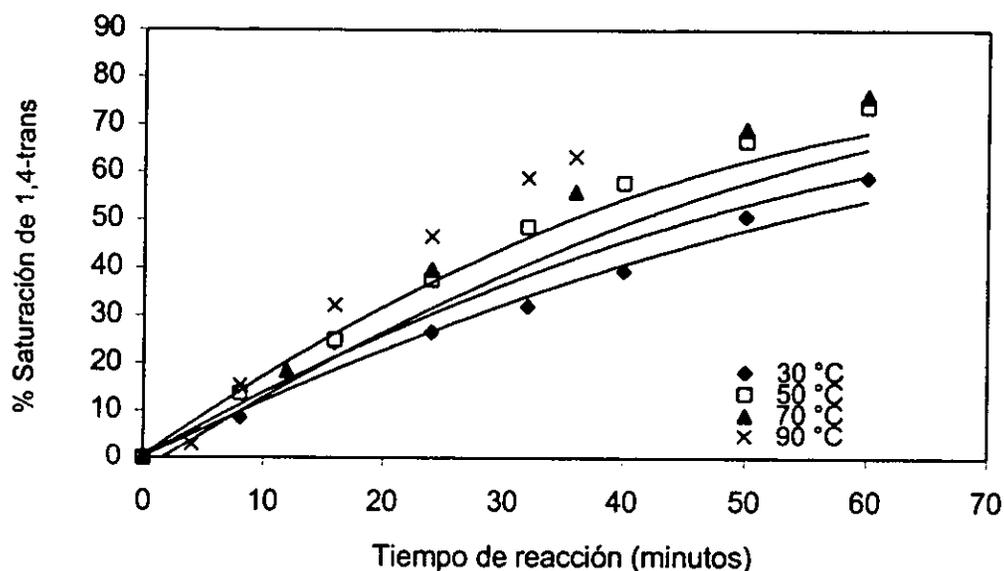


Figura 4.34 Perfil de conversión de enlaces 1,4-trans (copolímero en tribloque).

De la figura anterior se puede apreciar que, en términos generales, a un aumento de temperatura corresponde una mayor velocidad de saturación, y una tendencia a mayores grados de saturación. La saturación de este tipo de enlace transcurre de una manera constante, aunque a partir de los 10 minutos hay un ligero incremento en la velocidad de reacción. Lo anterior coincide con la rápida saturación de los enlaces vinílicos, de tal manera que es claro que los enlaces 1,2-vinilos son saturados preferentemente sobre los enlaces 1,4-trans.

-Copolímero al azar.

En la Figura 4.35 se presenta el perfil de conversión de la saturación de los enlaces 1,2-vinilos para el copolímero al azar.

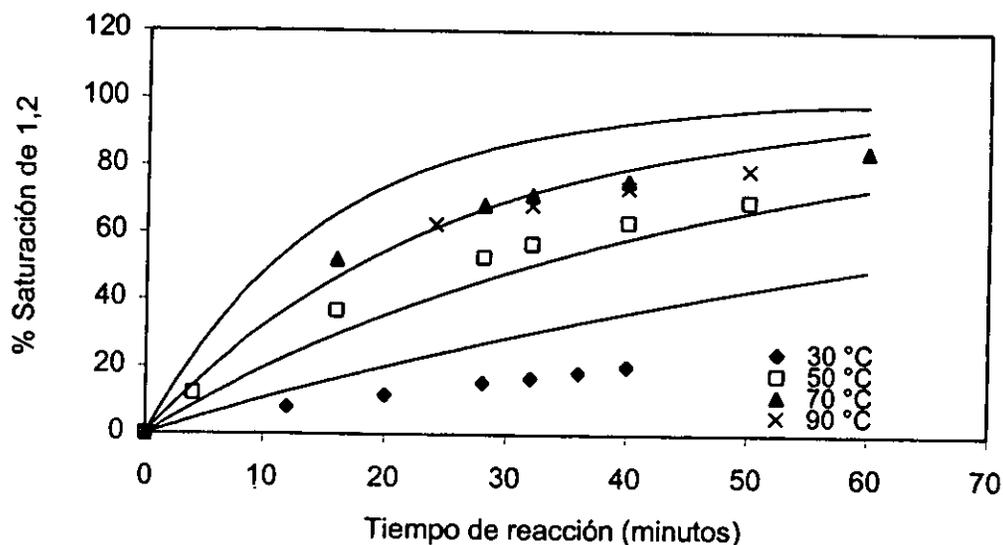


Figura 4.35 Perfil de conversión de enlaces 1,2-vinilo (copolímero al azar)

Comparando con las Figuras 4.31 y 4.33 correspondientes a la saturación de enlaces 1,2-vinilo en copolímeros en dibloque y tribloque, respectivamente, se puede ver que la velocidad de reacción es menor comparativamente con los copolímeros en bloque; además, a medida que se incrementa la temperatura de reacción, la velocidad se ve incrementada ligeramente, como era de esperarse. A los 30 °C, la velocidad de reacción es lenta y de hecho, la variación de los dobles enlaces vinilos es mínima. La diferencia de velocidades de saturación que exhibe este tipo de copolímeros en comparación con los copolímeros en bloque, se debe al impedimento que tiene la especie catalítica de aproximarse a las dobles ligaduras gracias a los grupos voluminosos del poliestireno los cuales se encuentran a lo largo de la cadena polimérica de forma aleatoria. Sin embargo, los porcentajes de saturación alcanzados a los 70 y 90 °C son similares a los obtenidos en los copolímeros en bloque.

Los resultados del modelamiento mostrados en la Figura 4.35 describen cualitativamente el comportamiento experimental aunque difieren con los resultados

experimentales. Lo cual conduce a pensar que para el caso de copolímeros al azar, el proceso de saturación es complejo como en el caso de la saturación de los copolímeros en bloque, aunque no necesariamente se describen mediante el mismo modelo cinético, para este tipo de enlaces.

La conversión de los enlaces 1,4-trans en función del tiempo, a cuatro diferentes temperaturas, para el copolímero al azar, se presenta en la Figura 4.36.

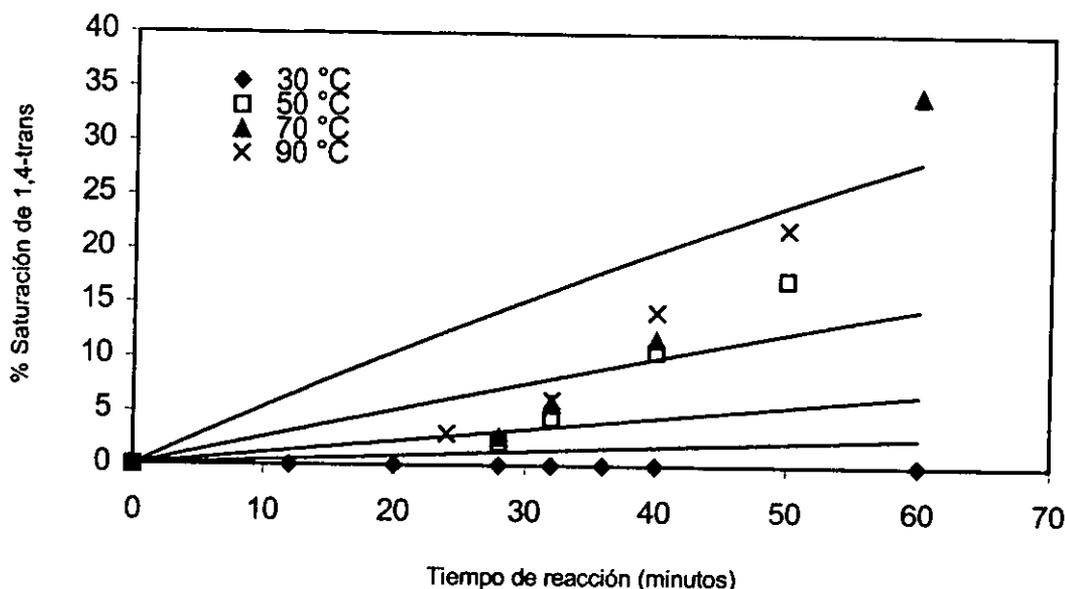


Figura 4.36 Perfil de conversión de enlaces 1,4-trans (copolímero al azar).

De la figura anterior se puede apreciar que en este tipo de copolímero, los dobles enlaces trans se saturan con una velocidad muy diferente a la forma en que ocurre con los copolímeros en bloque; la saturación es mínima durante los primeros 32 minutos en el rango de temperatura de 50-90 °C, mientras que a los 30 °C no hay saturación de este tipo de dobles enlaces. En el intervalo de 32 y 40 minutos de reacción, hay una mejora importante de la velocidad de saturación de estos enlaces; y, finalmente, los porcentajes de saturación alcanzados son bajos con relación a los que exhiben los copolímeros en bloque. Estos resultados confirman la dificultad que tiene el complejo activo para interaccionar con las dobles ligaduras, porque, amén del impedimento que impone la presencia de los grupos estirénicos, está el hecho de que los enlaces 1,4-trans no

"cuelgan" de la cadena polimérica, como lo hacen los 1,2-vinilo, sino que forman parte de ella.

Para este tipo de copolímeros la saturación de enlaces internos como los 1,4-trans, los resultados de modelamiento exhiben una fuerte diferencia con respecto a los valores experimentalmente obtenidos, lo cual confirma que dicho modelo no representa del todo bien la saturación en este tipo de copolímeros.

Analizando la forma de los perfiles de saturación de los enlaces 1,2-vinil, 1,4-trans y "global", es evidente que no se pueden representar por el mismo tipo de expresión de velocidad de reacción, aún cuando se considerara una expresión del tipo ley de potencia, porque el orden de reacción mediante el cual se pudieran ajustar los datos cinéticos no sería necesariamente es el mismo para todos los sistemas analizados. Por lo tanto, con el propósito de tener una idea del aspecto energético de la reacción de hidrogenación de los polímeros investigados, se analizaron los dichos datos cinéticos considerando únicamente los datos de velocidad de reacción inicial, mediante el procedimiento que se presenta enseguida.

A partir de la ecuación 38 la cual expresa la velocidad de reacción en términos de la conversión:

$$-r = k' (1-X) \quad (38)$$

donde X está definida por la expresión 37 ($X = ((C_0 - C)/C_0)$).

Entonces es posible evaluar la constante aparente a partir de la velocidad inicial de reacción, donde la conversión es cero, mediante la siguiente expresión:

$$-r_0 = k' \quad (39)$$

Obteniendo la velocidad inicial de reacción, lo que equivale a determinar la constante aparente de velocidad de reacción, es posible evaluar la energía de activación aparente para cada tipo de enlace, considerando una funcionalidad de tipo Arrhenius entre dicha k' y la temperatura de polimerización, T; como se expresó previamente en la ecuación 36.

En la tabla 4.13 se presentan los valores de la constante aparente de velocidad de reacción, la energía de activación y el factor preexponencial para cada tipo de enlace y cada tipo de copolímero.

Tabla 4.13 Valores de parámetros cinéticos para cada tipo de enlace

Tipo de Copolímero	Temperatura de reacción (°C)	$k_{1,4}$ (min ⁻¹)	$k_{1,2}$ (min ⁻¹)	$E_{a 1,4}$ (Kcal/°Kmol)	$E_{a 1,2}$ (Kcal/°Kmol)	$A_{1,2}$	$A_{1,4}$
Dibloque	30	0.00684	.05338				
Dibloque	50	0.00876	0.1628				
Dibloque	70	0.01170	0.3448	4.0	4.76	184.76	5.34
Dibloque	90	0.02024	0.2172				
Tribloque	30	0.01268	0.096				
Tribloque	50	0.01579	0.1990				
Tribloque	70	0.01716	0.1430	1.45	4.69	256.82	0.145
Tribloque	90	0.01909	0.3617				
Al azar	30	-	0.00833				
Al azar	50	.000976	0.03464				
Al azar	70	.00172	0.0524	9.22	6.48	527.84	1953.7
Al azar	90	.003589	0.05546				

De la tabla anterior es evidente que los enlaces 1,2-vinilos son saturados más rápidamente que los enlaces 1,4-trans. Además, la saturación de ambos tipos de enlaces, es más rápida para un copolímero en bloque, sea di- o tri-bloque, que para un copolímero al azar lo cual como ya se dijo, se debe a que la porción de polibutadieno se encuentra más accesible para la especie catalíticamente activa, en tanto que en el caso del copolímero al azar la distribución que exhiben las porciones de polibutadieno y poliestireno a lo largo de la cadena polimérica complican la interacción entre la especie catalítica y los dobles enlaces de las porciones elastoméricas.

La diferencia existente entre los valores de energía de activación para los dos tipos de enlaces en el copolímero en dibloque, indicaría que la velocidad de saturación para ambos casos sería similar; sin embargo, al observar los valores del factor preexponencial, éstos son considerablemente mayores para los enlaces 1,2-vinil, lo cual apoya la consideración que se hizo en cuanto a que ellos pueden ser más fácilmente alcanzados por el catalizador y, consecuentemente son saturados con mayor facilidad; ello mismo ocurre para el caso del copolímero en tribloque, en donde el valor del factor

preexponencial es mayor hasta por tres ordenes de magnitud. En cuanto a los copolímeros al azar si hay una diferencia importante en la energía de activación para cada tipo de enlace, a partir de dicha diferencia es evidente que los enlaces vinílicos son saturados más fácilmente en comparación con los enlaces 1,4-trans y la diferencia entre los factores preexponenciales no es tan grande como en los otros dos casos.

Cuando se analizan sistemas complejos, en los cuales ocurren simultáneamente más de una reacción, es conveniente considerar alguna variable que represente el desarrollo preferencial de la reacción(es) de interés, tales como el rendimiento o la selectividad. Si se considera que las velocidades de saturación de los enlaces 1,2-vinilo y 1,4-trans son diferentes, entonces se puede utilizar a la selectividad, definida como la saturación de los enlaces 1,2-vinilo dividida por la saturación de los enlaces 1,4-trans, para evidenciar el desarrollo preferencial de alguna de ellas:

$$S_{1,2} = (X_{1,2} / (X_{1,2} + X_{1,4})) \quad (40)$$

En la figura 4.37 se presenta $S_{1,2}$ en función del tiempo de reacción, para el copolímero en dibloque, para las cuatro diferentes temperaturas de reacción.

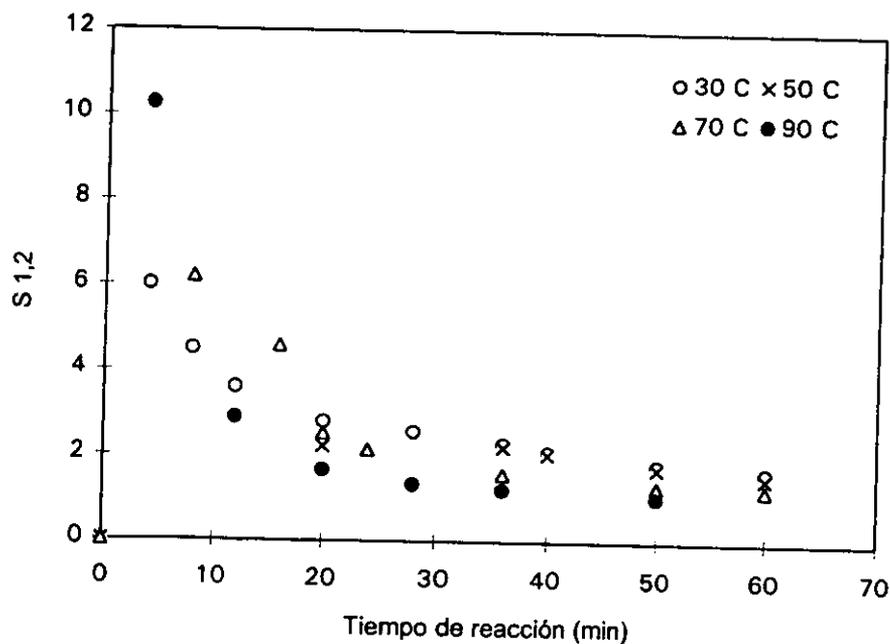


Figura 5.37 Selectividad de 1,2-vinilo para un copolímero en dibloque.

De la figura anterior se puede decir que efectivamente, los enlaces 1,2-vinilo son saturados más rápida y preferentemente que los enlaces 1,4-trans, durante los primeros minutos de la reacción. A partir de los veinte minutos hay una fuerte competencia entre estos dos tipos de enlaces por ser saturados. Ello estaría indicando que probablemente todo el proceso esté siendo fuertemente controlado por transferencia de masa y no por un régimen cinético.

En cuanto a los copolímeros en tribloque, en la siguiente figura se presenta la selectividad de los enlaces 1,2-vinilo en función del tiempo de reacción para las cuatro diferentes temperaturas de reacción.

