

00579
6
2Ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIBUTADIENOS OBTENIDOS
MEDIANTE POLIMERIZACION ANIONICA A PARTIR DE UN INICIADOR
FUNCIONALIZADO”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)
PRESENTA**

I.Q. MARGARITA HERRERA ALONSO

ASESOR DEL TEMA: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

**CIUDAD UNIVERSITARIA, MEXICO D.F.
JULIO DE 1999**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

27 7640



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.

PASINACION

DISCONTINUA.

Jurado Asignado

| | |
|------------------|-------------------------------------|
| Presidente | Dr. Joaquín Palacios Alquisira |
| Primer Vocal | Dr. Octavio Manero Brito |
| Secretario | Dr. Modesto Javier Cruz Gómez |
| Primer Suplente | M. en C. Minerva Téllez Ortíz |
| Segundo Suplente | M. en C. Carlos Guzmán de las Casas |

| | |
|-------------------|---------------------------|
| Director de Tesis | Dr. Rafael Herrera Nájera |
|-------------------|---------------------------|

| | |
|-------------|-------------------------------|
| Sustentante | I.Q. Margarita Herrera Alonso |
|-------------|-------------------------------|

Lugar donde se desarrolló el tema

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Laboratorio de polímeros L-213

Este trabajo se lo dedico a mi mamá,
Margarita Alonso Espinosa,
por ser la mujer mas admirable que conozco,
por su amor a la vida, por su enorme fe
y por ser mi mejor amiga.
Gracias Mami.

También quiero agradecerles su enorme cariño,
comprensión, apoyo e inspiración a mis cuatro amigos:
Papi,
Rafa,
Manolo
y
Manuel.

AGRADECIMIENTOS

A la Q. Marisela Gutiérrez por su enorme ayuda en la caracterización espectroscópica y su gran calidad humana.

A la Q. Luz María Ruíz por su invaluable ayuda en el análisis calorimétrico.

Al Dr. Sergio Corona Galván por todo el apoyo brindado durante la realización del presente trabajo.

A la Q. y futura M. en C. Lorena Guzmán Robles por su gran apoyo tanto de Química como de amiga. Muchísimas gracias Lore.

Al MC. José Alfredo Tenorio López por hacer mas alegre y mas ruidoso mi tiempo en el Laboratorio.

A mi muy querida U.N.A.M.

| INDICE | |
|--|-----|
| Nomenclatura | i |
| Resumen | ii |
| Abstract | iii |
| Introducción | iv |
| Objetivos e Hipótesis | v |
| Antecedentes | |
| 1. Polimerización aniónica | |
| Generalidades | 1 |
| Monómeros | 2 |
| Iniciadores | 2 |
| Solventes | 4 |
| Modificadores | 4 |
| 2. Funcionalización | |
| Generalidades | 6 |
| Funcionalización por terminación | 6 |
| Funcionalización por iniciación | 7 |
| Iniciadores funcionalizados con un grupo hidroxilo | 8 |
| 3. Fenómenos de agregación en compuestos alquillitio | |
| Generalidades | 12 |
| Fenómenos de agregación en compuestos alquillitio | 12 |
| Efectos de la polaridad del solvente y de la presencia de modificadores en los fenómenos de agregación | 14 |
| Reactividad de las especies agregadas | 15 |
| 4. Reacciones de derivados orgánicos de litio con compuestos carbonílicos | |
| Generalidades | 17 |
| Reacciones nucleofílicas en compuestos carbonílicos | 18 |
| Reacciones de derivados orgánicos de litio con compuestos carbonílicos | |
| <i>Reacciones con aldehidos</i> | 19 |
| <i>Reacciones con dióxido de carbono</i> | 20 |
| <i>Reacciones con anhídridos</i> | 21 |
| <i>Reacciones con maleato de di-tertbutilo</i> | 24 |
| 5. Caracterización | |
| Generalidades | 25 |
| Cromatografía de permeación en gel | 25 |
| Análisis térmico | 27 |
| Espectroscopía en infrarrojo | 28 |
| Resonancia magnética nuclear | 29 |

Desarrollo Experimental

| | |
|---|----|
| 1. Equipo y reactivos | 31 |
| Equipo | 33 |
| Reactivos | 35 |
| - Preparación de reactivos | 35 |
| - Uso de reactivos | 35 |
| 2. Síntesis | |
| Variables de síntesis | 38 |
| Pruebas de estabilidad del iniciador funcionalizado | 39 |
| Polimerizaciones y reacciones con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico | 39 |
| Pruebas de desprotección | 40 |
| 3. Caracterización | |
| Cromatografía de permeación en gel (GPC) | 41 |
| Espectroscopía en infrarrojo (IR) | 41 |
| Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 42 |
| Resonancia magnética nuclear (RMN) | 42 |

Resultados

| | |
|---|----|
| 1. Estabilidad | 43 |
| 2. Polimerizaciones | 48 |
| 3. Reacciones con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico | |
| Efecto de la relación organolitio:anhídrido | 63 |
| - Grado de acoplamiento | 63 |
| - Porcentaje de acoplamiento | 66 |
| Efecto de la microestructura del polibutadienillitio | 68 |
| Rapidez de reacción | 71 |
| 4. Desprotección | 73 |

Conclusiones y recomendaciones 78

Bibliografía vi

Apéndices

- 1 Polimerizaciones
- 2 Análisis por Cromatografía de Permeación en Gel
- 3 Análisis por Espectroscopía por infrarrojo
- 4 Análisis térmico
- 5 Análisis por Resonancia magnética nuclear

GRÁFICAS

| | | |
|--------------------|---|----|
| <u>Gráfica GR1</u> | Polimerizaciones con IF1 a 50°C y 70°C. Perfiles de presión. | 45 |
| <u>Gráfica GR2</u> | Estabilidad de los iniciadores en ciclohexano a 70°C | 46 |
| <u>Gráfica GR3</u> | Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano (alto peso molecular). Perfiles de presión | 48 |
| <u>Gráfica GR4</u> | Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano (alto peso molecular). Perfiles de temperatura | 50 |
| <u>Gráfica GR5</u> | Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano y en ciclohexano/TMEDA (alto peso molecular). Perfiles de presión | 51 |
| <u>Gráfica GR6</u> | Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano y ciclohexano/TMEDA (mediano peso molecular). Perfiles de presión | 52 |
| <u>Gráfica GR7</u> | Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano y ciclohexano/TMEDA (mediano peso molecular). Perfiles de temperatura | 53 |
| <u>Gráfica GR8</u> | Grado de acoplamiento en las reacciones con HHMPA como función del tiempo de reacción | 72 |

FIGURAS

| | | |
|-------------------|--|----|
| <u>Figura FA1</u> | Termograma de un material polimérico | 27 |
| <u>Figura FD1</u> | Diagrama del sistema de polimerización aniónica | 32 |
| <u>Figura FR1</u> | Formas de agregación propuestas para el iniciador funcionalizado | 51 |
| <u>Figura FR2</u> | Asignación de señales, espectro de la prueba IF1-54 | 58 |
| <u>Figura FR3</u> | Asignación de señales, espectro de la prueba NBL-56 | 58 |
| <u>Figura FR4</u> | Distribución de pesos moleculares típica de la reacción de polibutadienilitio con HHMPA | 61 |

TABLAS

| | | |
|------------------|--|----|
| <u>Tabla TA1</u> | Microestructura del polibutadieno como función del contraión en ausencia de solventes | 3 |
| <u>Tabla TA2</u> | Estados de agregación de compuestos organolitio | 13 |
| <u>Tabla TA3</u> | Estados de agregación de compuestos organolitio en solventes polares | 14 |
| <u>Tabla TD1</u> | Especificaciones de reactivos | 33 |
| <u>Tabla TD2</u> | Composición típica del 1,3-butadieno | 34 |
| <u>Tabla TD3</u> | Composición típica del ciclohexano | 34 |
| <u>Tabla TR1</u> | Energías de enlace silicio-elemento y carbono-elemento | 44 |
| <u>Tabla TR2</u> | Polimerizaciones a 50 y 70°C. Características de los productos | 44 |
| <u>Tabla TR3</u> | Resumen de resultados: GPC | 54 |
| <u>Tabla TR4</u> | Resumen de resultados: IR | 56 |
| <u>Tabla TR5</u> | Señales en IR del iniciador funcionalizado | 57 |
| <u>Tabla TR6</u> | Resumen de resultados: DSC. Polímeros de bajo peso molecular | 59 |
| <u>Tabla TR7</u> | Condiciones de las reacciones de polibutadienilitio con HHMPA | 60 |
| <u>Tabla TR8</u> | Tabla general de resultados de la reacción de acoplamiento con HHMPA | 62 |
| <u>Tabla TR9</u> | Resultados de la reacción con HHMPA | 66 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| <u>Tabla TR10</u> | Resultados de la reacción con HHMPA de polímeros de mediano peso molecular | 69 |
| <u>Tabla TR11</u> | Resultados de la reacción con HHMPA de polímeros de alto peso molecular | 69 |
| <u>Tabla TR12</u> | Porcentaje de acoplamiento en las reacciones con HHMPA como función del tiempo de reacción | 71 |
| <u>Tabla TR13</u> | Resultados del análisis por DSC de los productos de la reacción del PBLi con HHMPA | 72 |
| <u>Tabla TR14</u> | Resumen de señales de los espectros en IR de polímeros de bajo peso molecular (~5,000g/gmol) | 74 |
| <u>Tabla TR15</u> | Asignaciones de señales de ¹ H RMN | 77 |
| <u>Tabla TR16</u> | Asignaciones de señales de ¹³ C RMN | 77 |

NOMENCLATURA

| | |
|-------|--------------------------------------|
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| f | Grado de acoplamiento |
| GPC | Cromatografía de permeación en gel |
| HHMPA | Anhidrido hexahidro-4-metil ftálico |
| IF1 | Iniciador organolitio funcionalizado |
| Mn | Peso molecular número promedio |
| Mp | Peso molecular pico |
| Mw | Peso molecular peso promedio |
| MSA | Acido metanosulfónico |
| NBL | n-butillitio |
| PBLi | Polibutadienillitio |
| PSLi | Poliestirillitio |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| Tg | Temperatura de transición vítrea |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TMEDA | N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina |

RESUMEN

Un polímero funcionalizado es una macromolécula que tiene grupos funcionales que le confieren ciertas propiedades. El interés por este tipo de polímeros surge por sus diversas aplicaciones en una amplia gama de áreas incluyendo la modificación superficial, lubricación, catálisis, compatibilización de mezclas poliméricas y suministro de fármacos⁽²⁷⁾. La importancia de la polimerización aniónica en la síntesis de polímeros funcionalizados es que, mediante ésta técnica es posible obtener polímeros con baja polidispersidad y buen control del peso molecular y de la composición de cadena. La polimerización aniónica permite obtener polímeros α -funcionalizados mediante el uso de un iniciador funcionalizado, ω -funcionalizados por reacciones de terminación y α,ω -funcionalizados por una combinación de estos dos métodos.

En el presente trabajo se estudió la síntesis aniónica de polibutadienos α -funcionalizados con un grupo hidroxilo, obtenidos a partir de un iniciador organolitio con la estructura $R_1R_2R_3SiOR_4Li$. La polimerización a partir de éste iniciador se comparó en términos de la rapidez de consumo de monómero y la magnitud en el disparo de la temperatura, con el caso en el cual se emplea al *n*-butillitio como iniciador, dado que éste es uno de los iniciadores más comunes en la polimerización de 1,3-butadieno. Los productos de la reacción a partir de ambos iniciadores, se caracterizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), espectroscopía en infrarrojo (IR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), con la finalidad de determinar la influencia de la naturaleza del iniciador sobre las características de los mismos. Se encontró que, tanto los polibutadienos funcionalizados como los no funcionalizados tienen características macromoleculares semejantes, es decir, pesos moleculares teóricos y experimentales similares, baja polidispersidad y bajo contenido de enlaces 1,2 (aproximadamente 8%).

Por otro lado, una vez sintetizado el polibutadienillitio a partir de ambos iniciadores, se le agregó anhídrido hexahidro-4-metil ftálico (HHMPA), para observar el efecto de las variables de síntesis sobre la cantidad y naturaleza de los productos de la reacción. Éstos polímeros se caracterizaron mediante GPC, IR, DSC y titulación química. La caracterización de estos materiales reveló que el producto es una mezcla de dos o más especies, una de las cuales es el polímero diacoplado, el cual, después de la desprotección forma un polímero telequérico con grupos hidroxilo en los extremos y un grupo funcional central (lactona). El polímero carboxilado, resultante de la reacción de una molécula de polibutadienillitio con una molécula de HHMPA, existe en una proporción tan pequeña que no fue posible cuantificarlo mediante las técnicas aquí empleadas. Así mismo, se observó que la reacción del polibutadienillitio con el HHMPA es sumamente rápida, obteniendo porcentajes de acoplamiento máximos a pocos minutos de iniciada la reacción. También se encontró que con ambos tipos de polibutadienillitios, las reacciones con HHMPA están fuertemente influenciadas por la presencia de *N,N,N',N'*-tetrametiletiléndiamina (TMEDA).

Finalmente, la desprotección del grupo hidroxilo se realizó mediante dos métodos distintos que se basan en la reacción de ácido metanosulfónico con polibutadieno funcionalizado en un medio polar. Ésta reacción se verificó mediante la desaparición de los picos característicos del grupo protector en los análisis por IR, ¹H RMN y ¹³C RMN. Se encontró que, en las condiciones de reacción empleadas, se obtuvieron porcentajes de desprotección por encima del 80%.

ABSTRACT

A functionalized polymer is a macromolecule with functional groups that confer it certain properties. The growing interest for these materials is due to their potential applications in several areas including surface modification, lubrication, catalysis, drug delivery and compatibilization of polymer blends⁽²⁷⁾. The methodology of anionic polymerization is particularly suitable for the synthesis of α -, ω - and α,ω - functionalized polymers with well defined structures⁽²⁵⁾.

The present work is related with the study of the anionic synthesis of alpha-hydroxyl functionalized polybutadienes, obtained by the use of a functionalized protected initiator with the structure $R_1R_2R_3SiOR_4Li$. The polymerization reaction of 1,3-butadiene in cyclohexane initiated by this species, is compared to the polymerization initiated by the commonly used *n*-butyllithium, in terms of the rate of monomer consumption and reaction temperature. The products were characterized by means of GPC, IR, and DSC in order to determine the effect of the chemical nature of the initiator on the macromolecular characteristics of these polymers. The results indicate that the polymers exhibit similar macromolecular characteristics, that is, similar theoretical and experimental molecular weights, low polydispersity (<1.2) and a low vinyl content (approximately 8%).

Once the polybutadienyllithium was synthesized, hexahydro-4-methylphtalic anhydride (HHMPA) was added to the reaction mixture in order to determine the effect of the reaction variables on the nature and proportion of the products. These polymers were characterized by GPC, IR, DSC and a chemical titration method. The results revealed that the reaction product is a mixture of two or more species, one of which corresponds to a coupled polymer, which, after deprotection, yields a telechelic polymer with two hydroxyl end-groups and one central functional group (lactone). The carboxylated polymer was not identifiable by any of the analytical methods here employed, due to the small quantity present in the product mixture. The reaction of polybutadienyllithium with HHMPA proved to be extremely fast, yielding maximum coupling degrees and percentages in very short reaction times. The GPC analysis demonstrated that this reaction is also sensitive to the presence of *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA).

The deprotection of the hydroxyl group to regenerate the -OH function was carried out by two methods based on the reaction of methanesulfonic acid with the protected polybutadiene in a polar media. The resulting polymers were characterized by IR spectroscopy, ¹HRMN and ¹³CRMN. The deprotection reaction was confirmed by the decrease in intensity of the characteristic signals of the protecting group. The ¹HRMN analysis revealed that under the reaction conditions employed, the percentage of deprotection was approximately 80%.

INTRODUCCIÓN

Un polímero funcionalizado es una macromolécula que tiene grupos funcionales que le confieren ciertas propiedades, como por ejemplo resistencia al fuego, hidrofiliidad y adhesión⁽²⁰⁾. El interés por éste tipo de polímeros surge por sus diversas aplicaciones en una amplia gama de áreas, que incluyen la modificación superficial, lubricación, catálisis, compatibilización de mezclas poliméricas y suministro de fármacos⁽²⁷⁾. Los polímeros de éste tipo pueden participar en asociaciones iónicas reversibles, en reacciones de extensión de cadena, ramificación o entrecruzamiento con otros reactivos polifuncionales, en reacciones de acoplamiento con grupos reactivos de otras moléculas poliméricas y en la polimerización de otros monómeros⁽²²⁾.

Uno de los métodos más comunes para sintetizar polímeros funcionalizados es la polimerización por radicales libres; mediante la elección cuidadosa del iniciador se obtienen polímeros telequéricos, funcionalizados con el grupo deseado⁽⁷⁾. No obstante la facilidad de preparación y el bajo costo de producción de dichos polímeros mediante ésta técnica, existe una gran desventaja: la alta polidispersidad del producto. Por ésta razón, y aprovechando su característica de polimerización "viva", se ha recurrido a la polimerización aniónica para la síntesis de polímeros funcionalizados. Mediante polimerización aniónica es posible obtener polímeros α -, ω - y α,ω -funcionalizados con baja polidispersidad y buen control del peso molecular y de la composición de cadena.

En general existen dos métodos de funcionalización en la polimerización aniónica. El primero de ellos se basa en una reacción de terminación, en la cual el polímero activo reacciona con algún compuesto electrofílico para dar el grupo funcional deseado (ω -funcionalizado); mientras que en el segundo método se emplea un iniciador funcionalizado para polimerizar al monómero, manteniendo al grupo funcional en el extremo inicial de la cadena (α -funcionalizado). La utilidad de los iniciadores funcionalizados radica en que cada molécula de iniciador dará lugar a una macromolécula asegurando un 100% de funcionalización, independientemente del peso molecular, la viscosidad, las condiciones de mezclado y la estabilidad de la punta terminal de la cadena. Los polímeros sintetizados mediante este método están funcionalizados en el extremo inicial de la cadena y en el extremo final mantienen su carácter activo, abriendo la posibilidad de que ocurran reacciones subsecuentes como la polimerización de otro monómero, una reacción de acoplamiento o bien una reacción de funcionalización por terminación para obtener un polímero α,ω -funcionalizado. Sin embargo, es difícil producir iniciadores funcionalizados, porque, generalmente, el grupo de interés debe estar protegido para prevenir la desactivación del carbanión.

Comúnmente los compuestos de acilo, específicamente los anhídridos de ácido, se emplean para funcionalizar a la molécula polimérica con un grupo carboxílico (-COOH). Sin embargo, se ha observado^(22,25,41) que en la mayoría de los casos el producto de la funcionalización se obtiene acompañado de productos laterales, resultantes de las reacciones de acoplamiento. Aparentemente, la cantidad de los productos está relacionada con las características del medio en el cual se lleve a cabo la reacción de funcionalización.

En el presente trabajo se propone sintetizar polibutadienos mediante polimerización aniónica a partir de un iniciador funcionalizado con un grupo funcional del tipo $R_1R_2R_3SiOR_4Li$, el cual al desprotegerse da lugar a un grupo hidroxilo (-OH). Así mismo se propone estudiar la influencia de las condiciones del medio sobre la subsecuente reacción del polibutadienillitio α -funcionalizado con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico.

OBJETIVOS

1. Establecer las condiciones de reacción para la polimerización aniónica de 1,3-butadieno a partir de un iniciador funcionalizado con un grupo hidroxilo protegido en la forma de un trialkilsililéter con la estructura $R_1R_2R_3SiOR_4Li$.
2. Comparar la polimerización de 1,3-butadieno a partir del iniciador funcionalizado respecto aquella iniciada con n-butillitio, en términos de las características de la reacción y de sus productos.
3. Determinar la influencia de las condiciones de síntesis sobre las características de los productos de la reacción del polibutadienillitio funcionalizado y no funcionalizado con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico.
4. Establecer un método para la desprotección de los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado para generar polibutadienos α -hidroxi funcionalizados.

HIPÓTESIS

1. Mediante el uso de un iniciador con un grupo hidroxilo protegido, es posible obtener polibutadienos α -hidroxi-funcionalizados por polimerización aniónica bajo condiciones de alta temperatura ($\sim 70^\circ\text{C}$).
2. El polibutadienillitio, obtenido a partir de un iniciador funcionalizado ó n-butillitio, reacciona con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico para dar una serie de productos, cuya cantidad y naturaleza depende de las condiciones de la reacción.

ANTECEDENTES

POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

Generalidades

Las polimerizaciones vivas constituyen los métodos más versátiles para la preparación de macromoléculas con estructuras bien definidas. Mediante ellas es posible sintetizar polímeros con un buen control de parámetros estructurales y de composición, tales como el peso molecular promedio, distribución de pesos moleculares, distribución monomérica y de microestructura, y la funcionalización de cadena⁽²⁵⁾.

Una polimerización viva es una polimerización en cadena que ocurre en ausencia de reacciones de terminación o de transferencia de cadena espontáneas. En éste tipo de polimerización se forma un intermediario de reacción reactivo, el cual se regenera continuamente en un ciclo repetitivo de pasos elementales. En la polimerización aniónica el intermediario de reacción es un anión, y en ella ocurren básicamente dos reacciones: la reacción de iniciación y la de propagación.

Iniciación

Se genera el intermediario de reacción, I^- (un anión), el cual inicia una reacción en cadena con el monómero, M , mediante una adición nucleofílica a un compuesto con un carácter electrofílico.



Propagación

Se regeneran continuamente los intermediarios reactivos (aniones) mediante un ciclo repetitivo de pasos elementales, en cada uno de los cuales se adiciona una molécula de monómero provocando un aumento en el peso molecular; en este momento se dice que el polímero se encuentra activo o "vivo".



Terminación

Ocurre la desactivación del intermediario reactivo ó polímero vivo P_n^- , finalizando así el crecimiento de la cadena. Ésta reacción ocurre por la adición deliberada de alguna especie electrofílica, A , que desactive al intermediario.



En éste tipo de polimerización existe una especie que mantiene a la mezcla reaccionante eléctricamente neutra; esta especie recibe el nombre de contraión (gegenion) y es el ion de un metal alcalino o alcalinotérreo.

Debido a la reactividad del sitio activo hacia el oxígeno, el dióxido de carbono y la humedad⁽³⁾ y, en general, hacia las sustancias próticas, la reacción de polimerización aniónica debe realizarse en condiciones de alta pureza bajo atmósfera inerte.

En términos generales puede decirse que la naturaleza del monómero, el tipo de iniciador, la polaridad del solvente y la presencia de modificadores determinan las características de las polimerizaciones así como aquellas de los productos. En seguida se presenta el efecto de cada una de éstas variables sobre las características de los polímeros resultantes.

Monómeros

Los monómeros capaces de ser polimerizados aniónicamente se clasifican en dos grandes grupos: (i) vinílicos, diénicos y carbonílicos, cuya difuncionalidad surge por la presencia de dobles enlaces; y (ii) cíclicos, para los cuales la polimerización es consecuencia de la reacción de apertura de anillo al reaccionar con un nucleófilo⁽²⁵⁾.

En general un monómero diénico podrá ser polimerizado por aniónica si posee sustituyentes que aumenten el carácter electrofílico del doble enlace y sean capaces de estabilizar al anión mediante la deslocalización de carga ya sea por resonancia o por inducción (por ejemplo: anillos aromáticos, dobles enlaces, etc.)⁽³⁰⁾. Además, la fuerza del iniciador estará determinada por la estabilidad del anión derivado del monómero: los monómeros menos reactivos (por ejemplo etileno) requerirán iniciadores muy reactivos, como son los compuestos organolitio, mientras que los monómeros más reactivos (por ejemplo el cianuro de vinilideno) podrán polimerizar en presencia de bases tan débiles como el agua^(25,30). Para que ocurra la polimerización, el monómero debe ser capaz de reaccionar con el sitio activo derivado de él, es decir, la nucleofilicidad del sitio activo debe ser comparable con la electroafinidad del monómero.

Los sustituyentes del doble enlace también deben cumplir con la condición de ser estables frente al carbanión por lo que monómeros con grupos donadores de protones o fuertemente electrofílicos como el hidroxilo, carboxilo o amina primaria podrán polimerizarse únicamente si se encuentran protegidos mediante la conversión en derivados estables a las condiciones de polimerización^(6,11). Monómeros con sustituyentes polares como los grupos carbonilo, ciano y nitro sufren reacciones laterales con los iniciadores y las puntas activas, siendo incapaces de producir puntas carbaniónicas vivas y estables⁽²⁵⁾. La naturaleza estérica de los sustituyentes también determinará su polimerizabilidad: un aumento en el impedimento estérico provoca una disminución en la capacidad de polimerización⁽³⁰⁾.

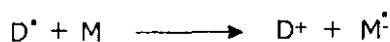
Iniciadores

La polimerización de monómeros cuya difuncionalidad es debida a la presencia de dobles enlaces carbono-carbono puede ser iniciada por tres tipos de compuestos:

- (i) Metales alcalinos
- (ii) Complejos aromáticos de metales alcalinos
- (iii) Compuestos organoalcalinos, principalmente organolitio

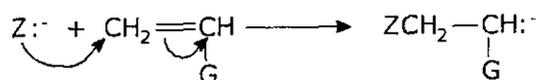
En general, la elección del iniciador dependerá del monómero a polimerizar. Si el iniciador es fuertemente nucleofílico puede producir reacciones laterales, mientras que si es un nucleófilo débil la reacción puede ocurrir de manera lenta o ineficiente.

La reacción de iniciación en el caso de los metales alcalinos ocurre por un mecanismo de transferencia de electrones. Los procesos de transferencia que involucran a un donador metálico, D, y al monómero, M, se expresan como se muestra en seguida⁽¹⁵⁾:



ANTECEDENTES
1. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

Para el caso de los compuestos organolitio la reacción de iniciación implica un ataque nucleofílico directo, como se muestra en el siguiente esquema⁽⁴⁰⁾:



Los compuestos organolitio se encuentran asociados formando agregados, debido a que son compuestos deficientes en electrones; los átomos de litio tienen más orbitales de energía disponibles que electrones, lo que los lleva a formar agregados en los cuales ocurra la deslocalización de pares electrónicos⁽³⁰⁾. La mayoría de los compuestos organolitio son solubles en hidrocarburos y en algunas ocasiones estas disoluciones presentan turbidez, debido a la formación de alcóxidos de litio por reacciones de oxidación o hidruros de litio por reacción con humedad. La reactividad de los centros activos respecto a los monómeros varía de acuerdo a la estructura de los pares iónicos. La distancia entre el carbanión y el contraión depende de la estructura del carbanión, la naturaleza del contraión, el solvente, la presencia de aditivos y la temperatura; la combinación de todos estos factores determinará la reactividad del organolitio y, por ende, del sistema⁽³⁰⁾.

La importancia de los compuestos organolitio como iniciadores de la polimerización de dienos radica en su capacidad de producir polímeros con un bajo porcentaje de adiciones 1,2. Como se aprecia en la siguiente tabla, entre los metales alcalinotérreos, el litio es el único capaz de polimerizar dienos con una alta proporción de la microestructura 1,4-⁽²⁵⁾. En general, la proporción de adiciones 1,4- es mayor cuando el contraión es litio y disminuye al aumentar el carácter electropositivo del metal alcalino⁽³¹⁾.

Tabla TA1. Microestructura del polibutadieno como función del contraión en ausencia de solventes

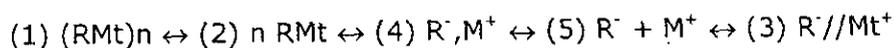
| Contraión | Temperatura (°C) | Microestructura | | |
|-----------|------------------|-----------------|-----------|-----|
| | | 1,4-cis | 1,4-trans | 1,2 |
| Li | 70 | 35 | 52 | 13 |
| Na | 50 | 10 | 25 | 65 |
| K | 50 | 15 | 40 | 45 |
| Rb | 60 | 7 | 31 | 62 |
| Cs | 60 | 6 | 35 | 59 |

La importancia de los polidienos con alta proporción de microestructura 1,4- radica en su baja temperatura de transición vítrea, responsable de las buenas propiedades elastoméricas de éstos materiales a temperatura ambiente.

Solventes

Los solventes empleados en la polimerización aniónica deben ser inertes respecto a los sitios activos (carbaniones). Esta condición excluye el uso de todos aquellos solventes altamente electrofílicos como los ésteres, los alcoholes y las cetonas. En el caso de las polimerizaciones de monómeros diénicos o estirénicos normalmente se emplean alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos y éteres⁽²⁵⁾.

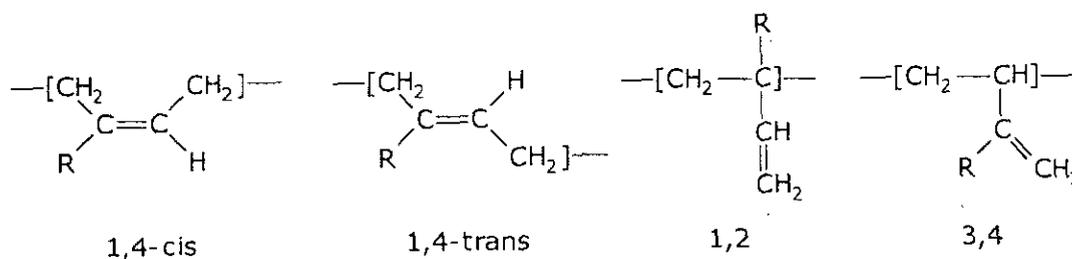
Como ya se mencionó, las características cinéticas de la reacción de polimerización están fuertemente influenciadas por la interacción catión-anión, la cual es afectada por el poder de solvatación del disolvente. En hidrocarburos, los compuestos organolitio existen como agregados (1) o en su forma disociada (2); mientras que en solventes polares, es necesario considerar que también estarán presentes como pares iónicos (4), iones libres (5) y solvatados (3). Al aumentar la fuerza de interacción solvente-catión, que se traduce en un alargamiento del enlace catión-anión, los iones pasarán de su forma agregada (1) a pares iónicos solvatados (3).



Este fenómeno de solvatación no es solamente producto de la interacción electrostática entre un ion con carga positiva y una molécula de solvente polarizada o polarizable, sino también de la capacidad de los cationes para aceptar electrones de solventes, considerados como bases de Lewis⁽³⁰⁾.

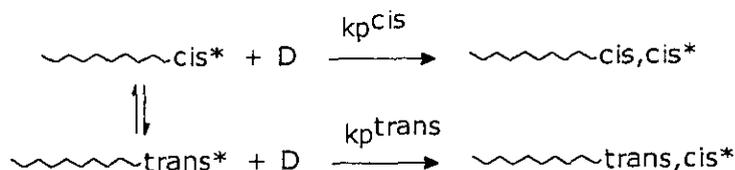
Modificadores

Los 1,3-dienos de la forma general $CH_2=C(R)-CH=CH_2$ pueden polimerizar en cuatro modos diferentes:



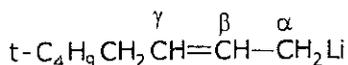
En el seno de hidrocarburos, la polimerización de dienos a partir de compuestos organolitio favorece la adición 1,4-cis y 1,4-trans con respecto a la adición 1,2-. Aparte de la naturaleza del contraión, se ha reportado⁽²⁵⁾ que la concentración del iniciador y la del monómero también afectan la microestructura del polímero. Worsfold y Bywater⁽²⁵⁾ explicaron ésta dependencia de la concentración sobre la microestructura considerando que, en la adición de un compuesto organolitio a un dieno, la punta terminal recién formada tiene la forma 1,4-cis y se encuentra en equilibrio con el isómero 1,4-trans. Esta isomerización, que ocurre en la forma asociada del organolitio, compete con la reacción de propagación en cada paso de la reacción, como se ilustra en el siguiente esquema.

ANTECEDENTES
1. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

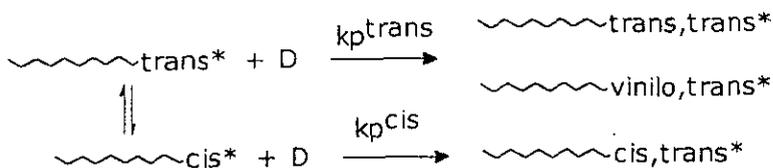


Cuando la concentración de puntas activas es considerablemente mayor que la concentración de monómero, la reacción de isomerización compite fuertemente con la de propagación, mientras que a altas concentraciones de monómero no existe competencia entre ambas. Al comparar las velocidades de propagación y de isomerización del poliisoprenillitio en heptano a 0°C, se encontró que $R = k_p^{\text{cis}}/k_p^{\text{trans}} = 8$, de tal forma que el alto contenido de enlaces 1,4-cis es consecuencia de que la reacción de adición de monómero a las cadenas con la punta terminal cis ocurre 8 veces más rápido que a aquellas con la punta terminal trans. En el caso del polibutadienillitio $R=2$ y de ahí que la fracción de enlaces cis del PB sea menor a aquella del PI. Este mecanismo resulta muy útil para explicar el alto contenido de enlaces 1,4-cis de poliisopreno y del polibutadieno, sin embargo no aclara porqué en ambos casos ocurren adiciones 1,2-.

