

00574

2
Rij



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"HIDROGENACION DE POLIBUTADIENOS
OBTENIDOS VIA SOLUCION ANIONICA"

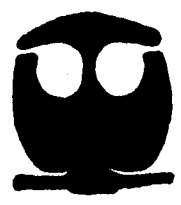
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA
QUIMICA (PROCESOS)
P R E S E N T A :
I.Q. VLADIMIR ALONSO ESCOBAR BARRIOS

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CIUDAD UNIVERSITARIA, MEXICO, D. F.,

1996



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Jorge Ramírez Solís.

Vocal: Dr. Leonardo Ríos Guerrero.

Secretario: Dr. M. Javier Cruz Gómez.

Primer Suplente: M. en C. Francisco López Serrano Ramos.

Segundo Suplente: M. en C. Carlos Guzmán de las Casas.

Director de Tesis: Dr. Rafael Herrera Nájera.

Sustentante: I.Q. Vladimir Alonso Escobar Barrios

Lugar de Desarrollo de Tesis: Centro de Investigación y Desarrollo
Tecnológico, S.A. de C.V. (CID) de GIRSA.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo y sincero agradecimiento al Dr. Rafael Herrera Nájera por la confianza depositada en mi persona, por su apoyo constante y por la oportunidad de seguir compartiendo la experiencia de descubrir la ciencia.

Así mismo, agradezco de manera muy especial al Dr. Enrico Martínez Sáenz, Director Técnico de Industrias Negromex, S.A. de C.V., toda la paciencia y apoyo recibidos para elaborar el presente trabajo.

Por otra parte, hago patente también mis agradecimientos al personal del CID, quienes de una u otra forma con su valiosa colaboración me ayudaron con este trabajo. En especial agradezco al Dr. Leonardo Ríos Guerrero, Q. Norma Alicia Hernández Beltrán, I.Q. Sergio del Valle y Araceli Luna S.

A mis sinodales, por su valiosos comentarios y paciencia, gracias.

Por último, con especial afecto deseo dar gracias a quienes por sus comentarios, observaciones y tiempo, me han ayudado insospechadamente en el quehacer cotidiano, Lorena Guzmán R., Manuel Gutiérrez N., Mayra del Angel M., Eduardo de Moraes B., Teresa Jaens C., Rodrigo Calderón M., Emma Ibarra M., José Luis Ocampo T., Manuel Rojas G.; todos ellos excelentes profesionistas y buenos amigos.

DEDICATORIAS

- A mis padres: Velia Rosario y César Alonso, por refrendar su amor y confianza hacia mí. Por su apoyo incondicional, por su respeto y por enseñarme a no claudicar, los amo.

- A mis hermanos, Laura Ofelia y Eduardo, por alentarme y por el gran cariño que nos une.

- A mi familia, por enseñarme el valor de la unión.

- A Diana, quien compartiendo su tiempo en mi tiempo, juntos hemos construido: confianza, respeto, amor.

- A María del Rayo, con tus palabras y en la terrible ausencia de tí, lo logré.

- A un nuevo rayito de esperanza, que iluminó nuestras vidas por su mirada tierna, con la esperanza de que sea una buena y gran mujer, Laura Natalia.

- A las mujeres, niñas, niños y hombres Zapatistas, por recordarme el significado de Dignidad, Vergüenza, Patria y Amor. Por sus enseñanzas, por sus palabras, por creer, por decir: LIBERTAD.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
III. ANTECEDENTES	
III.1. Polimerización aniónica en solución	4
III.2. Características y usos generales de polímeros hidrogenados	7
III.3. Métodos de hidrogenación	13
III.3.1. Hidrogenación no catalítica	13
III.3.2. Hidrogenación catalítica heterogénea	14
III.3.3. Hidrogenación catalítica homogénea	18
III.4. Factores que afectan la velocidad de reacción	
III.4.1. Sistemas heterogéneos	34
III.4.2. Sistemas homogéneos	35
III.5. Métodos de Caracterización	37
IV. TRABAJO EXPERIMENTAL	
IV.1. Trabajo experimental	39
IV.2. Polimerización aniónica	39
IV.3. Hidrogenación	42
IV.4. Caracterización	51
V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSIÓN	
V.1. Método analítico	53
V.2. Hidrogenación catalítica heterogénea	61
V.3. Hidrogenación catalítica homogénea	67
VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	81
VII. BIBLIOGRAFÍA	83

RESUMEN

La hidrogenación parcial o total de las dobles ligaduras presentes en el polibutadieno es un método efectivo para modificar sus propiedades fisicoquímicas, dando como resultado un polímero con mayor resistencia térmica, química e incluso mecánica.

Los polibutadienos que se hidrogenaron fueron obtenidos vía polimerización aniónica en solución, porque este proceso permite tener un buen control sobre el peso molecular, microestructura, polidispersidad y la composición del polímero; y porque el proceso de hidrogenación puede ser un paso inmediatamente posterior al de polimerización, por las condiciones que se requieren de la solución polimérica, libre de donadores de protones.

Se efectuaron pruebas de hidrogenación homogénea y heterogénea de polibutadieno, utilizando como agentes catalíticos los metales de transición: níquel y paladio.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso homogéneo permite alcanzar un grado de saturación global de hasta el 90%, en condiciones de reacción menos drásticas para el polímero y en tiempos más cortos, disminuyéndose la posibilidad de reacciones laterales; respecto del proceso heterogéneo; así mismo se muestran algunos resultados de los rangos adecuados para el proceso homogéneo; en términos de variables tales como cantidad de catalizador, concentración de la solución polimérica y peso molecular del polibutadieno.

Por otro lado, una revisión de la literatura publicada indica que hay numerosos estudios acerca de los beneficios de la hidrogenación de polibutadieno. Sin embargo, en la mayor parte de ellos, el efecto de la hidrogenación parcial no se ha investigado sistemáticamente; consecuentemente se desconoce si existe un grado de hidrogenación adecuado para mejorar las características del polímero precursor, razón por la cual resulta interesante el enfoque de obtener porcentajes de saturación menores al 100%.

**"HIDROGENACIÓN DE POLIBUTADIENOS OBTENIDOS
VÍA SOLUCIÓN ANIONICA"**

I. INTRODUCCIÓN

Los polibutadienos obtenidos por polimerización aniónica en solución son materiales ampliamente usados en varias industrias, principalmente la llantera^{1B}, en donde es importante el comportamiento mecánico de dichos polímeros, sobre todo después de sufrir el proceso de vulcanización; de hecho se ha encontrado que las propiedades de los polibutadienos vulcanizados dependen significativamente de su microestructura³, es decir, el porcentaje que hay de enlaces trans y cis (1,4) y vinilos (1,2), dentro de la cadena; es bien controlado con este tipo de polimerización. Sin embargo, a pesar de su versatilidad, el empleo del polibutadieno se encuentra restringido por la temperatura de uso y por su relativamente baja resistencia al ataque del medio ambiente, debido a que en su estructura existen dobles ligaduras capaces de sufrir reacciones de ruptura y/o entrecruzamientos, perdiendo características importantes, por ejemplo la elasticidad.

En este sentido, la modificación de polibutadienos o copolímeros de butadieno-estireno vía la saturación de las dobles ligaduras de la parte diénica, es uno de los métodos más importantes para optimizar las propiedades químicas y mecánicas de un polímero insaturado; por ejemplo, se mejora la resistencia al calor, a los aceites y al medio ambiente, también se incrementa la miscibilidad con otros polímeros^{1,3,4}.

El polibutadieno hidrogenado ha sido empleado para la fabricación de artículos que puedan usarse a muy bajas temperaturas, que estén expuestos a la degradación térmica y/o oxidativa, en la fabricación de llantas, suelas de zapatos, en formulaciones de adhesivos; también es empleado como aditivo en resinas estirénicas para mejorar su resistencia al impacto, por lo cual estos compuestos se emplean frecuentemente en la fabricación de estuches para videocasetes y/o en carcazas para aparatos eléctricos², entre otros usos.

La hidrogenación de polibutadienos puede realizarse vía catalítica: heterogénea u homogénea^{3,4,7,8}, cada una de las cuales presenta ventajas y desventajas.

Los catalizadores que se suelen emplear en la catálisis heterogénea son básicamente metales de transición soportados en materiales de área superficial relativamente grande ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$) tales como carbón, sílica, alúmina, kieselguhr^{5,6,9,28}, entre otros. Se ha visto que el porcentaje de hidrogenación se incrementa con el aumento de la temperatura, presión parcial del hidrógeno, cantidad de catalizador y tiempo de reacción^{5,6}. Como principales ventajas de este tipo de catálisis están: el hecho de que se pueden obtener polímeros "puros", es

decir, no existe inserción del catalizador en la cadena principal polimérica y por otro lado, la separación del catalizador de la solución polimérica puede efectuarse por medios relativamente sencillos como la filtración. Sin embargo, las condiciones de reacción requeridas para alcanzar niveles de saturación relativamente altos son severas ($T= 120-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P= 500-1500\text{ psi}$).

Para la catálisis homogénea suelen emplearse catalizadores del tipo Ziegler-Natta (o de coordinación) o bien los llamados catalizadores tipo Wilkinson; con el uso de ambos tipos de catalizadores se obtienen altos porcentajes de saturación de las dobles ligaduras diénicas, en condiciones de reacción consideradas como relativamente suaves ($T= 40-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P= 50-400\text{ psi}$)^{7,9,10}, aunque existe el riesgo de que si no se desactiva o se separa eficazmente al catalizador del polímero se podría causar degradación en el polímero hidrogenado. Es claro que la adición de materiales para la desactivación del catalizador hace más complejo al sistema homogéneo.

Es sorprendente el hecho de que, a pesar de su importancia como polímeros de especialidad, los polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno hidrogenados no se producen en México; consecuentemente, se está considerando la realización de un estudio sistemático del proceso de hidrogenación con el propósito de obtener productos que por sus esperadas características mejoradas como consecuencia de la hidrogenación selectiva de las dobles ligaduras correspondientes al bloque diénico, tendrían un alto valor agregado; por lo tanto, se decidió realizar el estudio comparativo entre ambos tipos de catálisis, empleando un catalizador tipo Ziegler-Natta, en la catálisis homogénea, mientras que para el proceso heterogéneo se ha empleado tanto níquel como paladio, ambos soportados en carbón.

II. OBJETIVOS

El objetivo primordial del presente trabajo es:

- Realizar un estudio sistemático de la hidrogenación de los dobles enlaces de polímeros diénicos obtenidos vía aniónica en solución, mediante el establecimiento de rangos adecuados de las condiciones de reacción que permitan obtener grados de saturación atractivos; es decir, saturaciones mayores al 60% y menores al 95%.

Para ello, se ha planteado el siguiente objetivo secundario:

- Realizar el diseño, montaje y arranque de un sistema adecuado de hidrogenación de polímeros obtenidos vía aniónica en solución, a nivel laboratorio.

III. ANTECEDENTES

En este apartado se realiza la descripción de los aspectos relevantes para la obtención de polímeros hidrogenados. Inicialmente se mencionan las características fundamentales de la polimerización aniónica en solución, enseguida se hace énfasis sobre las características principales de los polímeros hidrogenados y del proceso de hidrogenación, su importancia, sus ventajas y desventajas dependiendo del tipo de catalizador, condiciones de operación, entre otros aspectos.

III.1. Polimerización aniónica.

En la actualidad, el uso de materiales poliméricos, entre los que destacan el polibutadieno y los copolímeros de butadieno-estireno, continúa creciendo rápidamente en muchas áreas, por ejemplo, como aditivos para aceites lubricantes de alta calidad, en la construcción de paneles estructurales, en formulaciones de adhesivos, aislante en cables, recubrimientos, tubería de todo tipo, en la industria llantera, etc.; en todos estos casos son factores claves tanto la compatibilidad como la estabilidad del polímero^{2,23}.

Por ejemplo, los requerimientos para los materiales empleados en la manufactura de neumáticos son cada vez más especializados; mientras en el pasado la principal preocupación era la durabilidad, hoy en día los requerimientos también deben incluir la economización del combustible y el mejoramiento del desempeño del neumático en época de invierno²⁴. Otro buen ejemplo es dentro de la industria de aceites para motores, donde una de las principales preocupaciones es la de mejorar el índice de viscosidad con la finalidad de que el aceite no se "adelgace" con el incremento de la temperatura y que fluya adecuadamente a bajas temperaturas; para lograr lo anterior se han empleado algunos polímeros hidrogenados, de los cuales destacan exitosamente el polibutadieno y el copolímero de butadieno-estireno hidrogenados ^{14,29,30,31}.

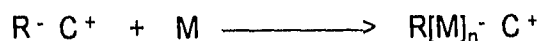
De los dos ejemplos anteriores, es importante señalar que el control sobre la microestructura del polímero es fundamental, ya que en mucho, ésta determina el desempeño físico-químico del producto, por ejemplo, en el caso de los neumáticos, cuando el polibutadieno o copolímero de butadieno-estireno tienen una microestructura con un alto contenido de enlaces vinílicos el neumático tiene

un buen "agarre" en húmedo, sin embargo, se incrementa la resistencia al rodado; dicha resistencia puede disminuirse con el incremento de los enlaces 1,4-trans, lo que provoca que el "agarre" en húmedo sea menor, por esto es importante encontrar el balance adecuado de la microestructura.

La polimerización aniónica en solución, por su sencillez y lo rápido de la reacción, es un buen método de síntesis de polibutadienos, ya que se puede tener excelente control sobre las variables que afectan las propiedades del polímero, tales como: microestructura (controlando la cantidad de enlaces 1,2 y 1,4-trans), composición, peso molecular y distribución de peso molecular³², entre otras. Como consecuencia de lo anterior, la procesabilidad del polímero se facilita; además los polímeros sintetizados por este proceso son prácticamente puros y pueden en un momento dado emplearse directamente sin un proceso de acondicionamiento posterior.

La polimerización aniónica consta básicamente de tres etapas:

a) Iniciación. En esta etapa se emplean compuestos organometálicos, por ejemplo el n-Butil litio, como iniciadores. Dicho iniciador puede considerarse integrado por dos partes, una aniónica y otra catiónica, siendo la primera la que se adiciona al monómero, dando lugar a la especie que realiza la etapa de propagación propiamente, mientras que el catión permanece en el extremo de esta especie sin estar realmente enlazado; existen varios factores que determinan la distancia que hay entre el catión y la parte aniónica³²; misma que da preferencia a determinado tipo de adición (1,2 ó 1,4) en la cadena polimérica. A continuación se muestra una esquematización sencilla de esta etapa:



donde:

$R^- C^+$ es el carbanión iniciador, generado por la adición del iniciador en la cadena polimérica;

$R[M]_n^-$ es la cadena enlazada con un catión metálico;

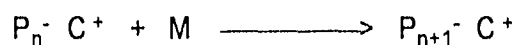
C^+ es el catión;

M es el monómero.

La adición del iniciador al 1,3-butadieno, puede efectuarse de dos maneras: una adición 1,4 o bien una adición 1,2; lo cual da como resultado una microestructura con una mezcla de enlaces trans (o cis) y de enlaces vinílicos.

Normalmente, es decir sin la presencia de aditivos y en un disolvente no polar, se favorece la adición 1,4, preferentemente trans; sin embargo, existen aditivos, como algunas aminas o el tetrahidrofurano (THF) que en pequeñas cantidades, por medio de un efecto complejante³², favorecen la adición 1,2. Es decir, se puede controlar la microestructura del polímero de una manera relativamente sencilla y confiable.

b) Propagación. Durante esta etapa una molécula de monómero reacciona con la especie activa, produciéndose especies poliméricas con una unidad de monómero más, como se esquematiza a continuación:



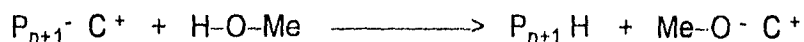
donde:

- P_n^- es una unidad polimérica activa de n unidades monoméricas;
- C^+ es el catión;
- M es el monómero;
- P_{n+1}^- es una unidad polimérica activa de n+1 unidades monoméricas.

La etapa de propagación termina cuando no existen ya unidades monoméricas, obteniéndose un polímero activo o "vivo".

c) Terminación. Probablemente una de las ventajas más significativa de este tipo de polimerización es que no existe una reacción de terminación espontánea, como en el caso de la polimerización iniciada por radicales libres; como consecuencia de ello, se puede desactivar la terminación activa o "viva" de

la cadena polimérica mediante la adición de compuestos donadores de protones H, por ejemplo: agua, alcohol, amoníaco, etc., como se esquematiza enseguida:



La cadena polimérica activa o "viva" puede hacerse reaccionar con diferentes especies, haciendo posible la obtención de homopolímeros y/o copolímeros funcionalizados, acoplados o con estructuras macromoleculares complejas, que por otras vías de polimerización serían muy difíciles de producir.

III.2. Características y usos generales de los polímeros hidrogenados.

La mayoría de los polímeros, particularmente los sintetizados a partir de dienos conjugados, como el polibutadieno, se deterioran cuando son expuestos a la intemperie por periodos largos o se someten a temperaturas relativamente altas (>70°C); ya que la cadena polimérica puede sufrir entrecruzamientos² de la matriz del polímero, es decir se forma un "gel", con lo cual cambian significativamente sus propiedades, obteniéndose un polímero rígido, inextensible e insoluble, haciéndolo poco útil; por consiguiente, es necesario que sean mezclados con sustancias antioxidantes, que protegen a las dobles ligaduras. Sin embargo, dicha protección es finita y poco efectiva a temperaturas relativamente altas, debido a la propia degradación del agente antioxidante.

Como consecuencia de lo anterior, una manera atractiva de modificar los polímeros es mediante la hidrogenación de las dobles ligaduras presentes en la cadena polimérica, lo cual se ha convertido en un método importante para producir materiales termoplásticos con características distintas a las de los polímeros precursores (no hidrogenados), entre las que destacan las siguientes:

i) se mejoran las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros; alta resistencia al medio ambiente, al calor, al aceite^{3,4,5,22}, aumento de la temperatura de transición vítrea (Tg), incremento en el esfuerzo tensil.

ii) se mejoran la compatibilidad o miscibilidad con otros polímeros^{3,4,5,22}, como es el caso del propileno con polibutadieno hidrogenado, para la obtención de materiales compuestos.

Como se anotó con anterioridad, la hidrogenación de polibutadieno, poliestireno y de copolímeros de butadieno-estireno produce materiales con propiedades distintas de sus polímeros precursores²⁶, como consecuencia de las diferentes microestructuras que se obtienen, por ejemplo, la hidrogenación "total"²¹ de los dobles enlaces presentes en un polibutadieno que tenga una microestructura con una cantidad mayor de adiciones 1,4, debe tener una estructura similar a la del polietileno de alta densidad, mientras que cuando el polibutadieno tiene un porcentaje mayor al 7-10% de enlaces 1,2 vinílicos, se obtienen copolímeros de etileno-1-buteno³³, con menor viscosidad y Tg mayores, los cuales son más fáciles de procesar.

En las figuras 1 y 2 se muestran las estructuras de los dos polímeros que se obtendrían mediante el proceso de hidrogenación del polibutadieno:

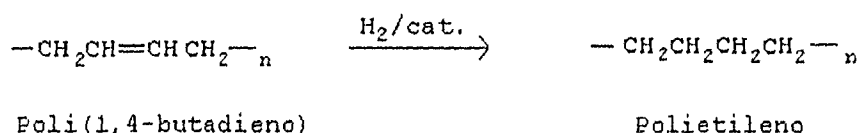


Figura 1. Hidrogenación total del 1,4-polibutadieno

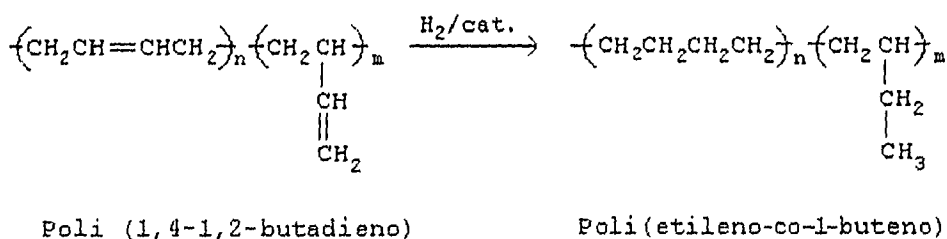


Figura 2. Hidrogenación total del 1,4-1,2-polibutadieno

Sin embargo, se ha visto^{3,33} que las películas de polibutadieno hidrogenado son más transparentes, exhiben una marcada recuperación elástica y pueden ser formadas a temperaturas más bajas; cuando dichas películas son comparadas con películas de polietileno de baja densidad (ya que este tipo de polímero tiene una estructura similar a la del polibutadieno hidrogenado) y de peso molecular similar; esto es un indicio de que la hidrogenación de polibutadieno aun en altos porcentajes no produce estrictamente polietileno, en ello reside la importancia de investigar el efecto del porcentaje de saturación.

En la siguiente tabla se muestra la comparación de algunas propiedades de ambos polímeros.

Tabla 1. Comparación entre Polibutadieno hidrogenado y Polietileno

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

El hecho de que las películas de polibutadieno hidrogenado manifiesten mayor recuperación elástica (lo cual puede determinarse mediante la aplicación cíclica de tensión-esfuerzo⁷) que las películas de polietileno cristalizado, es debido a la orientación cristalina reversible del polibutadieno hidrogenado, la cual ocurre a esfuerzos grandes^{7,22}. Esta orientación reversible se debe a una estructura esferulítica libre, mostrada por el patrón de dispersión de luz ultravioleta; mientras que en el caso del polietileno, el tiempo de orientación cristalina es muy lento, es más, en el caso de grandes deformaciones el cristal no puede orientarse sin el rompimiento de esferulitas, causando una deformación irreversible⁷.

A medida que el grado de saturación se incrementa la flexibilidad del polímero disminuye; esto último se debe a la conversión de los enlaces vinilos

pendientes en grupos etilo, los cuales tienen un mayor volumen, dificultando la rotación de la cadena polimérica.

