

8
2ef



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
PRO. DE QUIMICA

DEGRADACION DE HULE NATURAL VIA METATESIS
POR CATALIZADORES DE RUTENIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
ADRIANA BARCENAS SALGADO



MEXICO, D. F.

1999

27/10/99

TESIS CON
LLA 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: Prof. S. Guillermina Burillo Amezcua

Vocal: Prof. Carlos Guzmán De Las Casas

Secretario: Prof. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev

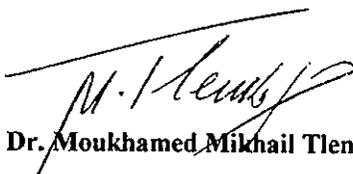
1er. Suplente: Prof. Irma Cruz Gavilan García

2do. Suplente: Prof. Simón Hernández Ortega

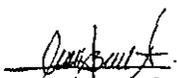
Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Asesor:


Dr. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev

Sustentante:


Adriana Bárcenas Salgado

A mi padre

En su memoria

*Por heredarne lo mejor que tengo:
sus enseñanzas
Por ser el mejor hombre que he conocido.*

A mi madre

*A quien admiro y respeto
Por ser mi guía, por su apoyo incondicional
por su cariño, porque la quiero con todo el corazón.*

A mis hermanos

Lalo y Erik

Por compartir nuestras vidas, porque crecemos
juntos y aprendemos tanto, por apoyarnos siempre,
ustedes son mi fuerza, son mi ilusión.

Los Amo.

A Edsiton por ser lo mejor que me a sucedido, por su gran apoyo y cariño.

A Ana mi hermana, por todo lo que hemos vivido, por nuestra gran amistad.

A Victor Hugo (ayudante), a quien estimo mucho, gracias por enseñarme a ver el lado positivo y agradable de las cosas.

A Juan y Chucho por su valiosa amistad.

A mis compañeros y amigos, Diana, Barbara, Estela, Manuelito y Lalo.

Agradecimientos

Al Dr. Mikhail Tlenkopatchev por permitirme participar en esta investigación y por la dirección de este trabajo.

Al Dr. Takeshi Ogawa por permitirme formar parte de su grupo de trabajo.

A la Dra. Guillermina Burillo y al Dr. Carlos Guzmán por la revisión y recomendaciones hechas para enriquecer esta tesis.

Al Dr. Sergei F. y a la Dra. Mila por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación.

Al Q. Miguel Angel Canseco por su gran apoyo y generosa amistad.

Al Ing. Juan Manuel García León por la realización de las cromatografías de permeación en gel

Al Q. Ruben Gaviño y Q. Wilber Matus por la realización del análisis de resonancia magnética nuclear.

A mis compañeros y amigos del laboratorio: Paty Guadarrama, Susana, Paty Ponce y Edmundo.

INDICE

Introducción	1
Planteamiento del Problema	4
Objetivos	5
Capítulo 1. Antecedentes	6
Sección 1.1. Hule natural. Generalidades	7
1.1.1. Obtención del hule natural	8
1.1.2. Conceptos básicos de hule y elastómero	9
1.1.3. Estructura, composición y propiedades químicas del hule natural	11
- Procesabilidad del hule natural	12
- Comportamiento en disolventes	12
1.1.4. Usos del hule natural	13
Sección 1.2. Reacciones de metátesis y mecanismo de reacción	14
-Metátesis de olefinas	14
-Mecanismo metal-carbeno	16
1.2.1. Reacciones de intercambio de olefinas lineales	18
1.2.2. Polimerización por apertura de anillo de cicloolefinas	20
1.2.3. Degradación de polímeros insaturados.	22
- Degradación intramolecular	23
- Degradación Intermolecular	25
Sección 1.3. Sistemas catalíticos	27
- Catalizadores basados en rutenio	30
Sección 1.4. Peso molecular	32

Capítulo 2. Procedimiento experimental	35
Sección 4.1. Reactivos e instrumentación	36
Sección 4.2. Degradación Intramolecular del hule natural	38
Sección 4.3. Degradación Intermolecular del hule natural	39
Sección 4.4. Obtención de Productos de degradación	40
Sección 4.5. Preparación de catalizadores	41
Sección 4.6. Caracterización	42
Capítulo 3. Resultados y discusión	44
Sección 2.1. Caracterización del hule natural	45
Sección 2.2. Degradación Intramolecular vía metátesis del hule natural	50
Sección 2.3. Degradación Intermolecular vía metátesis del hule natural	57
Capítulo 4. Conclusiones	74
Sección 3.1. Conclusiones	75
Bibliografía	77
Apéndice	

INTRODUCCION

El presente trabajo esta enfocado a la investigación de la degradación vía metátesis del hule natural (HN), utilizando catalizadores basados en rutenio.

La importancia de desarrollar la investigación anterior resulta ser de gran interés, desde el punto de vista ambiental, ya que en la actualidad existen muchos materiales a base de HN que es necesario reutilizar después de su explotación, para lograr la conservación de recursos naturales, ya que solo una pequeña proporción de todos estos desechos es incinerada o reciclada. Así también es importante regularizar el peso molecular del hule natural para facilitar su procesamiento industrial.

Alrededor de un tercio del total de los hules utilizados es HN, los restantes dos tercios requeridos son producidos sintéticamente por las industrias en el ámbito mundial.

Mas de la mitad de la producción global de hules natural y sintético es utilizado en llantas, y el restante para una gran variedad de productos industriales y de consumo⁽¹⁾.

Hasta hoy existen pocos trabajos de investigación relacionados con la degradación vía metátesis del HN^(2,3); sin embargo hay muchos estudios acerca de la degradación por metátesis de hules industriales como polibutadieno y poliisopreno, utilizando catalizadores de metátesis convencionales basados en tungsteno y molibdeno, siendo estos complejos carbeno estables^(4,5), y se obtienen como productos oligómeros cíclicos y lineales.

Lo anterior puede explicarse debido a que el HN presenta mayor dificultad para su degradación vía metátesis, ya que puede presentar en su estructura grupos funcionales como aldehídos, epóxidos, lactonas y amidas los cuales pueden desactivar los catalizadores.

Por otro lado se conoce que sales de Ru (RuCl_3 , $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y complejos simples como $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ que son activos en la polimerización vía metátesis de norbornenos son inactivos completamente en polimerizaciones de otras cicloolefinas como ciclopenteno y en la degradación vía metátesis de polímeros insaturados.

Recientemente se ha encontrado que complejos de vinilcarbeno a base de rutenio además de ser tolerantes a grupos funcionales presentan una gran actividad en reacciones de metátesis de olefinas cíclicas y acíclicas⁽⁶⁾.

Para este trabajo de tesis se investigaron nuevos sistemas catalíticos; $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -fenilacetileno (como precursores de carbenos) y $\text{RuCl}_2\text{PPh}_3(\text{PCy}_3)_2$ -fenilacetileno (como precursores de carbenos), los cuales fueron utilizados en la degradación de HN⁽⁷⁾.

Las reacciones de degradación del HN se llevaron a cabo principalmente mediante dos condiciones diferentes de reacción.

- 1) Intramoleculares (degradación en soluciones diluidas) de HN, para la generación de oligómeros cíclicos.
- 2) Intermolecular (degradación en solución con alta concentración de hules en presencia de olefinas lineales como agentes de transferencia de cadena) de HN para la obtención de oligómeros cíclicos y lineales con pesos moleculares controlados.

Esta tesis esta dividida en cuatro capítulos, en el primero se presentan antecedentes relacionados con la esta investigación.

En el segundo capítulo se describe el procedimiento experimental utilizado para desarrollar este trabajo.

El tercer capítulo contiene los resultados obtenidos a partir de las degradaciones vía metátesis del hule natural por los catalizadores de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -fenilacetileno y $\text{RuC}_2\text{PPh}_3(\text{PCy}_3)_2$ -fenilacetileno en presencia de olefinas y sin el uso de estas, además se discute la caracterización de los compuestos obtenidos. El último capítulo, contiene las conclusiones a partir de los resultados generados en esta investigación,

Planteamiento del problema

En la actualidad existen pocos trabajos relacionados con la degradación de HN, esto se debe a que el hule natural puede contener grupos funcionales polares como epóxidos, aldehídos, lactonas y amidas, los cuales son capaces de desactivar catalizadores clásicos de metátesis.

Algunos autores^(2,3) han publicado investigaciones acerca de la degradación vía metátesis del hule natural con catalizadores basados en tungsteno⁽²⁾, obteniendo una disminución del peso molecular del HN, sin embargo también reportan que esta degradación va acompañada por reacciones secundarias que originan fuertes cambios en la estructura original del polímero debido a la fuerte disminución de la insaturación en los productos de la degradación.

Nosotros planeamos llevar a cabo la degradación del HN vía metátesis utilizando nuevos complejos catalíticos capaces de tolerar la presencia de grupos funcionales polares y que además sean activos en las reacciones de degradación por metátesis.

Objetivos

- La investigación de las condiciones de la degradación intramolecular vía metátesis de hule natural en soluciones de baja concentración por nuevos catalizadores a base de complejos de rutenio y la obtención de oligómeros de peso molecular y estructura controlables.
- Realizar la degradación intermolecular de hule natural en presencia de olefinas como agentes de transferencia de cadena polimérica en condiciones de alta concentración de hule natural por nuevos catalizadores a base de complejos de rutenio y la obtención de oligómeros de peso molecular y estructura controlables.
- La preparación y caracterización de nuevos catalizadores estables y efectivos en la degradación de hule natural, a través de la reacción de complejos de rutenio con trifenilfosfina como precursores de carbenos-centros activos en la reacción de metátesis.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

Para fundamentar el presente trabajo se dividió este capítulo en tres secciones que contienen algunos de los aspectos mayormente relacionados con esta investigación

La sección 1.1 contiene aspectos básicos del hule natural, tales como su obtención, estructura, y propiedades, los cuales son útiles para comprender el desarrollo de esta investigación

En la sección 1.2 se presenta una breve revisión de las reacciones de metátesis, y de las publicaciones referentes a las reacciones de degradación de polímeros insaturados.

En la sección 1.3 se hace también una revisión de los avances conseguidos en el área de sistemas catalíticos usados en reacciones de metátesis.

Finalmente en la sección 1.4 se comentan algunos aspectos relacionados con la determinación por cromatografía de permeación en gel del peso molecular de los polímeros.

Sección 1.1

Hule natural. Generalidades⁽¹⁾

El material conocido como caucho nombre que se deriva de la palabra “caa-o-chu” o “árbol lloroso”, es poliisopreno recuperado de la savia de *Hevea Brasiliensis*. Hoy en día, este material se refiere al hule natural(HN), contrariamente a los hules producidos sintéticamente.

El caucho es el material inicial para la producción de elastómeros. Los arboles del HN fueron encontrados originalmente en Sudamérica particularmente en el valle del amazonas; actualmente es producido principalmente en plantaciones en Malasia, Indonesia, Tailandia, otros países del sudeste asiático, así también en el este de Africa, Brasil y México.

Muchas plantas producen una savia lechosa, también conocida como látex, el cual es caucho disperso en un medio acuoso en estado coloidal.

Las plantas productoras de látex, de las cuales se conocen cientos, corresponden a diferentes familias botánicas, estas se encuentran principalmente en climas tropicales. Las principales especies son euforbias, moras, apiiums, asclepias.

En la mayoría de las plantaciones modernas se cultiva el *Hevea brasiliensis* del cual se conocen 20 subespecies. Este es un árbol que mide alrededor de 20 metros de altura. El Guayule también ha sido cultivado para la producción del caucho en plantaciones localizadas en México, el producto obtenido de estas plantas contiene 70% de hule, 20% resina y 10% de otros compuestos como celulosa y lignina.

En comparación con el hule natural obtenido del *hevea brasiliensis*, el caucho obtenido del guayule tiene desventaja debido a que es necesario remover la resina que contiene y esto es un proceso caro, por lo que actualmente no tiene importancia comercial..

1.1.1 Obtención del hule natural

Este proceso empieza cuando el látex es drenado de los arboles del HN mediante una técnica en la cual con navajas especiales se van haciendo cortes cuidadosamente en forma de espiral alrededor del tronco del árbol, el látex es colectado en cubetas.

El látex obtenido tiene un pH de 6.5-7.0, desde el momento en que este entra en contacto con el aire las bacterias y enzimas actúan para reducir el pH y desestabilizarlo, por esta razón se agrega una pequeña cantidad de amoniaco en concentraciones arriba de 0.2% para evitar una prematura coagulación antes de ser llevado a un centro de procesamiento⁽⁸⁾.

El látex es diluido a un contenido de 15% de hule seco, este se pasa a través de una malla y se deposita en un tanque, posteriormente pasa por un proceso de centrifugación para obtener 62% de hule látex y 38% de agua. Al hule látex concentrado se adiciona de 1 a 5% en peso de ácido fórmico como agente coagulante, el hule acidificado se deja reposar varias horas, después se colocan separadores en el tanque para obtener un coagulo esponjoso.

El agua que contiene el coagulo es exprimida pasándolo a través de varios pares de rodillos para producir una lámina delgada. Las láminas delgadas son secadas en una casa de humo a 60 °C durante casi una semana, para obtener finalmente lo que se conoce como laminas ahumadas⁽⁹⁾.

1.1.2 Conceptos básicos de hule y elastómero⁽¹⁾

Los elastómeros tienen una red estructural muy abierta y ocupan una posición intermedia entre los hules sin enlaces cruzados (termoplásticos) y los que contienen una gran cantidad de ellos (termofijos).

Estos términos sirven para describir el estado físico específico de materiales macromoleculares.

La dependencia del módulo de elasticidad de los termoplásticos, elastómeros y termofijos, esta referida en la figura 1.1.2.

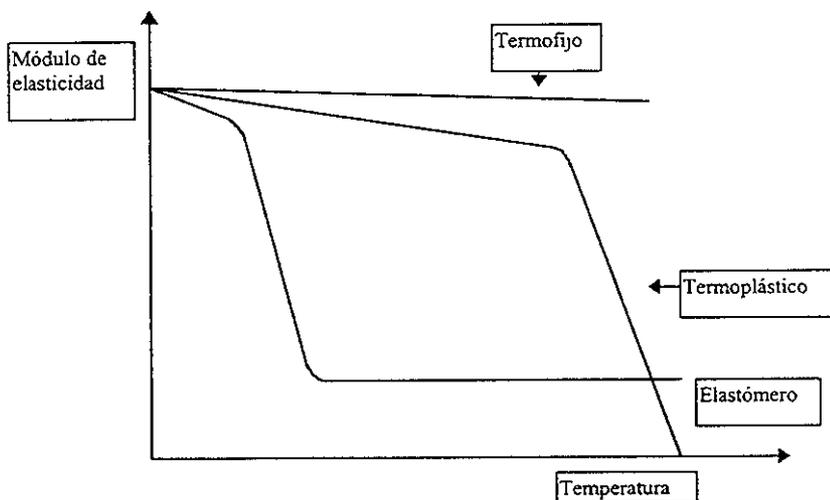


Figura. 1.1.2

- a) Idealmente el módulo de elasticidad de un termofijo no cambia de manera significativa en un amplio rango de temperaturas.
- b) Un termoplástico, muestra flujo termoplástico en la región de fusión, pasando esta región, el módulo de elasticidad de estos materiales baja súbitamente hasta un valor alrededor de cero.
- c) En contraste con esto, un elastómero va a través de una fase hulosa después de una de ablandamiento, y se mantiene relativamente un alto módulo de elasticidad hasta que alcanza la temperatura de descomposición.