Las bases de Lewis, aun en cantidades pequeñas (comparables a la concentración de organolitio) tienen un efecto dramático en la microestructura de polidienos, entendida ésta como la cantidad relativa de enlaces 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2 para el polibutadieno. Como se verá más adelante, en presencia de N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina (TMEDA), los compuestos organolitio disminuyen su grado de agregación, dando lugar a especies más reactivas. En medios polares o en presencia de modificadores, como la TMEDA, aumenta el contenido de enlaces 1,2 en la macromolécula. Estudios de la distribución de carga en carbaniones alílicos asimétricos han revelado que en medios polares o en presencia de bases de Lewis existe mayor carga negativa en el carbono γ , dando lugar así a un aumento en la cantidad de enlaces 1,2.



El efecto de las bases de Lewis sobre la estereoquímica de la polimerización también se puede interpretar de manera semejante al mecanismo propuesto para la reacción en el seno de hidrocarburos. A diferencia de la polimerización en hidrocarburos, en la cual la especie primeramente formada tiene una conformación 1,4-cis, en presencia de bases de Lewis, la forma de la punta terminal que primero se forma es 1,4-trans. La formación de enlaces vinílicos surge como consecuencia de la adición a ésta última forma, aumentando así el porcentaje de adiciones del tipo 1,2 a lo largo de la macromolécula⁽²⁵⁾.



FUNCIONALIZACIÓN

Generalidades

La funcionalización de un polímero consiste en una modificación química que tiene por objeto adicionarle a la macromolécula uno o mas grupos funcionales, tales como, -COOH, -OH y -NR₂⁽¹⁹⁾. Como se mencionó anteriormente, la polimerización aniónica es el mejor método para obtener polímeros con estructuras bien definidas con un buen control de parámetros tales como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la funcionalización de cadena⁽²⁵⁾. En la polimerización aniónica existen dos métodos de funcionalización: (i) por reacciones de terminación y (ii) mediante el uso de iniciadores funcionalizados ó funcionalización por iniciación.

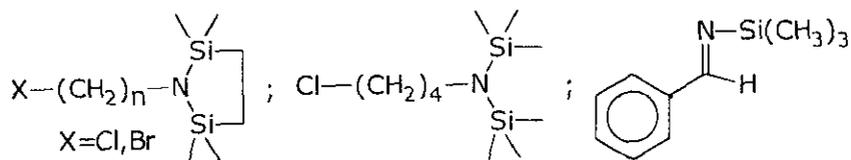
Funcionalización por terminación

En éste método, que es el mas comúnmente empleado, una vez concluida la polimerización, el polímero activo se hace reaccionar con un compuesto electrofílico el cual le proporciona el grupo funcional deseado. En la reacción mostrada a continuación se esquematiza la funcionalización por terminación, donde P⁻ representa al polímero activo, X-Y es el funcionalizador y P-X representa al polímero funcionalizado.

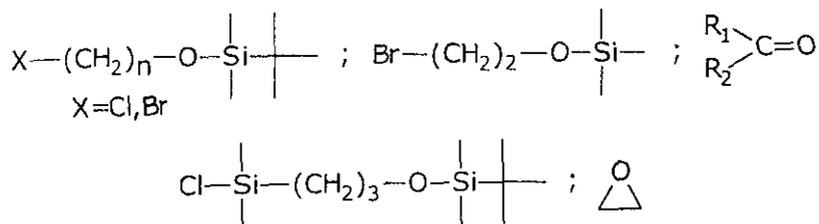


En seguida se presentan algunos de los muchos ejemplos de grupos funcionales que se han empleado en reacciones de funcionalización por terminación:

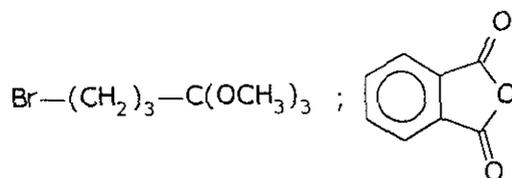
1. Grupo funcional: Amina primaria (-NH₂)⁽³⁷⁾



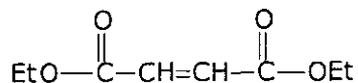
2. Grupo funcional: Hidroxilo (-OH)^(22,26)



3. Grupo funcional: Carboxilo (-COOH)⁽²²⁾



4. Grupo funcional: Anhídrido⁽²⁷⁾

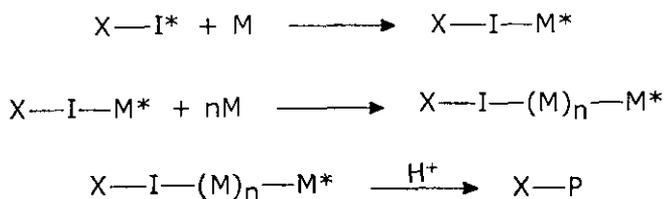


La principal desventaja de éste método de funcionalización es que algunas reacciones no son cuantitativas, por lo que el producto final será una mezcla de moléculas funcionalizadas y no-funcionalizadas, en una proporción que es difícil conocer y cuya separación seguramente resultará problemática; sin embargo, bajo condiciones de reacción óptimas (polaridad del medio y temperatura) es posible obtener polímeros con un alto grado de funcionalización (>80%). La eficiencia de la funcionalización está también fuertemente influenciada por la forma de adición de los reactivos, la viscosidad del medio y el peso molecular del polímero.

Si el iniciador empleado en la polimerización no es funcionalizado (por ejemplo el n-butillitio, sec-butillitio, etc.) este método únicamente permitirá obtener polímeros funcionalizados en un solo extremo, el extremo terminal (ω), por lo que cada molécula únicamente poseerá un grupo funcional. En cambio, si el iniciador es bifuncional como es el caso del producto de la reacción entre naftaleno y litio, la reacción de terminación dará moléculas funcionalizadas en ambos extremos con el mismo grupo (telequéticas). La desventaja del uso de iniciadores bifuncionales es que durante la reacción de funcionalización en algunos casos llega a presentarse la formación de un pseudogel⁽¹⁰⁾, lo cual dificulta el proceso de mezclado. Otra singularidad de éste método es que la reacción de funcionalización por terminación es una reacción de desactivación del polímero, que elimina la posibilidad de que ocurran reacciones subsecuentes.

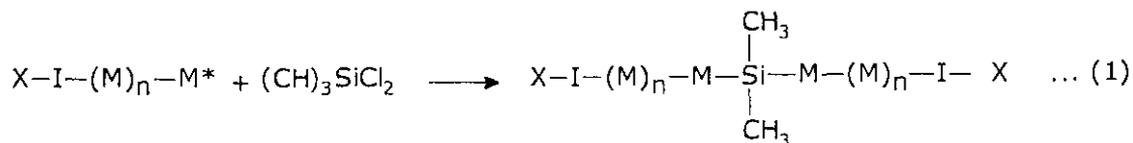
Funcionalización por iniciación

Mediante el uso de iniciadores funcionalizados es posible obtener polímeros funcionalizados en el extremo inicial de la cadena ó α -funcionalizados. El esquema general de éste tipo de funcionalización se muestra en seguida, donde X-I* representa el iniciador funcionalizado, M el monómero y X-P el polímero funcionalizado desactivado:



La utilidad de los iniciadores funcionalizados radica en que cada molécula de iniciador dará lugar a una macromolécula asegurando un 100% de funcionalización independientemente del peso molecular, la viscosidad, las condiciones de mezclado y la estabilidad de la punta terminal de la cadena. Los polímeros sintetizados mediante este método están funcionalizados en el extremo inicial de la cadena, mientras que en el extremo final mantienen su carácter activo, abriendo la posibilidad de que ocurran reacciones subsecuentes, como la polimerización de otro monómero, una reacción de acoplamiento o una funcionalización por terminación. Como se muestra en el siguiente

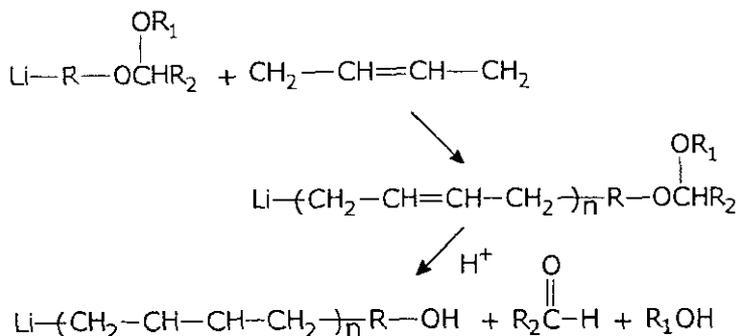
esquema, a diferencia de la funcionalización por terminación, el uso de iniciadores funcionalizados permite obtener polímeros con dos grupos funcionales iguales mediante una reacción de acoplamiento (telequélidos, reacción 1) o distintos (bifuncionales, reacción 2), dependiendo del reactivo de terminación.



Los iniciadores funcionalizados de mayor interés son aquellos con grupos hidroxilo, amina primaria y estaño⁽¹⁷⁾. Debido a que éstos son inestables respecto a los compuestos organolitio, es necesario utilizar grupos protectores que sean fácilmente eliminables una vez concluida la polimerización.

Iniciadores funcionalizados con un grupo hidroxilo

Los alquil acetales de litio (ver siguiente esquema) son iniciadores con un grupo funcional hidroxilo protegido, a partir de los cuales se pueden producir polibutadienos con baja polidispersidad (1.05-1.08) y, una vez terminada la polimerización, dan lugar fácilmente al polímero funcionalizado con un grupo -OH con altos porcentajes de funcionalización (87%-102%)^(17,5). Sin embargo, el uso de éstos iniciadores es limitado debido a que son solubles únicamente en solventes polares como el dietiléter⁽⁴⁾.



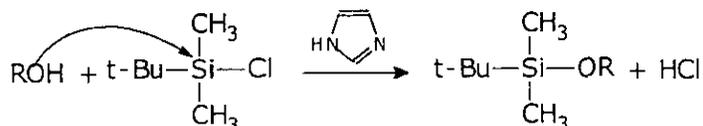
Otro grupo protector comúnmente empleado para la síntesis de iniciadores funcionalizados con un grupo hidroxilo es el trialquilsililo⁽⁹⁾; la protección de alcoholes en forma de trialquilsililéteres ha sido catalogada como uno de los métodos más útiles, debido a la facilidad de introducción del grupo protector, su estabilidad hacia reactivos básicos y medianamente ácidos⁽²⁸⁾ y su facilidad de remoción. La estabilidad de este grupo protector frente a compuestos organolitio ha sido comprobada en un gran número de estudios de polimerización de poliestirenos funcionalizados con grupos funcionales como -OH, -CHO, -NH₂, -COOH⁽¹⁶⁾.

Dentro de los trialquilsililo, el grupo protector más común y más económico es el trimetilsililo^(9,24,18). La introducción de este grupo se hace mediante la reacción del

ANTECEDENTES
2. FUNCIONALIZACIÓN

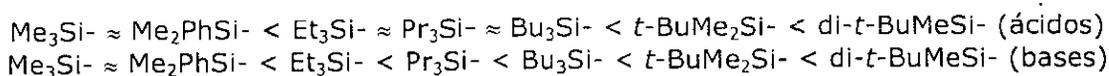
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ con el alcohol en presencia de una base débil como la trietilamina (Et_3N). Una vez que la secuencia de reacciones han sido llevadas a cabo, el grupo protector se remueve mediante el uso de ácido diluido⁽¹⁸⁾.

El $t\text{-BuMe}_2\text{Si-}$, que es un grupo protector mas estable que el $\text{Me}_3\text{Si-}$, se produce mediante la reacción de un alcohol con una mezcla de $t\text{-BuMe}_2\text{SiCl}$ e imidazol como catalizador, tal como se muestra en el siguiente esquema⁽³⁵⁾.



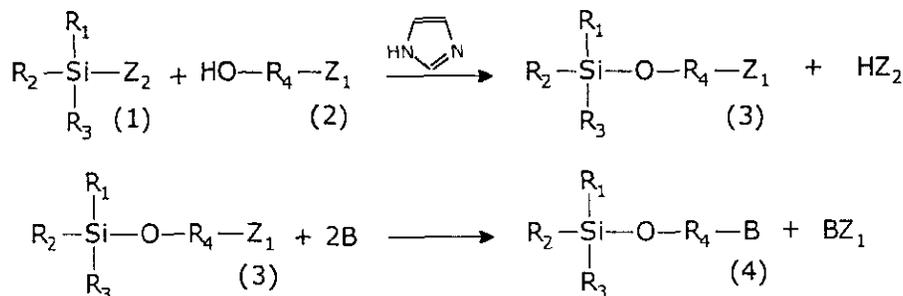
La desprotección de éste grupo, al igual que en el caso del trimetilsililo, ocurre fácilmente por la reacción con un ácido en un medio polar. A pesar de que el método de desprotección del $t\text{-BuMe}_2\text{Si-}$ mas reportado es mediante la reacción con fluoruro de tetrabutilamonio en THF^(32,28,24,18), la hidrólisis también se puede llevar a cabo con ácidos acuosos diluidos que son de menor costo y menos tóxicos que $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ ^(33,34).

La naturaleza de los sustituyentes del átomo de silicio afectan fuertemente la reactividad de estos grupos protectores; en general, el tamaño del sustituyente se ha relacionado directamente con la rapidez de desprotección; los sustituyentes más pequeños son los mas fácilmente atacables bajo condiciones ácidas, como lo muestra el siguiente orden de estabilidad de trialquilsililéteres hacia la hidrólisis catalizada por ácidos y bases⁽²⁴⁾:



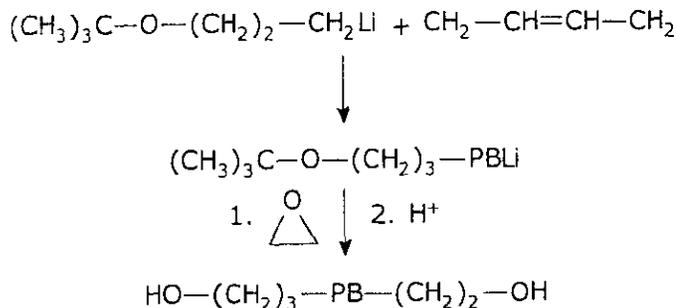
La gran estabilidad que caracteriza al grupo trialquilsililo ha sido utilizada para la síntesis de polímeros α -funcionalizados, mediante el uso de iniciadores protegidos que contienen dicho grupo. La preparación de los iniciadores funcionalizados con un grupo hidroxilo protegido se lleva a cabo en dos reacciones⁽³²⁾, como se muestra en el siguiente esquema. La primera de ellas, como se mencionó anteriormente, ocurre entre un halogenuro de silicio (1) y un alcohol (2), dando como resultado un compuesto organosiloxi-halogenuro (3); ésta reacción ocurre en presencia de una base, como el imidazol, para neutralizar al halogenuro de hidrógeno (HZ_2), derivado de la reacción⁽³⁶⁾. En el esquema siguiente Z_1 y Z_2 representan halógenos y pueden ser iguales o diferentes, pero de preferencia cloro. El segundo paso de la reacción ocurre entre el compuesto (3) y un metal alcalino B en un solvente inerte, formando el compuesto organoalcalino con un grupo hidroxilo protegido (4). R_1 , R_2 y R_3 generalmente son sustituyentes hidrocarbonados saturados de 1 a 10 átomos de carbono; R_4 , el grupo espaciador, es del tipo $-(\text{CH}_2)_m-$ donde m es un íntegro de 3 a 15^(32,33,34).

ANTECEDENTES
2. FUNCIONALIZACIÓN



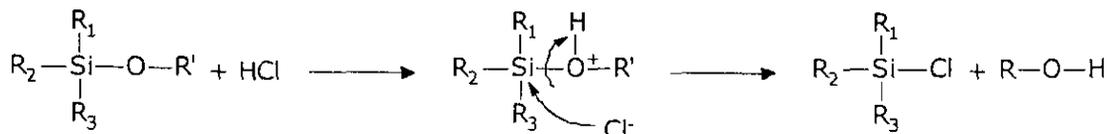
La estabilidad de estos iniciadores dependerá del tamaño de los sustituyentes R_1 - R_3 pero más aún del tamaño del 'grupo espaciador' R_4 . Éste grupo debe ser lo suficientemente largo para evitar que el siloxi interfiera con la punta carbaniónica, pero no tan largo que aumente considerablemente el tamaño de la punta terminal⁽³²⁾. El tamaño de R_4 determinará la temperatura máxima de reacción; por ejemplo, cuando $R_4 = C_3, C_8$ ⁽³⁴⁾ la temperatura de polimerización es mayor que si $R_4 = C_4, C_5$ y C_6 ⁽³²⁾. Esta inestabilidad de los iniciadores a altas temperaturas, que resulta en desactivación y por ende en un aumento en el peso promedio y un ensanchamiento en la distribución de pesos moleculares, se puede explicar por la formación de anillos intramoleculares⁽³⁴⁾. Estos iniciadores han sido utilizados para polimerizar 1,3-butadieno e isopreno en hidrocarburos, obteniendo polímeros con alta proporción de microestructura 1,4- de bajos y altos pesos moleculares y con distribuciones de pesos moleculares estrechas (<1.2). Se han producido polímeros telequéricos a partir de éstos iniciadores, por reacción con óxido de etileno o por acoplamiento con diclorodimetilsilano; las reacciones de desprotección se efectuaron utilizando ácido metanosulfónico o $Bu_4N^+F^-$ en un medio polar^(32,33,34).

Como los resultados para el caso de los iniciadores protegidos con un grupo trialquilsililo fueron favorables, y debido a que los derivados de silicio son más costosos que los de carbono, se estudió la polimerización de 1,3-butadieno e isopreno utilizando un iniciador funcionalizado protegido con un grupo t-butilo (ver siguiente esquema). Este iniciador es soluble en hidrocarburos y produjo polibutadienos α - y α,ω -funcionalizados de alto contenido de enlaces 1,4- y baja polidispersidad (<1.09)⁽¹⁷⁾.



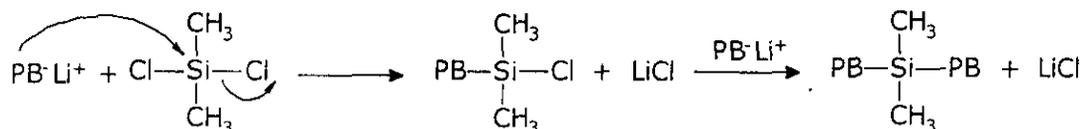
ANTECEDENTES
2. FUNCIONALIZACIÓN

La reacción de desprotección de compuestos organosilicio con ácidos, descrita como "electrofílica" no ocurre por un ataque electrofílico al silicio sino que consiste en la activación electrofílica del grupo saliente, con un ataque nucleofílico concertado o subsecuente al silicio ⁽¹²⁾, como lo muestra el siguiente esquema para la desprotección con ácido clorhídrico.



Peters reporta la desprotección del grupo t-butildimetilsililo por simple precipitación del polímero funcionalizado en metanol ⁽²³⁾.

Una de las reacciones comúnmente utilizadas para obtener polímeros telequéricos a partir de iniciadores funcionalizados es mediante reacciones de acoplamiento con clorosilanos. Esta reacción ocurre por el ataque nucleofílico al átomo de silicio (S_N2) como se muestra en el siguiente esquema.



Como en todas las reacciones de sustitución nucleofílica de segundo orden, la eficiencia del acoplamiento dependerá de la basicidad del grupo saliente, el impedimento estérico del sustrato y el impedimento del nucleófilo. Generalmente al aumentar el tamaño de la punta carbaniónica disminuye el grado de acoplamiento como se comprobó mediante estudios con poliestiril, poliisoprenil y polibutadienillitio. Estos estudios revelaron que bajo las mismas condiciones de reacción, el acoplamiento del polibutadienillitio con tetraclorosilano presenta grados y porcentajes de acoplamiento mayores que los otros dos debido al impedimento estérico del carbanión ⁽²⁵⁾.

FENÓMENOS DE AGREGACIÓN EN COMPUESTOS ALQUILLITIO

En la polimerización aniónica los fenómenos de agregación que caracterizan a los compuestos alquillitio son importantes durante las etapas de iniciación, propagación y terminación. Dado que el grado de agregación de un compuesto organolitio determinará su reactividad es necesario establecer la influencia de todos los factores que lo afectan.

Generalidades

Los compuestos de litio son los más importantes de los derivados organometálicos del grupo IA; son compuestos deficientes en electrones que se encuentran asociados formando agregados para llenar sus orbitales de baja energía⁽³⁰⁾. Los compuestos organolitio derivados de hidrocarburos saturados son nucleófilos extremadamente fuertes que existen como agregados en estado sólido, gaseoso y en disoluciones de hidrocarburos; generalmente se encuentran formando tetrámeros ($n=4$), hexámeros ($n=6$) y agregados mayores. Además, en el seno de hidrocarburos, son capaces de polimerizar 1,3-dienos en polidienos de alta microestructura 1,4-⁽²⁵⁾.

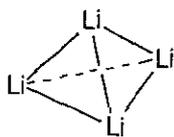
Aunque existe gran controversia respecto a la naturaleza iónica ó covalente del enlace C-Li, lo cierto es que la polaridad de dicho enlace coloca una alta densidad electrónica sobre el carbón, y es esta distribución de carga la responsable de la fuerte nucleofilicidad y basicidad que caracteriza a estos compuestos⁽¹⁾. A pesar de que presentan un carácter covalente, los derivados organometálicos de litio reaccionan como carbaniones derivados de hidrocarburos simples, se protonan rápidamente con cualquier compuesto que posea un grupo ácido, por ejemplo, alcoholes y aminas primarias⁽¹⁸⁾.

Fenómenos de agregación en compuestos alquillitio

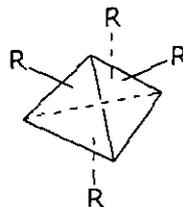
Mediciones de propiedades coligativas y análisis de RMN a baja temperatura han demostrado que los compuestos organolitio se encuentran formando agregados, debido a su naturaleza de compuestos deficientes en electrones. En hidrocarburos, los compuestos organolitio simples (sin ramificaciones) existen como hexámeros y al presentar ramificaciones en los carbonos α - y β - el grado de asociación disminuye, dependiendo de la voluminosidad del grupo y del solvente: solventes saturados favorecen la formación de hexámeros mientras que en benceno la especie más estable es tetramérica⁽⁸⁾. El caso extremo es el t-butillitio el cual, debido a la voluminosidad del grupo alquilo, se encuentra formando tetrámeros⁽²⁵⁾.

Estudios espectroscópicos han permitido proponer modelos de las especies asociadas, en los cuales los hexámeros y tetrámeros se construyen en base a un núcleo de átomos de litio, situados en los vértices de un octaedro o de un tetraedro, como se muestra en la figura siguiente⁽²⁵⁾.

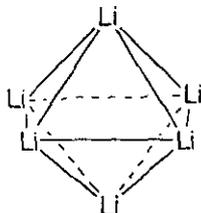
3. FENÓMENOS DE AGREGACIÓN EN COMPUESTOS ALQUILLITIO



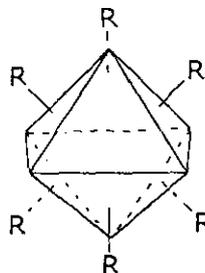
Tetraedro de átomos de litio



Arreglo de los grupos alquilo en un tetramero



Octaedro de átomos de litio



Arreglo de los grupos alquilo en un hexámero

En la ilustración anterior, los carbonos α - están localizados por encima de las caras de las figuras, cada uno coordinado en cierta medida a los tres átomos de litio ubicados las esquinas de la cara correspondiente. Para la especie tetramérica, el número de grupos alquilo es equivalente al número de caras, de tal forma que el núcleo de litio se encuentra completamente protegido. El octaedro formado por asociación en hexámeros se caracteriza porque existen dos caras más que grupos alquilo. La forma del agregado hexamérico permite explicar la formación de complejos entre el hexámero y dos moléculas de bases de Lewis tales como la trietilamina y el etóxido de litio⁽²⁹⁾.

Con la finalidad de encontrar alguna relación entre el grado de agregación y la forma del grupo alquilo se han realizado pruebas de punto de congelación y de la disminución en la presión de vapor de disoluciones de algunos compuestos organolitio⁽²⁾. Los compuestos que se analizaron se eligieron porque proporcionan una variedad de configuraciones estructurales en el grupo alquilo; los resultados se presentan en la tabla TA2.

Tabla TA2. Estados de agregación de compuestos organolitio.

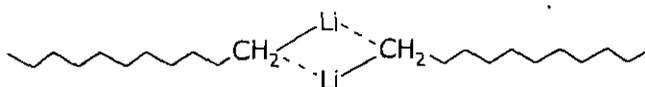
| Compuesto | n | N |
|--------------------|------------------|-----------------|
| | Ciclohexano | Benceno |
| C_2H_5Li | 6 | 6.1 |
| $n-C_4H_9Li$ | 6.2 (0.002-0.5m) | 6 |
| $i-C_3H_7Li$ | 4.0 (< 0.03m) | 4.0 (< 0.1m) |
| | > 4.0 (> 0.03m) | > 4.0 (> 0.1m) |
| $(CH_3)_3SiCH_2Li$ | 6 (0.002-0.05m) | 4.0 (< 0.06m) |
| | | > 4.0 (> 0.06m) |
| $sec-C_4H_9Li$ | 4 | 4 |
| $t-C_4H_9Li$ | - | 4 |

m = Concentración molar del alquillitio

3. FENÓMENOS DE AGREGACIÓN EN COMPUESTOS ALQUILLITIO

Los resultados de éste y otros análisis permitieron concluir que cuando el requerimiento estérico del grupo alquilo es pequeño los compuestos organolitio prefieren encontrarse formando hexámeros y al aumentar el requerimiento la especie mas estable es el tetrámero⁽²⁾. Sin embargo, también se ha considerado que el grado de agregación del compuesto depende no solamente del disolvente sino también de la concentración.

En hidrocarburos, el poliestirililitio y los polidienililitios (butadienil e isoprenil) se encuentran agregados principalmente en dímeros, como muestra la siguiente figura⁽²⁵⁾.



El polibutadienililitio se encuentra agregado en dímeros, y hasta en tetrámeros dependiendo del peso molecular, la concentración, la temperatura y el solvente. Mediciones de dispersión de luz en ciclohexano han permitido determinar⁽²⁵⁾ que el grado de asociación del polibutadienililitio depende del tipo de solvente (polaridad), la presencia de bases de Lewis, la concentración y el peso molecular del polímero; así polibutadienililitios de pesos moleculares de 22×10^3 y 322×10^3 se encontraban formando tetrámeros para concentraciones de $4.2 \times 10^{-6} \text{M}$ a $7.6 \times 10^{-4} \text{M}$, mientras que en THF ($1.9 \times 10^{-3} \text{M}$) dichas cadenas se encuentran completamente disociadas.

Efectos de la polaridad del solvente y de la presencia de modificadores de microestructura en los fenómenos de agregación

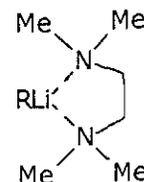
Las bases de Lewis ejercen un efecto dramático en el grado de asociación de los compuestos organolitio, debido a que coordinan a los átomos de litio, modificando el carácter iónico del enlace carbono-litio, activando así al carbanión. En general, el grado de asociación disminuye en presencia de solventes polares y bases de Lewis, independientemente de la naturaleza del organolitio (ver tabla TA3). Así, los compuestos alquillitio, que en hidrocarburos están presentes como hexámeros, se asocian en tetrámeros y agregados menores en presencia de aminas y éteres. En solventes polares, una disminución en la temperatura promueve una disminución en el grado de asociación; por ejemplo el n-butillitio se encuentra formando dímeros y trímeros en THF a -108°C .

Tabla TA3. Estados de agregación de compuestos organolitio en solventes polares.

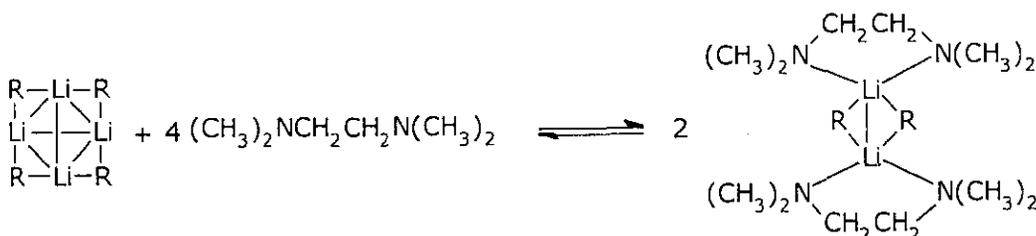
| Compuesto | n en THF | n en Et ₂ O |
|--------------------------------------|----------|------------------------|
| C ₂ H ₅ Li | - | 4 |
| n-C ₄ H ₉ Li | 2.4-2.8 | 4 |
| sec-C ₄ H ₉ Li | 1.1 | - |
| t-C ₄ H ₉ Li | 1.1 | - |

3. FENÓMENOS DE AGREGACIÓN EN COMPUESTOS ALQUILLITIO

Estudios de los espectros de RMN de ^1H y ^7Li del sistema *n*-butillitio:TMEDA sugieren la formación de un complejo de cinco miembros en una relación 1:1 como se muestra en el siguiente esquema. El par iónico se encuentra solvatado por la diamina, lo que provoca un aumento en la reactividad del anión⁽³⁰⁾.



Otros estudios de tetrámeros revelan que, no se forma la especie monomérica, sino que la diamina (TMEDA) compleja al agregado para formar dímeros, como se muestra en seguida⁽¹⁸⁾.



Como en el caso de los compuestos organolitio "pequeños", la presencia de solventes polares y/o bases de Lewis disminuyen el grado de agregación de compuestos organolitio poliméricos o, en el caso extremo promueven la disociación a especies monoméricas simples.

Mediante estudios calorimétricos, basados en el calor de interacción (ΔH , kcal/mol) a 25°C , se ha determinado un orden de basicidad en sistemas diluidos de hidrocarburos a bajas relaciones de [base de Lewis]:[litio]⁽³⁰⁾.



Se ha reportado el siguiente orden $\text{THF} > 2\text{-CH}_3\text{THF} > 2,5(\text{CH}_3)_2\text{THF} > \text{Et}_2\text{O} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Así mismo, las magnitudes de las entalpías de interacción se ordenaron como: $((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li})_6 > ((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li})_4 > (i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Li})_4 > (n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li})_6 \approx (\text{C}_2\text{H}_5\text{Li})_6 > (t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li})_4$.

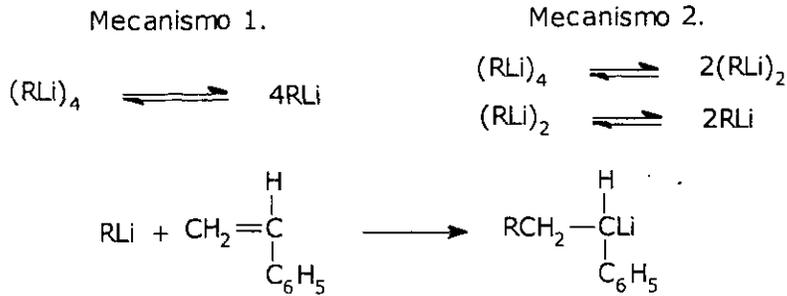
Esta misma prueba se hizo para compuestos poliméricos organolitio y se encontró una disminución de la entalpía de interacción en el siguiente orden: $\text{TMEDA} > \text{THF} > 2,5(\text{CH}_3)_2\text{THF} > \text{dioxano} > \text{Et}_3\text{P} > \text{Et}_2\text{O} \approx \text{Et}_3\text{O}$.

Reactividad de las especies agregadas

La reactividad de los compuestos alquillitio como iniciadores de la polimerización aniónica depende también de la naturaleza del disolvente que se use. Por ejemplo, en benceno la cinética de la reacción de iniciación de estireno con *sec*-butillitio presenta una dependencia de $\frac{1}{4}$ con respecto al organolitio; este resultado coincide con el inverso del estado de agregación del *sec*-BuLi en benceno ($n=4$). El orden fraccional observado en éste y en otros sistemas se ha explicado considerando que el paso determinante es la reacción de disgregación (Mecanismo 1) y que la especie organolitio monomérica es la que reacciona con el monómero, como se presenta en el siguiente esquema. Sin embargo, estudios de la energía de activación proponen que la formación

3. FENÓMENOS DE AGREGACIÓN EN COMPUESTOS ALQUILLITIO

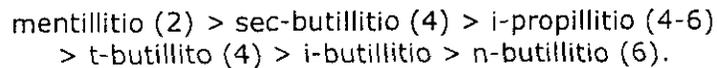
de la especie organolitio monomérica ocurre mediante una serie de pasos (Mecanismo 2).



A diferencia del comportamiento observado en el caso de benceno, en solventes alifáticos, el comportamiento cinético de la reacción de iniciación no muestra órdenes relacionados al grado de agregación de los iniciadores. Como se presenta en el siguiente esquema, en éste tipo de solventes, el proceso de iniciación se considera que consiste simplemente en una reacción directa entre el monómero y la especie asociada formando una especie con reactividad diferente.