Cualitativamente, la temperatura en la cual segmentos grandes de la cadena polimérica adquieren una mayor energía cinética y, como consecuencia, un movimiento coordinado⁴⁹, es conocida como temperatura de transición vítrea; por encima de esta temperatura se aprecia que el polímero fluye. Esta temperatura está asociada con la flexibilidad de las macromoléculas, por ejemplo, su aumento es debido al incremento de rigidez de la cadena polimérica; por ello, dicha temperatura y el punto de ruptura de los polímeros hidrogenados aumenta cuando se reduce la cantidad de insaturaciones en el polibutadieno.

Por otro lado, la hidrogenación de copolímeros de estireno-butadieno (Figura 3) ha sido empleada para producir materiales con resistencia al calor y sobre todo al impacto²⁷. Variando la cantidad relativa de poliestireno en el copolímero, se pueden obtener productos hidrogenados que pueden ser elásticos hasta rígidos, todos ellos claro, resistentes al calor.

En los copolímeros, el efecto estérico del anillo aromático y la compatibilidad con el solvente son factores determinantes de la velocidad de hidrogenación¹¹.

Generalmente, se prefiere hidrogenar no más de un 5-10%^{2,22} de las insaturaciones aromáticas (estireno), ya que se podrían perjudicar las características elastoméricas del polímero.

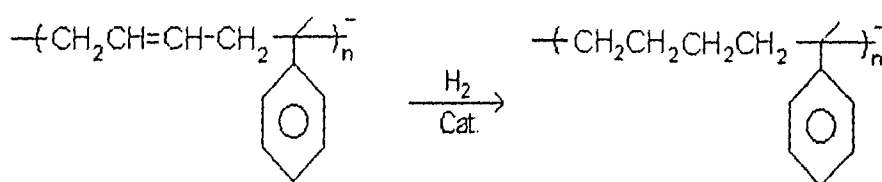


Figura 3. Hidrogenación de SBR.

Las características elastoméricas de los copolímeros de estireno-butadieno en bloque se deben a que el poliestireno es incompatible con el polibutadieno, de tal forma que se generan dominios que tienen una Tg relativamente alta; por encima de la cual, el copolímero se puede moldear, extruir o combinar con otros

compuestos, mientras que por debajo de esta T_g , los dominios rígidos del poliestireno actúan como entrelazantes entre las cadenas flexibles del polibutadieno dando como resultado excelentes propiedades elastoméricas⁵¹ en el polímero. Mientras tanto las insaturaciones correspondientes a la parte diénica se hidrogenan en un 95%; sin embargo, es conveniente mencionar que con niveles de saturación tan altos pueden generarse ciertos problemas, los cuales se mencionarán más adelante .

Una de las características sobresalientes de los polímeros hidrogenados es su susceptibilidad a la vulcanización, ya que polibutadienos hidrogenados que tengan una insaturación del 2 al 3% vulcanizan satisfactoriamente. La vulcanización le confiere al material una gran dureza y bajos niveles de compresión.

Entre algunas otras características significativas del polibutadieno hidrogenado, se tiene que a pesar de ser poco soluble a temperatura ambiente en casi todos los disolventes, a excepción del tolueno, es soluble en una gran variedad de solventes a alta temperatura. A pesos moleculares bajos, la viscosidad del polibutadieno hidrogenado no está lejos de los valores para polietileno; pero cuando el peso molecular se incrementa, la viscosidad tiende a aumentar. Una explicación probable para los incrementos de viscosidad es la posibilidad que existan residuos de catalizador dentro de la cadena polimérica, que puedan asociarse cuando dichos materiales están en estado fundido.

Entre los usos más comunes que algunos autores^{23,30} , en patentes, le han dado al polibutadieno hidrogenado, se encuentran los siguientes: en la manufactura de mangueras, suelas de zapatos, productos sometidos a impactos, productos que se emplean a baja temperatura, en formulaciones de adhesivos, etc. Cabe mencionar también, que uno de los usos más preciados del polibutadieno hidrogenado es como "polímero modelo"^{33,52}, ya que a diferencia del polietileno en donde se tienen distribuciones de peso molecular amplias y cantidades variables no controlables de ramificaciones, características que afectan el comportamiento reológico; se pueden obtener, mediante la polimerización aniónica en solución, polímeros con una distribución de peso molecular estrecha y con cantidades de ramificaciones (grupos vinilos) bien controladas; en este sentido el polibutadieno hidrogenado puede emplearse en estudios para la determinación de dimensiones de cadena y para estudios reológicos aplicables al polietileno.

Es muy importante aclarar que si las propiedades inherentes interesantes del polímero se degradan como resultado de la hidrogenación, no tiene sentido realizar dicha reacción en el polímero, por ejemplo, cuando la hidrogenación de un copolímero de estireno-butadieno, al azar ó en bloque, transcurre de tal manera que se hidrogena en forma notoria (más del 30%) al anillo bencénico del estireno, el copolímero presenta un detrimento en sus propiedades elastómeras; por otro lado, a pesar de que se han reportado porcentajes altos de saturación^{22,26} de las dobles ligaduras correspondientes al bloque diénico, esto no necesariamente significa la obtención de un mejor producto.

Otro buen ejemplo es el caso de un copolímero en bloque de acrilonitrilo-butadieno en donde la reducción del grupo nitrilo como resultado de la hidrogenación, da lugar a una marcada disminución de la resistencia del copolímero al aceite. Por lo tanto, cuando se hidrogena un polímero, es recomendable hacerlo selectivamente hacia los dobles enlaces olefínicos carbono-carbono.

De tal forma que, resulta conveniente investigar la hidrogenación parcial de las dobles ligaduras olefínicas, ya que cuando el porcentaje de saturación es bajo, existe una menor resistencia a la degradación térmica y oxidativa, debido a las numerosas dobles ligaduras aún presentes y por otro lado, cuando la saturación de las dobles ligaduras tiene altos porcentajes, 95% por lo menos, se sabe que se generan copolímeros u homopolímeros semicristalinos, especialmente cuando la parte diénica tiene un alto contenido de enlaces 1,4, por consiguiente, se obtiene un marcado incremento en la dureza del polímero, por ejemplo, el polibutadieno con un alto porcentaje de saturación es poco útil cuando se intenta mezclar con resinas estirénicas para alto impacto, ya que se dificulta su mezclado y por lo tanto su resistencia al impacto es baja. De hecho, como ya se mencionó en párrafos anteriores, se prefiere hidrogenar por lo menos un 10 % de la porción butadiénica y no menos del 60 % de los enlaces 1,2 vinílicos de dicha porción². Además la resiliencia y la resistencia al calor pueden no mejorarse substancialmente con respecto a los homopolímeros o copolímeros precursores; por todo lo anterior es conveniente remarcar la importancia que tiene determinar el rango de saturación, en el cual se mejoren las propiedades del polímero y no se pierdan características esenciales y necesarias como la elasticidad y dureza del mismo.

Es muy importante aclarar que si las propiedades inherentes interesantes del polímero se degradan como resultado de la hidrogenación, no tiene sentido realizar dicha reacción en el polímero, por ejemplo, cuando la hidrogenación de un copolímero de estireno-butadieno, al azar ó en bloque, transcurre de tal manera que se hidrogena en forma notoria (más del 30%) al anillo bencénico del estireno, el copolímero presenta un detrimento en sus propiedades elastómeras; por otro lado, a pesar de que se han reportado porcentajes altos de saturación^{22,26} de las dobles ligaduras correspondientes al bloque diénico, esto no necesariamente significa la obtención de un mejor producto.

Otro buen ejemplo es el caso de un copolímero en bloque de acrilonitrilo-butadieno en donde la reducción del grupo nitrilo como resultado de la hidrogenación, da lugar a una marcada disminución de la resistencia del copolímero al aceite. Por lo tanto, cuando se hidrogena un polímero, es recomendable hacerlo selectivamente hacia los dobles enlaces olefínicos carbono-carbono.

De tal forma que, resulta conveniente investigar la hidrogenación parcial de las dobles ligaduras olefínicas, ya que cuando el porcentaje de saturación es bajo, existe una menor resistencia a la degradación térmica y oxidativa, debido a las numerosas dobles ligaduras aún presentes y por otro lado, cuando la saturación de las dobles ligaduras tiene altos porcentajes, 95% por lo menos, se sabe que se generan copolímeros u homopolímeros semicristalinos, especialmente cuando la parte diénica tiene un alto contenido de enlaces 1,4, por consiguiente, se obtiene un marcado incremento en la dureza del polímero, por ejemplo, el polibutadieno con un alto porcentaje de saturación es poco útil cuando se intenta mezclar con resinas estirénicas para alto impacto, ya que se dificulta su mezclado y por lo tanto su resistencia al impacto es baja. De hecho, como ya se mencionó en párrafos anteriores, se prefiere hidrogenar por lo menos un 10 % de la porción butadiénica y no menos del 60 % de los enlaces 1,2 vinílicos de dicha porción². Además la resiliencia y la resistencia al calor pueden no mejorarse substancialmente con respecto a los homopolímeros o copolímeros precursores; por todo lo anterior es conveniente remarcar la importancia que tiene determinar el rango de saturación, en el cual se mejoren las propiedades del polímero y no se pierdan características esenciales y necesarias como la elasticidad y dureza del mismo.

III.3. Métodos de hidrogenación.

Debido a la importancia que tiene la hidrogenación como medio de modificación de ciertos polímeros, hoy en día se emplean tres métodos para efectuar dicha reacción: catálisis homogénea, catálisis heterogénea e hidrogenación no catalítica; los tres métodos prácticamente pueden aplicarse en procesos continuos^{10,11,19,28,34} o bien en procesos por lotes^{6,9,12,14}. A continuación se describen las características fundamentales de cada uno de estos tres métodos; sin embargo, se hace mayor énfasis en la hidrogenación catalítica, esto se debe a la posibilidad de la implementación a nivel industrial de este proceso y por los serios problemas que presenta la hidrogenación no catalítica.

III.3.1. Hidrogenación no catalítica.

La hidrogenación no catalítica se puede llevar a cabo mediante el empleo de diimidias o de boranos. En el caso de la diimida, ésta puede generarse "in situ" a partir de la p-toluensulfonil hidrazida^{35,36,38} como se presenta en la figura 4, a continuación:

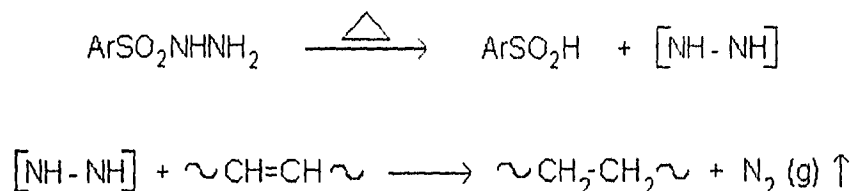


Figura 4. Formación de la diimida y reacción de hidrogenación.

La saturación de polímeros con la diimida presenta cierta selectividad para reducir preferentemente los dobles enlaces 1,2 vinílicos, desafortunadamente este compuesto no solo satura dichos enlaces además de los 1,4, sino que también promueve la isomerización cis-trans de las unidades 1,4 remanentes, esta isomerización varía con el grado de hidrogenación; en realidad no se sabe si

la isomerización es una reacción lateral independiente de la hidrogenación ó si es parte del mecanismo de la hidrogenación. Además, debido a la generación "in situ" de la diimida, su conversión no es 100% efectiva, quedando rastros de hidrazida que pueden reaccionar con la cadena polimérica, dicha reacción puede ser minimizada con la adición de antioxidantes.

Por otro lado, se emplean boranos^{37,38} (generados a partir de trialquilboro más hidrógeno) para la saturación preferente de los enlaces trans 1,4 (Fig 5), en este caso no se requiere de una preparación "in situ" como ocurre con la diimida; sin embargo, el uso de estos compuestos a menudo va acompañado de escisiones en la cadena polimérica y de isomerización, al igual que en el caso de la diimida; en realidad, el uso de uno u otro compuesto depende del tipo de enlace que se desee saturar.

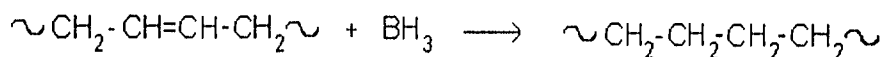


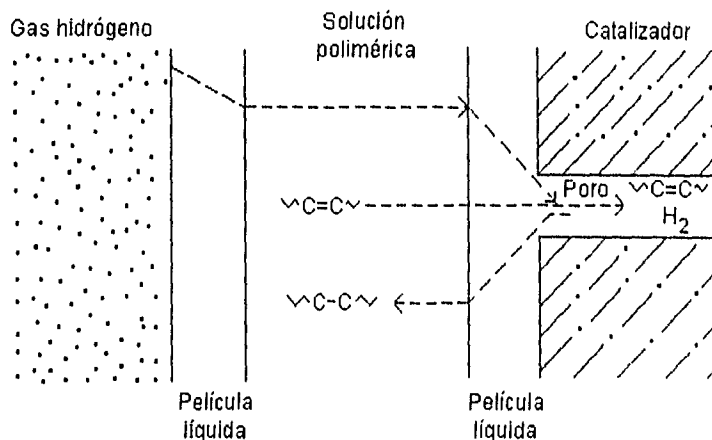
Figura 5. Hidrogenación con Boranos

Cabe mencionar que este tipo de compuestos tiene un uso casi exclusivo a nivel laboratorio, debido a la dificultad en la preparación de ellos y a que las productos de las reacciones laterales que ocurren, atacan y degradan al polímero.

III.3.2. Catálisis heterogénea.

Los materiales que se suelen emplear en la catálisis heterogénea son metales de transición, soportados en materiales tales como carbón, carbonatos, sílica y/o alúmina^{5,6,9}. Se ha visto que el porcentaje de hidrogenación se incrementa con el aumento de la temperatura, cantidad de catalizador y tiempo de reacción; sin embargo, conforme progresa la reacción el doble enlace desaparece y la cadena se vuelve más rígida, dificultando el proceso de hidrogenación. Lo anterior presupone⁴⁰ que este tipo de proceso está controlado por la difusión de las moléculas de polímero hacia el interior del poro, por lo que para controlar un

proceso lento y difícil como éste, se requiere una cuidadosa selección del soporte. Enseguida se muestra una esquemización del proceso heterogéneo de hidrogenación:



En base al esquema anterior se puede decir, grosso modo, que el mecanismo de hidrogenación⁵⁰ consta básicamente de los pasos que se describen a continuación:

- difusión de las moléculas de hidrógeno y del polímero hacia la superficie del catalizador;
- adsorción de al menos uno de ellos en los sitios activos del catalizador;
- reacción de saturación;
- desorción
- difusión del polímero hacia el seno de la solución polimérica.

Lo anterior explica la dificultad y consecuente lentitud de la hidrogenación de polímeros con este tipo de catalizadores. Por otro lado, los enlaces sencillos del polímero que están adyacentes a los dobles enlaces, son aquellos que determinan la movilidad de los polímeros; sin embargo, a medida que la hidrogenación avanza la cantidad de dobles enlaces disminuye restringiéndose

cada vez más la movilidad de la cadena, dificultando el proceso de saturación, por ello el polímero de más bajo peso molecular se hidrogena más fácilmente.

De tal forma que, para incrementar el grado de hidrogenación es necesario incrementar la temperatura, la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción (θ).

Los parámetros que determinan el grado de hidrogenación deben ser optimizados, sobre todo la temperatura y θ , ya que se corre el riesgo de una degradación del polímero (500°F).

En este tipo de catálisis la actividad de los catalizadores depende fuertemente de las características del soporte^{28,41}, por ejemplo, para soportes con una misma porosidad la actividad hidrogenante disminuye cuando el diámetro de partícula del soporte es grande, y se incrementa cuando es pequeña; sin embargo, se hace más difícil la separación del catalizador del polímero hidrogenado, de tal forma que es sumamente importante la selección del tamaño del soporte pues también se sabe que si se excede de cierto diámetro, para la sílica por ejemplo, se reduce la actividad catalítica.

Para que el proceso de hidrogenación de un polímero de dieno conjugado sea efectivo, puede usarse sílica porosa que tenga un área superficial específica de no más de 500m²/g, y un diámetro de poro promedio de 100 a 1,000Å⁴¹. La sílica que excede el área superficial específica de 600m²/g tiene un tamaño y número de poros en donde el catalizador no muestra actividad hidrogenante. En la sílica que tiene un diámetro de poro de menos de 80Å, el catalizador tiene poca actividad hidrogenante en un polímero que tenga un gran volumen y por otro lado, cuando la sílica que tiene un diámetro de poro promedio que excede a los 1,200Å el catalizador presenta una actividad hidrogenante satisfactoria; sin embargo, debido al tamaño de los poros su resistencia se reduce y se rompe durante la hidrogenación, dificultándose su separación. En virtud de la actividad hidrogenante y de la facilidad de separación del catalizador soportado de la solución polimérica, se prefiere como soporte a la sílica que tenga un diámetro de partícula entre 0.1 a 2.0 mm.; la cantidad de catalizador impregnado en la sílica es generalmente de 0.01 a 10% en peso.

Después de la hidrogenación, el catalizador soportado se separa de la solución de polímero hidrogenado, por métodos convencionales como la filtración; esto último aplica para el caso de reactores que tengan el catalizador suspendido en la solución polimérica.

El polímero hidrogenado es a su vez separado de la solución polimérica por métodos convencionales; por ejemplo, mediante la precipitación con vapor,

este método consiste en poner en contacto directo a la solución polimérica con vapor; otro método es el secado mediante tambores, en donde la solución polimérica se calienta dentro de un tambor giratorio para evaporar el solvente, un método empleado usualmente es el de adicionar un compuesto no-disolvente en donde precipita el polímero. Una vez que el polímero hidrogenado se ha separado de la solución, se procede a secarlo, ya sea con aire caliente, a vacío o por extrusión y finalmente se recupera como producto sólido.

El proceso de hidrogenación heterogénea con metales soportados, posee la desventaja que requiere de los tratamientos necesarios para preservar el área superficial específica y diámetro de la partícula, además de los problemas inherentes a los catalizadores heterogéneos como los de difusión, debidos principalmente a que el sustrato es una macromolécula en solución.

Además, en este tipo de catálisis se observa que, con la finalidad de obtener grados de hidrogenación relativamente altos, es necesario usar altas concentraciones de los catalizadores (10-15 % en peso, respecto al polímero)^{5,6,9} en virtud de que la reacción requiere la difusión de muchas moléculas de polímero dentro de los poros del catalizador y generalmente requiere de condiciones de reacción relativamente severas: tiempo de reacción prolongado (4-24 hrs), alta temperatura (125-260 °C) y alta presión de hidrógeno para asegurar el suministro de hidrógeno en el catalizador (500-1500 psi), dichas condiciones incrementan la posibilidad de que se produzcan reacciones laterales indeseables como la escisión de cadena polimérica y/o entrecruzamiento de ésta, además del requerimiento de equipos más caros capaces de soportar dichas condiciones de reacción, es decir, la vida útil del reactor es relativamente corta incrementándose su costo por material y por concepto de seguridad.

Las anteriores son quizás las desventajas más significativas de la catálisis heterogénea, por las cuales en la actualidad se prefiere emplear la catálisis homogénea.

A pesar de ello, la catálisis heterogénea no debe descartarse, ya que tiene algunas ventajas que la presentan como una alternativa atractiva, entre las principales ventajas se destacan las siguientes:

- En sistemas de lecho fijo se obtienen productos "puros", en el sentido de que el catalizador no introduce especies extrañas a la cadena polimérica, es decir no contamina la solución polimérica⁶;
- Se pueden obtener porcentajes de saturación adecuados (más del 60%);

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

Además, existen algunas compañías que ante estas ventajas se encuentran desarrollando y perfeccionando catalizadores heterogéneos, obteniendo buenos resultados⁵.

III.3.3. Catálisis Homogénea.

Este tipo de catálisis evita los problemas típicos del proceso heterogéneo; pero además, tanto la actividad como la selectividad de los catalizadores son mejores, y las condiciones de reacción no son tan severas.

De acuerdo con el esquema de reacción propuesto por Sloan, Maclack y Breslow¹⁵, la reacción de hidrogenación puede describirse mediante la activación de hidrógeno molecular por complejos de metales de transición en solución y la subsecuente transferencia de hidrógeno al sustrato insaturado, como se indica en la Figura 6.

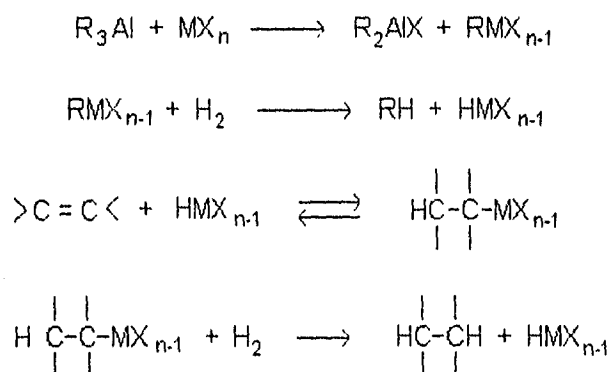


Figura 6. Mecanismo de reacción.

donde:

R_3Al es algún alquilaluminio

MX_n es una sal de un metal de transición

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

$>C = C <$ es el sustrato insaturado

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

$H_3C - CH_3$ es el producto saturado

La mayoría de los investigadores de hidrogenaciones homogéneas, que utilizan este tipo de catalizadores, conocidos como catalizadores tipo Ziegler-Natta aceptan dicho esquema como el mecanismo de reacción. Dichos catalizadores son el producto de reacción de algún alquilmetal, como el trialquilaluminio, con alguna sal soluble de un metal de transición como el acetilacetato de Ni, Co o Pd^{7,8,9,12}. En la mayor parte de estos catalizadores se ha observado que se reduce el doble enlace 1,2 más rápido que el doble enlace 1,4 y el polibutadieno hidrogenado es un polímero termoplástico semicristalino^{7,33}.