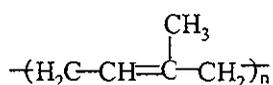
El caucho que es un elastómero puede caracterizarse por lo siguiente:

- Bajo la influencia de una pequeña fuerza el material puede tener o ser capaz de una deformación de casi el 100% de su longitud original sin romperse.
- Sin la influencia de la fuerza externa, el material tiende a retornar espontáneamente a su longitud original⁽¹⁾.

.1.3 Estructura, composición y propiedades químicas del HN⁽¹⁾

El HN virgen suministrado por las plantaciones contiene siempre además de hule, una cierta cantidad de impurezas las cuales también precipitan en la coagulación del látex. La cantidad de estas impurezas depende un poco de las condiciones de proceso.

Las cadenas carbono-hidrogeno que componen el HN consisten en 99.99% de 1,4 cis-poliisopreno lineal.



1,4 cis-poliisopreno

El peso molecular promedio en número del poliisopreno en HN es de un rango de 1×10^5 a 3×10^6 , con una distribución de peso molecular relativamente amplia. Esto corresponde alrededor de 1500 a 45000 unidades de isopreno por cadena polimérica.

Por CPG se ha encontrado que puede haber una cierta cantidad de cadenas largas ramificadas, dependiendo de las condiciones de crecimiento del HN. Este contiene dobles enlaces en cada unidad de isopreno, estos dobles enlaces y los hidrógenos del grupo α -metileno son grupos reactivos en las reacciones de vulcanización con azufre.

Los dobles enlaces pueden tener reacciones con hidrogeno (hidrogenación del hule), cloro (hule clorado) y ácido clorhídrico (hule hidrociorado).

El HN almacenado a altas temperaturas y expuesto a la luz es oxidado para formar hidroperóxidos⁽¹⁾.

Procesabilidad del HN⁽¹⁾

La mayoría de los grados de HN suministrados por las plantaciones son difícilmente procesados directamente, por lo que se les aplica antes un proceso de masticación. Este proceso consiste en un proceso de corte en mezclado rápido, para romper las cadenas poliméricas con la finalidad de facilitar el posterior procesamiento del material

El HN puede ser deformado de manera reversible lo cual es una característica significativa de su comportamiento elástico⁽¹⁾.

Comportamiento en disolventes⁽¹⁾

El HN virgen se disuelve en disolventes orgánicos como benceno, gasolina, aceites vegetales, aceites minerales, tetracloruro de carbono etc., para formar una solución muy viscosa o un gel. En este proceso se vencen las intermoleculares entre las cadenas poliméricas.

Si el caucho no ha sido masticado la viscosidad intrínseca de la solución será muy alta, los hules reticulados no son solubles, al agregarles algún disolvente se hinchan. Aquí los enlaces químicos cruzados inhiben la solubilidad, una consecuencia de la vulcanización es por lo tanto aumentar la resistencia del hule a solubilizarse⁽¹⁾.

1.1.4 Usos del HN⁽¹⁾

De acuerdo a las propiedades químicas y físicas únicas del HN es un material virgen muy versátil. Es utilizado principalmente como hule sólido y en menor proporción como látex. Una pequeña proporción es usada directamente para hacer cintas adhesivas, soluciones de hule o artículos de goma, la mayor parte es para vulcanizado, es vendido como hule elástico y también como hule duro (ebonita). En el pasado el HN fue usado en la producción de toda clase de productos de hule debido a sus propiedades físicas bien balanceadas.

La creciente especialización y mejora de los grados de hule sintético han estado desplazando al HN en muchas aplicaciones, especialmente en técnicas que requieren resistencia al calor y disolución.

Una aplicación importante del HN es en la producción de productos suaves con alta resistencia, como los globos, guantes quirúrgicos o productos sanitarios de hule⁽¹⁾.

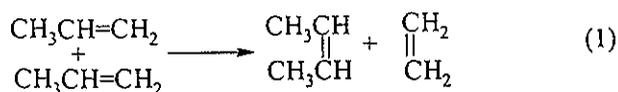
Sección 1.2

Reacciones de metátesis y mecanismo de reacción.

La palabra metátesis se deriva del griego meta (cambio) y titemi (lugar), químicamente esto se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas⁽¹⁰⁾. La reacción por metátesis es un proceso seguido por el desdoblamiento y reformación del doble enlace carbono-carbono sin migración o intercambio de protones.

Metátesis de Olefinas

La expresión metátesis de olefinas fue usada primero por Calderon⁽¹¹⁾. Hasta entonces las reacciones químicas de intercambio(1) y las reacciones de polimerización(2) fueron desarrolladas independientemente.

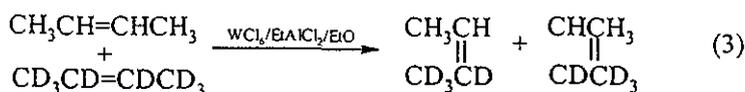


La conexión entre los dos tipos de reacciones no fue aparente de inmediato principalmente porque en ellas se utilizaban diferentes catalizadores y condiciones.

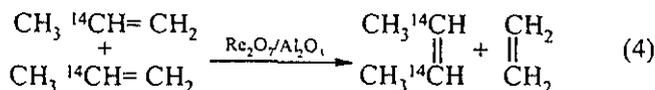
Por un lado la desproporción de olefinas acíclicas como fueron llamadas estas reacciones, se llevaron a cabo usualmente con catalizadores de óxidos soportados como $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, a elevadas temperaturas (160°C), mientras que la polimerización por apertura de anillo de cicloalquenos fue iniciada en su mayor parte con catalizadores tipo Ziegler-Natta como $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$ a temperatura ambiente o menor⁽¹⁰⁾. Los catalizadores de óxidos soportados fueron usados por Eleuterio en 1957 pero solamente se obtuvo una producción pobre de polímero⁽¹²⁾.

El descubrimiento del sistema $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ (1/4/1) dio como resultado una polimerización rápida del cicloocteno y 1,5 ciclooctadieno y también la desproporción de 2-penteno a temperatura ambiente^(11,13) proporcionando así el puente que condujo a la realización de estos ejemplos en una misma reacción química.

Más allá de esto, la reacción (3) entre el 2-buteno y 2-buteno(d_8), condujo solamente a 2-buteno(d_4), demostrando el hecho remarcable de que los dobles enlaces se rompen durante la reacción principalmente para un intercambio de grupos alquilideno^(14,15).



Después esto fue confirmado por Mol⁽¹⁶⁾ utilizando $[2\text{-}^{14}\text{C}]$ propeno, como se muestra en la reacción (4)



Otros sistemas catalíticos dan esencialmente el mismo resultado al marcar 2-
alquenos con isótopos, por ejemplo $WCl_6/Ph_2SiH_2^{(11)}$ y $MoO_x/TiO_2^{(18)}$.

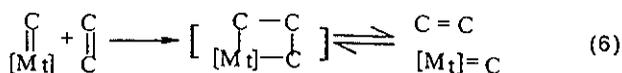
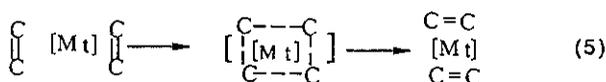
De ahí en adelante la reacción llegó a conocerse como metátesis de olefinas⁽¹⁰⁾.

Las reacciones de metátesis se dividen en tres grupos:

- 1) Intercambio de olefinas lineales
- 2) Polimerización por apertura de anillo de cicloolefinas
- 3) Degradación de polímeros insaturados

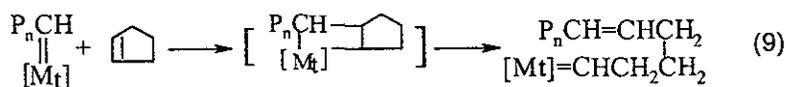
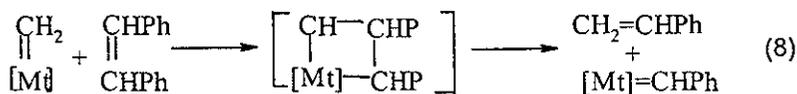
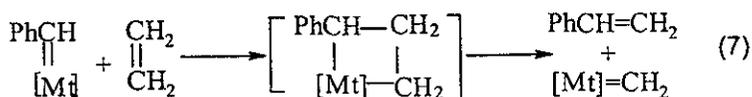
Mecanismo metal carbeno

En un principio se pensaba en los metales de transición en los sistemas catalíticos para proporcionar un sitio en el cual un par de moléculas olefinicas pudieran intercambiar unidades alquilideno, es decir que los dos dobles enlaces de las moléculas olefinicas pudieran acercarse a la proximidad del lugar donde se encuentra el metal de transición para que los orbitales π se traslapen con estos dobles enlaces. Este mecanismo se muestra en el esquema (5) y ha sido abandonado a favor del mecanismo del metal-carbeno, en el cual un complejo de metal-carbeno se encarga de la propagación de especies, esquema (6).



Los complejos estables de metal carbeno fueron preparados por primera vez por Fischer⁽¹⁹⁾. La idea de que una especie de metal carbeno puede ser involucrada en la metátesis de olefinas fue propuesta por Hérrison y Chauvin sobre las bases de los productos iniciales de metátesis cruzada de olefinas cíclicas y acíclicas⁽²⁰⁾

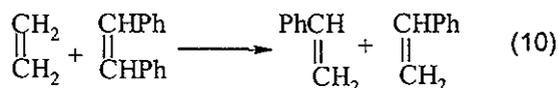
De acuerdo al mecanismo metal carbeno la propagación de especies para las reacciones de intercambio de olefinas lineales, de PMAA de cicloolefinas, se muestra en los esquemas (7) y (8) y (9) respectivamente.



Actualmente se conocen muchos tipos de complejos de metal-carbeno estables que actúan como iniciadores en las reacciones de metátesis. Estos serán revisados con mayor amplitud en la sección de sistemas catalíticos.

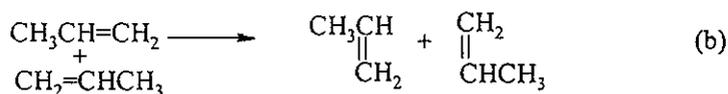
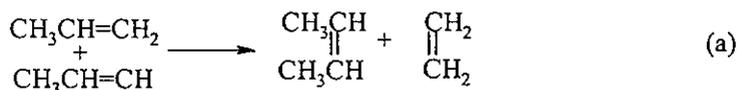
1.2.1 Reacciones de Intercambio de olefinas lineales.

Estas reacciones son un ejemplo de la metátesis cruzada entre olefinas, como se muestra en el esquema (10).



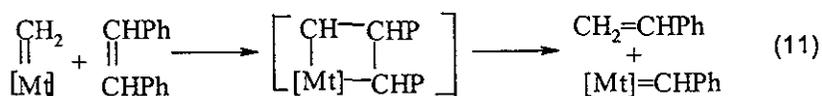
La cual es un ejemplo de metátesis cruzada entre dos olefinas diferentes y representa una ruta comercial para la producción del estireno⁽¹⁾.

Las reacciones de intercambio también pueden generar reacciones productivas como (a) o degenerativas como (b).



Algunos estudios utilizando isótopos marcados han demostrado que con olefinas terminales, la metátesis regenerativa es generalmente mas rápida que la metátesis productiva.. La reacción (a), ha encontrado una aplicación práctica en la industria petroquímica como un medio de conversión excelente del propeno en etileno y buteno, este último es el monómero utilizado para la preparación del butadieno⁽²¹⁾.

El mecanismo de propagación de este tipo de reacciones se ilustra en el siguiente esquema (11):



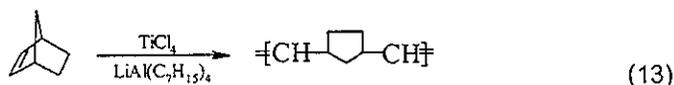
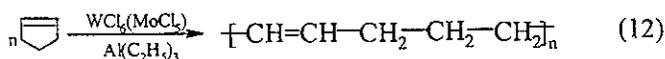
La propagación de la reacción es asumida vía una especie transitoria de metalciclobutano, también hay una regeneración de la especie metal-carbeno⁽²⁰⁾.

El valor principal de las reacciones de metátesis cruzada en su aplicación en la síntesis de otro tipo de olefinas difícilmente accesibles o caras ⁽¹⁰⁾.

1.2.2 Polimerización por apertura de anillo de cicloolefinas

Las reacciones de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) de cicloalquenos hacen posible la producción de muchos materiales poliméricos que no pueden ser preparados por Ziegler-Natta u otros métodos de polimerización comunes.

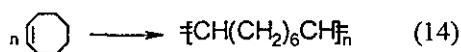
Estas reacciones de PMAA fueron descubiertas alrededor de 1960 con la polimerización de monómeros como ciclopenteno y norborneno⁽²²⁾ esquema (12) y (13) respectivamente; utilizando sistemas catalíticos como $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiCl}_4/\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ y $\text{WCl}_6/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ a temperatura ambiente^(22,23,24).



La PMAA del ciclopenteno es de bajo costo y lleva a la formación de polipentanamero cis o trans dependiendo del catalizador y las condiciones. El cis-polipentanamero tiene buenas características a bajas temperaturas y el trans-pentanamero tiene propiedades parecidas al hule natural⁽²⁴⁾.

Desde 1976 la compañía Charbonnages de Francia, Carlin/Saint-Avoid (Marsella, Francia) aplica la polimerización del norborneno para obtener 90% del polímero trans (Norsorex) a escala industrial (45000 ton/año). Este proceso utiliza catalizadores a base de rutenio para producir elastómeros, algunos de ellos son utilizados para la recuperación de petróleo derramado, como una barrera sónica o para evitar la humedad.

La PMAA del cicloocteno (esquema 14) es también una ruta comercial para la producción de un nuevo polialquénámero (Vestenamero 8012).