Por lo tanto, en solventes alifáticos (ciclohexano) la especie agregada tiene la posibilidad de iniciar la polimerización y en general, los compuestos alquillitio menos asociados (ó asociados en un menor grado) son mas reactivos que las especies mas asociadas. En el caso de la polimerización de dienos el orden de reactividad es el siguiente (el grado de asociación se indica entre paréntesis):



REACCIONES DE DERIVADOS ORGÁNICOS DE LITIO CON COMPUESTOS CARBONÍLICOS

En la síntesis aniónica de polímeros funcionalizados se aprovecha la reactividad de los compuestos poliméricos organolitio respecto a los compuestos carbonílicos para obtener polímeros ω -funcionalizados con un grupo $-\text{COOH}$, también conocidos como polímeros carboxilados. La importancia de los carboxilados radica en sus diversas aplicaciones, por ejemplo, los polímeros butadiénicos carboxilados se emplean como adhesivos, selladores y modificadores del impacto debido a que la presencia del grupo funcional aumenta su compatibilidad con otros materiales. En el caso de las llantas, los polímeros carboxilados aumentan la compatibilidad con el negro de humo logrando de ésta forma un mejor mezclado⁽³⁸⁾.

Generalidades

La reactividad de los compuestos carbonílicos está determinada por la presencia del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). El átomo de carbono del carbonilo que está hibridizado en sp^2 , se encuentra unido a otros tres átomos mediante enlaces σ y el orbital p restante se sobrepone con un orbital p del oxígeno formando un enlace π . El átomo de carbono y los tres átomos unidos directamente a él se encuentran en el mismo plano con ángulos de enlace de 120° , formando una estructura coplanar trigonal^(35,39).



En los compuestos carbonílicos existe una fuerte distribución de carga entre el oxígeno y el carbono del carbonilo. Dado que el oxígeno es más electronegativo que el carbono, el enlace $\text{C}=\text{O}$ se encuentra polarizado en la dirección C^+O^- y como se muestra en la siguiente figura, la contribución por resonancia del grupo carbonilo favorece la distribución de carga en éste sentido.



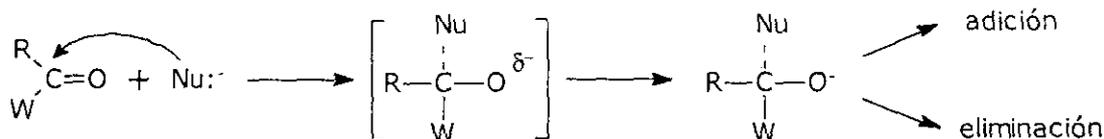
Los compuestos carbonílicos comúnmente se dividen en tres grupos: (i) los aldehídos y las cetonas, (ii) los ácidos carboxílicos y (iii) los derivados de ácidos carboxílicos (halogenuros de ácido, amidas, ésteres y anhídridos); a éstos últimos también se les conoce como compuestos de acilo⁽³⁹⁾.

Reacciones nucleofílicas en compuestos carbonílicos

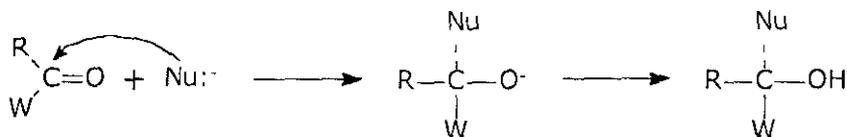
Una de las reacciones características de los compuestos carbonílicos es la sustitución nucleofílica. La susceptibilidad del ataque nucleofílico al grupo carbonilo se debe a la libertad estérica que presenta el carbono del carbonilo y a la capacidad del oxígeno del carbonilo para acomodar un par de electrones del doble enlace carbono-oxígeno, aún a expensas de quedar cargado negativamente⁽⁴⁰⁾.

Las reacciones nucleofílicas en el grupo carbonilo se dividen en dos pasos. El primer paso es el ataque nucleofílico al carbono del carbonilo, formando un intermediario tetraédrico (carbono tetracoordinado); éste paso se favorece por la presencia de sustituyentes pequeños y de grupos que estabilizan la carga negativa. El segundo paso dependerá de la basicidad del grupo saliente :W⁽⁴⁰⁾ y, como muestra el esquema presentado a continuación, puede resultar en una reacción de adición o de eliminación.

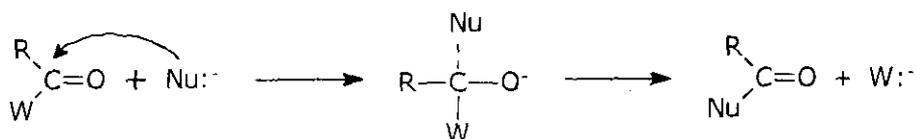
Mecanismo general del ataque nucleofílico a un compuesto carbonílico.



En el caso de aldehídos y cetonas, el intermediario tetraédrico por lo general acepta un protón formando un producto de adición, como se ilustra en el siguiente esquema.

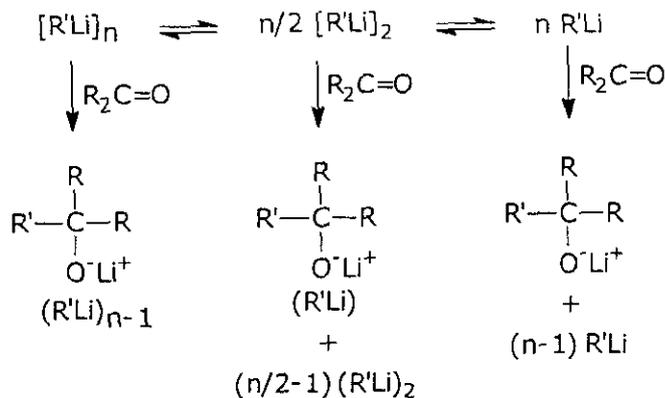


En contraste con el caso anterior, el intermediario formado a partir de un compuesto de acilo casi siempre libera a un grupo lábil, como se aprecia en el siguiente esquema, dando lugar a la regeneración del doble enlace carbono-oxígeno y a un producto de sustitución. Aunque el resultado final de esta reacción es una sustitución, a éste tipo de reacciones se les conoce como reacciones de adición-eliminación nucleofílica. Los compuestos de acilo reaccionan en esta forma porque, a diferencia de los aldehídos y las cetonas, los grupos salientes son bases relativamente débiles: -Cl, -OOCR, -OR' y -NH₂.



Reacciones de derivados orgánicos de litio con compuestos carbonílicos

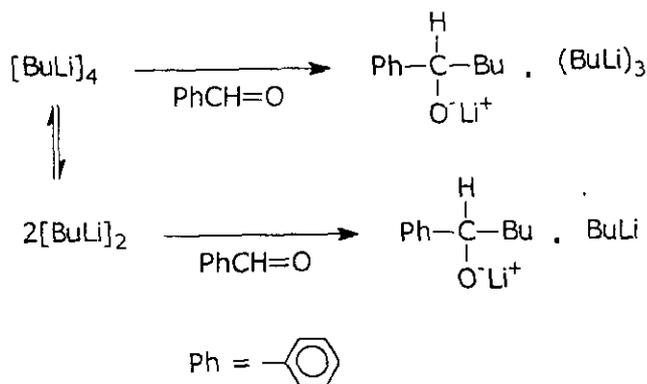
Debido a la fuerte nucleofilicidad que los caracteriza, los derivados orgánicos de litio son muy reactivos frente a la mayoría de los compuestos carbonílicos. Estudios cinéticos de la reacción entre *n*-butillitio y 3-metil-1-fenilbutanona en ciclohexano han revelado que los compuestos organolitio, en general, pueden reaccionar tanto en su forma asociada como en la monomérica⁽³⁰⁾.



A pesar de que los derivados orgánicos de litio presentan la posibilidad de reaccionar como agregados, es precisamente el grado de agregación el que determinará su reactividad con respecto a los compuestos carbonílicos. Como se verá en los siguientes ejemplos, la presencia de agregados en el caso de los aldehidos y las cetonas determinará la velocidad de reacción, mientras que para los derivados de ácidos carboxílicos promoverá la formación de productos laterales.

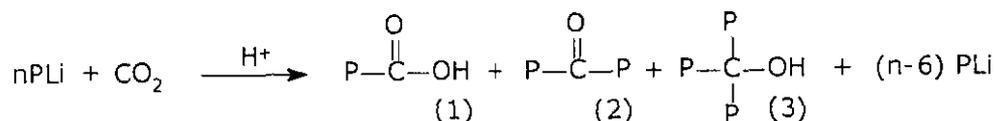
a) Reacciones con aldehidos.

Mediante el seguimiento de la reacción entre *n*-butillitio y benzaldehido a -85°C fue posible concluir que el *n*-BuLi puede reaccionar en cualquiera de sus formas agregadas y que el grado de agregación determina la velocidad de reacción. Se encontró que el dímero de *n*-butillitio es 10 veces más reactivo que el tetrámero y que conforme procede la reacción, los iones alcóxido se incorporan a los agregados de litio dando lugar a una especie con una reactividad diferente⁽¹⁸⁾.

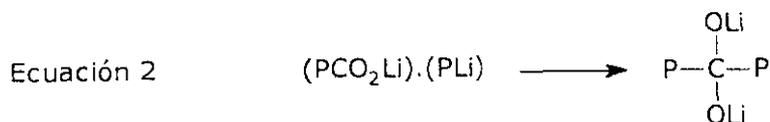
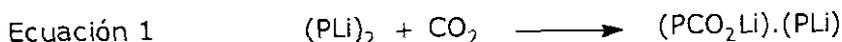


b) Reacciones con dióxido de carbono.

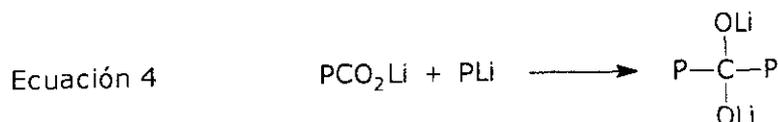
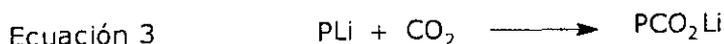
La reacción de carboxilación con dióxido de carbono, presentada en el siguiente esquema, es una de las reacciones de funcionalización más utilizadas a pesar de que presenta problemas de di y triacoplamiento. En benceno a 25°C se obtuvo de un 27-66% del polímero carboxilado (1), un 23-27% de la cetona (2) y un 7-50% del alcohol trimérico (3). Al llevar a cabo la reacción bajo las mismas condiciones excepto que en un solvente polar como THF (25% vol.) ó en presencia de TMEDA (TMEDA/Li=1-46) se obtuvo un 99% del carboxilado⁽⁴²⁾. Esta diferencia en la selectividad de la reacción se explica en términos del grado de agregación del polímero.



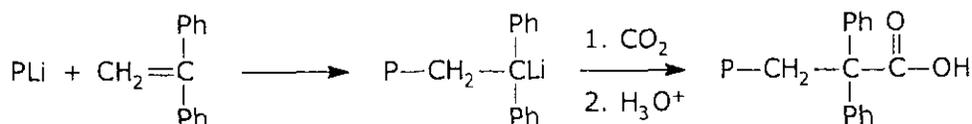
Está bien establecido que las moléculas poliméricas organolitadas se encuentran agregadas en hidrocarburos y que el grado de agregación está determinado principalmente por la polaridad del medio y/o la presencia de bases de Lewis. Si la especie dimérica es reactiva con respecto a la carboxilación, se esperaría que el primer producto (Ecuación 1) reaccionara fácilmente para formar el precursor dimérico de la cetona (Ecuación 2).



En cambio, en un medio polar, la reacción de carboxilación se lleva a cabo con especies disgregadas, y entonces la formación de la cetona (Ecuación 3) sería una reacción intermolecular que compite con la de carboxilación (Ecuación 4).



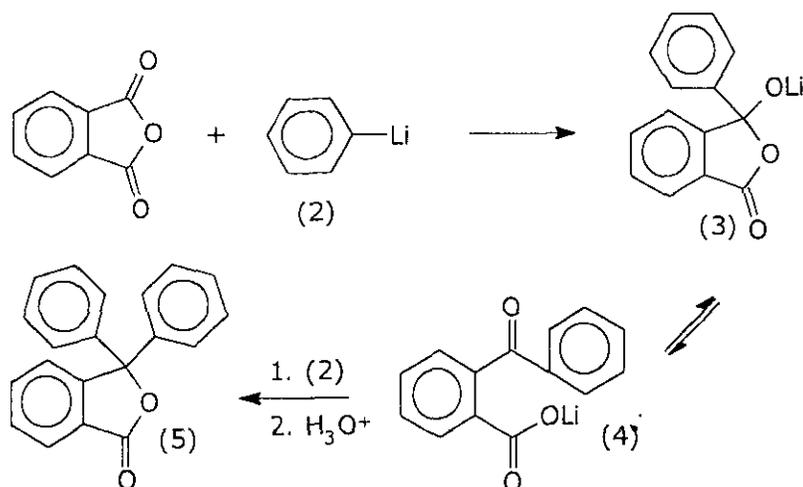
Para favorecer la funcionalización con CO₂, sin recurrir a la utilización de solventes polares, se ha buscado modificar la naturaleza estérica y electrónica de la punta carbaniónica, mediante la reacción con 1,1-difeniletileno. Los resultados revelan que el rendimiento de ésta reacción, con respecto al polímero carboxilado, es del 98% mientras que sin difeniletileno es únicamente del 47%⁽²⁵⁾. El gran impedimento estérico que ejercen los dos anillos aromáticos sobre la punta activa de la cadena tiene la misma función que la utilización de disolventes polares: disminuir el grado de agregación de las cadenas poliméricas.



c) Reacciones con anhídridos.

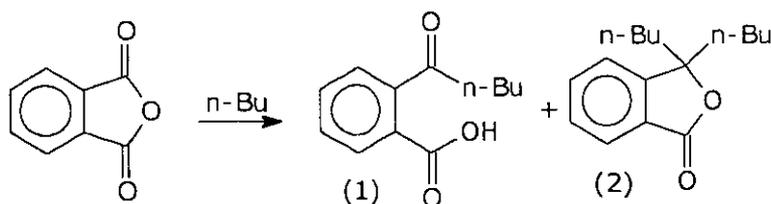
Las reacciones de funcionalización de polímeros organolitio con anhídridos son métodos alternativos para obtener polímeros con un grupo -COOH terminal, y al igual que las reacciones con aldehídos y con CO₂, están fuertemente influenciadas por el grado de agregación del reactivo organometálico.

Uno de los primeros estudios de estas reacciones fue el trabajo de Parham⁽⁴¹⁾. En él se estudió la influencia de las condiciones del medio en la reacción de fenillitio con anhídrido ftálico, la cual ocurre como se muestra en el esquema siguiente.

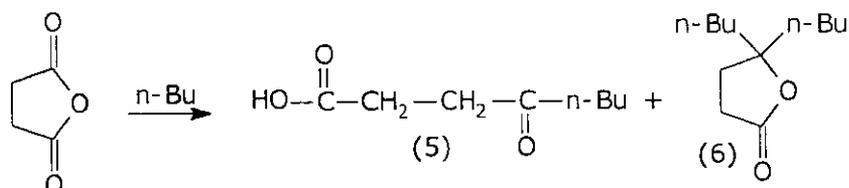
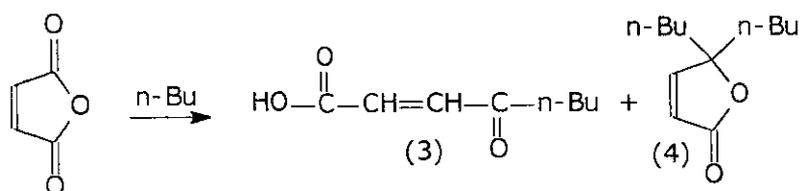


Parham encontró que se obtienen principalmente dos productos: ácido benzoilbenzoico (4) y difenilftálico (5), el rendimiento de los cuales está determinado por la temperatura, la relación anhídrido:litio, la forma de adición de los reactivos y la polaridad del medio. Por ejemplo, al adicionar 1eq. de anhídrido a 1eq. de fenillitio en hexano a -78°C el rendimiento de (5) fue del 78%, mientras que al agregar 1eq. de fenillitio a 2eq. de anhídrido en THF a -100°C se obtuvo menos de un 30% de (5)⁽⁴¹⁾.

Los resultados del estudio de la reactividad de *n*-butillitio con respecto a tres anhídridos diferentes (ftálico, maléico y succínico) mediante la identificación de productos por cromatografía de capa fina (TLC), espectroscopía en IR y titulación química revelaron que de los tres anhídridos el más reactivo hacia el *n*-BuLi es el ftálico⁽³⁸⁾. En ciclohexano a 70°C y en presencia de un exceso de anhídrido ftálico (generalmente 4eq., base litio) se obtuvieron dos productos: el ácido-2-(pentil-1'-carbonil) benzóico (1) en un 23% y el dibutilftárido (2).

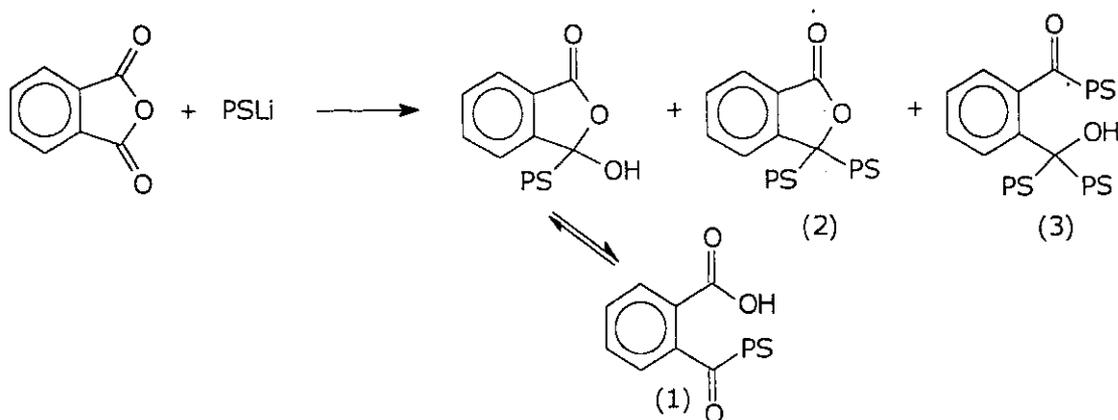


Se realizaron pruebas análogas para los dos anhídridos restantes obteniendo, al igual que en el caso anterior, el ácido y la lactona, sin embargo en éste caso los rendimientos de los productos (3) y (5) fueron tan bajos que su cuantificación resultó imposible.



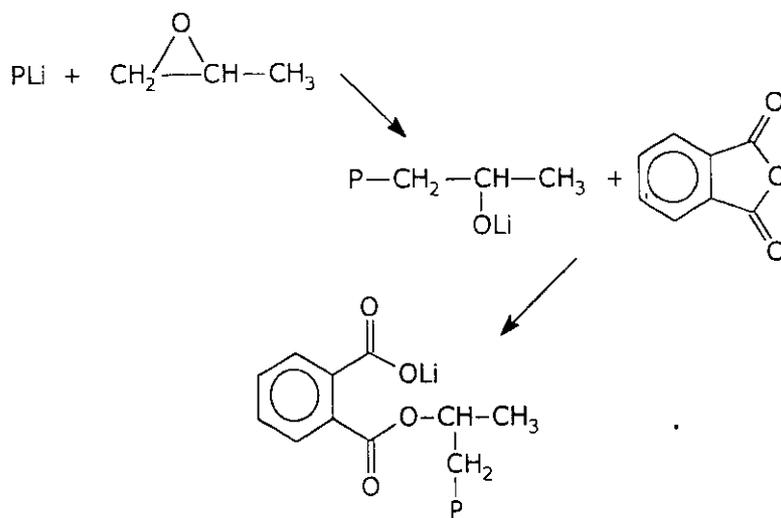
Para aumentar el tamaño estérico de la punta activa y disminuir el grado de agregación, el *n*-butillitio reaccionó primero con un exceso de óxido de propileno y luego se le adicionaron 4eq de anhídrido maléico. Bajo éstas condiciones se obtuvo únicamente el producto (5).

Estudios de la reacción de poliestirililitio con anhídrido ftálico, cuyo mecanismo se presenta enseguida, determinaron que dicha reacción es no solamente sensible a la temperatura, sino también a la polaridad del medio.



A 30°C en THF/benceno se obtuvieron no solo dos, sino tres productos: 16% del polímero funcionalizado (1), 72% de la lactona dimérica (2) y 12% de la cetona trimérica (3). En contraste, cuando la reacción se llevó a cabo en THF a -78°C se obtuvo únicamente un 50% el polímero funcionalizado (1)⁽²²⁾.

Para evitar la formación de la lactona dimérica (2), se propone⁽⁵¹⁾ la utilización del óxido de propileno en la funcionalización con anhídrido ftálico. Los porcentajes de funcionalización que se obtienen sin óxido de propileno y con óxido de propileno son 25% y 43%, respectivamente⁽³⁸⁾. Se consideró que el efecto del óxido de propileno es aumentar el impedimento estérico de la punta carbaniónica, de tal forma que provoque una disminución en el estado de agregación, favoreciendo la funcionalización.

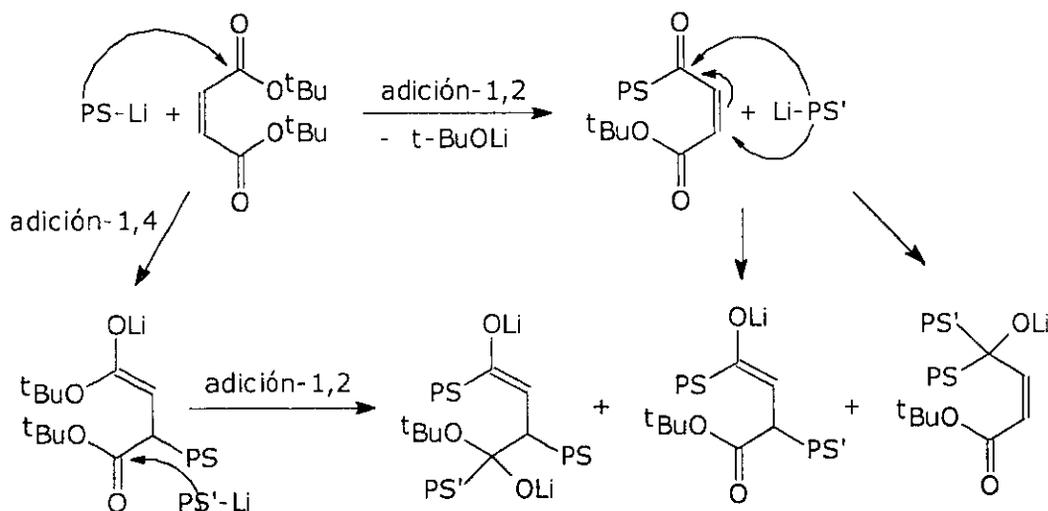


d) Reacciones con maleato de di-tertbutilo

El objetivo de esta prueba es funcionalizar poliestirillitio con maleato de di-tertbutilo para producir, mediante pirólisis, un polímero con un grupo anhídrido terminal, para aplicaciones en compatibilización de mezclas poliméricas⁽²⁷⁾. Enseguida se presenta el esquema de reacción planteado en base a los resultados experimentales en el cual, el producto de la adición-1,4 del poliestirillitio (PSLi) al diéster corresponde al polímero funcionalizado.

Cuando la funcionalización se llevó a cabo en un medio no-polar a 5 y 25°C, el análisis por cromatografía de permeación en gel resultante presentó un carácter bimodal, con un porcentaje de diacoplamiento del 38%. Al funcionalizar en presencia de un aditivo polar (TMEDA), el porcentaje de la especie diacoplada disminuyó. El caso extremo se presentó cuando la funcionalización ocurrió en un medio polar (THF) a -80°C; bajo éstas condiciones el análisis de GPC reveló un único pico correspondiente al polímero funcionalizado.

Los autores concluyen que un aumento en la polaridad del medio, promueve la adición-1,4 y evita que ocurra la reacción intermolecular entre el poliestirillitio y el polímero funcionalizado. Debido a que el proceso de adición de THF una vez finalizada la polimerización resulta complicado, se propuso disminuir la fuerza nucleofílica del anión mediante la reacción con yoduro de zinc obteniéndose polímeros con un 100% de funcionalización.



CARACTERIZACIÓN

Generalidades

La caracterización de un polímero se requiere en cada paso del proceso de desarrollo de un producto polimérico para relacionar las condiciones de síntesis con las propiedades del polímero resultante. En ésta sección se presenta los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo; las cuatro partes que integran esta sección tratan la cromatografía de permeación en gel, el análisis térmico, el análisis espectroscópico por infrarrojo y por resonancia magnética nuclear.

a) Cromatografía de permeación en gel.

La principal característica de un polímero es su tamaño molecular y es ésta propiedad la responsable de la amplia gama de aplicaciones de estos materiales. Normalmente un polímero es polidisperso, es decir, tiene una distribución de pesos moleculares amplia (>1.5), de tal forma que para conocerlo es necesario determinar su distribución de pesos moleculares.

La cromatografía de permeación en gel, comúnmente conocida por GPC, es un método que permite la determinación de pesos moleculares de una muestra de polímero con base en la separación de acuerdo a su volumen hidrodinámico. Tiene por objeto separar y cuantificar moléculas cuyos tamaños varían en un amplio intervalo; la separación se lleva a cabo en una columna empacada con un gel o algún otro material microporoso que sea capaz de discriminar a las moléculas de acuerdo a su tamaño, y por ende, peso molecular. El principio de la separación consiste en que existen moléculas cuyos tamaños se encuentran fuera del rango de exclusión del empaque utilizado y otras que pueden penetrar completamente por los poros del gel; las moléculas cuyo tamaño se encuentre fuera del rango de exclusión eluirán más rápido por la columna que las moléculas pequeñas, dándose de esta manera la separación.

La técnica consiste en inyectar una solución diluida de la muestra de polímero a un flujo continuo de solvente, el cual pasa por la columna empacada con partículas microporosas. El eluyente debe ser un buen solvente para el polímero y debe mojar la superficie del empaque. Los eluyentes más comunes son tetrahidrofurano para polímeros solubles a temperatura ambiente; o-diclorobenceno y triclorobenceno para polialquenos cristalinos solubles de 130-150°C y m-cresol y o-clorofenol para polímeros de condensación cristalinos solubles a 90°C⁽⁴³⁾. La selección del empaque dependerá del tamaño de las partículas de la muestra y del tamaño del propio empaque; normalmente se utilizan copolímeros entrecruzados de estireno-divinilbenceno, vidrios porosos o sílica. El sistema de detección, el cual se encuentra a la salida de la columna, determina la concentración de soluto en el solvente y proporciona datos cualitativos y cuantitativos de las fracciones eluidas. Para esto se emplean diferentes tipos de detectores, tales como instrumentos de absorción UV/visible, los cuales determinan la absorción a una longitud de onda fija con la finalidad de detectar cambios de concentración en forma continua⁽¹³⁾.

La cromatografía de permeación en gel constituye un método secundario para la determinación de pesos moleculares, es decir, los valores que reporta no son absolutos, porque es necesario emplear un método de calibración con estándares de peso molecular conocido. Comúnmente se emplean estándares de poliestireno y

poli(metacrilato de metilo) de pesos moleculares entre 500-15⁶ y con una distribución de peso molecular estrecha (≈ 1.05)⁽¹³⁾. En el caso de la calibración con estándares de distribución estrecha la curva de calibración se obtiene relacionando el volumen de elución de cada estándar con su peso molecular (determinado por métodos absolutos). La relación se expresa mediante la siguiente expresión (1), donde M es el peso molecular y Ve es el volumen de elución.

$$\log M = A - B \cdot V_e \quad (1)$$

Es importante mencionar que el uso de este método de calibración solo es válido para la misma combinación polímero-solvente-temperatura-banco de columnas, por lo que, tanto la muestra de interés como los polímeros de referencia deben correrse bajo las mismas condiciones.

Los datos obtenidos del análisis por GPC se pueden utilizar directamente para calcular la distribución de peso molecular y los valores de peso molecular promedio. El cromatograma es un registro de la concentración de soluto a un tiempo de elución dado; éstos datos se suman para dar la curva de distribución acumulativa, la cual se normaliza para dar un peso total de 1. La diferencial de esta curva proporciona la distribución de pesos diferenciales W(M):

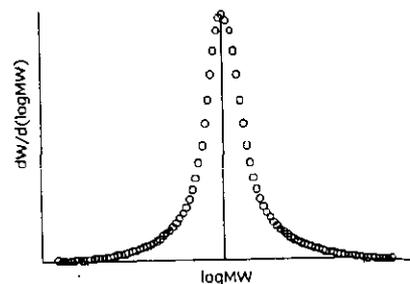
$$W(M) = \frac{dW_v}{dM} = \frac{dW_v}{dV} \cdot \frac{dV}{d(\log M)} \cdot \frac{d(\log M)}{dM} = \frac{dW_v}{dV} \cdot \frac{dV}{d(\log M)} \cdot \frac{1}{M}$$

Mediante la determinación de W(M) es posible calcular los valores de pesos moleculares promedio, mediante las siguientes ecuaciones:

$$M_n = \frac{1}{\int_{M_1}^{M_a} \left(\frac{1}{M}\right) W(M) dM} \quad \dots (a) \quad ; \quad M_w = \int_{M_1}^{M_a} M W(M) dM \quad \dots (b)$$

$$M_z = \frac{\int_{M_1}^{M_a} M^2 W(M) dM}{\int_{M_1}^{M_a} W(M) dM} \quad \dots (c) \quad ; \quad M_v = \left[\int_{M_1}^{M_a} M^a W(M) dM \right]^{1/2} \quad \dots (d)$$

La distribución de pesos moleculares generalmente se presenta como una gráfica de $dW/d(\log MW)$ contra $\log MW$, como se ilustra en la figura siguiente.

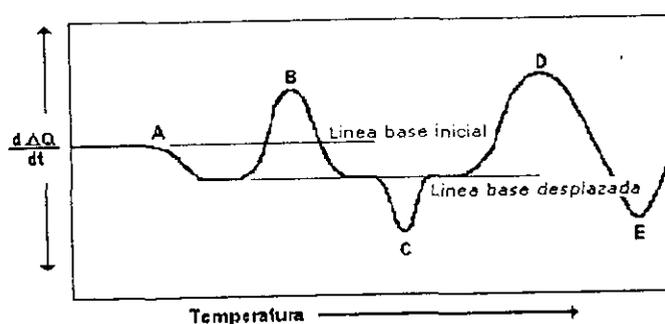


b) Análisis Térmico.

Una característica importante del comportamiento de un polímero es su transición de sólido a líquido. Cuando un vidrio amorfo se calienta aumenta su energía cinética y esta energía se traduce en movimientos moleculares de tipo rotacional y vibracional de corto alcance, y si la temperatura es relativamente baja, el vidrio mantiene su forma. Conforme sigue aumentando la temperatura, el polímero comienza a perder su forma y adquiere una semejanza a la de un hule. El intervalo de temperatura en la cual ocurre esta transición se conoce como temperatura de transición vítrea (T_g) o temperatura de transición de segundo orden. Si la temperatura sigue aumentando, el material se funde y fluye; ésta transición implica movimientos moleculares de mayor alcance⁽¹⁵⁾. En una gráfica de volumen contra temperatura, la T_g se presenta como una discontinuidad en la rapidez de cambio del volumen con respecto a la temperatura, es decir, un cambio en el coeficiente de expansión⁽²¹⁾. Aparte del cambio en el volumen, al alcanzar la temperatura de transición vítrea el polímero sufre cambios en otras propiedades tales como la entalpía, el módulo o la rigidez, el índice de refracción y la conductividad térmica⁽¹³⁾. La rigidez de la cadena, las fuerzas intermoleculares, la presencia de plastificantes, el peso molecular del polímero y el entrecruzamiento son factores que afectan el valor de la temperatura de transición vítrea⁽²¹⁾.

En general, la T_g aumenta al aumentar la restricción al movimiento rotacional en el esqueleto de átomos de la cadena principal. Este efecto se puede observar al comparar las temperaturas de transición en dos polímeros con el mismo esqueleto y diferentes sustituyentes como el polipropileno que tiene metilos como sustituyentes y una T_g de -10°C y el poliestireno que posee fenilos como sustituyentes y una T_g de $+100^\circ\text{C}$ ^(21,15). La temperatura de transición se puede determinar mediante el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico diferencial (DTA). El análisis por DSC es más empleado y proporciona no solamente la temperatura de transición vítrea (A) sino también la temperatura de fusión cristalina (B), el punto de cristalización (C), el de entrecruzamiento (D) y el de vaporización (E), los cuales se presentan cualitativamente en la figura FA1, en la que se grafica el flujo de calor ($d\Delta Q/dt$) como una función de la temperatura.

Figura FA1. Termograma de un material polimérico



El método de DSC consiste básicamente en las siguientes etapas⁽¹³⁾.

- Se coloca la muestra y a una referencia en celdas con calentadores individuales para mantenerlas a una temperatura programada $T_p(t)$.
- La temperatura en cada celda se mide en forma continua y se compara con el valor de la temperatura programada; el poder suministrado a cada celda dependerá del

valor programado y el actual: para la muestra $Q_s = W_s(T_s - T_p)$ y para la referencia $Q_r = W_r(T_r - T_p)$.