En la hidrogenación homogénea los problemas de difusión porosa son inexistentes, por lo tanto, el proceso de hidrogenación es rápido. Además, los catalizadores de coordinación, y particularmente el catalizador de octoato de níquel en triisobutil aluminio, muestran una selectividad relativa hacia los sustratos olefínicos, cuando es empleado para la hidrogenación de copolímeros de butadieno-estireno y requieren cantidades de catalizador relativamente pequeñas, para obtener altos porcentajes de saturación (de por lo menos 70%) en un tiempo de reacción relativamente corto y bajo condiciones de reacción moderadas (20-300 psi, 50-130 °C)^{9,10}. Aunado a las ventajas anteriores, está el hecho de que no es indispensable desactivar el polímero precursor; como consecuencia de esto se evita la introducción de especies ajenas al sistema, reduciéndose la posibilidad de contaminación de la cadena polimérica.

Sin embargo, una de las desventajas asociadas con el uso de sistemas catalíticos de hidrogenación homogénea, es el paso de remoción del catalizador.

Por ejemplo a nivel laboratorio, este tipo de catalizador se descompone con HCl diluido⁹. El polímero debe precipitarse en metanol, lavarse con ácido diluido, redisolverse, reprecipitarse y secarse a vacío. Este procedimiento de lavado generalmente se consideraba suficiente para remover cualquier producto de la descomposición del catalizador y que no afecte en los análisis de caracterización del polímero hidrogenado; sin embargo, como lo indica

Rachapudy⁹, este procedimiento de remoción no es totalmente efectivo ya que se encuentran trazas del catalizador en los espectros de infrarrojo, aun después de realizarse el lavado.

A nivel industrial^{28,47} la remoción del catalizador de la solución polimérica se basa en la adición de una solución de ácido fosfórico en fosfato de amonio con una relación de pesos de 1:4, enseguida se burbujea aire a través de la solución polimérica, para reducir el níquel a un estado bivalente y para convertir el metal catalizador, en sales de fosfatos insolubles. La mezcla níquel-fosfato de aluminio, puede ser removida de la solución de polímero hidrogenado por filtración.

El polímero hidrogenado después de haberse separado el catalizador, puede ser recuperado por métodos tradicionales como coagulación en alcohol, mediante coagulación con vapor, secado a presión reducida seguido por redisolución en un disolvente inerte.

Además de los catalizadores tipo Ziegler-Natta, en la catálisis homogénea son empleados también los llamados catalizadores tipo Wilkinson, los cuales son básicamente complejos de cloruros de titanio, rodio, rutenio e iridio; por ejemplo el cloro trifenil fosfato de rodio^{11,13} o dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio, quienes con un promotor como el benzoato de metilo, logran la hidrogenación selectiva³⁹ de los dobles enlaces en copolímeros en bloque de dienos conjugados, como el estireno-butadieno-estireno, donde se observó una saturación del 98.7% de las dobles ligaduras olefinicas, comparado con la saturación del 74% cuando no se empleó del benzoato de metilo²⁰; también en este caso, el efecto estérico del anillo aromático y la compatibilidad del polímero con el solvente son factores importantes que gobiernan la velocidad de la hidrogenación.

En general la hidrogenación catalítica homogénea con catalizador tipo Wilkinson tiene excelentes características comparadas con otras catálisis homogéneas y heterogéneas⁴³; las condiciones de reacción son cercanas a las condiciones ambientales, su selectividad es alta, pues sólo hidrogena dobles enlaces olefinicos de copolímeros insaturados, y su actividad también es significativa, ya que se pueden hidrogenar completamente las saturaciones olefinicas; sin embargo, dichos catalizadores tienen características que hacen que su uso no se encuentre ampliamente difundido a niveles industriales; en principio, son difíciles de preparar, y los substratos son caros, de hecho son los catalizadores de mayor precio en el mercado. Por otro lado, debido a su elevada actividad catalítica son difíciles de reutilizar, en virtud de que tienden a envenenarse con facilidad; por ello su uso principal es a nivel laboratorio.

En lo que algunos autores denominan catálisis homogénea modificada²³, se emplea otro tipo de catalizadores, tal es el caso de catalizadores de cobalto, complejos de piridina, carboxilatos, lactamas, aminas, ureas, hidroxilaminas, combinadas con algún organometálico. Por ejemplo, el cloruro de cobalto-hexacaprolactama se reduce con triálquil ó triaril aluminio para formar un producto activo para la hidrogenación de polímeros insaturados. Este catalizador es relativamente fácil de manejar y puede utilizarse en procesos de hidrogenación continua; con él se puede alcanzar una saturación casi completa. El grado de saturación se controla por la cantidad de hidrógeno introducido y el tiempo de residencia, mientras que la velocidad de hidrogenación se controla por la temperatura y la presión.

Sin embargo, en la hidrogenación homogénea modificada, se presentan reacciones laterales²³, como la alteración de la cadena principal. Además adolece de los problemas típicos de reacciones homogéneas; tales como la dificultad de su separación del hule hidrogenado.

Debido a las múltiples ventajas que presenta el sistema homogéneo, algunos investigadores han orientado sus esfuerzos hacia la optimización de dichos sistemas de hidrogenación. Por ejemplo, se ha investigado el efecto del pretratamiento del polímero^{33,42} a la reacción de hidrogenación, utilizando tamices moleculares ó con algún compuesto organometálico donde el metal puede ser litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, zinc ó aluminio; los metales más efectivos son litio, sodio ó potasio, y de estos el litio es el agente preferido. El pretratamiento del polímero con el agente organometálico se lleva a cabo con el polímero en solución, empleando como disolvente aquel en el cual se preparó el polímero. Los disolventes pueden ser: ciclohexano, hexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, isoctano; solos o en mezcla de ellos. Con dicho pretratamiento se ha pretendido acortar el tiempo de hidrogenación, reducir consumos catalíticos y/o minimizar la exposición del polímero a temperaturas pico, además de sustraer compuestos perjudiciales para la reacción como el caso de la humedad.

Por otro lado, cuando se compara la catálisis heterogénea con la catálisis homogénea, esta última es indudablemente más bondadosa en cuanto a las condiciones de reacción^{9,10}, ya que se requieren cantidades más o menos pequeñas de catalizador; menor temperatura, presión y tiempo de residencia para alcanzar grados de saturación similares.

Por las múltiples ventajas que representa trabajar en condiciones de mayor seguridad, menor fatiga de los materiales del equipo, facilidad de manejo de reactivos, además de las ya mencionadas condiciones de reacción, en el presente proyecto se empleó un catalizador homogéneo de coordinación.

La comprensión de los principios básicos de la catálisis homogénea es indispensable para todo aquel que desee trabajar con este tipo de procesos y uno de los aspectos esenciales es el estudio de los complejos metálicos; debido a esto, los siguientes párrafos están dedicados al estudio, de dicho proceso.

El campo de la catálisis homogénea se ha expandido enormemente, desde los catalizadores sencillos ácido-base hasta los complejos de metaloenzimas. Por ejemplo, las propiedades redox de algunos iones de metales de transición, como el Cu^+ , han sido empleadas para catalizar reacciones de transferencia de electrones. Se ha encontrado que los efectos electrónicos y estéricos del ligando, tienen una fuerte influencia sobre la estructura y la reactividad de los complejos organometálicos catalíticamente activos; esto ha sido aprovechado para procurar diseñar y obtener estructuras necesarias para una reacción en particular; es decir, se está intentando crear catalizadores "a la medida".

Características esenciales de los sistemas catalíticos homogéneos:

A) Homogeneidad⁵⁵. Los catalizadores homogéneos tienen el origen de su nombre en su característica esencial, es decir, estos catalizadores se encuentran en la misma fase que las especies reaccionantes; la mayoría de las veces en fase líquida. Sin embargo, a últimas fechas han aparecido los llamados "catalizadores homogéneos-heterogéneos" o "catalizadores homogéneos soportados en polímeros", este tipo de catalizadores son sólidos e insolubles, pero los centros catalíticamente activos son los mismos que los de los catalizadores homogéneos, pero enlazados a la superficie de los polímeros.

Así como en el caso de los sistemas heterogéneos uno de los objetivos principales en el diseño/selección de un catalizador homogéneo, es que sus sitios activos sean iguales en todas las muestras, es decir que sean catalíticamente homogéneos. Sin embargo, una homogeneidad aparente no asegura la igualdad de sitios activos, es decir, no todos los iones en los catalizadores homogéneos son catalíticamente activos; de hecho en algunas ocasiones solamente un pequeño porcentaje del catalizador actúa como tal. Debido a esta no

homogeneidad de los sitios activos en los catalizadores homogéneos, la diferencia entre éstos y los catalizadores heterogéneos no es mayor.

B) Selectividad y Especificidad. Estas son dos características bien conocidas de los catalizadores homogéneos. La selectividad es una característica importante en reacciones catalíticas. Existen varios tipos de selectividad, por ejemplo, la selectividad de sustrato, que es la capacidad de reaccionar preferentemente con un compuesto respecto a otro. En general, los catalizadores homogéneos son más selectivos que los catalizadores heterogéneos.

La especificidad se puede definir en términos del catalizador teniendo un muy alto grado de selectividad, por ejemplo, más del 95% selectivo hacia cierto sustrato. Un buen ejemplo de especificidad es la dehidrogenación de un sólo enantiómero del ácido láctico por la dehidrogenasa L-láctica⁵⁴.

C) Sitios activos homogéneos: Activación y Desactivación⁵⁵. Nominalmente se considera que cada molécula de catalizador es un sitio activo; sin embargo, como ya se mencionó, un análisis minucioso de estos catalizadores revela que sólo parte de las especies catalizadoras es activa. Por ejemplo, el catalizador de Wilkinson ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$; donde: PPh es la trifenilfosfina, que se emplea para la hidrogenación de olefinas, la especie catalíticamente activa es la identificada como $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{S})$ donde (S) es un solvente o una olefina débilmente coordinada; el $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ no es en sí mismo activo, a menos que se efectúe la disociación del PPh_3 . La adición de una pequeña cantidad de oxígeno logra la activación del catalizador mediante la oxidación del PPh_3 a Ph_3PO . Por otro lado, la adición de algunos compuestos puede desactivar el catalizador, tal es el caso de algunas difosfinas quelatantes; también los catalizadores de complejos con metales de menor valencia son desactivados generalmente por el aire y en algunos casos por el agua; por ejemplo los catalizadores tipo Ziegler-Natta, se desactivan o envenenan por el aire; algunos otros venenos son el cianuro de hidrógeno, el monóxido de carbono.

D) Capacidad para formar enlaces. Los metales de transición poseen orbitales *d* energéticamente accesibles que se encuentran parcialmente llenos⁵⁴. El número y la forma de estos orbitales contribuyen a que exista una gran variedad de posibilidades para reaccionar de los compuestos de metales de transición. El átomo típico de un metal de transición tiene un orbital *s*, tres *p* y

cinco d , los cuales poseen características geométricas y energéticas adecuadas para sufrir enlaces; por ejemplo los enlaces coordinados son formados mediante la donación de un par de electrones de un ligando, a un orbital vacío del átomo del metal.

La coordinación de un ion metálico produce cambios en la distribución electrónica de un ligando complejo; estos cambios pueden ser bastante drásticos, en cuanto a la reactividad del ligando. Es sabido que los nueve orbitales exteriores de los metales de transición pueden acomodar 18 electrones, y que dan lugar a la "regla de los 18 electrones", la cual es útil para la predicción de la estabilidad de los complejos. Un compuesto será estable cuando la suma de los electrones del átomo metálico y los donados por el ligando sea igual a los electrones de un átomo de gas inerte; por ejemplo, en el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ el cromo provee 6 electrones y el monóxido de carbono da 12 electrones para un total de 18, esto explica la estabilidad de esta entidad.

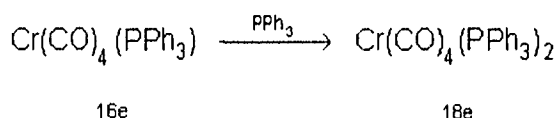
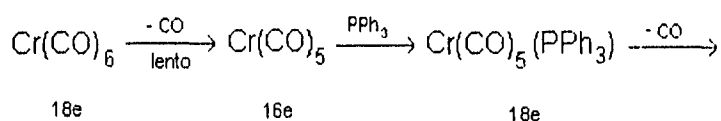
El cloro, metil e hidruro cuando están enlazados covalentemente, se les considera como contribuyentes de un solo electrón; mientras que las aminas, CO, fosfinas, isonitrilos y olefinas contribuyen con dos electrones. Otros ligandos comunes se muestran enseguida junto con el número de electrones que son capaces de donar:

- 3 - π -alil, nitrosil
- 4 - dienos
- 5 - π -ciclopentadienil
- 6 - π -areno

A pesar de que la regla de 18 electrones es ciertamente empírica, se puede explicar cualitativamente⁵⁴; considerando que cuando los nueve orbitales potencialmente enlazantes están llenos, se dice que el compuesto está *coordinadamente saturado*; de tal forma que el ataque de un nucleófilo sobre el átomo metálico añadiría electrones a un orbital de alta energía o a un orbital molecular antienlazante y consecuentemente no es favorecido. Generalmente, un ligando se disocia para crear un complejo de "coordinación deficiente", que es susceptible de enlazarse con otros ligandos potenciales.

El proceso de disociación-asociación de los ligandos ha dado lugar a la "regla de 16 y 18 electrones" para explicar la reactividad de los complejos de metales de transición⁵⁴; básicamente dicha regla establece que una reacción

catalítica procederá mediante una serie de pasos de disociación y asociación del ligando, durante los cuales se alternan intermediarios de 16 y 18 electrones; un buen ejemplo es el remplazamiento de dos grupos carbonilos en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ por ligandos de trifenilfosfina, como se ilustra a continuación:



La molécula inicial de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ de acuerdo con la regla de 18 electrones, es resistente a un ataque nucleofílico, y la velocidad de sustitución es ligeramente dependiente de la concentración de trifenilfosfina. El mejor camino para la sustitución es la disociación de un ligando CO para dar una especie reactiva $\text{Cr}(\text{CO})_5$, esta especie de 16 electrones enlaza rápidamente una molécula de trifenilfosfina para formar un compuesto estable de 18 electrones.

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

Los enlaces covalentes entre un átomo metálico y ligandos tales como grupos alquilo, hidrógeno o halógenos son similares a los que se dan en los compuestos orgánicos. Las diferencias más importantes residen en los enlaces coordinados entre los orbitales moleculares del ligando y los orbitales atómicos del metal. Las simetrías de los orbitales son muy importantes para la estabilidad del enlace coordinado.

Por ejemplo, el H^+ (protón) es la especie química más sencilla; tiene un orbital vacío 1s, de una simetría totalmente esférica, de tal forma que no existe

ningún impedimento estérico para la interacción del H^+ con cualquier donador de tipo σ .

A medida que las moléculas son mayores, la simetría y la forma de sus orbitales llenos o vacíos se vuelve más compleja; por ejemplo, el trifluoruro de boro (BF_3) es una molécula plana, de simetría D_{3h} y tiene un orbital p_z vacío, dirigido hacia el eje z , como se muestra en la figura siguiente:

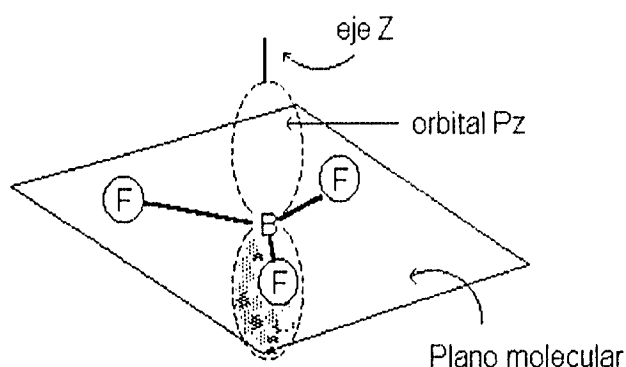


Figura 7. Orbital electrofílico p_z del BF_3

De acuerdo con lo antes dicho se explica porque el (BF_3) es un aceptor σ fuerte; es decir, es un electrófilo que ataca a las porciones electrónicas de otras moléculas. Por otro lado, el amonio tiene una estructura piramidal con un orbital lleno reactivo, que está dirigido a lo largo del eje z ; por eso es el eje más favorable para la entrada de un electrófilo. Estos modelos de estructuras ayudan a explicar porqué el trifluoruro interacciona fuertemente con el amonio para dar lugar a un complejo σ -donador-aceptor.

Cuando se efectúa la combinación adecuada de los elementos, dependiendo de la ocupación electrónica y de la naturaleza de los orbitales participantes, se generan simetrías únicas para los orbitales de frontera.

Los orbitales de frontera son el HOMO "high occupied molecular orbital" (orbital molecular ocupado más alto) y el LUMO "low unoccupied molecular

orbital" (orbital molecular desocupado más bajo), dichos orbitales son particularmente importantes en la determinación del curso de una reacción.

Los iones o átomos de metales de transición tienen orbitales con varias simetrías (σ , π , δ) en la disponibilidad de orbitales d . El número de electrones d es una característica importante. Es usual que se le adicione números de oxidación a cualquier compuesto de un metal de transición ya que dicho número determinará el número de electrones d y dará algún indicio del estado de oxidación efectivo del metal central. Se puede asignar el número de electrones d para la mayoría de los complejos, por medio de aproximaciones razonables de la polaridad del metal-ligando. Una vez que se tiene el número de electrones d y el estado de oxidación formal del complejo, se puede discutir la química del compuesto basándose en los principios generales de química. El complejo metálico adopta la geometría coordinada estérica que sea electrostáticamente más estable, que puede ser: bi-coordinada, lineal; tri-coordinada, trigonal plana; tetra-coordinada, tetrahédrica; sexta-coordinada, octahédrica. El número de ligandos está determinado por factores estéricos y electrónicos.

La efectividad de un complejo metálico como catalizador es fuertemente dependiente de las interacciones del arreglo de los ligandos en el ion metálico⁵⁴; un ejemplo clásico es el "efecto trans" o "influencia trans", mediante el cual un ligando labiliza a otro que está trans a éste en un complejo plano cuadrado u octahédrico. Por ejemplo en el catalizador de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, la distancia trans de Rh-P al ligando trifenilfosfina es 0.1 Å, más larga que la distancia trans hacia el ligando cloro. Las interacciones entre los ligandos ocurren mediante dos mecanismos generales: los efectos electrónicos que son ejercidos vía enlaces metal-ligando; y los efectos estéricos, que implican repulsiones interligandos en los complejos estéricamente impedidos.

Las características electrónicas de los catalizadores para reacciones tales como hidrogenaciones, dimerizaciones y carbonilaciones de olefinas y dienos, tienden a ser complejos de baja valencia, que se estabilizan por acción de ligandos polarizables o "suaves"; dentro de esta clase de ligandos se encuentran el CO, N_2 , fosfinas y iones de halógenos. Los ligandos "suaves" frecuentemente se enlazan mediante una combinación de interacciones entre σ -donador y π -aceptor. Por lo que hace a los complejos que catalizan reacciones de oxidación, éstos son usualmente iones de alta valencia rodeados por ligandos "duros" no polarizables como el agua, alcoholes, aminas, hidróxidos o iones carboxilatos, los iones de este tipo están unidos al ion metálico mediante un enlace σ -donador.

La teoría moderna de las reacciones químicas divide las interacciones orbitales en dos categorías: interacciones de intercambio e interacciones generalizadas donador-aceptor. La interacción donador-aceptor implica la presencia de cierto carácter polar, mientras que la interacción de intercambio significa que no hay presencia de un carácter esencialmente polar.

La interacción generalizada donador-aceptor resulta de una transferencia electrónica del HOMO del donador hacia el LUMO del aceptor, como se ilustra a continuación:

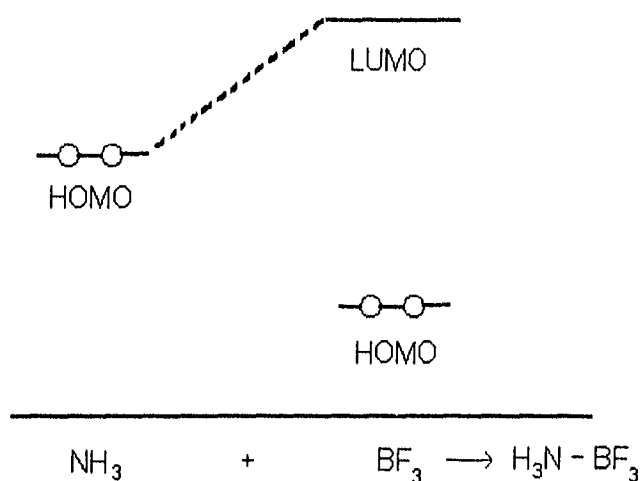


Figura 8. Esquema de interacción orbital para la formación de un complejo donador-aceptor

La densidad electrónica es donada al aceptor cuando la simetría de los orbitales interactuantes coincide.

Las interacciones HOMO-LUMO entre un enlace esencialmente covalente de metal de transición-hidrógeno y un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ es un paso clave en la hidrogenación de olefinas catalizadas por un metal, como puede apreciarse en la figura siguiente:

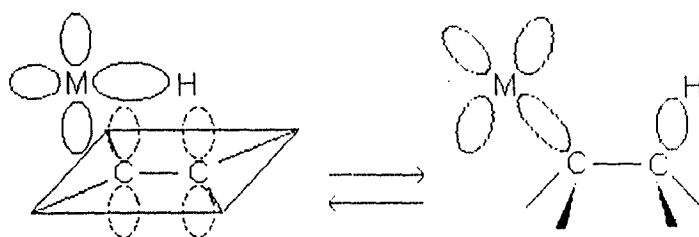


Figura 9. Interacciones orbitales en la formación de un complejo metal-alkil mediante la inserción de una olefina en el enlace metal-hidrógeno.