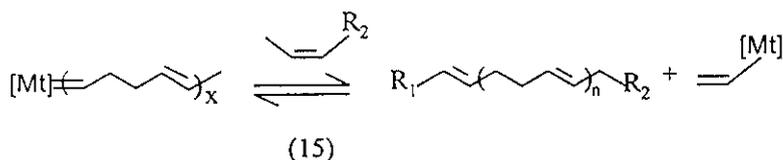
Los productos generados de las PMAA de cicloalquenos generalmente consisten de dos partes distintas: la fracción de alto peso molecular correspondiente al polímero formado (generalmente el peso molecular excede de 10^5), y la otra fracción de bajo peso molecular, consistente de una serie de oligómeros cíclicos. Este comportamiento ha sido observado, por ejemplo con ciclopenteno⁽²⁵⁾, cicloocteno⁽²⁶⁾, 1,5.ciclooctadieno⁽²⁶⁾, ciclodeceno⁽²⁷⁾, ciclopentadeceno⁽²⁸⁾ y norborneno⁽²⁹⁾. La formación de oligómeros cíclicos se debe a una reacción secundaria de degradación intramolecular; estas reacciones se verán mas a fondo en la sección(1.2.3).

1.2.3 Degradación de polímeros insaturados

Los polímeros insaturados pueden experimentar dos tipos de degradación mediante la reacción de metátesis olefinica. Estas son llamadas intramolecular e intermolecular⁽¹⁰⁾.

La mayoría de los estudios sobre la degradación por metátesis de polímeros insaturados, comprende polímeros que tienen la estructura $[-CH_2CH=CHCH_2-]$.

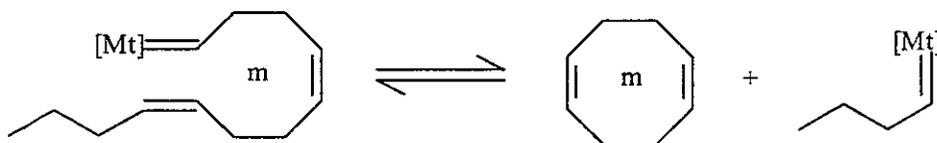
La reacción intermolecular se caracteriza por la escisión de los dobles enlaces presentes en la cadena polimérica, seguida por una recombinación de los grupos alquilideno, como resultado en las unidades del polímero $(-HC=CH-)_n$, son insertadas entre los grupos alquilideno olefinas de bajo peso molecular, preferentemente simétricas $(R-CH=CH-R)$ como el etileno, 2-buteno, 3-hexeno o 4-octeno, para dar un producto lineal (esquema 15).



Donde: $R_1 = H, CH_3-, C_2H_5-, \text{etc.}$ y $R_2 = R_1 = H, CH_3-, C_2H_5-, \text{etc}$

Mt= Mo, W, etc.

Cuando la reacción se lleva a cabo sin presencia de olefinas se generan oligómeros cíclicos⁽³⁰⁾ (esquema 16)



m= número de carbonos (8,12,16,20, etc.)

Mt= Mo, W, etc.

(16)

Degradación intramolecular

Las reacciones de degradación intramoleculares pueden ocurrir durante la PMAA de cicloalquenos, como reacciones secundarias y se caracterizan por la formación de una serie de oligómeros cíclicos.

Esto fue detectado primeramente por Scott ⁽²⁶⁾ durante la formación del poli 1-butenileno a partir de la PMAA del 1,5-ciclooctadieno. Se observó que cuando el polímero de alto peso molecular formado (poli 1-butenileno) se libera de la presencia de los oligómeros cíclicos (formados también durante la reacción) por extracción de estos con 50/50 hexano/2-propanol, y se pone en contacto nuevamente con el mismo catalizador de metátesis, los oligómeros cíclicos son reformados en la misma proporción anterior.

También se encontró que si la concentración inicial del polímero de alto peso molecular formado esta debajo de la concentración de equilibrio de los oligómeros cíclicos; el polímero de alto peso molecular es degradado completamente a oligómeros cíclicos.

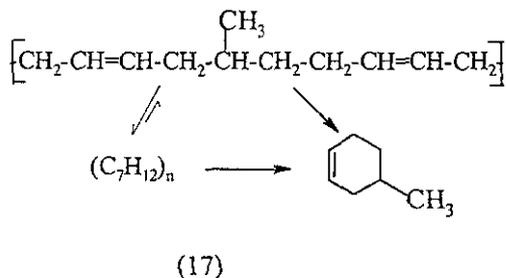
La concentración de equilibrio es 0.65 mol (C_4H_6 unidades)/litro a 30 °C en clorobenceno. Si la concentración inicial del polímero es mas alta que esta, solamente experimentara una degradación parcial y el peso molecular del polímero lineal restante permanecerá notablemente alto⁽³¹⁾.

La capacidad de un polímero inactivo, para someterse a una reactivación principalmente por degradación intramolecular vía metátesis ha sido demostrada con una variedad de catalizadores, primero por Scott⁽²⁶⁾ utilizando $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$ y después por otros utilizando $WCl_6/EtAlCl_2$ ⁽³²⁾, $WCl_4(OCH(CH_2Cl)_2)_2/EtAlCl_2$ ⁽³³⁾, $Ph(MeO)C=W(CO)_4(PPh_3)/TiCl_4$ ⁽³⁴⁾

Otro ejemplo de la ocurrencia de la reacción secundaria de degradación intramolecular fue observada durante la polimerización del ciclopenteno, la cual es indicada por la observación de un máximo pronunciado en el valor de la viscosidad del polímero (visto en una gráfica de viscosidad contra tiempo). Si la concentración inicial del monómero es baja (3.3%), el polímero de alto peso molecular formado inicialmente es eventualmente convertido casi completamente en oligómeros cíclicos, mientras que a una alta concentración inicial (15%) hay poca formación de oligómeros cíclicos aún despues de 22h⁽²⁴⁾.

Por otro lado se han reportado investigaciones acerca de la degradación intramolecular por metátesis de polialquenameros como polioctadienamero y polioctenamero en soluciones diluidas utilizando $WCl_4[OCH(CH_2Cl)_2]-AlEtCl_2$ como catalizador, obteniendo oligómeros cíclicos y una amplia distribución del peso molecular de estos productos, la cantidad de dobles enlaces $C=C$ permanece sin cambios a través del proceso de ciclodegradación, la isomerización cis, trans procede rápidamente en esta reacción⁽¹³⁾.

La ciclodegradación del copolímero butadieno-propileno se llevo a cabo utilizando $WCl_4[OCH(CH_2Cl)_2]_2-AlEtCl_2$ a temperatura ambiente para producir 4-metil-1-ciclohexeno y oligómeros $(C_7H_{12})_n$ ($n=3-7$)⁽³³⁾(esquema 17).



Degradación Intermolecular

Los primeros experimentos sobre la metátesis-cruzada de polibutadieno con olefinas acíclicas fueron reportados por Ast. Al realizar la reacción del polibutadieno con 2-hexeno, utilizando el sistema catalítico $WCl_6/EtAlCl_2$. En los productos obtenidos de esta reacción se detectaron una y dos unidades de butadieno, con dos grupos terminales etilideno o butilideno. Resultados similares fueron obtenidos utilizando 2-octeno⁽³⁵⁾

Para minimizar el número de posibles productos en la degradación de polímeros por metátesis intermolecular, se han utilizado olefinas acíclicas simétricas, desde 2-buteno a 7-tetradeceno⁽³⁶⁾

Algunos autores han utilizado Q para denotar la unidad alquilideno la cual es la mitad de la olefina simétrica interna Q_2 , y M_x para denotar x unidades de butadieno.

Se ha encontrado que si la relación de unidades alquilideno Q con respecto a las unidades de monómero M es razonablemente grande (>10), las principales especies presentes en el sistema cuando se alcanza el equilibrio son Q_2 , QM_2Q , QM_3Q , y QM_4Q , la concentración de cada especie decrece en este mismo orden. Por ejemplo con Q= butilideno, $M= [CH_2CH=CHCH_2]$, y $[Q]/[M]=10$ la proporción molar relativa de estas especies al equilibrio son 82.4%, 14.1%, 2.4% y 0.4% respectivamente⁽³⁶⁾.

Por otro lado, los polibutadienos que contienen unidades 1,2 o bien 1,4 son degradados por metátesis cruzada con 2-butenos o 3-hexenos para dar una variedad de productos⁽³⁷⁾.

Los polibutadienos reticulados (sin contenido de azufre) son también relativamente degradados por metátesis hasta el punto donde los productos llegan a ser solubles, la adición de olefinas acíclicas pueden ayudar en este proceso pero no son esenciales⁽³⁸⁾.

Los copolímeros estireno-butadieno dan un modelo complejo de productos cuando son degradados por 3-hexeno, esto resulta por la presencia de 1,4 y 1,2 unidades de butadieno en el copolímero original y ocurre por reacciones de metátesis intramoleculares⁽³⁹⁾.

El cis-poliisopreno puede ser degradado por metátesis cruzada con olefinas terminales usando $W\{OCH(CH_2Cl)_2\}_2Cl_4/(C_2H_5)_2AlCl$ como catalizador. De esta reacción se obtienen polímeros de $M_n=3000$ a 5000 y $M_w/M_n=2$, los cuales contienen principalmente dobles enlaces cis⁽⁴⁾.

Sección 1.3

Sistemas catalíticos

Los sistemas catalíticos empleados para la metátesis olefínica invariablemente contienen un compuesto de un metal de transición. Estos compuestos algunas veces son efectivos por si solos, pero más frecuentemente la actividad es incrementada por la incorporación de un segundo compuesto conocido como cocatalizador, y algunas veces por un tercero llamado promotor.

Los sistemas catalíticos más usados están basados en cloruros, óxidos u oxícloruros de Mo, W, Re, Ru, Os e Ir.

Algunos promotores contienen oxígeno por ejemplo, EtOH, PhOH⁽⁸⁾.

Los cocatalizadores normalmente consisten de un compuesto organometálico de un metal de transición, los mas usados comúnmente son BuLi, AlCl₂, ReAl y R₄Sn (R= Me, Bu, Ph, etc). Su función puede ser:

- Proporcionar un ligante alquilo al metal de transición el cual puede ser subsecuentemente convertido en un ligante alquilideno por eliminación reductiva.
- Reducción del metal de transición para hacer accesible sitios para la coordinación de la olefina reactiva.
- El cocatalizador propiamente puede actuar como un ligante, atacando el complejo catalítico en alguna forma modificando la densidad electrónica del átomo del metal de transición.

La vida media de las polimerizaciones varia de unos segundos a muchos días. La actividad de los sistemas catalíticos depende frecuentemente de las proporciones de los componentes, el orden de mezclado de los componentes y el periodo de incubación de la mezcla catalizador cocatalizador. Hay sistemas catalíticos que alcanzan su actividad máxima muy rápido después de ser mezclados. Bajo estas circunstancias es mejor agregar el monómero antes del cocatalizador. Otros sistemas les toma muchos minutos desarrollar su potencia total. En este caso los componentes del catalizador deben ser mezclados y adicionar el monómero después.

Los disolventes preferidos en la polimerización son clorobenceno, o cloruro de metileno a bajas temperaturas.

Los sistemas catalíticos son de tres tipos.

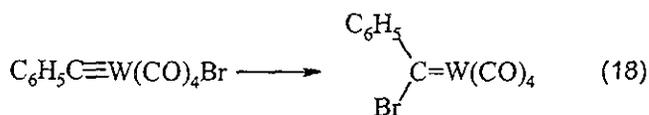
- El primero consiste en complejos de metal-carbeno como $(CH_5)_2C=W(CO)_5$.
- El segundo contiene un grupo alquilo o alilo en uno de los componentes ejm. $C_2H_5AlCl_2$ del cual un ligante carbeno se genera a través de la reacción con el compuesto del metal de transición.
- En el tercero los componentes carecen de un carbeno preformado o un grupo alquilo, en este caso se puede formar un carbeno ligante únicamente por interacción del monómero mismo en el centro del metal de transición⁽⁴¹⁾.

El ligante carbeno puede llegar a ser un grupo terminal en la cadena polimérica. Los grupos terminales pueden ser formados por reacciones de terminación y transferencia. En la iniciación por complejos estables de metal carbeno, los métodos espectroscopicos confirman la presencia de los esperados grupos terminales de carbeno.

Por ejemplo la reacción de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$, el cual produce ciclohexeno y 2-buteno, da una traza preliminar de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ cuando es catalizado por $\text{WCl}_6/(\text{CD}_3)_4\text{Sn}$, indicando que $[\text{W}]=\text{CD}_2$ es la iniciación de especies.

Si se emplea este sistema catalítico para polimerizar un cicloalqueno, el grupo terminal derivado de la iniciación del carbeno puede ser un grupo vinilo.

Los complejos de metal carbino pueden algunas veces iniciar la polimerización por apertura de anillo de cicloalquenos o la polimerización de acetilenos.



Primero hay probablemente un ligante que cambia para producir el metal-carbeno iniciador.

Catalizadores basados en Ru

Los sistemas catalíticos basados en Ru generalmente son utilizados para la PMAA de cicloalquenos como el ciclobuteno y el norborneno. Por ejemplo el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en soluciones alcohólicas se ha usado en la polimerización de ciclobuteno, 3-metilciclobuteno y norborneno.

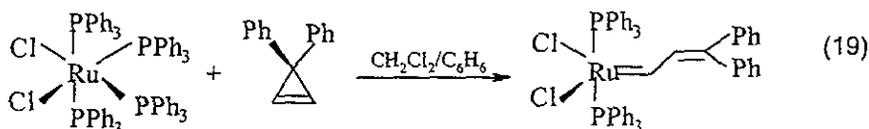
Hay complejos de Ru que llegan a ser activos en presencia de un exceso de ácido trifluoroacético, como el $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4/\text{TFA}$ (1/200) el cual se ha probado en la copolimerización de norborneno con ciclopenteno.

La polimerización del norborneno también puede ser iniciada por complejos de Ru que pueden incluir la participación de oxígeno. Cuando se burbujea oxígeno a una solución de norborneno en clorobenceno con la presencia del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{P}i)_2(\text{PPh}_3)_3$ la rapidez de polimerización se incrementa.

Otros complejos de Ru utilizados en la polimerización de cicloalquenos son $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Por otro lado los catalizadores para metátesis que toleran grupos funcionales (ésteres, epóxidos, lactonas, amidas y aldehidos) han sido estudiados desde el descubrimiento de la reacción de metátesis de olefinas. Desde entonces se sabe que el centro metálico del catalizador para metátesis muestra un carácter electrofílico, esto puede tener relación directa con la razón por la cual el doble enlace metal-carbono reacciona con el doble enlace carbono-carbono y la razón por la cual reacciona con grupos funcionales como el carbonilo.

Se ha encontrado que catalizadores basados en Ru toleran en un alto grado la presencia de dichos grupos funcionales, estudios recientes han mostrado que pueden ser preparados complejos catalíticos tolerantes a grupos funcionales, y que exhiban ambas propiedades; actividad en metátesis y estabilidad en disolventes acuosos. Por ejemplo, la reacción de 3,3-difenilciclopropeno con cualquiera de los siguientes $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ o $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ (esquema 19) en una mezcla 1:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ produce el complejo de carbeno estable⁽⁶⁾:



Hasta ahora los complejos de rutenio no han sido utilizados en reacciones de degradación de polímeros insaturados.