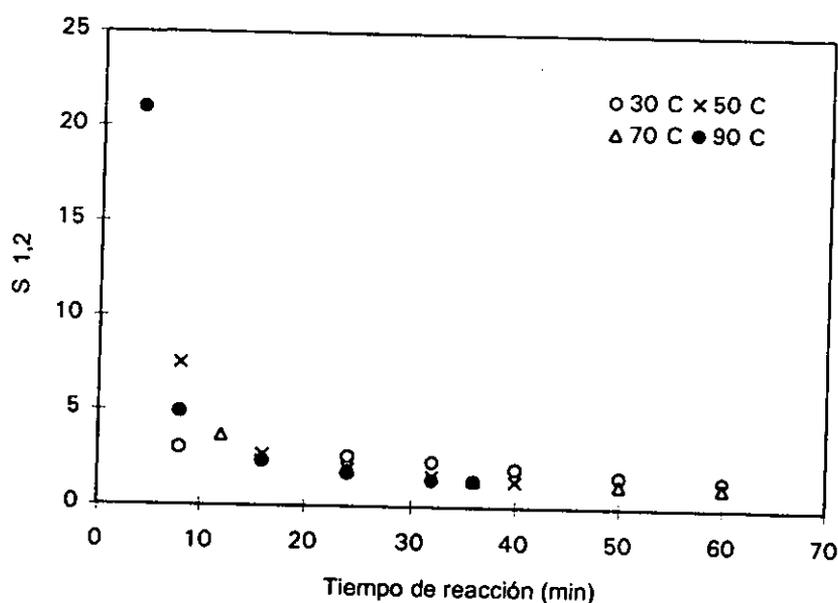


Figura 4.38 Selectividad de 1,2-vinilo para un copolímero en tribloque.

A partir de la figura 4.38 resulta evidente que los enlaces 1,2-vinilos por el hecho de estar de alguna manera más expuestos hacia el exterior del ovillo estadístico, son más fácilmente saturados en comparación con los enlaces internos 1,4-trans, durante los primeros 10 minutos de reacción, tiempo después del cual tiende rápidamente a uno, lo cual implica que la saturación de los enlaces 1,2-vinilo ya no es tan preferente sobre la saturación de los enlaces 1,4-trans.

Para el caso del copolímero al azar, en la Figura 4.39 se presenta la selectividad de los enlaces vinílicos, en función de la temperatura de reacción. No se reporta la selectividad a 30 °C ya que los valores de conversión de los enlaces 1,4-trans a dicha temperatura son prácticamente nulos.

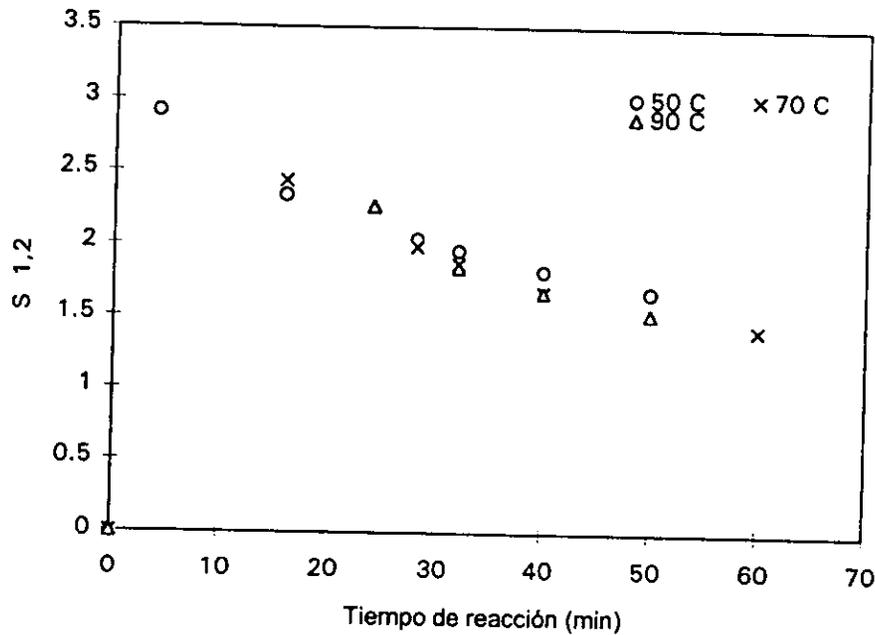


Figura 4.39 Selectividad de 1,2-vinilo para un copolímero al azar.

De la figura anterior se puede apreciar que es mayor la saturación de los enlaces 1,2-vinilo con relación a los enlaces 1,4-trans independientemente de la temperatura de reacción. Además, la saturación de los enlaces 1,4-trans no es tan significativa como en el caso de los copolímeros en bloque, por las razones de impedimento estérico ya mencionadas.

Es importante recalcar que el objetivo del trabajo no fue investigar acerca del mecanismo de reacción, simplemente se intentó confirmar lo que cualitativamente se observó, es decir, que la saturación de los enlaces 1,2 es mayor y más rápida que los enlaces 1,4-trans.

Como ya se ha visto, la hidrogenación de polímeros es un proceso complejo, el cual está determinado por varios factores entre los cuales destacan la cantidad de catalizador, la relación molar entre catalizador y cocatalizador así como el peso molecular del copolímero. Con el propósito de investigar el efecto de dichos factores sobre el porcentaje de hidrogenación, se optó por utilizar al dibloque denominado como "copolímero base" cuyas características: composición, microestructura y peso molecular fueron descritas en apartado 2.1 del capítulo correspondiente al desarrollo experimental. Los resultados obtenidos al respecto se describen a continuación.

4.4.3 Efecto de la cantidad de catalizador

En la Figura 4.40 se presentan los resultados obtenidos para la saturación global del copolímero en dibloque cuando se emplean distintas cantidades de catalizador; 1.5, 2, 3 y 4 milimoles de por cada 100 gramos de polímero, manteniendo constante la relación molar n-butil litio/acetil acetonato de níquel igual a 3 y a una temperatura de 70 °C.

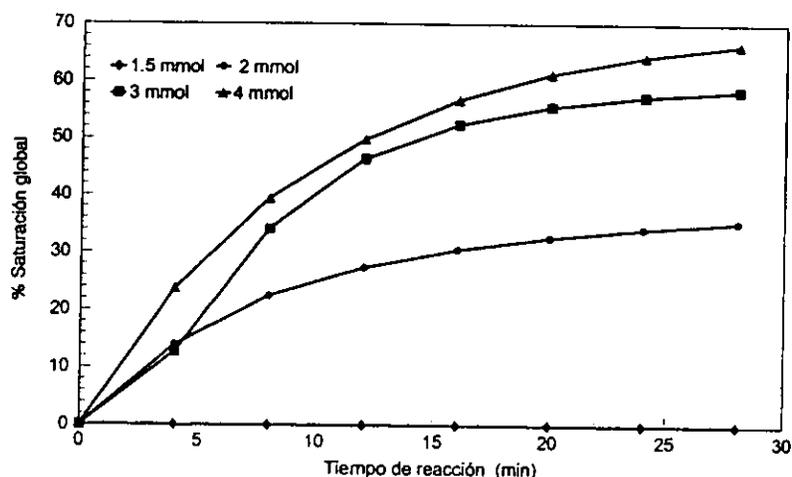


Figura 4.40 Porcentaje de saturación global en función del tiempo de reacción, t , de copolímero en dibloque, con diferentes cantidades de catalizador y mismas condiciones de reacción: $Li/Ni = 3$, $T = 70^{\circ}C$; $P = 300$ psi.

De la figura anterior se aprecia que existe una cantidad mínima para obtener por lo menos un 50 % de saturación de las dobles ligaduras, y como era de esperarse, a medida

que la cantidad de catalizador aumenta, el nivel de saturación se incrementa también. Sin embargo, es necesario no olvidar que la economía de todo proceso es un aspecto fundamental; así que, se prefirió trabajar en un rango de 2.5-3 mmoles de catalizador, pues con estas cantidades se pueden alcanzar niveles de saturación satisfactorios (por encima de 50%).

En la Figura 4.41 se observa la velocidad de reacción evaluada a partir de los datos mostrados en la Figura 4.40, mediante una regresión de los datos experimentales, para cada cantidad de catalizador empleada.

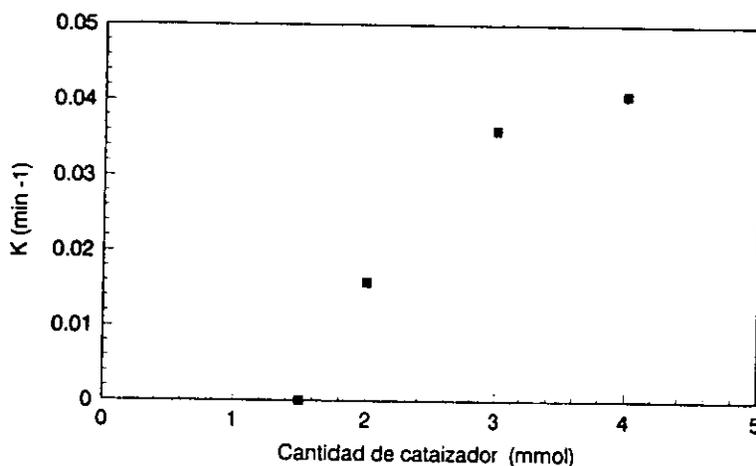


Figura 4.41 Velocidad de reacción evaluada a 70°C para distintas cantidades de catalizador por 3 mmoles de cocatalizador.

De la figura anterior se observa que cuando se incrementa la cantidad de catalizador, de 1.5 a 3 mmoles / 100 g de polímero, la velocidad de saturación se incrementa notoriamente; sin embargo, cuando se pasa de 3 a 4 mmoles/100 g de polímero, el incremento en la velocidad de saturación no es tan significativo. Por lo tanto, se puede trabajar con un sistema catalítico compuesto de 3 mmoles de níquel/100 g de polímero y obtener velocidad de reacción y niveles de saturación atractivos.

4.4.4 Efecto de la relación molar catalizador/cocatalizador

Se ha explorado la influencia que tiene distintas relaciones molares entre el catalizador (acetil acetato de níquel) y el cocatalizador (n-butil litio), sobre los niveles de saturación alcanzados, los resultados se pueden observar en la Figura 4.42. Cabe señalar

que, en todas las pruebas, se emplearon 3 mmoles de catalizador/100 g de polímero, la temperatura de reacción (70 °C) y la presión de hidrógeno (300 psi) fueron las mismas para todos los casos.

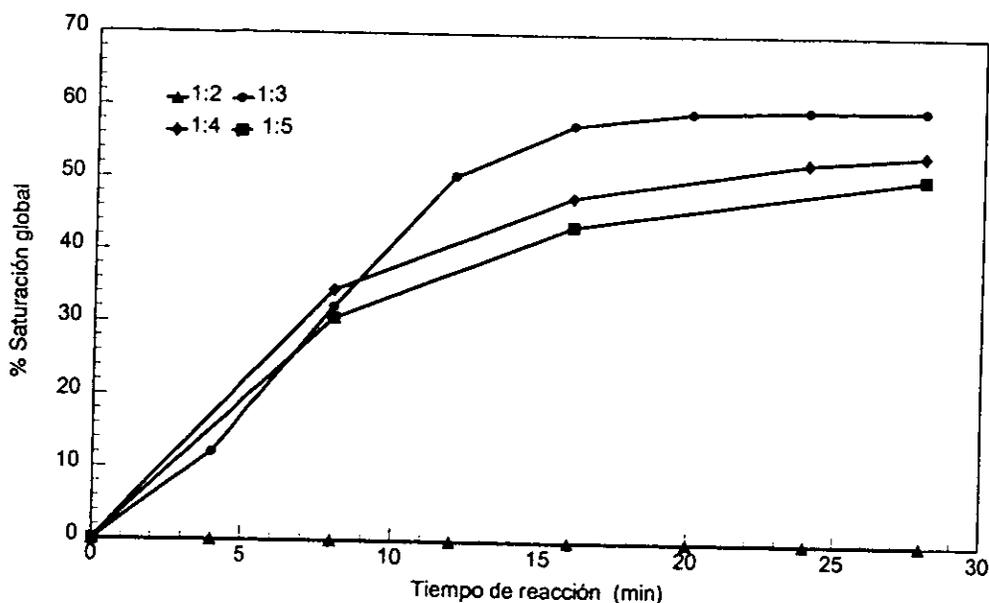


Figura 4.42 Efecto de la relación molar catalizador/cocatalizador sobre la velocidad y porcentaje de saturación.

Los resultados que se presentan en la Figura 4.42 muestran un comportamiento típico de sistemas con catalizador promovido^{53,54}, en los cuales la actividad de la especie catalíticamente activa, en este caso el níquel, es promovida por otra, el litio, cuya actividad catalítica es prácticamente nula para este tipo de reacciones, pero cuya interacción produce una especie con mejores capacidades catalíticas que aquellas del catalizador no promovido. Las explicaciones que se han dado a este comportamiento se reducen a considerar que las interacciones electrónicas de las dos especies dan lugar a arreglos espaciales (factor geométrico) con ciertas restricciones energéticas (factor electrónico) que determinan la actividad catalítica del compuesto. De tal forma que se aprecia que existe una cantidad mínima del cocatalizador para generar la especie activa, ello ocurre a partir de los tres mmoles de dicho reactivo por cada mmol de catalizador; de hecho, podría decirse que cuando se incrementa la cantidad de cocatalizador hay cierta tendencia a disminuir el porcentaje de saturación global. Esto último podría deberse a una probable interacción entre la sal y el cocatalizador, de manera que se generen especies

inactivas. Por otro lado, a bajas relaciones molares, es probable que la especie activa (hidruro metálico) no se forme en cantidades significativas.

En la Figura 4.43 se muestran los resultados de las velocidades de reacción correspondientes a las diferentes relaciones molares empleadas, evaluadas a 70 °C.

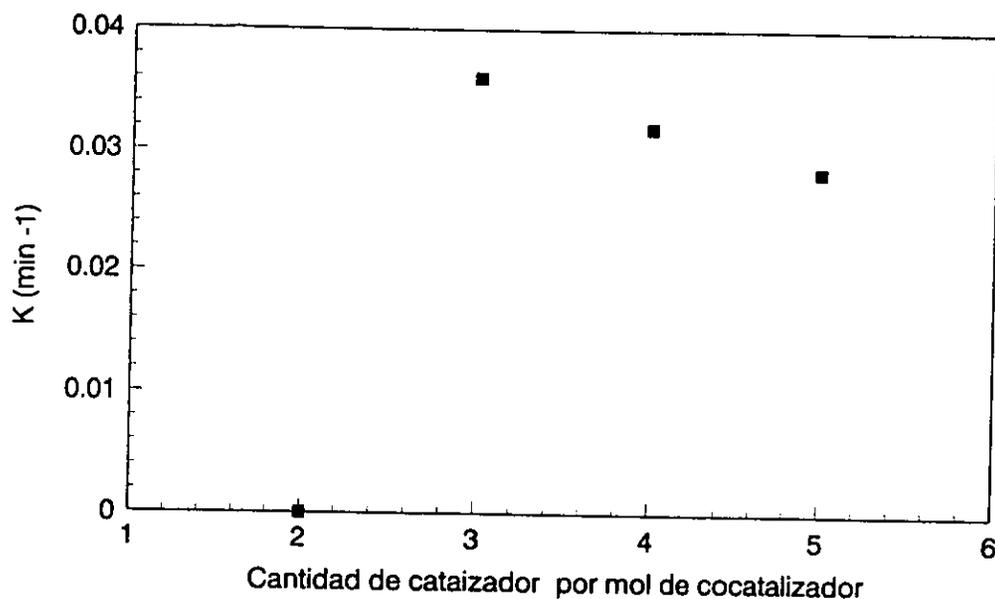


Figura 4.43 Velocidades de reacción para diferentes relaciones molares de catalizador/cocatalizador evaluadas a 70 °C.

Es claro que el litio no cataliza la saturación de las dobles ligaduras de la porción de polibutadieno; sin embargo, su papel como cocatalizador en el sistema acetilacetonato de níquel/*n*-butil litio queda claramente demostrado en la Figura 4.43, en la cual se puede observar que la actividad catalítica, expresada como una constante de velocidad de reacción, presenta un máximo cuando la relación molar níquel/litio del catalizador fue de 3, lo cual es un comportamiento común en éste tipo de sistemas catalíticos integrados por un agente catalítico y un cocatalizador^{25,26,44,51,53,54}, níquel/litio en este caso. No se tienen evidencias del tipo de interacción que pueda estar ocurriendo entre el níquel y el litio, para explicar el efecto promotor del litio sobre el níquel; sin embargo, considerando sus respectivas electronegatividades: 33 y 55, se podría considerar que en el complejo catalítico ocurre probablemente la transferencia parcial de carga electrónica de litio hacia níquel, cambiando su estado de oxidación, lo cual seguramente modifica la actividad

catalítica del níquel en la hidrogenación de la parte elastomérica de los copolímeros investigados.

4.4.5 Influencia del peso molecular

Con la finalidad de dilucidar acerca del efecto que pudiera tener el peso molecular sobre el grado de hidrogenación, se sintetizaron copolímeros de diferente peso molecular y se hidrogenaron utilizando la misma cantidad de masa y las mismas condiciones de reacción: 3 mmoles de catalizador/100g de polímero, relación molar catalizador/cocatalizador de 1/3, 70 °C, presión de hidrógeno constante en 300 psi. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.44.