Por lo que respecta a los efectos estéricos, éstos son menos fáciles de cuantificar experimentalmente, sin embargo, son importantes en el funcionamiento de los catalizadores solubles. Un factor relacionado con los efectos estéricos es el volumen efectivo del ligando; dicho parámetro se puede estimar midiendo el "ángulo de cono" del ligando en el modelo molecular del complejo, como se muestra a continuación:

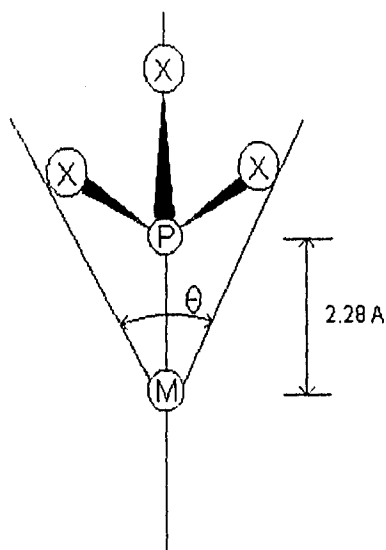


Figura 10. Ángulo de cono θ del ligando PX_3 coordinado con el átomo metálico M

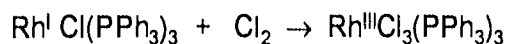
La magnitud del ángulo de cono es una medida aproximada del espacio ocupado por el ligando en la esfera de coordinación del metal. Entre menor sea el ángulo de cono los ligandos se ajustan de manera más estable.

F) Reacciones Fundamentales. En la literatura de catálisis homogénea^{54,55} se distinguen algunas reacciones típicas, a pesar de que no se tienen bien entendidas desde el punto de vista mecanístico, entre ellas se encuentran el remplazamiento del ligando, oxidación/reducción y la inserción. Por ser de interés para este trabajo a continuación se analizan estas tres reacciones.

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

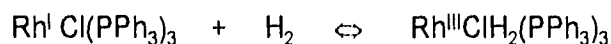
Oxidación. Muchas reacciones catalíticas homogéneas son oxidaciones de substratos orgánicos catalizadas por complejos metálicos solubles, en donde el ion metálico realiza un ciclo entre dos estados de oxidación estables.

Aunque algunas oxidaciones incluyen la transferencia simple de un electrón entre el ion metálico y el substrato orgánico, prevalece la transferencia de un electrón y un ligando en los procesos de uno y dos electrones. Muchos enlaces reactivos del tipo X-Y se adicionarán oxidativamente a complejos de metales de transición ricos en electrones, como es el caso del Cl_2 en el catalizador de Wilkinson:



en donde es fácil ver el proceso de oxidación.

Quizá algo de lo más difícil es visualizar como una oxidación la adición de H_2 para formar un dihidruro, un paso importante en la catálisis de la hidrogenación de olefinas:



Lo anterior está basado en la definición del ligando de hidrógeno en el producto como iones hidruros.

Inserción y eliminación. El término inserción es una descripción útil de la reacción global, sin embargo, esto no es exacto mecanísticamente. Una descripción mejor sería la migración del ligando hidrógeno del metal hacia el carbono de la olefina coordinada; esta distinción es útil al momento de considerar la reacción inversa: la eliminación β del hidrógeno, en la cual un β -hidrógeno de un grupo alquil emigra hacia un átomo metálico; como ocurre en el caso de una inserción de una olefina en un enlace metal-hidrógeno, como se muestra a continuación en la figura 11:

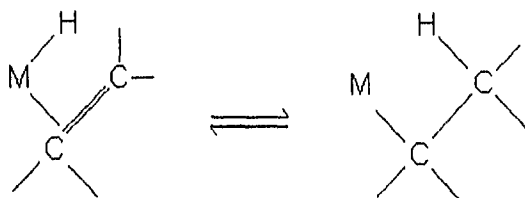


Figura 11. Reacción de Inserción.

En las reacciones de inserción, el substrato insaturado (olefina, dieno, areno, etc.) se coordina con el ion metálico, previo a la inserción; siendo generalmente el reactivo migratorio (H^- , R^- u OH^-) el que se precoordina. La combinación de los enlaces sigma y pi entre el ligando insaturado y el metal da

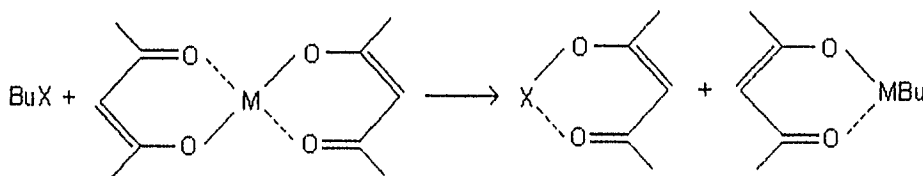
lugar a un rearrreglo más estable de los enlaces que intervienen en la reacción de inserción.

De acuerdo con lo que se ha revisado hasta el momento (especialmente, las referencias de Falk^{8,12}) y conforme los reactivos (sal del metal de transición y alquilmetal) que se tiene planeado emplear para la catálisis homogénea, a continuación se presenta un posible mecanismo de reacción del sistema de hidrogenación homogénea en estudio.

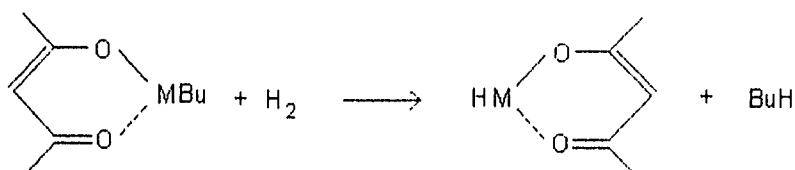
Mecanismo de reacción propuesto.

Cabe mencionar que en realidad no existe un mecanismo de reacción, en donde se use un catalizador tipo Ziegler-Natta que esté bien identificado y plenamente aceptado por la mayor parte de los investigadores; sin embargo, se puede considerar un mecanismo que consta de los siguientes pasos:

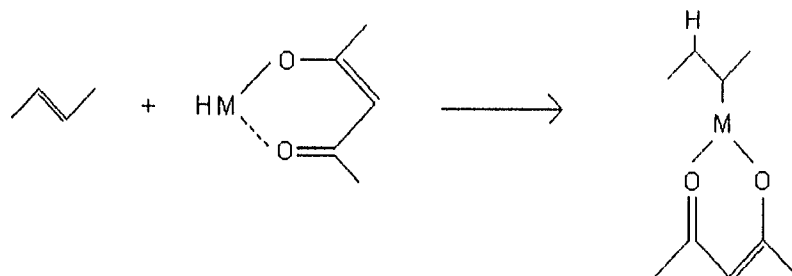
1) Alquilación del acetilacetonato del metal de transición.



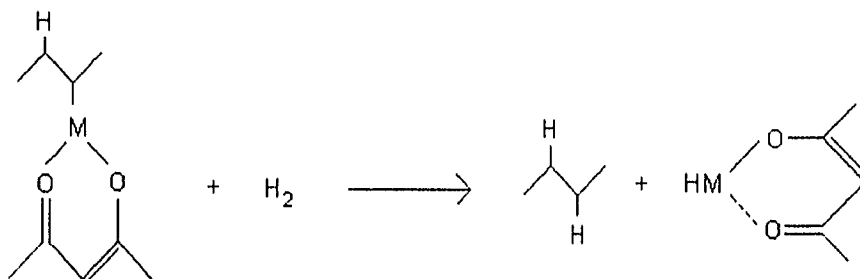
2) Generación del hidruro metálico.



3) Adición al doble enlace.



4) Saturación del sustrato y regeneración del hidruro metálico.



donde:

M es un metal de transición, por ejemplo: Ni, Co, Pd;

X puede ser un metal de los grupos IA o IIA, como el Li, Mg, Na, por ejemplo;

Bu es el butilo.

Como podrá notarse, de acuerdo con Parshall⁵⁴, en este tipo de catalizadores, el mecanismo es cíclico en cuanto a la regeneración de algunas especies, en este caso del hidruro metálico, quien es la especie activa.

En este sentido debe existir una cantidad relativa alquilmetal:sal del metal de transición, tal que se forme una cantidad óptima del complejo organometálico. De tal modo que en condiciones deficitarias del alquilmetal no se tendrán el número de centros activos necesarios para llevar a cabo la hidrogenación; mientras que en el caso de tener un gran exceso del alquilmetal, el complejo organometálico resultante puede ser muy diferente al que se requiere para catalizar la hidrogenación del polibutadieno.

III.4. Factores que afectan la velocidad de reacción.

Es realmente sorprendente que a pesar de la importancia industrial de la hidrogenación de polímeros insaturados, existan pocos estudios cinéticos de este tipo de procesos. Como mencionan Guo, Scott y Rempel¹¹, no es posible extrapolar la cinética obtenida para especies de bajo peso molecular para especies macromoleculares, como el caso de los polímeros, ya que son varios los factores que afectan la hidrogenación de dichas especies.

A continuación se mencionan brevemente algunos aspectos conceptuales que es conveniente tener presentes en el estudio de hidrogenación de polímeros.

III.4.1. Sistemas heterogéneos.

La catálisis heterogénea de un sistema gas-líquido-sólido, es un sistema complejo porque en él intervienen procesos de transferencia, difusión y reacción⁵⁰; por ello es importante conocer cuál es la etapa controlante, en el caso particular que se esté estudiando. En términos generales, se distinguen cuatro posibles regímenes de control del proceso⁴⁰:

- a) Transferencia del hidrógeno de la fase gaseosa hacia la interfase gas-líquido del seno de la solución.
- b) Transferencia del hidrógeno y del sustrato del seno de la solución a la interfase líquido-catalizador, y posterior adsorción en la superficie catalítica.
- c) Reacción entre el hidrógeno y el sustrato en la superficie catalítica.
- d) Desorción del sustrato hidrogenado de la superficie catalítica, y su difusión hacia el seno de la solución.

El modelo de velocidad de reacción dependerá de cuál sea la etapa controlante del proceso y la importancia relativa de los factores que determinan la velocidad con que se desarrollan las otras etapas.

En términos generales se prefiere definir las condiciones de reacción de tal manera que se tenga un control cinético; sin embargo, hay casos^{5,40,50} en donde el control de la reacción se hace a través de los procesos de transporte de calor y/o masa.

III.4.2. Sistemas homogéneos.

Este tipo de catalizadores no se encuentran soportados, como en el caso de los catalizadores heterogéneos, pudiendo ser solubles o insolubles (considerados como catalizadores microheterogéneos) en el solvente; sin embargo, generalmente se presentan como pequeñas partículas en suspensión dentro del seno de las soluciones poliméricas. Dentro de las características esenciales de las reacciones con este tipo de catalizadores, se pueden mencionar las siguientes⁵⁴:

- El efecto del catalizador es puramente cinético.
- Los sitios catalíticos operan de forma cíclica, a través de una serie de reacciones que se repiten cada vez que una molécula de sustrato es transformada, regenerando el sitio activo.
- La especie catalítica, no es necesariamente el compuesto que se coloca en la mezcla reaccionante como "catalizador", sino que pueden ocurrir transformaciones tales como la formación de un complejo, dando como resultado la verdadera especie catalítica, cuyas propiedades (estabilidad, actividad y selectividad catalítica) están definidas por las condiciones de reacción.

Debido a características tales como el empleo de cantidades relativamente pequeñas bajo condiciones de reacción moderadas, resulta de interés para este trabajo revisar las características del mecanismo de la catálisis homogénea, empleando un catalizador tipo Ziegler-Natta.

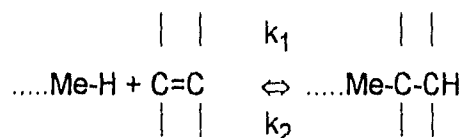
Catalizadores tipo Ziegler-Natta.

El mecanismo de reacción de este tipo de catalizador no está aún bien entendido⁴⁹; sin embargo, de forma generalizada se ha aceptado el mecanismo propuesto por Sloan et al.¹⁵, en donde los pasos básicos son:

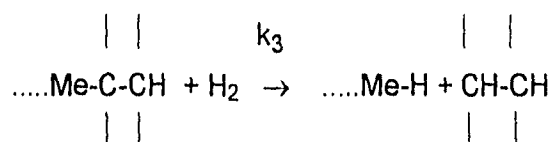
1. Alquilación del metal de transición.
2. Formación del hidruro metálico.
3. Adición del hidruro a la especie insaturada.
4. Reacción de hidrogenación.

Por ejemplo, Tikhomirov⁴⁶ se basa en dicho mecanismo y propone los siguientes pasos controlantes para la hidrogenación de una entidad insaturada:

- 1) Adición del hidruro metálico a la especie insaturada:



- 2) Reacción de hidrogenación:



De tal forma que la ecuación para la velocidad de reacción que se propone en dicho trabajo es la siguiente:

$$v = \frac{k_1 k_3 [\text{cat}][>\text{C}=\text{C}<][\text{H}_2]}{k_2 + k_1 [>\text{C}=\text{C}<] + k_3 [\text{H}_2]}$$

Después de realizar algunos experimentos, se concluyó en dicho trabajo que la reacción es de primer orden con respecto al polímero insaturado y de orden cero con respecto al hidrógeno, siempre y cuando se cumpla que:

$$k_3[\text{H}_2] \gg k_2 + k_1[>\text{C}=\text{C}<]$$

III.5. Métodos de Caracterización.

En cuanto a la caracterización de los polímeros hidrogenados, independientemente del método empleado para su preparación, se ha reportado el empleo de diversas técnicas^{7,9,10,16,17,46,48}, dependiendo del tipo de propiedad que se desee investigar; entre las técnicas más empleadas se encuentran las siguientes:

- Cromatografía por permeación en gel (GPC)⁹, se utiliza para determinar los posibles cambios de tamaño de la cadena polimérica debidos al cambio del tamaño del ovillo estadístico.

- Espectroscopia de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear de protón (¹H RMN) y la titulación química¹⁷, son técnicas que han sido empleadas para la determinación del grado de saturación; la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y la ¹H RMN permiten determinar cuantitativamente la cantidad de dobles enlaces presentes en el polímero, por lo tanto, realizando al análisis antes y después de la hidrogenación es posible determinar el grado de saturación debido a la reacción. La determinación del grado de saturación vía titulación química, requiere de la bromación del polímero, seguida de la reacción con yoduro de potasio, posteriormente se titula con tiosulfato de sodio, determinando el "número de yodo" el cual es asociado con el porcentaje de insaturaciones presentes en el polímero; el análisis de las muestras se realiza antes y después de la hidrogenación. Aunada a las técnicas anteriores, también se ha empleado últimamente la espectroscopia Raman^{44,45}, para la determinación del porcentaje de saturación.

Para la caracterización de propiedades mecánicas, térmicas, viscoelásticas, se emplea^{7,9} la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis de viscosidades intrínseca y dinámica.

En este trabajo se reporta el uso de técnicas como GPC (en algunas muestras) para determinar el peso molecular del polímero y ver si existen o no cambios apreciables de los tiempos de elución; así como FTIR para la determinación cuantitativa de los dobles enlaces, ambas técnicas se aplican a la muestra antes y después de la hidrogenación; como se verá en capítulos posteriores.

IV. *TRABAJO EXPERIMENTAL*

IV.1 Trabajo Experimental.

En base a la disponibilidad de los catalizadores, y con el propósito de contar con un método catalítico que, bajo condiciones bien controladas, permitiera hidrogenar polibutadienos obtenidos vía aniónica en solución, se analizaron comparativamente los procesos de hidrogenación heterogéneo y homogéneo; de tal manera que el trabajo experimental se basó en los siguientes aspectos:

- a) Síntesis de polibutadienos obtenidos vía aniónica en solución y su hidrogenación heterogénea;
- b) Síntesis de polibutadienos obtenidos vía aniónica en solución y su hidrogenación homogénea;
- c) Optimización del sistema homogéneo, debido a que arrojó resultados más atractivos, como se muestra más adelante.

A continuación se describen la experimentación llevada a cabo para la síntesis y caracterización de los polibutadienos en estudio, así como los recursos materiales empleados.

IV. 2 Polimerización aniónica.

IV.2.1 Proceso.

Los polibutadienos se sintetizaron conforme a condiciones de reacción bien establecidas, las cuales se mencionarán más adelante; procurando que tanto el disolvente como el monómero estuvieran secos y libres de sustancias que inhiben o retardan la acción del catalizador; para ello se purificaron a través de columnas empacadas con malla molecular #3 y alúmina activada.

El reactor también debe estar seco, además debe tener una atmósfera inerte (nitrógeno). Una vez que son adicionados los reactivos, monómeros y disolvente, se procede a realizar la titulación de "venenos" aún presentes en el sistema³², y enseguida se adiciona el catalizador, para dar inicio a la polimerización.

En la polimerización aniónica, debido a sus características, el peso molecular deseado del polímero puede establecerse de una manera relativamente sencilla y con cierta precisión, mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$P.M. = \text{g de monómero} / \text{moles de iniciador}$$

Donde, desde el inicio, tanto los gramos del monómero como las moles de iniciador son conocidas.

Por otro lado, el establecimiento de la relación solvente/monómero es importante, para el control de la viscosidad de la solución polimérica que se obtiene al final de la polimerización y además, dictamina la cantidad de disolvente que es necesario adicionar para la reacción de hidrogenación. Dicha relación fue en base peso.

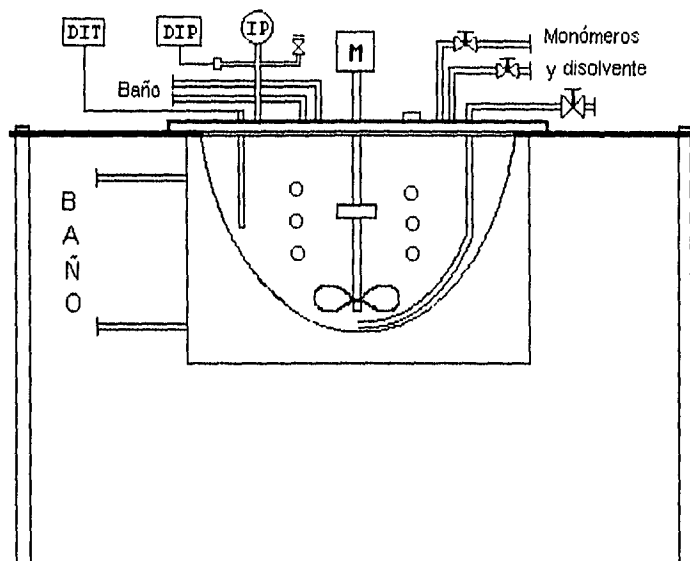
IV. 2. 2 Equipo.

Desde el inicio del proyecto se contó con un sistema para la polimerización aniónica en solución de butadieno, que consiste básicamente de un reactor de vidrio marca Chemco, con capacidad de 1 galón, con temperatura y presión máximas de trabajo de 150 °C y 200 psi, respectivamente. Este reactor se encuentra enchaquetado; tiene un serpentín interior, a través de éste y de la chaqueta fluye el medio de calentamiento; la temperatura del interior del reactor se controla mediante dos baños de temperatura constante y es registrada a través de un indicador digital. Tiene también un motor de velocidad variable, el cual mueve la flecha donde se hallan las propelas de agitación y es operado mediante un controlador de velocidad. Además cuenta con una válvula de alivio como dispositivo de seguridad y con un gato hidráulico que permite el mantenimiento del reactor. La presión del interior del reactor es leída y registrada a través de un indicador digital.

En la figura 12 se muestra un esquema de dicho reactor y en donde la siglas tienen el siguiente significado:

- DIT, indicador digital de temperatura,
- DIP, indicador digital de presión,
- M. motor eléctrico.

Figura 12. Esquema del reactor de polimerización aniónica



Este reactor es parte del sistema de polimerización en donde, como ya se mencionó, a través de un tablero de distribución, en el cual se localizan las válvulas requeridas, se efectúan las operaciones de purificación, medición y distribución de los reactivos; en este tablero se encuentran también los indicadores digitales de temperatura y presión, además de los medidores volumétricos de reactivos.

IV. 2. 3 Condiciones de reacción.

Las condiciones de reacción que se emplearon para la producción del polibutadieno, vía polimerización aniónica en solución, fueron aquellas que permitieron obtener los polibutadienos requeridos, en función del peso molecular

y la relación solvente/monómero; dichas condiciones son las que se enuncian a continuación:

Monómero:	1,3-Butadieno
Disolvente:	Ciclohexano
Iniciador:	n-Butil litio
Temperatura inicial:	70 °C
Tiempo de reacción:	20-30 minutos

El n-Butil litio, 1,3-Butadieno y ciclohexano se recibieron de la planta industrial de Industrias Negromex Sociedad Anónima (INSA) y para eliminar los contaminantes de la reacción, tanto el monómero como el disolvente se pasaron por columnas empacadas, previamente a su carga al reactor. El polibutadieno obtenido tenía la siguiente microestructura aproximadamente: 50 % Trans y 10 % de Vinilos, el resto corresponden a enlaces Cis. El tiempo de reacción era variable y dependía de la cantidad de butadieno que se empleaba; el fin de la reacción se consideró cuando la presión del reactor era constante, es decir, cuando prácticamente ya no había butadieno.

IV. 3 Hidrogenación.

La experimentación en este apartado consistió de dos partes; la primera de ellas es la comparación entre la catálisis heterogénea y homogénea, en tanto que la segunda parte giró en torno al efecto de la composición de la mezcla de reacción (cantidades relativas de catalizador, polibutadieno, solvente, hidrógeno, etc.) y las condiciones del reactor (presión, temperatura, tiempo de reacción, etc.), sobre el grado de hidrogenación; empleando un sistema homogéneo ya que éste fue quien arrojó resultados más atractivos.

IV. 3. 1 Procesos.

A) *Heterogéneo.*

En el proceso heterogéneo fue necesario el uso de una canastilla, de acero inoxidable, con una forma de cruceta, en la cual se depositó el catalizador; dicha canastilla se montó sobre la flecha del motor. El depósito del catalizador dentro de la canastilla debe hacerse bajo atmósfera inerte para evitar la desactivación del catalizador; en el momento de colocar la canastilla dentro del reactor, éste debe tener una cantidad suficiente de disolvente para que "moje" al catalizador, con la finalidad de reducir la posibilidad de desactivación.

Posteriormente se hacía un "barrido" con nitrógeno y se hermetizaba el reactor. Luego, se cargaban al reactor el polibutadieno y el ciclohexano necesario para ajustar la concentración de la solución polimérica; una vez terminada la adición de los reactivos se aislaba al reactor mediante el cierre adecuado de válvulas. Durante la carga de reactivos se realizaba el calentamiento del reactor, y una vez alcanzada la temperatura deseada y estabilizado el reactor se adicionaba hidrógeno. La adición de hidrógeno en este caso fue hecha en lote, es decir se adicionaba una sola vez hidrógeno de forma instantánea.

