



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



FALLA DE ORIGEN

**“ SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
POLIBUTADIENOS FUNCIONALIZADOS CON UN
GRUPO CARBOXILICO TERMINAL ”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
TERESA JAENS CCNTRERAS

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

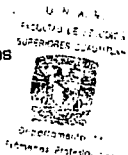
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

"Síntesis y caracterización de polibutadienos funcionalizados con un grupo carboxílico terminal".

que presenta la pasante: Teresa Jaena Contreras
con número de cuenta: 8507885-7 para obtener el TITULO de:
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 1 de Marzo de 1995

PRESIDENTE Dr. Rafael Herrera Nájera
VOCAL M. en C. René Miranda Ruvalcaba
SECRETARIO M. en C. Enrique Angelas Anguiano
PRIMER SUPLENTE Q. Victoria Hernández Palacios
SEGUNDO SUPLENTE Q. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

A GIRSA Co. S.A. de C.V. , por el apoyo otorgado para la realización de ésta Tesis.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por el apoyo invaluable que me ha brindado, por su paciencia, consejos, amistad y por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo donde siempre estuvo manifiesta su gran calidad profesional y humana. Gracias Dr. Rafael por ser una persona bellísima a la cual he tenido la oportunidad de conocer.

A la Maestra Margarita Alonso por su apoyo y su gran calidad humana.

A Lorena Guzmán Robles por su ayuda y amistad invaluable que ha mantenido conmigo desde el primer día de ingreso a la Facultad.

A Vladimir Escobar por su apoyo, por la gran calidez con la siempre nos recibió y por su amistad. A Manuel Gutiérrez Nava y a Cornelio Galicia por su apoyo y tiempo dedicado para la comprensión de éste trabajo. A Pastor Rivero por su cordialidad y apoyo.

Al Dr. Francisco Delgado agradezco su valiosa ayuda y su sincera amistad.

A todo el personal del Laboratorio de Polímeros L-213, conjunto E, U.N.A.M. por el apoyo otorgado para la realización del trabajo escrito.

A todos los sinodales por el valioso tiempo dedicado a la revisión de éste trabajo y por sus acertadas correcciones.

A los maestros que a lo largo de mi vida me han motivado con su ejemplo y sus consejos.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por la oportunidad de realizar mis estudios profesionales.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser centro de saber, formación y de transformación de México.

A Todos, mil gracias.

DEDICATORIA

Al Señor de Señores,

Al Rey de Reyes,

Al Alfa y Omega,

Al único que hace maravillas,

Al que mueve montañas y trasciende

más allá de nuestro conocimiento.

Al que hizo los cielos con entendimiento,

Al que extendió los cielos sobre las aguas,

Al que hizo grandes lumbreras:

el Sol para que señorease el día,

la luna y las estrellas para que señoreasen la noche.

Al Dios único.

Porque tú formaste mis entrañas

¡ Te alabaré y bendeciré, porque

formidables maravillas son tus obras!

A ti Jesús Cristo sea toda la Gloria.

A la memoria de mi Padre.

A mi Madre, Barbara Contreras Perea. A quien está dedicado muy en especial éste trabajo; por ser a la mujer a la que más admiro, por su valentía ante cada situación de la vida, por ser una mujer excepcional. Con éste trabajo quiero darle mi agradecimiento por todo su esfuerzo, por su apoyo, por su ejemplo y su cariño desmedido.

A mis hermanas Araceli y Mary:

Por su apoyo, por sus consejos, por los momentos gratos que juntas hemos pasado, por su valiosa persona y por ser mis amigas.

A mis hermanos Alberto, David y Alfredo:

Por enfrentar cada momento de la vida con gran responsabilidad y entusiasmo.

David: Gracias por tu apoyo, por irradiar la luz de Cristo y por ser el Líder eficaz que Dios hoy necesita.

A mis cuñados y cuñadas Salvador, Arturo, Paty y Delia:

Por su invaluable aprecio y confianza.

A mis sobrinos

Anel, Jaime, Claudia, Dany, Wendy, Christian, Diego, Nancy, Paola, y Betito por dar tanta alegría a la familia y a mi vida.

A Martín:

A quien es amigo inmejorable que en cada momento está cerca, cuya ayuda y consejo he tenido aún en los momentos de duda o incertidumbre. Gracias por el apoyo, la ternura, comprensión, por todo el amor que me has dado; por lo hasta ahora vivido y compartido. Gracias por ser parte de lo que da alegría a mi vida.

A todas mis amigas y compañeros de la 15 ava generación de Química por su apoyo y amistad invaluable.

A la comunidad de Renovación Católica en el Espíritu Santo:

Por buscar a Dios, por ser fuente de conversión, y por ser mi familia espiritual. En especial al grupo de señoritas y jóvenes por el entusiasmo con que acogen la Palabra y por la búsqueda común del Dios Vivo. Gracias por darle tanta alegría a mi vida.

A Todos ustedes dedico ésta Tesis.

ÍNDICE

Resumen	1
I.Introducción	3
II.Objetivos	6
III.Generalidades	7
III.1 Polimerización	7
III.2 Polimerización aniónica	8
III.3 Ventajas de la polimerización aniónica	10
III.4 Mecanismo	11
III.5 Funcionalización	18
III.6 Desventajas de la polimerización aniónica	20
III.7 Funcionalización carboxílica	21
III.8 Utilidad de los polímeros carboxilados	28
III.9 Mecanismo de reacción	28
III.9.1 Mecanismo de reacción de <i>n</i> -BuLi-anhídrido ftálico	28
III.9.2 Mecanismo de reacción de <i>n</i> -BuLi-anhídrido maléico	32
III.9.3 Mecanismo de reacción de <i>n</i> -BuLi-anhídrido succínico	34
III.9.4 Mecanismo de reacción de <i>n</i> -BuLi-epóxido-anhídrido maléico	35
III.9.5 Mecanismo de polimerización del butadieno	37
III.10 Antioxidantes	40
III.11 Técnicas analíticas	43

IV. Métodos	51
IV.1 Reactividad	51
IV.2 Métodos de separación	53
IV.2.1 Cromatografía en capa fina	53
IV.2.2 Cromatografía en columna	54
IV.3 Métodos analíticos	56
IV.3.1 Espectrofotometría de absorción infrarroja con transformadas de Fourier	56
IV.3.2 Valoración química	57
IV.4 Síntesis de Polímeros	60
IV.5 Separación de Polímeros	63
IV.5.1 Coagulación	63
IV.5.2 Extracción	64
IV.6 Caracterización	64
IV.6.1 Espectrofotometría de absorción infrarroja	65
IV.6.2 Cromatografía de exclusión de partícula	65
IV.6.3 Valoración volumétrica de los grupos carboxílicos	66
V. Presentación de resultados y discusión (reactividad)	68
V.1 Reactividad	68
V.2 Cromatografía en capa fina	68
V.3 Cromatografía en columna	68
V.4 Espectrofotometría de infrarrojo con transformadas de Fourier	70
V.4.1 Anhídrido ftálico	70
V.4.2 Anhídrido maléico	78

V.4.3 Anhídrido succínico	79
V.4.4. Anhídrido maléico-epóxido- <i>n</i> -BuLi	86
V.5 Valoración química	90
V.6 Presentación de resultados y discusión (polímeros)	93
V.6.1 Espectrofotometría de absorción infrarroja	93
V.6.2 Cromatografía de exclusión de partícula	95
V.6.3 Reología	96
V.6.4 Valoración química	98
VI. Conclusiones	107
VII. Bibliografía y hemerografía	109

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. Rendimiento de funcionalización obtenido por Phillips P. Co.	26
TABLA 2. Condiciones de reacción	51
TABLA 3. Condiciones de reacción del sistema <i>n</i> -BuLi-epóxido- anhídrido maléico	52
TABLA 4. Disolventes empleados en la cromatografía en columna	55
TABLA 5. Cantidades empleadas en la síntesis de polímeros	61
TABLA 6. Fracciones obtenidas por la cromatografía en columna	69
TABLA 7. Grupos funcionales identificados por FTIR para el anhídrido ftálico y fracciones M1 y M2	70
TABLA 8. Grupos funcionales identificados por FTIR para las fracciones AF1 y AF2	71
TABLA 9. Grupos funcionales identificados por FTIR para el anhídrido maléico y las fracciones AM1 y AM2	78
TABLA 10. Grupos funcionales identificados por FTIR para el anhídrido succínico y la fracción AS1	80
TABLA 11. Grupos funcionales identificados por FTIR para las fracciones AM1 1 y AMI 2.	86
TABLA 12. Resultados de la valoración química	90
TABLA 13. Bandas observadas por FTIR para los polibutadienos	93
TABLA 14. Resultados de GPC de los polímeros	95
TABLA 15. Resultados de Reología de los polímeros	97
TABLA 16. Porcentaje de funcionalización de los polímeros	98

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de infrarrojo del anhídrido ftálico.	73
Figura 2. Espectro de infrarrojo de la fracción M1	74
Figura 3. Espectro de infrarrojo de la fracción M2	75
Figura 4. Espectro de infrarrojo de la fracción AF1	76
Figura 5. Espectro de infrarrojo de la fracción AF2	77
Figura 6. Espectro de infrarrojo del anhídrido maléico	81
Figura 7. Espectro de infrarrojo de la fracción AM1	82
Figura 8. Espectro de infrarrojo de la fracción AM2	83
Figura 9. Espectro de infrarrojo del anhídrido succínico	84
Figura 10. Espectro de infrarrojo de la fracción AS1	85
Figura 11. Espectro de infrarrojo de la fracción AMI 1	88
Figura 12. Espectro de infrarrojo de la fracción AMI 2	89
Figura 13. Determinación de p.f. por DSC	92
Figura 14. Espectro de un polibutadieno	101
Figura 15. Espectro de un polibutadieno funcionalizado	102
Figura 16. Diagrama típico de GPC	103
Figura 17. Comportamiento reológico de los polímeros	104
Figura 18. Comportamiento reológico de los polímeros no funcionalizados	105
Figura 19. Comportamiento reológico de los polímeros funcionalizados	106

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio de la reactividad entre *n*-BuLi y los anhídridos ftálico, maléico y succínico. Los productos de éstas reacciones son caracterizados por Cromatografía en Columna, Cromatografía en Capa Fina, Espectrofotometría de Absorción Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR) y por Valoración Química. El anhídrido mediante el que se obtiene la funcionalidad carboxílica es utilizado posteriormente como agente funcionalizante de polímeros.

También se lleva a cabo la síntesis de polibutadienos mediante la polimerización aniónica, utilizando *n*-BuLi como iniciador. Los polibutadienos son sintetizados con pesos moleculares que van de 5000 a 50 000. La mitad de los polímeros sintetizados son funcionalizados agregando un epóxido al polímero "vivo" y después se hace reaccionar con el agente funcionalizante elegido.

La caracterización de los polibutadienos funcionalizados y no funcionalizados se realiza mediante Espectrofotometría de Absorción Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), Cromatografía de Exclusión de Partícula (GPC), Reología y Valoración Química.

Tanto las pruebas de reactividad como las reacciones de polimerización y funcionalización son llevadas a cabo en un reactor de vidrio y bajo atmósfera de nitrógeno.

Los resultados obtenidos muestran una marcada diferencia entre las propiedades fisicoquímicas de los polímeros funcionalizados con respecto a los polibutadienos sin funcionalizar. El rendimiento de funcionalización mejora notablemente con el empleo del epóxido.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados; se les puede encontrar como plásticos, fibras, elastómeros, adhesivos, caucho natural, proteínas, celulosa, etc. La utilidad de los polímeros va de algo tan simple como fibras textiles hasta algo tan elaborado como partes para computadora ó de un corazón artificial. También son materiales poliméricos la celulosa, la insulina, la información del DNA; todas ellas, sustancias indispensables en los seres vivos.

Por todo lo anterior podemos ver que los materiales poliméricos son de gran importancia, ya que incluso en los procesos vitales están involucrados. Es por ello que resulta trascendental el conocimiento de las condiciones de síntesis y de caracterización en términos de su relación estructura / propiedades; lo cual trae como consecuencia la manipulación, innovación, mejoramiento y formación de nuevos materiales.

Se ha encontrado que uno de los mejores procesos para sintetizar un polímero es la Polimerización Aniónica, en la que se utiliza un iniciador con carácter nucleofílico que genera a su vez, una especie estable con un centro reactivo carbaniónico, la cual reacciona con todo el monómero hasta que éste se termina. También se le llama Polimerización en "vivo" por la ausencia de reacciones espontáneas de terminación y/o transferencia que desactiven a la especie carbaniónica activa ("viva").^{1,8}

Éstas características son muy importantes ya que abren la vía para sintetizar estructuras que son inaccesibles por otros métodos. Así, se pueden obtener estructuras lineales, ramificadas ó cíclicas, todas ellas con un buen control del peso molecular, distribución del peso molecular, y composición del polímero.^{1,5}

La ventaja de tener al polímero "vivo" en el medio de reacción permite manipular la composición de un polímero de tal forma que, incluso se pueden obtener cadenas poliméricas con un grupo funcional. Los grupos funcionales que hasta hoy se ha logrado unir a las cadenas poliméricas son: carboxílico, aminico, hidroxílico, sulfúrico, halógenos, pirrolidinas, cetonas y compuestos fosfóricos, entre otros.

La funcionalización de un polibutadieno con un grupo carboxílico final, se ha logrado adicionando al polímero "vivo" alguna de las sustancias siguientes: CO₂, anhídridos ftálico, succínico y metilhexahidroftálico, entre otros^{5,9,10,16} cada una de ellas bajo condiciones específicas de reacción. Cabe señalar que el rendimiento del polímero funcionalizado puede ser desde muy pequeño hasta 100% dependiendo de la sustancia que se empleó como funcionalizador y de las condiciones de reacción.

La reacción de funcionalización carboxilica puede presentar reacciones laterales^{9,20} por lo que se hace necesario un estudio previo de reactividad entre el *n*-BuLi y los anhídridos escogidos como agentes funcionalizantes: ftálico, maléico y succínico. El anhídrido mediante el cual se obtenga la funcionalidad carboxilica será aplicado como agente funcionalizante de los polibutadienos.

Se ha reportado que al investigar el rendimiento del polímero con grupos carboxílicos finales se emplea un epóxido como el agente que impide las reacciones laterales.^{8,16}

Los polímeros funcionalizados han tenido un gran desarrollo gracias a sus múltiples aplicaciones; se han utilizado como modificadores de resinas epóxicas, adhesivos, compuestos de fibra de vidrio, recubrimientos y llantas especiales para piso mojado.^{12,16} La presencia de grupos funcionales al final de la cadena de polibutadieno permite una mejor incorporación de polímeros funcionalizados con mezclas de polímeros.¹¹

II. OBJETIVOS:

- 1.-Investigar la reactividad del *n*-BuLi con los anhídridos ftálico, maléico y succínico, para seleccionar la especie funcionalizante más adecuada.**
- 2.-Caracterizar los productos de las reacciones anteriores mediante las siguientes técnicas analíticas: Cromatografía en capa fina, Cromatografía en columna, Espectrofotometría de Absorción Infrarroja con Transformadas de Fourier y Valoración Química.**
- 3.-Sintetizar polibutadienos no funcionalizados y funcionalizados de diferentes pesos moleculares. Para los polibutadienos funcionalizados utilizar el anhídrido que dé mejores resultados en el objetivo 1, como agente funcionalizante.**
- 4.-Caracterizar los polibutadienos mediante Espectrofotometría de Absorción Infrarroja, Cromatografía de Exclusión de Partícula, Reología y Valoración Química.**

III GENERALIDADES

III.1 POLIMERIZACIÓN

Una polimerización es el proceso mediante el cual una o más reacciones químicas dan lugar a la formación de un polímero. La palabra polímero viene del griego que significa poli=mucho, mero=parte, es decir, un polímero es una macromolécula formada por la múltiple repetición de unidades pequeñas (partes) llamadas monómeros.

Los procesos de polimerización pueden ser clasificados como: a) Polimerización por pasos y b) Polimerización en cadena.

a) Polimerización por pasos

Este tipo de polimerización se caracteriza porque se lleva a cabo por la adición de un monómero a otro hasta formar el polímero.

Ejemplo:

monómero + monómero = dímero

dímero + monómero = trímero.

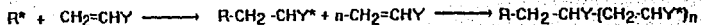
trímero + monómero = tetrámero, etc.

b) Polimerización en cadena

En éste caso se requiere de un iniciador, el cual produce una especie con un centro reactivo R*.

La polimerización en cadena ocurre por la propagación del centro reactivo por adiciones sucesivas de moléculas de monómero.

Ejemplo:



El centro reactivo puede ser un radical libre, un catión o un anión.

III.2 POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

Características Generales:

La polimerización aniónica es un tipo de polimerización en cadena, se caracteriza por el empleo de un iniciador nucleofílico el cual actúa sobre un monómero de carácter electrofílico formando un centro reactivo carbaniónico capaz de reaccionar con otras moléculas de monómero, éste proceso se repite hasta que se agota el monómero.¹

La iniciación debe ser rápida y completa; está estrechamente relacionada con el tipo de iniciador. Para obtener una buena eficiencia se utilizan bases fuertes ya que mientras mayor sea el carácter básico mejor se van a iniciar las cadenas. Así, el OH no inicia la polimerización aniónica mientras que el NH₂ lo hace poderosamente. Las bases más empleadas son los compuestos organo-metálicos, tales como *n*-BuLi, *sec*-BuLi,² etc.

Dependiendo de la naturaleza del disolvente en el que se lleva a cabo la reacción, dos tipos de iniciación pueden ser considerados:

a) Iniciación en solventes hidrocarburos. Compuestos organo-litio, particularmente alquil-litio son ampliamente usados para iniciar la polimerización en éste medio, debido tanto a la solubilidad como a la estabilidad del iniciador en dichos solventes.^{2,3}

b) Iniciación en solventes polares como Tetrahidrofurano (THF). El sodio metálico es el principal compuesto que se utiliza como iniciador en éste tipo de medio, éste se debe a que en compuestos polares el sodio puede transferir más fácilmente un electrón.¹

En la polimerización aniónica se deben emplear monómeros que tengan las características siguientes:

- a) Dobles enlaces reactivos hacia los centros activos carbaniónicos
- b) Que el monómero presente la menor cantidad de sustituyentes posibles ya que el impedimento estérico disminuye la capacidad de éste de polimerizar.
- c) Las moléculas de monómero utilizado no deben tener otros sitios activos hacia las especies reactivas aniónicas, que en caso de estar, desactivarían las cadenas carbaniónicas.