- Para determinar el valor de T_g se grafica la potencia requerida $\{W_s(T_s - T_p) - W_r(T_r - T_p)\}$ o el flujo de calor $d(Q_s - Q_r)/dt$ contra la temperatura (T_s, T_r, T_p); la T_g se identifica por un cambio de pendiente de la línea base. Cuando la muestra sufra alguna transición su temperatura será diferente de la referencia y se registra una diferencia de acuerdo con la naturaleza termodinámica de la transición. Si se programa un calentamiento y la transición es exotérmica $T_s > T_r$ y si es endotérmica $T_r > T_s$.

c) Espectroscopía en Infrarrojo

El análisis de un polímero por espectroscopía en infrarrojo, constituye uno de los métodos espectroscópicos más empleados para la caracterización de éste tipo de materiales. Mediante la interpretación de las bandas de absorción características de los grupos funcionales presentes, es posible determinar la estructura química de una muestra polimérica.

El espectro de infrarrojo surge de los diferentes modos de vibración y rotación de una molécula al ser excitada por radiación en el intervalo del infrarrojo. Cuando las vibraciones moleculares resultan en un cambio en el momento dipolar, como consecuencia de un cambio en la distribución electrónica del enlace, es posible estimular transiciones entre los niveles de energía por interacción con radiación electromagnética de la frecuencia apropiada⁽¹³⁾. Para el caso de compuestos orgánicos, la frecuencia de ésta radiación se encuentra en la región del infrarrojo medio ($\lambda = 3-30\mu$; $\nu = 3333-333\text{cm}^{-1}$)⁽³⁵⁾. Los espectros rotacionales de las moléculas ocurren a longitudes de onda mayores a 25μ pero a longitudes de onda menores la radiación tiene suficiente energía para causar cambios en los niveles rotacionales y vibracionales de la molécula. La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para provocar la excitación de los electrones, pero sí hace que los átomos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen.

El número de modos normales de vibración de una molécula no-lineal que posea mas de cuatro átomos es igual a $3n-6$ donde n es el número de átomos de la molécula⁽¹³⁾. Cada modo normal de vibración ocurre independientemente de los demás; la banda de absorción para cada modo es una sola y se conoce como banda o frecuencia fundamental. En muchos de los modos normales de vibración de una molécula, los participantes de la vibración serán dos átomos unidos por un enlace químico. Éstos modos de vibración tendrán frecuencias características que dependen de las masas de los dos átomos vibrantes y de la constante de la fuerza del enlace que los mantiene unidos. En el caso de los polímeros muchas de las vibraciones son equivalentes lo que reduce el número de estados vibracionales y facilita el proceso de identificación⁽¹³⁾.

Las longitudes de onda (λ) en la región del infrarrojo generalmente se expresan en micras (μ), donde $10^4\mu = 1\text{cm}$, pero también se pueden expresar en números de onda. El número de onda (ν) se define como el número de ondas por centímetro y se expresa en unidades de cm^{-1} .

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

Cada tipo específico de grupo funcional tiene un grupo característico de absorciones en el infrarrojo; observando cuáles frecuencias de radiación infrarroja son absorbidas

por una molécula y cuáles no lo son, es posible determinar qué grupos funcionales contiene la molécula. En la región del infrarrojo de 0.7μ - 3.5μ las bandas fuertes se deben principalmente a las vibraciones de estiramiento de grupos que contienen enlaces de hidrógeno tales como C-H, N-H y O-H, mientras que en la región de 2.5μ - 50μ , las bandas de absorción generalmente se deben a los grupos específicos de las moléculas. La posición de una banda debida a un grupo varía ligeramente de acuerdo a los grupos que la rodean, sin embargo se pueden asignar regiones generales a un tipo de enlace.

El análisis de polímeros por espectroscopía en infrarrojo generalmente se hace en el estado sólido pese a que cuantitativamente es mejor el análisis en solución. El polímero debe ser perfectamente soluble en el disolvente y se recomienda que éste último no absorba en el intervalo de interés. El método consiste básicamente en preparar una solución de concentración conocida y barrerla a lo largo del intervalo del infrarrojo.

d) Resonancia Magnética Nuclear .

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es otra forma de espectroscopía de absorción de energía, que permite determinar la absorción o emisión de radiación electromagnética al estimular las transiciones entre los niveles energéticos de un sistema. Dado que los niveles de energía están influenciados por el entorno de los núcleos, el espectro resultante proporciona evidencia cualitativa y cuantitativa respecto a la naturaleza química de los átomos que interactúan⁽¹³⁾. El fundamento de la RMN consiste en que, una muestra que se somete a la acción de un campo magnético fuerte y bajo condiciones apropiadas, puede absorber radiación electromagnética en la región de radio frecuencia (rf) a ciertas frecuencias que estarán definidas por las características de la muestra⁽⁴⁴⁾.

Todo núcleo posee una carga; en algunos la carga gira en el eje nuclear y éste movimiento genera un momento dipolar a lo largo del eje. El momento angular de la carga en movimiento se puede describir en términos de números de giro o números de espín (I) los cuales tienen valores de 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, etc. Éste número de espín se determina a partir de la masa atómica y del número atómico y solamente aquellos átomos o isótopos con núcleos que posean un espín diferente de cero podrán ser detectables por RMN. En general, los átomos o isótopos cuyos núcleos contienen un número impar de protones o de neutrones tienen espín nuclear diferente de cero, mientras que los átomos o isótopos que contienen números pares de protones y neutrones tienen cero espín y en consecuencia no pueden ser detectables mediante RMN. En la siguiente tabla se presentan algunos de los átomos más importantes⁽¹³⁾.

| Isótopo | Espín | Abundancia (%) | Frecuencia en RMN a un campo T de 2.3488 |
|------------------|---------------|----------------|--|
| ^1H | $\frac{1}{2}$ | 99.98 | 100 |
| ^{13}C | $\frac{1}{2}$ | 1.108 | 24.144 |
| ^{14}N | 1 | 99.63 | 7.224 |
| ^{17}O | $\frac{5}{2}$ | 0.037 | 13.557 |
| ^{29}Si | $\frac{1}{2}$ | 4.7 | 19.865 |

De los átomos presentados en la tabla anterior, los más utilizados en la RMN son ^1H y ^{13}C . En términos de mecánica cuántica, el número de espín determina el número de orientaciones que un núcleo puede asumir en un campo magnético externo de acuerdo con la fórmula $2I+1$. En los casos de la resonancia magnética de protón (^1H RMN) y de

carbono (^{13}C RMN) el número de espín es de $\frac{1}{2}$ existiendo así solo dos tipos de orientaciones⁽⁴⁴⁾. En ausencia de un campo magnético aplicado, los vectores de momento magnético están orientados al azar y todos los núcleos de la muestra poseen la misma energía. Sin embargo, cuando los núcleos se colocan en un campo magnético de fuerza dada (B_0), éstos se excitan pasando a un nivel energético mayor mediante la absorción de energía, provocando que los vectores de momento magnético se alineen por la interacción con el campo. La forma en la que el núcleo regresa al estado basal está descrita por los mecanismos de relajación longitudinal y de relajación transversal; los dos consisten en la transferencia de energía del núcleo al medio que lo rodea⁽⁴⁴⁾.

El núcleo se encuentra protegido por su nube electrónica cuya densidad varía de acuerdo al ambiente; ésta variación da lugar a diferentes posiciones de absorción que se encuentran en el rango de 750Hz en un campo magnético de 60MHz o de 3750Hz en un campo de 300MHz. El efecto de la nube electrónica sobre la absorción permite definir al desplazamiento químico (δ , expresado en ppm) como la diferencia en la posición de absorción de un protón cualquiera en comparación con la posición de absorción de un protón de referencia. El grado de desplazamiento depende de la densidad de los electrones que circulan: un aumento en la densidad electrónica se traduce en un aumento del desplazamiento⁽⁴⁴⁾. El análisis de RMN puede hacerse a diferentes fuerzas de campo, por lo que es deseable expresar al desplazamiento químico independientemente del campo. Esto se puede hacer refiriendo los desplazamientos a un compuesto estándar; el más utilizado en la resonancia de ^1H es el tetrametilsilano (TMS) que tiene 12 protones equivalentes y da lugar a una línea de absorción intensa. El desplazamiento químico (con TMS como estándar) para las moléculas orgánicas, incluyendo los polímeros, se encuentra en el rango de 0-10ppm para ^1H RMN y en un rango de 250ppm para ^{13}C RMN. El espectro de RMN presenta la intensidad de pico o la integral de la curva de absorción contra la frecuencia de absorción⁽¹³⁾.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la descripción de la síntesis y los métodos de caracterización de los polibutadienos estudiados en el presente trabajo. El desarrollo experimental está dividido en tres partes:

- a) Equipo y reactivos
- b) Síntesis
- c) Caracterización

EQUIPO Y REACTIVOS

Equipo

Todas las síntesis se llevaron a cabo mediante polimerización aniónica en solución bajo condiciones de alta temperatura (50-70°C); el sistema de reacción se presenta en la figura FD1.

Como se observa en la figura FD1, el sistema de polimerización aniónica se divide básicamente en tres secciones: (i) almacenamiento de reactivos, (ii) purificación-cuantificación de reactivos y (iii) reactores. Dado que éste tipo de polimerización debe llevarse a cabo en un medio libre de sustancias tales como oxígeno y agua (humedad) debido a que desactivan al iniciador y a la cadena polimérica activa, el suministro de los reactivos se hizo utilizando nitrógeno de ultra-alta pureza como fuerza motriz. Es importante mencionar que los únicos reactivos que se cuantificaron en éste sistema son el monómero (1,3-butadieno) y el solvente (ciclohexano), los cuales fueron almacenados en recipientes de alta presión; los reactivos restantes se alimentaron al reactor mediante inyección con jeringas de alta presión de diferentes capacidades (0.25ml-15ml).

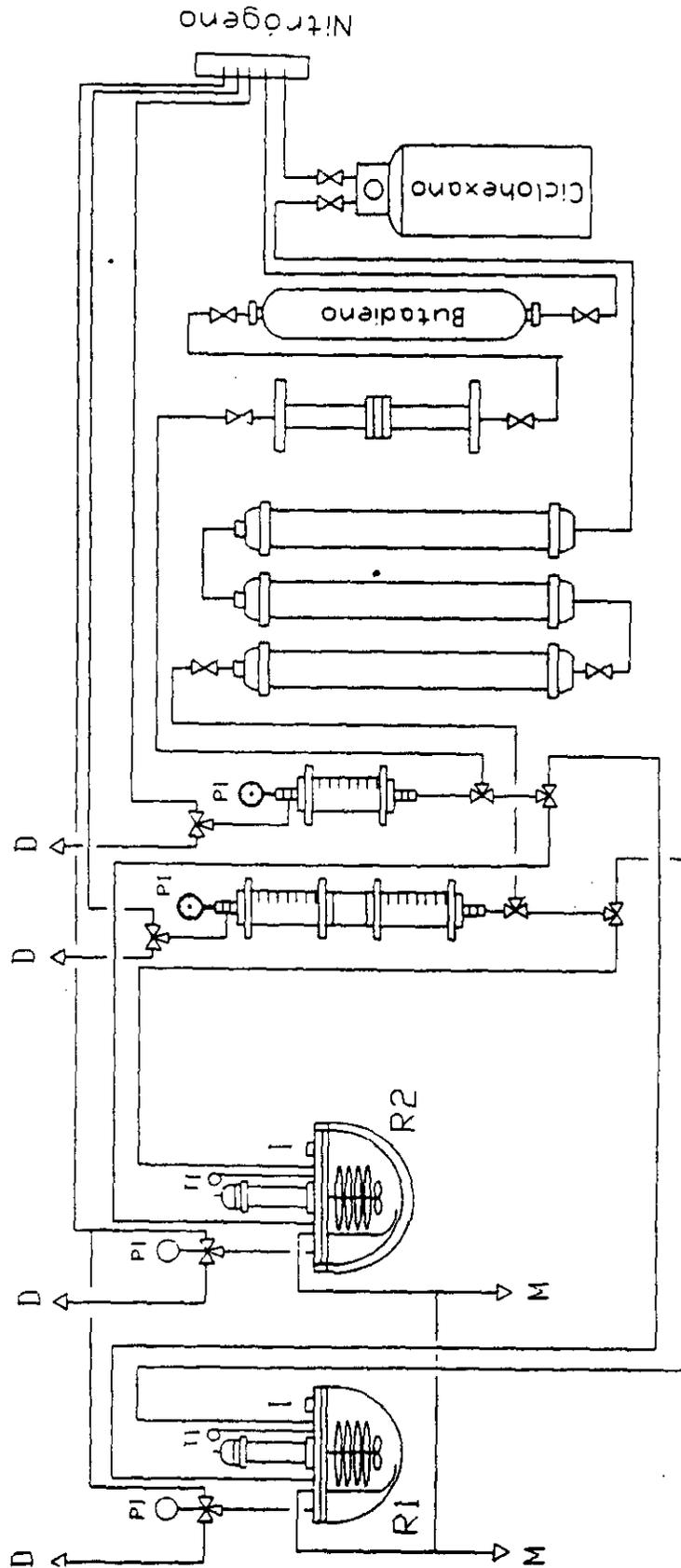
Antes de llegar a la zona de cuantificación de reactivos, tanto el ciclohexano como el 1,3-butadieno se sometieron a un primer proceso de purificación, para reducir la cantidad de aquellas impurezas que puedan desactivar al iniciador. La purificación del ciclohexano se logró haciéndolo pasar por dos columnas empacadas con alúmina activada; por su parte el 1,3-butadieno se hizo pasar por una columna empacada con malla molecular #3, para eliminar al inhibidor (t-butilcatecol). Una vez purificados, el monómero y el solvente se cuantificaron en medidores de 100ml y 300ml, respectivamente, para de ahí pasar a la zona de reacción.

La zona de reacción consta de dos reactores de acero inoxidable/vidrio con capacidades de 1000ml (R2 en la figura FD1) y 500ml (R1) los cuales operan en forma semi-continua y cuentan con agitadores neumáticos individuales. Aunque los reactores operan independientemente, ambos comparten el sistema de control de temperatura, el cual consiste en un baño de temperatura constante, que alimenta agua a un serpentín que se encuentra en el interior de cada reactor y a una chaqueta de vidrio en el reactor de 1000ml.

El reactor en el que se llevaron a cabo las síntesis (el de 1000ml) consta con medidores de presión y temperatura, para el seguimiento de la reacción de polimerización; alimentaciones de 1,3-butadieno, ciclohexano y nitrógeno; tiene un septum, para el suministro por inyección de todos aquellos reactivos que se utilizaron en pequeñas cantidades (<10ml); y un tubo buzo de muestreo.

Figura FD1. Diagrama del sistema de polimerización aniónica.

Sistema de Polimerización Aniónica en Solución



Reactivos

En la tabla TD1 se presentan, a manera de resumen, las funciones y las especificaciones de todos los reactivos utilizados. Es importante mencionar que la mayor parte de los materiales empleados en este trabajo fueron proporcionados por Industrias Negromex S.A. de C.V..

Tabla TD1. Especificaciones de reactivos

| Función | Reactivo | Fórmula y peso molecular | Densidad y pureza | Otros |
|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Atmósfera inerte y fuerza motriz | Nitrógeno | N_2 MW=28.01g/gmol | Ultra-alta pureza | - |
| Solvente | Ciclohexano | C_6H_{12} MW=84.16g/gmol | $\rho=0.78$ g/ml* Grado reactivo | - |
| Monómero | 1,3-butadieno | C_4H_6 MW=54.09g/gmol | $\rho=0.62$ g/ml** Grado reactivo | - |
| Indicador | 1,10-fenantrolina | $C_{12}H_8N_2$ MW=180.20g/gmol | Sólido 99+% | - |
| Iniciador | n-butillitio | C_4H_9Li MW=64.06g/gmol | - | 1.79M en cix/n-heptano |
| Iniciador | IF1 | $R_1R_2R_3SiOR_4Li$ *** | - | 0.3M en cix/n-heptano |
| Agente acoplante | Anhidrido hexahidro-4-metil ftálico | $C_9H_{12}O_3$ MW=168.19g/gmol | $\rho=1.162$ g/ml 96% | - |
| Modificador | N,N,N',N'-tetrametiletilén diamina | $C_6H_{16}N_2$ MW=116.21g/gmol | $\rho=0.775$ g/ml 98% | 0.1M en ciclohexano |
| Desactivador | 2-propanol | C_3H_8O MW=60.09g/gmol | $\rho=0.782$ g/ml | 0.1M en ciclohexano |
| Antioxidante | IRGANOX 1076 | $C_{35}H_{62}O_{16}$ MW=530g/gmol | Sólido Grado técnico | 0.0157g/ml en ciclohexano |
| Reactivo de desprotección | Ácido metanosulfónico | CH_3SO_3 MW=96.06g/gmol | $\rho=1.48$ g/ml 15.4M | 0.31M en THF $pK_a=-1.2^{(35)}$ |
| Solvente de desprotección | Tetrahidrofurano | C_4H_8O MW=72.03g/gmol | $\rho=0.89$ g/ml 99+% | - |
| Solvente del análisis de IR | Disulfuro de carbono | CS_2 MW=76.12g/gmol | 99.9+% HPLC | - |
| Solvente del análisis de RMN | Cloroformo deuterado | $CDCl_3$ MW=120.4 | 99.8% | Estándar: (CH_3) ₄ Si |

* Densidad relativa a 20°/4°C

** Densidad reportada para temperaturas menores a -5°C

*** Características de los sustituyentes R_1 - R_4 ver Antecedentes: Iniciadores funcionalizados con un grupo hidroxilo

Antes de continuar con el desarrollo experimental es necesario comentar, brevemente, lo que de aquí en adelante se le hará referencia como "proceso de purificación de reactivos" ó "titulación de impurezas". Las impurezas próticas presentes en el medio, reaccionarán con el organolitio mediante la transferencia de un protón, convirtiéndolo en el alcano correspondiente (reacción de desactivación). Por ejemplo, en el caso de la reacción de polimerización, y como se muestra en la siguiente ecuación con base en la cual se calcula el peso molecular de un polímero, una disminución en la cantidad de organolitio activo ó 'Moles de iniciador' provocará un aumento en el valor del peso molecular del producto ó $Mn_{POLIMERO}$, afectando las características del mismo.

$$Mn_{POLIMERO} = \frac{\text{Masa de monómero}}{\text{Moles de iniciador}}$$

Por ésta razón, es de suma importancia que el sistema, específicamente el reactor y todo lo que a él se alimenta, se encuentre perfectamente libre, no solo de impurezas próticas, sino también de cualquier compuesto con carácter electrofílico que provoque la desactivación del iniciador. En las tablas TD2 y TD3 se presenta la composición típica del 1,3-butadieno (monómero) y del ciclohexano (solvente). Como se puede observar, el monómero contiene una cantidad importante de especies que provocan la desactivación del iniciador y por lo tanto deben ser eliminadas previo a la polimerización.

Tabla TD2. Composición típica del 1,3-butadieno⁽²⁵⁾

| | |
|---|-----|
| Dieno conjugado (min. wt. %) | 99 |
| Peróxidos, H ₂ O ₂ (max. ppm) | 5 |
| Vinilacetileno, CH ₂ =CH-C≡CH (max. ppm) | 100 |
| Metilacetileno, CH ₃ -C≡CH (max. ppm) | 10 |
| Etilacetileno, C ₂ H ₅ -C≡CH (max. ppm) | 50 |
| 1,2-butadieno (max. ppm) | 150 |
| Carbonilo como acetaldehído, (max. ppm) | 50 |
| Azufre H ₂ S, (max. ppm) | 5 |
| Dímero de butadieno (max. wt. %) | 0.1 |
| 4-tertbutilcatecol (min. ppm) | 100 |
| Metanol (max. ppm) | 15 |
| Aleno, CH ₂ =C=CH ₂ (max. ppm) | 10 |
| Oxígeno (max. vol %) | 0.3 |

Tabla TD3. Composición típica del ciclohexano⁽²⁵⁾

| | |
|------------------------|------|
| Ciclohexano (wt. %) | 98.5 |
| Azufre (ppm) | 1 |
| Benceno, tolueno (ppm) | 25 |

Para eliminar del medio de reacción las impurezas antes mencionadas y la inevitable humedad que contamina a los reactivos, se desarrolló un método⁽⁵⁰⁾ que se fundamenta en la reacción entre el organolitio y un indicador preparado a partir de la 1,10-fenantrolina. La premisa del método consiste en que las impurezas reaccionarán con el organolitio más rápido que el indicador, de tal forma que cuando el indicador vire de amarillo a rojo, ya habrán reaccionado todas las sustancias próticas o electrofílicas presentes y, por lo tanto, el sistema se encuentra completamente libre de ellas.

a) Preparación de reactivos

En esta sección se describe la preparación de los reactivos empleados en forma de solución.

1. Disolución de TMEDA.

En un matríz tapado perfectamente limpio y seco se agregaron 25ml de ciclohexano y se le hizo circular nitrógeno para lograr una atmósfera inerte. Se titularon las impurezas del ciclohexano y se agregaron 0.4ml de TMEDA; dado que el TMEDA también tiene impurezas, el vire se perdió y la solución se tituló nuevamente hasta el punto en el que conservó la coloración.

2. Disolución de 2-propanol.

En un matríz tapado perfectamente limpio y seco se agregaron 100ml de ciclohexano y se le hizo circular nitrógeno para lograr una atmósfera inerte. Se titularon las impurezas del ciclohexano, vigilando perfectamente el vire y se le agregaron 0.75ml de 2-propanol destilado. Esta disolución se utilizó para titular los iniciadores y para desactivar al polímero.

3. Disolución de Irganox 1076.

En un matríz limpio y seco se pesaron 7.85g de Irganox 1076 y se disolvieron en 500ml de ciclohexano.

4. Disolución de ácido metanosulfónico.

En un matríz limpio y seco se agregaron, a gotas y con agitación continua, 5ml de THF ó agua, dependiendo del caso, y 0.1ml de ácido metanosulfónico.

b) Uso de reactivos

Enseguida se presentan los cálculos correspondientes a las cantidades de los reactivos utilizados para la síntesis de los polímeros.

1. Solvente/Monómero (ciclohexano/1,3-butadieno)

La relación solvente/monómero determinará la viscosidad del medio y la facilidad del control de temperatura. En la mayoría de las pruebas de polimerización presentadas en este trabajo ($50,000 < MW_{POLIMERO} < 100,000$) se empleó una relación de solvente/monómero (en volumen) de 10; es recomendable que ésta relación esté por encima de 10 para polímeros de alto peso molecular. Los polímeros de bajo peso molecular se sintetizaron con una relación solvente/monómero de 64 debido volumen disponible del iniciador funcionalizado IF1.

2. Indicador

La cantidad de indicador a emplear para las polimerizaciones depende únicamente de la concentración del mismo. En éste caso se utilizó 2ml de indicador para cada reacción.

3. Iniciadores (n-butillitio, IF1)

El volumen de iniciador utilizado para la polimerización, ó "iniciador activo", se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{mol Li} = \frac{W_{\text{monómero}}}{MW_{\text{polímero}} - MW_{\text{iniciador}} - MW_{\text{g.terminal}}}$$

donde:

$W_{\text{monómero}}$ = peso del monómero
 $MW_{\text{polímero}}$ = peso molecular del polímero deseado
 $MW_{\text{iniciador}}$ = peso molecular del iniciador
 $MW_{\text{g.terminal}}$ = peso molecular del grupo terminal

Sin embargo, la cantidad de iniciador se estimó únicamente con base al peso molecular deseado y al volumen de monómero a emplear según la siguiente ecuación.

$$\text{mol Li} = \frac{W_{\text{monómero}}}{MW_{\text{polímero}}}$$

4. Anhídrido hexahidro-4-metil ftálico (HHMPA)

El anhídrido hexahidro-4-metilftálico, por analogía con otros anhídridos estudiados anteriormente (ver Antecedentes: Reacciones de derivados de litio con compuestos carbonílicos), puede funcionalizar una molécula de polímero activa o bien puede acoplar dos o más moléculas de polímero; las condiciones en las que se favorecen cualquiera de éstas reacciones son parte del objeto de este estudio. Las cantidades de anhídrido hexahidro-4-metil ftálico ó HHMPA utilizadas en el presente trabajo, se calcularon con base a las siguientes relaciones:

$$\frac{1\text{mol anhídrido}}{1\text{mol litio}} ; \frac{0.5\text{mol anhídrido}}{1\text{mol litio}}$$

5. Antioxidante (IRGANOX 1076)

Los antioxidantes sirven para evitar el entrecruzamiento durante el almacenamiento y/o el secado del polímero. La cantidad de antioxidante adicionada a cada muestra depende de la cantidad de polímero; en todos los casos se mantuvo la siguiente relación:

$$\frac{0.8\text{g IRGANOX}}{100\text{g polímero}}$$

6. Desactivador (2-propanol)

Durante el muestreo es sumamente importante desactivar rápidamente al polímero debido a que se producen reacciones de acoplamiento con el oxígeno, las cuales se manifiestan a través de la aparición de un pico de alto peso molecular en el análisis por cromatografía de permeación en gel. Se utilizó un exceso de isopropanol para la desactivación de todas las muestras; éste se calculó con base en las moles de litio, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{5\text{mol isopropanol}}{1\text{mol litio}}$$

7. Modificador de microestructura (TMEDA)

El aumento en el porcentaje de enlaces 1,2 del polibutadieno iniciado con compuestos organolitio se logra mediante la adición de bases de Lewis previo a la polimerización. Dado que se utilizaron relaciones diferentes, la cantidad de TMEDA se determinó a partir de las siguientes relaciones:

$$\frac{2\text{mol TMEDA}}{1\text{mol litio}} \quad \text{y} \quad \frac{4\text{mol TMEDA}}{1\text{mol litio}}$$

8. Solvente de desprotección (THF)

La protección de alcoholes en forma de trialquilsililéteres ha sido catalogada como uno de los métodos más útiles debido a la facilidad de introducción del grupo protector y su facilidad de remoción⁽²⁸⁾. Debido a que la reacción de desprotección ocurre en medios polares, y para que dicha reacción proceda sin peligro de precipitación del polímero obtenido a partir del iniciador funcionalizado IF1, se utilizó al THF como solvente. La cantidad de THF empleada se calculó con base al peso de la muestra de polímero a desproteger, manteniendo la siguiente relación:

$$\frac{40\text{ml THF}}{1\text{g polímero}}$$

9. Reactivo de desprotección (MSA)

El ácido elegido para desproteger a los polímeros obtenidos a partir del iniciador funcionalizado, fue el ácido metanosulfónico. La relación en la que se empleó fue la siguiente:

$$\frac{20\text{mol ácido}}{1\text{mol litio}}$$

SÍNTESIS

La presente sección está dividida en cuatro partes. En la primera de ellas se definen y se justifican las variables de síntesis. La segunda parte presenta una descripción de las pruebas de estabilidad hechas al iniciador funcionalizado IF1, para encontrar las condiciones óptimas de reacción. En la tercera parte se explica el procedimiento de las reacciones de polimerización, así como las de acoplamiento con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico (HHMPA). En la cuarta y última parte se describe el método de desprotección de los polímeros obtenidos a partir del iniciador funcionalizado IF1.

VARIABLES DE SÍNTESIS

El presente trabajo tiene dos objetivos principales. El primero de ellos es polimerizar 1,3-butadieno a partir de un iniciador funcionalizado con un grupo hidroxilo protegido en forma de un trialkilsililéter para evaluar ésta reacción en referencia al caso en el cual se utiliza al n-butillitio como iniciador. El segundo de los objetivos consiste en estudiar la reacción del polímero vivo, producido a partir de los dos iniciadores, con HHMPA bajo diferentes condiciones. En base a esto, se definieron las siguientes variables de síntesis, de acuerdo a la reacción en cuestión:

1. Polimerización

Naturaleza del iniciador

Evaluar el desempeño de la polimerización de 1,3-butadieno a partir del iniciador funcionalizado IF1 y compararla con la polimerización a partir de n-butillitio, en términos de las características de la reacción y de los productos (distribución de peso molecular, pesos moleculares promedio, etc.). Para esto, a partir de los dos iniciadores, se sintetizaron polímeros de alto (100,000g/gmol), mediano (50,000g/gmol) y bajo (5,000g/gmol) peso molecular y de alto y bajo contenido de enlaces 1,2, empleando N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina (TMEDA) como modificador.

2. Reacción con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico (HHMPA)

a) Relación litio:anhídrido (Li:HHMPA)

Determinar el efecto de la relación molar Li:HHMPA sobre las características del producto de la reacción del polibutadienillitio con HHMPA. Para esto se utilizaron dos relaciones de litio:HHMPA=1 y 2. Con la primera relación se pretende favorecer la reacción de acoplamiento, mientras que con la segunda la funcionalización.

b) Microestructura del precursor

Observar el efecto de la variación en la microestructura del precursor sobre las características del producto de la reacción con HHMPA. Mediante el uso de TMEDA se sintetizaron polibutadienos con baja (8%) y alta (57%) microestructura 1,2. Las relaciones de TMEDA:Li empleadas fueron de 0, 2 y 4.

c) Tiempo de reacción

Determinar la rapidez de la reacción de polímero vivo con HHMPA. Para esto se tomaron muestras de la reacción del polibutadienillitio con HHMPA a diferentes tiempos de reacción. Las muestras se tomaron a los 1, 3, 10, 30, 45 y 105min de iniciada la reacción.

Pruebas de estabilidad del iniciador funcionalizado IF1

En trabajos anteriores^(32,33,34) se reporta que los iniciadores organolitio con un grupo protector trialkilsililo son inestables a altas temperaturas y que la estabilidad depende principalmente del tamaño del grupo espaciador 'R₄' (ver Antecedentes: Funcionalización). Dado que se desconocía la estabilidad térmica del iniciador IF1, y con la finalidad de encontrar una temperatura de operación que minimizara el tiempo de reacción sin que se desactivara el iniciador, se propusieron las siguientes pruebas de estabilidad.

Pruebas de estabilidad a 70°C.

1. En el reactor de 1000ml se cargaron 500ml de ciclohexano, titulando las impurezas de dicho solvente (principalmente oxígeno y humedad) con el iniciador en cuestión (IF1 ó NBL).
2. Una vez que el ciclohexano se encontró libre de impurezas, se le adicionó una cantidad determinada de iniciador (n-butillitio, IF1) e inmediatamente después se tomó la primera muestra en un matraz perfectamente limpio y purgado con nitrógeno. Dicha muestra (t=0) se tituló con 2-propanol hasta el vire a amarillo, registrando el volumen consumido de alcohol.
3. Este procedimiento se repitió a diferentes tiempos (t) y la estabilidad se calculó en términos del volumen de alcohol consumido según la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de moles Li activas} = \frac{(\text{volumen IsOH consumido})_t}{(\text{volumen IsOH consumido})_{t=0}} \times 100$$

Polimerizaciones y reacciones con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico

Como se mencionó anteriormente, las polimerizaciones se realizaron mediante la técnica de polimerización aniónica en solución, bajo condiciones de alta temperatura (50-70°C). Dichas reacciones se llevaron a cabo mediante el siguiente procedimiento general.

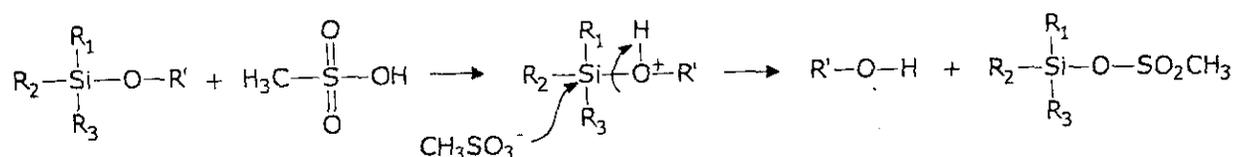
1. Se cargaron 700ml de ciclohexano al reactor de 1000ml; se esperó a que el sistema alcanzara una temperatura constante (70°C en la mayoría de los casos) y se inyectaron 2ml del indicador preparado a base de 1,10-fenantrolina (ver Tabla TD1. 'Especificaciones de reactivos'). En éste momento se registraron los valores iniciales de presión y temperatura del sistema.
2. El ciclohexano se purificó mediante la titulación de las impurezas (principalmente aire y humedad) con n-butillitio e inmediatamente después se cargaron 70ml de 1,3-butadieno al reactor. Una vez que se titularon las impurezas (ver tabla TD2) del monómero con el iniciador en cuestión (NBL ó IF1), se inyectó un volumen determinado de iniciador "activo", el cual se calculó con la fórmula presentada anteriormente en el inciso 3 de la sección 'uso de reactivos'.
3. Después de que se inyectó el iniciador, se registraron los valores de presión y temperatura del sistema, los cuales se siguieron durante el curso de la polimerización, para obtener los perfiles de dichas variables.