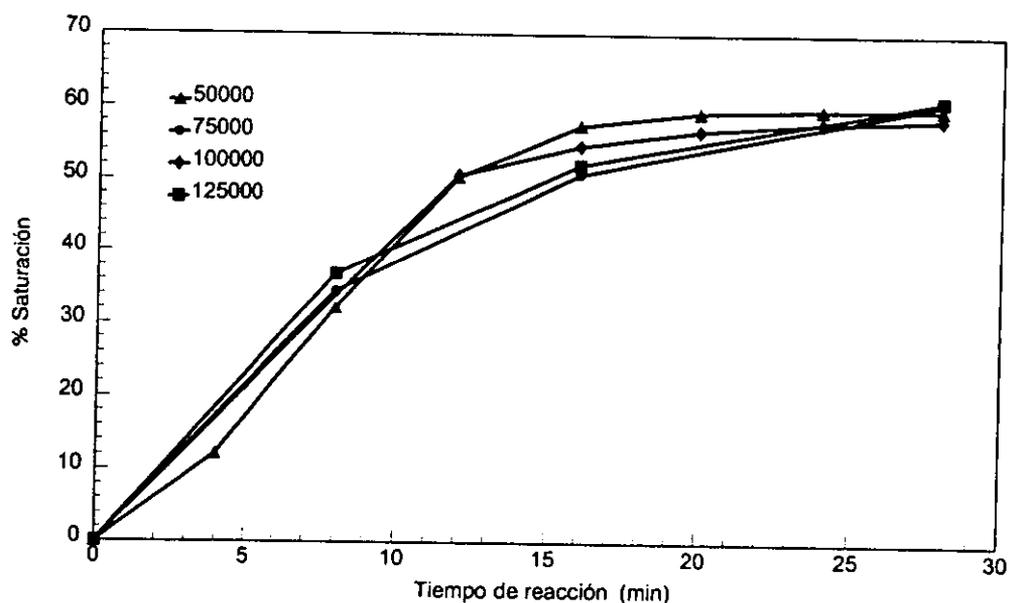


Figura 4.44 Influencia del peso molecular en el porcentaje de saturación (3 mmoles de Ni/100g de SBR, relación molar Ni/Li de 1/3; 70 °C; 300 psi de H₂).

Como puede apreciarse de la figura anterior, la velocidad de hidrogenación y el grado de saturación alcanzado son semejantes para las condiciones y polímeros investigados. En polímeros de bajos pesos moleculares la hidrogenación se efectúa fácilmente alcanzando altos niveles, en tanto que a partir de pesos moleculares de 100,000 los porcentajes de saturación alcanzados son similares a los alcanzados con el copolímero de bajo peso molecular, aunque la reacción es ligeramente más lenta. Esto

sería una indicación de que independientemente de peso molecular del polímero, las dobles ligaduras de la parte elastomérica de todos ellos quedaron expuestas de manera semejante a la acción del complejo catalítico. Sin embargo, las cadenas poliméricas de bajo peso molecular se encuentran distribuidas de tal manera que facilita la saturación de las dobles ligaduras al estar éstas más fácilmente expuestas a la especie catalíticamente activa que los polímeros con mayor peso molecular. Estos resultados permiten concluir que el sistema catalítico empleado, basado en níquel/litio tiene una capacidad de hidrogenación que es independiente del peso molecular del copolímero.

5 CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

El presente proyecto tuvo como objetivo el investigar la relación estructura-propiedad que puedan exhibir copolímeros de butadieno-estireno, cuando éstos son hidrogenados selectiva y parcialmente. Para tal fin, se sintetizaron, hidrogenaron y caracterizaron tres tipos diferentes de copolímeros: dibloque, tribloque y al azar.

Cada uno los tres tipos de copolímeros, antes y después de la hidrogenación, fueron caracterizados en términos de su peso molecular así como de su comportamiento térmico y mecánico, con la finalidad de analizar el efecto de la hidrogenación selectiva y parcial sobre dichas propiedades. Las conclusiones generales de este análisis son las siguientes:

La caracterización mediante cromatografía de permeación en gel de los polímeros sintetizados, antes y después de la hidrogenación, demuestra que la saturación de los dobles enlaces presentes en la porción correspondiente al polibutadieno, bajo las condiciones de reacción empleadas, no da lugar a la degradación de la cadena polimérica en términos de una escisión o entrecruzamiento de ésta; existiendo sí, un cambio en el volumen hidrodinámico de los polímeros hidrogenados como consecuencia de la modificación química que éstos sufrieron.

Los resultados de la microestructura establecida mediante espectroscopía de infrarrojo usando las ecuaciones aquí expresadas, dejan claro que el empleo de esta técnica y las ecuaciones empleadas para tal fin arrojan resultados similares a los obtenidos por resonancia magnética nuclear de protón, lo cual es ventajoso por la rapidez y economía de la primera técnica en comparación con la resonancia, además de que con la espectroscopía de infrarrojo, es posible el análisis cuantitativo de los enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilos.

El seguimiento de la temperatura de transición vítrea en función del porcentaje de saturación alcanzado para cada uno de los tipos de enlaces analizados, permitió establecer que el valor de la temperatura de transición vítrea está estrechamente relacionado con la microestructura del polibutadieno. La temperatura de transición vítrea

varía conforme transcurre la saturación del polímero, aumentando si se saturan copolímeros en bloque y disminuyendo si se saturan copolímeros al azar.

Se propuso una extensión de la ecuación de Fox para predecir la Tg en el caso de los copolímeros al azar parcialmente hidrogenados:

$$1/Tg = [w_{Bd} / Tg_{Bd}] + [w_{1,4\ sat.} / Tg_{PE}] + [w_{1,2\ sat.} / Tg_{PEB}] + [w_{St} / Tg_{St}]$$

Los resultados obtenidos al evaluar la Tg de polímeros parcialmente hidrogenados mediante la ecuación anterior muestran una adecuada correspondencia con los valores experimentales. La diferencia máxima entre dichos valores fue de 4 °C, lo cual representa un 8%.

Por otro lado, a partir de los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico de los copolímeros no-hidrogenados e hidrogenados, se concluye que para mejorar la resistencia térmica de los copolímeros, es necesario llevar a cabo la saturación global del polímero en por lo menos un 55%; de otra manera, no existe una mejora notable en dichas propiedades. Además, los copolímeros parcialmente hidrogenados exhiben una menor resistencia termo-oxidativa a altas temperaturas, 300 °C, en comparación con los polímeros no-hidrogenados. Aunque en una atmósfera inerte, los copolímeros saturados exhiben una mayor resistencia térmica que los copolímeros no hidrogenados.

Con base en los resultados de la caracterización mecánica (DMA) se concluye que los copolímeros en tribloque parcialmente hidrogenados, en al menos 55%, ofrecen mejores propiedades mecánicas que los copolímeros en dibloque y que los copolímeros al azar, gracias a su capacidad de formar redes tridimensionales.

Gracias a la información obtenida por la caracterización espectroscópica de los polímeros sintetizados, se concluye que el sistema catalítico empleado, acetil acetato de níquel y n-butil litio, presenta selectividad para saturar los dobles enlaces presentes en la porción elastomérica de copolímeros en bloque y al azar, hasta en un 85%. En tanto que la porción de poliestireno no se satura más allá de un 15%.

A partir del estudio cinético realizado, se concluye que los enlaces 1,2-vinilos son saturados preferente y mayoritariamente sobre los enlaces 1,4-trans, con una velocidad de saturación que se incrementa a medida que la temperatura inicial de reacción se aumenta. Cabe mencionar también que se concluyó que a medida que se incrementa la temperatura de reacción, los enlaces 1,4-trans son más fácilmente saturados.

Asimismo, con base en el análisis de los resultados obtenidos del estudio cinético se concluye que la actividad máxima del sistema catalítico empleado se obtiene cuando se emplea una relación molar entre el catalizador y el cocatalizador de 1:3 y que el intervalo adecuado de cantidad de catalizador para obtener un porcentaje de saturación global interesante, es de 2.5 a 3 mmoles por cada 100 g de polímero.

Los valores de la energía de activación aparente, son suficientemente bajos (9.88, 11.13 y 38.31 KJ /mol para el copolímero en dibloque, tribloque y al azar, respectivamente) asegurándose la hidrogenación en condiciones de reacción "suaves". Dichos valores, son menores a los reportados en la literatura (47.6 Kcal/mol para un tribloque SBS); en donde, además, no ha sido reportado el valor de la energía de activación para la hidrogenación del copolímero al azar. Por otro lado, el orden de reacción de la hidrogenación global de copolímeros aniónicos de butadieno-estireno, respecto a la concentración de dobles enlaces presentes en el polibutadieno, es de 1.

Además, el modelo cinético empleado es adecuado para representar la saturación global de los tres tipos de copolímeros. Dicho modelo es adecuado para representar la saturación de los enlaces 1,4-trans en copolímeros en bloque, en tanto que para la saturación de los enlaces vinílicos los valores obtenidos con el modelo planteado, presenta diferencias importantes con los valores experimentales.

Se estableció que la facilidad de hidrogenación de los tres tipos de copolímeros sintetizados es: dibloque > tribloque > al azar.

Una perspectiva interesante a partir del presente proyecto, es la posibilidad de efectuar el estudio del sistema catalítico homogéneo mediante técnicas espectroscópicas, lo cual ayudaría a dilucidar acerca del mecanismo de hidrogenación con el tipo de sistema catalítico empleado.

El estudio por resonancia magnética nuclear de carbono 13 proporcionaría información acerca de la distribución monomérica, la longitud de cadena y se confirmaría la microestructura del polímero, por lo tanto sería interesante poder llevar a cabo un estudio de los polímeros sintetizados mediante esta técnica.

REFERENCIAS

1. Hargis G.I. et al., *U.S. Patent 4,669,518* (1987).
2. Del Angel M., "Efecto de la estructura de copolímeros de isopreno-butadieno y de terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno en las propiedades de adhesivos sensibles a la presión", *Tesis Maestría*, Facultad de Química, U.N.A.M., México, (1997).
3. Mohammadi N.A. y Rempel G.L.; *Macromolecules*, **20**, n.10, 2362-68 (1987).
4. Hattori Y. y Kitagawa Y., *E.P Patent 0,302,505* (1989).
5. Schulz, D., "*Hydrogenation*", en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.7, 807-17 (1975).
6. Schiff S., Johnson M.M. y Streets W.L., *U.S. Patent 3,554,911* (1971).
7. Naylor et al., *U.S. Patent 4,107,236* (1978).
8. Halasa et al., *U.S. Patent 4, 252, 914* (1981).
9. Nagata N. et al., *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 837 (1987).
10. Shinga, N.K., Bhattacharjee, S. and Sivaram, S., *Rubb. Chem. Technol.*, **70**, 3, 309-67, (1997).
11. Chamberlain L.R. y Gibler C.J., *U.S. Patent 5,132,372* (1992).
12. Fontanille M., "Comprehensive Polymer Science", Vol. 3, Capt. 25, Ed. Pergamon, G.B., (1989).
13. Hsieh H.L. y Quirk R.P., "Anionic Polymerization. Principles and practical applications", Ed. Marcel Dekker Inc., N.Y., (1996).
14. Quirk R.P., Kinning D.J. and Fetters L.J., "Comprehensive Polymer Science", Vol. 7, Capt. 1, Ed. Pergamon, G.B., (1989).
15. Escobar V.A., "Síntesis de polibutadienos y copolímeros butadieno-estireno con microestructura controlada", *Tesis Licenciatura*, F.E.S.C-U.N.A.M., México, (1992).
16. Müller A.H.E., "Comprehensive Polymer Science", Vol. 3, Capt. 26, Ed. Pergamon, G.B., (1989).
17. Mercier J.P., "Polymérisation des monomères vinyliques", De. Presses Polytechniques Romandes, Paris, (1983).
18. Brydson, J.A. "Rubbery Materials and their compounds", Ed. Elsevier Applied Science, London, (1988).

19. Worsfold D.J., Bywater S., *Can. J. Chem.*, **38**, 1891 (1960).
20. Jérôme R. y Vanhoorne P., *TRIP*, **2**, 11, November (1994).
21. Cernohous J.J., Macosko C.W. y Hoye T.R., *International Symposium on Ionic Polymerization*, Paris 7-11/July, (1997).
22. Sakakibura, M. y Oshima, N., *Am. Chem. Soc., Rubb. Div., Paper No. 9, Cincinnati, Ohio*, (1988).
23. Guzmán L., "Reactividad de n-BuLi y benzofenonas y síntesis de polímeros funcionalizados", *Tesis Licenciatura*, F.E.S.C-U.N.A.M., México, (1995).
24. Mohajer Y. y Wilkes G.L., *Polym. Prep.*, **21**, n.1, 43-46 (1980).
25. Yakubchik A.I., et al., *Zhur. Priklad. Khim.* **34**, 2501-07 (1961).
26. Bhattacharjee S., Bhowmick A., Avasthi B.N., *Polymer*, **34**, n. 24, 5186-73, (1993).
27. Muroi T., *Chemical Catalyst News*, **9**, (1993).
28. Cohen R.E., et al., *Macromolecules*, **23**, 324-27 (1990).
29. Ling S.S.M., Mohammadi N.A. y Rempel G.L., *Polym. Prepr.*, **27**, 2, 95-96 (1986).
30. Tanaka A., Saihara Y. y Onogi S., *Polymer J.*, **12**, n. 8, 483-94 (1980).
31. Rachapudy et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1211-22 (1979).
32. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 2a. ed., Wiley-Interscience, N.Y., (1992).
33. Xiangyao G., Scott P.J. y Rempel G.L., *J Mol. Catal.*, **72**, 193-208 (1992).
34. Madgavkar, A.M. et al, *U.S. Patent 5,104,972* (1992).
35. García M.A., "Estudio de la hidrogenación de polibutadienos en presencia de n-butil litio", *Tesis Licenciatura*, Facultad de Química, U.N.A.M., México, (1997).
36. Anderson W.S., *U.S. Patent 3,763,044* (1973).
37. Trepka W.J., *U.S. Patent 4,145,298* (1979).
38. De Vault A.N., *U.S. Patent 3,696,088* (1972).
39. Kubo et al., *U.S. Patent 4,452,951* (1984).
40. Tung, *U.S. Patent 5, 071, 920* (1991).
41. Graessley, W.W. y Raju, V.R., *J. Polym. Sci.*, **71**, 77-93 (1984).
42. Shyr et al., *U.S. Patent 4,629,767* (1986).
43. Jones V.R., Moberly W.C. y Reynolds W.B., *Ind. and Eng. Chem.*, **45**, 5, 1117-22, (1953).

44. Falk J.C. y Van Fleet J., *Macromol. Synth.*, **9**, 41-42 (1985).
45. Hardwood H.J., *Die Makromolekulare Chemie*, **163**, 1-12 (1973).
46. Mango L.A, Lantz R.W., *Die Makromolekulare Chemie*, **163**, 13-26 (1973).
47. Ramp F.L, De Witt E.J. y Trapasso L.E., *Rubber Chem. Technol.*, **27**, 4368-72, (1962).
48. Schulz D.N., Turner S.R. y Golub M.A., *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 809-34 (1981).
49. Gilliom L.R., *Polym. and Mat. Sci. Eng.*, **58**, (1988).
50. Kang J.W., *U.S. Patent 3,993,855* (1978).
51. Falk J.C., *Die Makromolekulare Chemie*, **160**, 291-99 (1972).
52. Sloan E.M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 4014-18 (1963).
53. Nakamura, A. K. y Tsutsui, M., "Principles and Applications of Homogeneous Catalysis", Ed. John Wiley, N.Y., (1980).
54. Parshall, W., "Homogenous Catalysis", Ed. John Wiley, N.Y., (1986).
55. Guevara, G. Monroy V., Correa A. and Herrera R., *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 588-93, (1993).
56. Brandup J. and Immergut E.H. editors, *Polymer Handbook*, 3rd edition, Ed. Wiley-Interscience, N.Y., (1989).
57. Petit, A., Comunicación personal, (1996).
58. McKay, K. W., Gros, W. A. and Diehl, C. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 947-958 (1995).
59. Camacho J.L., "Síntesis y caracterización de polibutadienos con microestructura controlada", *Tesis Maestría*, Facultad de Química, México, (1993).
60. DeMoraes E., "Relación estructura-propiedades de homopolímeros y copolímeros de estireno y/o butadieno, caracterizados mediante cromatografía por permeación en gel y temperatura de transición vítrea", *Tesis Licenciatura*, FESC-U.N.A.M., México, (1996).
61. Bhowmick et al., *Rubb. Chem. Technol.*, **70**, 5, 855-70, (1997).