La energía de reacción de éste proceso de polimerización presenta valores positivos lo cual permite la utilización de temperatura ambiente o muy abajo de cero. La temperatura juega un rol complejo en la estructura y reactividad de las especies carbaniónicas. Algunos solventes con constantes dieléctricas medianas exhiben un aumento de dichas constantes a bajas temperaturas de ahí la buena eficiencia incluso a bajo cero grados.

III.3 VENTAJAS DE LA POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA:

La polimerización aniónica también se conoce como polimerización "viva" ya que las cadenas poliméricas no se desactivan con los componentes de la mezcla de reacción, sino que son capaces de reaccionar con todo el monómero presente, vía un proceso de adición (una a una), por lo tanto, las cadenas poliméricas crecen proporcionalmente a la cantidad de monómero consumido. El primer investigador en llamar así a la polimerización aniónica fue Szwarc quien en 1956 señaló que la ausencia de una reacción espontánea de terminación o transferencia permite que la cadena siga creciendo proporcionalmente a la cantidad de monómero adicionado.¹

La alta reactividad de los centros activos y su carácter "vivo"(activo) abre la vía para la síntesis de nuevas estructuras macromoleculares, las cuales son inaccesibles por otros métodos. De tal forma que se pueden sintetizar estructuras lineales, ramificadas o cíclicas, todas ellas con el control de las siguientes variables:

- a) Peso molecular
- b) Distribución del peso molecular
- c) Composición (copolimerización, bloques de polímeros, etc.)
- d) Polímeros con grupos funcionales

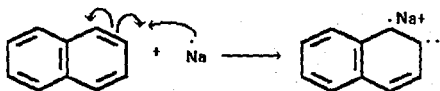
III.4 MECANISMO:

Se han encontrado hasta ahora dos formas de iniciar la polimerización aniónica: por transferencia de electrones y por formación de un carbanión.

a) Transferencia de electrones

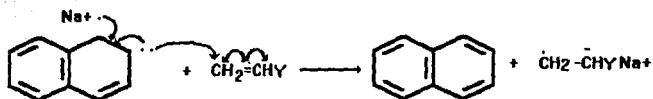
En 1939 Scott señaló en una patente que se forman complejos semi-iónicos entre varios hidrocarburos aromáticos como el naftaleno con sodio metálico y que dichos complejos eran excelentes iniciadores de la polimerización.^{4,5}

Desde los años cuarenta se ha llevado a cabo la polimerización de butadieno e isopreno en la presencia de sodio metálico, pero el mecanismo se ha conocido gracias a las explicaciones de Szwarc⁶ quien encontró que únicamente un ión sodio se adiciona al doble enlace de algún hidrocarburo como el naftaleno:



El anión radical del naftaleno es la especie capaz de iniciar la polimerización de monómeros olefinicos conjugados.

Ejemplo:



El anión del naftaleno actúa como una especie que transfiere electrones al compuesto olefinico, generando así una especie olefinica con un ión radical. Inmediatamente después de agregar más monómero desaparecen los radicales en el sistema, ello debido a que el anión radical dimeriza de la sig. forma:

Dimerización



Los dos aniones en el dímero pueden adicionarse a otra olefina y dar lugar al crecimiento de la cadena. Esta etapa se conoce como etapa de propagación y se representa como sigue:

Propagación



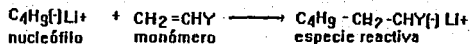
Éstas especies no terminan y crecen proporcionalmente a la cantidad de monómero, se les conoce como polímero "vivo".

b) Formación de un carbanión:

Después de llevar a cabo las polimerizaciones con Na metálico, se investigó una amplia variedad de iniciadores básicos, entre ellos: aminas metálicas como NaNH_2 y $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, alcóxidos, hidróxidos, cianuros, fosfinas, aminas, compuestos organometálicos como el $n\text{-BuLi}$ y $\phi\text{-MgBr}$. Se encontró que los que presentaban mayor eficiencia eran los compuestos organometálicos del tipo $n\text{-BuLi}$.^{7,8} La buena eficiencia que presenta el $n\text{-BuLi}$ se debe a la estabilidad y solubilidad que tiene en los disolventes hidrocarburos

Iniciación.

En la etapa de iniciación se puede hablar de una adición nucleofílica. Se ilustra a continuación:



Propagación

La etapa de propagación involucra el crecimiento de la cadena, se lleva a cabo cuando la especie reactiva actúa sobre más monómero.



Estas especies continúan reaccionando hasta que se termina el monómero, una vez que el monómero ha sido consumido se forma una cadena con un final aniónico estable (vivo).

Terminación

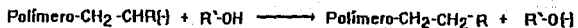
En la polimerización aniónica a diferencia de otros métodos de polimerización está ausente la terminación. La terminación no ocurre espontáneamente a menos que en el medio de reacción se adicionen especies electrofílicas tales como O_2 o CO_2 que actúen con el final aniónico estable.

La etapa de terminación se puede llevar a cabo por varias formas, aprovechando la eatabilidad del carbanión:

- a) Donación de un protón
- b) Sustitución electrofílica
- c) Reacciones intramoleculares
- d) Acoplamiento
- e) Funcionalización

a) Donación de un protón:

Las especies carbaniónicas estables pueden ser desactivadas por todas aquellas sustancias que poseen un átomo de hidrógeno ácido, ya que éste hidrógeno reacciona con el carbanión.¹ De ésta forma, la presencia de agua, ácidos, alcoholes da lugar a la desactivación de la especie carbaniónica y a la terminación de la polimerización dejando un H en lugar de la carga negativa⁷, por ejemplo la reacción con un alcohol sería la siguiente:



b) Sustitución electrofílica:

La terminación mediante la sustitución electrofílica consiste en hacer reaccionar los finales carbaniónicos del polímero con una sustancia más electropositiva que el carbanión. La fuerte basicidad de los centros activos carbaniónicos es responsable de la terminación con electrófilos.

Lo anterior puede ser representado de la siguiente manera:



Donde:

M= monómero
Mt= metal
X= OH,OR y CO

La interacción de sustancias tales como CO_2 y O_2 con los finales carbaniónicos da lugar a la formación de aniones peroxi e hidroxí.

Los aniones peroxi e hidroxí no son tan reactivos como los carbaniones para continuar la propagación de las cadenas presentándose así la terminación ó desactivación de la cadena polimérica. Tanto el CO_2 como el O_2 se pueden presentar como impurezas o bien pueden ser adicionados en el medio de reacción para desactivar el polímero.

c) Reacciones intramoleculares:

Este tipo de reacciones tienen lugar cuando se utilizan monómeros polares que tengan sustituyentes electrofílicos, ya que pueden llevarse a cabo adiciones 1-2 y adiciones 1-4. El iniciador nucleofílico en lugar de atacar al doble enlace de la olefina ataca al sustituyente electrofílico, es decir, se presenta una adición 1-4.^{1,7}

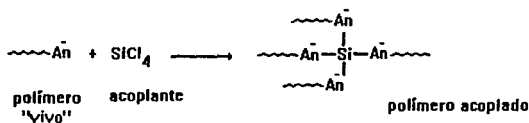
Ejemplo:



El grupo metoxi que se forma a pesar de ser carbaniónico, no es lo suficientemente nucleofílico para continuar la etapa de propagación, dando lugar a la terminación de la polimerización.

d) Acoplamiento

Al tener al polímero "vivo" y adicionar agentes multifuncionales como el SiCl_4 ó 1,6-dibromohexano se obtienen polímeros de estrella ó bien bloques de copolímeros¹; por ejemplo, la reacción de acoplamiento de un polímero con SiCl_4 es la siguiente:



e) Funcionalización:

El polímero "vivo" se puede hacer reaccionar con reactivos específicos a fin de unir un grupo funcional a la cadena polimérica. Este tipo de reacción se conoce como funcionalización y es otra forma de desactivar la cadena polimérica. Dada la importancia que tiene éste tipo de terminación, se detalla por separado.

III.5 FUNCIONALIZACIÓN

El polímero "vivo" se puede hacer reaccionar con reactivos específicos a fin de unir un grupo funcional a la cadena polimérica.

Se pueden usar uno ó más grupos funcionales para unirse al polímero "vivo" en varias formas dependiendo del tipo de polímero "vivo" que se tenga:

a) En la cadena b) Al final de la cadena c) En ambos extremos ["telechético"]



d) Multifuncional



Donde X, Y, Z representan a los diferentes grupos funcionales.

La funcionalización es otra forma de terminación por sustitución electrofílica. La diferencia estriba en que conscientemente se hace reaccionar el final carbaniónico con una especie electrofílica bajo las condiciones adecuadas para obtener el grupo buscado. Los grupos funcionales unidos a las cadenas poliméricas pueden darle a los polímeros así obtenidos propiedades específicas muy diferentes respecto del correspondiente polímero no funcionalizado. Por ejemplo la presencia de grupos carboxílicos e hidroxílicos finales en el caucho permiten una mayor compatibilidad de éste con las sustancias empleadas en la vulcanización.^{9,10}

Los grupos funcionales que hasta hoy se ha logrado unir a las cadenas poliméricas son: grupos carboxílico, amínico, hidroxílico, sulfúrico, halógenos, cetonas, pirrolidinas, compuestos fosfóricos, entre otros.

Cada grupo funcional se une a la cadena polimérica por reacciones y condiciones muy específicas. Cuando ocurren reacciones laterales se disminuye la nucleofilicidad de las especies carbaniónicas, mediante especies tales como el oxirano ó el 1,1-difeniletileno,⁸ lo cual permite obtener el producto deseado.

Las reacciones por medio de las cuales se puede unir el grupo funcional a la cadena polimérica son muy variadas pero podemos mencionar las siguientes:

- La reacción de polímeros aniónicos "vivos" con CO₂; bajo condiciones específicas permite obtener polímeros con funcionalidad carboxílica. Brody, Richards y Szwarc fueron los primeros investigadores que obtuvieron éste tipo de polímeros. También fueron obtenidos por Rempp y Loucheux al hacer reaccionar el polímero "vivo" con los anhídridos ftálico y succínico.⁵

-Polímeros terminados con grupos hidroxilo son fácilmente obtenidos por reacción del polímero "vivo" con óxido de etileno, cetonas o lactonas.^{8,11} Recientemente se ha comprobado que éste tipo de polímeros también se obtienen al hacer reaccionar el polímero "vivo" con la benzofenona y con 4,4-bis-dimetilaminobenzofenona¹² seguido de una posterior hidrólisis.

-La funcionalización amínica al final de la cadena también puede ser obtenida mediante la utilización de aminas de tipo terciario. Para obtener aminas primarias al final de la cadena se emplean grupos protectores para evitar una reacción lateral con los finales carbaniónicos.¹³

Todas las reacciones anteriores pueden ser llevadas a cabo gracias a la amplia conveniencia que representa el tener el polímero "vivo". Esta característica de la polimerización aniónica, bien manejada, es una ventaja considerable respecto a los otros tipos de polimerización.

III.6 DESVENTAJAS DE LA POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

A pesar de que la polimerización aniónica es uno de los procesos más eficientes, también presenta limitantes como las siguientes:

1.-Pocos monómeros, entre ellos estireno y butadieno, polimerizan eficientemente en las condiciones en que se lleva a cabo la polimerización aniónica.

2.-No se pueden utilizar monómeros muy polares como el metil metacrilato o metil vinil cetona ya que reaccionan con el iniciador nucleofílico "desactivándolo", impidiendo el desarrollo de la etapa de propagación.

3.-En ocasiones se tienen que proteger éstos monómeros con sustancias definidas para evitar reacciones laterales y obtener el producto deseado, sin embargo, ello dificulta la síntesis del polímero y su posterior caracterización.

4.-El iniciador utilizado debe ser soluble en solventes hidrocarburos para actuar eficientemente, esto limita el uso de otros iniciadores.

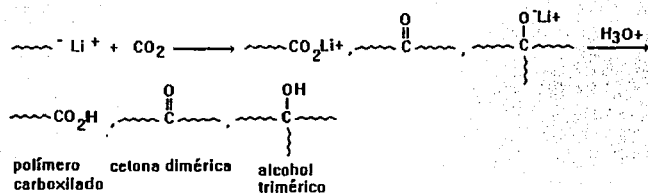
III.7 FUNCIONALIZACIÓN CARBOXÍLICA:

En la literatura se mencionan algunas sustancias de carácter electrofílico las cuales han sido empleadas para obtener la funcionalidad carboxilica final.

Como un medio para apagar o terminar un polímero "vivo" se empleó CO_2 y O_2 , cuando éstas sustancias reaccionaron con los finales de la cadena polimérica se obtuvieron diferentes productos como grupo carboxi e hidroxil final.

De ésta forma, al agregar el CO_2 en exceso, a altas presiones y a bajas temperaturas se observa la formación del grupo carboxílico final. La carboxilación de carbaniones poliméricos usando CO_2 es una de las más usuales reacciones de funcionalización, sin embargo, se presentan algunas reacciones laterales.^{14,15,16} Por ejemplo, cuando se llevan a cabo carboxilaciones con CO_2 de alta pureza usando benceno como disolvente y a bajas temperaturas, el polímero buscado con terminación carboxilica se encuentra contaminado con cantidades significativas de la cetona dimérica y el alcohol trimérico.

Se puede representar lo anterior mediante el siguiente esquema:



El polímero carboxilado, que es el producto buscado, se obtiene únicamente en un 60%, la cetona dimérica se obtiene en un 30% y el alcohol trimérico en un 10%.¹⁶ La obtención de los diferentes productos laterales se debe a la alta nucleofilicidad del carbanión polimérico, ya que es tan reactivo que se adiciona rápidamente a las moléculas de CO₂ que encuentra. Con la finalidad de disminuir la alta reactividad del carbanión se puede emplear oxirano ó 1,1-difeniletileno, entre otros.^{1,16}

Cuando las carboxilaciones son llevadas a cabo en benceno como disolvente, la presencia de bases de Lewis, tales como tetrahidrofurano y trimetiletiléndiamina, el polímero carboxilado se obtiene en un porcentaje mayor al 90%.

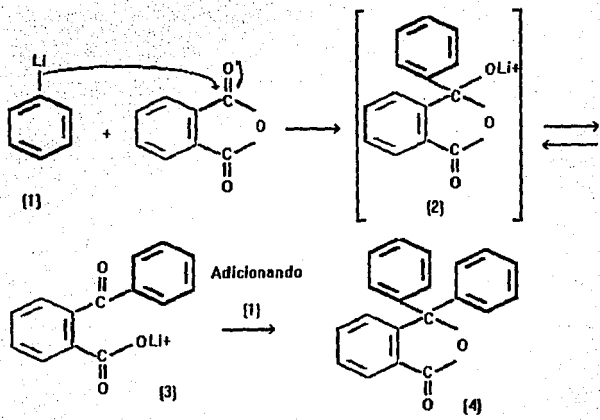
R. P. Quirk y Han Yin^{14,16} hicieron reaccionar el polímero "vivo" con 1,1-difeniletileno, posteriormente agregaron CO₂. El polímero reportado presenta un porcentaje de grupos carboxílicos del 99%, el cual es un porcentaje mucho mayor que cuando no se emplea 1,1-difeniletileno.

Phillips Petroleum Company ha llevado a cabo la carboxilación de poliestiril-litio a bajas temperaturas utilizando ciclohexano como disolvente y técnicas de alto vacío, además de un exceso de 8 veces de CO₂ de alta pureza. El resultado fue un polímero carboxilado al final de la cadena en un 40%. Dado el bajo rendimiento y la posible corrosión del reactor, ésta no resultó ser una buena técnica de síntesis.¹⁷

Además de la utilización del CO₂ como agente funcionalizador, también se ha empleado los anhídridos ftálico, succínico y metil hexahidroftálico.^{5,17}

Como antecedentes tenemos que Weizmann y Wilson^{18,19} investigaron la reactividad de algunos anhídridos con los reactivos de Grignard. Tales reactivos actuaban bien sobre el anhídrido ftálico, sin embargo el fenil litio reaccionaba con mayor eficiencia y menos tiempo. Lo cual originó que en la investigación para obtener la funcionalidad carboxílica se centrara más en la reactividad entre los compuestos organo litio con anhídridos cíclicos en vez de utilizar reactivos de Grignard.

Uno de los primeros investigadores que hizo reaccionar el anhídrido ftálico con un compuesto de organo-litio es William E. Parham²⁰ quien reportó el siguiente esquema de reacción:



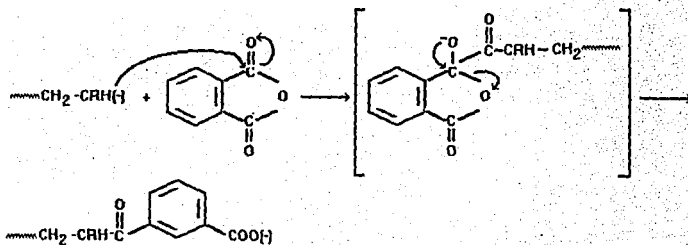
W. E. Parham señaló que el que se obtengan los productos [3] y [4] del esquema anterior, depende de las condiciones de reacción. De tal manera que cuando se agrega un equivalente de anhídrido ftálico a un equivalente de fenil-litio a -78°C el producto principal es el [4] con un porcentaje del 48%.

Cuando se agrega un equivalente de fenil-litio a un equivalente de anhídrido ftálico, es decir, cuando se invierte el orden de adición, el rendimiento del producto [4] disminuye hasta el 9% y el ácido carboxílico [3] aumenta hasta el 35%. El rendimiento del ácido aumenta hasta un 87% cuando se agrega un exceso de anhídrido ftálico con respecto al fenil litio (2:1).