4. Una vez que el valor de la presión dentro del sistema se mantuvo constante por un lapso considerable (~20min), se tomó la primera muestra, correspondiente al polímero precursor. Todas las muestras se recibieron en frascos cubitados de vidrio perfectamente limpios y secos; dichos frascos contenían suficiente alcohol para asegurar una desactivación rápida y eficiente. Después de agitar vigorosamente la muestra de polímero por espacio de 10min se le agregó antioxidante, se volvió a agitar y se secó en una estufa de vacío a 40°C por espacio de 12hrs.
5. Tomada la muestra del precursor, al polímero "vivo" restante se adicionó HHMPA. La reacción con el anhídrido se siguió durante un lapso de 105min, tomando muestras a los siguientes tiempos: 1, 3, 10, 30, 45 y 105min. El polímero final se recibió en isopropanol en un frasco cubitado; nuevamente, después de 10min bajo agitación vigorosa, se le agregó el antioxidante.

El procedimiento de aquellas pruebas en las que se empleó TMEDA como modificador de la microestructura varía únicamente en que la adición del TMEDA fue previa a la del 1,3-butadieno.

Pruebas de desprotección

Existen distintos métodos de desprotección del grupo trialquilsililo^(8,9,18,24). En general la reacción de desprotección debe ocurrir en un medio polar y en presencia de un ácido fuerte. Cabe recordar que la reacción de desprotección de compuestos organosilicio con ácidos consiste en la activación electrofílica del grupo saliente, con un ataque nucleofílico concertado o subsecuente al silicio⁽¹²⁾, como lo muestra el siguiente esquema para la desprotección con ácido metanosulfónico.



En el presente trabajo se probaron dos métodos de desprotección, que se basan en la reacción del polímero protegido con ácido metanosulfónico, la cual ocurre de manera semejante a la que se presentó en el esquema de reacción anterior; los procedimientos de cada uno de ellos se describen enseguida.

Método 1.

1. Pesar 1g de polímero en un matríz limpio y disolverlo en 30ml de ciclohexano. Agregarle 8ml de isopropanol y 0.125ml de ácido metanosulfónico en agua.
2. Agitar a 50°C por 35min. Lavar el polímero con NaOH 0.17M.

Método 2.

1. Pesar 1g de polímero en un matríz limpio y seco; disolverlo en 40ml de THF.
2. Adicionar ácido metanosulfónico en una relación molar 20/1 (base litio). Agitar por 12hrs a temperatura ambiente.

CARACTERIZACIÓN

En esta sección se presentan brevemente los métodos de caracterización empleados, se establecen los procedimientos de preparación de las muestras y se proporcionan algunos detalles de los equipos utilizados.

CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

La cromatografía de permeación en gel se basa en la separación de una muestra de acuerdo al volumen hidrodinámico en solución de sus componentes, y se emplea para la determinación de pesos moleculares de una muestra, generalmente polidispersa, de polímero. De todos los métodos de caracterización utilizados en el presente trabajo, el análisis por cromatografía de permeación en gel es posiblemente el más importante, debido a que a partir de él se evaluaron las características de los productos de la polimerización con IF1 y se determinaron el porcentaje y el grado de acoplamiento en las reacciones con HHMPA.

La caracterización por cromatografía de permeación en gel se realizó en los Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Industrias Negromex, los cuales cuentan con un cromatografo Waters 2010 equipado con detectores de índice de refracción/ultravioleta y un tren de columnas Shodex (KF804, KF805 y KF807). Las muestras se sometieron a un proceso de secado a 40°C, durante 12hrs y una vez secas, se disolvieron en THF a una concentración constante de 4% en peso. El análisis se llevó a cabo bajo condiciones preestablecidas, a 40°C y empleando THF como eluyente a una velocidad de 1ml/min. Para la curva de calibración se utilizaron estándares monodispersos de poliestireno.

ESPECTROSCOPIA EN INFRARROJO (IR)

El análisis espectroscópico de una muestra consiste en un barrido de frecuencias de 450-4000cm⁻¹ el cual proporciona señales correspondientes a los grupos característicos presentes en la muestra.

1. Para observar la influencia de iniciador sobre las características del producto, se determinó la microestructura de muestras de polibutadieno obtenidas a partir de los dos iniciadores: n-butillitio e IF1. Los porcentajes de enlaces trans- y vinilos se calcularon en base a los valores de absorbancia característicos:

$$\begin{aligned} 1,4\text{-trans} &\sim 966\text{cm}^{-1} \\ 1,2\text{-vinilos} &\sim 910\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Para dicho cálculo se utilizó una muestra referencia cuya composición es de 49% de enlaces 1,4-trans y 10% de enlaces 1,2-vinilos, composición determinada por ¹H RMN. Analizando esta muestra se determinaron los factores de absorbancia de los enlaces trans- y vinilos mediante las siguientes relaciones:

$$F_{\text{TRANS}} = \frac{(\% \text{TRANS}) \cdot M}{A_{\text{TRANS}}} \quad \text{y} \quad F_{\text{VINILOS}} = \frac{(\% \text{VINILOS}) \cdot M}{A_{\text{VINILOS}}}$$

donde F_{TRANS}, F_{VINILOS} corresponden a los factores de absorbancia del enlace 1,4-trans y 1,2-vinilos respectivamente, M es la masa de la muestra analizada y A_{TRANS}, A_{VINILOS} representan los valores de absorbancia de los enlaces trans- y vinilos. Calculados los factores de cada tipo de enlace, se determinó la microestructura de la muestra problema en términos de los porcentajes de enlaces, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{TRANS} = \frac{A_{\text{TRANS}} \cdot F_{\text{TRANS}}}{M} \quad \text{y} \quad \% \text{VINILOS} = \frac{A_{\text{VINILOS}} \cdot F_{\text{VINILOS}}}{M}$$

2. La caracterización por IR también se utilizó para analizar cualitativamente, la reacción de desprotección de los polímeros producidos a partir del iniciador IF1, mediante la presencia o ausencia de las señales características del grupo protector, las cuales se deben presentar en la zona cercana a los 1100-1250 cm^{-1} .

El análisis por IR se llevó a cabo en el Laboratorio de Espectroscopía de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Universidad Nacional Autónoma de México. La caracterización por IR se realizó en solución de disulfuro de carbono, utilizando celdas con ventanas de KBr, con una separación constante de 0.5mm de espesor. Al igual que en el caso del análisis por GPC, las muestras caracterizadas por IR se sometieron a un cuidadoso proceso de secado. La preparación de la muestra consistió en disolver 0.115g \pm 0.001g del polímero problema en 10ml de disulfuro de carbono. Para identificar las señales características del iniciador, en el caso de los polímeros de bajos pesos moleculares (~5,000g/gmol), se pesaron 0.345g \pm 0.001g de muestra y se disolvieron en 10ml de disulfuro de carbono.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a la cual se presenta un cambio importante en el movimiento molecular del polímero y todo aquello que restrinja el movimiento provocará un aumento de la temperatura de transición; es por esto que la T_g constituye un parámetro importante en la caracterización de polímeros. El análisis calorimétrico se realizó con el propósito de determinar la influencia de la naturaleza del iniciador sobre la temperatura de transición vítrea en los polímeros de bajo peso molecular. Así mismo, se estudió la influencia de la presencia del anhídrido hexahidro-4-metil ftálico sobre el valor de T_g .

La determinación de la temperatura de transición vítrea se realizó en el Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Química (U.N.A.M.), en un equipo modelo DuPont 2100, bajo atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de barrido de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El intervalo de barrido de los materiales estudiados fue de -120 $^{\circ}\text{C}$ a 0 $^{\circ}\text{C}$. La T_g se estimó mediante un programa con base en el punto de inflexión del termograma correspondiente al polímero.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Al igual que en el caso de la caracterización por IR, los análisis en C^{13}RMN y H^1RMN se realizaron para verificar la reacción de desprotección de los polímeros producidos a partir del iniciador IF1, mediante la observación de las señales características del grupo protector.

El análisis por RMN se llevó a cabo en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la U.N.A.M.. Para esto, se pesaron 0.1150g de una muestra perfectamente seca y se disolvieron en 1.25ml de cloroformo deuterado. Una vez que el polímero se disolvió por completo se añadieron 0.7ml de la disolución a un tubo de vidrio para resonancia. El análisis de H^1 y C^{13} RMN se efectuó en un equipo Varian, modelo M-390 a 300.2MHz y 75.5MHz, utilizando $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ como estándar. El desplazamiento correspondiente a los sustituyentes del átomo de silicio, por comparación con diversos sililéteres⁽⁶⁾, debe encontrarse en la zona de los -0.1 a +1.2ppm para H^1 RMN y de -15 a +40ppm en el caso de C^{13} RMN⁽¹⁴⁾.

PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS

PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS

La presentación y el análisis de los resultados de las polimerizaciones a partir de los diferentes iniciadores y subsecuentes reacciones con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico (HHMPA) se dividirá en las cuatro secciones que se enlistan enseguida; en ellas se analiza el efecto de las variables de síntesis sobre las características de los productos.

1. Pruebas de estabilidad
2. Polimerizaciones
3. Reacciones con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico
4. Reacciones de desprotección

PRUEBAS DE ESTABILIDAD

Como se mencionó en el capítulo de antecedentes, Bening⁽³⁴⁾ reporta que la inestabilidad térmica de los iniciadores funcionalizados con un grupo hidroxilo protegido en forma de trialquilsililéter ($R_1R_2R_3SiOR_4$), depende tanto de las características de los sustituyentes del silicio (R_1-R_3) como de aquellas del grupo espaciador R_4 . En general si $R_4=C_3$ ó C_8 el iniciador es estable hasta $60^\circ C$, mientras que si $R_4=C_4-C_6$ la temperatura de reacción máxima es de $30^\circ C$; esta diferencia en estabilidad se asocia con la facilidad de que ocurran reacciones intramoleculares que provoquen la desactivación del iniciador. La inestabilidad de los compuestos con enlaces Si-OR frente a los derivados orgánicos de litio se ha manifestado no solamente en iniciadores funcionalizados similares al IF1¹ sino también en la polimerización de monómeros funcionalizados. El extenso número de trabajos de Hirao⁽⁶⁾ acerca de la polimerización aniónica de estirenos funcionalizados con un grupo hidroxilo protegido en forma de trialquilsililéter, ha demostrado que cuando dicha reacción ocurre a bajas temperaturas ($-78^\circ C$) la coloración rojiza característica de la polimerización de estireno permanece durante horas, y al aumentar a $30^\circ C$ esta coloración comienza a desvanecer, indicando la desactivación del carbanión. Hirao encontró que la estabilidad de dichos monómeros, al igual que aquella de los iniciadores funcionalizados, es función de la temperatura y de la naturaleza de los sustituyentes del silicio. El silicio difiere del carbono principalmente en dos aspectos⁽⁵²⁾: (i) el átomo de silicio es aproximadamente 50% más grande que el de carbono; y (ii) la electronegatividad del silicio es menor que aquella del carbono. Aún cuando los enlaces al silicio son más largos que aquellos al carbono, generalmente tienden a ser más fuertes, como se observa a partir de los datos presentados en la tabla TR1. A pesar de que el enlace del silicio al oxígeno es uno de los más fuertes (ver Tabla TR1), la reactividad de los compuestos trialquilsiloxialquilo ($R_1R_2R_3SiOR_4$) frente a los compuestos organolitio depende de las características de los grupos sustituyentes del silicio y de las condiciones del medio; por ejemplo, en presencia de bases de Lewis (TMEDA), se han reportado casos de rompimiento del enlace Si-O⁽⁴⁹⁾.

¹ El iniciador IF1, como se mencionó en el capítulo anterior, es un trialquilsililoxialquillitio con la estructura $R_1R_2R_3SiOR_4Li$.

Tabla TR1. Energías de enlace silicio-elemento y carbono-elemento

| Enlace | Compuesto | Energía de disociación (kcal/mol) |
|--------|-----------------------|-----------------------------------|
| C-H | Me ₃ C-H | 92 |
| Si-H | Me ₃ Si-H | 90.3 |
| C-C | Me ₃ C-Me | 82 |
| Si-C | Me ₃ Si-Me | 89.4 |
| C-O | Me ₃ C-OH | 91 |
| Si-O | Me ₃ Si-OH | 128 |
| C-F | Me ₃ C-F | 104 |
| Si-F | Me ₃ Si-F | - |

Debido a que se desconoce la naturaleza química de los grupos R₁-R₄, y por ende, la estabilidad térmica del iniciador funcionalizado IF1, se consideró prudente encontrar las condiciones de reacción óptimas, específicamente la temperatura, que permita obtener un polímero con las características deseadas minimizando el tiempo de reacción y conservando la actividad del iniciador.

En el sistema de polimerización descrito en el desarrollo experimental es posible polimerizar 1,3-butadieno en condiciones de alta temperatura (30-80°C), para obtener polímeros con baja polidispersidad y buen control del peso molecular. Tomando en cuenta la información de la estabilidad térmica de éste tipo compuestos, se realizó primeramente una polimerización a partir de IF1 a 50°C, para evaluar la bondad de estas condiciones de polimerización en términos del tiempo de reacción y las características del producto (peso molecular, polidispersidad, etc.). Los resultados del perfil de presión de dicha polimerización se presentan en la Gráfica GR1 y los del análisis por GPC en el primer renglón de la tabla TR2.

Tabla TR2. Polimerizaciones a 50 y 70°C. Características de los productos.

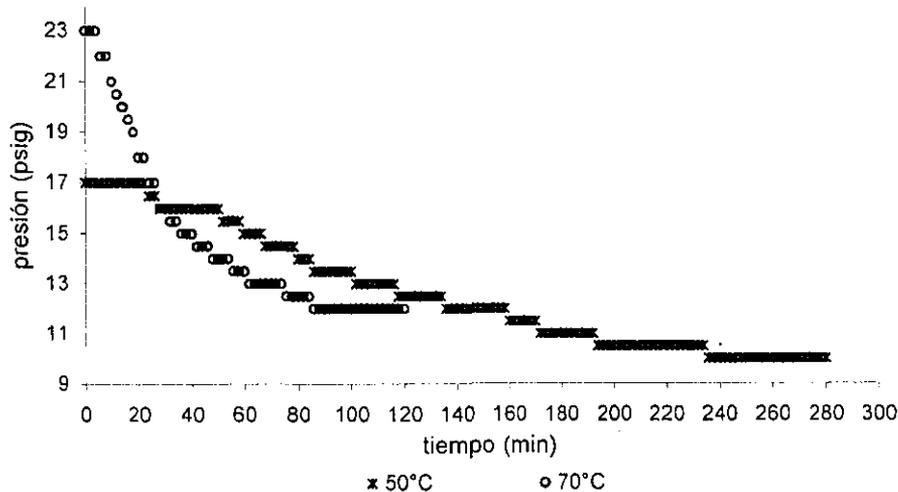
| Prueba | T (°C) | TMEDA/Li | Mn _{teórico} (K) | Mn(K) ^I | Mp(K) ^I | Mw(K) ^I | IP ^{II} |
|--------|--------|----------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| IF1-14 | 50 | 0 | 100 | 170.4 | 184.6 | 191.0 | 1.12 |
| IF1-29 | 70 | 0 | 100 | 152.8 | 177.8 | 175.0 | 1.15 |

^I Los pesos moleculares número, pico y peso promedio, obtenidos del análisis por GPC, fueron calculados mediante estándares de poliestireno.

^{II} Índice de polidispersidad IP=Mw/Mn.

En la tabla TR2, la segunda columna corresponde a la temperatura de reacción y en la cuarta columna aparece el valor del peso molecular teórico. Las siguientes tres columnas muestran los resultados de los pesos moleculares promedio y el índice de polidispersidad obtenidos del análisis por GPC. Es muy importante aclarar que en ésta determinación, la calibración se hizo mediante estándares de poliestireno, por lo que los pesos moleculares aquí reportados están dados en referencia al poliestireno y no corresponden al peso molecular real de la muestra. Mediante estudios de GPC en el equipo empleado para la caracterización, ha sido posible encontrar una relación aproximada entre el peso molecular real de polibutadienos de distribución estrecha y el obtenido por GPC utilizando estándares de poliestireno; el cociente de estos dos números es aproximadamente 0.5, es decir que el peso molecular "real" de la muestra corresponde aproximadamente a la mitad del valor obtenido por GPC. Cabe aclarar que aún cuando el análisis por GPC bajo las condiciones empleadas en el presente trabajo no proporciona valores exactos del peso molecular, los resultados pueden ser utilizados en forma comparativa para distinguir polímeros de diferentes pesos moleculares.

Gráfica GR1. Polimerizaciones con IF1 a 50°C y 70°C. Perfiles de presión.
[1,3-butadieno]=1.08m; [IF1]=4.752e-4M

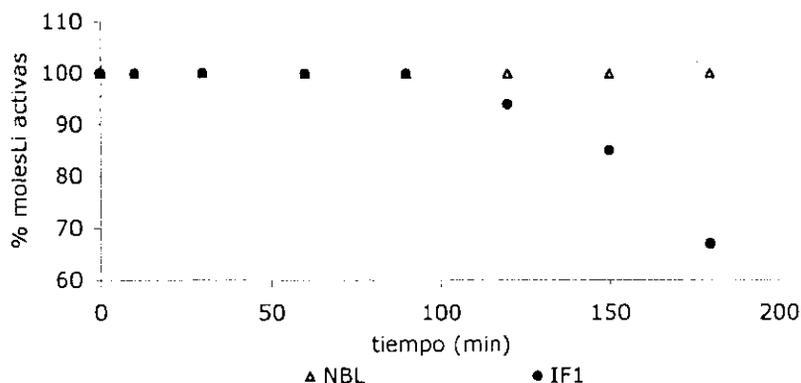


Los resultados de la caracterización por GPC revelan que la reacción a 50°C dio un polímero con baja polidispersidad (IP=1.12) y pesos moleculares menores al valor teórico. La polimerización, seguida mediante el perfil de presión, se caracterizó por tener un período de inducción de 20min, tiempo a partir del cual comenzó a decaer la presión, alcanzando un valor constante hasta los 260min.

Aunque la reacción a 50°C dio un producto con buenas características, el tiempo de reacción (4hrs) es considerablemente grande en comparación con la polimerización a partir de n-butillitio a 70°C, la cual presenta tiempos de reacción máximos de 1.5hr. Dada la dependencia cinética de la polimerización de 1,3-butadieno en ciclohexano respecto a la temperatura, un incremento en la misma aumentará la rapidez de la reacción, sin embargo, éste aumento puede provocar la desactivación del iniciador. Debido a que hasta la fecha no se ha reportado el comportamiento térmico de iniciadores del tipo $R_1R_2R_3SiOR_4Li$ por encima de los 60°C se llevaron a cabo pruebas de estabilidad del iniciador funcionalizado IF1 y del n-butillitio (NBL) como referencia, a 70°C según el método descrito en el desarrollo experimental, mediante el cual es posible determinar la cantidad de moles de litio activas por titulación colorimétrica con isopropanol. Los resultados de estas pruebas se presentan en la gráfica GR2, en la cual, el porcentaje de moles de litio activas se determinó con base al volumen de isopropanol consumido para titular al iniciador, según la siguiente ecuación:

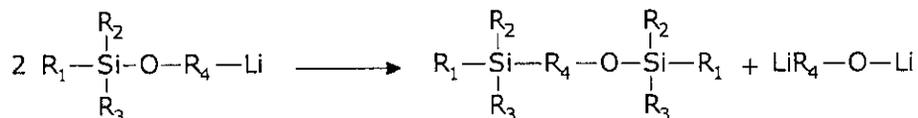
$$\text{Porcentaje de moles Li activas} = \frac{(\text{volumen IsOH consumido})_t}{(\text{volumen IsOH consumido})_{t=0}} \times 100$$

Gráfica GR2. Estabilidad de los iniciadores en ciclohexano a 70°C.

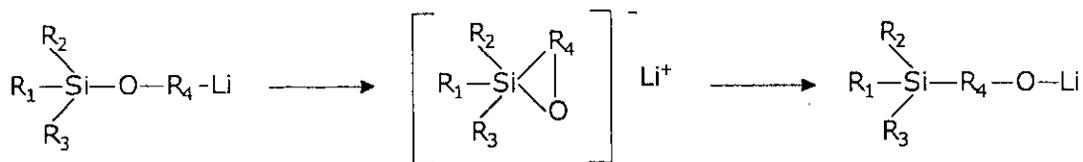


Los resultados de la prueba de estabilidad en ciclohexano a 70°C, muestran que los dos iniciadores mantienen su actividad inicial hasta 90min, tiempo a partir del cual la actividad del iniciador funcionalizado comienza a disminuir y, al cabo de 180min, la cantidad de moles activas del iniciador IF1 disminuye un 30%. Ésta disminución en la actividad del iniciador funcionalizado puede deberse ya sea a la reacción de ciclización intramolecular⁽³⁴⁾ o bien a la reacción de sustitución nucleofílica intermolecular⁽⁶⁾, como se muestran en el siguiente esquema.

Reacción de sustitución nucleofílica intermolecular.



Reacción de ciclización intramolecular.



El período de inducción de una polimerización, período a partir del cual comienza el crecimiento acelerado de las cadenas, depende entre otros factores de las características del iniciador, específicamente de su grado de agregación. El grado de agregación del IF1 hasta el momento no ha sido reportado, sin embargo, por analogía con otros compuestos organolitio, puede estar entre 4 y 6. El NBL, que se encuentra agregados en hexámeros⁽²⁾ en ciclohexano, normalmente presenta un tiempo de inducción menor a los 5min a 70°C; se espera que el tiempo de inducción del IF1 sea cercano a este valor. Con base en esta información es válido decir que la polimerización comenzará antes de 90min, tiempo durante el cual la actividad del iniciador funcionalizado mantiene su valor inicial. Así, los resultados de las pruebas de actividad permiten concluir que la polimerización de 1,3-butadieno con los dos iniciadores se puede llevar a cabo aún a 70°C sin peligro de que ocurra una descomposición del IF1 durante la primera etapa de la reacción de polimerización o iniciación.

Cabe aclarar que el hecho de que la actividad del iniciador funcionalizado al cabo de 90min haya disminuido, de ninguna manera se puede extrapolar para decir que la actividad de una cadena polimérica iniciada con éste compuesto también lo haga. Si la disminución en la actividad del IF1 es producto de la reacción de ciclización, ésta estará determinada por dos factores, el primero es que los sitios reactivos (el carbanión y el silicio) tengan probabilidad de encontrarse y el segundo es la estabilidad del anillo a formarse, en reacciones de ciclización en general la estabilidad del anillo tiene el orden $5 > 6 > 3 > 7 > 4 > 8 > 10^{(35)}$. Por lo tanto, una vez formado el polímero, éste permanecerá vivo a menos que se le agregue alguna sustancia que lo desactive.

Una vez que se determinó que el iniciador IF1 es estable a 70°C, se polimerizó 1,3-butadieno a partir de él, para observar las características de los productos y el tiempo de reacción, y así poder establecer la temperatura óptima de reacción, en términos tanto de la estabilidad del iniciador como de la minimización del tiempo de polimerización. Los resultados del polímero funcionalizado obtenido con IF1 a 70°C se presentan en el segundo renglón de la tabla TR2 y el perfil de presión correspondiente se presenta en la Gráfica GR1.

El análisis por GPC revela que la polimerización a 70°C da lugar a un polímero con pesos moleculares menores al valor teórico; ésta diferencia en el peso molecular se atribuye a la presencia de un exceso de iniciador durante la titulación del monómero, el cual pudo haber iniciado la reacción. La titulación de las impurezas del monómero es determinante en la síntesis de un polímero mediante el método aquí empleado, sin embargo, y como se mencionó anteriormente, cualquier titulación conlleva cierto error de apreciación, lo cual dificulta el proceso de síntesis en forma global. También se observa que el polímero presenta una polidispersidad ligeramente mayor que en el caso de la polimerización a 50°C, lo cual puede también ser consecuencia de una iniciación involuntaria durante la titulación de las impurezas del monómero.

El seguimiento de la reacción mediante la lectura de la presión del sistema revela que, bajo las mismas concentraciones de monómero e iniciador, a 70°C la rapidez de aparición del polibutadienilitio (asociada a la pendiente de la curva de desaparición de monómero) es mucho mayor que a 50°C; en consecuencia, la reacción a 70°C termina aproximadamente a los 110min, reduciendo aproximadamente un 50% el tiempo total de polimerización. Otra diferencia importante es que el aumento en la temperatura de reacción provoca una disminución en el tiempo de inducción de 20 a 4min; como se mencionó anteriormente, el tiempo de inducción está fuertemente influenciado por el estado de agregación pero también, como aquí se comprueba, por la temperatura de reacción.

Los resultados permitieron concluir que, independientemente del iniciador empleado (n-butillitio o IF1), es posible llevar a cabo las polimerizaciones a 70°C, temperatura a la cual se pueden obtener polímeros con características similares a las buscadas, es decir pesos moleculares aproximados a los teóricos y baja polidispersidad, en tiempos relativamente cortos. Así mismo se concluye que el iniciador funcionalizado IF1, un iniciador organolitio con un grupo hidroxilo protegido en forma de trialkilsililéter, mantiene su actividad inicial a 70°C en ciclohexano por un tiempo aproximado de 90min, período a partir del cual la actividad disminuye 30%, posiblemente como resultado de la ocurrencia de reacciones intra y/o intermoleculares.

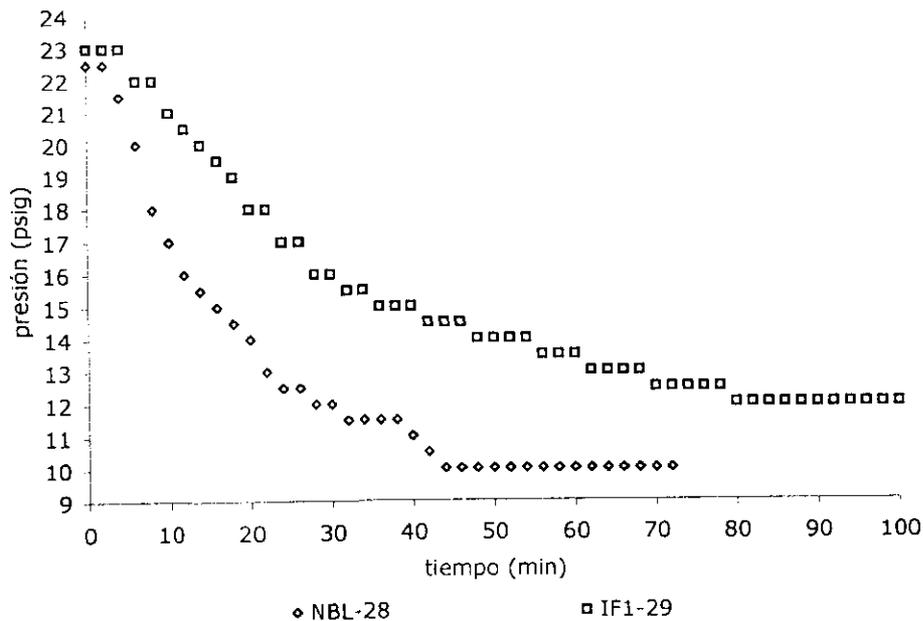
POLIMERIZACIÓN

Dada la naturaleza del enlace carbono-metal, los compuestos organolitio son capaces de reaccionar con 1,3-dienos para producir polímeros de altos o bajos pesos moleculares, según se requiera, y con altos contenidos de enlaces 1,4. Las características de dicha polimerización dependen principalmente de la fuerza del enlace anión-catión y de la estructura del grupo alquilo. En la presente sección se reporta el estudio del efecto de la naturaleza química de los dos iniciadores utilizados (IF1 y NBL), así como el de las condiciones de reacción, sobre las características de la polimerización y de sus productos, en términos de su microestructura y distribución de pesos moleculares.

a) Polimerización

Para analizar el efecto del iniciador sobre la reacción de polimerización de 1,3-butadieno a 70°C, se tomaron lecturas de los valores de la presión y la temperatura del sistema durante el transcurso de dicha reacción. El seguimiento de la reacción mediante el valor de la presión es posible debido a que al introducir butadieno al reactor, ocurre un aumento considerable en la presión del sistema, la cual disminuye conforme procede la reacción. En las gráficas GR3 y GR5 se presentan los perfiles de presión para dos tipos de reacciones, en la primera de ellas se polimeriza butadieno en ciclohexano y en la segunda la polimerización ocurre en presencia de TMEDA, en una relación molar 4:1 de TMEDA:litio.

Gráfica GR3. Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano (alto peso molecular).
Perfiles de presión.
[1,3-butadieno]=1.086M ; [litio]_{promedio}=6.08e-4M



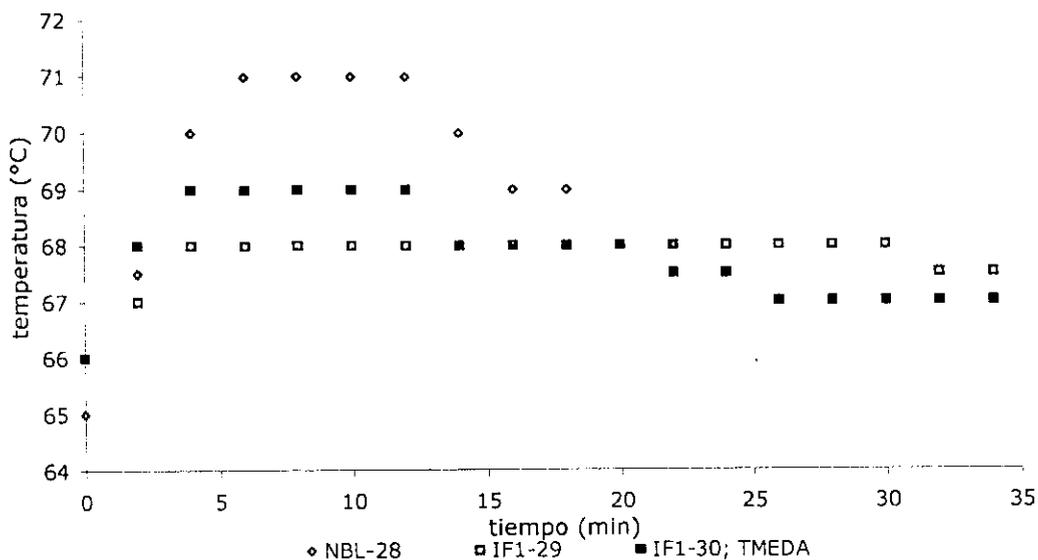
En la gráfica GR3 se muestran los perfiles de presión de dos polimerizaciones, una iniciada a partir de n-butillitio y otra utilizando al iniciador funcionalizado IF1. Debido a que la rapidez de polimerización es una función que depende de las concentraciones de los reactivos, las pruebas comparadas en la gráfica anterior se eligieron con base en su semejanza de pesos moleculares, lo que permite asegurar que las concentraciones tanto del monómero como del iniciador son prácticamente las mismas para los dos casos y la única diferencia entre ellas es el iniciador utilizado. Los valores promedio de las concentraciones de ambos reactivos se presentan entre corchetes en la parte superior de la gráfica.

Como se observa en la gráfica GR3, independientemente del iniciador empleado, la disminución en la presión del sistema, asociada a la formación de polibutadieno, presenta una dependencia sigmoïdal con respecto al tiempo. En un principio la presión mantiene un valor constante por un lapso de tiempo a partir del cual comienza a decaer, hasta llegar a otro punto en el que la rapidez de consumo de monómero disminuye considerablemente. En el sistema de polimerización en el cual se llevaron a cabo las síntesis presentadas en este trabajo, en teoría, el final de la polimerización ocurre cuando la presión dentro del reactor retoma el valor que tenía antes de la introducción de butadieno, sin embargo, estudios de polimerización en este sistema han adoptado el criterio en el cual el final de la polimerización se identifica porque la presión permanece constante por un lapso considerable, el cual dependerá de la rapidez de consumo de monómero. Generalmente, a 70°C y con n-butillitio, cuando la presión dentro del reactor se mantiene constante por 20min, se considera que la polimerización ha finalizado. Con base en esto, la polimerización en el caso del NBL termina a los 65min y aquella iniciada con IF1 a los 100min.

El período de inducción de las reacciones presentadas en la gráfica GR3, varía de acuerdo al tipo de iniciador usado: la polimerización con n-butillitio tiene un tiempo de inducción aproximado de 2min, mientras que para el iniciador funcionalizado, la presión comienza a decaer, a partir de los 4min. Aún cuando ambos tiempos de inducción son relativamente cortos, aquel correspondiente al IF1 es el doble del n-butillitio.

En la gráfica GR4 se presentan los perfiles de temperatura de las polimerizaciones anteriormente analizadas. Éstos perfiles permiten comparar el carácter exotérmico de la reacción a partir de ambos iniciadores, para así explicar la diferencia en la rapidez de consumo de monómero. Como se observa en la gráfica GR4, el disparo de temperatura para la polimerización iniciada con NBL fue de 6°C mientras que cuando se utilizó al IF1 la polimerización resultó mas controlada debido a que el incremento en la temperatura fue únicamente de 2°C. El aumento en la temperatura, consecuencia de la exotermia de la reacción global de iniciación, se refleja en un incremento en la rapidez de propagación y, como consecuencia, una disminución en el tiempo total de polimerización. En éste caso, el disparo en la temperatura es mayor para el NBL, de tal forma que las polimerizaciones a partir de él terminan en menores tiempos que aquellas iniciadas con IF1. En el Apéndice 1 se presentan los perfiles de temperatura y presión para las polimerizaciones iniciadas con NBL e IF1 de alto y bajo peso molecular; en general, todas las polimerizaciones con IF1 se caracterizan por presentar un menor disparo de la temperatura, en comparación a sus análogas con n-butillitio. La diferencia del incremento en la temperatura del sistema puede estar relacionada directamente con la reactividad de ambos iniciadores hacia la reacción global de iniciación que, en solventes alifáticos contempla al equilibrio de disgregación.