APÉNDICE 1

PESOS MOLECULARES

RESULTADOS DE GPC

DIBLOQUE ($M_n = 50,000$)

Descripción	Identificación	Mn calculado (10^3)	Mn exper. ¹ (10^3)	Mw exper. ¹ (10^3)	Pd	Mn exper. ² (10^3)	Mw exper. ² (10^3)	dn/dc ¹	dn/dc ²
Dibloque	1DFV*-10St	50	57	59	1.03	66	68	0.138	0.121
Dibloque hidrog.	1HDFV*-10St	Insoluble	-	-	-	-	-	-	-
Dibloque	2DFV*-30St	50	58	61	1.04	68	71	0.149	0.128
Dibloque hidrog.	2HDFV*-30St	Insoluble	-	-	-	-	-	-	-
Dibloque	3DMV**-10St	50	68	71	1.04	70	73	0.138	0.121
Dibloque hidrog.	3HDMV**-10St	-	-	-	-	-	-	0.118	-
Dibloque	4DBMV**-30St	50	56	57	1.02	60	62	0.149	0.128
Dibloque hidrog.	4HDBMV**-30St	52	67	69	1.04	-	-	0.118	-

* FV = Cantidad baja de vinilos

** MV = Cantidad media de vinilos

¹ calculado con dn/dc estimado

² calculado con dn/dc experimental

DIBLOQUE ($M_n = 150,000$)

Descripción	Identificación	Mn calculado (10^3)	Mn exper. ¹ (10^3)	Mw exper. ¹ (10^3)	Pd	Mn exper. ² (10^3)	Mw exper. ² (10^3)	dn/dc ¹	dn/dc ²
Dibloque	9DFV*-10St	150	280.1	314	1.12	319	357	0.138	0.121
Dibloque hidrog.	9HDFV*-10St	Insoluble	-	-	-	-	-	-	-
Dibloque	10DFV*-30St	150	254	271	1.07	295	314	0.149	0.128
Dibloque hidrog.	10HDFV*-30St	Insoluble	-	-	-	-	-	-	-
Dibloque	11DMV**-10St	150	237	266	1.12	245	275	0.138	0.121
Dibloque hidrog.	11HDMV**-10St	155	255	275	1.08	-	-	0.118	-
Dibloque	12DBMV**-30St	150	195	201	1.03	209	216	0.149	0.128
Dibloque hidrog.	12HDBMV**-30St	152	215	226	1.06	-	-	0.118	-

* FV = Baja cantidad de vinilos

** MV = Cantidad media de vinilos

¹ calculado con dn/dc estimado

² calculado con dn/dc experimental

TRIBLOQUE (Mn = 50,000)

Descripción	Identificación	Mn calculado (10 ³)	Mn exper. ¹ (10 ³)	Mw exper. ¹ (10 ³)	Pd	Mn exper. ² (10 ³)	Mw exper. ² (10 ³)	dn / dc ¹	dn / dc ²
Tribloque	17TBFV*-10St	50	48	54	1.13	59	66	0.149	0.128
Tribloque hidrog.	17HTBFV*-10St	Insoluble	-	-	-	-	-	-	-

* FV = Baja cantidad de vinilos

¹ calculado con dn/dc estimado² calculado con dn/dc experimental**COPOLIMERO AL AZAR (Mn = 50,000)**

Descripción	Identificación	Mn calculado (10 ³)	Mn exper. ¹ (10 ³)	Mw exper. ¹ (10 ³)	Pd	Mn exper. ² (10 ³)	Mw exper. ² (10 ³)	dn / dc ¹	dn / dc ²
Al azar	7SMV*-10St	50	39	40	1.04	40	41	0.138	0.134
Al azar hidrog.	7HSMV*-10St	52	62	79	1.27	-	-	0.118	-
Al azar	8SMV*-30St	50	55	58	1.05	59	62	0.149	0.139
Al azar hidrog.	8HSMV*-30St	51	52	57	1.08	-	-	0.118	-

*MV = Cantidad media de vinilos

¹ calculado con dn/dc estimado² calculado con dn/dc experimental**COPOLIMERO AL AZAR (Mn = 150,000)**

Descripción	Identificación	Mn calculado (10 ³)	Mn exper. ¹ (10 ³)	Mw exper. ¹ (10 ³)	Pd	Mn exper. ² (10 ³)	Mw exper. ² (10 ³)	dn / dc ¹	dn / dc ²
Al azar	15SMV*8-10St	150	203	211	1.04	209	217	0.138	0.134
Al azar hidrog.	15HSMV*-10St	155	208	213	1.02	-	-	0.118	-
Al azar	16SMV*-30St	150	234	242	1.04	251	260	0.149	0.139
Al azar hidrog.	16HSMV*-30St	152	261	266	1.02	-	-	0.118	-

*MV = Cantidad media de vinilos

¹ calculado con dn/dc estimado² calculado con dn/dc experimental

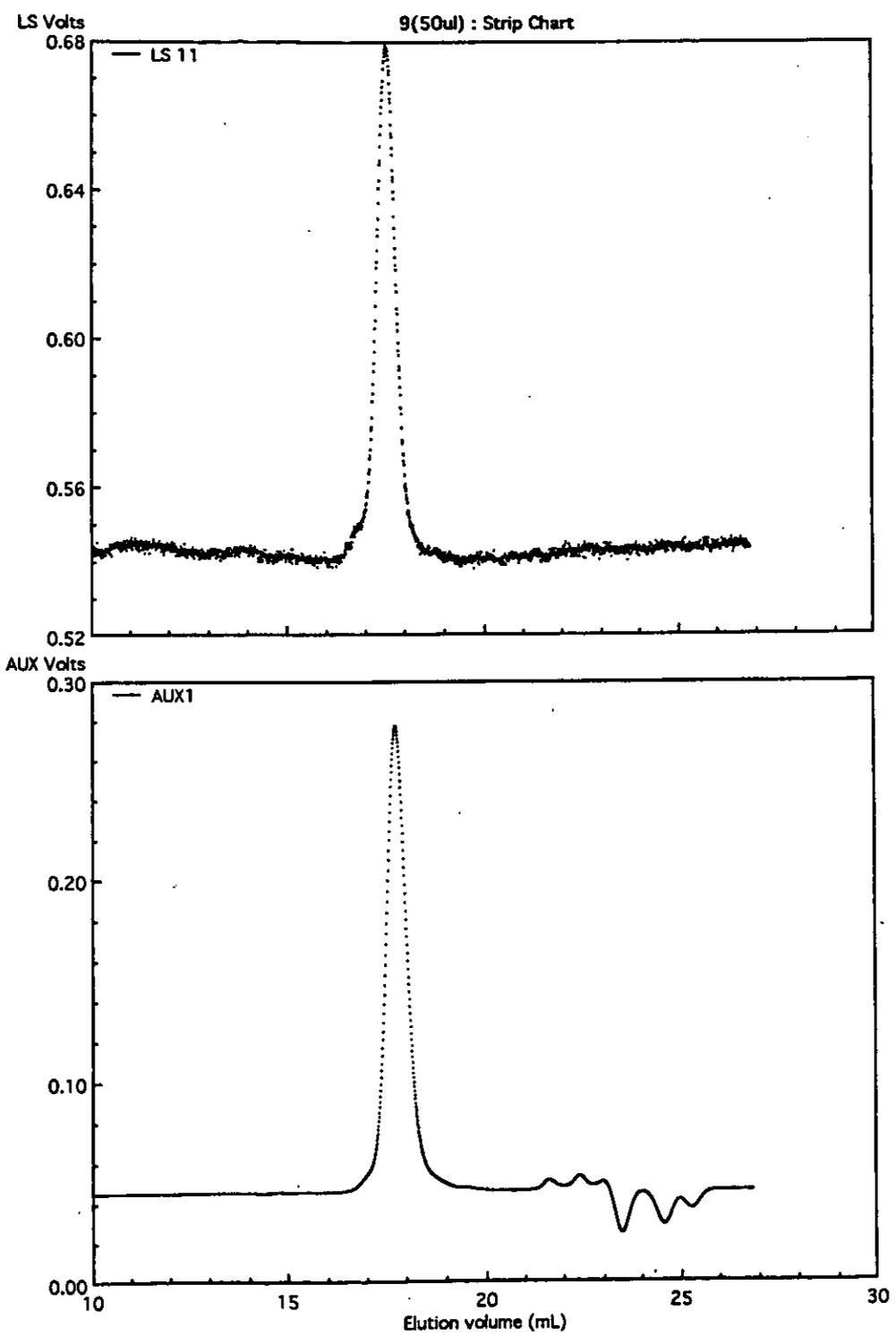


Figura 1. Tribloque precursor.

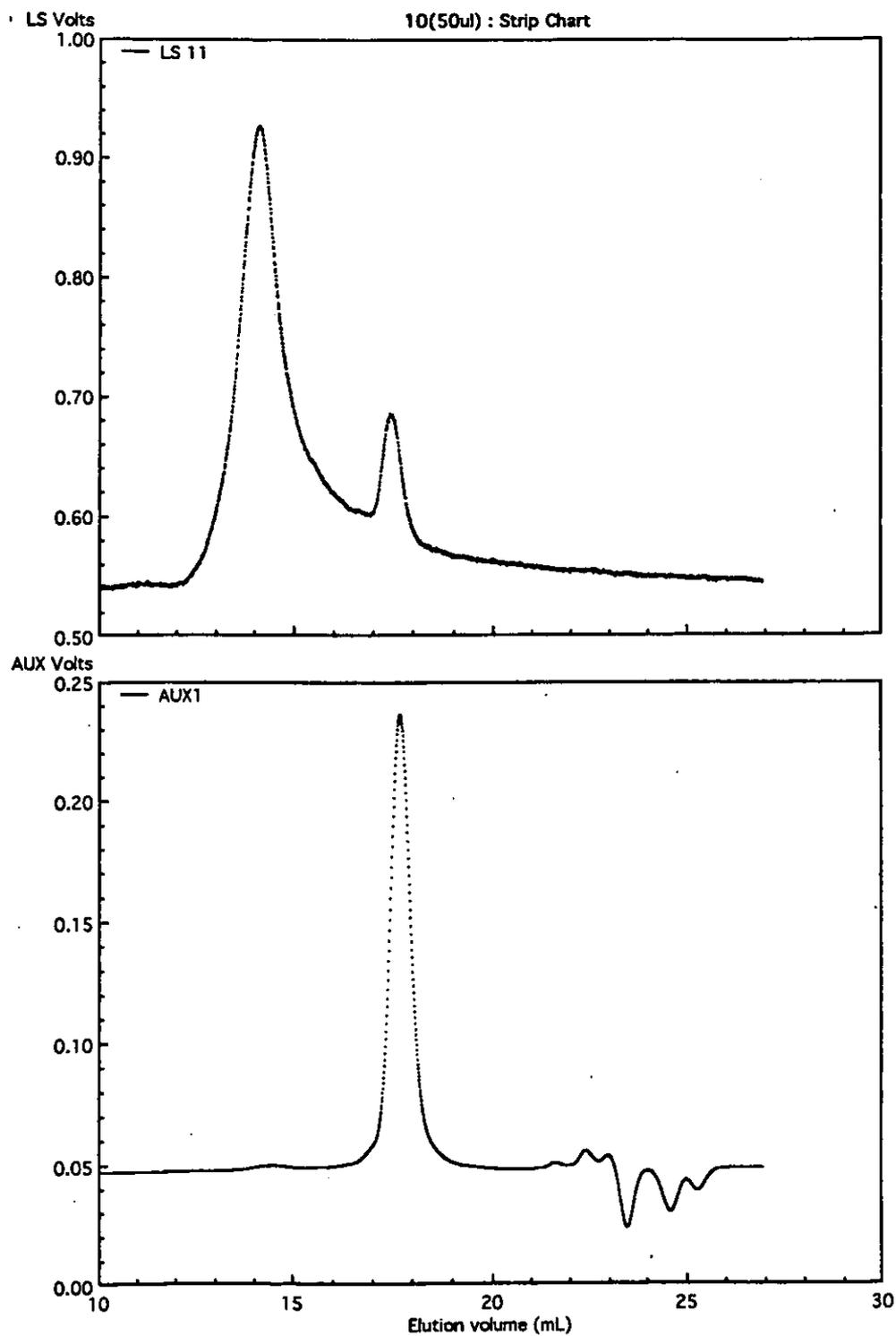


Figura 2. Tribloque hidrogenado.

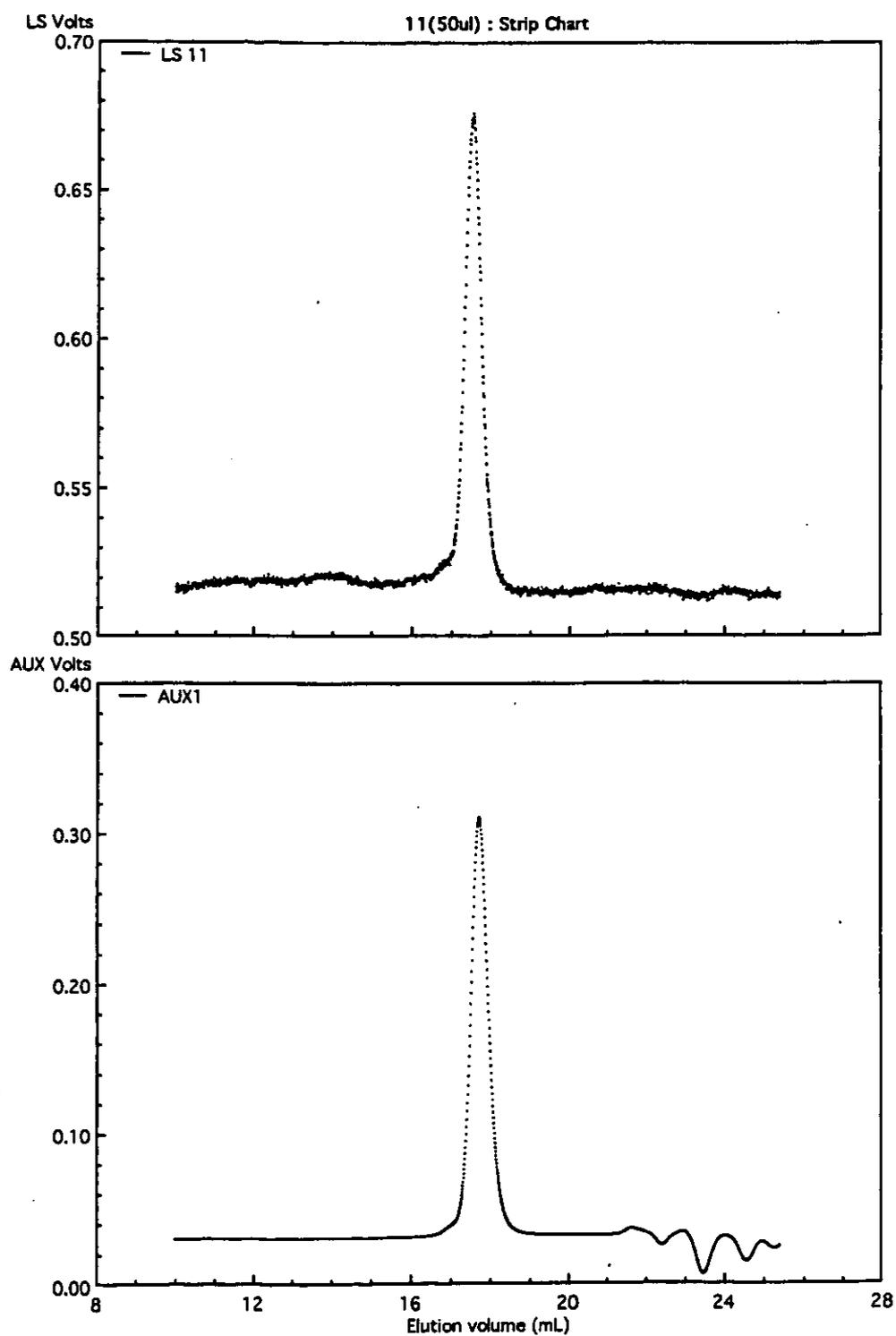


Figura 3. Copolímero al azar precursor.

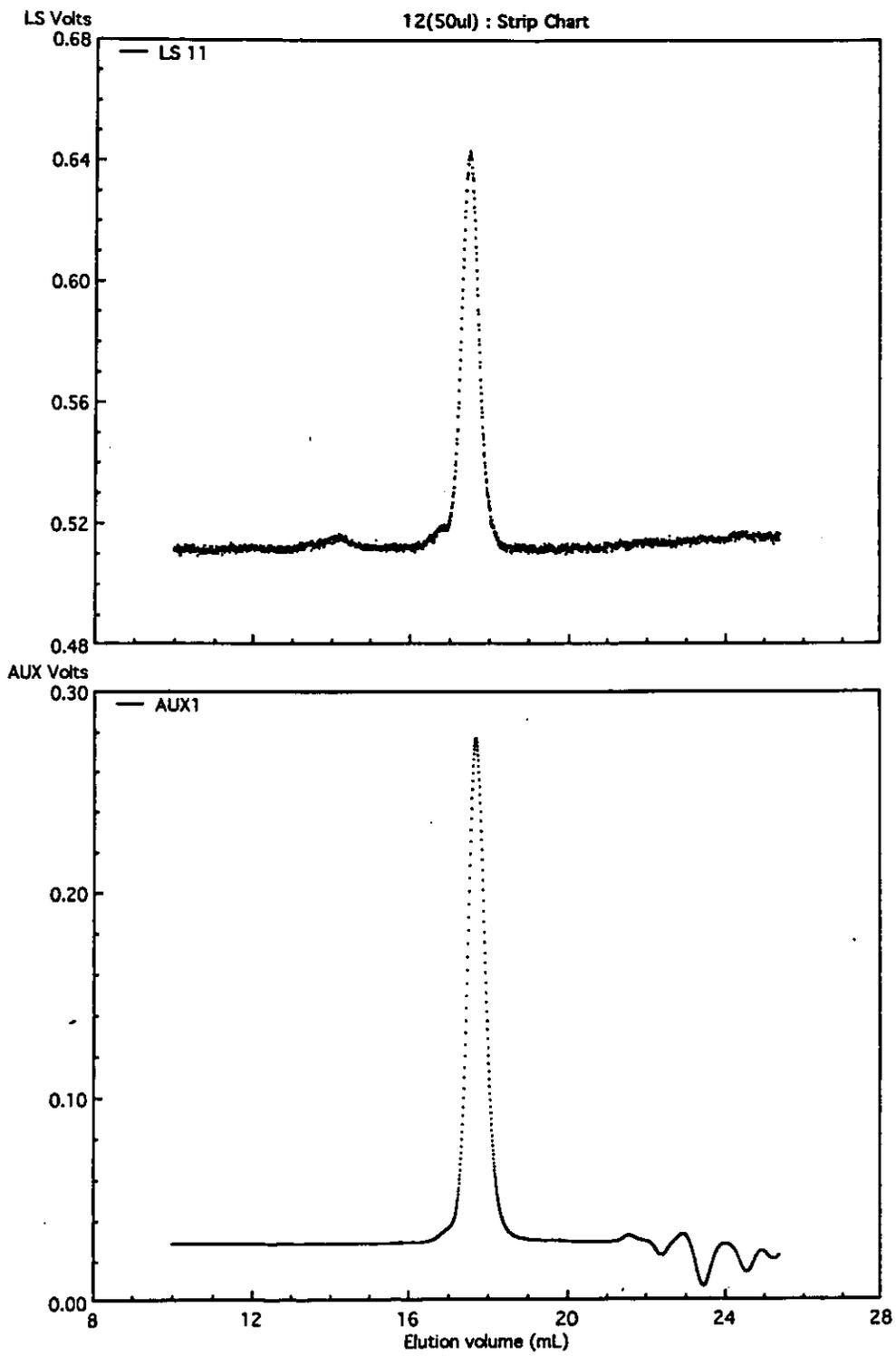


Figura 4. Copolímero al azar hidrogenado.