A lo largo de la reacción, a distintos tiempos, se tomaron muestras a las cuales se les adicionaba isopropanol y el 2,6-ditertbutil-4-metil-1-hidroxi-benceno (BHT), con la finalidad de desactivar, estabilizar y conservar el producto para su posterior caracterización; la muestra inicial era tomada previamente a la adición de hidrógeno, con el reactor estable térmicamente, dicha muestra se estabilizaba con alcohol y BHT. La hidrogenación se daba por terminada cuando el consumo aparente de hidrógeno era imperceptible en un tiempo aproximado de 30 min; entonces se desfogaba lentamente el reactor.

B) *Homogéneo.*

En este proceso la adición del catalizador se efectuó a través de un séptum, ubicado sobre la línea de alimentación de reactivos. La adición del catalizador en este proceso, a diferencia del caso heterogéneo, se realizaba después de haber adicionado la solución polimérica. Durante la carga del catalizador debía vigilarse que la presión del reactor no sobrepasara las 15 psi, con la finalidad de facilitar esta operación. Una vez que se tenía estabilizado el reactor y a la temperatura de inicio de reacción deseada se adicionaba el

hidrógeno; en este caso la adición de hidrógeno se realizó de dos formas: por lote y continua.

Inicialmente, la adición por lote fue empleada para poder comparar con el caso heterogéneo y a partir de ahí se decidió trabajar con la catálisis homogénea por los resultados que se mostrarán más adelante. La adición continua de hidrógeno se realizó después de una serie de experimentos donde se empleó la adición por lote y una vez que se tenían establecidos ciertas variables tales como cantidad de catalizador, relación solvente/monómero, entre otras.

El calentamiento del reactor, al igual que en el caso heterogéneo, se realizaba durante la carga de reactivos por medio de la chaqueta eléctrica y del baño de temperatura constante; cabe mencionar que este último se encuentra conectado al serpentín interior y es posible tener un buen control sobre la temperatura de la solución polimérica, ya que se puede retirar con cierta facilidad el calor de la reacción, esto representa una ventaja notable para poder realizar estudios cinéticos.

La toma de muestra inicial se realizaba antes de adicionar el hidrógeno, dicha muestra era estabilizada con alcohol y BHT para su caracterización posterior. Durante la reacción se realizaba también la toma de muestras que eran desactivadas y estabilizadas de la misma forma que en el caso heterogéneo.

La terminación de la reacción era considerada cuando ya no había consumo de hidrógeno que fuera perceptible en un tiempo razonable, cuando la adición de hidrógeno había sido por lote y cuando ésta había sido de forma continua, entonces se consideraba la terminación de la reacción en un tiempo dado en el cual se interrumpía la alimentación de hidrógeno y se desfogaba el reactor, cabe aclarar que dicho desfogue se realizaba lentamente y durante el tiempo que éste duraba, había una atmósfera de nitrógeno que lo diluía.

Finalmente, el reactor se presurizaba y se descargaba el producto en un recipiente que contenía los reactivos, ya mencionados, para desactivar y estabilizar al polímero.

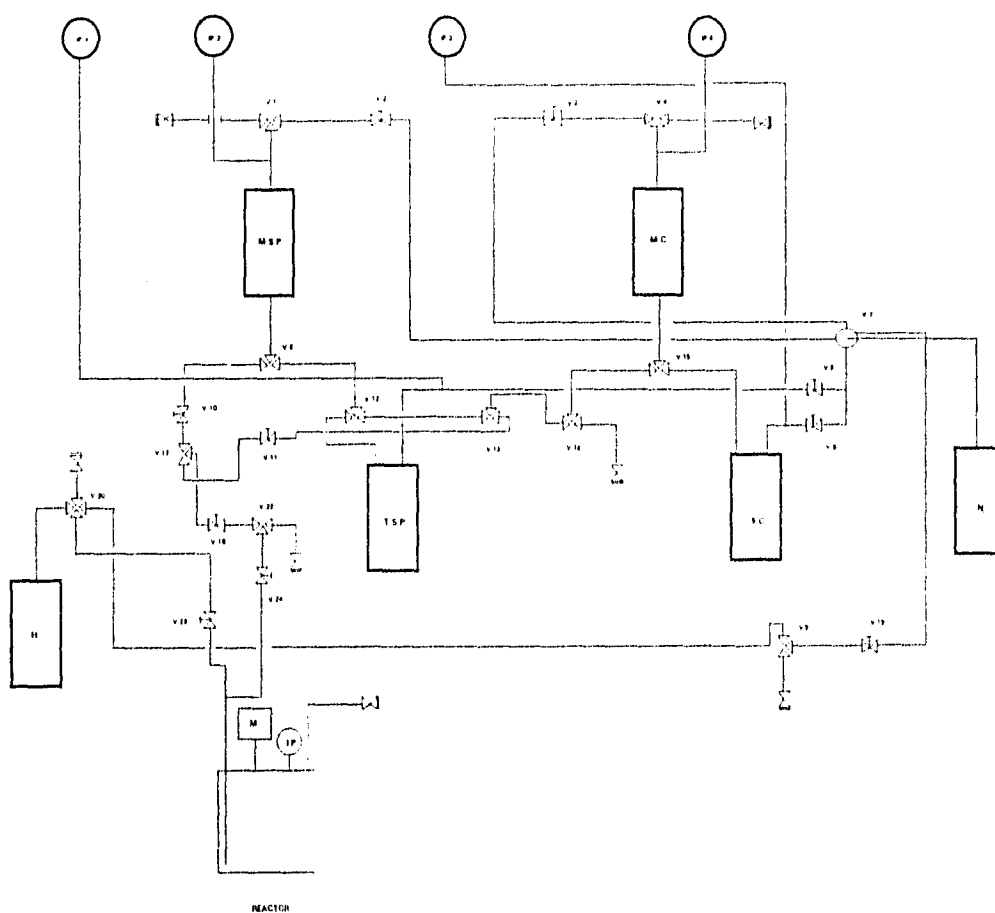
IV. 3. 2 Equipo.

El sistema de hidrogenación se diseñó a partir de un reactor marca Parr (modelo 4522) acoplándosele un sistema de distribución para la dosificación y drene de reactivos y productos; toda la tubería empleada para las conexiones

de dicho sistema es de acero inoxidable, con un diámetro de 1/4". Este sistema cuenta también con un dispositivo de seguridad, el cual consiste en un recipiente que se encuentra lleno de nitrógeno, y al que están conectados los dispositivos de desfogue del reactor. Este sistema fue montado, probado y puesto en marcha.

A continuación se presenta el diagrama de flujo del sistema de hidrogenación.

Figura 13. Diagrama de flujo del sistema de hidrogenación.



donde:

MSP es el medidor de solución polimérica,

MC es el medidor de ciclohexano,

TSP es el tanque de la solución polimérica,
TC es el tanque de ciclohexano.
IP,IP1,IP2,IP3 eIP4 son indicadores de presión (Bourdon)
M es el motor

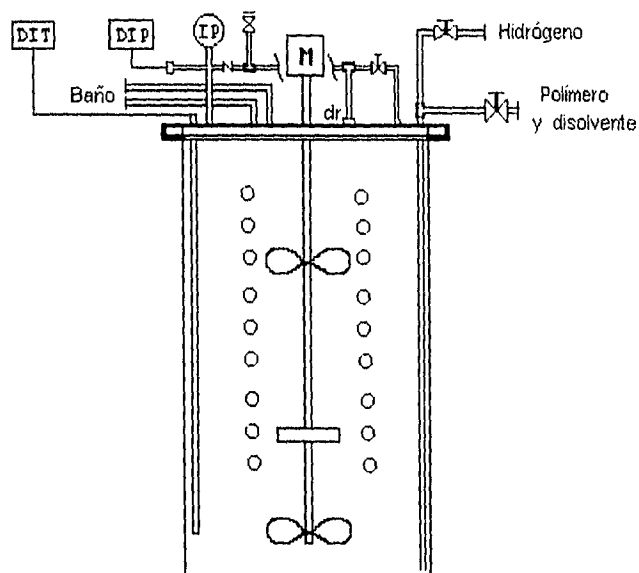
En lo que respecta al reactor de hidrogenación propiamente, éste tiene las características que se describen enseguida:

Reactor de acero inoxidable T316, marca Parr modelo 4522, con una capacidad de 2 litros, una presión máxima de trabajo de 1900 psi y una temperatura máxima de trabajo de 350 °C. Cuenta además con un motor a prueba de explosión de velocidad constante, dicho motor mueve la flecha donde se localizan las propelas de agitación y donde se puede colocar la canastilla requerida para el proceso heterogéneo; tiene también un sistema de enfriamiento/calentamiento, que está constituido por un baño de temperatura constante conectado a un serpentín interior en el reactor y por una resistencia eléctrica que enchaqueta al reactor y que es controlada por medio de un controlador marca Parr modelo 4841, desde donde también se acciona el motor.

En la tapa del reactor se localiza un manómetro de Bourdon, una válvula de alivio y un disco de ruptura, estos dos últimos dispositivos se encuentran conectados a un dispositivo de seguridad donde se previene la posible formación de chispas (arrestador de flama), al momento de un desfogue; así mismo, se encuentra el tubo buzo, a través del cual se realiza la carga de reactivos y la descarga de productos, y el termopozo. Enseguida se muestra un diagrama de dicho reactor y en donde las siglas tienen el significado siguiente:

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

Figura 14. Reactor de Hidrogenación.



Cabe aclarar que el procedimiento de operación para cada tipo de proceso difiere en el orden de adición de reactivos y en la prueba de hermeticidad, por ello, a continuación se describe la forma de realizar dichas operaciones para cada proceso.

Proceso heterogéneo.

En este proceso, se inicia con la carga del catalizador como se explicó previamente, una vez que se tiene cargado el catalizador se procede a cerrar el reactor y a "barrer" el interior de éste con nitrógeno. Enseguida se retira el ciclohexano y se realiza una prueba de hermeticidad con una presión de por lo menos 1.5 veces la presión de operación sin que se rebase la presión límite de trabajo del reactor. Cabe mencionar que la prueba de hermeticidad se realiza cada vez que se efectúa una reacción, además es muy importante asegurar que antes y durante la prueba de hermeticidad siempre haya nitrógeno en el arrestador de flama y además, que la fuente de hidrógeno haya sido aislada.

Una vez realizada la prueba de hermeticidad y aprobada ésta, se desfoga lentamente el reactor; hecho esto, se procede a efectuar la posterior reacción de hidrogenación o bien el tratamiento del catalizador con hidrógeno, según sea el caso.

El resto de las operaciones se realizan de acuerdo a lo ya descrito.

Proceso Homogéneo.

A diferencia del proceso heterogéneo, la prueba de hermeticidad en este caso se efectúa previo a la adición de cualquier reactivo, con el reactor limpio y vacío y con una presión de 1.5 veces la presión de operación. Una vez aprobada dicha prueba se procedía a la carga de reactivos como ya se explicó.

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

IV. 3. 3 Condiciones de reacción.

Las condiciones de reacción para uno y otro proceso son distintas, por ello se mencionarán de forma separada, haciendo hincapié en algunos aspectos.

A) Proceso heterogéneo.

Polímero:	Polibutadieno ($\bar{M}_n = 15-60 \times 10^3$)
Disolvente:	Ciclohexano
Catalizador:	Ni/C o Pd/C
Presión de H ₂ :	200- 420 psi
Temperatura inicial:	50 °C-220 °C
Tiempo de reacción:	1-8 horas

Una vez que el polibutadieno era sintetizado, se cargaba a un recipiente y se transportaba al sistema de hidrogenación para su inmediata reacción de saturación. El ciclohexano empleado, fue pasado por las columnas empacadas con la finalidad de quitarle impurezas que pudieran afectar el proceso de hidrogenación.

El proveedor de los catalizadores fue Engelhard Inc., quien recomendó los catalizadores cuyas características se presentan a continuación:

Ni/C, partícula extruída de 1/8", 57% en peso de Ni, área sup. de 160 m²/g, volumen del poro de 0.35 cm³/g, empleándose 7.7 g.

Pd/C, partícula extruída de 1/8", 0.8% en peso de Pd, área sup. de 200 m²/g, empleándose 3.9 g.

B) Proceso homogéneo.

Polímero:	Polibutadieno (Mn= 15-60 x 10 ³)
Disolvente:	Ciclohexano
Catalizador:	Sal de metal de transición + alquilmetal.
Presión de H ₂ :	200-300 psi
Temperatura inicial:	50 °C-90 °C
Tiempo de reacción:	1-4 horas

El polibutadieno fue sintetizado vía aniónica en solución bajo las condiciones de reacción mencionadas con anterioridad, y es hidrogenado enseguida de su síntesis. El ciclohexano se recibió de planta y se pasó por las columnas empacadas de malla molecular y alúmina; el n-Butil litio se recibió de Lithco, S.A. La sal (acetilacetato) del metal de transición fue de marca Merck (98% de pureza).

La concentración de dobles ligaduras presentes la solución polimérica se puede determinar mediante el empleo del peso molecular del polibutadieno y de la cantidad de monómero que se introduce al reactor de polimerización. A continuación se muestra el cálculo de la concentración de dobles ligaduras para una solución polimérica de 1230 ml con una concentración dada en % en peso, de un polibutadieno con un peso molecular de 30,000.

Se sabe que el peso molecular del polímero se puede definir en términos de su unidad repetitiva constitutiva (URC), mediante la siguiente fórmula:

$$P.M._{\text{polimero}} = \#(\text{URC}) * P.M._{\text{URC}}$$

en el caso del polibutadieno la URC es la siguiente: $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$ cuyo peso molecular es de 54 g/mol.

Por lo tanto el número de dobles ligaduras es igual a $P.M._{\text{polimero}} / P.M._{\text{URC}}$, que en este caso es de 555.55 unidades [=] mol Bd/mol PB; luego si se tienen 49.6 g de polibutadieno(PB), entonces:

$$49.6 \text{ g PB} / 30,000 \text{ g PB/mol PB} = 1.653 * 10^{-3} \text{ mol PB}$$

multiplicando los moles de polibutadieno por el número de dobles ligaduras se obtiene: $1.653 * 10^{-3} \text{ mol PB} * 555.55 \text{ mol Bd/mol PB} = 0.9183 \text{ moles de Bd}$.

Corrigiendo por volumen para obtener la concentración de dobles ligaduras se tiene:

$$0.9183 \text{ moles de Bd} * (1000 \text{ ml} / 1230 \text{ ml}) = 0.7466 \text{ mol/lit}$$

esta es la concentración de dobles ligaduras por litro de solución polimérica y suponiendo que se requiere una mol de hidrógeno molecular (H_2) por cada mol de dobles ligaduras, entonces se necesitarían 0.9183 moles de hidrógeno para saturar totalmente el polibutadieno de este caso.

Para tener una idea rápida de cuánta presión de hidrógeno se requiere tener en el reactor para saturar totalmente el polibutadieno, se puede emplear la ecuación $PV=nRT$, de la cual se conocen todos los valores de las variables requeridas, de tal forma que al aplicar dicha ecuación bajo las condiciones de reacción mencionadas con anterioridad, es decir,

$$n = 0.9183 \text{ moles}$$

$$R = 0.08205 \text{ lt atm/}^\circ\text{K mol}$$

$$T = 323.15 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$V = \text{volumen libre en el reactor (770 ml)}$$

se obtiene una presión de hidrógeno de:

$$31.621 \text{ atm} = 464.513 \text{ psi}$$

Como puede apreciarse en las condiciones de reacción, la presión de hidrógeno que se tiene en el reactor es menor a la requerida para la saturación total de las dobles ligaduras presentes. Las suposiciones pertinentes son: a) la solución se encuentra saturada de hidrógeno y b) la presión en el reactor se debe únicamente al hidrógeno presente en él.

IV. 4 Caracterización.

En base a que uno de los objetivos principales del proyecto es la determinación de los rangos adecuados de las condiciones de reacción, la caracterización de los polibutadienos sin hidrogenar e hidrogenados es fundamental, ya que se requiere saber del porcentaje de saturación que se obtiene cuando se emplean determinadas condiciones de reacción; para ello se emplearon básicamente dos técnicas: la espectroscopia por infrarrojo FTIR (en base a un estándar) y cromatografía por permeación en gel GPC (para algunas muestras).

IV. 4. 1 Polímeros no hidrogenados.

La caracterización de estos polímeros por medio de GPC y FTIR, permitió saber los valores iniciales de características esenciales de éstos, es decir su peso molecular y su microestructura, respectivamente. La determinación del peso molecular es importante, ya que a través de éste se podía conocer la concentración de dobles enlaces en la solución polimérica. Por medio del análisis espectroscópico fue posible establecer la microestructura inicial del polímero.

El análisis de GPC estuvo a cargo del Laboratorio de Investigación Analítica de GIRSA, grosso modo puede decirse que se empleó como disolvente THF y columnas empacadas con geles de estireno-divinilbenceno con límites de exclusión de $4 \cdot 10^5$, $4 \cdot 10^6$, $2 \cdot 10^7$ Å, con un flujo de disolvente de 1 ml/min, una temperatura de horno de 35°C y un tiempo de corrida de 30-35 min.

El cromatógrafo tiene acoplado un detector de índice de refracción.; y emplea además estándares de poliestireno, por lo cual resulta difícil establecer un peso molecular promedio, en número o en peso, de los polibutadienos.

El empleo de los reactivos, materiales y equipos mencionados, se basa en las normas de seguridad, manuales de operación y procedimiento, existentes en el laboratorio de investigación.

IV. 4. 2 Polímeros hidrogenados.

En este caso, la caracterización también fue realizada por medio de GPC y FTIR. El análisis por GPC se efectuó para algunas muestras, con la finalidad de establecer si existía algún cambio significativo de los tiempos de elución; mientras tanto el análisis por FTIR se realizó para todas las muestras con la finalidad de determinar el grado de saturación alcanzado en cada una de ellas.

El análisis espectroscópico de IR se realizó en solución, utilizando una celda de ventanas de KBr con un separador entre ellas de 0.5 mm de espesor y empleando como solvente el disulfuro de carbono; de tal manera que se pudo determinar cuantitativamente el porcentaje de enlaces 1,4 trans y 1,2 vinilos. La preparación de la muestra se realiza de la forma siguiente: se pesa la cantidad requerida de polímero y se deposita en un matraz aforado, el cual se afora con el CS₂, esperando hasta que se disuelva la muestra.

Una vez que la celda de ventanas de KBr es armada, únicamente se lava con suficiente CS₂ para arrastrar posibles restos de muestras anteriores, no debe desarmarse hasta que se haya terminado de analizar todas las muestras.

La técnica del manejo de los reactivos, su inyección y lavado de la celda de ventanas de KBr sigue las normas establecidas en el laboratorio de investigación.

La determinación cuantitativa de los dobles enlaces presentes en la muestra antes y después de la hidrogenación se muestra más adelante, en la discusión de resultados experimentales.

Sin embargo, fue necesario realizar la determinación del error del método analítico, en base al aparato y al manejo de la muestra, con la finalidad de saber la precisión de trabajo y para tener una idea más clara de con respecto a cuáles enlaces se debía reportar el porcentaje de saturación alcanzado.

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Y SU

DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos y la discusión de éstos, conforme el siguiente orden:

- 1) Implementación del método analítico para la determinación de la microestructura de polibutadienos, vía espectroscopia en el infrarrojo (FTIR);
- 2) Hidrogenación heterogénea de polibutadienos, en presencia del catalizador de Ni/C y su correspondiente caracterización;
- 3) Hidrogenación heterogénea de polibutadienos, en presencia del catalizador de Pd/C y su correspondiente caracterización;
- 4) Hidrogenación homogénea de polibutadienos, en presencia de una sal de un metal de transición y su correspondiente caracterización.

V.1 Método analítico.

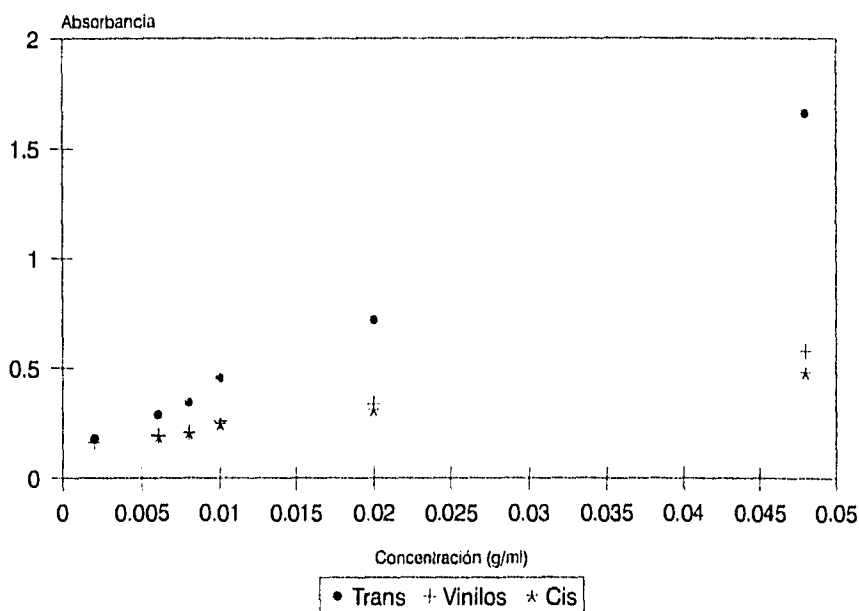
El grado de saturación alcanzado mediante la hidrogenación de un polímero dado puede ser estimado analizando en dicho material por espectroscopia IR, antes y después de la hidrogenación, las señales correspondientes a los diferentes tipos de enlaces de estas dos muestras.

Los resultados de los primeros análisis por infrarrojo de muestras hidrogenadas mostraron la necesidad de sistematizar el método. Con ése propósito se analizaron muestras de un polibutadieno de microestructura conocida (S255P de INSA, caracterizado por ^1H RMN y espectroscopía de Infrarrojo), en una serie de soluciones en las que la concentración del polímero se fue cambiando, para determinar tanto la concentración adecuada como la reproducibilidad de la prueba; enseguida se presentan los resultados de dichas pruebas.