1.4. Peso molecular

La determinación del peso molecular tanto del HN como de los productos obtenidos de las reacciones es de gran importancia para la conclusión de este trabajo debido a que la finalidad de esta investigación es disminuir en una forma controlada el peso molecular de las cadenas poliméricas del HN a través de la degradación por metátesis de las mismas.

Por lo anterior creo que es importante analizar los siguientes aspectos relacionados con esta técnica.

Cuando se hable de peso molecular de un polímero se está hablando de un peso molecular promedio, este concepto difiere ampliamente del peso molecular de una molécula pequeña. Los polímeros de acuerdo al peso molecular pueden ser polidispersos o heterogéneos. La razón de polidispersión se encuentra en las variaciones estadísticas que se presentan en los procesos de polimerización.

Hay una gran variedad de métodos que permiten medir el peso molecular de un polímero, entre ellos hay métodos que se basan en las propiedades coligativas, dispersión de luz, viscosidad, ultracentrifugación y sedimentación. Algunos solo son utilizados para medir grandes moléculas poliméricas y otros para moléculas más pequeñas.

Ciertas técnicas para determinar pesos moleculares son capaces de proporcionar los pesos promedio de la distribución. Estos promedios son definidos en términos del peso molecular M_i y el número de moles n_i , ó el peso w_i de las moléculas que lo componen.

Por lo tanto, el peso molecular promedio en número M_n se determina midiendo las propiedades coligativas como el punto de congelamiento (crioscopia), el punto de ebullición (ebullometría), la presión osmótica, y la presión de vapor. M_n se define como el peso total w de todas las moléculas existentes en una muestra de polímero dividida entre el número de moles totales presentes.

Por lo tanto, el peso molecular promedio en número M_n esta dado por:

$$M_n = w / \sum N_x = \sum N_x M_x / \sum N_x \quad (1.4.1)$$

Donde se suman todas las moléculas de diferentes tamaños del polímero, de $x=1$ a $x=\infty$ y N_x es el número de moles cuyo peso es M_x .

El peso molecular promedio en peso M_w , se obtiene por dispersión de luz y se enfoca principalmente a moléculas de tamaño grande y se define como:

$$M_w = \sum W_x M_x \quad (1.4.2)$$

Donde W_x es la fracción peso de las moléculas de peso M_x o bien puede ser definido como:

$$M_w = \sum C_x M_x / \sum C_x = \sum C_x M_x / c = \sum N_x M_x^2 / \sum N_x M_x \quad (1.4.3)$$

Donde C_x es la concentración peso de las moléculas M_x , c es la concentración del peso total de todas las moléculas de polímero y se relaciona de la siguiente manera:

$$W_c = Cx/c$$

$$C_x = N_x M_x$$

$$c = \sum C_x = \sum N_x M_x \quad (1.4.4)$$

El peso molecular promedio viscosimétrico M_v se obtiene midiendo la viscosidad y se define como:

$$M_v = [\sum W_x M_x^a]^{1/a} = [\sum N_x M_x^{a+1} / \sum N_x M_x]^{1/a}$$

Donde a es una constante. La viscosidad y el peso molecular promedio en peso son iguales cuando a es igual a la unidad. Ahora bien, M_v es un poco menor que M_w , a usualmente esta en el rango de 0.5 a 0.9.

CAPITULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen detalladamente los procedimientos de degradación del HN y de la preparación de catalizadores, también la instrumentación y equipo utilizados para el desarrollo experimental de este trabajo.

Sección 2.1

Reactivos e instrumentación

Se utilizaron los siguientes disolventes.

Tolueno

Clorobenceno

Alcohol metílico

Alcohol etílico

Cloroformo

Cloroformo deuterado

Los cuales fueron de las marcas J.T. Baker y Aldrich en el caso del cloroformo deuterado. Antes de ser utilizados los disolventes tolueno y clorobenceno fueron destilados y secados con hidruro de calcio.

Reactivos:

Hule natural de Oaxaca y Tabasco

Cloruro de rutenio hidratado

Trifenilfosfina

Fenilacetileno

Triciclohexilfosfina

Norborneno

Aliltrimetilsilano

1-octeno

1,7-octadieno

Estos reactivos fueron de las marca Aldrich, grado analítico, con excepción del HN que fue traído de plantaciones en Oaxaca y Tabasco y obtenido mediante el proceso descrito en la sección 1.1.1.

Instrumentación y Equipo

Balanza analítica

Rotavapor

Bomba para vacío

Equipo de cromatografía CPG Waters compuesto de:

Inyector U6K

Bomba 6000 A

Integrador modelo 730

Refractómetro diferencial modelo 410

Columnas: 500Armstrongs y lineal de ultraestiragel, empaque de estirendivinilbenceno.

Solvente: cloroformo HPLC

Espectrómetro de infrarrojo (Nicolet 510 FT-IR)

Solvente: cloroformo

Espectrómetro de RMN de 300 MHz (modelo Gémini 200)

Solvente: cloroformo deuterado

2.2 Degradación Intramolecular del HN

Esta reacción generalmente se lleva a cabo en concentraciones bajas del polímero en disolución de acuerdo con reportes de otras investigaciones^(2,3).

El procedimiento que seguimos es el siguiente:

En un matraz de bola se colocan 0.5g o 1g de HN, se evacua el aire contenido en el matraz mediante un equipo de vacío, se introduce nitrógeno gaseoso y se tapa con un tapón de hule.

Después se inyecta tolueno o clorobenceno como disolvente, para este tipo de reacciones se utilizaron concentraciones de aproximadamente 1% a 4% en peso de HN en disolución.; luego se inyecta catalizador generalmente en relación molar hule/catalizador igual a 100, aunque también fueron probadas relaciones de 50 y 200.

Finalmente se inyecta fenilacetileno o norborneno. La reacción se coloca en un baño de glicerina, la temperatura usada fue 70 °C..

2.3 Degradación Intermolecular del HN

Como se mencionó anteriormente (sección 1.2.3) la degradación intermolecular vía metátesis de polímeros insaturados ocurre en concentraciones mas altas que las usadas en la degradación intramolecular, y además en presencia de olefinas.

Para realizar esta reacción se siguió el siguiente procedimiento.

Se coloca un gramo de HN en un matraz de bola, se evacua el aire contenido en el matraz, y se introduce nitrógeno gaseoso.

Lo siguiente es inyectar el disolvente (tolueno o clorobenceno). Se usaron concentraciones de 4% a 10% en peso de HN en disolución.

Después se inyecta la olefina (1-octeno, 1,7-octadieno o aliltrimetilsilano) generalmente en relación molar 1:1 o 1:2 (hule:olefina); se inyecta el catalizador y luego fenilacetileno o norborneno, para estos últimos se usaron las mismas relaciones que en la degradación intramolecular.

2.4 Obtención de Productos de Degradación

Los productos generados de las reacciones descritas en las secciones 4.2 y 4.3 son obtenidos de la siguiente manera:

Una vez que la reacción ha estado en el baño de glicerina a una temperatura determinada durante el tiempo necesario, se quita el calentamiento y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

En un vaso de precipitados se colocan de 300 a 350 ml de alcohol metílico, y se vierte el contenido del matraz que contiene la reacción al mismo tiempo que se debe estar agitando la solución.

El aspecto del precipitado obtenido depende del tipo de reacción (intermolecular o intramolecular) que se haya efectuado. Generalmente las reacciones intermoleculares en las cuales se usan bajas concentraciones de HN lo que se obtiene es un precipitado lechoso que se encuentra suspendido en el líquido de precipitación, por lo que se usa un rotavapor para separar el precipitado.

Al precipitado obtenido se mete en un desecador para retirar las trazas de disolventes que pueda contener. Finalmente el producto seco es de color oscuro y con aspecto de líquido muy viscoso.

Por otro lado las reacciones intramoleculares que se llevan a cabo a mayor concentración de HN, fueron precipitadas también en alcohol metílico y el precipitado obtenido usualmente fue un líquido viscoso de color oscuro, el cual se separa fácilmente del alcohol metílico, el precipitado se lava varias veces con metanol para quitar el exceso de catalizador.

2.5 Preparación de Catalizadores

El catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ usado en esta investigación se preparo de la siguiente forma:

En un matraz de bola se coloca la cantidad necesaria de $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se agrega alcohol etílico y se pone a reflujar durante 5 minutos, se deja enfriar la solución reflujada hasta temperatura ambiente. Luego se agrega la cantidad correspondiente de trifenilfosfina y se pone a reflujar, después de dos horas se quita el reflujo, en este momento se pueden distinguir en el fondo del matraz los cristales del catalizador formados durante la reacción, los cuales son de color café oscuro.

Una vez que se ha enfriado la reacción hasta temperatura ambiente, se filtra la reacción para separar los cristales del disolvente, se secan los cristales y se introduce nitrógeno gaseoso para almacenarlos.

El catalizador obtenido se prepara en dos formas diferentes antes de ser usado en las reacciones de degradación; estas son: in situ y en forma directa.

Cuando es in situ se prepara una disolución del catalizador obtenido en clorobenceno, y otra de fenilacetileno en clorobenceno por ejemplo, las cuales son agregadas a la reacción en forma separada. De esta manera el complejo de metal-carbeno estable será formado en el sitio de la reacción.

Por otro lado cuando el catalizador se prepara en forma directa se hace una disolución en clorobenceno por ejemplo de catalizador y fenilacetileno (estos se pondrán en la relación que se requiera). Así el complejo de metal-carbeno estable es preformado antes de la reacción.

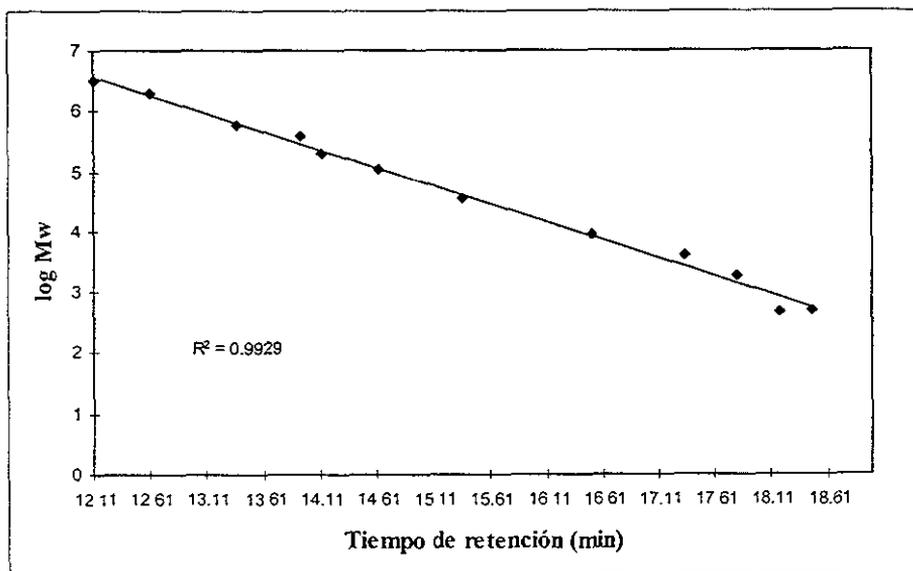
2.6 Caracterización

Para realizar la caracterización e identificación del HN y de los productos obtenidos de las reacciones de degradación se emplearon métodos espectroscopios como infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y para determinar el peso molecular se hizo por cromatografía de permeación el gel (CPG).

La caracterización por IR se hizo disolviendo en cloroformo una pequeña cantidad de muestra (50 a 80 mg), una vez disuelta se coloca una o dos gotas de esta sobre un cristal de bromuro, luego se introduce el cristal en el equipo de infrarrojo para obtener el espectro correspondiente.

Las muestras analizadas por RMN se prepararon disolviendo en un tubo especial para RMN de 50 a 80mg de muestra en cloroformo deuterado, de manera que la muestra quede con una concentración alta.

La determinación de pesos moleculares se hizo disolviendo las muestras en cloroformo grado analítico filtrado en membrana de millipore, el equipo para análisis de peso molecular CPG debe estar calibrado previamente con estándares de poliestireno, la curva de calibración utilizada se muestra en la página 43 cuando la muestra esta totalmente disuelta se filtra y con una micro jeringa se toman 100 μ l que son inyectados al equipo, para obtener los datos de peso molecular correspondientes equivalentes en poliestireno.



Curva de calibración utilizada para el análisis por cromatografía de permeación en gel.

CAPITULO 3

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la experimentación para cumplir con el objetivo propuesto.

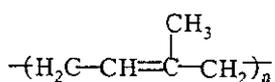
Como sabemos el objetivo principal de esta investigación es la degradación vía metátesis del HN utilizando catalizadores basados en Ru, con la finalidad de obtener oligómeros de bajo peso molecular controlado.

Este capítulo se ha dividido en tres secciones. La primera muestra los resultados obtenidos de la caracterización del HN virgen. En la segunda y tercera sección se describe la degradación y caracterización del HN degradado, por reacciones intramoleculares e intermoleculares respectivamente.

3.1 Caracterización del HN virgen

Para llevar a cabo esta investigación se utilizó HN sólido virgen proveniente de plantaciones en Oaxaca y Tabasco.

Anteriormente se menciona que el HN puede contener el 99.99% de 1,4-cis-poliisopreno⁽¹⁾.



1,4 cis-poliisopreno

Además puede presentar grupos funciones polares(ésteres, aldehídos, lactonas y amidas) en su estructura, los cuales son capaces de desactivar algunos sistemas catalíticos.

El hule natural utilizado fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y CPG. En la figura 3.1 se muestran los espectros de IR correspondientes al HN de Oaxaca y de Tabasco. En ambos espectros podemos destacar la presencia de las bandas que se encuentran en la tabla 3.1.

Grupo Funcional	Bandas de absorción (cm ⁻¹)
C-H saturado	2853, 2925, 2960
C-H olefinico	3034
C=C	1662
Peptidos	3283
COOH, COOR	1736

Tabla 3.1. Principales bandas de absorción en la región de IR para el HN virgen.