APÉNDICE 2

ANÁLISIS TÉRMICO

RESULTADOS DE DSC

DIBLOQUE (MN = 50,000)

Descripción	Identificación	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	Tg ¹ (°C)	ΔH (J/g)	% Crist.
Dibloque	1DFV*-10St	9.42	9.43	-	-86.9	-	
Dibloque hidrog.	1HDFV*-10St				28.4	-41.4	30
Dibloque	2DFV*-30St	8.17	6.74	-	-86.4	-	
Dibloque hidrog.	2HDFV*-30St				24.6	-45.7	33
Dibloque	3DMV**-10St	47.11	58.42	42.79	-45.1	-	
Dibloque hidrog.	3HDMV**-10St	-	-	-	-	-	
Dibloque	4DBMV**-30St	40.85	41.02	36.97	-42	-	
Dibloque hidrog.	4HDBMV**-30St				-51	-	

* FV = Baja cantidad de vinilos

** MV = Cantidad media de vinilos

¹ correspondiente al bloque de polibutadieno

DIBLOQUE (Mn = 150,000)

Descripción	Identificación	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	Tg (°C)	ΔH (J/g)	% Crist.
Dibloque	9DFV*-10St	9.42	10.64	-	-88.7	-	
Dibloque hidrog.	9HDFV*-10St					-62.9	45
Dibloque	10DFV*-30St	8.17	7.88	-	-87.6	-	
Dibloque hidrog.	10HDFV*-30St				21.8	-35.1	25
Dibloque	11DMV**-10St	47.11	59.49	44.02	-44	-	
Dibloque hidrog.	11HDMV**-10St				-51.6	-	
Dibloque	12DBMV**-30St	40.85	42.32	36.23	-45.5	-	
Dibloque hidrog.	12HDBMV**-30St				-51.6	-	

* FV = Baja cantidad de vinilos

** MV = Cantidad media de vinilos

TRIBLOQUE (Mn = 50,000)

Descripción	Identificación	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	Tg (°C)	ΔH (J/g)	% Crist.
Tribloque	17TBFV*-10St	8.17	7.62	-	-85	-	
Tribloque hidrog.	17HTBFV*-10St				20.2	-47.1	34

* FV = Baja cantidad de vinilos

COPOLIMERO AL AZAR (Mn = 50,000)

Descripción	Identificación	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	Tg (°C)	ΔH (J/g)
Al azar	7SMV*-10St	47.11	47.44	40.3	-40.6	-
Al azar hidrog.	7HSMV*-10St				-46.5	-
Al azar	8SMV*-30St	40.85	26.01	26.87	-24.7	-
Al azar hidrog.	8HSMV*-30St				-30.9	-

* MV = Cantidad media de vinilos

COPOLIMERO AL AZAR (150,000)

Descripción	Identificación	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	Tg (°C)	ΔH (J/g)
Al azar	15SMV*-10St	47.11	44.44	41.32	-38.6	-
Al azar hidrog.	15HSMV*-10St				-45.9	-
Al azar	16SMV*-30St	40.85	29.83*	23.27	-29	-
Al azar hidrog.	16HSMV*-30St				-34.7	-2.1

* MV = Cantidad media de vinilos

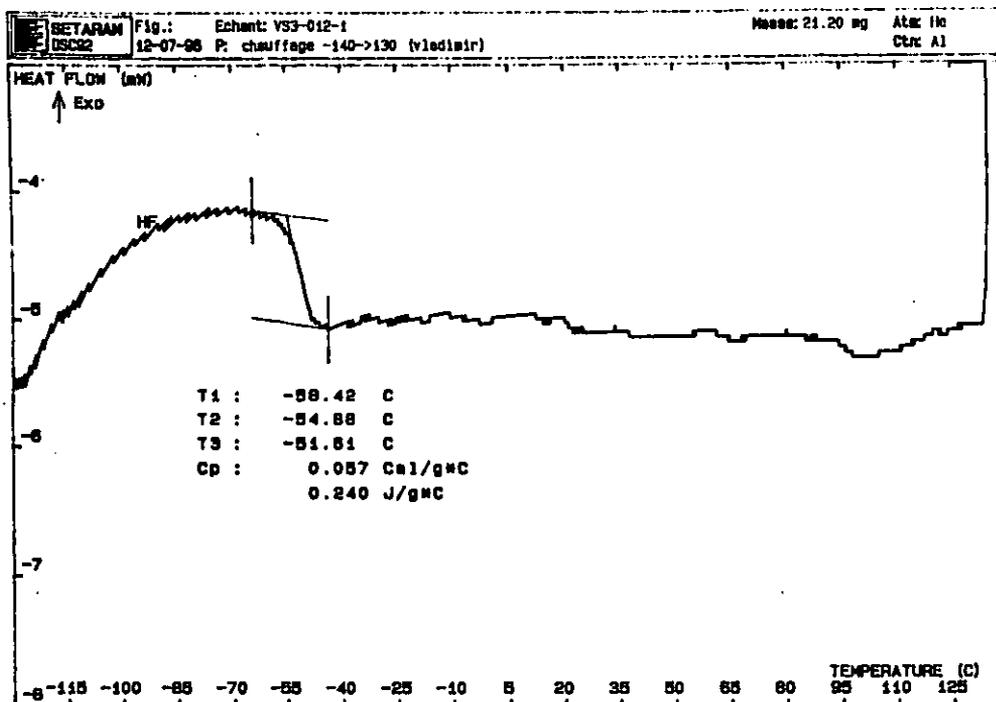


Figura 1. DSC de copolímero en dibloque (15°C/min).

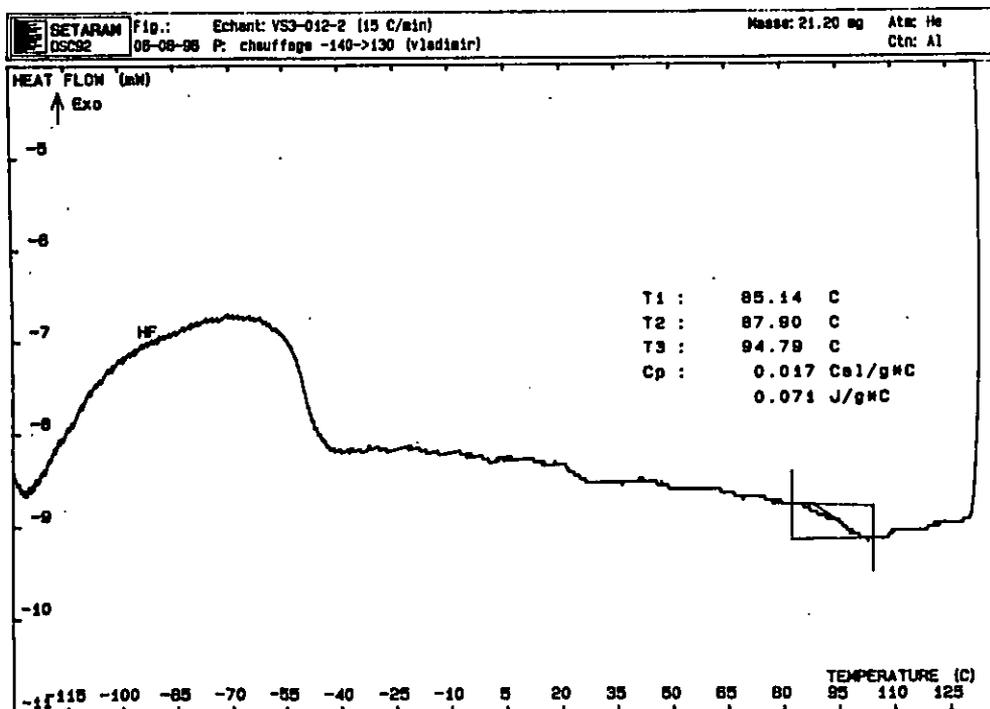


Figura 2. DSC de copolímero en dibloque (15°C/min).

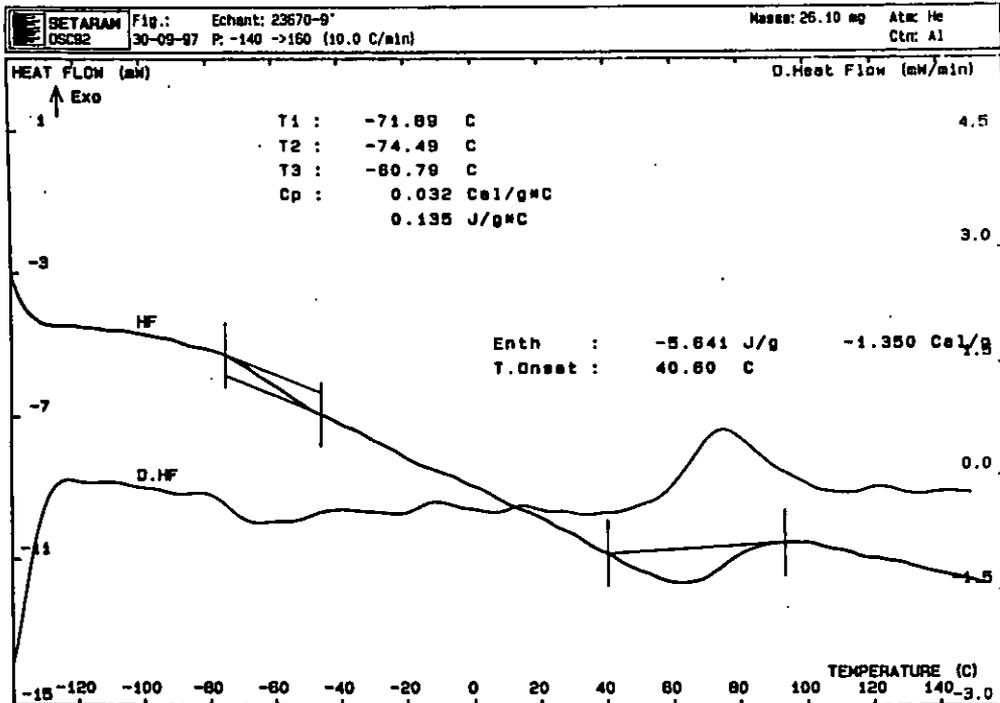


Figura 3. Dibloque secuencial. 61% de saturación global.

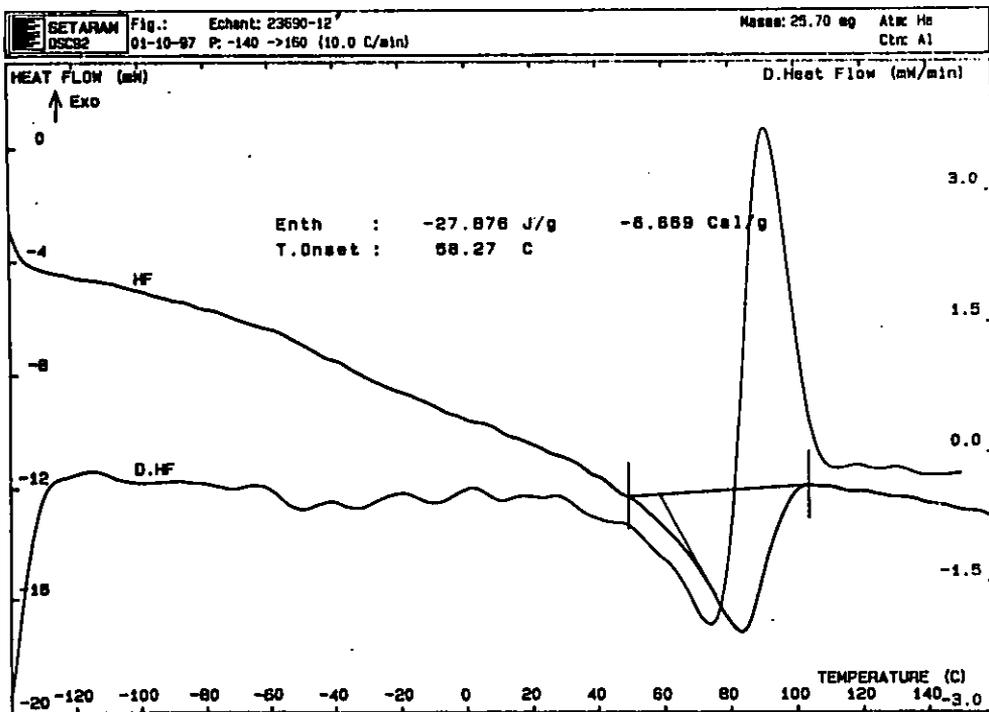


Figura 4. Dibloque secuencial. 70% de saturación global

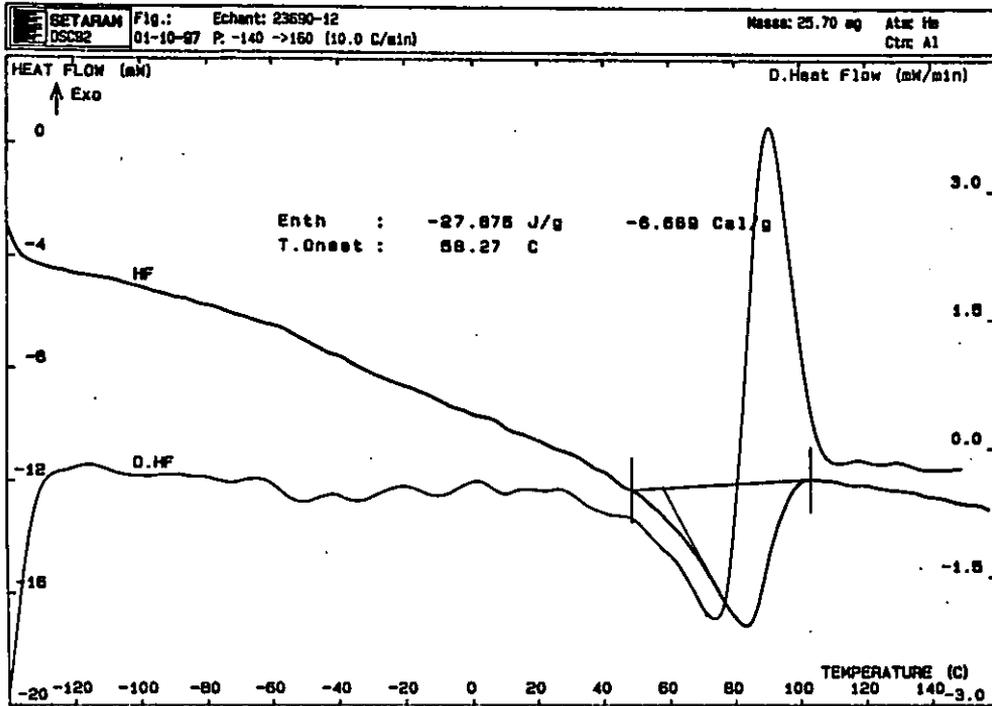


Figura 5. Dibloque secuencial. 74% de saturación global.