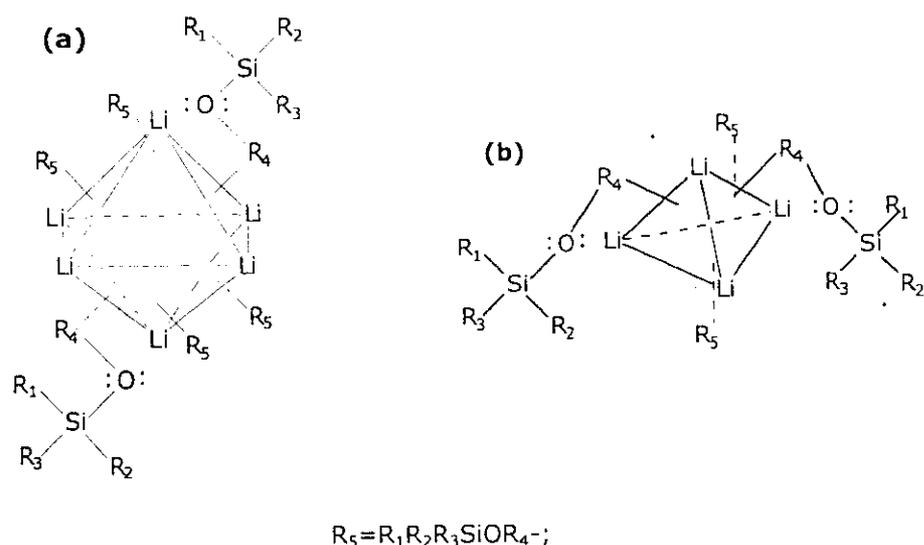
Gráfica GR4. Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano (alto peso molecular).
Perfiles de temperatura.
[1,3-butadieno]=1.086M ; [litio]_{promedio}=6.08e-4M



A partir del tiempo de inducción, estrictamente no es posible determinar el grado de agregación de un compuesto organolitio aunque, bajo las mismas condiciones de polaridad y temperatura, el tiempo de inducción de un iniciador depende del grado de agregación del mismo. Debido a que el tiempo de inducción del iniciador IF1 resultó mayor que el del n-butillitio, se esperaría que a las condiciones de reacción empleadas, el IF1 estuviera asociado en un grado igual o mayor que el NBL, o bien que la fuerza de interacción del IF1 en su forma agregada fuese mayor que aquella del NBL. La suposición de que el iniciador funcionalizado IF1 se encuentre agregado en hexámeros de manera semejante al NBL, implicaría que los sustituyentes del silicio en IF1 (R_1-R_3) no presentan un impedimento estérico tan grande, ó bien, que el grupo espaciador es lo suficientemente largo como para evitar que la voluminosidad del grupo protector ejerza algún efecto en la punta carbaniónica y por lo tanto en el grado de agregación del iniciador. Sin embargo se debe considerar que el IF1 es químicamente distinto al n-butillitio y, a diferencia del éste último, cada molécula tiene un oxígeno con dos pares de electrones disponibles, los cuales, dependiendo del grupo espaciador, podrían interactuar con el aglomerado de átomos de litio. En éste sentido, es posible que el grado de agregación del IF1 sea distinto a aquel del NBL y que esto se refleje como una diferencia en el tiempo de inducción.

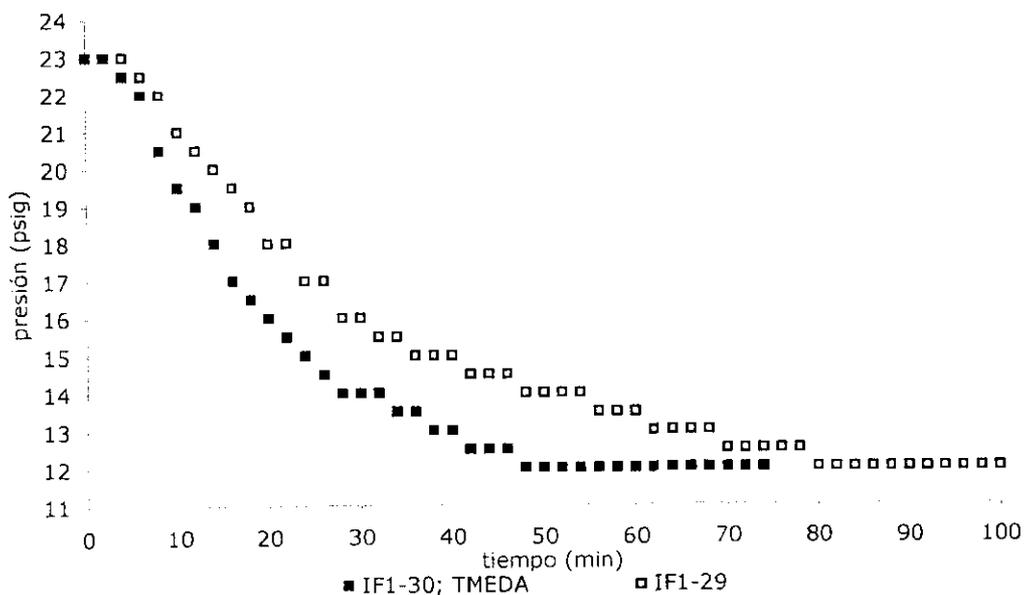
Con base al modelo en el cual las especie agregadas se construyen como un núcleo de átomos de litio situados en los ápices de un octaedro y un tetraedro (ver Antecedentes: Fenómenos de agregación en compuestos alquililitio), se han propuesto dos tipos de interacciones O-Li. En la primera de ellas el IF1 se encuentra asociado en tetrámeros y en la segunda formando hexámeros. Como se puede observar en las siguientes figuras ((a) y (b) de la Figura FR1), el impedimento estérico ejercido por parte del grupo protector es menor en el caso de la asociación tetramérica. Posiblemente las interacciones O-Li propuestas, influyan sobre la reactividad de la especie agregada y, en consecuencia, sobre la reactividad del iniciador.

Figura FR1. Formas de agregación propuestas para iniciador funcionalizado IF1.



(a) agregación hexamérica, (b) agregación tetramérica.

Gráfica GR5. Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano y en ciclohexano/TMEDA (alto peso molecular). Perfiles de presión. $[1,3\text{-butadieno}] = 1.086\text{M}$; $[\text{litio}]_{\text{promedio}} = 6.08\text{e-}4\text{M}$; TMEDA:Li=4

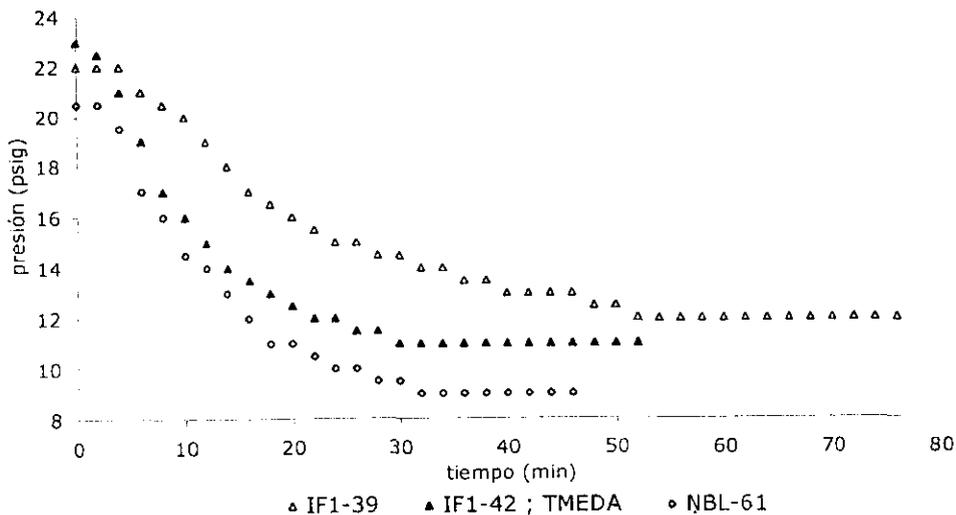


En la gráfica GR5 se presentan dos perfiles de presión de polimerizaciones a partir de IF1, sintetizadas con y sin TMEDA, para producir polímeros de alto peso molecular (~100,000g/gmol). Al igual que las pruebas presentadas en la gráfica GR3, las que se presentan en la gráfica GR5 tienen pesos moleculares semejantes, dado que las concentraciones de los reactivos son prácticamente las mismas. Como se puede observar, cuando las polimerizaciones se llevaron a cabo en presencia de la diamina, en una relación 4:1 respecto a las moles de litio, se presentó una disminución en el tiempo de inducción de 4 a 2 minutos. Esta disminución es consecuencia del efecto complejante de la diamina, el cual aumenta considerablemente la reactividad del anión

por la disminución en el grado de agregación. La presencia del TMEDA también promueve un incremento en el disparo de la temperatura, como se observa en la gráfica GR4, lo que acelera la propagación y disminuye el tiempo total de reacción; en presencia de la diamina el tiempo total de polimerización disminuyó 30min en comparación con su análoga sin TMEDA.

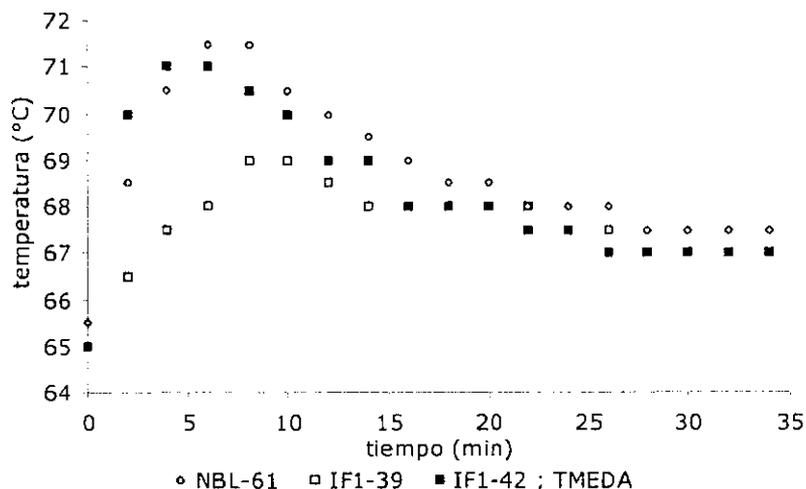
Así mismo, las polimerizaciones hechas para obtener polímeros de mediano peso molecular (~50,000g/gmol) muestran características similares a las presentadas en polímeros mayores; la principal diferencia entre ambas es el tiempo total de polimerización, el cual disminuye al aumentar la cantidad de iniciador. En la gráfica GR6 se presenta el perfil de polimerización para polímeros de mediano peso molecular utilizando como iniciadores al NBL e IF1. En referencia a la gráfica GR6 se observa que, al igual que en el caso de los polímeros de alto peso molecular, el tiempo de inducción del IF1 resulta mayor que aquel del NBL y el tiempo total de polimerización con IF1 es de 70min mientras que para el NBL es de 50min. A fin de comparar los perfiles, en la gráfica GR6 se presenta la disminución de la presión cuando la reacción a partir de IF1 se llevó a cabo en presencia de TMEDA. Nuevamente, en presencia de la diamina, el tiempo de inducción de IF1 disminuye notablemente.

Gráfica GR6. Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano y ciclohexano/TMEDA (mediano peso molecular). Perfiles de presión.
[1,3-butadieno]=1.086M ; [litio]_{promedio}=1.18e-3M ; TMEDA:Li=2



Como se puede observar en la gráfica GR7, al igual que para los polímeros de alto peso molecular, el disparo en la temperatura de reacción es mayor en el caso de las polimerizaciones hechas con TMEDA, en comparación con aquellas hechas sin la diamina. Nuevamente, los polímeros comparados en la gráfica GR7 tienen características semejantes. El disparo en la temperatura de la reacción a partir del IF1 sin TMEDA es de 4°C mientras que para NBL es de 6°C.

Gráfica GR7. Polimerizaciones a 70°C en ciclohexano y ciclohexano/TMEDA (mediano peso molecular). Perfiles de temperatura. [1,3-butadieno]=1.086M ; [litio]_{promedio}=1.18e-3M ; TMEDA:Li=2



Aunque el análisis anterior solamente contempló la comparación de los resultados de seis pruebas diferentes, en general, todas las polimerizaciones reportadas en el presente trabajo, cuyos perfiles de presión y temperatura se anexan en el Apéndice 1, (clasificados de acuerdo al tipo de iniciador utilizado), mostraron comportamientos similares a los descritos anteriormente, y con base en ellas concluye lo siguiente:

- El iniciador funcionalizado IF1 presenta mayores tiempos de inducción que el n-butillitio, los cuales son fuertemente sensibles a la temperatura y a la presencia de TMEDA.
- Las polimerizaciones con NBL presentan mayores disparos de temperatura que aquellas con IF1, lo que provoca una disminución en el tiempo total de reacción.
- El menor disparo en la temperatura y, consecuentemente, el mayor tiempo de reacción exhibido en las polimerizaciones iniciadas con IF1 sugieren una diferencia en la reactividad del IF1 respecto aquella del NBL, la cual debe estar relacionada con las características químicas de cada iniciador.
- La presencia de TMEDA durante la polimerización iniciada por cualquiera de los dos iniciadores, disminuye el tiempo de inducción y acelera la rapidez de polimerización.

a) Análisis cromatográfico

Para determinar el efecto del iniciador sobre las características de los productos de la polimerización, se comenzará por presentar un resumen de resultados del análisis por cromatografía de permeación en gel de los experimentos realizados. En la primera columna de la tabla TR3 aparece el nombre de la prueba en el cual se especifica el iniciador empleado (IF1- ó NBL-), y en la segunda se presenta la relación molar TMEDA:Li utilizada. La tercera columna muestra el valor del peso molecular teórico y en las columnas 4, 5 y 6 se presentan los resultados del análisis por GPC. A menos que se indique, los experimentos se realizaron con una misma concentración de monómero y a una misma temperatura, las cuales se especifican en la parte superior de la tabla.

Tabla TR3. Resumen de resultados: GPC
Condiciones de reacción:
[1,3-butadieno]=1.086M
Temperatura=70°C

| Prueba | TMEDA:Li (teórico) | Mn _{TEO} (K) | Mw _{GPC} (K) | Mn _{GPC} (K) | IP |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------|
| IF1-54 ^C | 0 | 5.5 | 12.0 | 10.7 | 1.12 |
| IF1-55 ^C | 0 | 5.5 | 12.8 | 11.9 | 1.08 |
| IF1-14 ^B | 0 | 100 | 191.0 | 170.4 | 1.12 |
| IF1-29 | 0 | 100 | 175.0 | 152.8 | 1.15 |
| IF1-39R2 | 0 | 100 | 208.1 | 177.7 | 1.17 |
| IF1-61 | 0 | 100 | 272.4 | 228.2 | 1.19 |
| IF1-26 | 4 | 100 | 279.9 | 237.1 | 1.18 |
| IF1-30 | 4 | 100 | 202.6 | 171.9 | 1.18 |
| IF1-58 ^A | 10 | 100 | 249.3 | 161.5 | 1.54 |
| IF1-39 | 0 | 50 | 94.5 | 83.6 | 1.13 |
| IF1-40 | 0 | 50 | 106.0 | 85.3 | 1.24 |
| IF1-49 | 0 | 50 | 136.6 | 106.7 | 1.28 |
| IF1-41 | 2 | 50 | 98.6 | 80.9 | 1.22 |
| IF1-42 | 2 | 50 | 105.6 | 94.7 | 1.12 |
| IF1-50 | 2 | 50 | 136.4 | 115.3 | 1.18 |
| NBL-28 | 0 | 100 | 198.9 | 175.1 | 1.14 |
| NBL-35 | 0 | 100 | 193.1 | 167.0 | 1.10 |
| NBL-27 | 4 | 100 | 232.3 | 202.6 | 1.15 |
| NBL-51 | 0 | 50 | 114.2 | 102.7 | 1.11 |
| NBL-52 | 2 | 50 | 74.8 | 62.9 | 1.19 |
| NBL-59 | 0 | 50 | 134.4 | 113.9 | 1.18 |
| NBL-60 | 0 | 50 | 120.0 | 108.5 | 1.11 |
| NBL-61 | 0 | 50 | 118.1 | 105.7 | 1.12 |

^A La adición de TMEDA se realizó una vez concluida la polimerización

^B Temperatura de reacción=50°C

^C [1,3-butadieno]=0.179M

Los polímeros obtenidos a partir del iniciador funcionalizado IF1 muestran propiedades semejantes a aquellos obtenidos con n-butillitio; en general, ambos se caracterizan por tener relativamente bajas polidispersidades (<1.2) y pesos moleculares experimentales y teóricos comparables. La diferencia entre el peso molecular experimental y el teórico de ambos tipos de polímeros se debe principalmente al proceso de purificación de los reactivos (titulación de impurezas) el cual conlleva cierto grado de incertidumbre asociado a la dificultad de apreciación del vire. Éste vire, que indica la ausencia de impurezas electrofílicas en el sistema, para el NBL es muy rápido y presenta cambios de coloración muy evidentes, mientras que para el IF1 requiere de mayores tiempos y la diferencia en coloración no resulta tan clara, lo cual constituye otra diferencia entre ambos iniciadores, y que está relacionada indudablemente con la reactividad de cada uno de ellos. De ésta manera, el problema de titulación con IF1 propicia la producción de polímeros con mayores polidispersidades y mayores diferencias entre los pesos moleculares experimentales y teóricos en comparación con aquellos en los que se utiliza NBL.

Es conveniente considerar que en general, los cromatogramas de los polímeros iniciados tanto con IF1 como con NBL presentan pequeños hombros en la zona de altos pesos moleculares (ver cromatogramas de precursores en Apéndice 2). La aparición de éstos hombros, característicos en la polimerización aniónica, se debe principalmente a la reacción de acoplamiento con oxígeno, causada por una lenta desactivación durante el muestreo. La presencia del producto del acoplamiento en la muestra, afecta en el cálculo de los valores de los pesos moleculares promedio, provocando un incremento en el valor de la polidispersidad.

La mayoría de los polímeros obtenidos en presencia de TMEDA, independientemente del iniciador, presentan polidispersidades ligeramente mayores en comparación a sus análogas sin TMEDA. Esta diferencia es atribuida principalmente a la presencia de impurezas en la solución de TMEDA, las cuales no logran ser eliminadas durante el proceso de purificación.

Los resultados del análisis por GPC permiten concluir que la naturaleza del iniciador tiene poca influencia sobre las características macromoleculares de los productos, sin embargo, son varios factores los que determinarán éstas características; dos de ellos, ya discutidos, son la rapidez de consumo del monómero y el tiempo de inducción, los cuales son mas lentos para IF1 respecto al NBL; pero además la facilidad de identificación del punto final de la titulación durante la purificación. Para intentar circundar éste problema, se realizó una prueba en la cual la purificación del monómero (la titulación) se realizó con n-butillitio, de tal forma que facilitara la identificación del punto final; inmediatamente después de que se alcanzó el vire, se le agregó rápidamente el iniciador IF1. El cromatograma correspondiente se presenta en el Apéndice 2 bajo el título "IF1: titulación con NBL" y se distingue de los demás por poseer un carácter fuertemente bimodal, consecuencia de la rápida iniciación con n-butillitio. Con base en éste resultado, las polimerizaciones siguientes se hicieron titulando al monómero con el iniciador a partir del cual se sintetizaría el polímero, aunque resultara problemático el vire. Mediante las características observadas en los productos estudiados, es recomendable sugerir que la dosificación del iniciador durante la titulación se haga en la medida en la cual se percibe un cambio en la coloración: muy lentamente cuando se use IF1 y ligeramente más rápido cuando el iniciador sea NBL, para así obtener productos con las características buscadas.

b) Análisis espectroscópico

El efecto del tipo de iniciador sobre la microestructura del polibutadieno resultante de la polimerización con y sin TMEDA, se determinó mediante el análisis por espectroscopía en infrarrojo; las determinaciones se hicieron en disolución de CS₂, de acuerdo con la técnica descrita en el Desarrollo Experimental. En la tabla TR4 se presentan resultados representativos de las pruebas realizadas. En la primera columna de la tabla TR4 aparece el nombre de la prueba en el que se especifica el iniciador empleado (IF1- ó NBL-) seguido por la clave de identificación. En la segunda columna se presenta la relación TMEDA:Li empleada en la síntesis y en la tercera y cuarta columna aparecen los porcentajes de enlaces 1,2- y 1,4- en la muestra de polímero.

Tabla TR4. Resumen de resultados: IR

Condiciones de reacción:
[1,3-butadieno]=1.086M
Temperatura=70°C

| Prueba | TMEDA:Li | % enlaces 1,2- | % enlaces 1,4- |
|---------------------|----------|----------------|----------------|
| IF1-54 | 0 | 9 | 44 |
| IF1-55 | 0 | 8 | 48 |
| NBL-56 | 0 | 9 | 45 |
| NBL-28,35 | 0 | 8 | 47 |
| IF1-29 | 0 | 8 | 47 |
| IF1-39R2 | 0 | 9 | 48 |
| NBL-27 | 4 | 57 | 19 |
| IF1-26 | 4 | 57 | 18 |
| NBL-52 | 2 | 56 | 20 |
| IF1-42 | 2 | 55 | 19 |
| IF1-58 ^A | 10 | 9 | 48 |

^A La adición de TMEDA se realizó una vez concluida la polimerización.

Tal como se estableció en el desarrollo experimental, el cálculo de la microestructura de las muestras analizadas se hizo en base a la determinación del factor de absorbancia de los enlaces *cis*- y *trans*- (F_{CIS} y F_{TRANS}) obtenidos a partir del análisis por IR, tomando como referencia un estándar de polibutadieno de microestructura conocida (determinada por ¹H RMN). Para ello se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\%TRANS = \frac{A_{TRANS} \cdot F_{TRANS}}{M} \quad \text{y} \quad \%VINILOS = \frac{A_{VINILOS} \cdot F_{VINILOS}}{M}$$

En la tabla anterior se observa que, en ausencia de TMEDA los dos iniciadores (NBL e IF1) producen polímeros con bajos contenidos de enlaces 1,2 (~9%) y altos contenidos de enlaces 1,4-*trans* (~48%). Este resultado concuerda con lo esperado, dado que, como se explicó en los Antecedentes, el factor que afecta la microestructura en las polimerizaciones a partir de compuestos organometálicos es la naturaleza del contraión, específicamente su tamaño. Independientemente de la naturaleza química del grupo alquilo, cuando el litio funge como contraión se obtienen polímeros con bajo contenido de enlaces 1,2 (vinilos) y, por lo tanto, buenas propiedades elastoméricas a temperatura ambiente. El resultado de éste análisis es de suma importancia para las futuras aplicaciones del iniciador funcionalizado IF1, porque confirma que mediante

éste iniciador, a diferencia de los empleados anteriormente^(4,5), es posible producir polímeros α -funcionalizados con un grupo -OH (una vez desprotegido el sililéter), sin la necesidad de emplear solventes polares, dando como resultado polímeros con un bajo contenido de enlaces vinílicos.

Por otra parte, cuando las polimerizaciones ocurren en presencia de TMEDA, en relaciones molares de 2 y 4 con respecto al litio, independientemente del iniciador empleado, el porcentaje de enlaces 1,2 aumenta aproximadamente hasta un 56%, y el contenido de enlaces 1,4 disminuye a 20%. Los resultados presentados en la tabla TR4 sugieren que la TMEDA presenta un comportamiento limitante en cuanto a la modificación de microestructura; éste comportamiento se observó anteriormente⁽⁴⁸⁾ para el sistema DIGLIMA:Li. Al polimerizar 1,3-butadieno en ciclohexano a 70°C en presencia de éste modificador, aumenta el porcentaje de enlaces 1,2 hasta llegar a un valor límite (relación molar DIGLIMA:Li=2), a partir del cual el aumento en la cantidad de modificador dejará de incrementar el contenido de enlaces vinilo.

El análisis espectroscópico por IR, aparte de proporcionar la microestructura del polímero, también permite comprobar la presencia de los grupos funcionales característicos del iniciador, mediante la identificación de señales características.

Aunque el análisis espectroscópico por IR es una técnica analítica sensible, en el caso de los polímeros, dado el tamaño de la cadena polimérica, la identificación de grupos se convierte en un proceso complicado por el enmascaramiento que producen las señales de las especies mayoritarias sobre las otras. Para los polímeros de altos pesos moleculares ($\geq 50,000$ g/gmol) la identificación de los grupos funcionales pertenecientes al iniciador IF1 resulta imposible debido a la diferencia, en cuanto a cantidad de moléculas, de las unidades estructurales que conforman a la cadena polimérica y aquellas del iniciador. No obstante el problema para éste tipo de polímeros, en el caso de los polímeros de bajo peso molecular ($\sim 5,000$ g/gmol), específicamente las reacciones IF1-54 e IF1-55 sí fue posible identificar a los grupos funcionales del iniciador, mediante la asignación de picos característicos, los cuales se presentan a longitudes de onda cercanas a las reportadas en la tabla TR5.

En la tabla TR5 se presentan las asignaciones de las señales características de la forma protonada del iniciador funcionalizado IF1, cuya estructura se muestra en la figura siguiente.

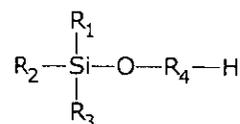


Tabla TR5. Señales en IR del iniciador funcionalizado.

| Señal (cm ⁻¹) | Grupo característico | Características de la señal | Ref. |
|-------------------------------------|------------------------------------|---|-------|
| 1111-1000 | Si-OR | ν SiOC; estrecha e intensa | 47,45 |
| 1176-1136; 1098-1075; 990-943 | Si-OR | R > C ₂ Siendo R un radical alifático saturado mayor a C ₂ | 47 |
| 1282-1250 | Si-CH ₃ | δ_s CH ₃ ; característica La posición exacta depende de la naturaleza de los demás sustituyentes del silicio | 47,45 |
| 1250 y 847-763 | Si-(CH ₃) ₃ | ν CH ₃ y δ Si-C | 47 |
| 1250 y 854-800 | Si-(CH ₃) ₂ | ν CH ₃ y δ Si-C | 47 |

ν vibración

δ vibración de deformación en tijera

Como se observa en los espectros de la prueba IF1-54 'precursor y/o final' (ver Apéndice 3 ó figura FR2), la señal correspondiente a la vibración por deformación del enlace silicio-metilo aparece aproximadamente a los 1251 cm^{-1} y viene acompañada de señales en la zona de bajos números de onda ($\sim 770\text{-}860\text{ cm}^{-1}$); asimismo, la señal correspondiente al enlace SiOCH_2 se presenta a 1097 cm^{-1} . Comparando los espectros de la prueba IF1-54 con aquel resultante del análisis de la prueba iniciada con n-butillitio (NBL-56, figura FR3), resulta evidente que las señales a los 1251 , 1097 , 835 y 774 cm^{-1} claramente confirman la presencia del grupo protector en el polímero.

Figura FR2. Asignación de señales, espectro de la prueba IF1-54

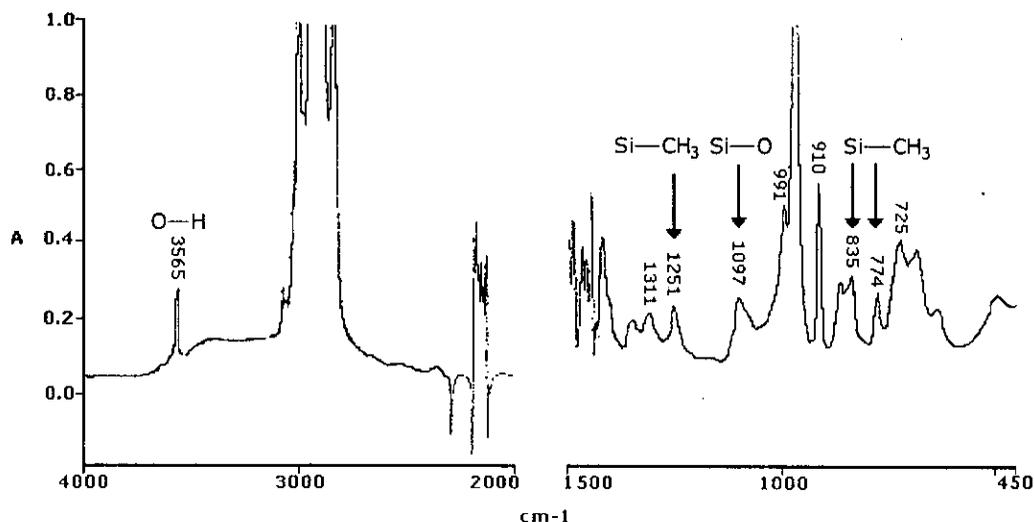
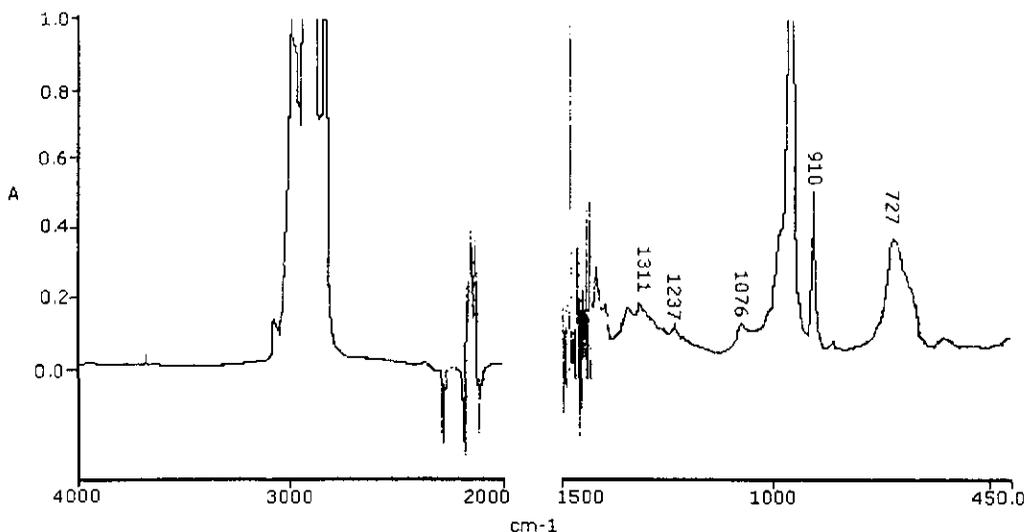


Figura FR3. Asignación de señales, espectro de la prueba NBL-56



En la zona de altos números de onda, aparece una señal que se asocia a la vibración del enlace oxígeno-hidrógeno, indicando la presencia de alcohol en la muestra. Es posible que ésta señal sea consecuencia de una desprotección involuntaria del polímero

durante su desactivación, sin embargo, estudios anteriores han revelado que la desprotección de trialkylsililéteres generalmente se lleva a cabo en un medio más polar. Posiblemente esta señal se deba a la presencia de trazas de alcohol, resultado de un secado deficiente que no permitió eliminar por completo el isopropanol utilizado para desactivar al polímero. Así, el análisis por espectroscopía en IR permite concluir que la identificación del grupo funcional perteneciente al iniciador IF1, es posible mediante las señales asociadas a las vibraciones del enlace Si-CH₃ y del enlace SiOCH₂, que se manifiestan claramente a los 1251, 1097, 835 y 774 cm⁻¹.

c) Análisis térmico

La diferencia de los productos sintetizados a partir de los dos iniciadores se analizó mediante la determinación de su temperatura de transición vítrea (Tg). Los resultados se presentan en la tabla TR6 en donde aparecen los resultados de GPC junto con el valor de Tg. Los termogramas correspondientes a estas pruebas se presentan en el apéndice 4.

Tabla TR6. Resumen de resultados: DSC
Polímeros de bajo peso molecular.

| Muestra | Mn (K) | Tg (°C) |
|---------|--------|---------|
| IF1-54 | 10.7 | -91.07 |
| IF1-55 | 11.9 | -90.00 |
| NBL-56 | 5.3 | -94.23 |

Al comparar los datos presentados en la tabla anterior, se observa que existen diferencias entre las temperaturas de transición vítrea de los polímeros obtenidos a partir del iniciador funcionalizado y aquel sintetizado con NBL, siendo la Tg de éste último la menor de las tres. Esta variación (~3-4°C) puede estar relacionada tanto con una diferencia en la microestructura como en el peso molecular de los polímeros en cuestión. A pesar de que el análisis por IR reveló que los tres tienen la misma composición de cadena, es decir, aproximadamente un 9% de enlaces 1,2 y 46% de enlaces 1,4, sus extremos iniciales no son los mismos. El aumento en el tamaño o la voluminosidad del extremo inicial, producto de la estructura química del iniciador funcionalizado, posiblemente afecta las características de flujo del polímero, requiriendo de mayor energía para provocar la transición y aumentando así el valor de la Tg. También se debe considerar la influencia del peso molecular del polímero, el cual afecta la temperatura de transición de manera inversa. En este caso, el peso molecular de la muestra NBL-56 es menor a aquel de los otros dos y posiblemente esta disminución del peso molecular haya contribuido, junto con el efecto del tamaño del extremo, a disminuir el valor de la temperatura de transición.