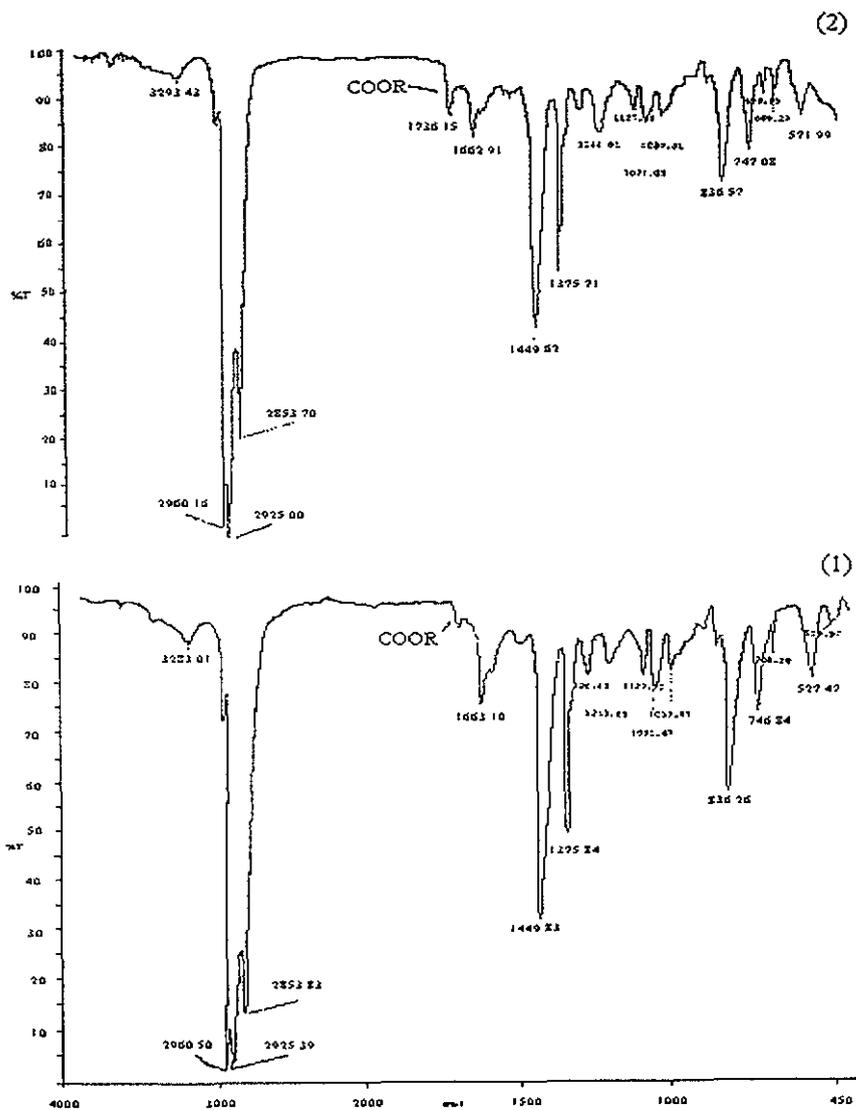


Figura 3.1. Espectros de IR correspondientes a los hules naturales de Tabasco(1) y de Oaxaca(2).

Las señales observadas permiten confirmar la existencia de carbonos olefinicos y carbonos saturados, presentes en la estructura del hule natural. Asimismo de grupos funcionales ácidos como ésteres y péptidos.

También en el espectro de RMN ^{13}C del hule natural (figura 3.2), se distinguen dos señales en 30.6ppm y 29.7ppm, correspondientes a carbonos de la cadena larga de hidrocarburos del HN que se encuentran unidos a un grupo éster. Se encuentran en un porcentaje de 1-1.5 de toda la cadena de hule natural.

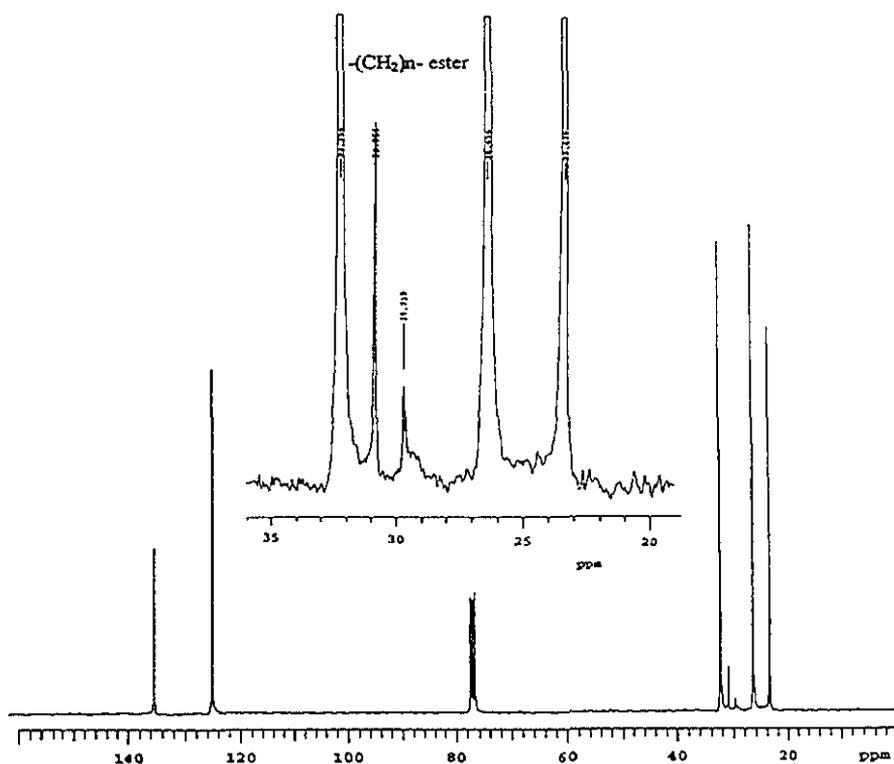


Figura 3.2. Espectro de RMN ^{13}C del hule natural de Oaxaca en CDCl_3 .

El espectro de RMN ^1H del HN virgen disuelto en CDCl_3 a temperatura ambiente se muestra es la figura 3.3.

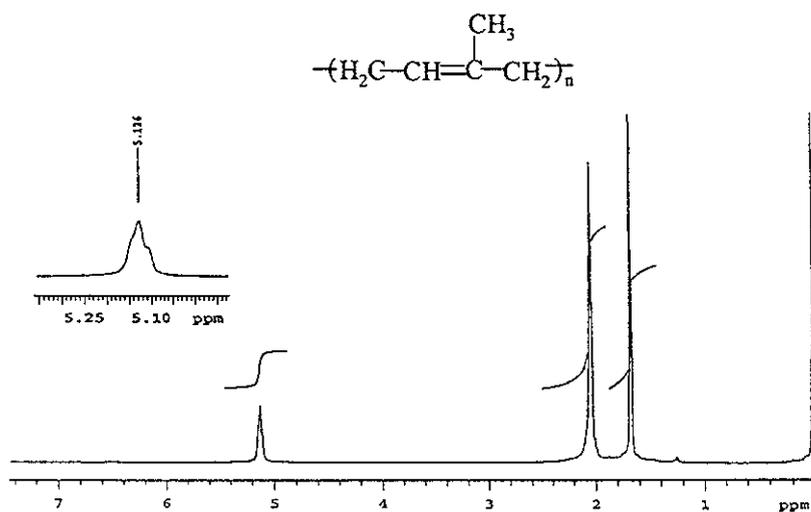


Figura 3.3. Espectro de RMN ^1H del hule natural de Oaxaca.

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas experimentales	Integrales relativas teóricas
1.7	Protones metílicos de $-\text{CH}_3-$	2.8	3
2.0	Protones de carbono $-\text{CH}_2-$ en posición α	3.9	4
5.1	Protón de carbono olefínico $-\text{CH}=\text{}$ en posición cis.	1	1

Tabla 3.2 Asignación de señales del espectro de RMN ^1H del HN virgen

Los pesos moleculares correspondientes a los dos tipos de HN se obtuvieron por CPG, y están expresados como Mn y Mw, estos resultados podemos verlos en la tabla 3.3. También se presentan las curvas cromatográficas del HN de Oaxaca y Tabasco en la figura 3.4.

Tipo de hule	Mn	Mw	Mw/Mn
Hule de Oaxaca	530200	2085380	3.93
Hule de Tabasco	121190	1076210	2.19

Tabla 3.3. Resultados de los espectros de CPG correspondientes a los hules de Oaxaca y de Tabasco.

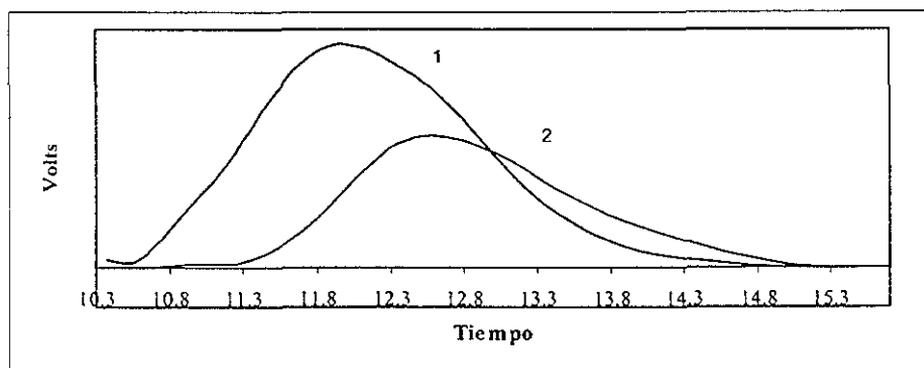
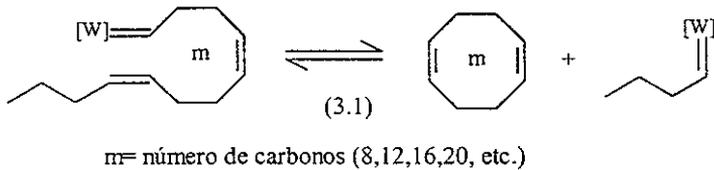


Figura 3.4. Curvas cromatográficas del hule natural de Oaxaca(1) y de Tabasco(2).

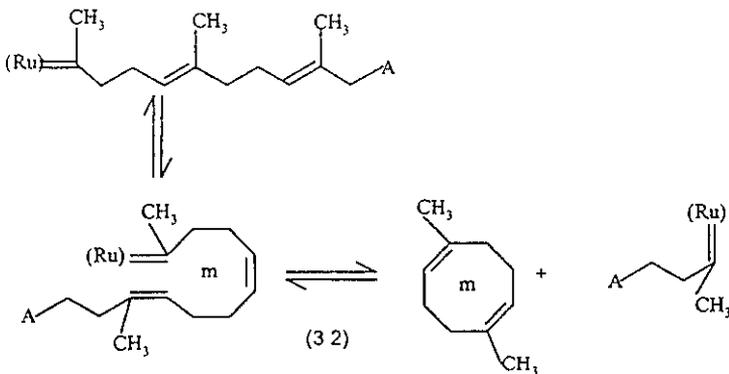
3.2 Degradación intramolecular del HN vía metátesis.

Como se menciona anteriormente en la sección de antecedentes, la degradación intramolecular se ve favorecida en reacciones que presentan una baja concentración inicial del polímero en solución.

La degradación intramolecular de hule se lleva a cabo en presencia de catalizadores clásicos a base de tungsteno en forma general de acuerdo a la siguiente reacción, para formar hidrocarburos cíclicos.



En forma particular para el HN utilizando catalizadores basados en rutenio la reacción es:



Donde A: cadena polimérica. R-H,
m= número de carbonos (8,12,16,20, etc.)

En la reacción (3.2) tenemos inicialmente la cadena del hule natural (1,4-cis-poliisopreno), en la cual se encuentra unido el centro activo del catalizador formando un doble enlace (complejo carbeno), este carbeno puede participar en la reacción rompiendo dobles enlaces de la misma cadena polimérica (reacción intramolecular) para formar ciclos incorporando un cierto número de carbonos (m), (reacción 3.2).

Para llevar a cabo este tipo de reacción se prepararon disoluciones aproximadamente de 1-3% en peso de HN en Clorobenceno o Tolueno.

Los resultados de la degradación del hule natural (reacción intramolecular) se presentan en la tabla 3.4

No Exp.	Tipo de HN	Tiempo de reacción (h)	Rel.molar Hule:catalizador	% HN en solución	Mn	Mw	Mw/Mn
-	Oaxaca	-	-	-	530200	2085380	3.93
1	Oaxaca	24	100:1	0.93	65781	199796	3.04
2	Oaxaca	48	100:1	0.94	60499	134700	3.02
3	Oaxaca	72	100:1	0.94	46486	126315	12.42
4	Oaxaca	74	100:1	0.98	41214	118864	13.06
5	Oaxaca	91	100:1	0.94	34627	74236	15.29
6	Oaxaca	96	100:1	2.38	42437	152948	3.60
6	Oaxaca	96	100:1	3.22	49881	315692	6.33
-	Tabasco	-	-	-	121190	1076210	2.19
7	Tabasco	96	100:1	0.97	34482	63014	15.52

Tabla 3.4. Condiciones de degradación y pesos moleculares obtenidos de HN de Oaxaca y Tabasco, utilizando catalizador de $RuCl_2(PPh)_3$ -fenilacetileno.

En la tabla anterior se muestran los resultados de la degradación intramolecular del hule natural.

Es claro que en todos los resultados hay una disminución del peso molecular del hule natural. También se observa que las dispersidades de estos pesos moleculares son en varios casos mayores que la dispersidad del hule natural virgen.

Lo anterior se explica debido a que en este tipo de reacción se puede obtener una gran variedad de oligómeros cíclicos de diferentes pesos moleculares (esquema 3.2). Estos resultados han sido observados en investigaciones anteriores con catalizadores clásicos basados en tungsteno⁽⁴⁾.

En la figura 3.5 se muestra una gráfica representativa del espectro de CPG correspondiente a oligómeros cíclicos obtenidos por degradación intramolecular, donde podemos ver una curva bimodal, que nos muestra una dispersidad muy amplia.

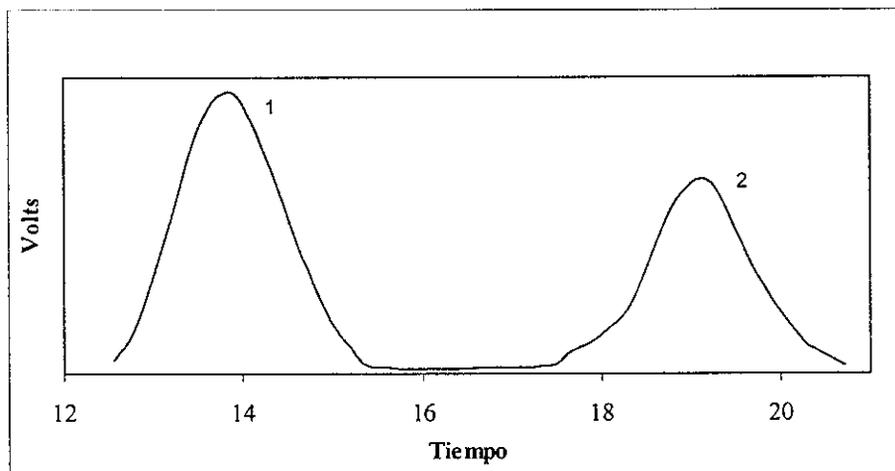


Figura 3.5. Distribución de pesos moleculares correspondientes a oligómeros cíclicos obtenidos en una misma reacción intramolecular (exp 4). Donde $M_n=41214$, $M_w=118864$ (1), y $M_n=387$, $M_w=1106$ (2).