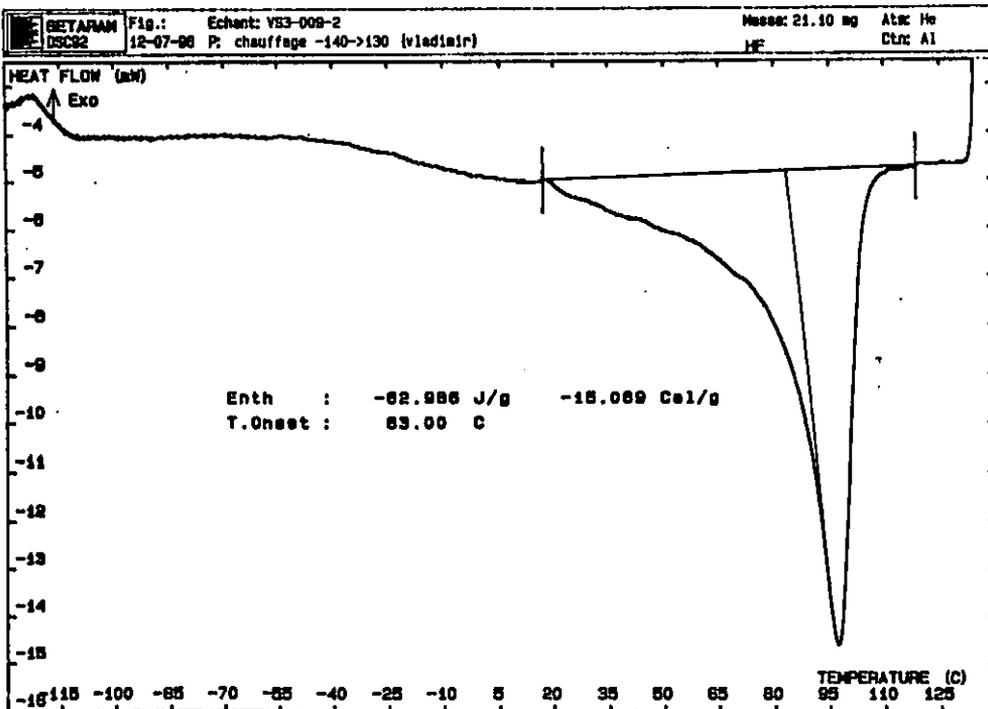


Figura 6. Dibloque secuencial. 10% de Estireno.

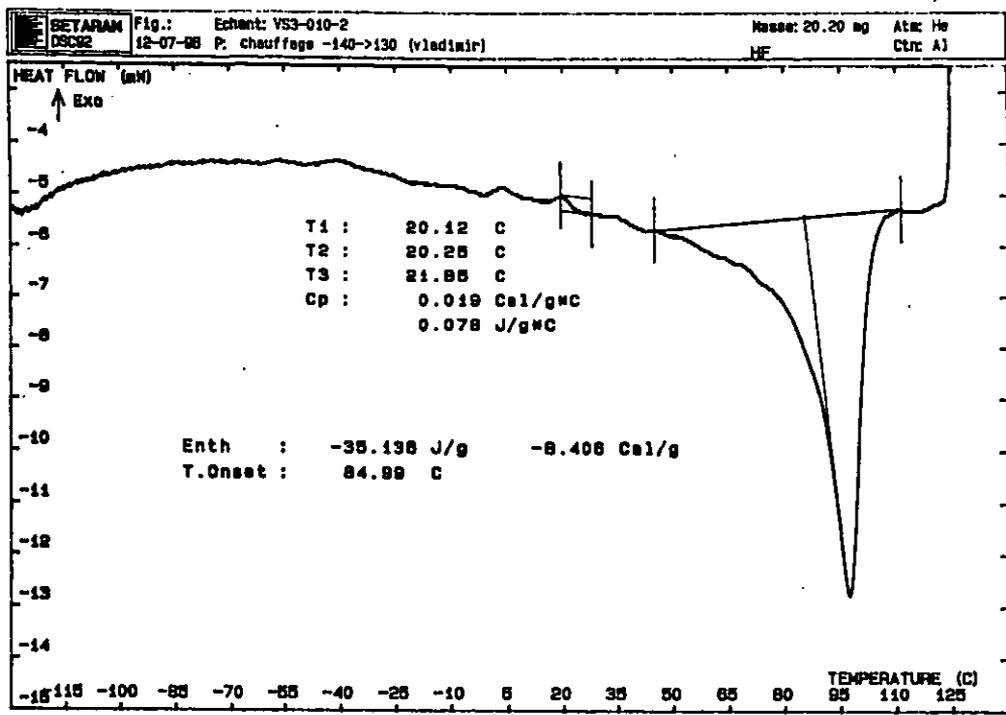


Figura 7. Dibloque secuencial. 30% de Estireno.

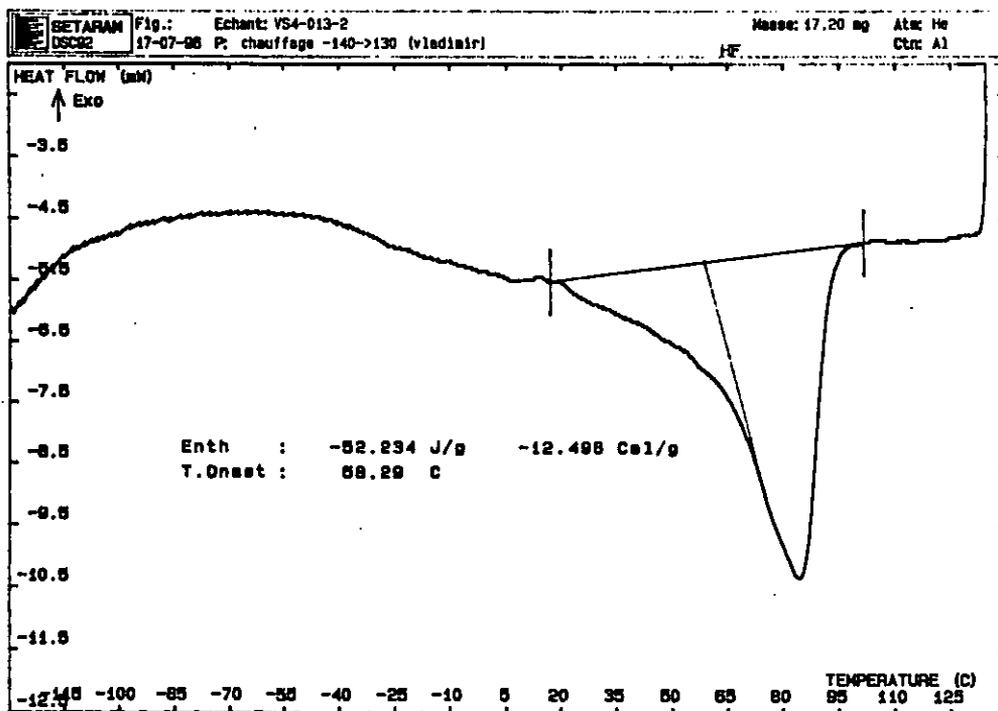


Figura 8. Dibloque "tappered". 10% de Estireno.

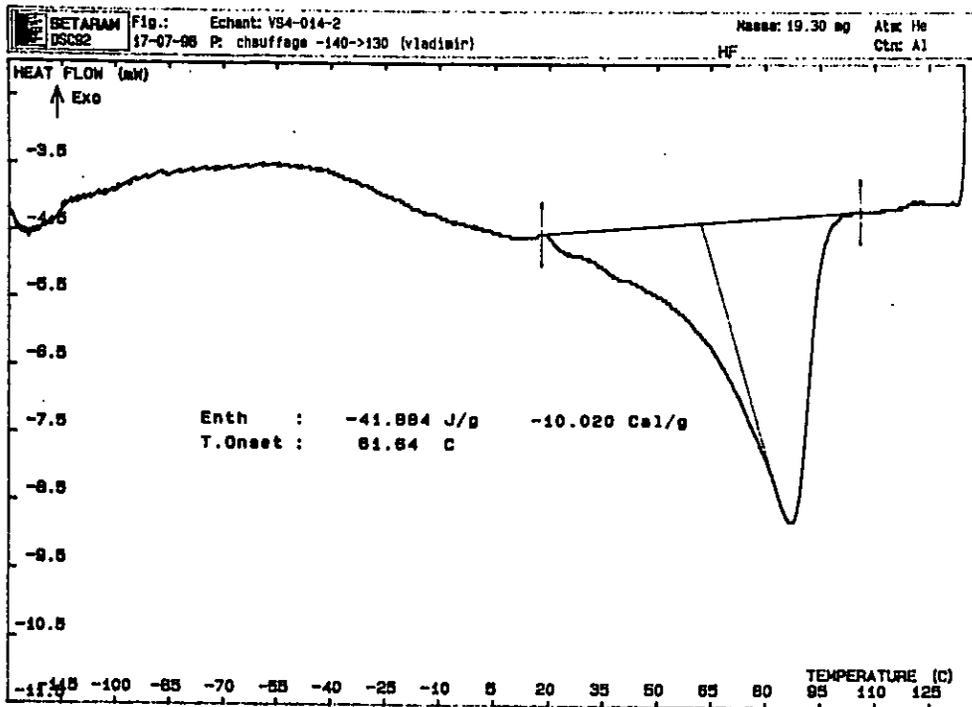


Figura 9. Dibloque "tapered". 30% de Estireno.

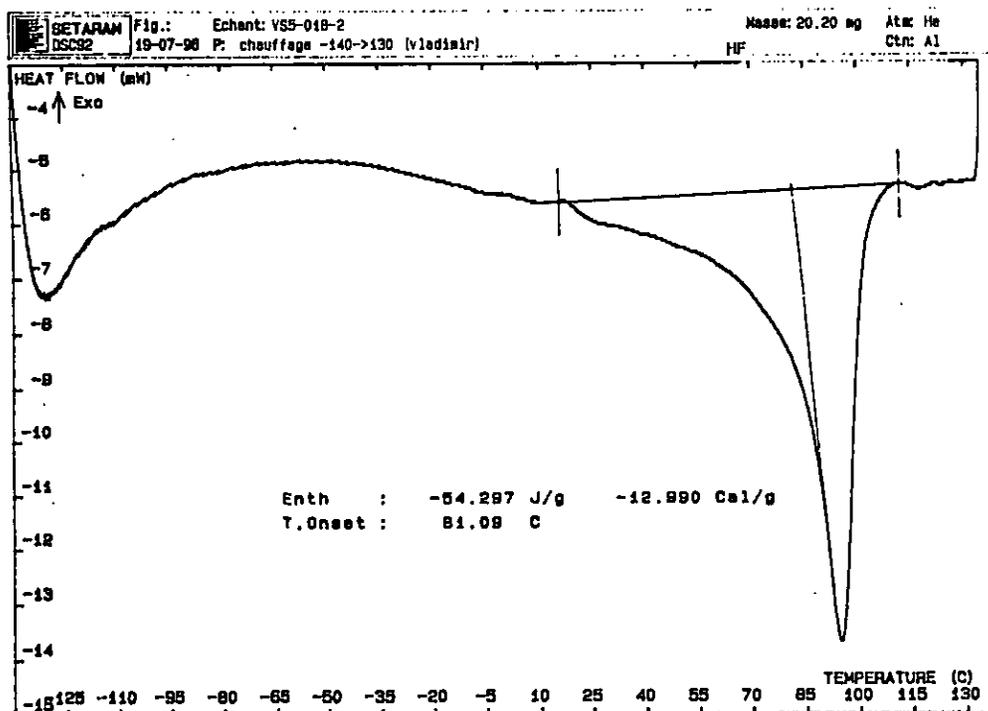


Figura 10. Copolímero en tribloque.

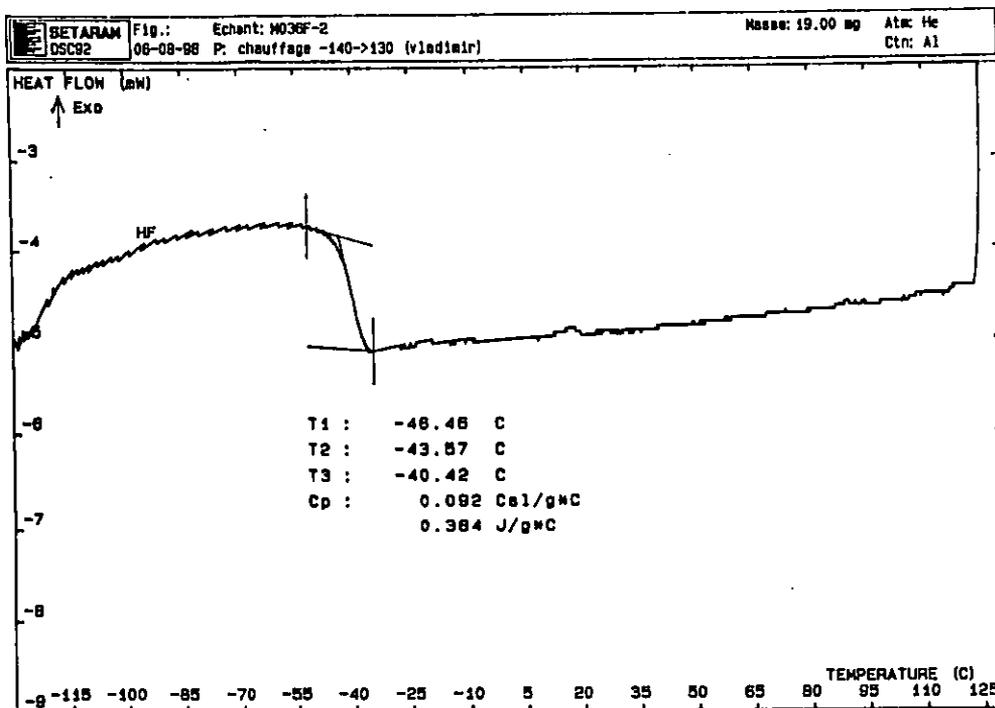


Figura 11. Copolímero en tribloque precursor. Medios vinilos.

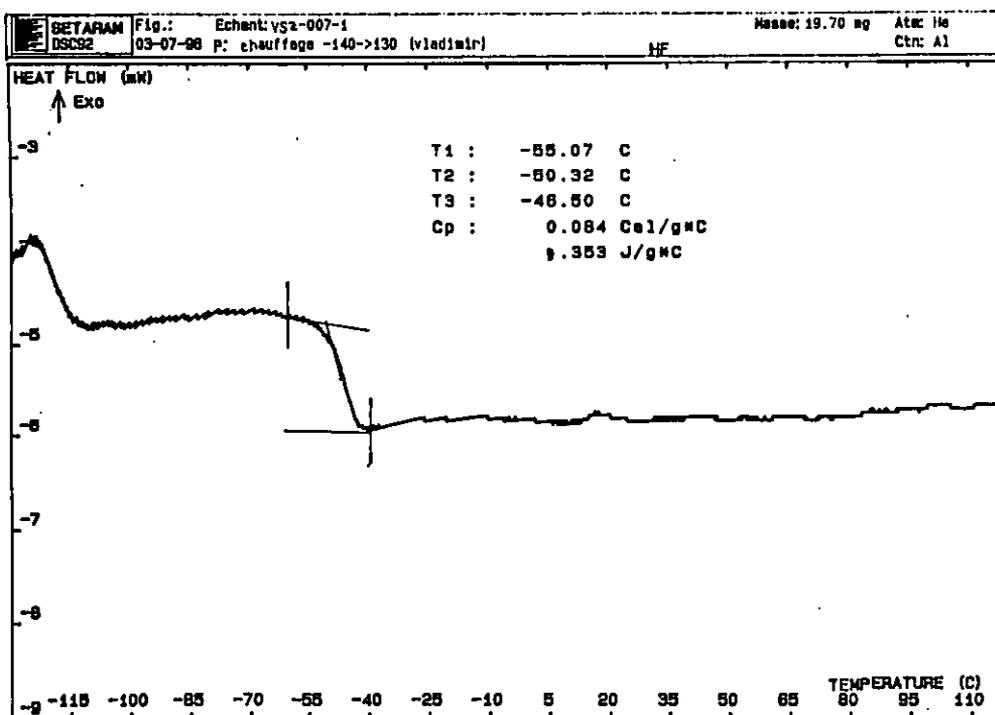


Figura 12. Copolímero en tribloque hidrogenado. Medios vinilos.

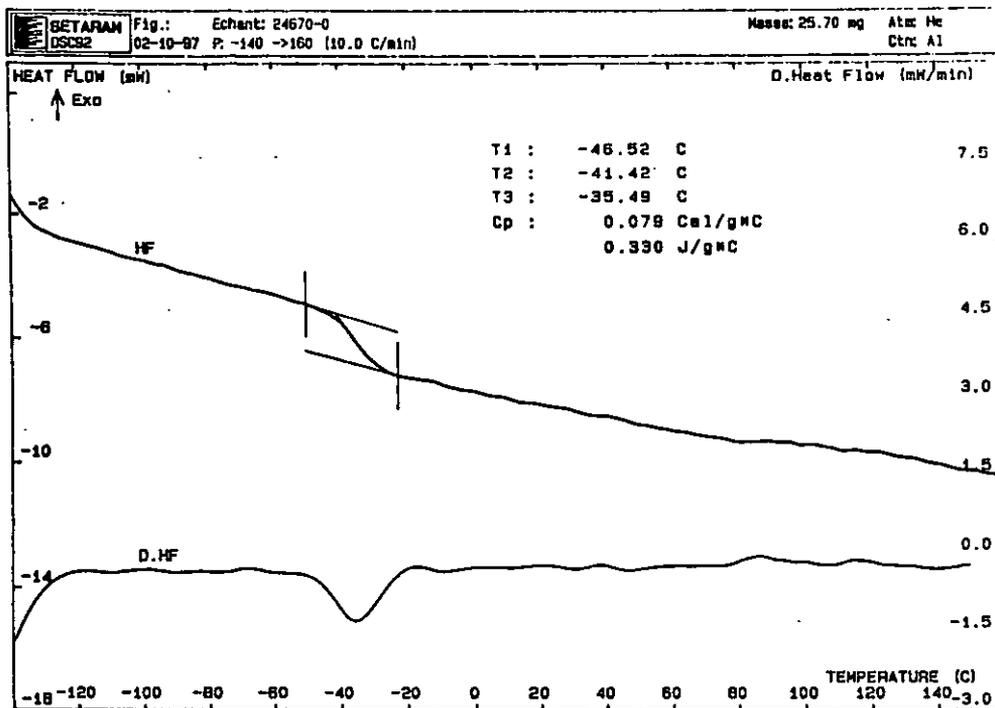


Figura 13. Copolímero en dibloque precursor.