La información anterior resultó de gran ayuda para la utilización de anhídrido ftálico en la síntesis de polímeros funcionalizados, ello debido a que el fenil litio es un organometálico al igual que los iniciadores empleados en polimerización aniónica como el *n*-BuLi

Paul Rempp reportó la utilización de anhídrido ftálico para la α - ω -difuncionalización de polímeros vinílicos. Rempp y Loucheux hacen reaccionar un polivinilo "vivo" con los anhídridos ftálico, acético y succínico con la finalidad de obtener polímeros vinílicos con funcionalidad carboxilica al inicio y al final de la cadena polimérica.⁵

El esquema de reacción es el siguiente:



Entre los resultados obtenidos por Rempp y Loucheux se verificó que el anhídrido acético no fué un buen funcionalizador ya que desactiva al polímero "vivo" al donarle un protón. Para el anhídrido ftálico y succínico encontraron evidencias de funcionalización en el polímero por Espectrofotometría de absorción infrarroja al observar una banda característica del grupo carbonilo a 1700 cm^{-1} y una segunda banda característica de carboxilo a 1350 cm^{-1} .

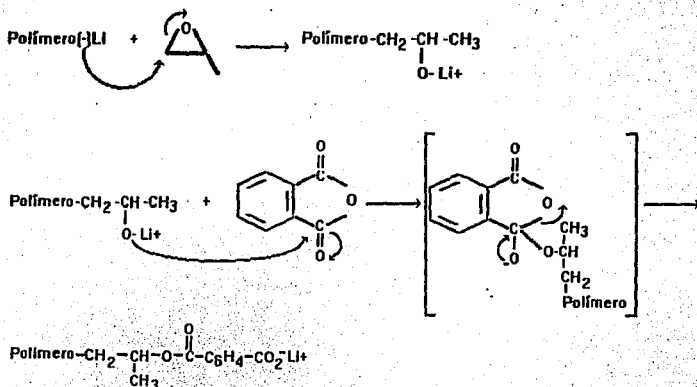
Más recientemente Phillips Petroleum Company investigó la funcionalización carboxilica de un polímero "vivo" con CO_2 ¹⁷ y pudo constatar que se requiere de altas presiones, un eficiente equipo de mezclado y un gran exceso de CO_2 que puede causar corrosión en el reactor. Por todo lo anterior, Phillips Petroleum Company propuso la utilización de los anhídridos ftálico y metil hexahidroftálico como posibles funcionalizadores. Al hacer reaccionar éstos últimos anhídridos con el polímero "vivo" se obtiene lo siguiente:

Grupo funcionalizante	% de funcionalización
Anhídrido ftálico	Menos del 30% de polímero carboxilado
Anhídrido metilhexahidroftálico	50% de polímero carboxilado

TABLA 1. Rendimiento de funcionalización obtenido por Phillips Petroleum Co.

Puesto que se obtiene un alto porcentaje de polímero acoplado debido a la alta reactividad del polímero "vivo", Phillips propone la utilización de un agente que aumente el impedimento estérico como es el óxido de propileno.

El esquema de reacción con el óxido de propileno es el siguiente:



Al utilizar el óxido de propileno el rendimiento del polímero carboxilado aumentó al 43 % con anhídrido ftálico y al 98 % utilizando anhídrido metilhexahidroftálico.

III.8 UTILIDAD DE LOS POLÍMEROS CARBOXILADOS:

Los polímeros butadiénicos con un grupo carboxílico terminal tienen aplicaciones como adhesivos, selladores y modificadores del impacto. Todo esto se debe a que el grupo funcional aumenta la compatibilidad de dicho polibutadieno funcionalizado, con otros polímeros.

En las llantas, los cauchos carboxilados son usados para obtener una mejor mezcla con los materiales de vulcanización como el negro de humo.^{9,10}

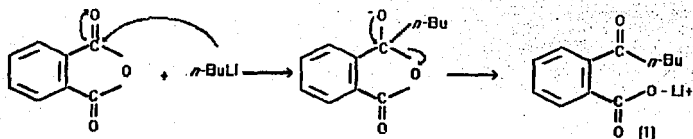
A los plásticos les dan mayor resistencia al impacto, dureza y menor posibilidad de rompimiento.¹¹

III.9 MECANISMOS DE REACCIÓN

III.9.1 MECANISMO DE REACCIÓN DE *n*-BuLi-ANHÍDRIDO FTÁLICO.

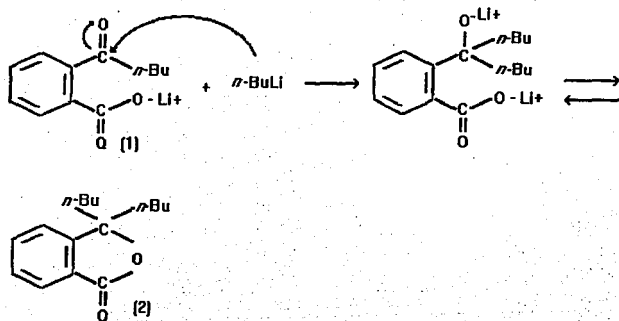
El estudio de la reactividad del *n*-BuLi con anhídrido ftálico requiere de analizar los posibles productos y por lo tanto de proponer un mecanismo de reacción que facilite la investigación.

A continuación se pueden observar las reacciones posibles entre el *n*-BuLi y anhídrido ftálico.



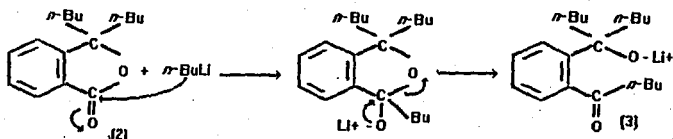
En éste esquema se puede observar que el carácter nucleofílico del butilo le da la capacidad de atacar al carbonilo del anhídrido, que presenta un carácter electrofílico. El par electrónico del doble enlace se deslocaliza, sin embargo, por resonancia regresa y se rompe el enlace C-O, formándose así el carboxílico deseado [1].

Una vez que se ha formado el producto [1] el *n*-BuLi puede atacar al carbono de la cetona produciendo una segunda adición.

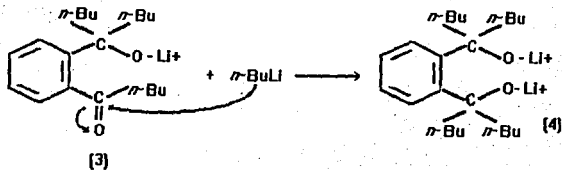


Como se puede observar, el producto formado es un alcohol-ácido, el cual por estabilidad forma la lactona dimérica [2]. La formación de éste producto coincide con lo observado por Parham y algunos otros investigadores.^{20,21,22}

En el producto [2] puede ocurrir un tercer ataque del *n*-BuLi, sobre el carbono del carbonilo, con lo que se tendría una tercera adición. Finalmente el producto que se obtiene, dada su mayor estabilidad, es una alcoxi cetona.

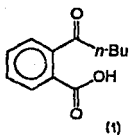


En el producto [3] puede ocurrir una cuarta y última adición, sobre el carbonilo de la cetona, formándose entonces el alcohol tetramérico [4].

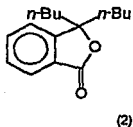


Donde $n\text{-BuLi} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}^+$

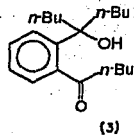
Al agregar agua, alcohol ácido o cualquier otro agente terminador los productos posibles son los siguientes:



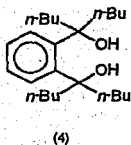
Ácido-2(pentil-1'-carbonil)benzoico.



Dibutilftálico



Butil-2(pentil-1'-butil-1'-hidrox) fenilcetona.

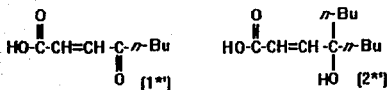


Benceno 1,2(1',1'-dibutil) dimetanol

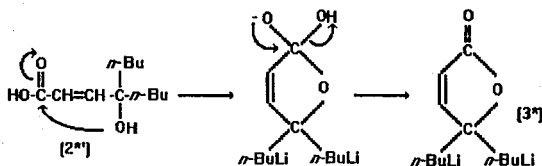
La presencia de todos ó de algunos de los productos depende de las condiciones de reacción como se mencionó anteriormente.^{23,24}

Es importante comentar que las múltiples adiciones del *n*-BuLi se llevan a cabo cuando hay, lógicamente, un exceso del nucleófilo respecto al anhídrido utilizado. Al agregar una cantidad menor de *n*-BuLi respecto al anhídrido ftálico, aunque las probabilidades de las adiciones múltiples son mucho menores, sin embargo, se ha reportado²⁴ que si puede ocurrir una segunda adición sobre el anhídrido ftálico, ésto debido a la alta reactividad del nucleófilo.

El producto [1*] y el producto [2*] después de protonarse quedan de la siguiente manera:



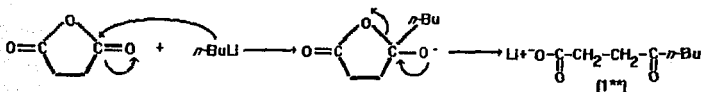
El hidroxíácido [2*] da lugar a la lactona correspondiente, ello se debe a que la lactona es un producto más estable, el mecanismo propuesto es el siguiente:



El producto [1*] de éste mecanismo de reacción es el ácido γ -(butil-ceto)-propenóico. El producto [2*] es el ácido γ -(dibutil-hidroxi)-propenóico, el producto [3*] es la 4,4-dibutil-2-en- γ -lactona.

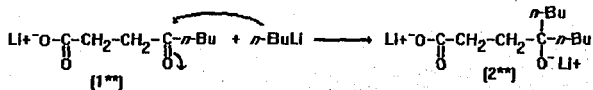
III.9.3 MECANISMO DE REACCIÓN DE *n*-BuLi-ANHÍDRIDO SUCCÍNICO

A continuación se presentan las reacciones entre *n*-BuLi y anhídrido succínico

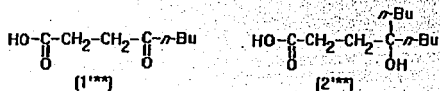


En los esquemas anteriores se puede observar que el butilo ataca al carbono del grupo carbonilo, se deslocalizan los electrones del doble enlace, pero por estabilidad se forma una carboxi-cetona [1**].

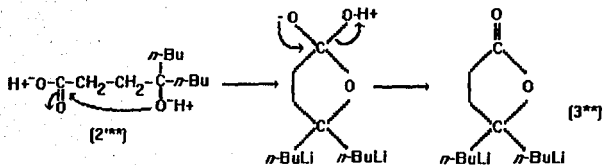
Una vez que se ha formado el producto [1**] puede ocurrir una segunda adición del butilo, el producto obtenido entonces, es un hidroxí-acido [2**], el esquema se muestra a continuación:



Al desactivar la mezcla de reacción con agua, alcohol o ácido el ión Li^+ es reemplazado por un H^+ , siendo los productos:



El hidroxiácido [2^{***}] por estabilidad se puede rearrreglar en la lactona siguiente:



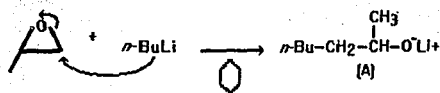
El producto [1^{***}] es el ácido 4-oxa-octanóico. El producto [2^{***}] es el ácido 4-butil-4-hidroxi-octanóico. La lactona [3^{***}] es la 4,4-dibutil-γ-butyrolactona.

El producto buscado en ésta síntesis es el [1^{***}].

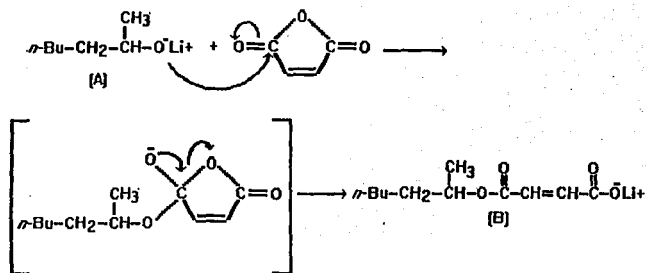
III.9.4.MECANISMO DE REACCIÓN DE *n*-BuLi-EPÓXIDO-ANHÍDRIDO MALÉICO

A continuación se presenta el posible mecanismo de reacción para el sistema *n*-BuLi-óxido de propileno-anhídrido maléico.

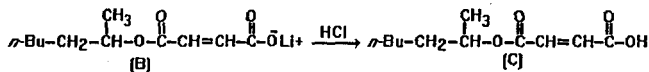
En éste sistema, primero se hace reaccionar el epóxido con el *n*-BuLi, el disolvente en el que se lleva a cabo la reacción es el ciclohexano, el producto obtenido es el alcoholato de litio [A], que se ilustra en seguida:



El alcoholato de litio [A] reacciona, dado su carácter nucleofílico, sobre los carbonilos del anhídrido maléico, los cuales presentan carácter electrofílico. El esquema es el siguiente:



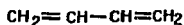
En ésta reacción se puede observar que al atacar el alcoholato de litio sobre el carbonilo se presenta una deslocalización de electrones, sin embargo, por resonancia se forma nuevamente el carbonilo, rompiéndose entonces un enlace C-O. El producto [B] al desactivarse con HCl queda como sigue:



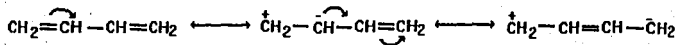
El producto [C] es el buscado.

III.9.5 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN DEL BUTADIENO

La polimerización de los dienos conjugados es de un interés especial. El butadieno es uno de éstos dienos conjugados. Generalmente, el polímero obtenido de un dieno conjugado contiene más de una unidad estructural. La frecuencia relativa de cada unidad está gobernada por la naturaleza del iniciador, las condiciones experimentales y la estructura del dieno. A continuación se representa la estructura del butadieno:



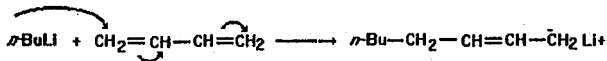
Debido a la presencia de los dobles enlaces conjugados, el butadieno presenta estructuras de resonancia, como las que se muestran enseguida:



Por lo anterior, el butadieno da lugar a polímeros que contienen varias estructuras poliméricas. En la mayoría de los procesos industriales, la polimerización aniónica del butadieno da lugar a polibutadienos con un mayor contenido de estructuras 1, 4 (cis y trans). Sin embargo, debido a que el contenido de enlace vinilo (1, 2) confiere al polímero propiedades elásticas interesantes, las condiciones de reacción se modifican para obtener mayor contenido vinílico.

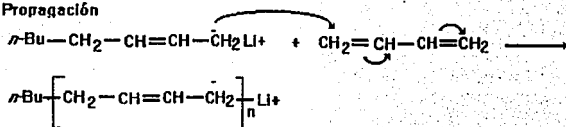
El mecanismo puede ser representado de la siguiente manera.

Iniciación:



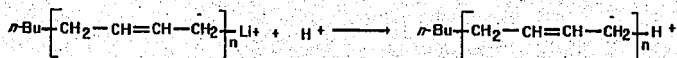
Estructura (1-4)

Propagación



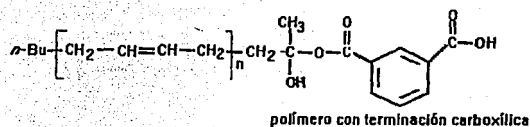
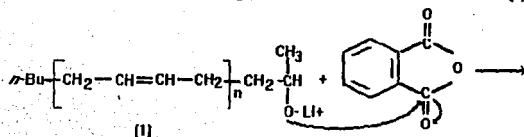
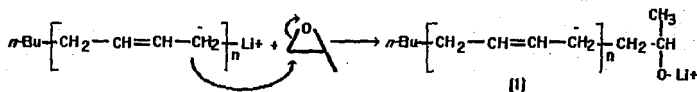
Terminación:

Polímero no funcionalizado



Cuando la terminación se lleva a cabo mediante la funcionalización vía la adición secuencial de óxido de propileno y anhídrido ftálico, se obtiene la carboxilación del polibutadieno; el mecanismo propuesto es el siguiente:

Polímero funcionalizado:



III.10 ANTIOXIDANTES:

Un antioxidante es definido como una sustancia que se opone a la oxidación o que inhibe las reacciones promovidas por oxígeno o peróxidos. En el caso específico de antioxidantes para polímeros, son sustancias que retardan la oxidación atmosférica o los efectos degradativos de la misma. En la protección de polímeros los antioxidantes son utilizados en proporciones relativamente pequeñas, que van de 0.05 a 1 %.

Para evitar la degradación de los materiales poliméricos y/o la modificación de sus propiedades fisicoquímicas se hace uso de los antioxidantes. Los antioxidantes se emplean como especies estabilizadoras en plásticos, cauchos, fibras, y adhesivos. La protección de polímeros es necesaria durante su procesamiento y almacenamiento. Puesto que la oxidación es un proceso por radicales libres se hace uso de moléculas capaces de combinarse con los mismos para dar especies estables incapaces de reaccionar posteriormente.²⁸

Dentro de los antioxidantes más comúnmente empleados se encuentran las quinonas, los fenoles y las diarilaminas.

La degradación de un polímero resulta en cambios notables en su estructura y propiedades fisicoquímicas. Algunos factores degradantes de un polímero que pueden prevenirse mediante el uso de los antioxidantes son: el calor, la radiación o agentes químicos como el oxígeno atmosférico y la humedad.

Siendo la oxidación atmosférica uno de los principales agentes degradantes de los polímeros, se considera que es importante conocer el posible mecanismo en que ataca a un polímero. La oxidación es un proceso en cadena que se muestra a continuación.

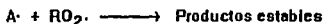
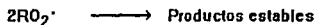
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Donde: RH=Cadena polimérica
 AH=Antioxidante
 O₂=Oxígeno atmosférico
 R=Cadena polimérica inestabilizada

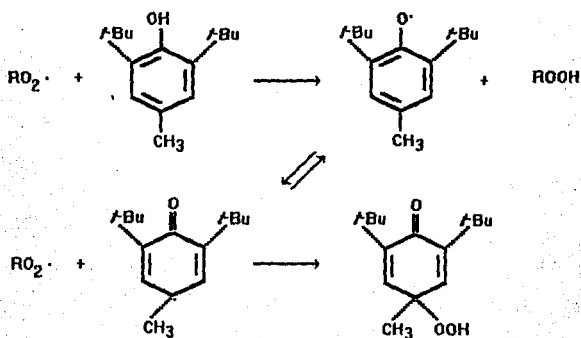
El enlace C-H es susceptible de ser atacado al igual que el doble enlace por el oxígeno atmosférico, causando fracturas de la cadena, rompimiento de los enlaces o formación de grupos que contengan oxígeno, como por ejemplo el H₂O₂.

Los polímeros funcionalizados, dado que presentan un grupo polar tienen una gran afinidad con la humedad del medio, por lo tanto, los polímeros funcionalizados deben ser protegidos con antioxidantes.