En la figura 3.6.se muestra el espectro de infrarrojo correspondiente a oligómeros cíclicos. Como podemos observar en la tabla 3.5 contiene las mismas bandas presentes en el espectro de IR del HN virgen.

Grupo Funcional	Bandas de absorción (cm ⁻¹)
C-H saturado	2854,2926,2961
C-H olefinico	3034
C=C	1662
Peptidas	3281
COOH, COOR	1730

Tabla 3.5 Principales bandas de absorción en la región de IR de oligómeros cíclicos.

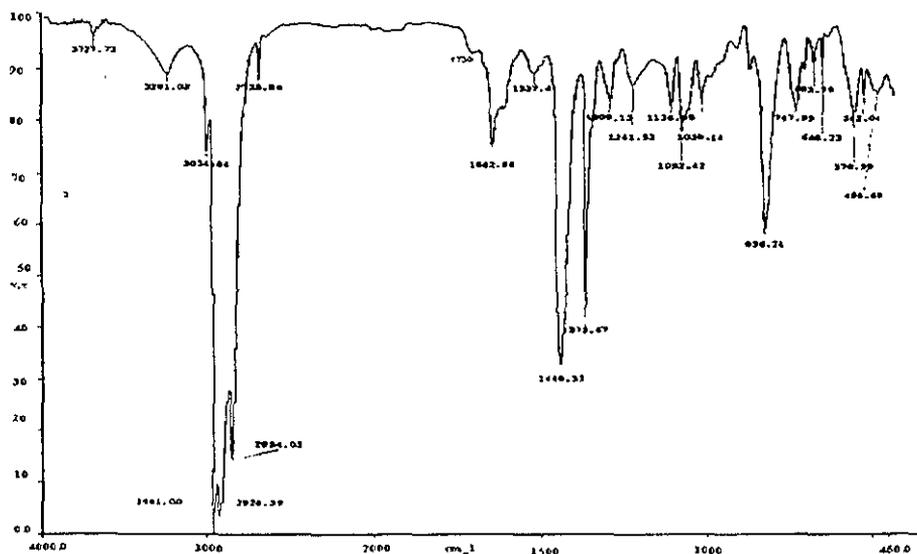


Figura 3 6 Espectro de Infrarrojo correspondiente a oligómeros cíclicos obtenidos de una reacción intramolecular.

En la figura 3.7 se muestra el espectro de RMN ^1H de oligómeros cíclicos disueltos en CDCl_3 a temperatura ambiente.

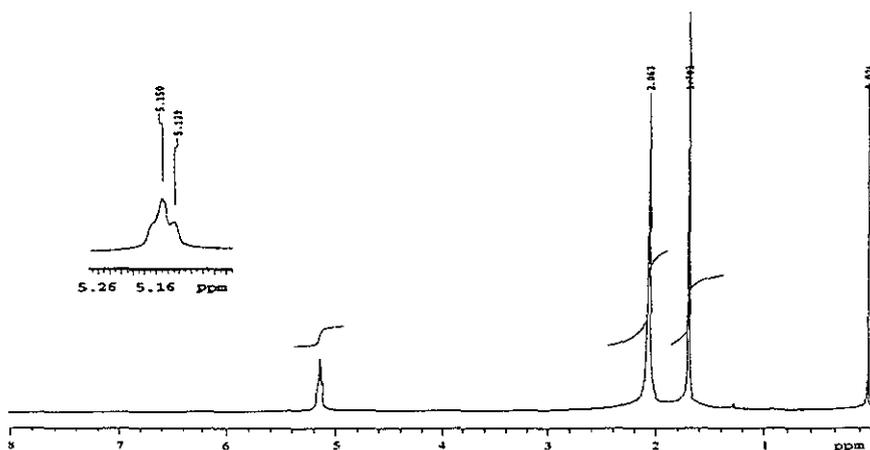


Figura 3.7. Espectro de RMN ^1H correspondiente a oligómeros cíclicos.

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas experimentales	Integrales relativas teóricas
1.678	Protones metílicos de CH_3 -	2.8	3
2.023	Protones de carbono - CH_2 - en posición α	3.9	4
5.107	Protón de carbono olefinico - CH= en posición cis.	1	1

Tabla 3.6. Asignación de señales del espectro de RMN ^1H del producto.

Analizando los espectros de IR y RMN ^1H de los productos obtenidos de la reacción intramolecular; podemos observar que estos no presentan cambios en cuanto a las señales producidas en comparación con los espectros correspondientes al hule natural inicial(virgen). Estos resultado son importantes ya que significa que no se han hecho cambios en la estructura original del polímero y que no se han llevado a cabo reacciones secundarias capaces de descomponer dicha estructura.

Los porcentajes de insaturación del hule natural inicial y de los productos de la degradación fueron calculados a partir de las señales de los espectros de las figuras 3.3 y 3.7.

$$\% \text{ insaturación (HN}_{\text{inicial}}) = 91.4$$

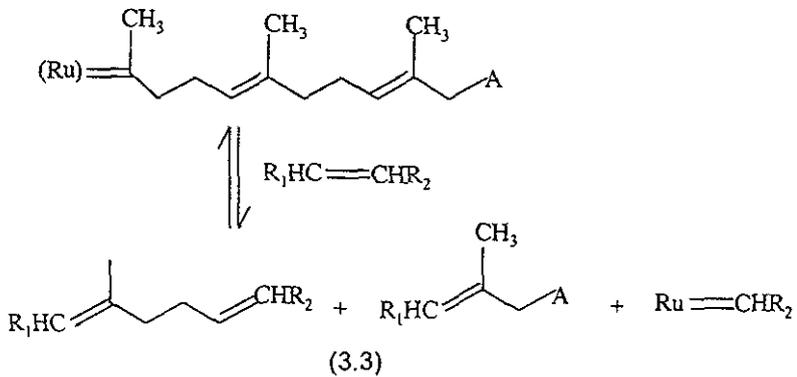
$$\% \text{ insaturación(Productos)} = 87.1$$

Observamos que el porcentaje de insaturación de los productos es muy cercano al porcentaje de insaturación del hule natural inicial.

3.3 Degradación intermolecular del HN

La degradación intermolecular por metátesis de polímeros insaturados se lleva a cabo utilizando olefinas acíclicas, para formar productos lineales.

La reacción de degradación intramolecular supuesta para el HN utilizando catalizadores a base de rutenio es la siguiente:



Donde

A= cadena polimérica; R-H, CH₃, etc.

R₁= H, CH₃-, C₂H₅-, etc. Y R₂= R₁= H, CH₃-, C₂H₅-, etc

En la reacción (3.3) tenemos primero la cadena del HN unida al centro activo del catalizador, este interacciona con la olefina (agente de transferencia de cadena) la cual es capaz de romper la cadena polimérica para unirse a ella, quedando finalmente como grupo terminal de los productos lineales formados.

La reacción intermolecular se llevó a cabo en disoluciones con alta concentración (3% a 32%) de hule natural en disolventes como Clorobenceno y Tolueno, se utilizaron 1-octeno, 1,7-octadieno, 5-trans-deceno y aliltrimetilsilano como olefinas.

Los resultados de la degradación intermolecular del hule natural se presentan en las tablas 3.7, 3.8 y 3.9.

La tabla 3.7 contiene diferentes condiciones de reacción intramolecular, en todos los experimentos se utilizó una relación molar hule:catalizador= 100:1, 1-octeno como olefina y temperatura de 70°C. Se observa lo siguiente:

- Con respecto a la concentración del hule natural en solución observamos que a mayor concentración hay una disminución menor del peso molecular. Por ejemplo: $M_n=58363$ (8.0% HN en solución, experimento 6) > $M_n= 49319$ (5.0% HN en solución, experimento 4) > $M_n= 40193$ (3.0% HN en solución, experimento 3)
- Ambos catalizadores $RuCl_2(PPh_3)_3$ -fenilacetileno y $RuCl_2(PPh_3)(PCy_3)_2$ -fenilacetileno resultaron muy efectivos en la degradación intermolecular del HN, disminuyendo el peso molecular del HN de Oaxaca de $M_n=530200$ (HN inicial) a $M_n=14047$ (exp.5) y $M_n=36750$ (exp12) respectivamente.

- En todos los experimentos la dispersidad es menor que la dispersidad del HN inicial de Oaxaca ($M_w/M_n=3.93$).

En la tabla 3.8 se muestran condiciones y resultados de reacción intermolecular del HN utilizando el sistema catalítico $RuCl_2(PPh_3)_3$ -norbornileno, 1-octeno como olefina y temperatura de $70^\circ C$. Este catalizador resultó ser menos efectivo que el catalizador $RuCl_2(PPh_3)_3$ -fenilacetileno, por ejemplo $M_n= 46438$ (experimento 2, tabla 3.8) $>$ $M_n= 36285$ (experimento 8, tabla 3.7)

Finalmente en la tabla 3.9 se observa que la degradación del hule natural también se lleva a cabo utilizando 5-trans-deceno como olefina.

No. Exp.	Tipo de hule	Tiempo Reacción(h)	%hule solución.	Rel. molar Hul:cat	Rel. molar Hul:ole	Mn	Mw	Mw/Mn
-	Oaxaca	-	-	-	-	530200	2085380	3.93
1	Oaxaca	120	3.0	100:1	1:1	24692	39627	1.61
2	Oaxaca	72	3.5	100:1	1:1	43433	83123	1.90
3	Oaxaca	72	3.7	100:1	1:1	40193	62312	1.55
4	Oaxaca	72	5.0	100:1	1:1	49319	85081	1.73
5	Oaxaca	120	5.37	100:1	1:1	29892	60156	2.01
6	Oaxaca	120	3.7	100:1	1:1	40193	62313	1.55
7	Oaxaca	72	8.0	100:1	1:1	58365	121214	2.07
8	Oaxaca	120	8.9	100:1	1:1	36286	78983	2.10
9	Oaxaca	120	8.0	100:1	1:1	36750	77832	2.37
-	Tabasco	-	-	-	-	121190	1076210	2.19
10	Tabasco	120	3.5	100:1	1:1	25374	55557	2.18
11	Tabasco	168	4.7	100:1	1:1	44545	110315	2.4
12	Tabasco	168	6.9	100:1	1:1	49197	109934	2.2

Tabla 3.7 Condiciones de reacción intramolecular y pesos moleculares de productos obtenidos utilizando como catalizador $RuCl_2(PPh_3)_3$ -fenilacetileno y 1-octeno. Con excepción de lo que esta marcado en letras mas oscuras donde se uso como catalizador $RuCl_2(PPh_3)(PCy_3)_2$ -fenilacetileno.

No. Exp.	Tipo de hule	Tiempo Reacción(h)	%hule solución	Rel. molar Hu:cat.	Rel. molar Hu:olef	Mn	Mw	Mw/Mn
-	Oaxaca	-	-	-	-	530200	2085380	3.93
1	Oaxaca	168	10.0	100:1	1:2	35788	85591	2.39
2	Oaxaca	120	8.0	100:1	1:1	46438	141642	2.04
-	Tabasco	-	-	-	-	121190	1076210	2.19
3	Tabasco	96	8.0	100:1	1:1	54660	205801	2.7
4	Tabasco	120	10.0	100:1	1:2	46009	139764	2.43

Tabla 3.8 Condiciones de reacción intermolecular y pesos moleculares obtenidos utilizando $RuCl_2(PPh_3)_3$ -norbornileno y 1-octeno como olefina.

No Exp	Tipo de Hule	Tiempo Reacción (h)	%hule solución	Rel molar Hu:Cat	Rel molar Hu:olef	Mn	Mw	Mn/Mw
-	Oaxaca	-	-	-	-	530200	2085380	3.93
1	Oaxaca	72	11.0	100:1	1:0.2	221268	530981	2.4
2	Oaxaca	125	32.0	100:1	1:0.2	24557	70272	2.7

Tabla 3.9 Condiciones de reacción intermolecular y pesos moleculares de los oligómeros obtenidos usando $RuCl_2(PPh_3)_3$ -fenilacetileno y 5-trans-deceno como olefina.

En la figura 3.8 y 3.9 se hace una comparación de las curvas cromatográficas del HN virgen de Oaxaca y Tabasco respectivamente, y las correspondientes a los productos obtenidos bajo las condiciones de la tabla anterior.

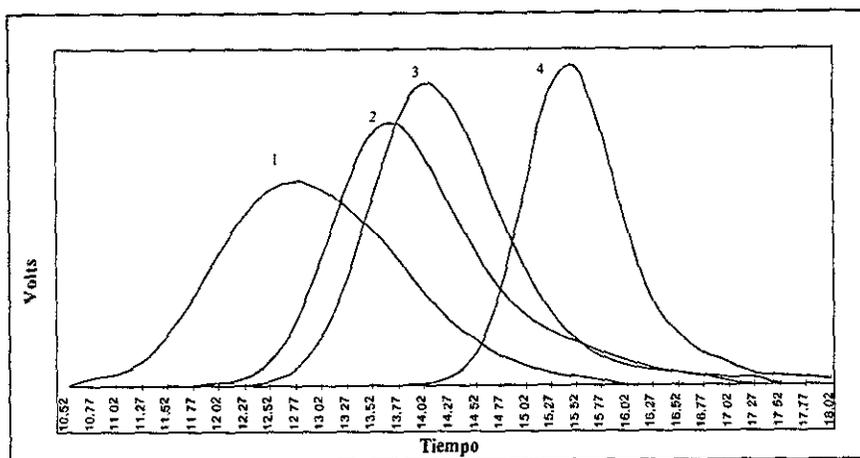


Figura 3.8. Curvas de CPG del HN Oaxaca ($M_n=530200$, $M_w=2085380$) (1) y oligómeros ($M_n=49319$, $M_w=85081$) (2), ($M_n=43433$, $M_w=83123$) (3) y ($M_n=24692$, $M_w=39627$) (4).