En conclusión, los resultados del análisis térmico demuestran, al igual que el análisis por IR, que los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado IF1 presentan buenas propiedades elastoméricas a temperaturas debajo de la ambiente dada su baja temperatura de transición vítrea (<-90.00°C).

REACCIONES CON ANHIDRIDO HEXAHIDRO-4-METIL FTÁLICO (HHMPA)

Las reacciones de los derivados orgánicos de litio con compuestos carbonílicos dan lugar a una serie de productos cuya proporción y naturaleza está determinada principalmente por el compuesto carbonílico, la naturaleza química del carbanión y la relación organolitio/carbonílico. El objetivo de la presente sección es estudiar las características de los productos de las reacciones de anhídrido hexahidro-4-metil ftálico (HHMPA) con polibutadienillitio para investigar el efecto de las variables de síntesis sobre el sistema de reacción.

En ésta sección se presentan y se analizan los resultados de las reacciones de los polímeros obtenidos a partir del iniciador funcionalizado IF1 y n-butillitio con HHMPA, bajo diferentes condiciones de reacción. El análisis se divide en tres secciones en las cuales se estudian los resultados en términos de las siguientes variables de síntesis:

I. Efecto de la relación organolitio:anhídrido

I.1 grado de acoplamiento

I.2 porcentaje de acoplamiento

II. Efecto de la microestructura del polibutadienillitio

III. Rapidez de reacción

La caracterización de los productos de la reacción con HHMPA se realizó mediante tres técnicas analíticas diferentes: cromatografía de permeación en gel (GPC), espectroscopía en infrarrojo (IR) y análisis térmico diferencial (DSC).

Como se explicó en el Desarrollo Experimental, las pruebas con HHMPA se dividieron en cuatro series, mediante las que se pretende examinar el efecto de las variables de síntesis sobre las características de los productos. En la tabla TR7 se presentan las condiciones de reacción de las pruebas que conforman a cada serie.

Tabla TR7. Condiciones de las reacciones de polibutadienillitio con HHMPA.

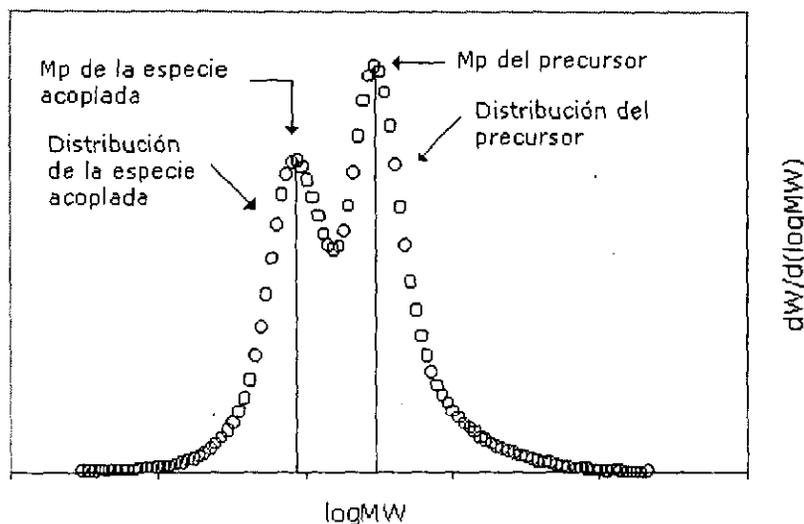
| Prueba | TMEDA:Li (molar) | Li:HHMPA (molar) | Mn _{TEO} (K) |
|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| IF1-54 ^c | 0 | 1 | 5.5 |
| NBL-56 | 0 | 1 | 5.5 |
| NBL-28 | 0 | 1 | 100 |
| IF1-39R2 | 0 | 1 | 100 |
| NBL-35 | 0 | 2 | 100 |
| IF1-29 | 0 | 2 | 100 |
| NBL-27 | 4 | 1 | 100 |
| IF1-26 | 4 | 1 | 100 |
| IFI-30 | 4 | 2 | 100 |
| IF1-39 | 0 | 1 | 50 |
| IF1-40 | 0 | 2 | 50 |
| IF1-41 | 2 | 1 | 50 |
| IF1-42 | 2 | 2 | 50 |
| IF1-58 | 10 ^a | 1 | 100 |

^a La adición de TMEDA se realizó una vez concluida la polimerización; ^c [1,3-butadieno]=0.179M

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de la reacción de polibutadienilitio con HHMPA. La caracterización de los productos de ésta reacción, como se mencionó anteriormente, se realizó mediante tres técnicas analíticas diferentes, sin embargo la mas importante de ellas es el análisis por GPC. Los resultados obtenidos de éste análisis se encuentran en el Apéndice 2 bajo "Cromatogramas de los productos de la reacción con HHMPA", los cuales están clasificados de acuerdo al tipo de iniciador empleado. En general, se observa que la mayoría de ellos poseen una distribución bimodal, característica de reacciones de acoplamiento, con una forma semejante a la que se presenta en la figura FR2.

Figura FR2. Distribución de pesos moleculares típica de la reacción de polibutadienilitio con HHMPA



Es conveniente definir algunos conceptos que se emplean en la discusión de los resultados para explicar las reacciones.

En el estudio de reacciones de acoplamiento existen dos parámetros con base en los cuales se determina la eficiencia de dicha reacción, éstos son el grado de acoplamiento y el porcentaje de acoplamiento. En la polimerización aniónica, la reacción de acoplamiento es aquella en la cual dos o más cadenas poliméricas vivas (conocidas como precursores) se unen mediante sus extremos activos a un mismo centro, de tal forma que se puede definir al grado de acoplamiento, f , como el número promedio de cadenas que se unen en un mismo punto y se determina mediante el cociente del peso molecular numeral promedio (M_n) de la especie acoplada y aquel del precursor:

$$f = \frac{(M_n)_{\text{especie acoplada}}}{(M_n)_{\text{precursor}}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Por otra parte, el porcentaje de acoplamiento se refiere al por ciento en peso de la muestra que se acopló y se determina con base en los datos de área obtenidos a partir de la distribución de pesos moleculares.

En el presente trabajo se determinaron los valores del grado y porcentaje de acoplamiento de cada muestra a partir de la información proporcionada por la caracterización por GPC, sin embargo, no fue posible utilizar la Ec.1 para estimar el grado de acoplamiento debido a que el cálculo de M_w , M_n y M_z se realizó para la muestra y no para cada una de las especies que la conformaban. Por ésta razón, se optó por estimar el grado de acoplamiento utilizando los valores de los pesos moleculares pico (M_p) de ambas especies, como se indica en la Ec.2. Por otra parte, el porcentaje de acoplamiento se estimó a partir de los datos del área correspondiente a cada especie, obtenidos directamente del cromatograma, localizándose en el mínimo de la función de distribución entre los dos picos de la distribución de peso molecular que proporciona el sistema de manejo de datos del equipo utilizado.

$$f = \frac{(M_p)_{\text{especie acoplada}}}{(M_p)_{\text{precursor}}} = \frac{M_p^A}{M_p^P} \quad (\text{Ec. 2})$$

En la Tabla TR8 se resumen las características generales de los productos de las reacciones con HHMPA; en ella se especifican las condiciones de acoplamiento y se presentan los resultados del análisis por GPC, donde M_p^P corresponde al peso molecular pico del precursor y M_p^A corresponde al peso molecular pico de la especie acoplada. En las últimas dos columnas de dicha tabla aparecen los valores del porcentaje y grado de acoplamiento. Excepto en aquellos casos donde se especifica algo diferente, todas las reacciones se llevaron a cabo bajo la misma relación de solvente/monómero y a la misma temperatura, las cuales se muestran en la parte superior de la tabla.

Tabla TR8. Tabla general de resultados de la reacción de acoplamiento con HHMPA.
[1,3-butadieno]=1.086M ; temperatura de reacción=70°C

| Prueba | Condiciones de Acoplamiento | | Mn_{TEO} (K) | Resultados precursor | Resultados de la reacción de PBLi con HHMPA | | | f |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|---|----------------|------------|------|
| | TMEDA:Li (molar) | Li:HHMPA (molar) | | IP (precursor) | M_p^P (K) | M_p^A (K) | % acopl | |
| IF1-54 ^c | 0 | 1 | 5.5 | 1.12 | 13.3 | 26.2 | 41 | 1.97 |
| NBL-56 ^c | 0 | 1 | 5.5 | 1.31 | 7.41 | 12.4 | | 1.67 |
| NBL-28 | 0 | 1 | 100 | 1.14 | 185.0 | 366.3 | 49 | 1.98 |
| IF1-39R2 | 0 | 1 | 100 | 1.17 | 224.0 | 370.2 | 31 | 1.65 |
| NBL-35 | 0 | 2 | 100 | 1.10 | 163.0 | 338.9 | 46 | 2.08 |
| IF1-29 | 0 | 2 | 100 | 1.15 | 182.1 | 336.9 | 42 | 1.85 |
| NBL-27 | 4 | 1 | 100 | 1.15 | 227.1 | 459.0 | 41 | 2.02 |
| IF1-26 | 4 | 1 | 100 | 1.18 | 281.0 | 547.0 | 21 | 1.95 |
| IF1-30 | 4 | 2 | 100 | 1.18 | 201.8 | 398.7 | 34 | 1.98 |
| IF1-39 | 0 | 1 | 50 | 1.13 | 91.5 | 176.1 | 47 | 1.92 |
| IF1-41 | 2 | 1 | 50 | 1.22 | 97.6 | 189.2 | 49 | 1.94 |
| IF1-40 | 0 | 2 | 50 | 1.24 | 109.2 | 210.8 | 49 | 1.93 |
| IF1-42 | 2 | 2 | 50 | 1.12 | 97.6 | 187.4 | 48 | 1.92 |
| IF1-58 ^a | 10 | 2 | 100 | 1.54 | 222.3 | 372.0 | 13 | 1.67 |

^a La adición de TMEDA se realizó una vez concluida la polimerización;

^c [1,3-butadieno]=0.179M

ANÁLISIS DE RESULTADOS

I. EFECTO DE LA RELACIÓN ORGANOLITIO:ANHIDRIDO (Li:HHMPA)

Con la finalidad de observar el comportamiento de la reacción del polímero activo con el anhídrido, se estudiaron los productos de la reacción del polibutadienillitio con HHMPA a dos diferentes relaciones molares litio:anhídrido, 1 y 2. Cuando el anhídrido se empleó en defecto respecto al litio (litio:anhídrido=2), se pretendía favorecer la reacción de acoplamiento, mientras que cuando la relación es igual a 1, se buscaba la funcionalización. El análisis de éstos resultados se divide en dos secciones; en la primera de ellas se discuten los resultados en términos del porcentaje de acoplamiento, y en la segunda sección la discusión se hará en torno al porcentaje de acoplamiento.

I.1. Grado de acoplamiento

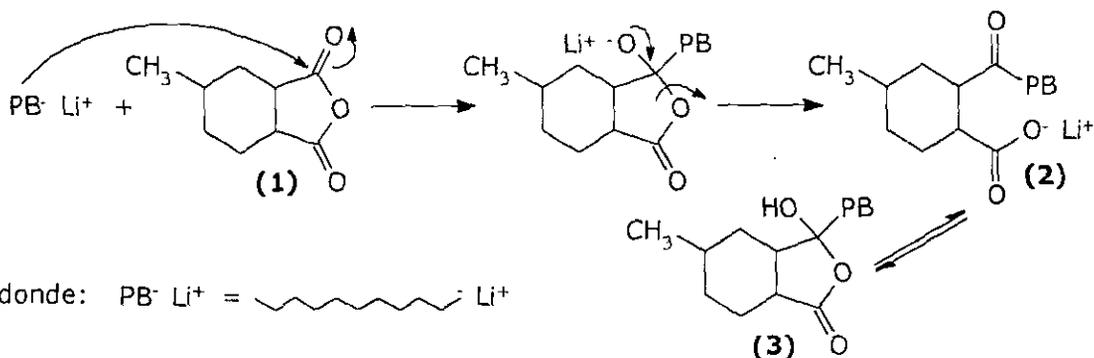
Como se observa en la tabla TR8, bajo las condiciones investigadas, los resultados del porcentaje de acoplamiento están influenciados por las condiciones de reacción, a diferencia del grado de acoplamiento el cual, independientemente de las condiciones y el tipo de iniciador empleado, presenta, en la gran mayoría de los casos, valores cercanos a 2. El hecho de que las pruebas IF1-39R2 e IF1-58 exhiban grados de acoplamiento cercanos a 1.7 se debe a que sus cromatogramas presentaron un solo pico predominante y la especie de alto peso molecular se mostraba solamente como un hombro en la zona de altos pesos moleculares (ver Apéndice 2), dificultando la determinación precisa del grado de acoplamiento.

Los resultados del grado de acoplamiento indican que en el pico de alto peso molecular, la especie predominante es el producto de la reacción de dos moléculas de polibutadienillitio (precursor) con una de anhídrido, es decir, el polímero "diacoplado". La presencia de este tipo de productos es común en las reacciones de un organolitio con un compuesto carbonílico, como por ejemplo, en la reacción de poliestirillitio con anhídrido ftálico^(22,42). La explicación del carácter bimodal de la distribución de pesos moleculares de éste tipo de reacciones se fundamenta en el sistema de reacciones competitivas y consecutivas que se presenta a continuación.

Mediante el aislamiento y la identificación de los productos de la reacción de *n*-butillitio y poliestirillitio con anhídrido ftálico, maléico y succínico⁽³⁸⁾ ha sido posible plantear un mecanismo de reacción, el cual se extrapola al caso en cuestión, es decir, la reacción de polibutadienillitio con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico. A continuación se describen las reacciones que se considera ocurren en el sistema referido.

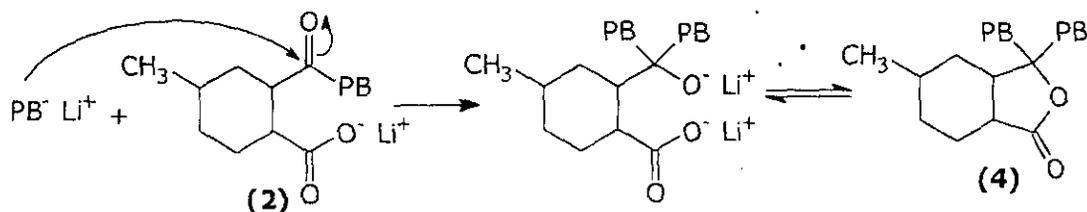
Reacción 1: Polímero funcionalizado

Dada la gran nucleofilicidad del polibutadienillitio ($PB^{\cdot}Li^+$) frente a los centros electrofílicos del anhídrido, ocurre un ataque nucleofílico en el carbonilo del HHMPA (**1**), el cual provoca la deslocalización del par electrónico del doble enlace en el oxígeno. Por estabilidad, el par de electrones regresa para formar el doble enlace carbono-oxígeno, provocando la ruptura del enlace C-O, para obtener el polímero funcionalizado ó el polímero carboxilado (**2**), el cual se puede quedar en esa forma o reaccionar nuevamente (Reacción 2) para dar el polímero diacoplado. Estudios de la reacción de poliestirillitio con anhídrido ftálico han reportado⁽²²⁾ que la especie (**2**) se encuentra en equilibrio con la especie (**3**).



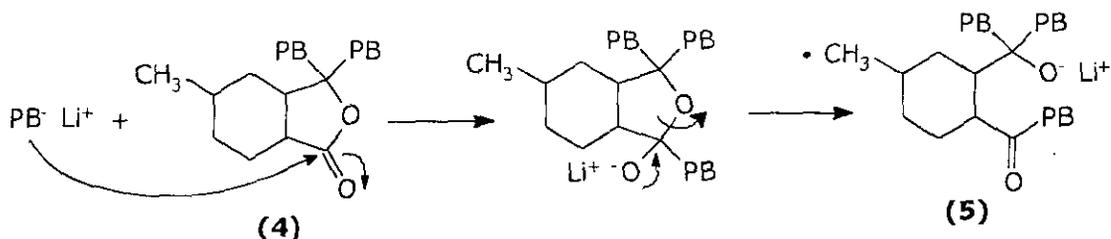
Reacción 2: Polímero di-acoplado; lactona dimérica

El polibutadienillitio ataca al carbonilo de la cetona (2), provocando la deslocalización del doble enlace en el átomo de oxígeno. En ésta ocasión, se forma un γ -hidroxiácido que, debido a la gran estabilidad del anillo, sufre una reacción de lactonización (4). Esta lactona constituye el producto del diacoplamiento.



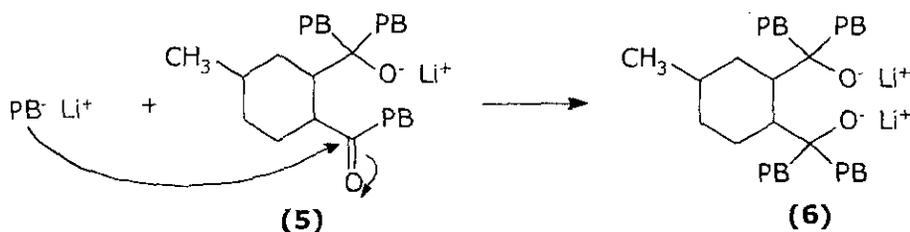
Reacción 3: Polímero tri-acoplado, alcoxicetona

El polibutadienillitio ataca una primera vez al carbonilo de la lactona (4) y, de manera semejante a la Reacción 1, da lugar a la cetona (5), producto del triacoplamiento. La formación de la alcoxicetona únicamente se ha observado en el sistema poliestirililitio-anhídrido ftálico⁽²²⁾, no así para el n-butillitio-anhídrido ftálico⁽³⁸⁾.



Reacción 4: Polímero tetra-acoplado; alcohol tetramérico

El PBLi ataca por última vez al carbono de la cetona produciendo, posterior a la desactivación, un alcohol tetramérico (6).

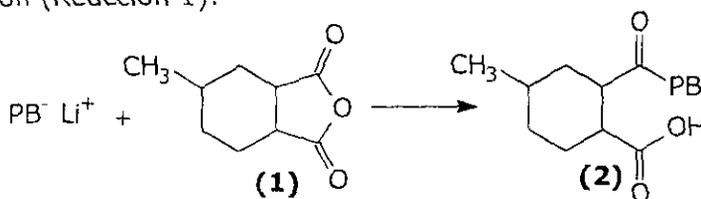


Los resultados del análisis por GPC de las pruebas de polibutadienillitio con HHMPA presentados en el Apéndice 2, únicamente confirman la existencia de la especie **(4)** en el producto, de tal forma que para probar la ocurrencia de las reacciones 1, 3 y 4 sería necesario utilizar otros métodos analíticos, como por ejemplo el de titulación química. Para el sistema polibutadienillitio/ciclohexano se han reportado grados de agregación de 4 y 2, los cuales dependen fuertemente de: (i) el peso molecular del polímero, (ii) el disolvente y (iii) la temperatura. Con base en esto se plantea que la presencia del polímero diacoplado sea consecuencia de la reactividad del PBLi en su forma agregada frente al HHMPA, coincidiendo con lo observado para las reacciones de compuestos organolitio poliméricos con compuestos carbonílicos (ver Antecedentes). Así, será el grado de agregación del organolitio el que determinará el grado de acoplamiento del producto. Es importante aclarar que la reacción de funcionalización precede a la de acoplamiento, por lo que, en ausencia de sustancias que desactiven al polibutadienillitio, es posible que una muestra de polímero parcialmente acoplado contenga polímero funcionalizado, consideración importante para el buen uso de este tipo de materiales. Resulta claro que el sistema en cuestión es un sistema complejo de reacciones paralelas y consecutivas, el cual debe manejarse en términos no solamente de la conversión, sino también de la selectividad.

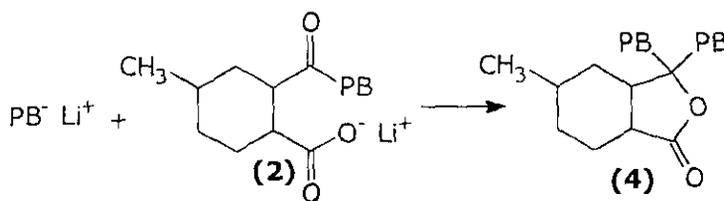
El hecho de que la especie predominante de alto peso molecular corresponda al polímero diacoplado de ninguna manera excluye la posibilidad de que se hayan presentado grados de acoplamiento mayores que dos. La existencia de los productos de tri y tetracoplamiento, aunque no se puede comprobar por un coqueo hacia pesos moleculares mayores en el pico de alto peso molecular de la distribución bimodal, se puede determinar mediante GPC empleando un mayor número de columnas para lograr una mejor separación entre las especies.

Con base en los resultados discutidos anteriormente, se concluye que la especie predominante de alto peso molecular es el resultado de la reacción de diacoplamiento y consecuencia de la reactividad de los agregados de PBLi. Hasta ahora se plantea que las reacciones de polibutadienillitio con HHMPA que parecen haber predominado en las condiciones probadas son las siguientes:

1) Funcionalización (Reacción 1).



2) Diacoplamiento (Reacción 2).



I. EFECTO DE LA RELACIÓN ORGANOLITIO:ANHIDRIDO

1.2. Porcentaje de acoplamiento

Como se mencionó anteriormente, los resultados del porcentaje de acoplamiento en la reacción de polibutadienilitio con HHMPA, presentados en la tabla TR8, muestran una fuerte dependencia con respecto a las condiciones de reacción. El porcentaje de material acoplado varía desde un 31% hasta un 49% para las reacciones de polímeros de altos y medianos pesos moleculares con HHMPA, hechas en ausencia de TMEDA.

La tabla siguiente (Tabla TR9) resume los resultados de la caracterización por GPC de algunas de las pruebas presentadas en la tabla TR8, las cuales difieren entre sí únicamente en la relación Li:HHMPA empleada para su síntesis. En el análisis siguiente se estableció como parámetro constante el peso molecular del polímero, de tal forma que las pruebas que a continuación se discuten varían en menos de un 20% en cuanto al peso molecular.

Tabla TR9. Resultados de la reacción con HHMPA
[1,3-butadieno]=1.086M ; temperatura de reacción=70°C

| Prueba | TMEDA:Li (teórico) | Li:HHMPA (teórico) | Mp ^p | % acopl | f |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------|---------|------|
| NBL-28 | 0 | 1 | 185.0 | 49 | 1.98 |
| NBL-35 | 0 | 2 | 163.0 | 46 | 2.08 |
| IF1-39R2 | 0 | 1 | 224.0 | 31 | 1.65 |
| IF1-29 | 0 | 2 | 182.1 | 42 | 1.85 |
| IF1-39 | 0 | 1 | 91.5 | 47 | 1.92 |
| IF1-40 | 0 | 2 | 109.2 | 49 | 1.93 |
| IF1-41 | 2 | 1 | 97.6 | 49 | 1.94 |
| IF1-42 | 2 | 2 | 97.6 | 48 | 1.92 |

En referencia a esta tabla se observa que las polimerizaciones iniciadas con n-butillitio (NBL-28 y NBL-35) presentan porcentajes de acoplamiento similares entre sí, aún a diferentes relaciones de Li:HHMPA; en defecto del anhídrido, el porcentaje de acoplamiento disminuye 3% en comparación con el caso en el cual se utiliza una relación molar 1:1 de litio:anhídrido. En cambio, las pruebas con IF1 de alto peso molecular, IF1-39R2 e IF1-29, presentan un comportamiento distinto al anterior; aquí, un aumento en la cantidad de HHMPA produce una disminución considerable (11%) en el porcentaje de material acoplado, como se comprueba al comparar los resultados del porcentaje de acoplamiento en ambos casos. Por su parte, los resultados de los polímeros de mediano peso molecular IF1-39 e IF1-40, muestran porcentajes de acoplamiento muy similares bajo las dos relaciones de litio:anhídrido estudiadas. En éste caso ocurre una pequeña disminución (del 2%) en el porcentaje de material acoplado al aumentar la cantidad de anhídrido en el sistema, comportamiento similar al de las pruebas con IF1 de alto peso molecular.

Cuando los polímeros de mediano peso molecular (IF1-41 e IF1-42) reaccionaron con el anhídrido en presencia de TMEDA, el porcentaje de acoplamiento disminuyó únicamente 1% con la disminución de la cantidad de anhídrido. El comportamiento en el caso de los polímeros de alto peso molecular no se pudo evaluar debido a que existe una diferencia mayor al 20% en cuanto a los valores del peso molecular.

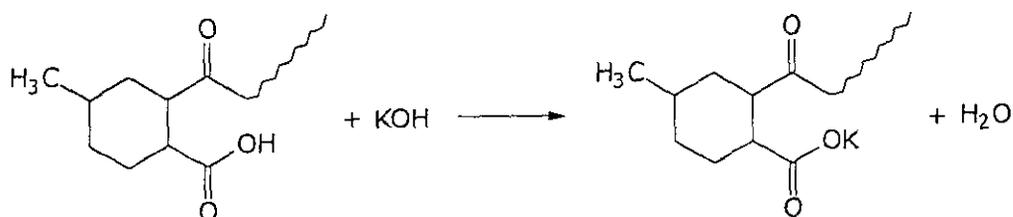
Así, resulta evidente que no existe una tendencia muy clara en cuanto a la influencia de la cantidad de anhídrido sobre el porcentaje de acoplamiento. Dado que, generalmente, todas las reacciones con HHMPA hechas en ausencia de TMEDA presentan porcentajes de acoplamiento por encima del 40%, es altamente posible que el bajo resultado de la prueba IF1-39R2 sea consecuencia de la desactivación por presencia de compuestos próticos durante la reacción con el anhídridoⁱⁱ; es altamente probable que la presencia de compuestos próticos sea responsable de la disminución en el porcentaje de acoplamiento debido a que IF1-39R2 fue una de las últimas pruebas hechas, aumentando la probabilidad de contaminación del HHMPA. Así mismo, las reacciones hechas en presencia de TMEDA presentaron porcentajes de acoplamiento similares entre sí.

Se concluye que a las dos relaciones Li:HHMPA estudiadas no se producen cambios importantes en cuanto al grado y al porcentaje de acoplamiento, obteniendo porcentajes cercanos al 50% y grados máximos de 2 (identificables). También se observa que el porcentaje de acoplamiento está fuertemente influenciado por la pureza del anhídrido, como era de esperarse en un medio en el cual ocurre una polimerización aniónica.

Es interesante notar que aún cuando la cantidad de anhídrido en el sistema haya variado, el porcentaje de acoplamiento no se viera afectado. Con base en esto y al hecho de que un gran porcentaje del producto de la reacción de polibutadienilitio con HHMPA presentara pesos moleculares semejantes al precursor (pico de menor peso molecular en la distribución), se pensó que posiblemente el incremento en la cantidad de anhídrido podría promover la reacción de funcionalización (Reacción 1 en la sección anterior). Consecuentemente, se decidió determinar la ocurrencia de la reacción de funcionalización, a través del análisis por espectroscopía en IR y titulación química y para tal efecto se caracterizaron las dos muestras cuyos resultados se discuten a continuación.

El método de titulación química se basa en la reacción del hidrógeno ácido del polímero carboxilado con hidróxido de potasio (Reacción 5), utilizando al verde de bromocresol como indicador. Se disolvieron 0.4g del polímero producto de la reacción con HHMPA, en 20ml de THF y a esta mezcla se le agregaron 2 gotas de indicador. Esta solución se tituló bajo agitación continua con una solución de KOH en metanol. Los resultados de las titulaciones no se presentan porque éste método no dio resultados confiables debido a que nunca se pudo observar el punto final de la titulación, ni colorimétrica, ni tampoco potenciométrica, lo que refleja una baja concentración del polímero carboxilado en la muestra.

Reacción 5. Determinación del porcentaje de funcionalización por titulación química.



ⁱⁱ El HHMPA puede fungir como un donador de protones cuando se encuentra en forma del diácido carboxílico, consecuencia de una hidrólisis espontánea.

La presencia del polímero carboxilado en el producto de la reacción con HHMPA también se intentó determinar por espectroscopía de IR en solución, mediante la identificación de las señales características de los grupos funcionales. En el apéndice 3, bajo "espectros del producto de la reacción con HHMPA", se presenta el espectro correspondiente a la prueba IF1-54, de bajo peso molecular (5,000g/gmol). Comparando el espectro del producto de la reacción ('final') con aquel del polímero precursor, se observa que no existen diferencias entre ellos y, sobre todo, que no aparecen señales cercanas a la zona de los 1700cm^{-1} que corresponderían al grupo carbonilo, derivado de la reacción de funcionalización.

En conclusión, si la reacción del polibutadienililitio con HHMPA da lugar a un polímero funcionalizado, **(2)**, éste estará presente en una cantidad relativamente pequeña, por lo que no se pudo identificar mediante las técnicas aquí empleadas. Es posible que el anhídrido estuviera contaminado con impurezas próticas, de tal forma que, en presencia del polibutadienililitio, algunas cadenas reaccionaran para acoplarse, otras pocas para funcionalizarse y las restantes se desactivaran.

La aparente ausencia del polímero carboxilado respalda la teoría de que la reacción del polibutadienililitio con HHMPA está determinada por la reactividad de las especies agregadas. En un medio no-polar, la reacción de acoplamiento se ve favorecida frente a la de funcionalización debido a la interacción que une a las cadenas poliméricas, formando agregados. La funcionalización ocurriría en este sistema si el anhídrido reacciona con una sola molécula de polímero y juntos se desplazan antes de que reaccione la segunda molécula polimérica.

II. EFECTO DE LA MICROESTRUCTURA DEL POLIBUTADIENILLITIO

Para determinar si existe algún efecto de la cantidad relativa de enlaces vinílicos (1,2-) del polibutadienililitio sobre la cantidad y naturaleza de los productos obtenidos de la reacción con HHMPA, se sintetizaron polímeros de diferentes pesos moleculares con diferentes relaciones de TMEDA:Li. Los resultados generales de dichas reacciones se presentan al inicio de ésta sección en la tabla TR8. Es muy importante mencionar que en el análisis siguiente se pretende evaluar únicamente el efecto de la microestructura, de tal forma que las muestras que aquí se comparan fueron sintetizadas a partir del mismo iniciador, con pesos moleculares y relaciones Li:HHMPA semejantes.

Los resultados de las pruebas de polímeros de mediano peso molecular (~50,000 g/gmol), presentados en las tablas TR10 y TR11, muestran que al utilizar una misma relación Li:anhídrido, un aumento del 8 al 55% en la microestructura 1,2 del polibutadienililitio no provoca cambios importantes en el valor del porcentaje de acoplamiento. Esto se corrobora al observar que la diferencia en el porcentaje de material acoplado es de 2% en el caso de las pruebas IF1-39 e IF1-41 y de 1% en las pruebas IF1-40 e IF1-42.

Tabla TR10. Resultados de la reacción con HHMPA de polímeros de mediano peso molecular.

| Prueba | TMEDA:Li | Li:HHMPA | % enlaces | Mp ^P | Mp ^A | % acopl | f |
|--------|----------|----------|-----------|-----------------|-----------------|---------|------|
| | | | 1,2 | (K) | (K) | | |
| IF1-39 | 0 | 1 | 8 | 91.5 | 176.1 | 47 | 1.92 |
| IF1-41 | 2 | 1 | 55 | 97.6 | 189.2 | 49 | 1.94 |
| IF1-40 | 0 | 2 | 8 | 109.2 | 210.8 | 49 | 1.93 |
| IF1-42 | 2 | 2 | 55 | 97.6 | 187.4 | 48 | 1.92 |

Tabla TR11. Resultados de la reacción con HHMPA de polímeros de alto peso molecular.

| Prueba | TMEDA:Li | Li:HHMPA | % enlaces | Mp ^P | Mp ^A | % acopl | f |
|---------------------|----------|----------|-----------|-----------------|-----------------|---------|------|
| | | | 1,2 | (K) | (K) | | |
| NBL-28 | 0 | 1 | 8 | 185.0 | 366.3 | 49 | 1.98 |
| NBL-27 | 4 | 1 | 57 | 227.1 | 459.0 | 41 | 2.02 |
| IF1-29 | 0 | 2 | 8 | 182.1 | 336.9 | 42 | 1.85 |
| IF1-30 | 4 | 2 | 57 | 201.8 | 398.7 | 34 | 1.98 |
| IF1-26 | 4 | 1 | 57 | 281.0 | 547.0 | 21 | 1.95 |
| IF1-58 ^a | 10 | 1 | 9 | 222.3 | 371.9 | 13 | 1.67 |

^a La adición de TMEDA se realizó una vez concluida la polimerización;

A diferencia del caso anterior, la reacción del HHMPA con polímeros de alto peso molecular y alta microestructura 1,2 (~55%), presentó una disminución significativa en el porcentaje de acoplamiento, con respecto a aquellos polímeros sintetizados en ausencia del modificador. Comparando los resultados obtenidos para la prueba NBL-27, de acuerdo a lo presentado en la tabla TR11, el porcentaje de acoplamiento disminuye un 8%, con respecto al valor obtenido para la prueba NBL-28. Éste resultado se debe tomar con cierta precaución debido a que existe una diferencia de 20% entre los pesos moleculares pico de los precursores, lo cual, aparte del efecto de la microestructura, podría influir en la disminución del porcentaje de acoplamiento. Los resultados de las reacciones IF1-29 e IF1-30 muestran la misma tendencia que el caso anterior, donde de igual manera, la disminución del porcentaje de acoplamiento es del 8%. En la tabla TR10 se incluyeron los resultados de la prueba IF1-26, la cual a pesar de que no tiene una prueba análoga sin TMEDA, se distingue por presentar un porcentaje de acoplamiento relativamente bajo.