Dos importantes consideraciones que se deben tener en cuenta para seleccionar un antioxidante son su toxicidad y la formación de color. Para los cauchos uno de los antioxidantes más comúnmente empleados es el BHT (2,6-di-tert-butil para cresol).

Dicho antioxidante es capaz de proteger un caucho insaturado al estar en cantidades tan pequeñas como 0.1 %.

Un ejemplo de como funciona el BHT es el siguiente:



En el presente trabajo se utiliza al BHT como antioxidante.

III. 11 TÉCNICAS ANALÍTICAS (REACTIVIDAD)

A continuación se describe brevemente el fundamento de las técnicas analíticas utilizadas en la presente tesis.

a). Cromatografía en capa fina y en columna

La cromatografía es un método de separación de una mezcla de sustancias en sus componentes. Ésto se lleva a cabo haciendo un equilibrio heterogéneo establecido durante el flujo de un solvente llamado fase móvil a través de una fase fija (estacionaria). En la cromatografía se presentan fenómenos de adsorción, reparto, capilaridad, afinidad, etc.

La cromatografía en capa fina es una de las técnicas analíticas más comúnmente empleadas para la separación e identificación de sustancias. Ésto se debe a que gran número de muestras pueden ser separadas, tiene alta sensibilidad, facilidad de separación y bajo costo. Generalmente se le emplea para: a) Checar la pureza de una sustancia, b) Para separar e identificar los componentes de una mezcla ó c) Para obtener un análisis cuantitativo de cada uno de los componentes presentes.

En la cromatografía en capa fina las fases estacionarias más comúnmente empleadas son alúmina y sílica gel; se presentan tanto fenómenos de absorción como de capilaridad.

La muestra se coloca en la fase estacionaria y la fase móvil va a fluir gracias al fenómeno de capilaridad. La separación ocurre cuando una sustancia de una mezcla es más fuertemente adsorbida por la fase estacionaria que los otros componentes de la mezcla. Puesto que la adsorción es esencialmente un fenómeno de superficie, el grado de separación depende del área superficial del adsorbente, por ello se hace énfasis en la utilidad de adsorbentes con tamaño de partícula muy pequeños.²⁶

La cromatografía puede ser llevada a cabo en capas o en columna. En la cromatografía en columna el medio adsorbente o fase estacionaria es colocada en un tubo, se agrega posteriormente la sustancia a analizar y finalmente la fase móvil que fluye por gravedad. La fase estacionaria debe ser capaz de detener los diferentes componentes de una mezcla en forma diferencial; la fase móvil va a acarrear a un compuesto determinado por afinidad.

Puesto que tanto la cromatografía en columna como en capa fina son cromatografías de líquidos se les puede emplear acopladas. La cromatografía en capa fina puede ser utilizada como técnica piloto para seleccionar la mejor combinación de fase móvil y fase estacionaria para la columna.

b). Espectrofotometría de absorción infrarroja con transformadas de Fourier.

La energía total de una molécula, en la materia, está dada por contribuciones de la energía rotacional, vibracional, y electrónica. Cuando la materia interactúa con la radiación electromagnética los cambios vibracionales y rotacionales son muy específicos originando absorción de la energía aplicada. Ésta absorción puede ser observada en el espectro del material.

El espectro electromagnético es muy amplio, se ha encontrado que la energía con diferentes frecuencias tiene una aplicación analítica útil al ser inducida sobre los materiales a analizar. La radiación infrarroja se sitúa dentro del espectro electromagnético en la región comprendida entre 10^{-4} y 10^{-6} nm, al ser aplicada sobre la materia produce movimientos vibracionales que pueden ser de alargamiento, de zig-zag, balanceo, etc. Dichos movimientos pueden ser registrados y es así como las bandas que se observan en un espectro de infrarrojo están indicando las diferentes frecuencias de absorción de un material específico. Como existen diferentes longitudes de enlace, se va a necesitar también diferentes longitudes de onda para originar movimientos vibracionales, es por ello que la radiación infrarroja permite analizar los diferentes grupos funcionales que forman a un material específico.²⁷

La Espectrofotometría de infrarrojo puede ser utilizada también para la caracterización de materiales poliméricos. En el caso de los polímeros funcionalizados presenta la ventaja de que detecta fácilmente la presencia de un grupo diferente al del polímero.

c). Valoración química en un medio no acuoso

La valoración química en un medio acuoso ha sido ampliamente utilizada en química orgánica, ya que muchos productos de reacción son insolubles en agua de ahí que se les solubilice en un disolvente menos polar y ésto permite realizar la cuantificación del grupo funcional deseado.

La determinación de los grupos funcionales son extensamente usadas para el análisis de los polímeros que tengan especies químicamente activas.

Éstos procedimientos involucran la medición directa de una función activa, utilizar una reacción química para proporcionar un grupo fácilmente medible ó determinar la cantidad de un reactivo específico utilizado en reaccionar con el grupo funcional.

Las técnicas más usuales para el análisis de los grupos funcionales emplean la valoración potenciométrica, la cual ha sido ampliamente revisada y se ha encontrado que se pueden determinar grupos hidroxílicos, amínicos, carboxílicos, etc.²⁸

La valoración es ampliamente utilizada para para la determinación de las funciones ácidas o básicas utilizando técnicas visuales con un indicador ó bien potenciométricas, coulombimétricas, conductimétricas, amperométricas, turbidimétricas.

En el caso de los grupos carboxílicos la técnica empleada implica disolver al polímero en un disolvente adecuado, agregar un indicador visual y valorar con KOH alcohólico previamente estandarizado. Éste tipo de valoración puede ser llevada a cabo también potenciométricamente.²⁸

d). Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Técnica analítica utilizada para determinar el peso molecular de los polímeros.

La cromatografía de permeación en gel es una técnica de cromatografía de líquidos. consiste en la separación de moléculas de diferentes tamaño, mediante una serie de columnas empacadas (generalmente de esferas semirrígidas de poliestireno reticulado con divinilbenceno e hinchadas con un disolvente) con diferente tamaño de poro; la detección de las fracciones poliméricas en el eluente se hacen con detectores como: el diferencial de índice de refracción, el de espectroscopia de ultravioleta, el infrarrojo, el evaporativo, el viscosímetro, entre otros.

Típicamente se obtiene una gráfica de la respuesta contra el tiempo ó volumen de elución. La obtención de los pesos moleculares se lleva a cabo por la comparación de los tiempos de elución de la muestra con los de fracciones de peso molecular conocido (curva de calibración) en las mismas condiciones de operación (flujo y temperatura).³⁰

El poliestireno es uno de los polímeros más usados como muestra patrón ya que puede sintetizars en un rango amplio de pesos moleculares y con una distribución de pesos moleculares estrecha.

Las variables determinadas con éste tipo de análisis en los polímeros son:

$$M_n = \sum NiMi / \sum_{i=1} Ni$$

El peso molecular ponderado promedio M_w es el promedio de la suma de las fracciones en peso de cada especie por su peso molecular y se expresa como:

$$M_w = \sum NiMi^2 / \sum_{i=1} NiMi$$

La relación M_w/M_n es una medida de la polidispersidad de las especies poliméricas en la muestra, y se correlaciona con las propiedades de los polímeros. Polímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha tienen valores de 1.05 a 1.2; pueden obtenerse polímeros con polidispersidades tan altas como $M_w/M_n=10$ y ésto depende del tipo de polimerización empleado. Así, en polimerización aniónica se obtienen distribuciones de pesos moleculares estrechas y ésta es otra de sus ventajas.

d). Reología

Técnica empleada para caracterizar el comportamiento de los polímeros tanto funcionalizados como no funcionalizados.

La Reología es la ciencia de la deformación y el flujo de los materiales. La deformación de un cuerpo puede ser dividida en dos tipos generales:

1. Deformación espontáneamente reversible llamada elasticidad.
2. Deformación irreversible llamada flujo.

El trabajo usado en deformar un cuerpo perfectamente elástico es recuperado cuando el cuerpo es regresado a su forma original indeformada; mientras que el trabajo usado para mantener un flujo es disipado como calor y no es mecánicamente recuperable.³¹

La elasticidad corresponde a una energía mecánicamente recuperable, en tanto que el flujo viscoso corresponde a la conversión de energía mecánica en calor.

En la reología, las propiedades mecánicas de todos los cuerpos pueden ser descritas en términos de las contribuciones elásticas, viscosas y de inercia.

El corte es un tipo de deformación muy importante en reología. El corte simple puede ser considerado como un proceso en el cual capas infinitamente delgadas de fluido se deslizan unas sobre otras.

El estudio reológico de los polímeros es complejo ya que muestran un comportamiento que no es ideal. Las propiedades reológicas dependen del grado de elasticidad, el peso molecular, la estructura del polímero, la concentración de varios aditivos y de la temperatura.

IV. METODOS

La presente Tesis se desarrolló en dos etapas; cada una de las cuales implicó un trabajo de síntesis y otro de caracterización de los productos obtenidos. Brevemente pueden identificarse como sigue:

- 1) Reactividad y caracterización
- 2) Síntesis de polímeros y caracterización.

IV.1 REACTIVIDAD

La reactividad de *n*-BuLi-anhídrido ftálico se llevó a cabo en un reactor de 1 galón, donde se utilizó ciclohexano como disolvente y se valoraron previamente los venenos con *n*-BuLi.³²

El anhídrido ftálico se solubilizó en ciclohexano y se inyectó al reactor donde después de alcanzar la temperatura de reacción se adiciona el *n*-BuLi lentamente.

El procedimiento anterior se repite para estudiar la reactividad entre *n*-BuLi-anhídrido maléico y *n*-BuLi-anhídrido succínico.

Las pruebas de reactividad se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Sustrato	Relación anhídrido- <i>n</i> -BuLi	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min.)
Anh. Ftálico	(1:4)	Ciclohexano	50	30
Anh. Ftálico	(1:2)	"	70	30
Anh. Maléico	(1:2)	"	70	30
Anh. Succínico	(1:2)	"	70	30

TABLA 2. Condiciones de reacción

Otra prueba de reactividad llevada a cabo es la del sistema *n*-BuLi-epóxido-anhídrido maléico; en éste caso se hace reaccionar primero el *n*-BuLi con el óxido de propileno utilizando ciclohexano como disolvente, atmósfera de nitrógeno y una relación de iniciador-epóxido 1/1.

El producto [A]**, formado de la reacción anterior, reacciona a su vez con anhídrido maléico, las condiciones se detallan a continuación:

Sustrato	Relación producto [A]/sustrato	Solvente anhidro	Temperatura °C	Tiempo min
Anhídrido maléico	(1/4)	Ciclohexano	70	30

TABLA 3. Condiciones de reacción del sistema *n*-BuLi-epóxido-anhídrido maléico.

El ciclohexano antes de ser utilizado fué percolado en columnas de Al₂O₃ para eliminar la humedad.

Anhídridos: ftálico, maléico y succínico 98 % pureza.

Atmósfera: Inerte

Una vez concluida la reacción de síntesis se desactiva cada uno de los sistemas con HCl 0.1M.

Al desactivar con HCl inmediatamente se forman dos fases.

** Ver mecanismo III.9.4

IV.2 MÉTODOS DE SEPARACIÓN

Después de desactivar el medio de reacción con HCl, para cada uno de los anhídridos, las dos fases formadas fueron separadas con un embudo de extracción.

IV.2.1 Cromatografía en capa fina.

Cada una de las fases orgánicas se concentró mediante una destilación a vacío.

Una vez que se encuentra concentrada la fase orgánica, se realiza la cromatografía en capa fina para cada uno de los sistemas.

El procedimiento seguido se menciona a continuación:

- 1.- Se recortaron las placas de alúmina y se le agrega una pequeña gota de la mezcla de reacción.
- 2.- Las placas se colocaron en una cámara cromatográfica de vidrio bien cerrada
- 3.- Se observó que sucede con cada uno de los disolventes siguientes: n-hexano, n-hexano- CHCl_3 (1:1), CHCl_3 , CHCl_3 - Me_2CO (1:1), Me_2CO , Me_2CO - MeOH (1:1), MeOH .
- 4.- Como reveladores se emplearon cámara de iodo y lámpara de luz ultravioleta.

El plaqueo se realizó con la finalidad de encontrar el disolvente que permita una mejor separación de la mezcla de reacción y así poderlo extrapolar a la Cromatografía en columna.

A cada uno de los anhídridos, disueltos en ciclohexano, también se les realizó un plaqueo con los disolventes mencionados anteriormente para caracterizarlos y utilizarlos como sistema de referencia.

Las condiciones de la Cromatografía en capa fina fueron las siguientes:

* Placas de Al_2O_3 .

* Cámara cromatográfica.

* Disolventes:

n-hexano, CHCl_3 , Me_2CO , MeOH ; todos grado analítico.

AcOEt grado HPLC

* Temperatura 20°C

IV.2.2 Cromatografía en Columna

Una vez concentrada la mezcla de reacción y después de haber identificado el mejor disolvente, las mezclas de reacción se separaron, mediante la Cromatografía en columna.

La columna de vidrio de 50 cm. de largo y 3 cm. de diámetro se empacó con una pasta de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CHCl}_3$.

La mezcla de reacción se agregó lo más concentrada posible y se eluyó con los disolventes seleccionados.

En la Tabla 4 se muestran los solventes utilizados para la separación de productos via cromatografía en columna.

Disolventes empleados.	Anh. Ftálico- <i>n</i> -BuLi	Anh. Maléico- <i>n</i> -BuLi	Anh. Succínico- <i>n</i> -BuLi
CHCl ₃	-----	+	-----
CHCl ₃ -Me ₂ CO (1:1)	+	+	+
Me ₂ CO	+	+	+
Me ₂ CO-MeOH (1:1)	+	+	+
MeOH	+	+	+
MeOH-AcOEt (1:1)	+	+	+

TABLA 4. Disolventes empleados en la Cromatografía en Columna

Conforme se fueron obteniendo las fracciones se realizó un plaqueo de las mismas, ésto con la finalidad de observar la separación de los diferentes productos de reacción.

Las fracciones fueron concentradas mediante una destilación a vacío. Aquellas fracciones que presentaban un mismo compuesto se juntaron en un matraz bola y se concentraron. Las fracciones que presentaban compuestos diferentes se concentraron cada una por separado.

Las condiciones de la cromatografía en columna fueron:

- * Fase estacionaria: Al_2O_3
- * Disolventes grado analítico.
- * Temperatura 20 °C
- * Alícuotas 25 ml.
- * Reveladores: cámara de iodo y lámpara de luz ultravioleta.

IV.3 MÉTODOS ANALÍTICOS:

IV.3.1 Espectrofotometría de absorción infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR).

El análisis cualitativo de las materias primas y de los productos de reacción se realizó vía FTIR puesto que permite identificar las bandas características de cada grupo funcional. Los espectros de infrarrojo de las materias primas son utilizados como sistemas de referencia.

La preparación de las muestras fué la siguiente:

Una pequeña cantidad de las fracciones elegidas se coloca con un capilar en un cristal de NaCl, formando una película. El disolvente se evapora colocando el cristal en una parrilla o en la estufa a baja temperatura.

El cristal se coloca en una placa y se introduce en el Espectrofotómetro de infrarrojo, se traza el espectro y se observa.

Cuando los disolventes en los que se encuentra nuestra muestra son próticos o muy polares como el MeOH y AcOEt pueden atacar a los cristales de NaCl, en éstos casos se puede proceder de la siguiente forma:

1. Evaporar el disolvente en un vaso de precipitados, lo que queda en el vaso se solubiliza con un disolvente que no ataque al cristal
- 2.-Realizar la película de nuestra muestra en un cristal de AgBr

Puesto que los anhídridos son sólidos, se procedió a moler una pequeña cantidad de éste con KBr anhidro y se prepara una pastilla comprimida, que se coloca en una placa y posteriormente se introduce en el Espectrofotómetro.

Las condiciones fueron las siguientes:

- * Espectrofotómetro FTIR Nicolet 1430.
- * Atmósfera inerte

IV.3.2 Valoración Química

La mezcla de reacción fué analizada también por valoración química, aprovechando la reactividad de una base tal como KOH con el H⁺ de los ácidos carboxílicos.

Debido a que la mezcla de reacción se encuentra en un disolvente, se procede a concentrarla, de ésta forma podemos pesar la cantidad que se pretende titular y obtener así resultados cuantitativos.

Una vez que la muestra estuvo seca se procedió como sigue:

1. Se pesó 0.1g de la muestra en un vaso de precipitados
2. Se disolvió en $\text{Me}_2\text{CO}/\text{MeOH}$ (50:50)
- 3.-Se agregó la fenoftaleína como indicador. La concentración de la fenoftaleína era 0.1 % en EtOH.
4. Se agitó la muestra problema.
- 5.-Finalmente se valoró la muestra con KOH metanólico 0.035 M, previamente estandarizado con ftalato ácido de potasio.
- 6.-Se valoró un blanco formado por el disolvente y el indicador.

Como se puede observar se trata de una valoración en un medio no acuoso.

El punto de equivalencia se determinó con fenoftaleína como indicador y además potenciométricamente.

Las condiciones de la valoración fueron:

- * Temperatura 20 °C
- * Potenciómetro digital Cole-Parmer
- * Electrodo combinado (calomel como referencia y de vidrio como indicador).

Bajo estas mismas condiciones se trabajó para estandarizar el método y conocer su error inherente.

CÁLCULOS:

$$\text{mg de muestra} \times 1 \text{ mmol / mg de ácido carboxílico} = \text{mmol} = Z$$

$$\text{ml de KOH} \times \text{molaridad} = \text{mmol de ácidos carboxílicos reales} = Y$$

Por lo tanto:

$$Y \times 100 / Z = \% \text{ de funcionalización.}$$

El procedimiento de estandarización del método de valoración fue el siguiente:

1. Se pesó una pequeña cantidad de ácido succínico con 99% de pureza
2. Se disolvió en agua destilada
3. Se agregaron unas gotas de fenoftaleína como indicador. Fenoftaleína al 1% en EtOH.
4. Se agitó moderadamente la mezcla de reacción
5. Se valoró la muestra con KOH 0.035 M previamente estandarizado con Ftalato ácido de potasio.
6. El punto de equivalencia se determinó tanto visual como potenciométricamente.