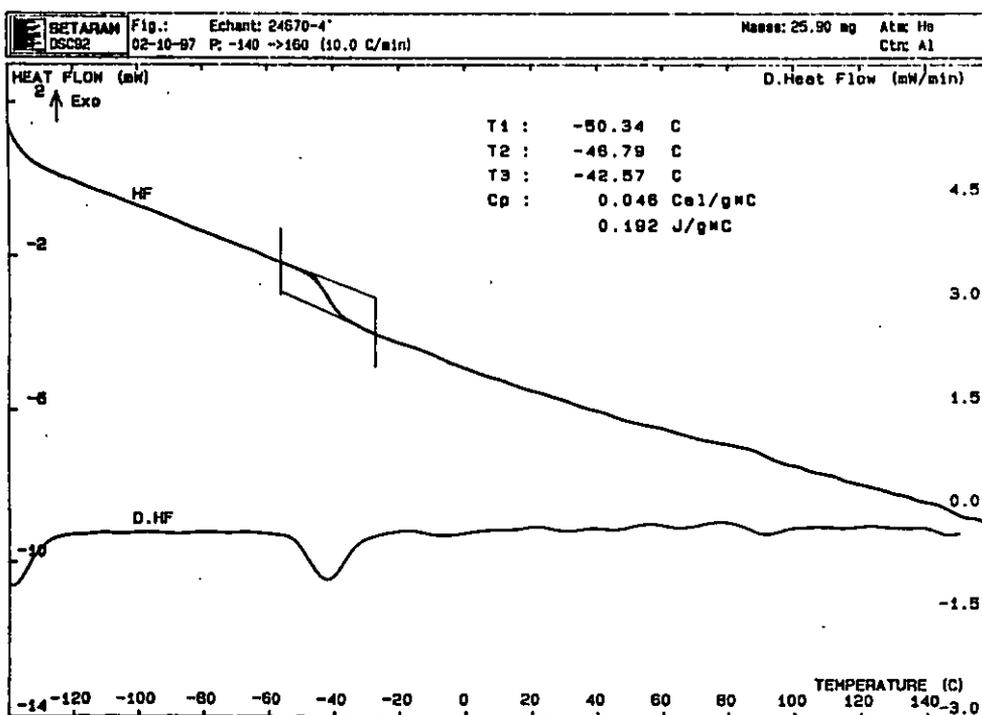


Figura 14. Copolímero en dibloque hidrogenado (47%).

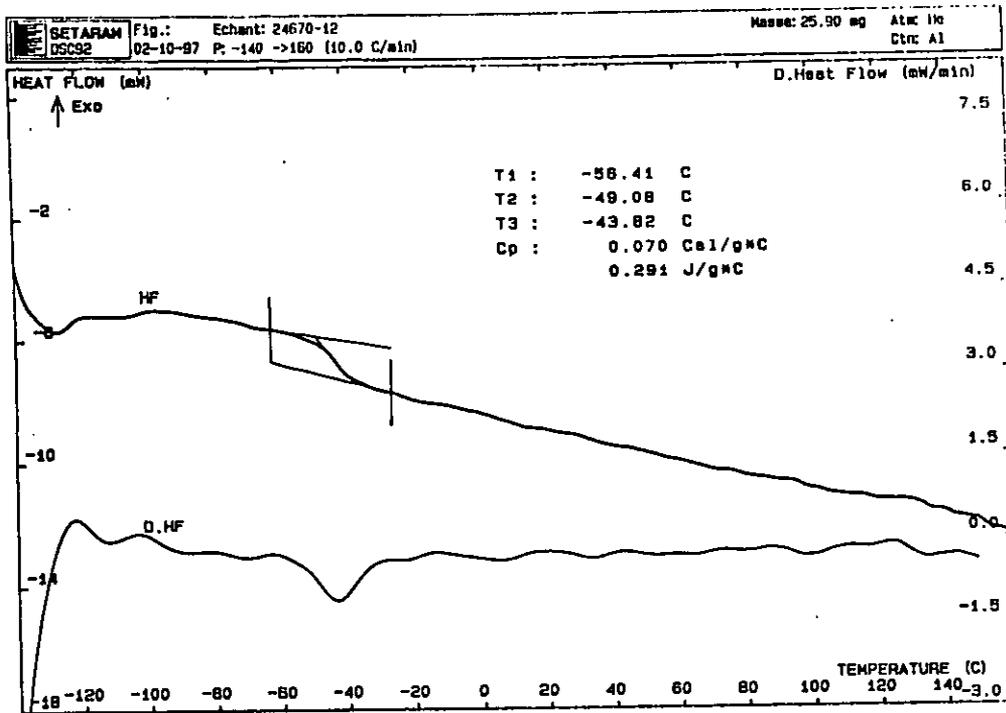


Figura 15. Copolímero en dibloque hidrogenado (62%).

APÉNDICE 3

TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

RESULTADOS DE H¹RMN

Dibloque (Mn~ 50000)

Descripción	% St cal.	% St med.(RMN)	% 1,4 esperado	% 1,4 (IR)	% 1,4 (H ¹ RMN)	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	% Sat. (IR)	% Sat. (H ¹ RMN)
Dibloque	5.78	5.8	84.8	84.8	88.3	9.42	9.43	5.82		
Dibloque hidrog.	~								-	-
Dibloque	18.31	17.1	73.5	74.9	83.8	8.17	6.74			
Dibloque hidrog.	~								-	-
Dibloque	5.78	5.15	47.1	35.1	52.1	47.11	58.42	42.79		
Dibloque hidrog.o	~	-				-	-	-	-	-
Dibloque	18.31	17.68	40.8	40.7	45.4	40.85	41.02	36.97		
Dibloque hidrog.	~	(14.76)							68.7	76.2

Dibloque (Mn~150000)

Descripción	% St cal.	% St med.(RMN)	% 1,4 esperado	% 1,4 (IR)	% 1,4 (H ¹ RMN)	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	% Sat. (IR)	% Sat. (H ¹ RMN)
Dibloque	5.78	5.09	84.8	83.6	93	9.42	10.64			
Dibloque hidrog.	~								-	-
Dibloque	18.31	18.27	73.5	73.8	79.8	8.17	7.88			
Dibloque hidrog.	~								-	-
Dibloque	5.78	6.39	47.1	34.8	49.6	47.11	59.49	44.02		
Dibloque hidrog.	~	(5.33)							70.3	75.4
Dibloque	18.31	18.11	40.8	39.4	45.7	40.85	42.32	36.23		
Dibloque hidrog.	~	(14.3)							86.7	91.9

Tribloque (Mn ~ 50000)

Descripción	% St cal.	% St med.(RMN)	% 1,4 esperado	% 1,4 (IR)	% 1,4 (H ¹ RMN)	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)
Tribloque	18.31		73.5	74.1		8.17	7.62	-
Tribloque hidrog.	~							

Copolímero Al azar (Mn~50000)

Descripción	% St cal.	% St med.(RMN)	% 1,4 esperado	% 1,4 (IR)	% 1,4 H ¹ RMN	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	% Sat. (IR)	% Sat. H ¹ RMN
Al azar	5.78	5.97	47.1	46.8	53.7	47.11	47.44	40.3		
Al azar hidrog.	~	(4.25)							84.3	90.7
Al azar	18.31	19.43	40.8	55.7	53.7	40.85	26.01	26.87		
Al azar hidrog.	~	(15.86)							86.7	92.8

Copolímero Al azar (Mn~150000)

Descripción	% St cal.	% St med.(RMN)	% 1,4 esperado	% 1,4 (IR)	% 1,4 H ¹ RMN	% Vinilos esperado	% Vinilos (IR)	% Vinilos (H ¹ RMN)	% Sat. (IR)	% Sat. H ¹ RMN
Al azar	5.78	6.64	47.1	37.3	52	47.11	44.44	41.32		
Al azar hidrog.	~	(4.97)							72.6	80.4
Al azar	18.31	17.86	40.8	51.9	58.9	40.85	29.83	23.27		
Al azar hidrog.	~	(13.89)							86.5	92.9

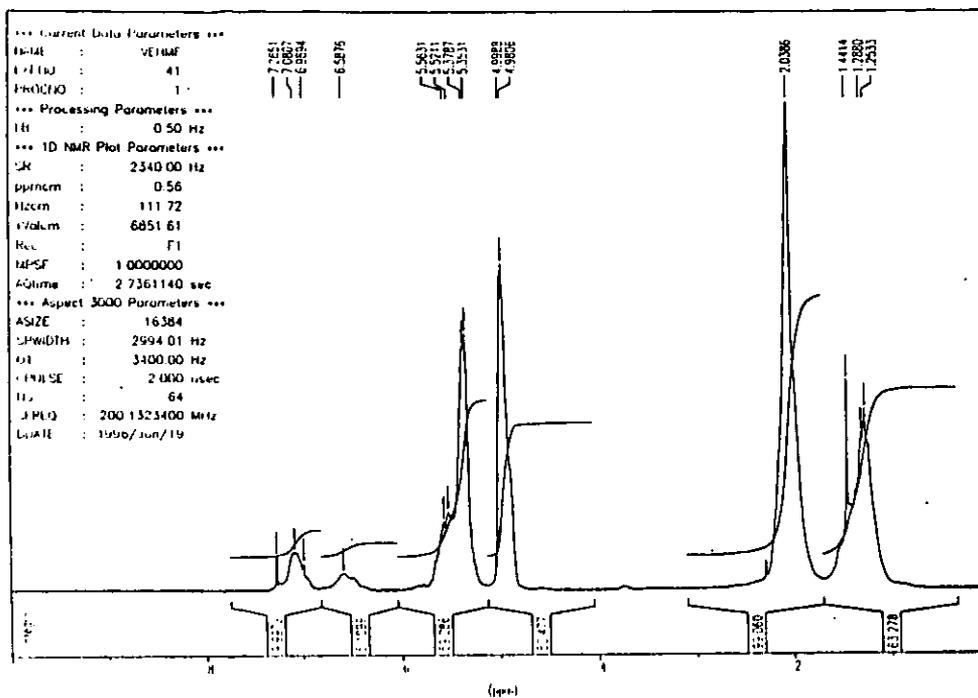


Figura 1. Copolímero en dibloque precursor. Medios vinilos.

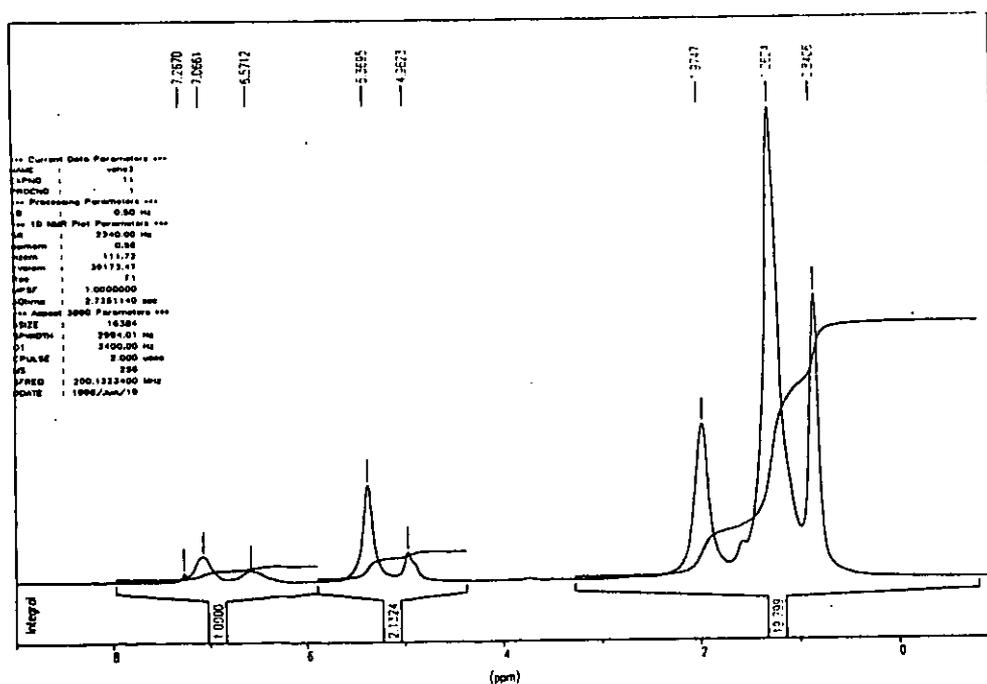


Figura 2. Copolímero en dibloque hidrogenado. Medios vinilos.

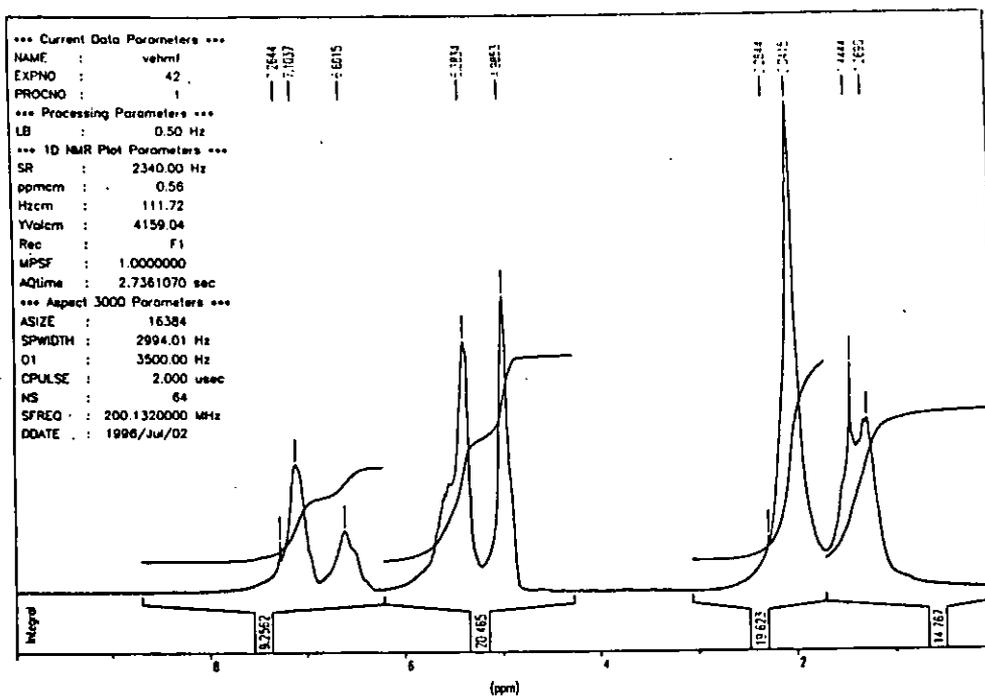


Figura 3. Copolímero en tribloque precursor. Medios vinilos.

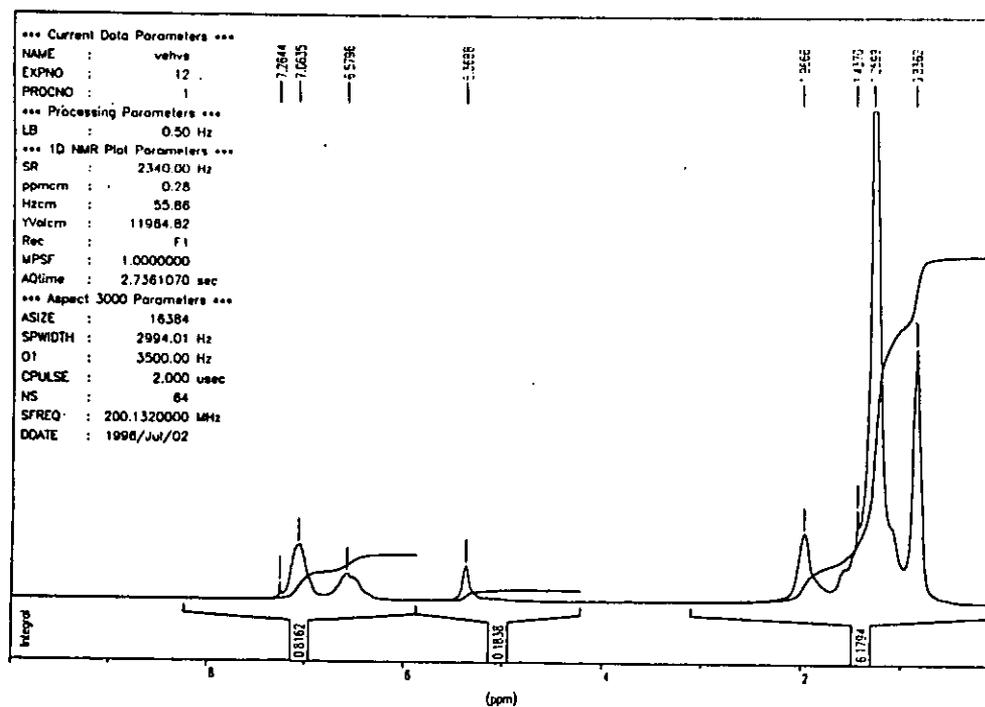


Figura 4. Copolímero en tribloque hidrogenado. Medios vinilos.