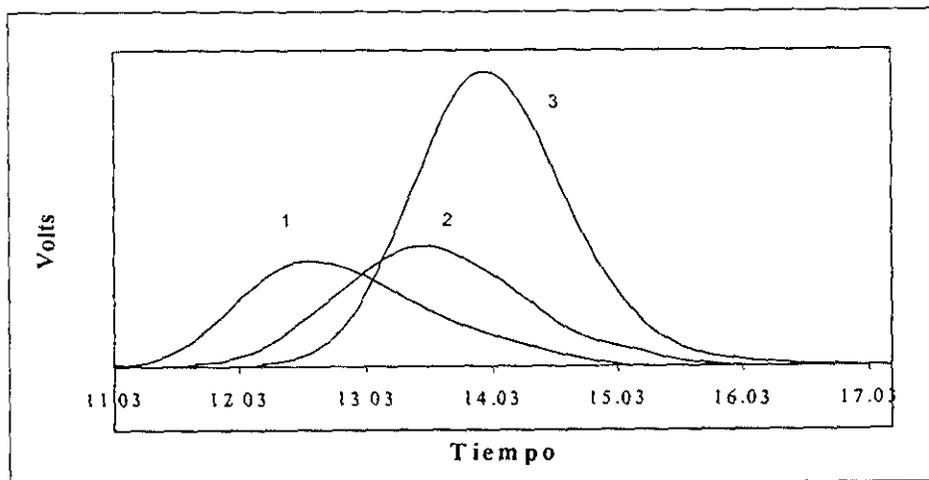


Figura 3.9. Curvas de CPG del HN Tabasco ($M_n=121900$, $M_w=1076210$) (1), y oligómeros ($M_n=331684$, $M_w=930818$) (2) y ($M_n=44545$, $M_w=110315$) (3).

Es notable gráficamente que hay un desplazamiento en cuanto a tiempo de elución de cada una de las curvas correspondientes a los productos de degradación; sabemos que a mayor tiempo de elución corresponde menor peso molecular, por lo que es clara entonces la disminución del peso molecular del HN original en ambos casos.

Se realizaron dos cinéticas de reacción para la degradación del HN utilizando como olefinas 1-octeno y 1,7-octadieno y aliltrimetilsilano los resultados se presentan en las tablas 3.10,3.11 y 3.12 respectivamente.

Tipo de hule	Tiempo reacción (h)	%hule solución	Rel. Molar Hul:cat	Rel. molar Hul:olef	Mn	Mw	Mw/Mn
Oaxaca	-	-	-	-	530200	2085380	3.93
Oaxaca	24	8.9	100	1:2	127728	357600	2.8
Oaxaca	72	8.9	100	1:2	50382	103921	2.0
Oaxaca	120	8.9	100	1:2	34935	62381	1.8

Tabla 3.10 Condiciones y resultados de la cinética de reacción de la degradación del HN, se utilizo $RuCl_2(PPh_3)_3$ -fenilacetileno, 1,7-octadieno como olefina y $70^\circ C$.

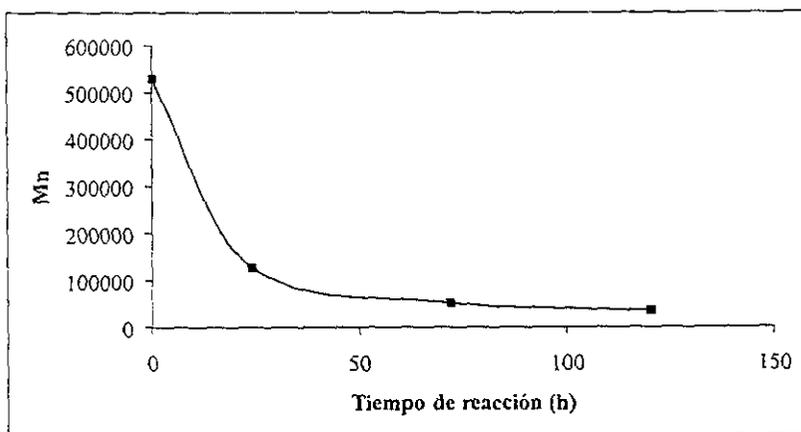


Figura.3.10. Cinética de reacción de la degradación del HN, usando $RuCl_2(PPh_3)_3$ -fenilacetileno, 1,7-octadieno como olefina y $70^\circ C$.

Tipo hule	Tiempo reacción (h)	%hule solución	Rel. molar Hul:cat	Rel. molar Hul:olef	Mn	Mw	Mw/Mn
Oaxaca	-	-	-	-	530200	2085380	3.93
Oaxaca	24	8.7	100:1	1:2	115123	245920	2.3
Oaxaca	72	8.7	100:1	1:2	87689	226899	2.5

Tabla 3.11 Condiciones y resultados de la cinética de reacción de la degradación del HN, utilizando $RuCl_2(PPh_3)_3$ - fenilacetileno, y 1-octeno como olefina y 70°C.

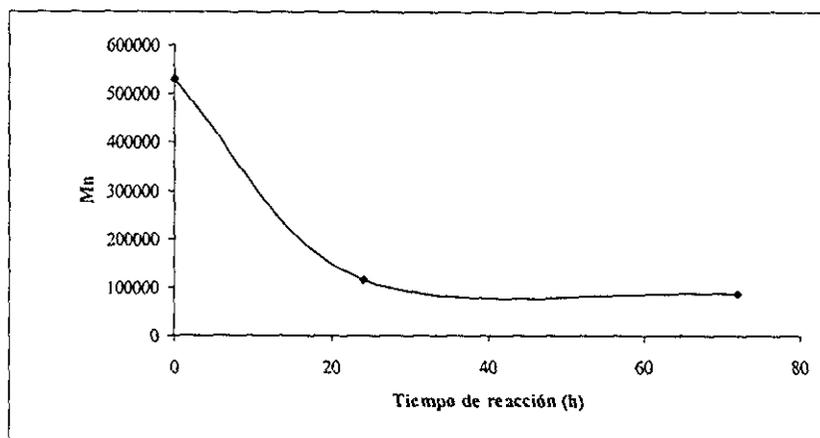


Figura 3.11. Cinética de la reacción de degradación del HN utilizando $RuCl_2(PPh_3)_3$ - fenilacetileno, 1-octeno como olefina y 70°C.

Tipo de hule	Tiempo Reacc.(h)	%hule soluci ón	Rel. molar Hul:cat	Rel. molar Hul:olef	Mn	Mw	Mw/Mn
Oaxaca	-	-	-	-	530200	2085380	3.93
Oaxaca	24	6.0	100	1:2	126849	360008	2.7
Oaxaca	72	6.0	100	1:2	60322	154539	2.4
Oaxaca	120	6.0	100	1:2	44415	185246	2.3

Tabla 3.12 Condiciones de reacción de degradación intermolecular y pesos moleculares obtenidos usando $RuCl_2(PPh_3)_3$ - fenilacetileno y aliltrimetilsilano como olefina y $70^\circ C$.

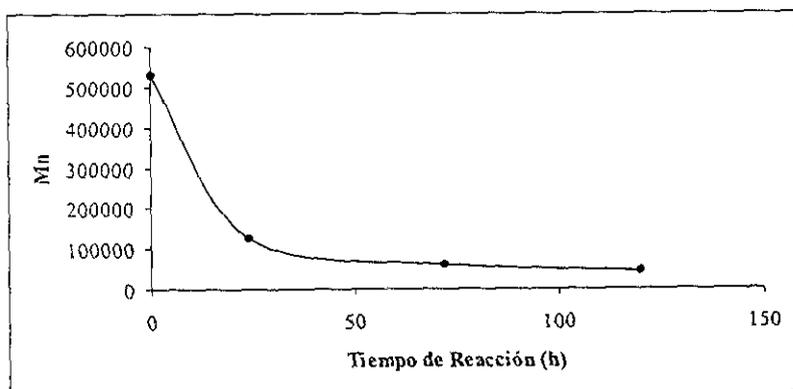


Figura 3.12. Cinética de reacción del hule natural de Oaxaca utilizando $RuCl_2(PPh_3)_3$ - fenilacetileno, aliltrimetilsilano como olefina y $70^\circ C$.

En todas las cinéticas de reacción mostradas podemos observar la disminución del peso molecular promedio en peso y en número con respecto al tiempo de reacción.

La disminución del peso molecular del HN con respecto al tipo de olefina será el siguiente: 1,7-octadieno > 1-octeno > aliltrimetilsilano. La mayor efectividad del 1,7-octadieno puede explicarse a su mayor contenido de dobles enlaces que las otras olefinas.

El espectro de IR de los productos obtenidos de la reacción intermolecular con respecto a los espectros de IR del HN virgen tienen las mismas bandas indicadas en la tabla 3.13.

Grupo Funcional	Bandas de absorción (cm ⁻¹)
C-H saturado	2854,2926,2961
C-H olefinico	3034
C=C	1662
Peptidos	3281
COOH, COOR	1730

Tabla 3.13 Principales bandas de absorción en la región de IR de oligómeros lineales.

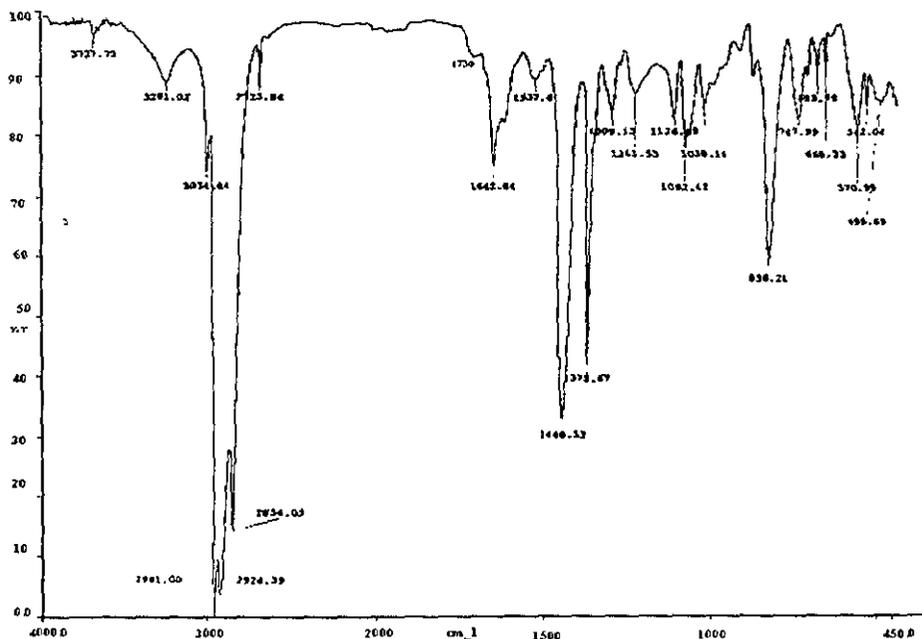


Figura 3.13 Espectro de IR correspondiente a oligómeros lineales.

El espectro de RMN ^1H de los productos de la degradación intermolecular se presenta en la figura 3.14, las señales que aparecen ahí se analizan en la tabla 3.14.

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas experimentales	Integrales relativas teóricas
1.7	Protones metílicos de CH_3 -	3.1	3
2.0	Protones de carbono α - CH_2 -	3.8	4
5.1	Protón de carbono olefínico - $\text{CH}=\text{}$	1	1

Tabla 3.14. Asignación de señales del espectro de RMN ^1H del oligómeros lineales.

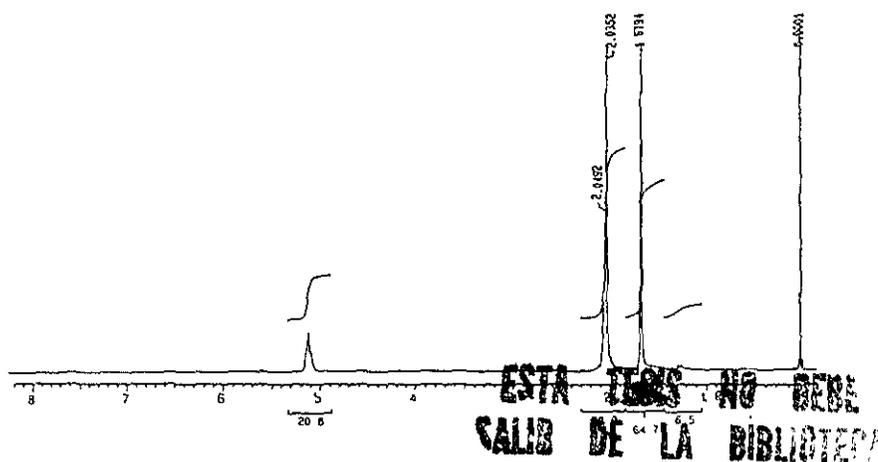


Figura 3.14. Espectro de RMN ^1H correspondiente a oligómeros lineales.

BIBLIOTECA 609

De acuerdo con la reacción (3.3) los oligómeros obtenidos contienen las mismas unidades (1,4-cis poliisopreno) del hule natural inicial, con la diferencia que a estas se encuentran unidos grupos terminales olefinicos.

En el espectro de RMN ^1H (figura 3.14) observamos las mismas señales correspondientes que en el espectro del hule natural original (1,4-cis-poliisopreno) con la diferencia de que en este espectro también observamos una pequeña señal en 1.2 ppm que corresponde al grupo metílico de la olefina terminal de los productos.

Por otro lado también hemos hecho algunos estudios preliminares con respecto a la degradación de desechos industriales de guantes elaborados a partir de hule natural en la tabla 3.15 se muestran algunas condiciones de reacción.

No. Exp.	Tipo de hule	Tiempo reacción (h)	Rel molar Hul:cat	Rel. molar Hul:olef	Mn	Mw	Mw/Mn
1	A	144	100:1	1:1	10477	520	32.04
2	B	144	100:1	1:1	9154	355	71.05

Tabla 3.15. Condiciones de reacción de degradación de desechos de hule vulcanizado y pesos moleculares obtenidos, usando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ - fenilacetileno, 1-octeno como olefina y 70°C .

Donde:

A: desechos de hule natural retirados de tanques de prevulcanización.

B: desechos de hule natural retirados de nodrizas y tambores.

La reacción de degradación de estos desechos de hule natural se llevo a cabo utilizando un gramo de muestra, después se agregaron 20ml de disolvente (Tolueno), de esta forma dejamos reposar la muestra aproximadamente un día; los desechos de hule natural fueron insolubles pero hubo un hinchamiento de la muestra, posteriormente agregamos la olefina (1-octeno) y el catalizador ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ - fenilacetileno), pusimos la reacción a 70°C . Después de la reacción obtuvimos una mezcla homogénea y los productos obtenidos por precipitación de esta mezcla fueron líquidos viscosos

En la figura 3.15 se muestran dos espectros de infrarrojo correspondientes (1) a oligómeros de hule natural y (2) a oligómeros de desechos industriales de hule natural.