7. El procedimiento anteriormente señalado se realizó por triplicado.

8. Se estandarizó el método de titulación empleando como disolvente una mezcla de Me₂CO-MeOH (1:1).

CÁLCULOS:

$$\text{Mmol de ac. succínico} = 99\% = Z$$

$$\text{ml. de KOH} \times \text{Molaridad} = \text{mmol} / 2 = Y$$

Por lo tanto: $Y \times 99 / Z = \% \text{ de Rendimiento}$

IV.4. SÍNTESIS DE POLÍMEROS:

La síntesis de polibutadienos tanto funcionalizados como no funcionalizados, se llevó a cabo en un reactor de un galón, utilizando 1500 ml de ciclohexano como disolvente. Primero se adicionó el ciclohexano seguido de el butadieno, una vez listo el sistema disolvente-monómero se titularon los venenos.³² Finalmente se inyectó el *n*-BuLi activo.

Se dejó reaccionar el *n*-BuLi con el butadieno durante 15 min. , cuando se consumió el butadieno, se suspendió la agitación mecánica y en un recipiente se tomó la mitad de la muestra contenida en el reactor. Finalmente se desactivó el polímero "vivo" con HCl 0.1 M. La otra mitad de la muestra se funcionalizó con anhídrido ftálico, previamente disuelto en THF. Concluida la reacción se desactivó el polímero funcionalizado con ácido clorhídrico 0.1 M.

Los polímeros funcionalizados y no funcionalizados fueron protegidos con el antioxidante BHT (2,6-di terbutil-p-cresol).

Las cantidades empleadas de monómero e iniciador fueron calculadas para sintetizar polímeros con peso molecular de: 5000, 10 000, 25 000 y 50 000.

En la Tabla 5 se presentan las cantidades utilizadas en la preparación de los polibutadienos.

Polímero (PM)	<i>n</i> -BuLi (mmol)	Oxido de propileno (mmol)	Anh. Ftálico (mmol)
PB 5 000 NF	20.0	-----	-----
PB 5 000 SF	20.0	39.94	80.00
PB 10 000 NF	10.0	-----	-----
PB 10 000 SF	10.0	19.97	40.00
PB 25 000 NF	9.9	-----	-----
PB 25 000 SF	9.9	9.50	21.32
PB 50 000 NF	4.0	-----	-----
PB 50 000 SF	4.0	3.99	8.00

TABLA 5. Cantidades empleadas en la síntesis de los polímeros funcionalizados y no funcionalizados.

Donde: NF= No funcionalizado

SF= Sí funcionalizado

Las condiciones de síntesis fueron las siguientes:

*Ciclohexano y butadieno; ambos fueron percolados en columnas de Al_2O_3 y malla molecular Núm. 5. En el caso del butadieno también se utilizó el inhibidor *t*-butil catecol.

**n*-BuLi de Lithium Co. 2.06M.

*Temperatura: 50 °C.

*Tiempo de reacción:

-Iniciación: 15 minutos

-Funcionalización: 30 minutos

*BHT en solución con ciclohexano anhidro.

Durante la reacción de síntesis se observó un cambio de color en la solución polimérica ya que cuando se agregó el butadieno al reactor presenta un color amarillo claro y luego de adicionar el *n*-BuLi el color de solución es anaranjado. Al funcionalizar se observó una coloración amarilla y después de desactivar la solución polimérica presentó un color amarillo más ténue.

IV.5 SEPARACIÓN DE POLÍMEROS

Inmediatamente después desactivar los polímeros tanto funcionalizados como no funcionalizados, con HCl 0.1 M se forman 2 fases, las cuales fueron separadas mediante un embudo de extracción.

De la fase orgánica separada se destiló el exceso de disolvente con la finalidad de concentrarla.

IV.5.1 Coagulación:

La coagulación permite tener el polímero sin un exceso de disolvente. Este proceso de separación se lleva a cabo en un coagulador de vidrio, de 3 litros, el cual se encuentra en un baño de agua. El coagulador va directamente conectado a un refrigerante para destilar el disolvente. Una vez que se ha destilado el disolvente el polímero queda en el coagulador y se saca mediante una abertura que puede ser controlada por una llave.

En el caso de los polímeros no funcionalizados, la coagulación fue la última etapa de separación. En cambio los polímeros funcionalizados, se sometieron a una extracción después de la coagulación.

IV.5.2 Extracción:

Como se mencionó anteriormente, para funcionalizar los polímeros se adicionó un exceso de agente funcionalizante, una parte del cual pudo no haber reaccionado completamente y quedó ocluido en el polímero. Es por ello que los polímeros funcionalizados se sometieron a una extracción con la finalidad de quitar ese exceso.

La extracción se realizó de la siguiente forma:

- Se colocó el polímero en un vaso de precipitados de 500 ml.
- Se disuelve con Me_2CO .
- El exceso de anhídrido, que se encontraba ocluido, se disolvió también en Me_2CO .
- Se precipitó el polímero con MeOH
- El exceso de funcionalizante se separa por decantación.
- Los pasos anteriores se repiten 3 veces en el mismo polímero, para asegurar en la medida de lo posible la eliminación del exceso de agente funcionalizante.

IV.6 CARACTERIZACIÓN

Los polímeros funcionalizados y no funcionalizados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

- 1) Espectrofotometría de absorción infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), para identificar los grupos funcionales.
- 2) Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Partícula (GPC), para determinar su distribución de peso molecular y peso molecular promedio

3) Valoración Volumétrica de los grupos carboxílicos, para determinar el grado de funcionalización.

4) Reología, para investigar el efecto del grupo funcional sobre el comportamiento reológico de los polímeros.

IV.6.1 FTIR:

Se realizó tanto para el polímero funcionalizado como para el no funcionalizado, ambos del mismo peso molecular. El procedimiento consistió en lo siguiente:

- Secar las muestras.
- Hacer una película con el polímero en el cristal de NaCl
- Introducir la muestra en el Espectrofotómetro de infrarrojo y trazar el espectro.

IV.6.2 GPC.

Se realizó tanto para polímeros funcionalizados como para no funcionalizados.

Tratamiento de la muestra:

- Se deja secar la muestra de polímero en una charola de aluminio.
- Se pesa el polímero seco
- Se disuelve en THF grado HPLC.
- La concentración de la solución es del orden de 0.1-0.2 % peso/volumen

El análisis de éstas muestras por GPC se llevó a cabo en una estación HPLC HP 1090 de Hewlett Packard y haciendo pasar soluciones diluídas del polímero en THF. Utilizando juegos de columnas de 10 micro-metros Hewlett Packard ultra styragel de 10^7 , 10^6 y 10^5 Angstroms. es necesario señalar que se emplearon estándares de poliestireno para trazar las curvas patrón.

IV.6.3 Valoración Volumétrica de los grupos carboxílicos.

El procedimiento consistió básicamente en la valoración de los grupos H de los polímeros funcionalizados utilizando una solución alcohólica de KOH. Para ello se realizó lo siguiente:

- Secar el polímero a temperatura ambiente colocándolo en charolas de aluminio.
- Una vez seco, se tomó una muestra de 0.4 g en un vaso de pp.
- Se disolvió el polímero en una mezcla THF-Tolueno 50:50 en volumen.
- La muestra se sometió a agitación magnética durante 10 minutos para tener homogeneidad.
- Se agregó algunas gotas de fenoftaleína como indicador.
- La muestra se valoró con KOH metanólico 0.04 M.

La determinación del punto de equivalencia se realizó visualmente, la prueba se realiza por triplicado.

Las condiciones de valoración son las siguientes:

- *Muestra de polímero no funcionalizado y sí funcionalizado de 0.4 g.
- *Disolventes: Tolueno grado analítico
- *THF grado HPLC
- *Indicador: Fenoftaleína al 1% en EtOH.
- *Temperatura 20 °C
- *Agente titulante: KOH 0.04 M previamente estandarizado
- *Agitación magnética moderada.

El punto de equivalencia no se determinó potenciométricamente debido a que el disolvente está continuamente evaporando y causa variación en el potenciómetro y en las lecturas, también se llevó a cabo la valoración de un blanco formado por el disolvente, el indicador y 0.4 g de polímero no funcionalizado. Ésto se realiza bajo las mismas condiciones anteriormente señaladas.

CÁLCULOS:

mmol de iniciador/g. de monómero x g. de polímero a analizar = 100 % = z

ml. de KOH x molaridad = mmol de ac. presente en el polímero= Y

por lo tanto:

$Y \times 100/z = \% \text{ de funcionalización del polímero}$

V. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN (REACTIVIDAD)

V.1 Reactividad:

En todos los casos, mientras se lleva a cabo la reacción de funcionalización se observa un cambio en la coloración lo cual está implícitamente relacionado con el avance de la reacción.

V.2 Cromatografía en capa fina:

Los productos de reacción fueron caracterizados por diversas técnicas, entre ellas está la Cromatografía en capa fina.

La Cromatografía en capa fina sirvió fundamentalmente para seguir el avance de la reacción y por medio de ella se pudo deducir que sí hubo reacción entre cada uno de los anhídridos y el *n*-BuLi.

Se observaron en todos los casos 2 productos de reacción, los cuales aún estaban mezclados, para separarlos se realiza una Cromatografía en columna.

V.3 Cromatografía en columna:

Se realizó la Cromatografía en columna para cada uno de los sistemas anhídrido-*n*-BuLi.

La elución fué llevada a cabo con los disolventes seleccionados y mencionados en la Tabla 4.

Las fracciones obtenidas para cada sistema fueron 20, a las cuales también se les realiza un plaqueo y las fracciones iguales se juntan quedando únicamente dos fracciones para cada uno de los sistemas, tales fracciones son mencionadas en la tabla siguiente:

Sistema	Fracciones
Anh. Ftálico- <i>n</i> BuLi(4:1)	M1 y M2
Anh. Ftálico- <i>n</i> BuLi(2:1)	AF1 y AF2
Anh. Maleico- <i>n</i> BuLi(4:1)	AM1 y AM2
Anh. Succínico- <i>n</i> BuLi (4:1)	AS1, AS2
Anh. Maléico- <i>n</i> BuLi- Epóxido.	AMI 1,AMI 2.

TABLA 6. Fracciones obtenidas de la Cromatografía en columna para cada uno de los sistemas de reacción.

Es importante mencionar que éstas fracciones van a ser posteriormente analizadas por Espectrofotometría de infrarrojo.

V.4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)

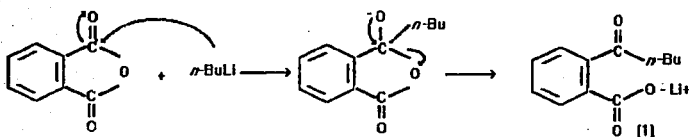
V.4.1. Anhídrido Ftálico

Como se señaló anteriormente, la ventaja de utilizar la espectrofotometría de absorción infrarroja es que permite identificar los grupos funcionales de cada fracción separada; en el presente trabajo nos permitió identificarlos y además poder notar cuando la reacción sí se llevó a cabo. A continuación se muestra la Tabla 7 en la que se señala los diferentes grupos funcionales para el anhídrido ftálico (materia prima) y para las fracciones M1 y M2 de la reacción *n*-BuLi-Anhídrido ftálico (1/4).

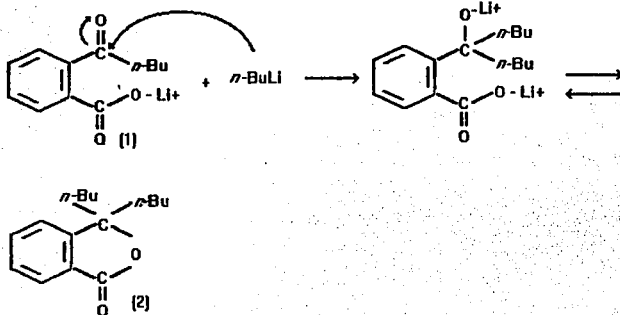
Fracción	Grupo funcional	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Anhídrido ftálico	C-H C=C CH ₂ , CH ₃ C=O C-C-O C-O-C	3000 1600 1468 y 1357 1761 y 1848 1257 906	Anhídrido ftálico
M1	C-H ₂ , C-H ₃ CH ₂ , CH ₃ C=O	2955-2850 1430, 1380 1769	Lactona dimérica, producto [2]
M2	C-H C-H ₂ , C-H ₃ CH ₂ , CH ₃ C=O C=O C-C-O	3020 2959-2932 1450 y 1360 1756 1650 1215	Ácido buscado correspondiente al producto [1]

TABLA 7. Grupos funcionales observados mediante espectrofotometría de absorción infrarroja para el anhídrido ftálico y las fracciones M1 y M2

Al observar la Tabla 7 y 8 podemos ver que si se lleva a cabo la adición de *n*-BuLi en el anhídrido ftálico tanto para la relación (1/4) como para la (1/2). también se presenta la apertura del anhídrido cíclico y se forma el ácido siguiente:



Como producto secundario tenemos la formación de la lactona correspondiente:



Lo anterior nos revela que en la reacción *n*-BuLi-anhídrido ftálico, tanto en la relación (1/2) como (1/4) respectivamente, se obtienen los mismos productos de reacción; obteniéndose el ácido buscado [1] y además la lactona correspondiente [2]

FIGURA 1. Espectro de I.R. correspondiente al anhídrido ftálico.