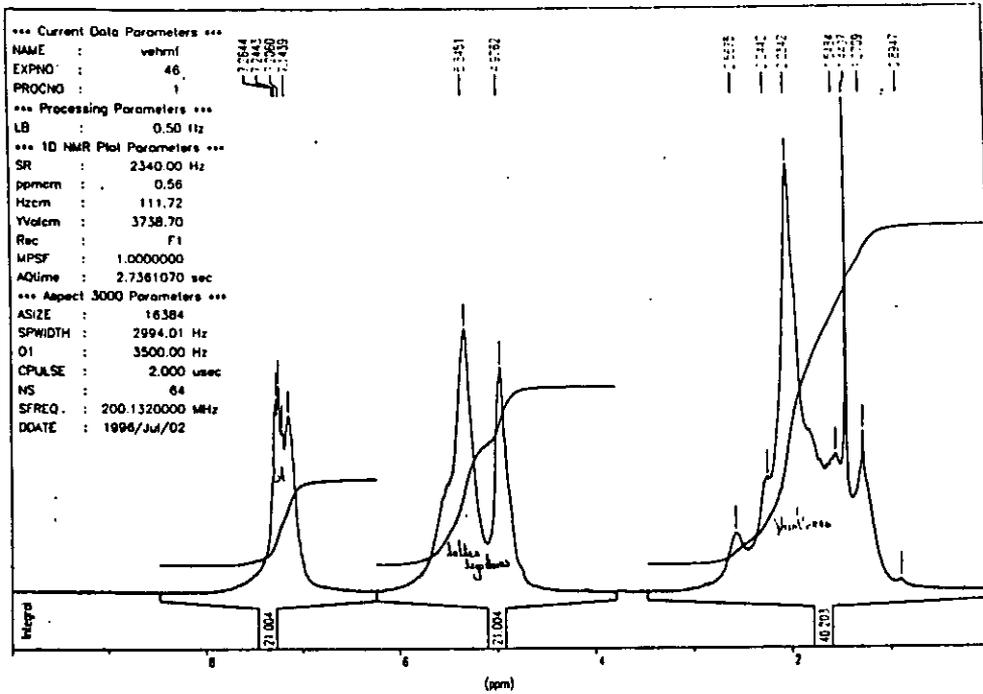


Figura 5. Copolímero al azar precursor. Medios vinilos.

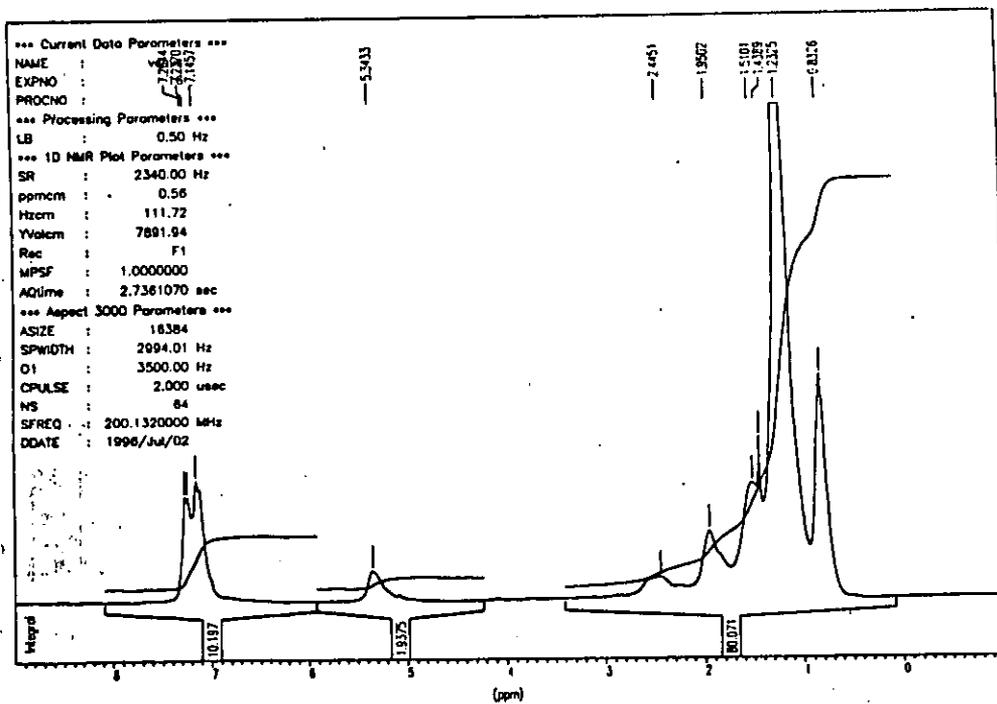


Figura 6. Copolímero al azar hidrogenado. Medios vinilos.

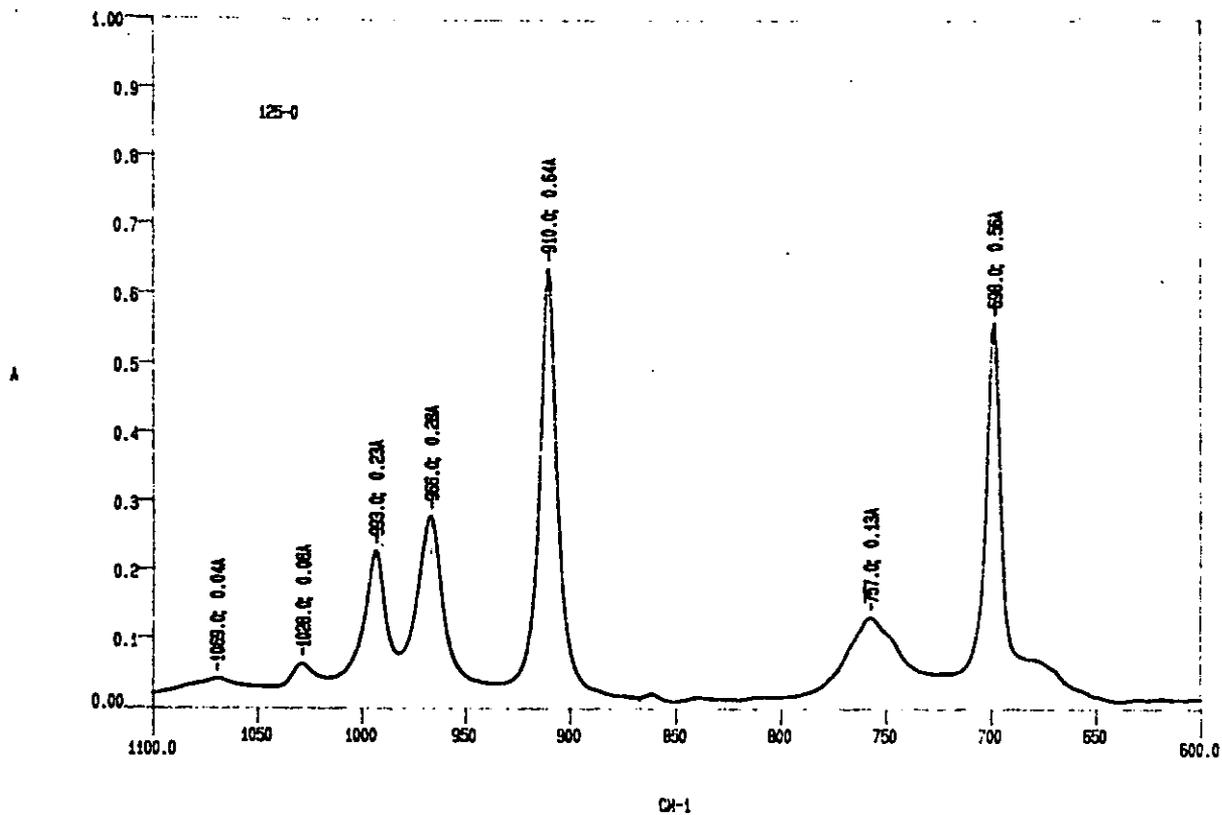


Figura 7. Copolímero en dibloque precursor. Medios vinilos.

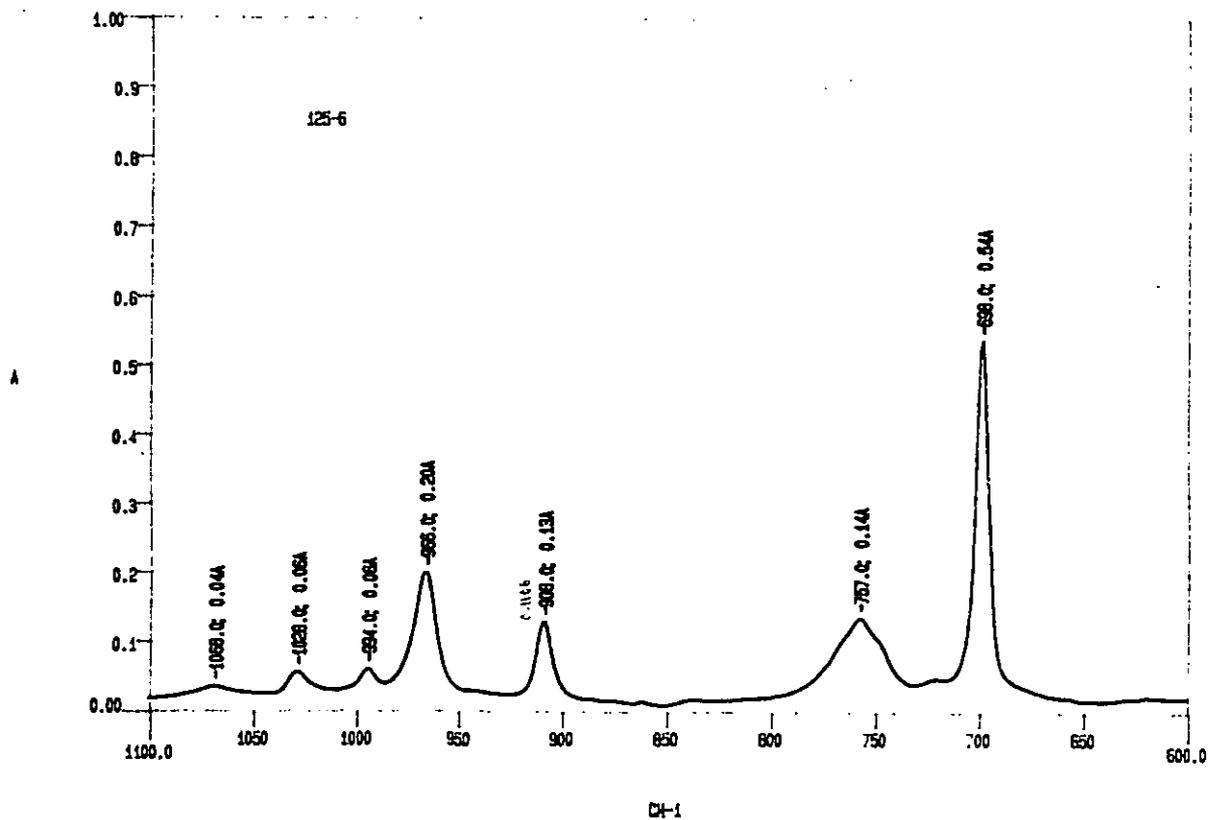


Figura 8. Copolímero en dibloque hidrogenado. Medios vinilos.

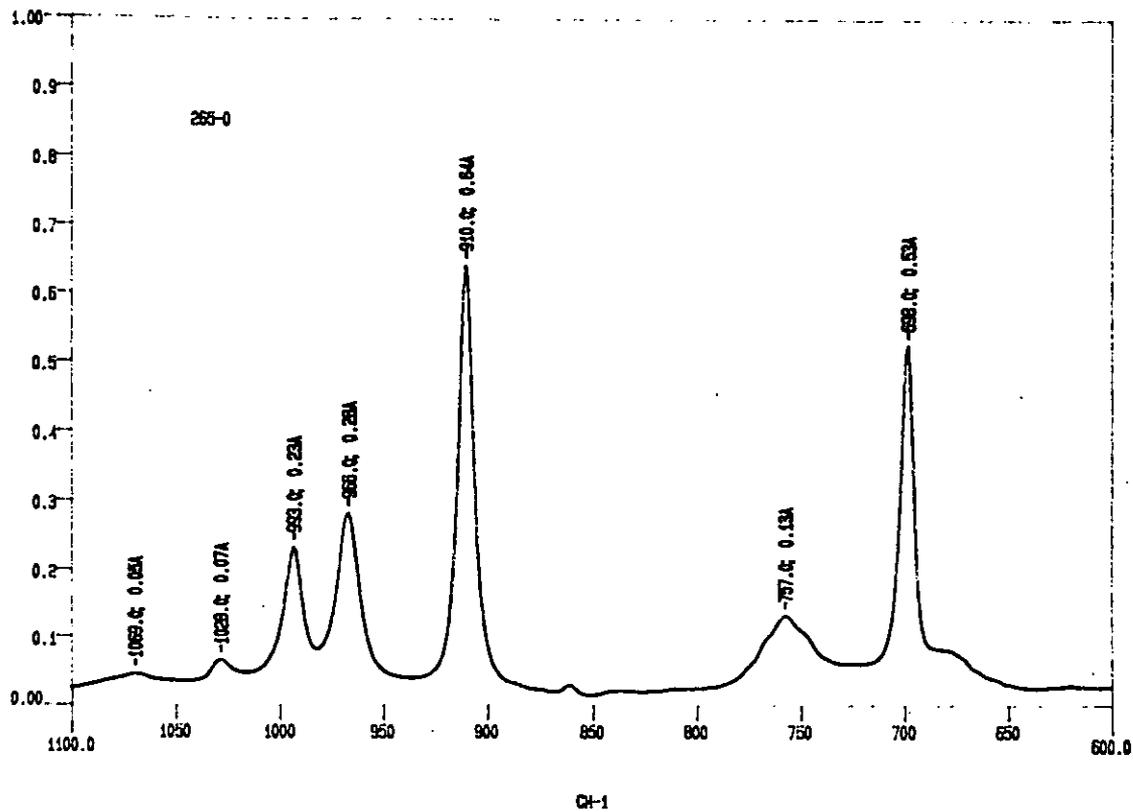


Figura 9. Copolímero en tribloque precursor. Medios vinilos.

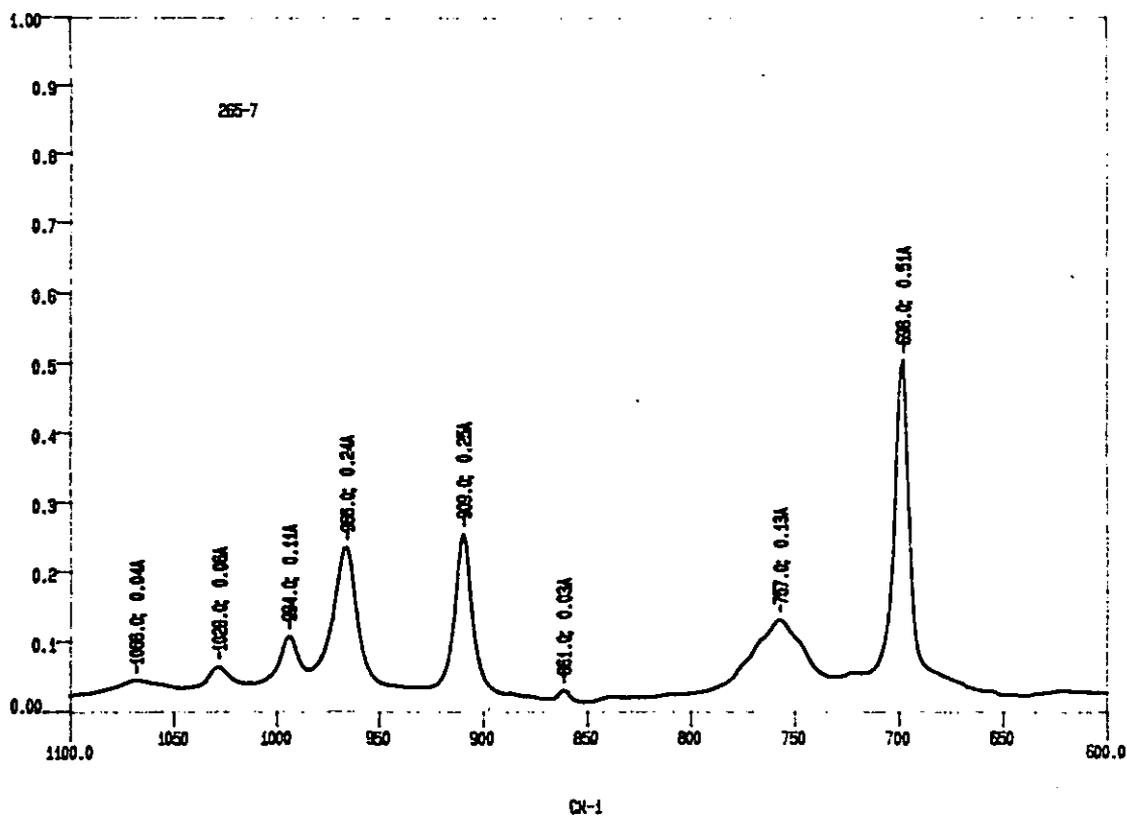


Figura 10. Copolímero en tribloque hidrogenado. Medios vinilos.