Linealidad.

En principio se procuró establecer la concentración adecuada de la solución polimérica para efectuar el análisis; con tal fin se corrieron varias muestras de concentración distinta. En la Figura 15 se muestra la dependencia de la señal del Infrarrojo (absorbancia) con respecto de la concentración de la solución polimérica (g/ml).

Figura 15. Absorbancia vs. concentración del polibutadieno estándar. Linealidad



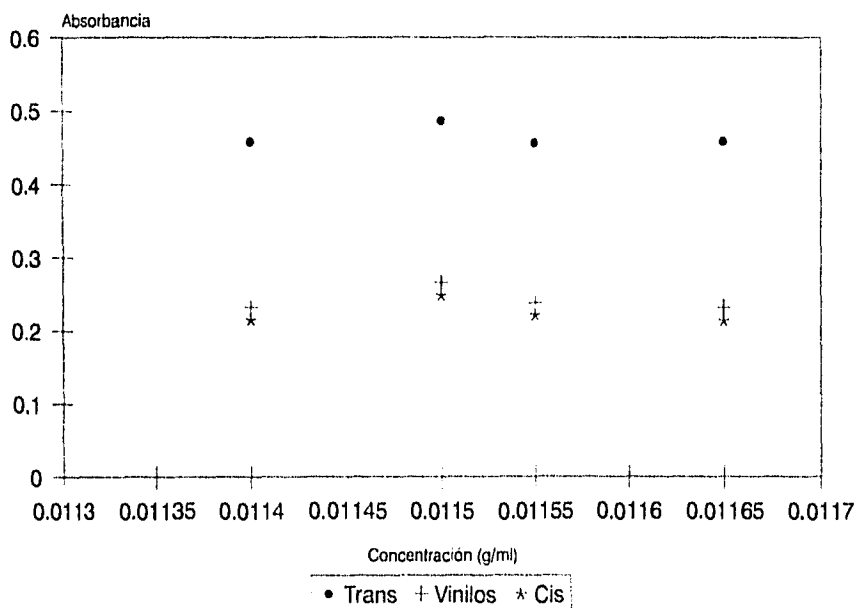
Es claro que en el rango explorado existe linealidad entre la concentración del polímero y las señales correspondientes a los enlaces *trans*, *vinilos* y *cis*. Por otro lado, los espectros con mejor definición en las bandas de interés (964 cm^{-1} , 910 cm^{-1} y 758 cm^{-1}) se obtuvieron cuando la concentración fue mayor del $.006\text{ g/ml}$. Por lo tanto, se concluyó que el análisis cuantitativo se haría con una concentración del polímero de aproximadamente $.0115\text{ g/ml}$. Cabe aclarar que aunque se podrían obtener mejores resultados a concentraciones mayores a 0.0115 g/ml , al intentar disolver muestras de polibutadieno hidrogenado se

presentaron problemas para disolverlas totalmente y debido a la importancia que esto representa para este tipo de análisis, se decidió trabajar con la concentración señalada, ya que con ésta fue posible obtener una disolución total de las muestras de polibutadieno hidrogenado.

Error de preparación y manejo de la muestra.

Una vez determinada la concentración adecuada de trabajo, se realizaron pruebas para establecer el error que por manejo y preparación de las muestras, se tiene; para ello se varió la concentración de la solución en ± 0.00005 g/ml, entorno a una concentración central de .0115 g/ml. La Figura 16 muestra las absorbancias correspondientes a soluciones con una concentración en el rango de 0.0113 a 0.0117 g/ml,

Figura 16. Absorbancia vs. concentración del polibutadieno estándar. Error de preparación y manejo.



mientras que en la Tabla 2 se muestra el error estándar correspondiente a la señal del espectrómetro y el porcentaje de cada tipo de enlace, calculado con las ecuaciones 1 y 2.

Tabla 2. Error estándar por preparación y manejo de la muestra.

Tipo de enlace	Error Señal	Error Porcentaje
Trans	3.36%	4.25%
Vinilo	7.29%	7.63%
Cis	8.13%	8.69%

El error estándar se define como la razón de la diferencia del valor real con el valor obtenido entre el valor real, siendo el valor real el que se reporta del polibutadieno estándar (S255P) y que se obtuvo mediante un análisis de H^1 RMN.

En este sentido, el error señal significa la desviación de los valores obtenidos por el aparato respecto a un valor central de concentración (.0115 g/ml); mientras que el error porcentaje se refiere a la desviaciones de los valores de los porcentajes obtenidos de cada tipo de enlace (trans, vinilo, cis) respecto al porcentaje de cada uno de estos enlaces que le corresponde a la concentración central.

Primeramente se calculó el factor de absortividad de la muestra de referencia, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$F_z = \% z (m) / A_z \quad \text{Ec. (1)}$$

donde: F_z es el factor de absortividad, de cada uno de los enlaces,
 $\% z$ es el porcentaje en peso del tipo de enlace de la muestra de referencia,
 A_z es la absorbanza determinada experimentalmente,
 m es el peso del polímero utilizado en la preparación de la solución.

Una vez calculado dicho factor se calculó el porcentaje de cada uno de los diferentes tipos de enlace de la muestra problema, mediante la aplicación de la ecuación siguiente:

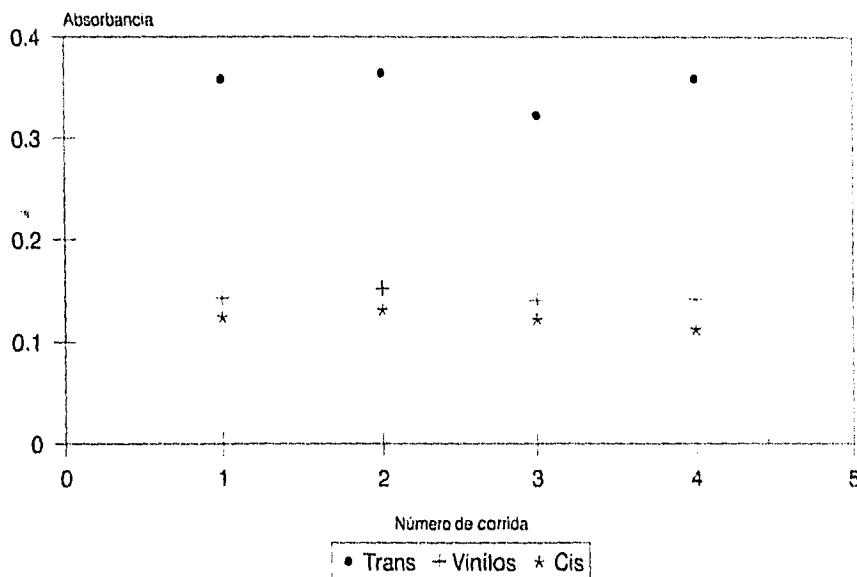
$$\% z = A_z (F_z) / m \quad \text{Ec. (2)}$$

en la cual, los términos tienen el mismo significado que se mencionó antes, pero ahora se aplican al polímero problema.

Error del equipo.

En la Figura 17 se presentan las absorbancias correspondientes al análisis de una misma muestra, inyectada y analizada cuatro veces, lo cual nos da una idea del error del equipo, es decir, la reproducibilidad de éste.

Figura 17. Absorbancia vs. número de corrida.
Error del equipo.



En la Tabla 3 se muestra el error estándar de la señal determinada experimentalmente y el error que se obtuvo al determinar el porcentaje de cada tipo de enlace. La determinación del error se realiza de la misma forma que se describió en el apartado anterior.

Tabla 3. Error del equipo.

Tipo de enlace	Error Señal	Error Porcentaje
Trans	1.638%	1.643%
Vinilo	4.023%	4.025%
Cis	8.21%	8.21%

Error Global.

En este caso se ha definido el error global como la suma de los diferentes errores que se pueden tener por: manipulación y equipo, en la estimación de la microestructura de polibutadieno vía espectroscopia IR con muestras en solución.

En la Tabla 4 se presentan los errores globales de cada uno de los tres tipos de enlace del polibutadieno.

Tabla 4. Error global.

Tipo de enlace	Error Señal	Error Porcentaje
Trans	4.99%	5.89%
Vinilo	11.31%	11.66%
Cis	16.34%	16.90%

El error señal y error porcentaje se definen como la sumatoria de cada uno de los errores, definidos en cada apartado anterior, correspondientes a señal y porcentaje.

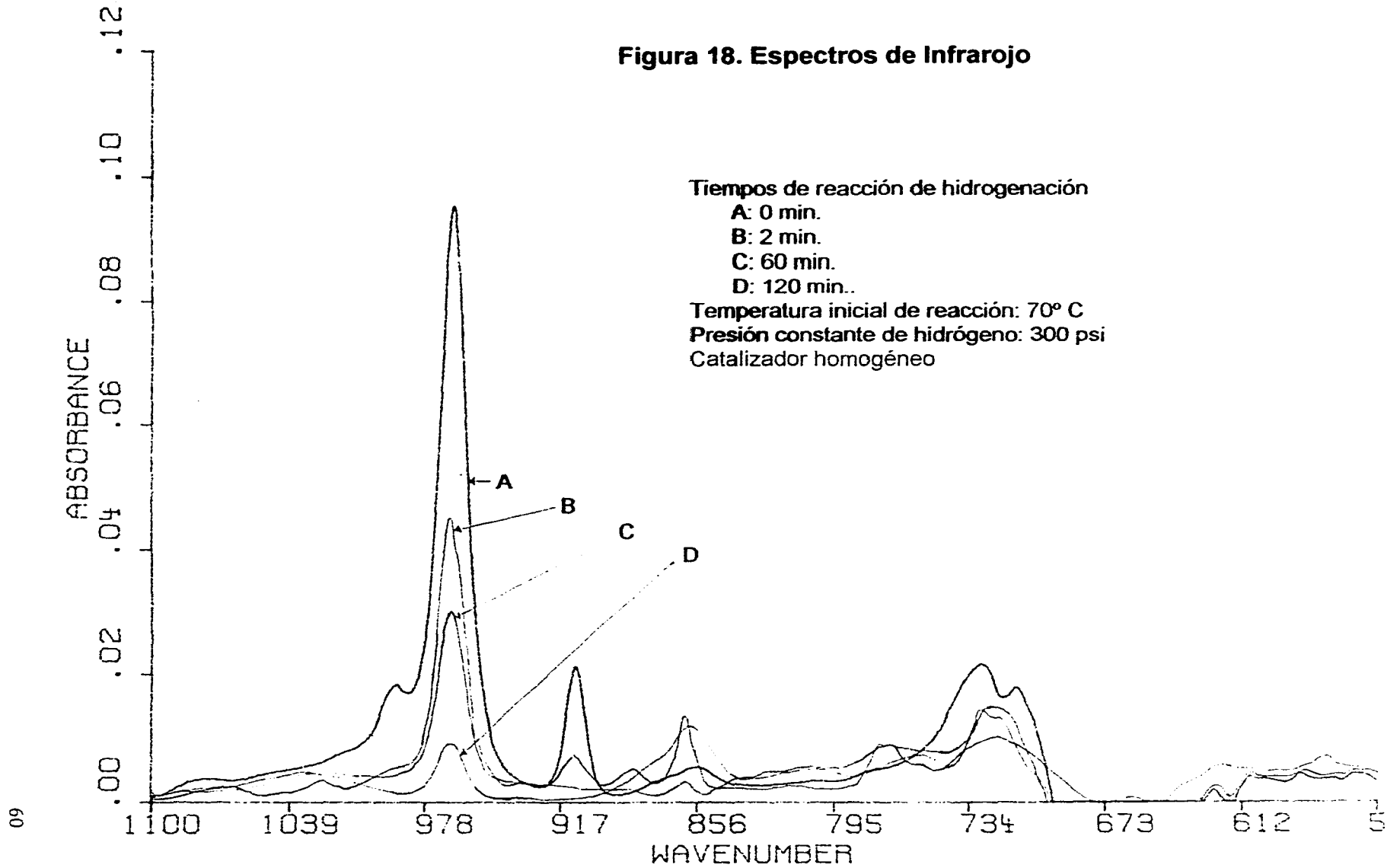
De los datos anteriores se concluye lo siguiente:

- 1) La concentración de trabajo recomendable de polibutadieno en CS_2 es alrededor de .0115 g/ml;
- 2) Para determinar la microestructura en los polibutadienos se recomienda utilizar las señales de *trans* y *vinilos*, por ser las señales mejor definidas y que exhibieron los errores mas pequeños;
- 3) Para determinar el porcentaje de saturación alcanzado en la hidrogenación de un polibutadieno obtenido vía aniónica en solución, se recomienda comparar las señales de absorbancias de los enlaces *trans* y *vinilos* de dicho polibutadieno, obtenidas por FTIR, antes y después de la hidrogenación.

En la figura 18 se muestran cuatro espectros obtenidos por espectroscopía de Infrarrojo, uno de ellos corresponde al polibutadieno sin hidrogenar (A), los otros espectros (B,C,D) corresponden al mismo polibutadieno hidrogenado con el catalizador homogéneo y con una presión constante de hidrógeno de 300 psi, como se indica en dicha figura. Puede observarse cómo se reducen las señales correspondientes a los enlaces *trans* (964 cm^{-1}), enlaces *vinilos* (910 cm^{-1}), en tanto que la señal de los enlaces *cis* (758 cm^{-1}) no está bien definida.

En cuanto al análisis por GPC, debido a que se emplearon estándares de poliestireno es difícil establecer un peso molecular para el polibutadieno, sin embargo, este análisis permitió determinar que no hay un cambio drástico en los tiempos de elución para los polibutadienos hidrogenados, respecto a los correspondientes polibutadienos no hidrogenados.

Figura 18. Espectros de Infrarojo



V.2 Hidrogenación heterogénea.

Todas las reacciones heterogéneas de hidrogenación de polibutadienos se llevaron a cabo bajo las condiciones de reacción que se mencionaron con anterioridad, en el trabajo experimental.

A continuación se presentan los resultados de la hidrogenación de polibutadienos en presencia del catalizador de níquel ó paladio soportados en carbón, en términos de la actividad del catalizador, entendiendo ésta como el porcentaje de saturación alcanzado para un conjunto de condiciones de reacción, incluido el pretratamiento del catalizador.

Las pruebas de hidrogenación se iniciaron con el Ni/C; con el cual se hidrogena un lote, y una vez terminada la hidrogenación se lavó el reactor con disolvente sin retirar el catalizador, posteriormente se empleó el mismo catalizador para hidrogenar otros tres lotes, realizando el lavado del reactor entre cada reacción, los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 5. Hidrogenación con Ni/C

Número de lote	% Saturación trans	% Saturación vinilos	% Saturación global
1	8	13	9
2	11	30	15
3	13	46	18
4	-	-	-

Como puede apreciarse hay una tendencia al incremento en el porcentaje de saturación, especialmente en el caso de vinilos; sin embargo, dicho incremento es relativamente bajo, además de que el catalizador ya no presentó actividad catalítica en un cuarto lote. Ante estos resultados se optó por investigar la posibilidad de reactivar *in-situ* al catalizador, ya que es sabido que en algunos procesos catalíticos se acostumbra pretratar el catalizador con una atmósfera reductora, tal como la de hidrógeno, para activarlo, buscando incrementar su actividad catalítica.

En tal sentido se hicieron una serie de pruebas orientadas a determinar la actividad del catalizador en tres posibles estados: "fresco", tal como se obtuvo del

proveedor (Engelhard); "usado", después de haberse empleado en la hidrogenación de un lote; e "hidrogenado", después de que un catalizador "fresco" o "usado" se trató con hidrógeno. La hidrogenación del catalizador se hizo *in-situ* bajo las condiciones siguientes:

Atmósfera: H₂;

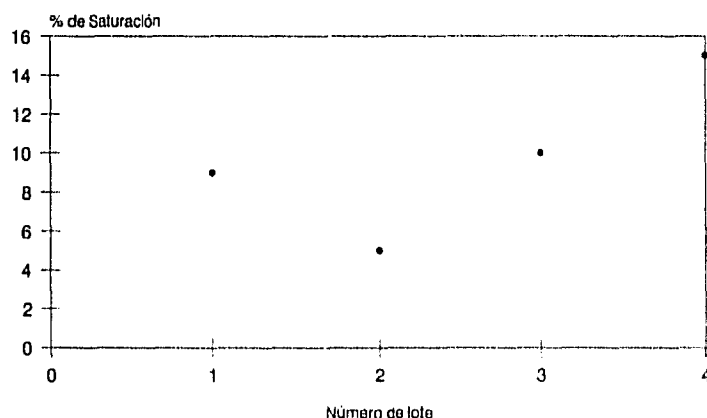
Presión: 70 psi (inicial), 400 psi (final);

Temperatura: 250°C;

Tiempo de residencia: 3 h.

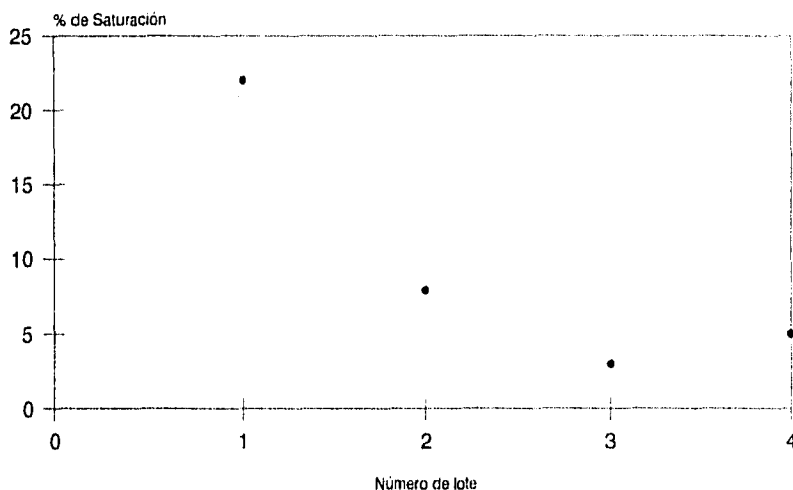
El procedimiento fue el siguiente; se cargó el reactor con catalizador "fresco" y después de haberlo usado para tratar varios lotes se pudo observar el efecto del catalizador "usado", como ya se indicó. En algunos casos, después de haber efectuado la hidrogenación del polímero, se hidrogenó al catalizador bajo las condiciones mencionadas arriba; esto permitió visualizar el efecto del pretratamiento con hidrógeno sobre el comportamiento del catalizador. Las Figuras 19 y 20 muestran la actividad catalítica, expresada en términos del porcentaje "total" de saturación (dicho porcentaje corresponde a la sumatoria de los porcentajes de saturación de los enlaces trans y vinilos, por las razones ya indicadas), de muestras de catalizador que se probaron estando "frescas", "hidrogenadas" y/o "usadas".

Figura 19. Porcentaje de saturación vs. condición del catalizador.
Catalizador: Ni/C



El lote 1 es catalizador fresco
El lote 2 es catalizador hidrogenado
Los lotes 3 y 4 son de catalizador usado

Figura 20. Porcentaje de saturación vs.
condición del catalizador.
Catalizador: Pd/C



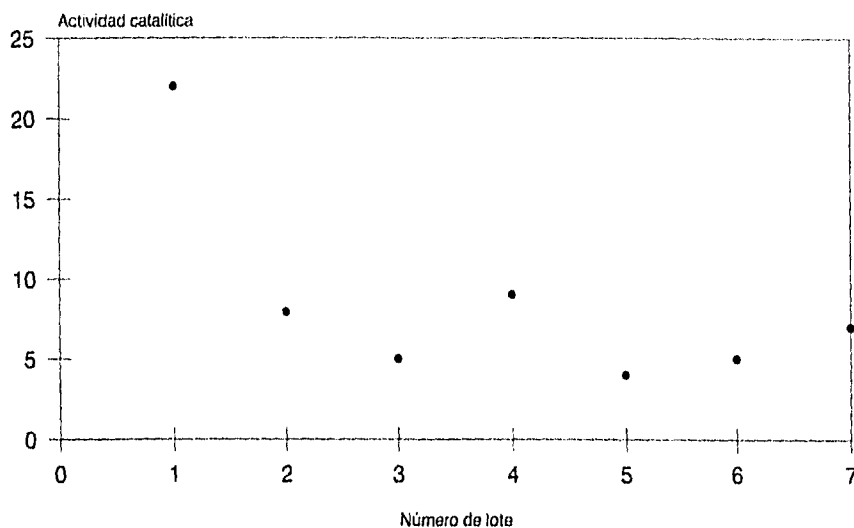
El lote 1 es catalizador fresco
El lote 2 es catalizador hidrogenado
Los lotes 3 y 4 son de catalizador usado

En ambas figuras se puede observar que el tratamiento con hidrógeno, contra lo esperado, reduce la actividad catalítica considerablemente; también se observa que la actividad catalítica aumentó con el uso del catalizador; todo lo cual podría indicar que no solamente no se llegó a las condiciones de agotamiento de la actividad catalítica del catalizador, sino que sus centros activos podrían no ser partículas metálicas con un estado de valencia cero, sino especies que implican la interacción con material polimérico. Para comprobar esta hipótesis sería conveniente intentar el acondicionamiento del catalizador mediante un pretratamiento a base de soluciones poliméricas de alta concentración; de hecho al inicio de este apartado se muestra cómo la actividad catalítica tiende a incrementarse con el uso del catalizador sin un pretratamiento con hidrógeno.

En la siguiente Figura 21 se muestran los resultados obtenidos cuando se realizó el pretratamiento de un mismo catalizador con hidrógeno; el primer lote se preparó utilizando el catalizador "fresco"; el segundo con catalizador "hidrogenado"; el tercero con catalizador "usado" (sin tratamiento con hidrógeno);

del lote cuarto al séptimo, previamente a la reacción de hidrogenación del polímero, el catalizador se trató con hidrógeno.