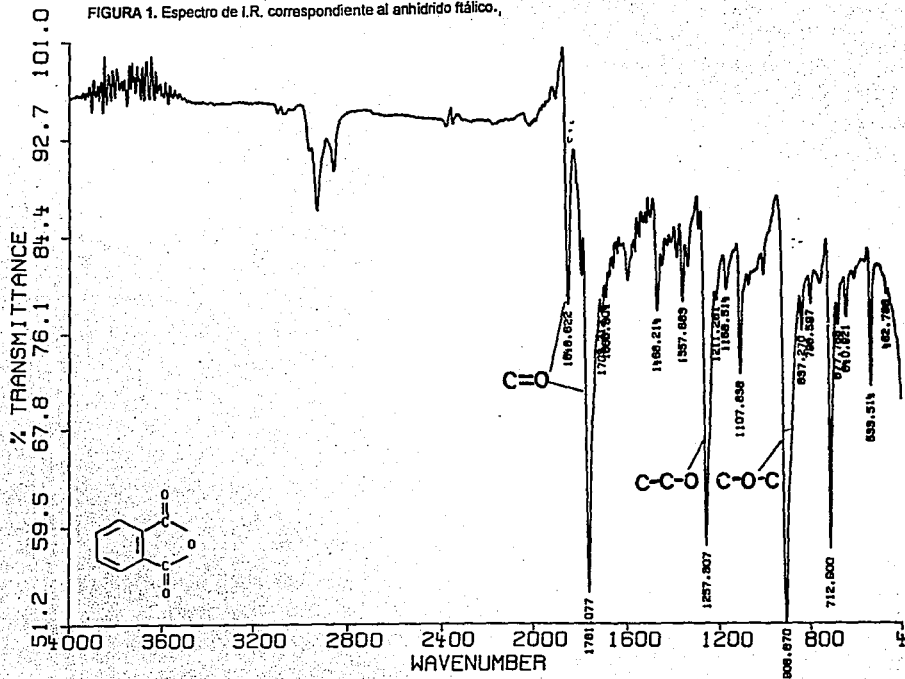


FIGURA 2. Espectro de I.R. correspondiente a la fracción M1

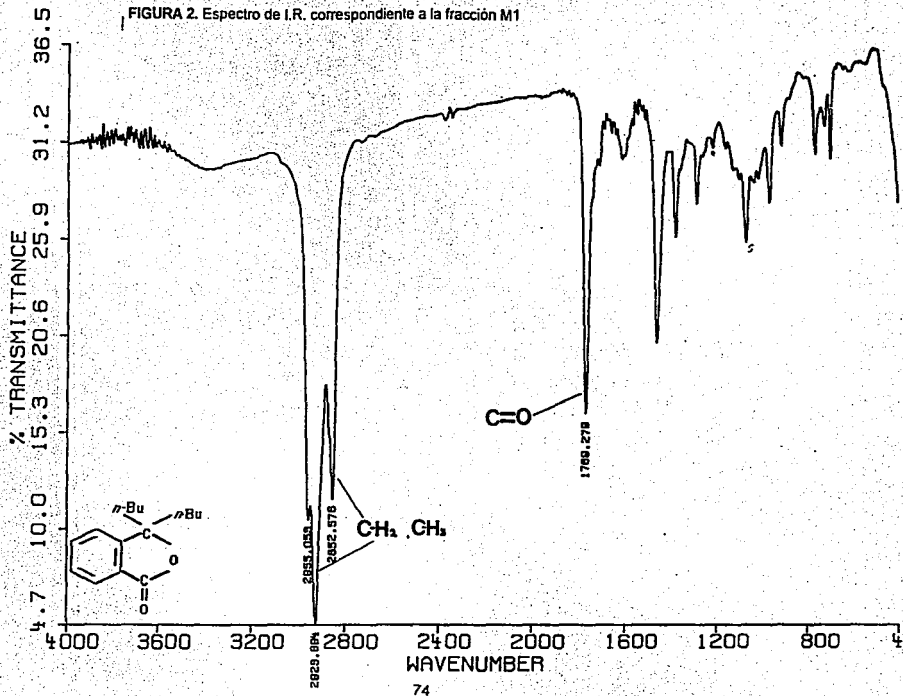


FIGURA 3. Espectro de I.R. correspondiente a la fracción M2

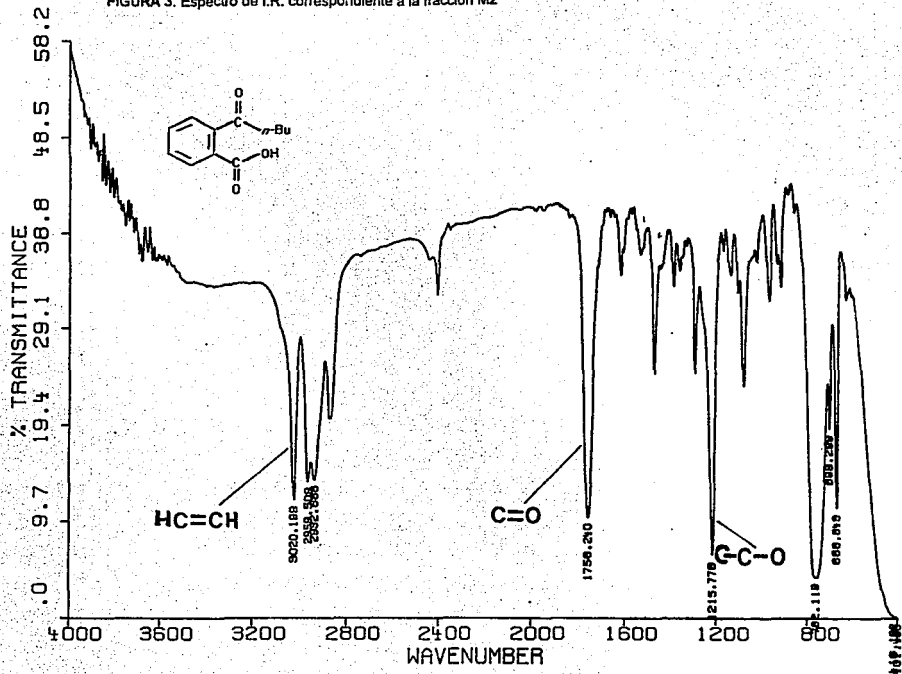


FIGURA 4. Espectro de I.R. correspondiente a la fracción AF1

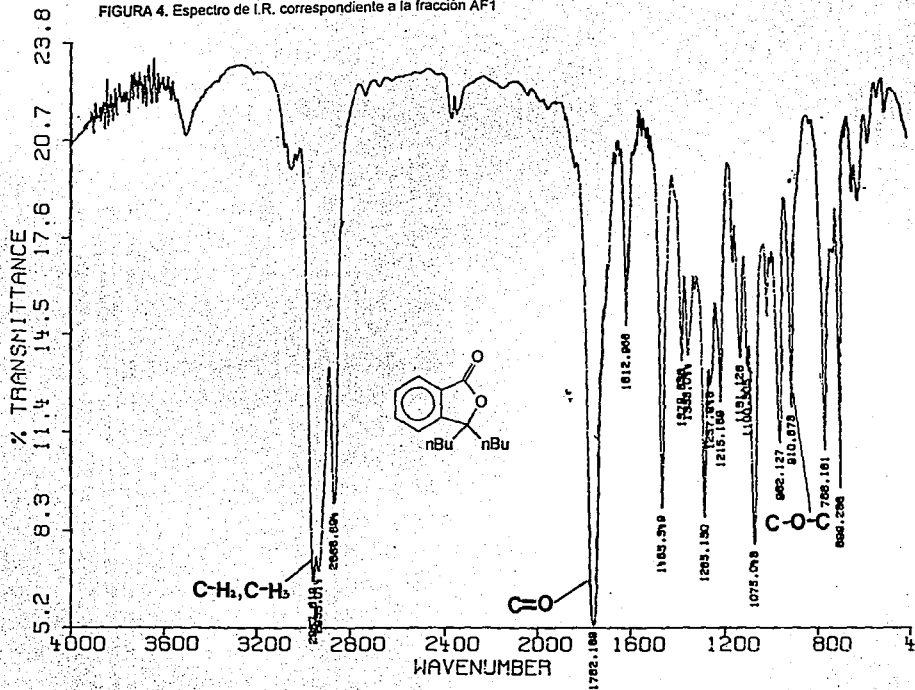
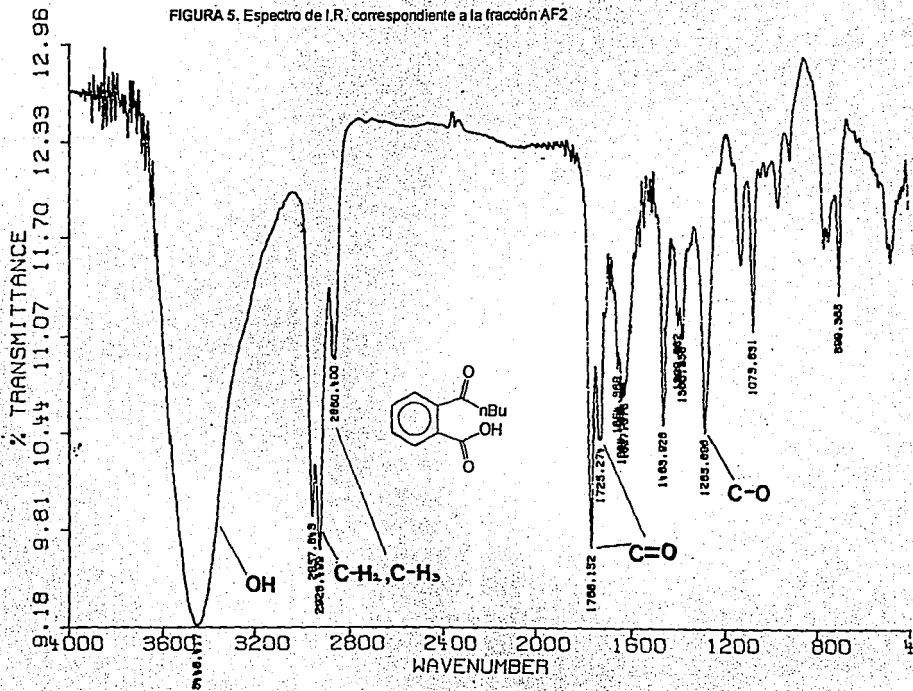


FIGURA 5. Espectro de I.R. correspondiente a la fracción AF2



V.4.2. Anhídrido Maléico

Para la reacción de anhídrido maléico-*n*-BuLi (4/1) se trazan los espectros de infrarrojo, los resultados obtenidos se muestran en la tabla que sigue:

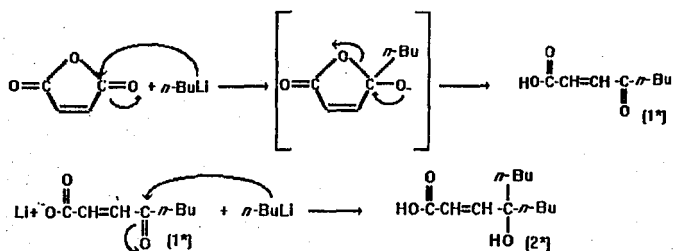
Fracción	Grupo funcional	Longitud de onda (cm^{-1})	Compuesto
Anhídrido maléico (materia prima)	C-H C=C C=O C-C-O C-O-C CH=CH	1367 1562, 1630 1783, 1856 1241, 1291 1060, 897 839	Anhídrido maléico
AM1	C-H ₂ , C-H ₃ CH ₂ , CH ₃ C=C C=O	2869, 2957 1378, 1464 1600 1711 y 1755	Producto [1*]
AM2	-OH C-H ₂ , C-H ₃ CH ₂ , CH ₃ C=C C=O	3400 2828, 2970 1375, 1463 1600 1700	Producto [2*]

TABLA 9. Grupos funcionales identificados por FTIR para el anhídrido maléico y las fracciones AM1 y AM2

Los espectros del anhídrido maléico y fracciones AM1 y AM2, se encuentran en las páginas siguientes como figuras 6, 7, y 8.

Como se puede observar en la Tabla 9, el anhídrido maléico después de su reacción con *n*-BuLi, presenta la adición del butilo, apertura del anillo y formación del producto [1*] que se encuentra como AM1; así como el producto [2*] que en la Tabla aparece como AM2.

Ambos productos se presentan en el siguiente esquema de reacción:



V.4.3 Anhídrido Succínico

En el caso de la reacción entre anhídrido succínico-*n*-BuLi (4/1), después de realizar la separación de la mezcla de reacción se observó solamente una fracción en cromatografía en columna, la fracción es AS1. Al trazar los espectros del anhídrido succínico y AS1 se pudieron notar los grupos funcionales señalados en la tabla 10.

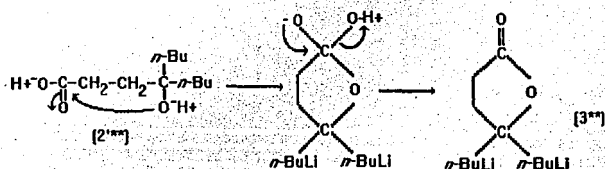
**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Fracción	Grupo funcional	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Compuesto
Anhídrido succínico (materia prima)	C-H ₂ CH ₂ C=O C-O-C	2950 1370, 1440 1750 y 1850 930	Anhídrido Succínico
AS1	C-H ₂ , C-H ₃ CH ₂ , CH ₃ C=O	2880, 2950 1380, 1450 1772	Producto [3**]

TABLA 10. Grupos funcionales identificados por infrarrojo para el anhídrido succínico y la fracción AS1.

Fracción:	Figura:
Anhídrido Succínico	9
AS1	10

Es importante notar que en éste caso se obtiene un sólo producto de reacción, la fracción AS1 corresponde a éste producto y de acuerdo a las bandas observadas se trata de la lactona siguiente:



Es decir, que dicha lactona se forma únicamente después de que el anhídrido ha experimentado la doble adición del *n*-BuLi.

FIGURA 6. Espectro de I.R. correspondiente al anhídrido maléico

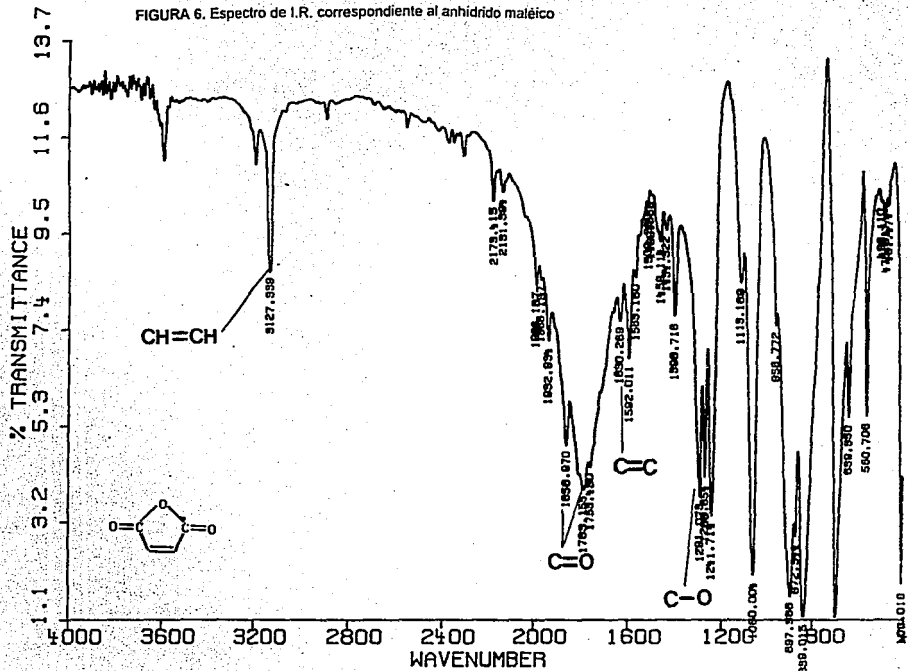


FIGURA 7. Espectro de I:R. correspondiente a la fracción AM1

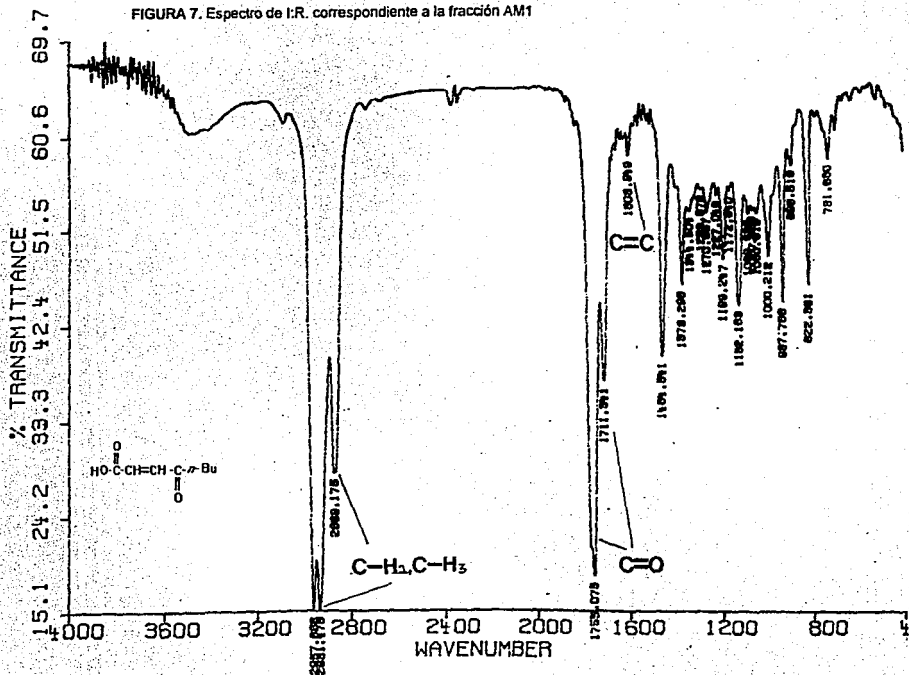
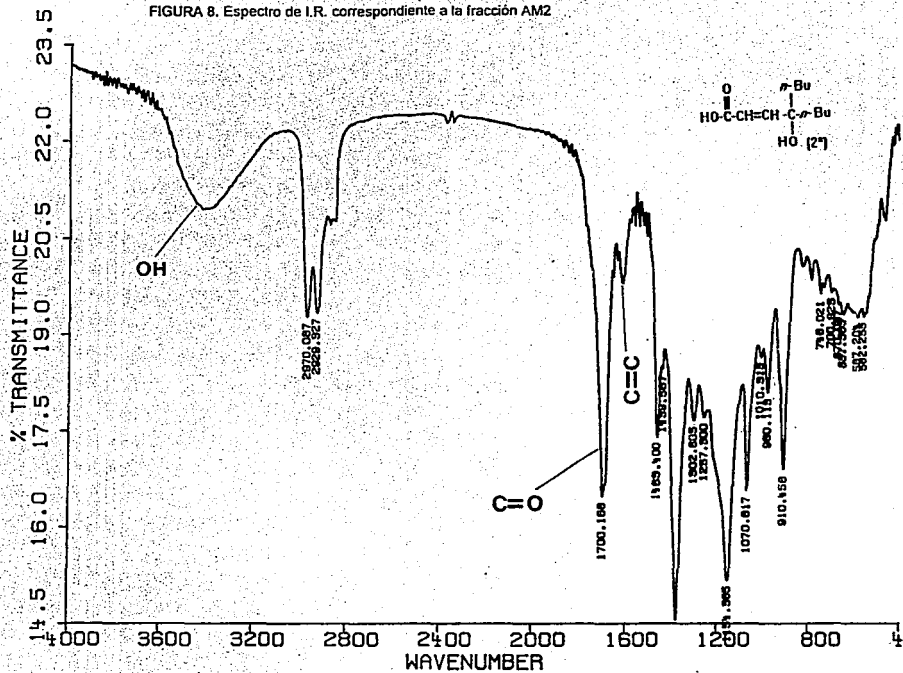


FIGURA 8. Espectro de I.R. correspondiente a la fracción AM2



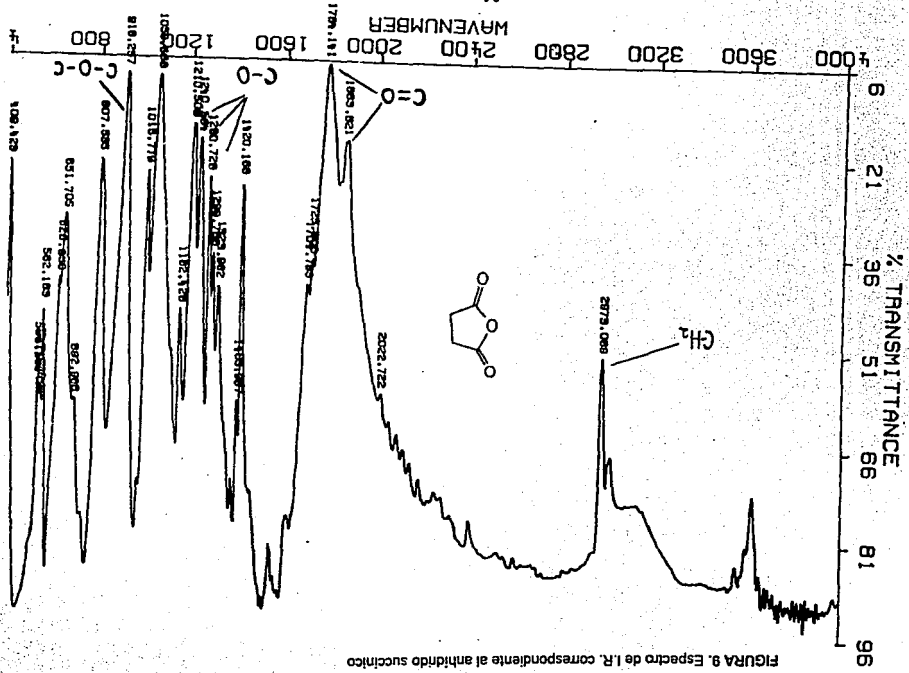
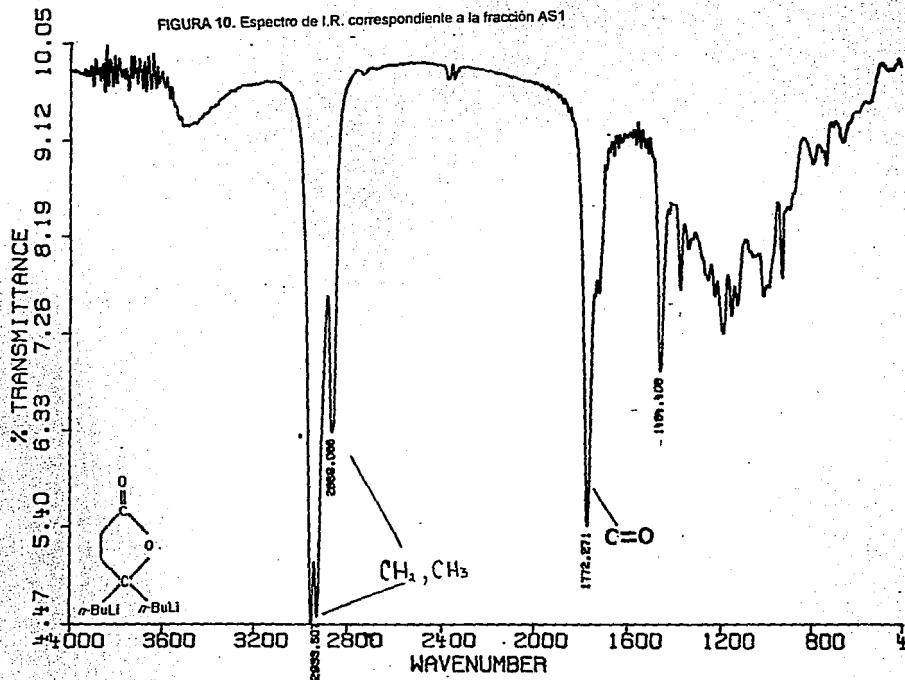


FIGURA 9. Espectro de I.R. correspondiente al anhídrido succínico

FIGURA 10. Espectro de I.R. correspondiente a la fracción AS1



V.4.4 Anhídrido maléico-*n*-BuLi-Epóxido

Después de realizar la reactividad de los diferentes anhídridos con *n*-BuLi, se investigó una prueba más con anhídrido maléico, pero ésta vez utilizando un agente (epóxido) que impidiera la múltiple adición del *n*-BuLi.