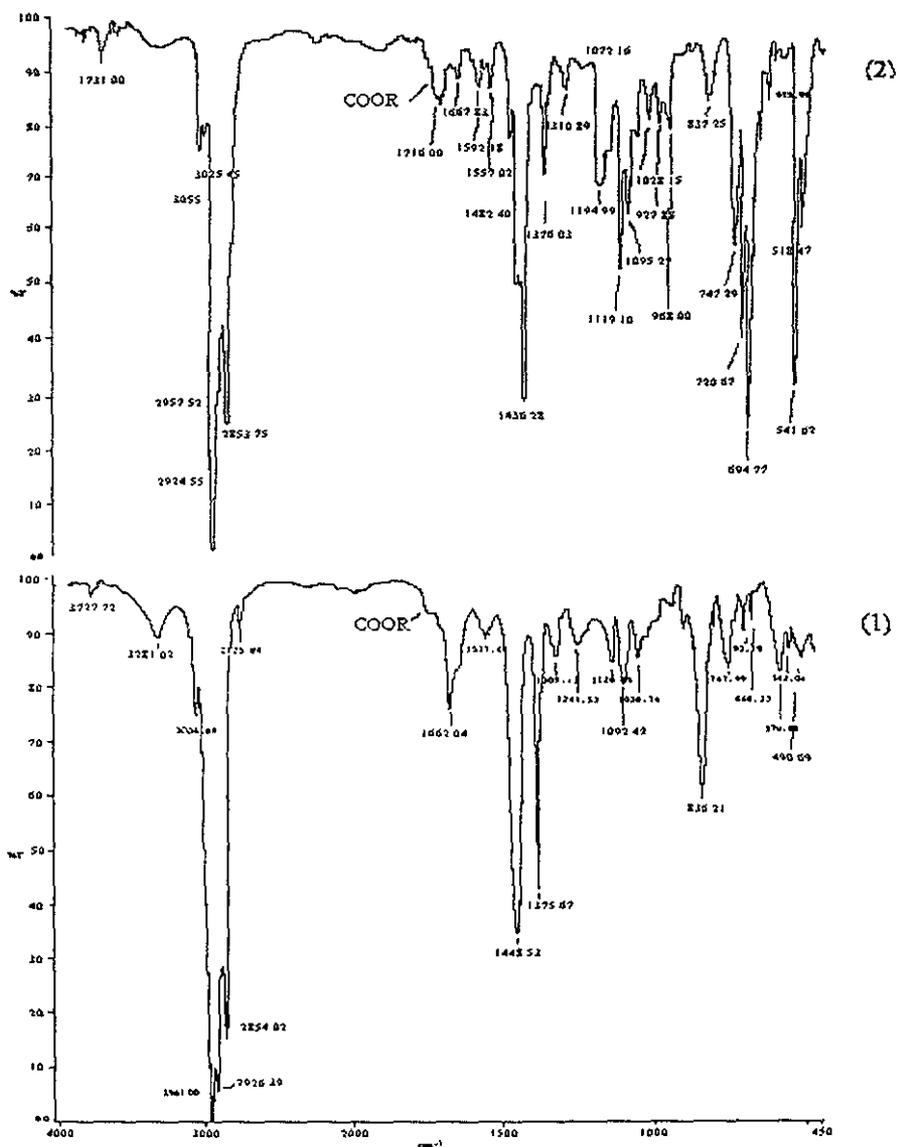


Figura 3.15. Espectros de IR de oligómeros de hule natural (1) y de oligómeros de desechos industriales de hule natural.

Grupo Funcional	Bandas de absorción (cm ⁻¹)
C-H saturado	2853,2924,2957
C-H olefínico	3025
C=C	1667
Peptidos	3281
COOH, COOR	1716

Tabla 3.16 Principales bandas de absorción en la región de IR de productos obtenidos.

Comparando ambos espectros podemos resaltar en el espectro (2) (oligómeros de desechos de hule natural) la señal en 1716 cm⁻¹ correspondiente a la absorción del grupo éster C=O, la cual es más intensa que en el espectro de oligómeros de hule natural. La presencia de este tipo de grupos polares hace más difícil la degradación del hule natural debido a que pueden desactivar los catalizadores de metátesis.

CAPITULO 4

Conclusiones

En este capítulo, se exponen y discuten las conclusiones derivadas a partir del análisis de los resultados obtenidos.

Sección 4.1

Conclusiones

- 1) Se prepararon nuevos sistemas catalíticos de rutenio en combinación con fenilacetileno y norborneno, los cuales son estables y efectivos en la degradación vía metátesis del hule natural.

- 2) Se demostró que a través de la degradación en soluciones diluidas(1 a 3% en peso) de hule natural (Intramolecular) se pueden obtener oligómeros con dispersidad amplia, los oligómeros conservan la estructura e insaturación del hule natural inicial.

- 3) Se realizó la degradación del hule natural en soluciones de alta concentración en presencia de olefinas como agentes de transferencia de cadena polimérica y se obtuvieron oligómeros de peso molecular y dispersidad controlables, los oligómeros conservan la estructura e insaturación del hule natural inicial.

- 4) Se demostró que la disminución de peso molecular del hule natural depende del tipo de olefina (manteniendo constantes las variables restantes). La efectividad de las olefinas utilizadas es en el siguiente orden: 1,7-octadieno, 1-octeno, aliltrimetilsilano.

- 5) La posibilidad de la degradación del hule natural en altas concentraciones, significa que es posible hacer la degradación de hules sin disolvente, lo cual es muy importante para lograr la degradación de hules reticulados y desechos industriales a base de hule natural.
- 6) Resultados preliminares demuestran que los catalizadores preparados son efectivos en la degradación de desechos obtenidos durante la producción de guantes por ejemplo: natas de látex retiradas de tanques de prevulcanización y de nodrizas y tambores, se obtienen oligómeros que pueden ser reutilizados en el mismo proceso de producción de guantes.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Hoffman W., Rubber Technology Handbook, Hanser/gardner publication, Alemania 1994, p. 1-30-
- (2) Alimuniar A., Yarmo M.A., Rahman M.Z. Ab., Kohiyya S., Ikeda Y., Yamashita S., Polymer Bull., 1990, 23, p.119.
- (3) Hummel K., Kiattanavith N., Bernard E., Angew. Makromol Chem., 1993, 207, p.137.
- (4) Korshak, Yu.V., Tlenkopatchev, M.A., Dolgoplosk, B: A.; Avdeikina, E.G., Kutepov, D.F., J. Mol. Catal., 1982, 15, p.207.
- (5) Thorn E-Csanyi, Hammer J., Pflug K.P., Zilles J.U., Macromol. Chem. Phys., 1995,196, p.1043.
- (6) Nguyen S.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, p.3974.
- (7) Tlenkopatchev M., Bárcenas A., Joachin H., 5th Pacific Polymer Conference, 1997.
- (8) Kirk Othmer encyclopedia, 1994, 21, p.564.
- (9) The green book Internacional Standard of Quality and Packing for Natural Rubber Grades, Rubber Manufactures Association, Inc. Washington, D.C. 1975.
- (10) Ivin J.K., Olefin Metathesis, Academic Press Inc., Londres 1983.
- (11) Calderon N., Chem. Eng. News., 1967, 45, p.51.
- (12) Eleuterio H.S., 1957, Chem. Abstr., 55, 16005, 1961.
- (13) Calderon N., Ofstead E.A., Judy W.A., J. Polymer Phys., 1967, 5, p.2209,
- (14) Calderon N., Ofstead E.A., Ward J.O., Judy W.A., Scott K.W., J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, p.4133.
- (15) Calderon N., Chen H.Y., Scott K.W., Tetrahedron lett, 1967, p.3327.
- (16) Mol J.C., Joulijn J.A., Boelhouwerc C., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1968, p.633.
- (17) Levisalles J., Rudler H., Villemin D., J. Organomet. Chem. , 1980, 193, p.235.

- (18)Tanaka K. Miyahava K., J. Chem. Soc.; J. Chem. Soc., Chem Commun., 1980,666.
- (19)Fischer E.O. and Maasböl A., Angew. Chem. Int., 1964,3,p.580.
- (20)Hérrison J.C. and Chauvin Y., Makromol Chem.,1970,21,p.154.
- (21)Phillips Petroleum Company, Hydrocarbon Process, 1967,46, p.232.
- (22)Eleuterio H.S., Ger. Pat., 1,072,811,1960.
- (23)Truett L.W., Johnson D.R., Robinson I.M. and Montague B.A., J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, p.2337.
- (24)Natta G., Dall'Asta G., and Mazzanti G., Angew. Chem. Int., 1964,3,p.723.
- (25)Ofstead E.A., Calderon N., Makromol Chem., 1972,21,p.154.
- (26)Scott K.W., Calderon N., Ofstead E.A., Judy W.A., Ward J.P., Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser., 1969, 91,p.399.
- (27)Höcker H., Reimann W., Riebel K.; Szentivanyi Z., Makromol. Che., 1976, 177, P.1707.
- (28)Höcker H., Reimann W., Riebel K., J. Mol. Catal., 1980,8,p.191.
- (29)Reif L., Höcker H., Makromol. Chem., Rapid Commun.,1981,2,p.183.
- (30)Hummel K., Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts, Imamoglu,Londres 1990,p.210-
- (31)Korshak Y.V., Tlenkopatchev M.A., Timofeeva G.I., Pavlova S.A., Dolgoplosk B.A., Dokl. Chem. (Engl.), 1976,226,p.156.
- (32)Kropacheva E.N., Sterenzat D.E., Patrushin Y.A., Dolgoplosk B.A., Dokl. Chem. (Engl.), 1972,206, p.776.
- (33)Korshak Y.V., Dolgoplosk B.A., Tlenkopatchev M.A., Red. Trav. Chim. Pays-Bas, 1977,96,M64.
- (34)Chauvin Y., Commereuc D., Zaborowski G., Makromol. Chem., 1978,179, p.1285.
- (35)Ast W., Hummel K., Naturwiss., 1970, 57,p.545.
- (36)Hummel K. And Ast W., Makromol Chem., 1973,39,p.166.

- (37)Thom E-Csanyi and Perner H., Makromol. Chem., 1979,180,p.919.
- (38)Kumar V.N.G., Hummel K., and Höing H., Angew. Makromol. Chem., 1981,96,p.83.
- (39)Thom E-Csanyi, Abendroth H., and Perner H., Makromol Chem., 1980,181,p.2081.
- (40)Bencze L. And Kraut-Vass A. And Prókai L., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985,28,p.369.
- (41)Streck R.J., J. Mol. Catal., 1982,15,p.3.

Abreviaturas

HN	hule natural
Ph	fenilo
pH	potencial de hidrógeno
CPG	cromatografía de permeación en gel
Et	etilo
Ox	óxido
Mt	metal de transición
PMAA	polimerización vía metátesis por apertura de anillo
Me	metilo
Bu	butilo
TFA	ácido trifluoroacético
Pi	piridina
IR	infrarrojo
RMN	resonancia magnética nuclear
ppm	partes por millón

Índice de tablas

Tabla:	página
3.1. Principales bandas de absorción en la región de IR para el HN virgen.	45
3.2. Asignación de señales del espectro de RMN ¹ H del HN virgen	48
3.3. Resultados de los espectros de CPG correspondientes a los hules de Oaxaca(1) y de Tabasco(2).	49
3.4. Condiciones de degradación y pesos moleculares obtenidos de HN de Oaxaca y Tabasco, utilizando como catalizador RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ -fenilacetileno	52
3.5. Principales bandas de absorción en la región de IR de oligómeros cíclicos	54
3.6. Asignación de señales del espectro de RMN ¹ H de oligómeros cíclicos	55
3.7. Condiciones de reacción intramolecular y pesos moleculares de productos obtenidos utilizando como catalizador RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ -fenilacetileno y 1-octeno. Con excepción de lo que esta marcado en letras mas oscuras donde se uso como catalizador RuCl ₂ (PPh ₃)(PCy ₃) ₂ -fenilacetileno	60
3.8. Condiciones de reacción intermolecular y pesos moleculares obtenidos utilizando RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ -norbornileno y 1-octeno como olefina	61
3.9. Condiciones de reacción intermolecular y pesos moleculares de los oligómeros obtenidos usando RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ -fenilacetileno y 5-trans-deceno como olefina y 70°C	61
3.10. Condiciones y resultados de la cinética de reacción de la degradación de HN, se utilizo RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ -fenilacetileno, 1,7-octadeceno como olefina y 70°C	64

3.11. Condiciones y resultados de la cinética de reacción de la degradación delHN, utilizando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$,fenilacetileno,1-octeno como olefina y 70°C	65
3.12. Condiciones de reacción de degradación intermolecular y pesos moleculares obtenidos usando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. fenilacetileno, aliltrimetilsilano como olefina y 70°C	66
3.13. Principales bandas de absorción en la región de IR de productos lineales	68
3.14. Asignación de señales del espectro de RMN ^1H de productos lineales	69
3.15. Condiciones de reacción de degradación de desechos de hule vulcani- zado y pesos moleculares obtenidos, usando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$,fenilaceti- leno1-octeno como olefina y 70°C	71
3.16. Principales bandas de absorción en la región de IR de productos obtenidos	72

Indice de figuras

Figura	Páginas
3.1 Espectros de IR correspondientes a los hules naturales de Tabasco(1) y de Oaxaca(2).	46
3.2 Espectro de RMN ^{13}C del hule natural de Oaxaca en CDCl_3 .	47
3.3 Espectro de RMN ^1H del hule natural de Oaxaca.	48
3.4 Curvas cromatográficas del hule natural de Oaxaca(1) y de Tabasco(2).	49
3.5 Distribución de pesos moleculares correspondientes a oligómeros cíclicos obtenidos en una misma reacción intramolecular(exp.4). Donde $M_n=41214$, $M_w=118864$ (1) y $M_n=387$, $M_w=1106$ (2).	53
3.6 Espectro de Infrarrojo correspondiente a oligómeros cíclicos obtenidos de una reacción intramolecular.	54
3.7 Espectro de RMN ^1H correspondiente a oligómeros cíclicos.	55
3.8 Curvas de CPG del HN de Oaxaca ($M_n=530200$, $M_w=2085380$) (1) y oligómeros ($M_n=49319$, $M_w=85081$) (2), ($M_n=43433$, $M_w=83123$) (3) y ($M_n=24629$, $M_w=39627$) (4).	62
3.9 Curvas de CPG del HN Tabasco ($M_n=121900$, $M_w=1076210$) (1) y oligómeros ($M_n=331684$, $M_w=930818$) (2) y ($M_n=44545$, $M_w=110315$) (3).	62
3.10 Cinética de reacción de la degradación de HN, usando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, fenilacetileno, 1,7-octadieno como olefina y 70°C .	64
3.11 Cinética de reacción de la degradación del HN de Oaxaca, utilizando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, fenilacetileno, 1-octeno como olefina y 70°C	65
3.12 Cinética de reacción del hule natural de Oaxaca utilizando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, fenilacetileno, aliltrimetilsilano como olefina y 70°C .	66

3.13 Principales bandas de absorción en la región de IR de productos lineales.	68
3.14 Espectro de RMN ¹ H correspondiente a oligómeros lineales.	69
3.15 Espectros de IR de oligómeros de hule natural (1) y de oligómeros de desechos industriales de hule natural.	72