Figura 21. Actividad catalítica en función del pretratamiento con hidrógeno
Catalizador: Pd/C



Lote 1: cat. fresco
Lote 2: cat. hidrogenado.
Lote 3: cat. usado sin pretratamiento

Estos resultados permitieron observar que el efecto del pretratamiento del catalizador con hidrógeno reduce la actividad catalítica; sin embargo, a medida que el catalizador se usa con un tratamiento previo con hidrógeno (lotes 5,6 y 7 de la figura 21) la actividad catalítica presenta cierta tendencia a incrementarse; aunque este incremento es mínimo e inclusive podría considerarse dentro del error experimental.

Una probable explicación para la reducción de la actividad catalítica, es la siguiente: cuando se emplea por primera vez el catalizador para hidrogenar, éste actúa de la manera esperada; al final de la reacción es posible que el catalizador se quede impregnado de solución polimérica por lo tanto, cuando se efectúa el pretratamiento del catalizador, es probable que el polímero adherido, por efecto térmico se entrecruce, generando geles; como consecuencia, le resultaría difícil su desorción de la partícula catalítica, formando una película orgánica entorno al

catalizador, reduciendo la posibilidad de que el polímero llegue a un sitio activo y por lo tanto en una reacción de hidrogenación posterior, el catalizador no presenta la misma actividad. De hecho, cuando se abrió el reactor para darle mantenimiento, se encontró que varias de las partículas catalíticas se encontraban entrampadas dentro de una matriz polimérica.

Cabe aclarar que al final de cada hidrogenación, sin retirar el catalizador, el reactor era lavado con cichlohexano; pero al parecer dicha acción resultó insuficiente, para limpiar las partículas catalíticas.

En las tablas 6 y 7 se presentan los resultados obtenidos para el Ni/C y el Pd/C, respectivamente, en términos de la condición del catalizador, pudiéndose comparar la eficiencia entre estos dos tipos de catalizadores empleados.

Los resultados que se presentan fueron obtenidos mediante una operación por lotes, es decir, una vez alcanzada la presión de hidrógeno deseada, el suministro de éste se suspendió.

Cabe recordar que se presentan los porcentajes de saturación únicamente de los enlaces trans y vinilos, debido al menor error que éstos presentan en su determinación y a su mejor definición en el espectro. El porcentaje de saturación global está definido en términos de estos dos tipos de enlaces, es decir, es la sumatoria de los enlaces trans y vinilos, exclusivamente.

Tabla 6. Efecto de la condición del catalizador. Catalizador: Ni/C

Condición catalizador ⁽¹⁾	% Saturación trans	% Saturación vinilos	% Saturación global	Tiempo de reacción ⁽²⁾ (hrs)
Fresco	8	13	9	6
Usado sin pretrat.	13	46	18	7
Hidrogenado	4	10	5	4
Usado con pretrat.	9	14	10	4
Usado con pretrat.	15	18	15	4

1. Se refiere a la actividad del catalizador en tres posibles estados: "fresco" tal como se obtuvo del proveedor; "usado", después de haberse empleado en la hidrogenación de un lote e "hidrogenado", después de que se trató el catalizador usado con hidrógeno.

2. Tiempo de reacción en el cual ya no se detectaba el consumo aparente de hidrógeno.

Tabla 7. Efecto de la condición del catalizador. Catalizador: Pd/C

Condición catalizador ⁽¹⁾	% Saturación trans	% Saturación vinilos	% Saturación global	Tiempo de reacción ⁽²⁾ (hrs)
Fresco	21	27	22	6
Fresco c/pretrat.	22	21	22	5
Usado con pretrat.	2	8	3	3
Usado con pretrat.	3	13	5	3
Hidrogenado	8	17	9	4
Hidrogenado	0	33	4	4
Hidrogenado	5	4	5	2
Hidrogenado	7	4	7	3
Fresco ⁽³⁾	24	28	24	4
Usado ⁽³⁾ sin pretrat.	15	10	14	4

1. Se refiere a la actividad del catalizador en tres posibles estados: "fresco" tal como se obtuvo del proveedor; "usado", después de haberse empleado en la hidrogenación de un lote e "hidrogenado", después de que se trató el catalizador con hidrógeno.
2. Tiempo de reacción en el cual ya no se detectaba el consumo de hidrógeno.
3. En estas muestras se empleó 50 % más de catalizador respecto a la cantidad inicial indicada en las condiciones de operación.

Independientemente del tipo de catalizador (Ni o Pd), los resultados de catalizadores "hidrogenados" entre cada corrida, mostraron que dicho tratamiento disminuye la actividad catalítica. Además, a pesar de haber incrementado la cantidad de catalizador, en un 50 % respecto a la cantidad inicial, el porcentaje de saturación es aún bajo, lo cual indicaría que al menos con este tipo de catalizadores y con las condiciones de reacción empleadas es difícil obtener porcentajes de saturación mayores a un 30 %, probablemente debido a problemas difusionales serios y que el pretratamiento con hidrógeno del catalizador fresco no tiene mayor efecto sobre la actividad del catalizador.

Ya que la idea central del trabajo, es investigar la posibilidad de hidrogenar exhaustivamente polibutadienos aniónicos, la experimentación estuvo dirigida

hacia la determinación de los porcentajes de saturación que son posibles alcanzar, con el uso de los catalizadores propuestos.

Por lo tanto, las primeras hidrogenaciones se llevaron a cabo empleando los catalizadores heterogéneos (Ni/C y Pd/C), por dos razones principales: se contaba desde un principio con dichos catalizadores, no siendo así con los reactivos requeridos para la catálisis homogénea y porque después de revisar la literatura resultó evidente que si la catálisis heterogénea daba como resultado porcentajes de saturación atractivos, entonces la catálisis homogénea daría lugar a mejores resultados pero con mayores ventajas, como condiciones de reacción, cantidad de catalizador, entre otros aspectos.

Por consiguiente, ante los resultados poco atractivos obtenidos con el uso de catalizadores heterogéneos, se decidió probar el catalizador homogéneo.

V.3 Hidrogenación homogénea.

El catalizador utilizado en este tipo de hidrogenación, se preparó como se describe a continuación.

Se pesó la cantidad requerida de la sal del metal de transición, de acuerdo a la cantidad de polibutadieno que se tuviera, se disolvió en aproximadamente 50 ml de ciclohexano seco en un contenedor libre de humedad y bajo atmósfera inerte (nitrógeno), posteriormente se calentó por unos instantes dicha solución, a una temperatura menor a los 70 °C, con agitación y adicionándole el alquilmetal, lentamente. Es recomendable que el catalizador sea preparado instantes antes de efectuar la hidrogenación.

Inicialmente, y siguiendo la idea de llevar a cabo cuanto antes una comparación entre el catalizador heterogéneo y el homogéneo, se hidrogenó un polímero idéntico al que se hidrogenó heterogéneamente y en las mismas condiciones de reacción, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Comparación entre catálisis heterogénea y homogénea

Proceso	Conc. soln. polimérica (% en peso)	Tiempo de reacción (min.)	% Saturación trans	% Saturación vinilos	% saturación global
Homogéneo	6	60	65	100	70
Heterogéneo	6	240	15	18	15

1. Presión de hidrógeno: 200 psi.
2. P.M. aprox. del PB: 15,000

Puede observarse que bajo condiciones de reacción semejantes, el sistema homogéneo es mucho más efectivo; se alcanza una saturación aproximadamente 5 veces mayor, en un tiempo de aproximadamente la cuarta parte respecto del sistema heterogéneo para consumir el hidrógeno, consecuentemente, la productividad se incrementa. Aunado a lo anterior, está el hecho de que el polímero se encuentra expuesto a condiciones severas durante menor tiempo, reduciendo la posibilidad de cambiar negativamente las propiedades del polímero.

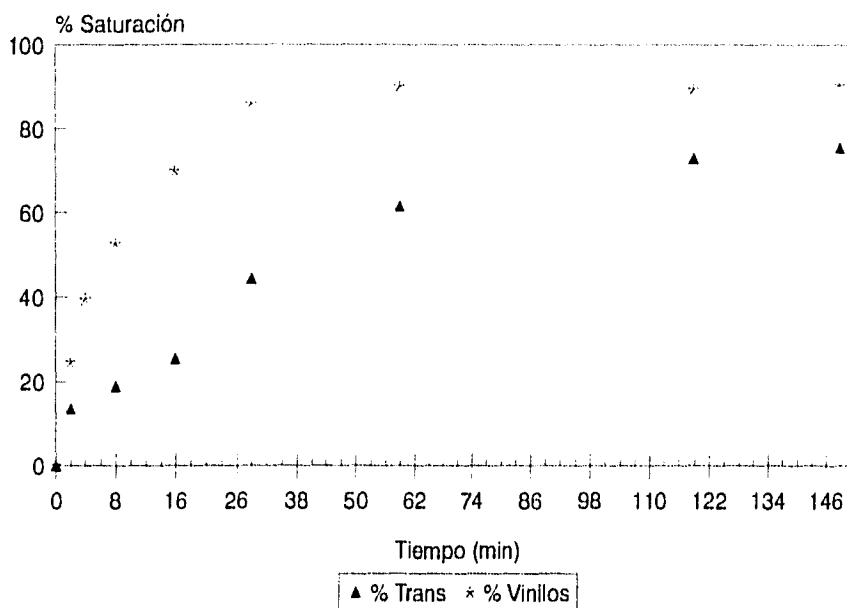
Debido a lo anterior se decidió continuar el estudio con el catalizador homogéneo, buscando las condiciones óptimas de reacción.

En este sentido y en concordancia con el objetivo principal del proyecto, la experimentación estuvo enfocada a determinar el efecto que tienen, sobre el porcentaje de saturación, los siguientes parámetros:

- cantidad del catalizador;
- concentración de la solución polimérica;
- peso molecular del polibutadieno;
- presión de hidrógeno;
- relación molar: sal del metal de transición : alquilmetal.

Como primera estimación, para fijar el valor de estos parámetros, se tomó en cuenta los valores reportados en la literatura, empleándose valores cercanos a ellos. Cabe aclarar que en los resultados que se presentan, los tiempos de reacción reportados son aquellos en donde la rapidez de consumo del hidrógeno es prácticamente constante y por lo tanto la variación del porcentaje de saturación es mínima como puede apreciarse en la siguiente gráfica:

Figura 22. % Saturación vs tiempo
Polibutadieno



Por esta razón, el hecho de que se reporten tiempos de reacción diferentes no afecta el análisis de resultados que se realiza, ya que dichos tiempos se encuentran ubicados precisamente en el rango de rapidez de saturación sumamente pequeña.

Por lo que respecta al grado de saturación, el porcentaje global se calculó sumando los porcentajes de saturación correspondientes a enlaces 1,4 trans y 1,2 vinilos, antes y después de la hidrogenación, en base a las conclusiones obtenidas del apartado del método analítico.

A) Cantidad de catalizador.

La experimentación se inició fijando la concentración de la solución polimérica y el peso molecular del polímero, buscando el efecto que tiene la

cantidad de catalizador sobre el porcentaje de saturación; en la tabla 9 se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 9. Efecto de la cantidad de catalizador.

mmoles cat./100g de PB	Conc. solución polimérica (en peso)	Tiempo de reacción (min.)	% sat. trans	% sat. vinilos	% sat. global
10	12 %	240	47	100	55
5	12 %	180	55	100	61
2.5	12 %	120	53	100	60
1.25	12 %	150	7	11	8
1.25	6 %	120	7	11	8
2.5	6 %	240	64	100	69

1. P.M. aproximado del PB: 30,000

2. Presión de Hidrógeno: 200 psi

3. Temperatura inicio de reacción 70 °C

Como puede apreciarse de los primeros 4 renglones y en la primera y última columnas, existe un rango en la cantidad del catalizador, 2.5-5.0 mmoles por cada 100 g de polibutadieno, fuera del cual los porcentajes de saturación son bajos; además, parte de la diferencia entre los porcentajes de saturación, cuando se usa una cantidad mayor a los 5 mmoles y cuando se usa una cantidad diferente pero dentro del rango citado, podría deberse al error del método analítico. Por otro lado, estos resultados serían un indicio de que en el proceso homogéneo es nulo el efecto difusional; además, se requiere de una cantidad mínima de catalizador para saturar al menos el 50 % de las dobles ligaduras presentes, como se puede observar en los renglones 4 y 5. Además, podría pensarse en que 1.25 mmoles cat./100 g de polímero, es una cantidad pequeña y que probablemente hay una seria dificultad para que se forme el hidruro metálico (de acuerdo al mecanismo propuesto) en cantidad suficiente.

Pensando en que pudiera existir la posibilidad de problemas de transferencia de masa debidos a la concentración de la solución polimérica, se redujo ésta a la mitad de su valor original; los resultados se presentan en los dos últimos renglones de la tabla anterior y puede observarse que hay un incremento

en el porcentaje de saturación; si bien no es un incremento muy grande (aproximadamente del 10%) sí es un resultado que indica una disminución en el problema de transferencia de masa, es decir, se está determinando un rango adecuado de las condiciones de reacción.

B) Concentración de la solución polimérica.

Para poder visualizar el efecto de la concentración de la solución polimérica sobre el porcentaje de saturación, se realizaron experimentos en donde se varió dicha concentración en un 100% mayor y un 50% menor al valor tomado como de referencia; cabe recordar que este es un parámetro importante no solamente desde el punto de vista del grado de saturación que se pudiera alcanzar sino también desde el punto de vista económico, por ello los resultados con altas proporciones de disolvente, aunque pueden resultar atractivos por el porcentaje de saturación alcanzado, deben tomarse con cierta reserva debido a la cantidad empleada de dicho reactivo; los resultados que se obtuvieron bajo estas condiciones se presentan en la tabla 10:

Tabla 10. Efecto de la concentración polimérica.

Conc. solución polimérica (en peso)	mmoles cat./100g de PB	Tiempo de reacción (min.)	% sat. trans	% sat. vinilos	% sat. global
3 %	2.5	70	70	97	75
6%	2.5	240	64	100	69
12 %	2.5	120	53	100	60

1. P.M. aproximado del PB: 30,000

2. Presión de Hidrógeno: 200 psi

3. Temperatura inicio de reacción 70 °C

De estos resultados se puede dilucidar acerca de algunos aspectos importantes, por ejemplo, estarían indicando que la hidrogenación es básicamente un proceso de transferencia de masa, es decir, cuando la cadena polimérica se encuentra más distendida con mayor interrelación con el disolvente y que de acuerdo con Odian⁵⁶ la concentración de dobles ligaduras es mayor hacia el interior del ovillo estadístico facilitando la hidrogenación, ya que es mayor la probabilidad de interacción entre la especie activa y las dobles ligaduras, y como resultado de ello el porcentaje de saturación es mayor en un tiempo de reacción más corto, como puede apreciarse de la tabla anterior.

Como consecuencia de una menor concentración de la solución polimérica, la hidrogenación de insaturaciones intracadena (trans) tiende a ser mayor, sin ir en detrimento del porcentaje de saturación de los enlaces pendientes (vinilos). Este resultado puede reforzar la idea de que la hidrogenación homogénea es un proceso controlado básicamente por la transferencia de masa (compuesta por la transferencia de hidrógeno hacia el seno de la solución, lo cual estaría limitado por la velocidad de renovación de la película existente entre fases, y la resistencia a la transferencia de los reactivos dentro del seno de la reacción, esto último depende de la viscosidad del medio, básicamente), es decir, la hidrogenación se efectúa más rápido en un sistema donde se facilite el transporte de los reactivos a través de él, como en el caso de una solución diluida.

Por otro lado, puede pensarse que la concentración conveniente de la solución polimérica sería de un 3 % en peso o menor, sin embargo, la cantidad de disolvente que se emplea para lograr estas concentraciones es considerable. Por esta razón, se ha considerado como rango de concentración mínimo de 6 a 12% en peso, dentro del cual se efectuaron el resto de las experimentaciones, ya que en este rango de concentración se permite una transferencia de masa adecuada lográndose hidrogenaciones cuantitativas y la cantidad de disolvente, aunque no es despreciable, es de un volumen adecuado.

Cabe recordar que el tiempo de reacción reportado es aquel en donde ya no había consumo perceptible de hidrógeno y por lo tanto la rapidez de saturación es pequeña, por consiguiente es posible efectuar una comparación entre los parámetros señalados. Así que, puede decirse que entre una concentración de 6 y 12 % de la solución polimérica, no hay una diferencia significativa de los porcentajes de saturación muy probablemente debido a que la cantidad de hidrógeno en el reactor es insuficiente, es decir, llegaría un momento en el que el hidrógeno sería poco y aunado a la dificultad de su transferencia a través de la

solución polimérica debido al incremento de la viscosidad y a una menor fuerza impulsora, por lo tanto por más tiempo de reacción que se le dé no hay mayor saturación, entonces si se tuviera una muestra de una solución del 12% a un tiempo de 240 minutos es muy probable que no presente una saturación muy lejana a la que se reporta a los 120 minutos.

C) Presión de hidrógeno.

Para poder observar el efecto de este parámetro sobre el porcentaje de saturación, se varió dicha presión manteniendo fijos los parámetros anteriores en los valores considerados como adecuados. En este caso, la variación sobre este parámetro no fue de una manera extensiva, ya que se consideró que no tenía sentido buscar condiciones de reacción severas o similares a las empleadas en el sistema heterogéneo. En la tabla 11 se muestran los resultados que se obtuvieron.

Tabla 11. Efecto de la presión.

Presión de hidrógeno (psi)	Temp. inicio reacción (°C)	Tiempo de reacción (min.)	% sat. trans	% sat. vinilos	% sat. global
200	70	120	52	88	57
300	70	120	72	100	68

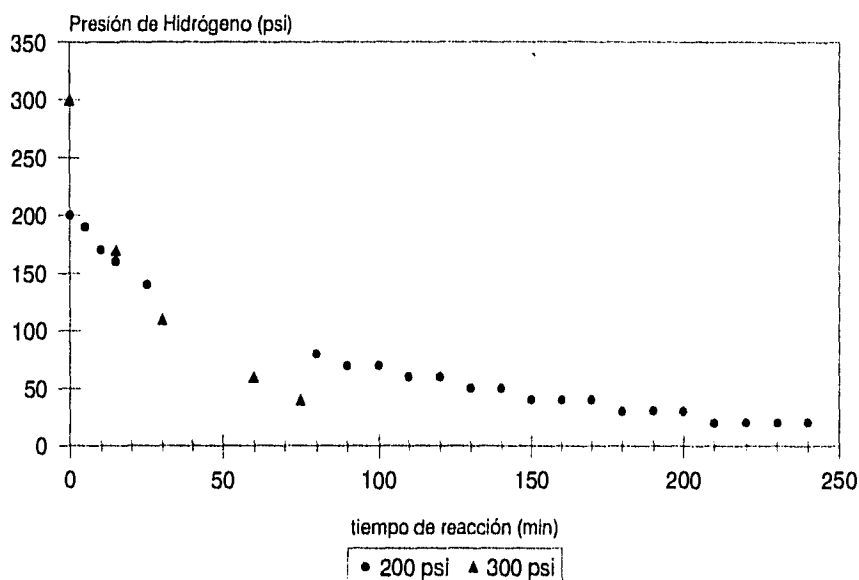
1. P.M. calculado del PB: 30,000

2. Conc. soln. polimérica (en peso): 6 %

Como puede apreciarse a un tiempo de reacción de 120 min. el porcentaje de saturación es mayor cuando se emplean 300 psi, esto obviamente es consecuencia de existe mayor cantidad de hidrógeno; sin embargo, el incremento

del porcentaje de saturación global no es mucho mayor, pero lo que sí es de remarcarse es el incremento en la velocidad de reacción como se muestra en la figura 23.

Figura 23. Efecto de la presión sobre la velocidad de reacción.



Temp. inicial de reacción: 70°C

De la figura anterior, donde se presenta el perfil de presión vs tiempo de reacción, puede apreciarse cómo la velocidad de reacción depende de la presión de hidrógeno; por lo tanto es conveniente trabajar en condiciones tales que el hidrógeno no sea el reactivo limitante de tal manera que se tenga suficiente hidrógeno en el medio de reacción y esto a la vez serviría para apreciar con más claridad la efectividad del catalizador y el efecto de la transferencia de masa.

D) Peso molecular del polibutadieno.

Con el objetivo de determinar la extensión de hidrogenación en polibutadienos con pesos moleculares variables (los pesos moleculares reportados fueron calculados por $P.M. = g \text{ monómero} / \text{moles de iniciador}$ y representa el peso molecular promedio en número del polímero), algunos de ellos cercanos a los de producción industrial, se efectuaron varias hidrogenaciones en donde se emplean los rangos seleccionados de las variables anteriores junto con aquellos que aún no lo están pero cuyos valores están cercanos a los reportados en la literatura. Esta prueba es también un indicador del efecto de la transferencia de masa; de tal forma que los valores de los porcentajes de saturación obtenidos bajo los parámetros indicados, se muestran en la tabla 12:

Tabla 12. Efecto del peso molecular

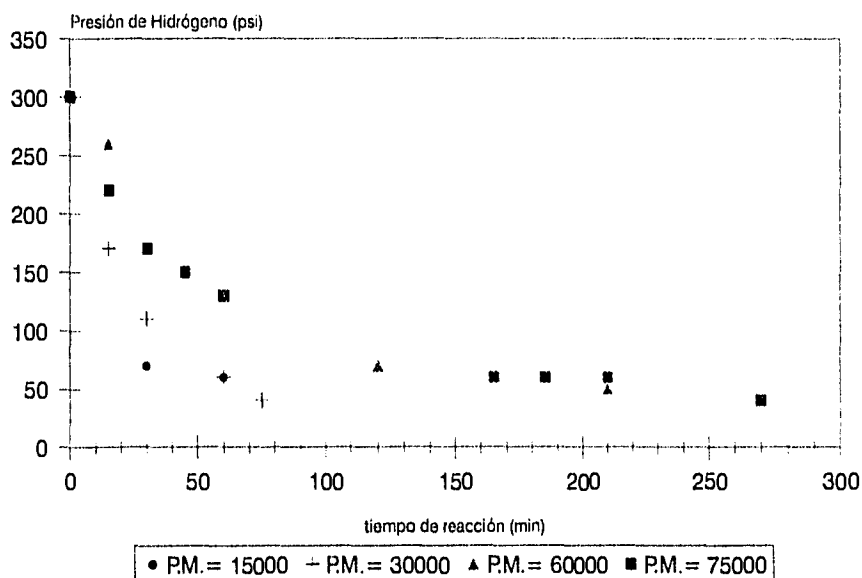
P.M. aprox. $\times 10^3$	Tiempo de reacción (min.)	% sat. trans	% sat. vinilos	% sat. global
15	60	65	100	70
30	75	46	100	53
60	210	54	100	60
75	270	42	97	50

1. 2.5 mmoles cat. / 100g de PB
2. Presión inicial de Hidrógeno: 300 psi
3. Temperatura inicio de reacción 70 °C

De los valores de la tabla anterior puede decirse que es probable que el sistema en estudio es un problema de transferencia de masa como ya se mencionó, ya que a medida que el peso molecular disminuye es más fácil la interacción entre el catalizador y la cadena polimérica, por consiguiente, los porcentajes globales de saturación aumentan, saturándose en su totalidad o en casi su totalidad los enlaces 1,2- *vinilos*, mientras que a medida que el peso molecular aumenta los enlaces 1,4-*trans* se ven relativamente impedidos para su

saturación; esto está en concordancia con lo reportado con algunos autores^{2,20} que mencionan que los enlaces 1,2 se saturan hasta cuatro veces más rápido que los 1,4. Así mismo, el tiempo de reacción disminuye a medida que el peso molecular disminuye y se presenta una tendencia a mantenerse constante el consumo de hidrógeno, como se aprecia en la figura 24, lo cual puede ser producto de la dificultad de transferencia del hidrógeno hacia el seno de la solución polimérica debido al incremento de la viscosidad, a pesar de ello los valores de saturación que se obtienen son similares sin que haya una dependencia fuerte con el peso molecular, aunque en cuanto a la velocidad de reacción sí existe una diferencia significativa.