Los resultados obtenidos por FTIR se resumen en la tabla 11.

Fracción	Grupo funcional	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Compuesto
AMI 1	C-H ₂ , C-H ₃ CH ₂ , CH ₃ C-O-C	2850, 2950 1365, 1388 y 1460 1230 720	Polióxido de polipropileno
AMI 2	C-H ₂ , C-H ₃ CH ₂ , CH ₃ C=C C=O C-O-C	2829, 2928, 2970 1320, 1355, 1460 1543 1600 1267	Producto correspondiente a la co-polimerización anhídrido maléico-epóxido.

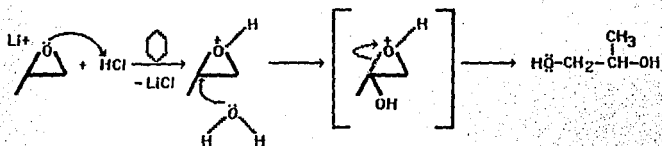
TABLA 11. Grupos funcionales observados por FTIR para las fracciones AMI 1 y AMI 2.

Fracción:	Figura:
AMI 1	11
AMI 2	12

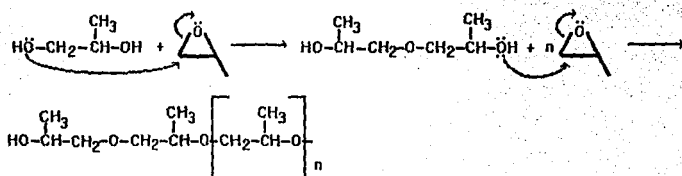
Después de ver el mecanismo de reacción III.9.4 vemos que en realidad la reacción no se llevó a cabo como nosotros esperábamos, ello se debe a que la relación epóxido-*n*-BuLi no fué exactamente (1/1), sino que se agregó un exceso de epóxido lo cual originó que al desactivar la reacción con HCl el epóxido polimerice. Según la literatura³³ el epóxido en medios ácidos o alcalinos puede polimerizar.

Como nosotros desactivamos con HCl el mecanismo de reacción que proponemos para explicar los resultados es el siguiente:

El exceso del epóxido reacciona con el HCl utilizado para desactivar la reacción, como el oxígeno no puede soportar una carga positiva y gracias a la solvatación del agua se forma un di-hidroxi compuesto:



Este di-hidroxi compuesto reacciona con más epóxido de tal forma que el producto obtenido es el polióxido de polipropileno:



El segundo producto observado o fracción AMI 2 corresponde a la copolimerización del epóxido con anhídrido maléico.³⁴

FIGURA 11. Espectro de I.R. correspondiente a la fracción AMI 1

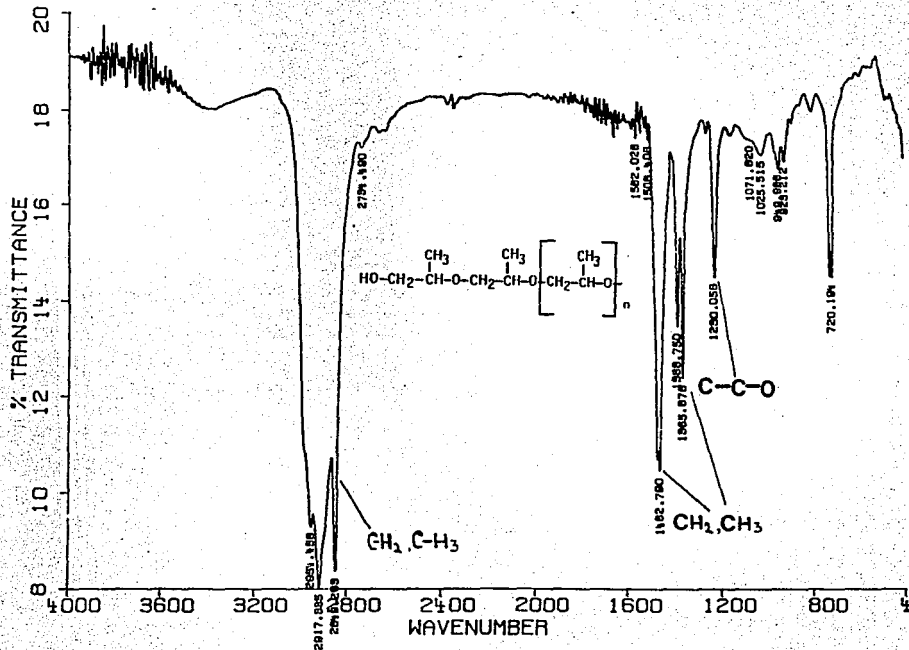
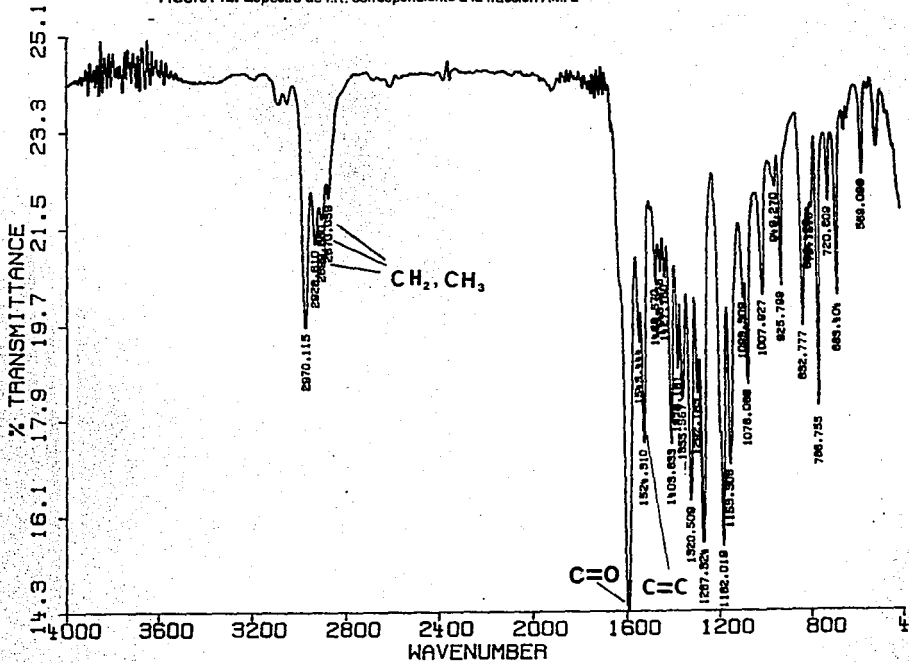


FIGURA 12: Espectro de I.R. correspondiente a la fracción AMI 2



V.5 Valoración química

Los resultados de la valoración de la mezcla de reacción del sistema Anhídrido ftálico-*n*-BuLi son los siguientes:

Mezcla de reacción (mmol)	KOH (0.035 M) V(ml)	% de funcionalización
1.0509	7.0	23.31
1.0481	6.9	23.10
1.3273	7.8	20.57

TABLA 12. Resultados de la titulación química de la mezcla de reacción del anhídrido ftálico-*n*-BuLi.

Estos resultados fueron obtenidos de la valoración volumétrica, el punto estequiométrico fué detectado visualmente.

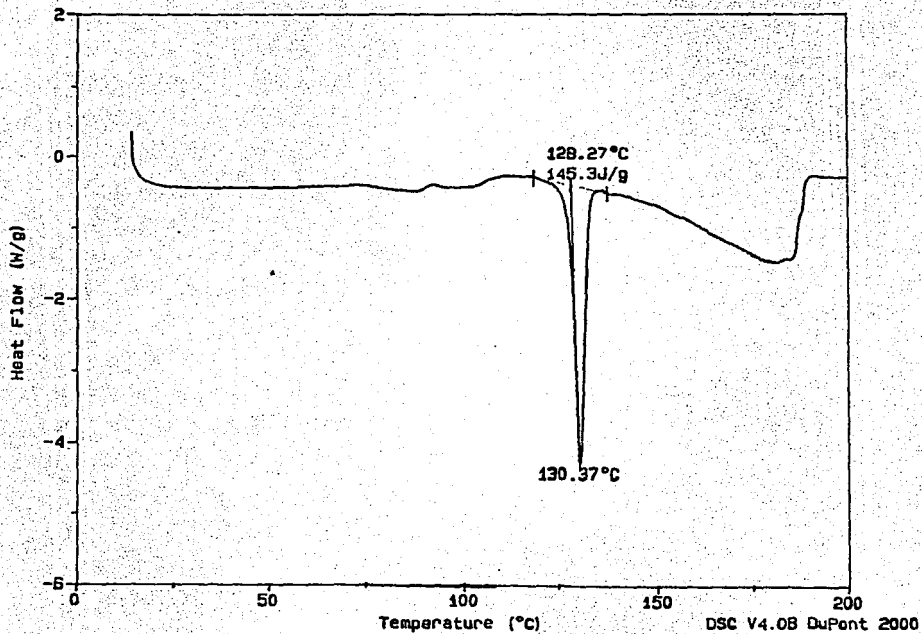
Mediante ésta técnica obtuvimos un porcentaje promedio de funcionalización del 23 %. Cabe mencionar que al valorar el blanco formado por el disolvente y el indicador obtuvimos un gasto de KOH de 0.2 ml, los datos presentados arriba ya están corregidos.

La valoración química también se intentó para los sistemas *n*-BuLi-anh. maléico y *n*-BuLi-anh. succínico, sin embargo, el gasto de KOH fué mínimo y los porcentajes son muy bajos. Lo anterior permitió deducir que el anhídrido que presentaba una mejor reactividad con el *n*-BuLi, para nuestros fines, fué el anhídrido ftálico.

La literatura señala³⁵ que al poner un anhídrido en medio acuoso se obtiene el diácido correspondiente. La posibilidad de que estemos titulando el ácido ftálico es nula, lo cual se puede demostrar porque el anhídrido que estaba en exceso no reaccionó y después de desactivar con HCl acuoso siguió precipitado en el matraz. Al analizar el precipitado por medio del Calorimetría Diferencial de barrido (DSC) se observa que su punto de fusión es: 130.37 °C, ver la figura 13.

El punto de fusión que reporta la literatura³⁶ para el anhídrido ftálico es 131 °C. Por lo que se puede anotar que los resultados de la valoración son aceptables.

FIGURA 13. Punto de fusión determinado por DSC.



V.6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN (POLÍMEROS)

V.6.1. Espectrofotometría de Absorción Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

Por éste método se analizó a uno de los polímeros funcionalizados y uno no funcionalizado ambos de peso molecular calculado en 5 000. Los resultados se presentan en la Tabla 13.

Polímero	Grupos funcionales	Longitud de onda (cm ⁻¹)
NAF 5000	C-H	3006
	C-H ₂	2845, 2918
	C=C	1652
	CH ₂	1316, 1448
	C-H	967, 914, 728
SAF 5000	C-H	3006
	C-H ₂	2938, 2845
	C=C	1600
	CH ₂	1441
	C-H	956, 912, 728
	C=O	1704
	C-C-O	1290

TABLA 13. Bandas características observados por FTIR en un polibutadieno funcionalizado y otro no funcionalizado.

Donde NAF = Polibutadieno no funcionalizado

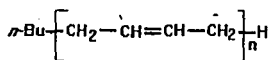
SAF = Polibutadieno sí funcionalizado con anhídrido ftálico

Por lo tanto, al decir NAF 5000, estamos refiriéndonos a un polímero de peso molecular 5000 y no funcionalizado. Así mismo, al decir SAF 5000, se trata de un polímero de peso molecular 5000 y funcionalizado con anhídrido ftálico.

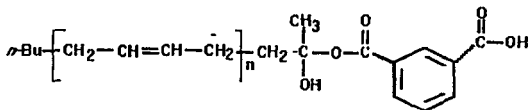
Como se puede notar en la Tabla 13 las bandas que presenta NAF 5000 corresponden a las del polibutadieno³⁷; SAF 5000 presenta esas mismas bandas pero además las correspondientes a un grupo carbonilo (1700 cm⁻¹) y al enlace C-C-O (1290 cm⁻¹)

A continuación se presenta la estructura propuesta para el polibutadieno no funcionalizado y la del polibutadieno funcionalizado.

Polibutadieno no funcionalizado



Polibutadieno funcionalizado con anhídrido ftálico



Después de ver en la Tabla 13 la presencia de un carbonilo para el polímero llamado SAF 5000 y la banda de 1290 correspondiente al enlace C-C-O, podemos decir que la funcionalización sí se llevó a cabo.

Los espectros de NAF 5000 y SAF 5000 pueden observarse como:

NAF 5000 Figura 14

SAF 5000 Figura 15

La caracterización de los polímeros funcionalizados por FTIR ha sido ampliamente utilizada. Paul Rempp y Loucheux⁵ son de los primeros investigadores en utilizar la espectrofotometría de absorción infrarroja para caracterizar algunos poliestirenos funcionalizados. Las bandas clave para caracterizar fueron las de grupos carbonilo, que en su caso se presentó en 1700 cm⁻¹.

V.6.2 CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN DE PARTÍCULA (GPC)

Los resultados de GPC se representan en la Tabla siguiente:

Muestra	Mn	Mw	Mz	Pd
NAF 5 000	8252	9718	11048	1.18
NAF 10 000	17208	18274	19275	1.06
NAF 25 000	34244	38063	41300	1.11
NAF 50 000	58473	70134	80328	1.20
SAF 5 000	8388	9948	11367	1.19
SAF 10 000	17797	18800	19747	1.06
SAF 25 000	35253	38970	42402	1.10
SAF 50 000	59075	70678	81326	1.20

TABLA 14. Resultados de la determinación del Peso Molecular de los polímeros funcionalizados y no funcionalizados.

DONDE: NAF significa no funcionalizado con anhídrido ftálico

SAF significa sí funcionalizado con anhídrido ftálico

Mn =Peso numeral promedio

Mw =Peso ponderal promedio

Pd = Polidispersidad

Como se puede notar en la Tabla 14 el Mn de los polímeros no funcionalizados con respecto a los sí funcionalizados es menor, las condiciones de reacción son las mismas, el único cambio es la adición del agente funcionalizante. De ésta forma tenemos para NAF 5000 un Mn de 8252 y para SAF 5000 un Mn de 8388. La diferencia en el Mn de un polímero a otro es mínima lo cual se debe a que el grupo funcional está en una proporción también pequeñísima comparada con las largas cadenas de polibutadieno. Sin embargo esa pequeña diferencia revela que sí se llevó a cabo la funcionalización de los polímeros.

Se presenta un diagrama típico de GPC en la figura 16.

V.6.3 REOLOGÍA

Las pruebas reológicas se realizaron tanto para los polibutadienos funcionalizados como para los no funcionalizados y se presentan en la Tabla 15.

Polímero	P.M.	η T = 30	η T = 40	η T = 60	η T = 70
NAF	5000	30.84	18.64	14.48	
SAF	5000	54.19	34.80	23.34	
NAF	10 000	204.47	130.13	88.14	
SAF	10 000	400.70	234.53	145.80	
NAF	25 000	3947.3	4872	1592	
SAF	25 000	2528.4	2964	2962	
NAF	50 000				14893
SAF	50 000				12403

TABLA 15. Resultados de los valores de η para los polímeros de diferente peso molecular

Los resultados del análisis reológico de éstas muestras permiten observar una relación entre el peso molecular de los polibutadienos funcionalizados y algunos parámetros reológicos, tales como la viscosidad al corte y los módulos elástico G' , y viscoso G'' ; tomando como referencia el polibutadieno no funcionalizado correspondiente, se pudo observar que hay una variación de u , G' , G'' por efecto de la funcionalización del polibutadieno. Cabe mencionar que en polímeros con M_w del orden de 50 000 no se observó ninguna diferencia entre los parámetros reológicos y los polibutadienos funcionalizados y los no-funcionalizados como se puede notar en la Tabla 15 y las figuras 17-19.

Con éstos resultados vemos que sí hay una diferencia de comportamiento entre un polímero no funcionalizado y otro sí funcionalizado, del mismo peso molecular. Por lo cual podemos decir que sí se llevó a cabo la funcionalización.

Nuestros resultados se explican de acuerdo a los obtenidos por Kraus y Gruver³⁸ quienes señalan que el aumento de la viscosidad en los polímeros funcionalizados con un grupo carboxílico terminal se deben a interacciones del tipo Van der Waals entre los grupos carboxílicos finales. Éstos autores pudieron demostrar que el aumento de la viscosidad en los polibutadienos funcionalizados con respecto a los no funcionalizados se debe a los grupos COOH, ya que al introducir otro grupo -COOH para hacer un polibutadieno difuncional, la viscosidad aumentó proporcionalmente.

V.6.4 VALORACIÓN QUÍMICA

La valoración de los grupos carboxílicos de los polímeros funcionalizados se realizó en la forma mencionada en el método: IV.6.3. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 16:

PM de los polímeros carboxilados	% de funcionalización
5 000	104.47
10 000	93.69
25 000	71.37
50 000	66.62

TABLA 16. Porcentaje de funcionalización para polímeros con diferente peso molecular.