Figura 24. Efecto del peso molecular.
Temp. inicial de reacción: 70°C



Sin embargo, el grado de saturación obtenido con pesos moleculares relativamente altos (60,000 y 75,000), es atractivo.

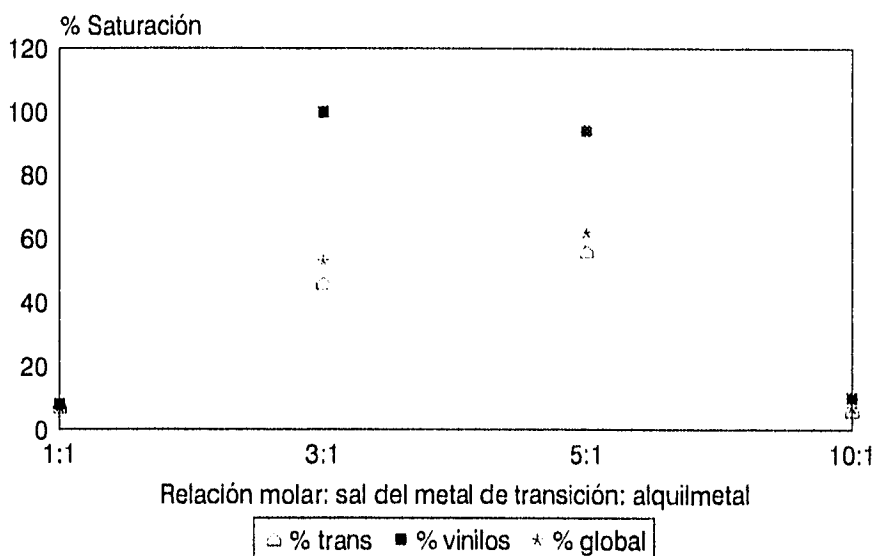
El valor del porcentaje de saturación global reportado en el 2o. renglón de la tabla 12, pareciera presentar cierta incongruencia con la tendencia general, sin embargo esta divergencia podría considerarse dentro del error del método analítico, y en realidad no es una diferencia significativa.

E) Relación molar: sal del metal de transición:alquilmetal.

Este es uno de los parámetros más importantes, ya que la adecuada selección de la relación molar entre el alquilmetal y la sal del metal de transición, se refleja en el porcentaje global de saturación.

Los resultados que se muestran en la siguiente figura corresponden a la variación de la relación molar indicada, dejando los parámetros anteriores en sus valores considerados como adecuados.

Figura 25. Efecto de la relación molar:
sal del metal de transición:alquilmetal
sobre el grado de saturación



Temp. inicial de reacción: 70°C

De los valores obtenidos puede decirse lo siguiente: existe un rango de relación molar (3:1 a 5:1) adecuado para la obtención de saturaciones cuantitativas y cuando se trabaja con relaciones extremas, 1:1 y 10:1, se alcanzan porcentajes de hidrogenación mínimos.

Una posible explicación de este efecto es la siguiente: en el caso de bajas relaciones molares puede ser insuficiente la cantidad de alquilmetal dando lugar a

una activación incompleta de la sal del metal que produce al hidruro metálico, el cual se adiciona al polímero, de acuerdo al mecanismo esbozado en el capítulo de antecedentes. Por otro lado, para el caso de altas relaciones molares el alquilmetal podría estar en demasía, de tal forma que pudiese complejar casi en su totalidad a la sal y no se pueda producir en cantidad suficiente el hidruro del metal de transición para continuar con la saturación de las dobles ligaduras. De hecho estos resultados coinciden en forma cualitativa con la consideración de que el centro activo es el hidruro formado a partir del alquilmetal y la sal de un metal de transición

F) Presión constante de hidrógeno.

Todos los resultados anteriores fueron obtenidos con una alimentación de hidrógeno en lote. Los resultados obtenidos indudablemente son atractivos; sin embargo, quedaba la duda de si el grado de saturación estaba limitado por la cantidad de hidrógeno disponible para la reacción o por factores como la transferencia de masa; ante esto, se decidió realizar pruebas con una presión constante de hidrógeno, de tal forma que la cantidad de dicho material fuese suficiente para la eventual saturación total de las dobles ligaduras presentes.

De tal suerte que con una presión constante de hidrógeno en el reactor, se puede asegurar la saturación de las dobles ligaduras, así que la saturación de las dobles ligaduras estaría sujeta únicamente a la efectividad del catalizador y a las otras variables del proceso.

Las condiciones de reacción para este caso, se eligieron variando únicamente la cantidad de catalizador y la temperatura inicial de reacción.

En este caso, salvo la presión constante de hidrógeno y un tiempo de reacción igual para todas las corridas experimentales, el resto de la operación de hidrogenación es idéntica al caso de una alimentación de hidrógeno por lote, descrita en el apartado de procedimiento experimental.

Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 13. Presión constante de Hidrógeno

mmoles cat./100g de PB	Temp. inicio reacción (°C)	Tiempo de reacción (min.)	% sat. trans	% sat. vinilos	% sat. global
2.5	50	120	51	77	73
2.5	60	120	52	81	75
2.5	70	120	47	78	72
5.0	50	120	89	93	91
5.0	60	120	77	87	79
5.0	70	40	62	92	67

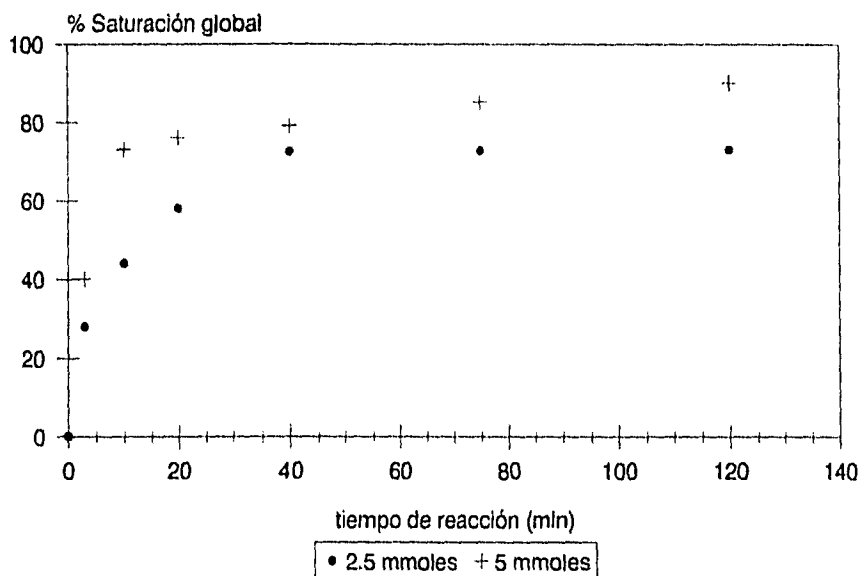
1. P.M. aproximado del PB: 30,000
2. Presión constante de Hidrógeno: 300 psi
3. Concentración en peso de la soln. polimérica: 6 %.

Como puede apreciarse, en un tiempo de 2 horas, los porcentajes globales de saturación resultaron ser similares cuando se emplearon 2.5 mmoles de catalizador por cada 100g de polibutadieno y dentro del rango de temperatura explorado, pero además son ligeramente mayores a los obtenidos cuando la alimentación de hidrógeno fue por lote. Otro hecho importante es que con la presión constante de hidrógeno, el tiempo de reacción se pudo disminuir obteniéndose porcentajes de saturación atractivos, sin llegar a una saturación total, que como se explicó con anterioridad puede ser inconveniente. Es lógico esperar que después de haberse alcanzado un cierto grado de saturación, el proceso de hidrogenación esté controlado por el transporte de hidrógeno de la fase gas a las pocas dobles ligaduras "escondidas" en el polímero.

Cuando se incrementó la cantidad de catalizador se obtuvieron porcentajes de saturación mayores, sin llegar a la saturación total. Desafortunadamente, no se cuenta con los datos correspondientes a 120 minutos, para una temperatura de 70 °C cuando se emplearon 5 mmoles de catalizador por cada 100g de PB, pero puede decirse que, en general, el mantener una presión constante de hidrógeno favorece la saturación de los dobles enlaces y por otro lado que, con el sistema catalítico empleado es posible que no se pueda saturar en su totalidad las dobles ligaduras presentes en el polibutadieno, en un tiempo relativamente corto (2 hrs).

Por otro lado, a pesar de haber un exceso de hidrógeno, la saturación de las dobles ligaduras no es total, lo que estaría indicando que existen factores, como la viscosidad del medio la cual se incrementa a medida que se saturan las dobles ligaduras, que afectan el porcentaje de saturación alcanzado, pero que además dicho porcentaje no sería total debido a las características propias del sistema catalítico, esto último puede verse en la figura 26,

Figura 26. Conversión vs tiempo.



Temp. inicial de reacción: 50°C

en donde puede observarse que después de 40 minutos de iniciada la reacción, el porcentaje de saturación tiende a mantenerse constante cuando se usan 5 mmoles de catalizador por cada 100 g de polibutadieno, mientras que cuando se usan 2.5 mmoles/100 g PB puede decirse que el porcentaje de saturación no varía a partir de los 60 minutos de reacción. Esto podría indicar, entre otras cosas, que el catalizador empleado tiene cierta efectividad (menor al 100%), que las condiciones de reacción empleadas (probablemente tiempo de reacción insuficiente) o bien que, el cambio de la estructura de la cadena polimérica (ovillo estadístico) afecta el medio de reacción no permitiendo la saturación total de las dobles ligaduras lo cual era uno de los objetivos del presente trabajo.

VI. CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados que se obtuvieron, se puede concluir lo siguiente:

- Se comprobó que, de manera similar a otros sistemas catalíticos, la catálisis homogénea requiere de condiciones de reacción más suaves que el proceso heterogéneo para alcanzar un mismo grado de saturación; en particular se comprobó repetidamente que la saturación de las dobles ligaduras 1,2 vinil y 1,4 trans de polibutadienos obtenidos vía solución aniónica fue mayor cuando se utilizó el sistema homogéneo: sal de un metal de transición/alquilmetal, que cuando se trataron las muestras con catalizadores sólidos a base de níquel ó paladio soportados en carbón.

- Como es común en procesos catalíticos, se requiere de optimizar las condiciones de reacción para alcanzar los resultados deseados. Los parámetros tales como temperatura, presión de hidrógeno, tiempo de reacción y las relaciones solvente/polímero y polímero/catalizador son susceptibles de ajustarse para optimizar el proceso de hidrogenación homogénea de polibutadienos obtenidos vía solución aniónica.

- La hidrogenación homogénea de polibutadienos "aniónicos" con catalizador a base de una sal de un metal de transición/alquilmetal exhibe selectividad hacia la saturación de los enlaces vinílicos.

- Para la determinación del grado de saturación alcanzado en la hidrogenación de polibutadienos obtenidos vía aniónica en solución, es conveniente comparar las absorbancias de los enlaces 1,4 trans y 1,2 vinilos de dicho polímero, antes y después de la hidrogenación; ya que estas señales son las mejor definidas y presentan el menor error experimental (5% para trans y 11.31% para vinilo) en su determinación.

- Dentro de las recomendaciones se puede decir que, en términos generales, es conveniente procurar el establecimiento de relaciones de estructura/propiedades para polibutadienos total y parcialmente hidrogenados, para establecer así la conveniencia de saturar los dobles enlaces.

- Es recomendable también el uso de otros catalizadores homogéneos, procurando el control de la saturación en términos de actividad y selectividad.

- La investigación del efecto que tiene la hidrogenación de polibutadieno sobre la compatibilidad de dichos polímeros en materiales compuestos, tales como plásticos de ingeniería, adhesivos, etc. sería bastante provechosa.

- Finalmente, tomando como base el conocimiento adquirido en el estudio de la hidrogenación homogénea de polibutadienos obtenidos vía solución aniónica, es interesante estudiar las propiedades de copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados selectivamente.

VII. *BIBLIOGRAFÍA*

1. Mohammadi N.A. y Rempel G.L., "Catalytic hydrogenation, hydroformilation and hydroxymethylation of polybutadiene. Synthesis and characterization", in *Chemical Reaction on Polymers A.C.S. Symposium. Series 364, Chapter 28*, J.L. Benham and J.F. Kinstle Editores, 393-408 (1988).
2. Hattori Y. y Kitagawa Y., "Selectively, partially hydrogenated polymer and rubber composition and impact resistant styrenic resin containig the same", *E.P Patent 0,302,505* (1989).
3. Yakubchik A.I., et al., "Effect of hydrogenation on the properties of polybutadiene rubbers", *Zhur. Priklad. Khim.* **34**, 2501-2507 (1961).
4. Bhattacharjee S., Bhowmick A., Avasthi B.N., "Selective hydrogenation of olefinic bonds in styrene-isoprene-styrene triblock copolymer by palladium acetate catalyst", *Polymer*, **34**, 24, 5186-5173, (1993).
5. Muroi T., " Catalysts and processes for the hydrogenation of polymers", *Chemical Catalyst News*, 9, 1993.
6. Jones V.R., Moberly W.C. y Reynolds W.B., "Hydrogenated synthetic elastomers", *Ind. and Eng. Chem.*, **45**, 5, 1117-1122, (1953).
7. Tanaka A., Saihara Y. y Onogi S., "Relationship between elastic recovery and macroscopic-microscopic-structure of hydrogenated polybutadiene films", *Polymer J.*, **12**, 8, 483-494 (1980).
8. Falk J.C., "Lithium based coordination catalysts for the hydrogenation of diene and vynilaromatic polymers", *Die Makromolekulare Chemie*, **160**, 291-299 (1972).
9. Rachapudy et al., "Properties of amorphous and crystallizable hydrocarbon polymers. III. Studies of the hydrogenation of polybutadiene", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1211-1222 (1979).
10. Naylor et al., "Heat shirinkable or heat expandable products from hydrogenated polybutadiene", *U.S. Patent 4,107,236* (1978).
11. Xiangyao G., Scott P.J. y Rempel G.L., " Catalytic hydrogenation of diene polymers. Part II. Kinetic analysis and mechanistic studies on the hydrogenation of styrene-butadiene copolymers in the presence of RhCl (PPh₃)", *J Mol. Catal.*, **72**, 193-208 (1992).
12. Falk J.C. y Van Fleet J., "Hydrogenation of polybutadiene with a soluble lithium-cobalt catalyst", *Macromol. Synth.*, **9**, 41-42 (1985).
13. Gilliom L.R., "Catalytic Modification of Polymers Blends", *Polym. and Mat. Sci. Eng.*, **58**, (1988).

14. Schiff S., Johnson M.M. y Streets W.L., "Viscosity index improvers", *U.S. Patent 3,554,911* (1971).
15. Sloan E.M. et al., "Soluble Catalysts for the Hydrogenation of Olefins", *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 4014-4018 (1963).
16. Silas R.S., Yates J. y Thornton V., "Determination of unsaturation distribution in polybutadienes by infrared spectrometry", *Anal. Chem.*, **31**, 4 (1959).
17. Korowitz J., Ed. *Polymer Characterization.*, 1986.
18. Hargis G.I., et al. *U.S. Patent 4,669,518* (1987).
19. Nagata N., Kobatake T., Watanabe H., Veda A. and Yoshioka A. *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 837 (1987).
20. Chamberlain L.R. y Gibler C.J., *U.S. Patent 5,132,372* (1992).
21. Ling S.S.M., Mohammadi N.A. y Rempel G.L., "Catalytic modification of diene polymers via homogeneous hydrogenation an hydroformilation", *Polymer Preprints*, **27**, 2, 95-96 (1986).
22. Cohen R.E., et al., "Path dependent morphologies of a diblock copolymer of polystyrene/hydrogenated polybutadiene", *Macromolecules*, **23**, 324-327 (1990).
23. Halasa A.F., Carlson D.W. y Hall J., "New hydrogenation catalysts for elastomers, and the process of hydrogenation", *U.S. Patent 4,252,914* (1981).
24. Sakakibura, M. y Oshima, N., *American Chemical Society, Rubber Division, Paper No. 9, Cincinnati, Ohio* (1988).
25. McGrath J.E., "Modern polymers", *Chemtech*, 310-318 (1991).
26. Mohajer Y. y Wilkes G.L., "The influence of molecular geometry on the mechanical properties of homopolymers and block polymers of hydrogenated butadiene and isoprene", *Polym. Prep.*, **21**, 1, 43-46 (1980).
27. Halasa A.F., "Recent advances in anionic polymerization", *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 627 (1980).
28. Shyr et al., "Hydrogenation process and catalyst", *U.S. Patent 4,629,767* (1986).
29. Crossland R.K. y Harlan J.T. Jr., *U.S. Patent 3,917,607* (1975).
30. Anderson W.S., "Block copolymers as viscosity index improvers for lubricating oils", *U.S. Patent 3,763,044* (1973).
31. Trepka W.J., "Hydrogenated lithiated polymers grafted with organic nitrogen compounds as viscosity index improvers having dispersant properties", *U.S. Patent 4,145,298* (1979).

32. Escobar V.A., " Síntesis de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno con microestructura controlada", *Tesis licenciatura*, F.E.S.C-U.N.A.M., México, (1992).
33. Schulz, D., "Hydrogenation", en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol.*, vol.7, 807-17.
34. De Vault A.N., *U.S. Patent 3,696,088* (1972).
35. Hardwood H.J., "Diimide as a reagent for the hydrogenation of unsaturated polymers" *Die Makromolekulare Chemie*, **163**, 1-12 (1973)
36. Mango L.A, Lantz R.W., "Hydrogenation of unsaturated polymers", *Die Makromolekulare Chemie*, **163**, 13-26 (1973).
37. Schulz D.N., Turner S.R. y Golub M.A., "Recent advances in the chemical modification of unsaturated polymers", *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 809-834 (1981).
38. Ramp F.L, De Witt E.J. y Trapasso L.E., "Homogeneous hydrogenation catalyzed by boranes", *Rubber Chem. Technol.*, **27**, 4368-4372, (1962).
39. Mohammadi N.A. y Rempel G.L.; "Homogeneous selective catalytic hydrogenation of C=C in acrylonitrile-butadiene copolymer", *Macromolecules*, **20**, 10, 2362-68 (1987).
40. Kunz N.D. y Johnson T.A., "Kinetic model of slurry hydrogenation", *CEP*, Junio, 49-52 (1980).
41. Kubo et al., "Process for hydrogenating conjugated diene polymers", *U.S. Patent 4,452,951* (1984).
42. Moczygamba G.A. y Hsieh H.L., "Treatment of coupled polymers prior to hydrogenation", *U.S. Patent 4,076,914* (1978).
43. Kang J.W., "Selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbon polymers", *U.S. Patent 3,993,855* (1978).
44. Edwards H.G.M. et al., "Raman spectroscopic characterization of microstructure of polybutadienes during hydrogenation and hydrobromination reactions", *Polymer*, **34**, 15, 3184-3190 (1993).
45. Mandelkern L. et al., "Observation of the Raman D-LAM band in ethylene copolymers: hydrogenated polybutadiene", *Macromolecules*, **19**, 9, 2404-2408 (1986).
46. Tikhomirov B.I. et al., "Hydrogenation of the homogeneous catalytic hydrogenation of divinyl polymers", *J. Polym. Sci. USSR*, **10**, 2760-2766 (1968).
47. Phil-Ad VII, Phillips Petroleum Company.

-
48. Doi Y. et al, "Hydrogenation of polybutadienes. Microstructure and thermal properties of hydrogenated polybutadienes", *Macromolecules*, **19**, 9, 2409-2412 (1986).
 49. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 2a. ed., Wiley-Interscience, 1992.
 50. Weise, M.K., *INFORM*, **1**, 5 (1990).
 51. Madgavkar, A.M. et al, *U.S. Patent 5,104,972* (1992).
 52. Graessley, W.W. y Raju, V.R., "Some rheological properties of solutions and blends of hydrogenated polybutadiene", *J. Polym. Sci.*, **71**, 77-93 (1984).
 53. Price, R.H. y Schiewetz D.B., "Catalytic liquid phase hydrogenation", *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 5, 807-812, (1957).
 54. Parshall, W., *Homogenous Catalysis*, Ed. John Wiley, 1986.
 55. Nakamura, A. K. y Tsutsui, M., *Principles and Applications of Homogeneous Catalysis*, Ed. John Wiley, 1980.
 56. Odian, G., *Principles of polimerization*, 2a. Ed. Cap. 9, De. John Wiley.