Como se puede observar en la Tabla 16 a pesos moleculares bajos, el porcentaje de funcionalización es muy alto, conforme va aumentando el peso molecular del polímero el porcentaje de funcionalización va disminuyendo, ya que el tamaño de las cadenas poliméricas es mayor y por lo tanto los grupos funcionales van a ser menos en cada cadena.

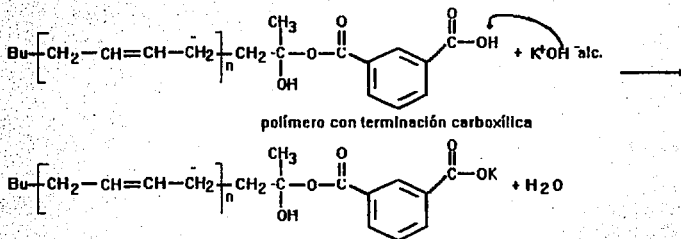
Cabe mencionar que a mayor peso molecular se presentan más problemas para determinar el punto de equivalencia, ello debido a que las cadenas poliméricas son más grandes e impiden la movilidad eficiente de los iones OH para neutralizar a los H⁺.

El error del método no se tomó en cuenta puesto que no se estandarizó; esto se debe a que no se encuentra un polímero comercial con las características necesarias para ser utilizado como estándar.

Los altos porcentajes obtenidos en la funcionalización de los polímeros se deben a que fueron funcionalizados con anhídrido ftálico utilizándose además el óxido de propileno.

La reacción de titulación se representa enseguida:

REACCIÓN DE TITULACIÓN



V. 6.5 CÁLCULOS:

Los cálculos mediante los que se determinó el porcentaje de funcionalización del polímero son los siguientes:

$$(\text{mmol de } n\text{-BuLi} / \text{g de butadieno}) \times \text{g de polímero a analizar} = 100\% \text{ (Y)}$$

Los mmoles de ácido en el polímero se determinan al conocer los mmoles de KOH necesarios en la valoración:

$$\text{mmol de grupos ácidos en el polím.} = \text{ml de KOH} \times \text{Concentración de KOH} \text{ (Z)}$$

Ahora bien, si Y representa la cantidad teórica de grupos ácidos, Z que es la cantidad encontrada a qué porcentaje corresponde.

$$Y \text{ ----- } 100\%$$

$$Z \text{ ----- } ?$$

FIGURA 14. Espectro de I.R. de un polibutadieno sin funcionalizar

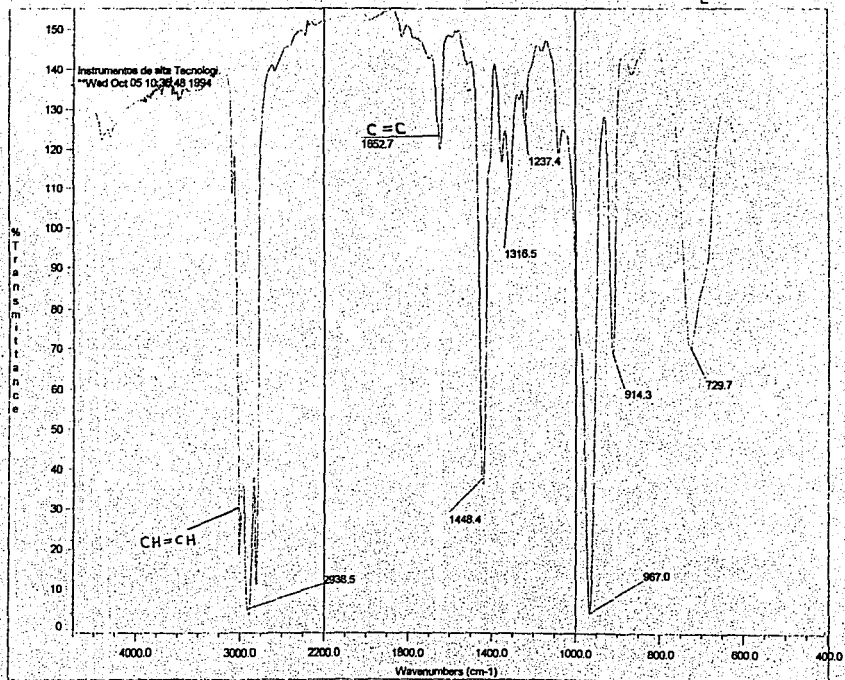
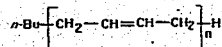
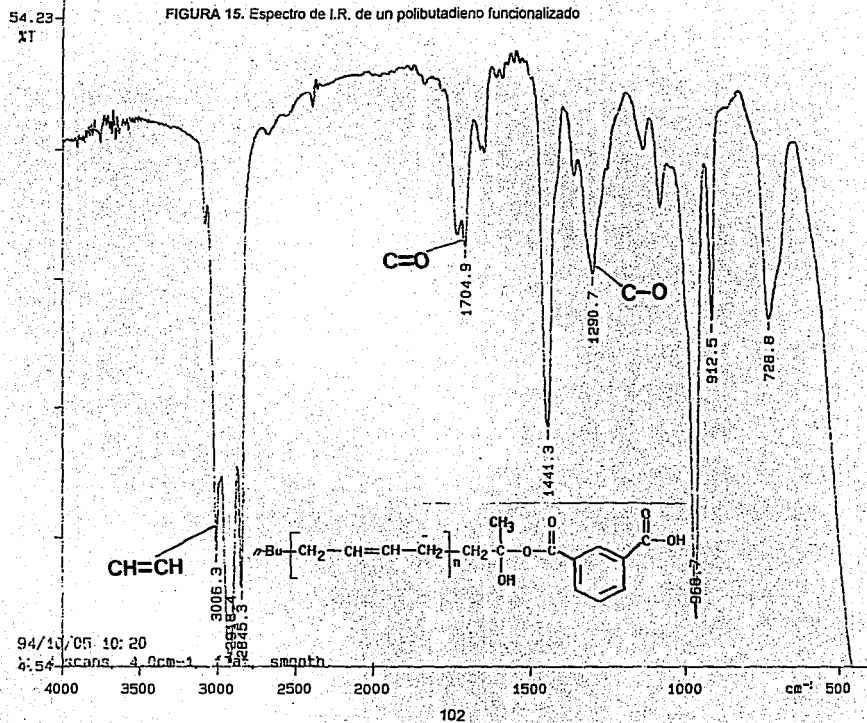


FIGURA 15. Espectro de I.R. de un polibutadieno funcionalizado



Sample: 7-12 Total MW No: 17000 No: 10117 No: 10124

FIGURA 16. Diagrama tipico de GPC

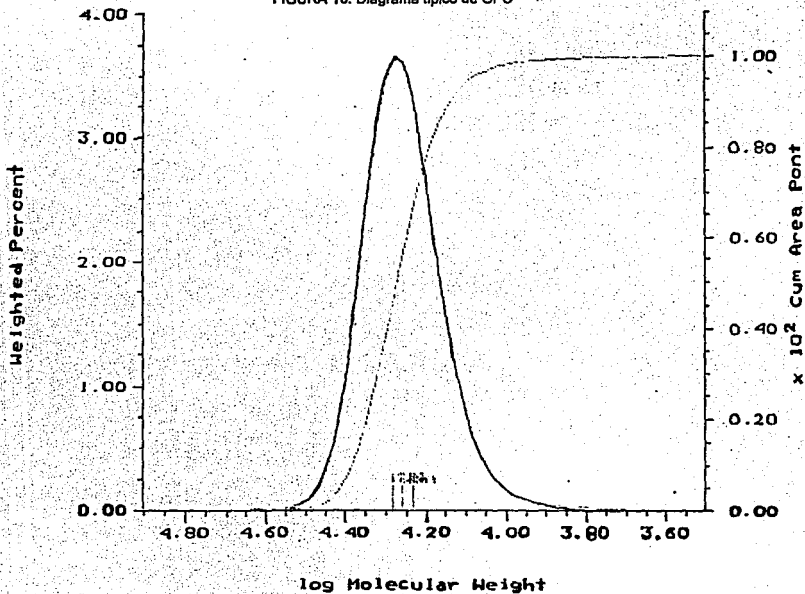
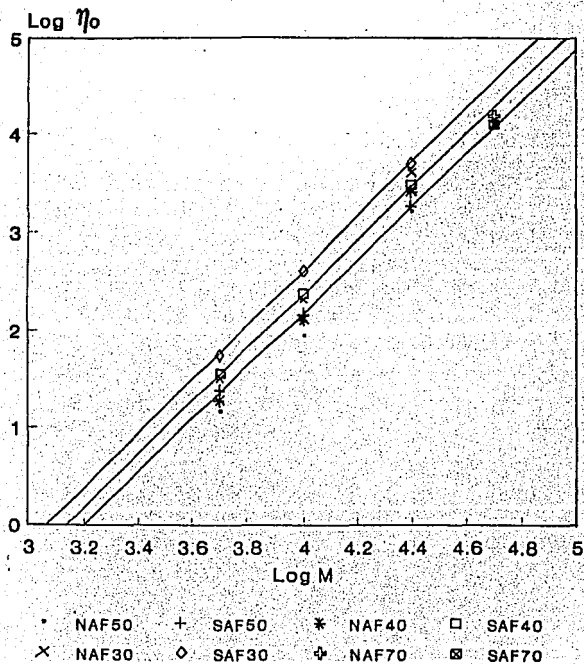


FIGURA 17. Comportamiento reológico de polímeros funcionalizados y no funcionalizados

VARIACION DE η CON EL PESO MOLECULAR



To=30 C

FIGURA 18. Comportamiento reológico de polimeros no funcionalizados

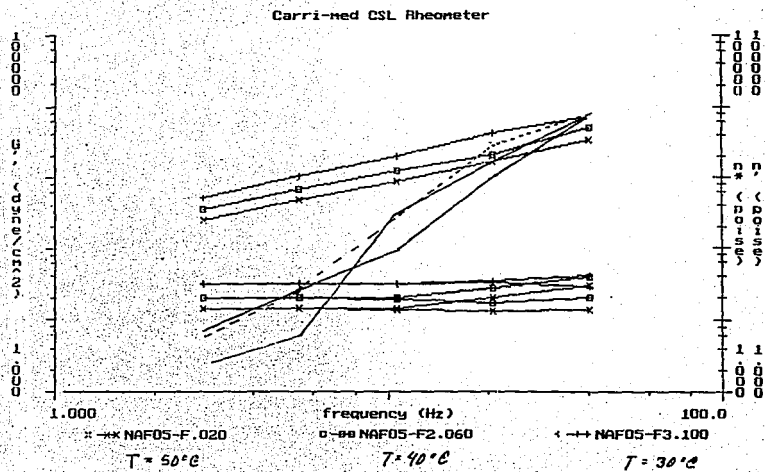
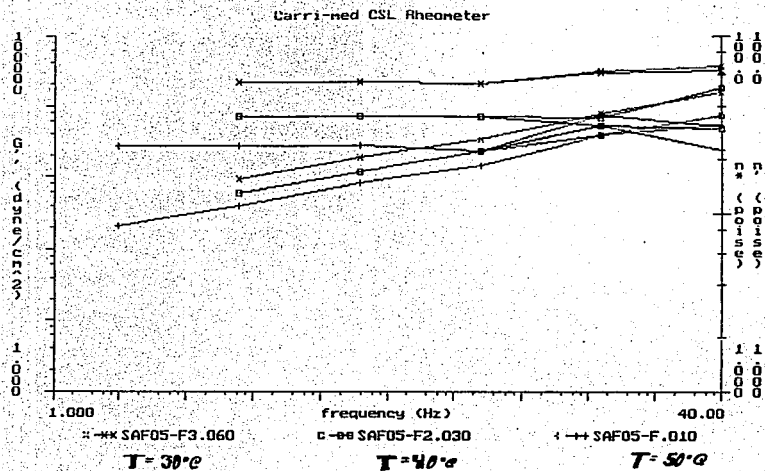


FIGURA 19. Comportamiento reológico de polimeros funcionalizados



VI CONCLUSIONES

Al investigar la reactividad de los anhídridos ftálico, maléico y succínico con *n*-BuLi se comprobó que el anhídrido ftálico da mejores resultados de los tres para obtener la funcionalidad carboxílica.

Cuando se utiliza anhídrido ftálico para obtener los grupos carboxílicos finales se tiene un rendimiento del 23 %, determinado por valoración química. En ésta reacción se encontró como producto secundario la lactona correspondiente.

Cuando se investigó la reactividad de *n*-BuLi con los anhídridos maléico y succínico, los productos de reacción no corresponden a los de la funcionalización carboxílica. Predomina la lactona correspondiente.

En el caso del anhídrido maléico se analizó la reacción de éste con óxido de propileno y ni aún así se obtiene la funcionalización carboxílica, obteniéndose por el contrario otros productos laterales como es la polimerización del óxido de propileno y la copolimerización del maléico-óxido de propileno.

Para funcionalizar los polibutadienos de diferentes pesos moleculares se empleó el anhídrido ftálico y el óxido de propileno, éste último como agente que aumenta el impedimento estérico. El porcentaje de funcionalización de los polímeros alcanza hasta un 100 %. Con lo que se deja demostrada la ventaja de emplear el óxido de propileno.

En la cuantificación del porcentaje de funcionalización, para los polímeros, se emplea una valoración química, donde se observó que a pesos moleculares muy altos se presentan problemas en la determinación del punto estequiométrico. Por ello, es conveniente el uso de un criterio más de cuantificación, permitiendo comparar uno y otro.

El otro criterio de cuantificación que se propone es la Resonancia Magnética Nuclear de H^1 o C^{13} . Del cual podemos mencionar que actualmente es ampliamente utilizado en el área de polímeros.

En caso de ser necesaria la funcionalización con los anhídridos maléico y/o succínico se propone la utilización de otro agente que aumente el impedimento estérico como es el 1,1-difeniletileno.

Se recomienda también la síntesis del anhídrido metilhexahidroftálico y su posterior utilización como agente funcionalizante, ya que como se menciona en la literatura¹⁷, por ser líquido y muy soluble en ciclohexano disminuye la complejidad de la polimerización con funcionalización.

VII BIBLIOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA

1. Fontanille M. , "Comprehensive polymer Science", Vol. 3 cap. 25: Carbanionic polymerization: general aspects and initiation. Ed. Pergamon, Gran Bretaña 1989.
2. Harlan L. y Brown L. T. , *J. Am. Chem. Soc.* , **92**, 4664-4670 (1970).
3. French M. D. , *Rubb. Chem. Tech.* , **42**, 71 (1969).
4. Scott N. D. , Walter F. J. y Hansley V. L. , *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2442-2444 (1936)
5. Rempp P. y Loucheux M. H. , *Bull. Soc. Chim. Fr.* , **252**, 1497-1501 (1958).
6. Szwarc M. , Levy M. y Milkovich R. , *J. Am. Chem. Soc.* , **78**, 2656-2657 (1956).
7. Odian G. Principles of polymerization, 3º ed. , Edit. Interamericana, 1973
8. Fontanille M. "Polymerization carbanionic termination and functionalization". Pergamon, Gran Bretaña, 1989.
9. Kawanaka T. . Yosioka A. , Nagata N. y Watanabe H. , "Analysis of Chain end modified rubber structure", Nippon Zeon Co. , 1989. Doc. Interno.

10. Okamoto K. , *Polym. Eng. Sci.* , **23**, 222-225 (1983).
11. Aldissi M. , *Makrom. Chem.* , **181**, 1425-1434 (1980).
12. Quirk P. R. , Takizawa T. , Lizarraga G. y Zhu L. F. "Anionic synthesis of chain-end functionalized polymers by termination with substituted benzophenones and 1,1-diphenylethylenes", 1990. Doc. interno.
13. Salinas M. R. , López R. M. y León R. Y. , "Funcionalización de polibutadienos y copolímeros butadieno-estireno".Doc. Interno.
14. Quirk P. R. y Yin Jian, *Macro.* , **22**, 85-90 (1989).
15. Quirk R. P. , *Rubb. Chem. & Tech.* , **64**, 648-651 (1991)
16. Quirk R. P. , "Anionic synthesis: synthesis of polymers with functional groups", Institute of Polym. Sci. , Ohio, U.S.A.
17. Documento confidencial.
18. Weizmann C. , *J. Am. Chem. Soc.* , 1367-1371 (1935).
19. Wilson J. M. , *J. Am. Chem Soc.* , 2297-2300 (1951).

20. Parham E. W. y Piccirilli D. M. , *J. Org. Chem* , 41, 1268-1269 (1976).
21. Gilman H. y Van E. , *J. Am. Chem. Soc.* , 55, 1258-1261 (1933)
22. Bunnet J. y Hauser F. , *J. Am. Chem. Soc.* , 87, 2214-2219 (1965)
23. Weizmann Ch. , *J. Am. Chem. Soc.* , 1372-1373 (1935)
24. Wyman D. , *J. Polym. Sci.* , Part A-2, 4545-4550 (1964)
25. Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 2, John Wiley & Sons, U.S.A. 1985.
26. Touchstone C. , "Practic of thin layer chromatography, 3a ed. , John Wiley & Sons Inc, U.S.A. , 1992.
27. Silverstein R. , "Spectrometric identification of organic compounds" , 5ª ed., John Wiley, New York, 419 p.
28. Encyclopedia Reprint Series, "Polymer: Polymer characterization and analysis", cap 2, John Wiley & Sons. , 1990.
- 29.-Sen A., *Polymer Preprints*, 26, 220-221 (1969).

30. Stevens M. , "Polymer Chemistry", Oxford University Press, 1990.
31. Lawrence E. N., "Polymer Rheology", Marcel Dekker Inc., New York 1977.
32. Guevara S. G. , Salinas M. R. y Herrera N. R., "Cuantificación de venenos en ciclohexano y venenos totales en la polimerización de butadieno a nivel laboratorio", I.N.S.A. Doc. Interno LI 045-89.
33. Furukawa S. , "Polymerization of aldehydes and oxides", Intercience, U.S.A. , 1963
34. Kern R. , Schaefer J. , *J. Amer. Chem. Soc.* , **89**, 6-14 (1967)
35. Wingrove A. , "Química orgánica", 2ª ed., Limusa, Colombia, 1988.
36. The Merck Index 9ª ed., Merck & Co. Inc. , New York, 1976.
37. The Aldrich Library of FTIR spectra, Volumen 3, U.S.A. , 1989.
38. Kraus G. y Gruver J. , *Rubb. Chem. & Tech.* , **42**, 800-811 (1969)