Los resultados de la caracterización por espectroscopía en IR de las pruebas anteriormente analizadas, se presentan en la cuarta columna de las tablas TR10 y TR11. Tal como se discutió en la sección anterior ("Polimerización"), el incremento de 2 a 4 en la relación TMEDA:Li utilizada para la síntesis, no provocó un aumento en la adición 1,2 del polibutadieno, de tal forma que las pruebas de mediano y alto peso molecular sintetizadas en presencia de TMEDA (TMEDA:Li= 2 y 4, respectivamente), exhibieron la misma microestructura.

Con base en los resultados del análisis por GPC e IR de las muestras anteriores, se propone que la selectividad de las reacciones del polibutadienillitio con HHMPA, reflejadas a través del valor del porcentaje de acoplamiento, se puede explicar en términos de (i) la microestructura 1,2 del polibutadieno y (ii) la cantidad de TMEDA ó bien, la relación TMEDA:Li. La influencia de estos factores en las características de los productos se discute enseguida.

Como se mencionó anteriormente, las reacciones de carboxilación del poliestirillitio mediante anhídrido ftálico ó dióxido de carbono, a partir de las cuales se ilustró el sistema de reacción del PBLi con HHMPA, han demostrado que la cantidad y naturaleza de los productos están determinadas por las características del carbanión, el tipo de solvente y la temperatura. Con base en esto se ha postulado que la formación de la lactona dimérica (4) y la alcoxicetona (5) ocurren como consecuencia del fenómeno de agregación que caracteriza a los compuestos organolitio poliméricos. En cambio, cuando la reacción ocurre en presencia de solventes polares o bases de Lewis, aumenta el porcentaje de poliestireno carboxilado debido al efecto complejante de la diamina, el cual provoca la disgregación de los compuestos organolitio^(22,25,42). Aparentemente, es el grado de agregación el que determinará la cantidad y naturaleza de los productos de las reacciones con los anhídridos. En el presente estudio se intentó determinar el efecto de la microestructura del polímero en las características de los productos con HHMPA mediante la polimerización en presencia de TMEDA, sin embargo, la modificación de la microestructura necesariamente viene acompañada por una disminución en el grado de agregación, de tal forma que no es posible examinar únicamente el efecto deseado. Aún a pesar de que el aumento en la cantidad de enlaces 1,2 en la cadena podría afectar la reacción del PBLi con HHMPA debido a las características estructurales del precursor polimérico, aparentemente, resultaría más importante el efecto de la forma de la punta carbaniónica, es decir el efecto de la cantidad de TMEDA.

Para los polímeros de mediano peso molecular, cuyos resultados se presentan en la tabla TR11, la presencia de TMEDA en una relación 2:1 respecto al litio incrementó considerablemente el porcentaje de enlaces 1,2, sin embargo no resultó ser suficiente para disgregar en forma significativa a los agregados de polibutadienillitio, por lo que la reacción con HHMPA con o sin la diamina dio los mismos resultados en cuanto al porcentaje de acoplamiento. A diferencia de este caso, la síntesis de polímeros de alto peso molecular en una relación 4:1 de TMEDA:Li, aparte de producir polímeros con un 55% de enlaces 1,2, provocó una disminución del 8% en el porcentaje de acoplamiento, lo cual se atribuye a que la cantidad de TMEDA presente en el sistema fue suficiente para disgregar en gran medida al polibutadienillitio, favoreciendo así la reacción de funcionalización.

Para corroborar el efecto de la cantidad de TMEDA sobre porcentaje de acoplamiento, se polimerizó 1,3-butadieno en ausencia de TMEDA y justamente antes de agregarle el HHMPA se le adicionó al reactor la diamina en un exceso de 10:1 respecto al litio, de tal forma que el polibutadieno obtenido tuviera altos porcentajes de enlaces 1,4. Los resultados de la caracterización por GPC e IR de ésta prueba se presentan en el último renglón de la tabla TR11. Como se observa, en presencia de esta gran cantidad de TMEDA, el porcentaje de acoplamiento disminuye considerablemente en comparación con la prueba hecha sin la diamina a una misma relación HHMPA:Li, obteniendo únicamente un 13% de material acoplado. Por lo tanto, mediante este método es posible obtener polibutadienos con buenas propiedades elastoméricas ($T_g \sim -95^\circ\text{C}$, módulos pequeños) y elevados porcentajes de funcionalización.

En conclusión, los resultados del análisis por GPC e IR de las polimerizaciones hechas con y sin TMEDA revelaron que existe una relación TMEDA:Li mínima, a partir de la cual se producirán cambios en la proporción de los productos de la reacción con HHMPA, favoreciendo la reacción de funcionalización sobre la de acoplamiento a mayores relaciones molares de TMEDA:Li. Adicionalmente, fue

posible observar que el aumento en la microestructura 1,2 del precursor, de un 8% a 55%, no presentó cambios respecto a las características de los productos, lo que lleva a pensar que la reacción entre el polibutadienillitio y el HHMPA tiene una mayor dependencia respecto a las características de la punta carbaniónica que respecto a aquellas de la cadena polimérica, es decir que la reacción de diacoplamiento ocurre principalmente como resultado de la agregación del polibutadienillitio y que en medios polares, o en presencia de bases de Lewis, la disminución en el grado de agregación provocará un incremento en el porcentaje de material funcionalizado frente al acoplado.

III. RAPIDEZ DE REACCIÓN

Con el propósito de estudiar la influencia del tiempo de reacción sobre las características de los productos, específicamente sobre el porcentaje y grado de acoplamiento, se siguió el curso de la reacción del polibutadienillitio con HHMPA mediante muestreos entre los 1 y 105 minutos de iniciada la reacción. Los resultados de algunas pruebas se presentan en la tabla TR12 y en la gráfica GR8, en las cuales se presenta el porcentaje y grado de acoplamiento a diferentes tiempos de reacción.

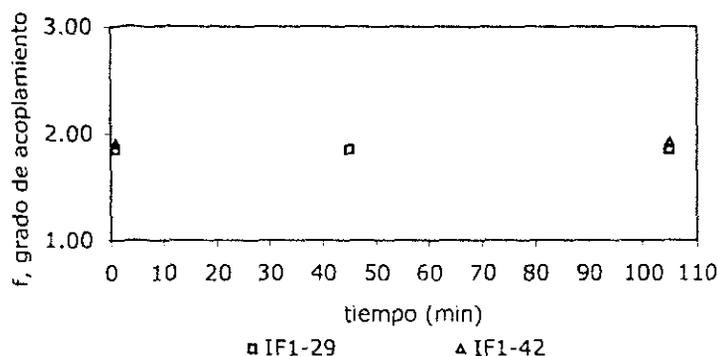
Como se puede observar en la tabla general de resultados (TR8), los polímeros analizados en ésta sección fueron sintetizados a partir de los dos iniciadores (NBL e IF1), bajo diferentes condiciones; por ejemplo en la prueba IF1-29 se utilizó al IF1 como iniciador y la reacción se llevó a cabo en ciclohexano a 70°C, mientras que en la prueba IF1-42 se utilizó al IF1 como iniciador y la reacción se llevó a cabo en una mezcla de ciclohexano/TMEDA a 70°C.

Los resultados indican que la reacción entre el polibutadienillitio y el HHMPA ocurre rápidamente en el intervalo de tiempo examinado. Resulta claro, con base en la información presentada en la tabla TR12 y en la gráfica GR8, que en general, todas las pruebas presentan ligeras variaciones tanto en el porcentaje como en el grado de acoplamiento al aumentar el tiempo de reacción, sin embargo, éstas variaciones son tan pequeñas que es probable que se deban únicamente a la reproducibilidad del análisis por GPC.

Tabla TR12. Porcentaje de acoplamiento en las reacciones con HHMPA como función del tiempo de reacción.

| Tiempo (min) | Porcentaje de acoplamiento | | | | | |
|-----------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | IF1-29 | IF1-30 | IF1-40 | IF1-42 | NBL-28 | NBL-27 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 42 | 34 | 45 | 47 | 48 | 43 |
| 45 | 41 | 32 | - | - | - | - |
| 105 | 42 | 34 | 49 | 48 | 49 | 41 |

Gráfica GR8. Grado de acoplamiento en las reacciones con HHMPA como función del tiempo de reacción.



Independientemente de la naturaleza del iniciador y las condiciones del medio, la reacción del polibutadienillitio con el HHMPA es sumamente rápida bajo las condiciones de temperatura y concentración examinadas, obteniendo iguales porcentajes y grados de acoplamiento a 1min que a 105min. Estos resultados comprueban la gran reactividad del polibutadienillitio hacia los centros electrofílicos del anhídrido.

La caracterización del producto de la reacción de polibutadienillitio con HHMPA también se realizó por calorimetría diferencial de barrido, con el propósito de determinar la posible influencia del anhídrido en la temperatura de transición vítrea del polímero; los resultados de dicho análisis se presentan en la tabla TR13. En referencia a dicha tabla, es claro que no existe una diferencia considerable en la temperatura de transición del polímero precursor y aquel resultante de la reacción con HHMPA; la temperatura de transición aumenta 1.66 y 1.71°C como consecuencia de la reacción. La pequeña cantidad en la que está presente el anhídrido no provoca cambios en las propiedades térmicas del polibutadieno resultante.

Tabla TR13. Resultados del análisis por DSC de los productos de la reacción del PBLi con HHMPA

| Prueba | Tg |
|--------------------|--------|
| IF1-54 (Precursor) | -91.07 |
| IF1-54 (Final) | -89.41 |
| NBL-56 (Precursor) | -94.36 |
| NBL-56 (Final) | -92.65 |

Como se discutió anteriormente, existe una pequeña diferencia en la temperatura de transición vítrea del polímero preparado a partir del iniciador funcionalizado y el polímero preparado a partir de n-butillitio, -91.07°C vs. -94.36 °C; así como entre los productos de la reacción con HHMPA de cada uno de ellos, -89.41°C vs. -92.65°C. Dichas diferencias sugieren que los polímeros con estructuras más sencillas (IF1-54 precursor y NBL-56 precursor), exhiben tendencias al flujo a menores temperaturas que los polímeros con estructuras más complejas (IF1-54 final y NBL-56 final), sin embargo los cambios son relativamente pequeños y macroscópicamente no representan cambios importantes en las propiedades térmicas de dichos polímeros.

DESPROTECCION

Mediante el uso de iniciadores funcionalizados es posible obtener polímeros funcionalizados en el extremo inicial de la cadena. La utilidad de éste tipo de iniciadores radica en que cada molécula dará lugar a una macromolécula, asegurando un 100% de funcionalización. Los iniciadores funcionalizados de mayor interés son aquellos con grupos hidroxilo, amino y estaño; dado que los primeros dos son inestables frente a los compuestos organolitio, es necesario 'enmascararlos', utilizando grupos protectores que sean fácilmente eliminables una vez finalizada la polimerización. La protección del grupo hidroxilo en forma de trialkilsililéteres ha sido catalogado como uno de los métodos más útiles dada la facilidad de introducción del grupo protector (trialkilsililo), su estabilidad hacia reactivos básicos y ácidos, y su sencillez de remoción⁽²⁸⁾. Ésta sección tiene el propósito de estudiar la eficiencia de las reacciones de desprotección del grupo trialkilsililo que contiene el iniciador funcionalizado IF1, utilizando para ello la espectroscopía en infrarrojo y la resonancia magnética nuclear.

La facilidad de desprotección de los trialkilsililéteres depende principalmente del efecto protector ejercido por los sustituyentes del silicio y el grupo espaciador. Por ejemplo, el trimetilsililo como grupo protector se remueve mediante el uso de ácido diluido⁽¹⁸⁾, mientras que el t-BuMe₂Si- se remueve con tetrabutylamonio en THF^(32,28,24,18). Como se mencionó en el desarrollo experimental, en el presente trabajo se ha propuesto desproteger a los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado IF1 mediante dos métodos. En el primero de ellos, el polibutadieno, que se encontraba disuelto en una mezcla de isopropanol/ciclohexano, se hizo reaccionar a 50°C por un lapso de 35min con ácido metanosulfónico (MSA) diluido; éste método ha probado ser eficiente para la desprotección de iniciadores funcionalizados del tipo de IF1^(33,34). El segundo método es semejante al que utilizan Tohyama y Hirao⁽²⁶⁾ para la desprotección de polímeros ω-funcionalizados, y al igual que el anterior, se basa en la reacción del polímero funcionalizado con una solución diluida de MSA en agua, sin embargo en éste caso, se utilizó tetrahidrofurano (THF) como disolvente; ésta reacción se llevó a cabo por un lapso de 12hr, a temperatura ambiente.

La reacción de desprotección se investigó mediante la desaparición de las señales características del grupo protector del iniciador funcionalizado en polibutadienos de bajos pesos moleculares (~5,000g/gmol), debido a la dificultad de identificación de éstas señales en el caso de los polímeros más grandes. Los resultados de las caracterizaciones se han dividido de acuerdo al análisis; primero se discutirán los resultados del análisis por IR y después los de resonancia magnética nuclear.

ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA EN INFRARROJO

Hay dos características que distinguen a la espectroscopía en infrarrojo de los compuestos de silicio⁽⁴⁷⁾, la primera de ellas es que las vibraciones características de los sustituyentes del silicio varían ligeramente en su posición, sin importar el compuesto en el cual se encuentren. La segunda es que las bandas de absorción a longitudes de onda mayores a las 7μ ó menores a los 1429cm⁻¹, muestran intensidades de 5 a 10 veces mayores que las que exhiben otros enlaces.

El análisis por espectroscopía en IR se realizó para comprobar la desprotección mediante la identificación de los picos característicos del iniciador funcionalizado IF1. A manera de referencia, se analizó también al polibutadieno obtenido a partir del n-

butilitio. Los espectros resultantes de estas pruebas se encuentran en el Apéndice 3 clasificados como "Reacciones de desprotección". En la tabla TR14 se presenta un resumen de las señales observadas mediante el análisis en IR. En la primera columna se presenta la longitud de onda a la que aparece la señal en cuestión, en la segunda y tercera columna (A y B) se presentan los resultados del análisis de la prueba en la que se utilizó al NBL como iniciador. Las cinco columnas siguientes (C a G) muestran los resultados de las pruebas con IF1; en las primeras dos (C y D) se señalan los picos que se presentan en las muestras protegidas del precursor y del producto de la reacción con HHMPA ('final'), y en las siguientes tres columnas (E a G) se muestran los resultados de la reacción de desprotección. Las señales que aparecen bajo la columna M1 corresponden a los resultados de las muestras desprotegidas mediante el método 1, mientras que aquellas que aparecen bajo M2 son los resultados del segundo método de desprotección. En las últimas dos columnas se presentan el grupo funcional y su señal característica correspondiente. Como se observa, se han señalado cuatro renglones, correspondientes a los números de onda 774, 834, 1097 y 1252 cm⁻¹ por considerarles de gran relevancia para el análisis.

Tabla TR14. Resumen de señales de los espectros en IR de polímeros de bajo peso molecular (~5,000g/gmol).

| Señal aproximada (cm ⁻¹) | A | B | C | D | M1 | | M2 | Grupo Funcional característico | Características de la señal |
|--------------------------------------|---|---|---|---|----|----|----|--------------------------------|--|
| | | | | | M1 | M2 | | | |
| 726 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | -CH ₂ - | (CH ₂) _n rock ; (f) |
| 774 | | | ✓ | ✓ | | | ✓ | Si-CH ₃ | ✓ Si-C ; acompaña a 1252 (f) |
| 834 | | | ✓ | ✓ | ✓ | | | Si-CH ₃ | ✓ Si-C ; acompaña a 1252 (f) |
| 910 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | R/CH=CH ₂ | δ-CH (fuera de plano) ; (f) |
| 965 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | RHC=CR'H (trans) | δ-CH (fuera de plano) ; (f) |
| 991 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | R/CH=CH ₂ | δ-CH (fuera de plano) ; (f) |
| 1047 | | | | | | | ✓ | S=O | ✓ S=O ; intensa (f) |
| 1097 | | | ✓ | ✓ | | | | Si-O | ✓ Si-O ; intensa (f) |
| 1252 | | | ✓ | ✓ | | | | Si-CH ₃ | δ _S CH ₃ ; (f) |
| 1311 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | -CH ₃ | δ _S CH ₃ |
| 1638 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | R/CH=CH ₂ | ✓ C=C ; (m) |
| 1728 | | | | | | | ✓ | S=O | ✓ S=O ; (f) forma dimérica del ácido |
| 2841 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | -CH ₂ - | ν _S CH ₂ ; (f) |
| 2917 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | -CH ₂ - | ν _{AS} CH ₂ ; (f) |
| 3003 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | =CH- | ν CH ₂ ; (m) |
| 3072 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | =CH ₂ | ν _{AS} CH ₂ ; (m) |
| 3400-3565 | | | ✓ | ✓ | | | ✓ | -OH | ν OH ; forma monomérica ó dimérica del alcohol |

Donde:

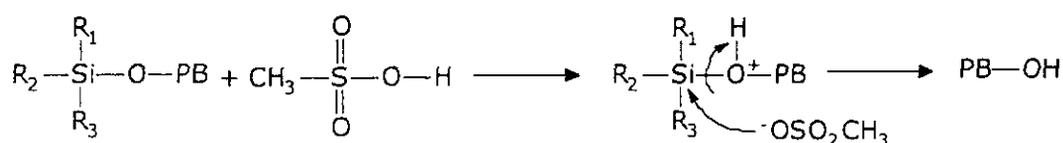
- | | |
|--|--|
| A NBL-56, precursor | |
| B NBL-56, final | |
| C IF1-54, precursor protegido | δ vibración de deformación en tijera |
| D IF1-54, final protegido | ν _S vibración de estiramiento simétrico |
| E IF1-54, precursor desprotegido (método 1) | ν _{AS} vibración de estiramiento asimétrico |
| F IF1-54, final desprotegido (método 1) | (f) intensidad de la señal: fuerte |
| G IF1-54, final desprotegido (método 2) | (m) intensidad de la señal: media |
| | ν vibración |

Como se observa en la tabla anterior, las muestras sintetizadas a partir del iniciador funcionalizado IF1 exhiben señales que no están presentes en los espectros de los polímeros obtenidos a partir del n-butillitio. Las señales en las que difieren ambos espectros se muestran sombreadas en la tabla y corresponden a los grupos funcionales del IF1. Como se puede observar en los espectros incluidos en el apéndice 3, las dos señales predominantes son aquellas que corresponden a la deformación simétrica del enlace silicio-metilo y al estiramiento del enlace silicio-oxígeno las cuales se presentan en los 1252 y 1097 cm^{-1} , respectivamente. Las señales que aparecen a menores números de onda (774-863 cm^{-1}) acompañan a la señal que se presenta a los 1252 cm^{-1} y, al igual que esta última, se distinguen por ser intensas. En algunas muestras también aparece la señal correspondiente a la vibración del enlace O-H, la cual es claramente identificable en la región de altos números de onda del espectro (~3,000 cm^{-1}). Ésta señal, como se mencionó en la sección de polimerización, puede ser consecuencia de un deficiente proceso de secado o bien de una desprotección involuntaria durante el proceso de desactivación, sin embargo, dado que la desprotección generalmente ocurre en medios polares, se asume que el pico en cuestión es resultado de trazas de alcohol en la muestra.

La desprotección del precursor y del polímero final mediante el Método 1 provocó la desaparición de las señales, sin embargo como se observa en la tabla anterior, en el precursor aún permanece, aunque en menor intensidad, la señal a los 834 cm^{-1} , que es debida a la vibración del enlace Si-C.

Cuando se empleó el método 2 para desproteger al polímero, se observa que la señal a los 774 cm^{-1} , propia del enlace Si-C disminuye en intensidad, y que las demás señales características del iniciador desaparecen. Además, después de la desprotección se observa que aparecen señales fuertes a los 1047, 1731 y 3431 cm^{-1} , atribuidas a la presencia de MSA.

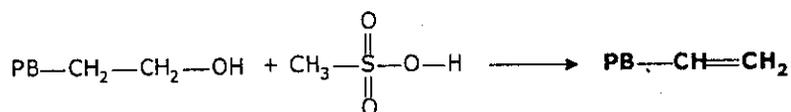
La reacción de desprotección, como se mencionó en los Antecedentes, consiste en la activación electrofílica del grupo saliente, mediante un ataque nucleofílico al silicio, ya sea concertado ó subsecuente⁽¹²⁾, como se muestra en el siguiente esquema para la reacción del ácido metanosulfónico con polibutadieno funcionalizado protegido.



En ambos métodos de desprotección, la reacción con el ácido metanosulfónico promovió la desaparición de las señales características de la vibración del enlace C-Si y del enlace O-Si. En la síntesis de polímeros ω -funcionalizados con un grupo hidroxilo protegido mediante el uso de varios haloalcanos se ha reportado⁽²⁶⁾ la ocurrencia de la reacción de desprotección mediante la desaparición de las señales que se presentan a los 1248, 803 y 769 cm^{-1} , las cuales, de acuerdo con la tabla TR14, corresponden a la vibración del enlace C-Si. Por otra parte, en estudios de la polimerización aniónica de estirenos funcionalizados con un grupo hidroxilo, se reporta^(6,16), al igual que el caso anterior, que las señales que desaparecen durante la desprotección únicamente corresponden a aquellas causadas por la vibración del enlace C-Si. En ninguno de los dos casos se mencionan detalles del pico que se presenta a los 1097 cm^{-1} , ni tampoco se proporcionan espectros de las muestras antes y después de la desprotección.

El hecho de que la señal a los 1097cm^{-1} haya desaparecido después de la desprotección puede explicarse con base en los siguientes argumentos.

- Los enlaces al silicio presentan absorciones en intensidades mayores a aquellas que exhiben los otros compuestos orgánicos. Con base en esto es posible que al desproteger al polímero, las señales del grupo funcional SiOCH_2 , que ahora son únicamente OCH_2 , hayan disminuido en intensidad, dificultando su identificación. Para corroborar la presencia del grupo hidroxilo terminal es necesario tratar sistemas con una mayor concentración de polímero ($>3.45\text{g}/10\text{ml CS}_2$) o bien, pesos moleculares menores, en los que la intensidad de la señal C-O quedara de manifiesto.
- En general, los alcoholes reaccionan con ácidos fuertes para dar un alquenos, como producto de la deshidratación, ó bien, éteres. La medida en la que ocurran estas reacciones dependerá de las condiciones del medio y de la naturaleza del alcohol. La reactividad del alcohol en la formación de alquenos tiene el orden: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$; ésta reacción es poco probable en el presente caso, debido a que implicaría la formación del carbocatión menos estable. La reacción de formación de éteres se realiza en medio ácido, pero a muy altas temperaturas.



La desaparición de las señales asociadas al grupo funcional permite concluir que ambos métodos resultan eficientes para desproteger, bajo condiciones suaves, al polímero funcionalizado y que la desaparición del pico a los 1097cm^{-1} es consecuencia de la disminución en la intensidad de la señal, consecuencia de la desaparición del grupo protector.

ANÁLISIS POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La reacción de desprotección también se investigó mediante el análisis por resonancia magnética nuclear tanto de hidrógeno como de carbono. En éste caso se analizaron únicamente dos muestras; una correspondiente al polímero precursor protegido y la otra al precursor desprotegido. Los espectros de estas pruebas se presentan en el apéndice 5.

La resonancia característica de los compuestos organosilicio es aquella del SiMe, la cual normalmente ocurre en el extremo de altos campos del desplazamiento químico de hidrógeno, entre los -0.1 a 1.2 ppm. Normalmente es una sola señal y su desplazamiento depende de las características de los sustituyentes, por ejemplo la señal del $\text{Si}-\text{CH}_2\text{R}$ aparece entre 0.4 hasta 3.8 ppm. Mediante la asignación de las señales de una serie de compuestos con grupos siloxi^(26,46), ha sido posible identificar el intervalo en el cual aparecen las señales de los sustituyentes del átomo de silicio del iniciador funcionalizado en cuestión. En la tabla TR15 se presentan los desplazamientos químicos de los hidrógenos del iniciador funcionalizado, junto con los valores de la integral de la línea espectral de cada uno y sus correspondientes asignaciones.

Tabla TR15. Asignaciones de las señales de $^1\text{HRMN}$

| δ aprox. (ppm) | Integral IF1-54 | Integral IF1-54 Desprotección: M2 | % desprotección ^A | Asignación del desplazamiento |
|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|---|
| 0.046 | 0.07 | 0.01 | 85.7 | Si-CH (hidrógenos de los sustituyentes del silicio, R ₁ , R ₂ y R ₃) |
| 0.893 | 0.16 | 0.04 | 82.1 | Si-CH (hidrógenos de los sustituyentes del silicio, R ₁ , R ₂ y R ₃) |

^A El porcentaje de desprotección se calculó como el cociente del área de la señal en la muestra desprotegida y protegida, como lo indica la siguiente ecuación:

$$\text{disminución (\%)} = \frac{\int \text{IF1 - 54, desprotegido}}{\int \text{IF1 - 54, protegido}} \times 100$$

Como se observa de los datos presentados en la tabla TR15, la integral del área bajo la resonancia, la cual es proporcional a la concentración de la especie en la muestra, disminuye considerablemente con el método de desprotección aquí empleado, sin embargo no desaparece del todo (columnas 2 y 3). En referencia a la tabla anterior, resulta claro que la disminución en la concentración del grupo protector es relativamente grande, aunque no completa, ya que se estimó un porcentaje de desprotección aproximado de 84%. En los espectros de ambas muestras aparece la señal correspondiente a los hidrógenos del metileno unido al oxígeno (O-CH₂), la cual se presenta como un triplete cercano a la zona de las 3.6ppm, comprobando así la funcionalización con el grupo hidroxilo deseada.

Los resultados de la desprotección observados mediante resonancia magnética de carbono se presentan en la tabla TR16. Al igual que en la resonancia de hidrógeno, en la de carbono hay señales correspondientes a los grupos funcionales del iniciador IF1 que no desaparecen por completo, pero sí disminuyen considerablemente en intensidad; tal es el caso de la resonancia que se presenta a los 25.98ppm y que corresponde a los sustituyentes metilos del silicio. En ambos espectros se presenta la señal atribuida al carbono unido al oxígeno, localizada aproximadamente a los 62.8ppm.

Tabla TR16. Asignaciones de las señales de $^{13}\text{CRMN}$

| δ aprox. (ppm) | IF1-54 | IF1-54 Desprotección: M2 | Asignación del desplazamiento |
|-----------------------|--------|--------------------------|-------------------------------|
| -5.2 | ✓ | - | Si-CH |
| 18.35 | ✓ | - | Si-C-CH |
| 25.98 | ✓ | ✓ | Si-C-CH |
| 62.8 | ✓ | ✓ | O-CH ₂ |

El análisis de resonancia magnética permite concluir que la reacción del ácido metanosulfónico con el polibutadieno funcionalizado protegido, según el método 2, ocurre en forma intensa, obteniendo porcentajes de desprotección por encima del 80%. Se confirma que la desaparición del pico a los 1097cm⁻¹, que ocurre en el análisis por infrarrojo se debe, no al rompimiento del enlace C-O, sino a la disminución en intensidad de la señal asociada a la desaparición del grupo protector.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base a los resultados de la caracterización de los productos de la polimerización de 1,3-butadieno en ciclohexano a partir del n-butillitio y el iniciado funcionalizado IF1 ($R_1R_2R_3SiOR_4Li$) y sus subsecuentes reacciones con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico y ácido metanosulfónico (acoplamiento y desprotección, respectivamente), se concluye lo siguiente.

1. Los resultados de la prueba de estabilidad en ciclohexano a 70°C, muestran que tanto el iniciador funcionalizado IF1 como el n-butillitio, mantienen su actividad inicial a lo largo de 90min, tiempo a partir del cual la actividad del primero comienza a disminuir a una rapidez de 0.33% por minuto, hasta llegar a un 30% al cabo de 180min bajo éstas condiciones. Con base en este resultado y a la caracterización de los polímeros sintetizados a 70°C, se consideró que a ésta temperatura el efecto de desactivación del iniciador fue prácticamente nulo, lo cual se demuestra por la semejanza de pesos moleculares teóricos y experimentales, la baja polidispersidad del producto y el corto tiempo de la reacción que presentan los polímeros obtenidos a partir del IF1 y del n-butillitio.
2. El seguimiento de la polimerización mediante la temperatura y presión del sistema de reacción permitió concluir que el iniciador funcionalizado IF1 exhibe mayores tiempos de inducción que el n-butillitio, los cuales son fuertemente sensibles a la temperatura y a la presencia de TMEDA. En general, las polimerizaciones con n-butillitio presentan mayores disparos de temperatura que aquellas con IF1, lo que provoca una disminución en el tiempo total de reacción. La diferencia en la magnitud del disparo en la temperatura sugiere una diferencia en la reactividad del IF1 respecto aquella del n-butillitio la cual posiblemente se puede explicar en términos de sus características químicas. Es recomendable realizar un estudio del grado de agregación del iniciador funcionalizado IF1 y compararlo con los resultados publicados para n-butillitio en las mismas condiciones.
3. La presencia de TMEDA durante la polimerización a partir de cualquiera de los dos iniciadores empleados disminuye el tiempo de inducción y acelera la rapidez de propagación.
4. Los polímeros obtenidos a partir del iniciador funcionalizado IF1 muestran propiedades semejantes a aquellos obtenidos con n-butillitio; en general, ambos se caracterizan por tener relativamente bajas polidispersidades (<1.2) y pesos moleculares experimentales y teóricos comparables.
5. Al utilizar al iniciador IF1 en la polimerización de 1,3-butadieno se producen polímeros semejantes a los que se obtienen con n-butillitio, es decir, con bajos contenidos de enlaces 1,2 (~9%) y altos contenidos de enlaces 1,4-cis y -trans (~48%). Este comportamiento concuerda con lo esperado, dado que el factor que determina la microestructura en las polimerizaciones a partir de compuestos organometálicos es la naturaleza del contraión. El resultado de la microestructura es de suma relevancia para las síntesis a partir de IF1 porque confirma que mediante el uso de éste iniciador, es posible producir polímeros α -funcionalizados con un grupo -OH sin la necesidad de emplear solventes polares.
6. Los resultados del análisis por GPC permiten concluir que la naturaleza del iniciador tiene poca influencia sobre las características macromoleculares de los productos. Uno de los factores que tendrá una influencia fuerte sobre la distribución de pesos

moleculares y el peso molecular promedio es la identificación del punto final de la titulación durante la purificación. Es recomendable que la dosificación del iniciador durante la titulación se haga en la medida en la cual se percibe un cambio en la coloración: muy lentamente cuando se use IF1 y ligeramente más rápido cuando el iniciador sea n-butillitio.

7. Los resultados de la reacción del polibutadienillitio con anhídrido hexahidro-4-metil ftálico, revelaron que el porcentaje de acoplamiento está fuertemente influenciado por las condiciones de reacción, a diferencia del grado de acoplamiento el cual, independientemente de las condiciones y el tipo de iniciador empleado, en la gran mayoría de los casos presenta valores cercanos a 2. El análisis por GPC permitió concluir que la especie de alto peso molecular predominante, es el producto de la reacción de diacoplamiento, y por lo tanto por ésta vía es posible producir polímeros telequéricos con grupos hidroxilo terminales y un grupo funcional central (lactona).
8. Con base en la discusión del efecto de la relación litio:anhídrido, se concluye que las dos relaciones Li:HHMPA estudiadas no se observan cambios importantes en cuanto a las características de sus productos. Para observar un efecto mas claro, se recomienda ampliar el intervalo de concentración de anhídrido.
9. Los resultados de la caracterización por espectroscopía en IR y titulación química del producto de la reacción con HHMPA sugieren que el polímero carboxilado estará presente en una cantidad relativamente pequeña en la muestra, sugiriendo que en el suministro de anhídrido al sistema, las moléculas de polibutadienillitio reaccionarán principalmente para acoplarse.
10. En cuanto a las polimerizaciones hechas en presencia de TMEDA, se concluye que existe una relación TMEDA:Li mínima, a partir de la cual se producirán cambios en la proporción de los productos de la reacción con HHMPA, favoreciendo la reacción de funcionalización sobre la de acoplamiento a mayores relaciones de TMEDA:Li. La disminución en el porcentaje de acoplamiento aparentemente ocurre como resultado de la disminución en el grado de agregación del polibutadienillitio.
11. Independientemente de la naturaleza del iniciador y las condiciones del medio, la reacción del polibutadienillitio con el HHMPA es sumamente rápida bajo las condiciones examinadas, obteniendo iguales porcentajes y grados de acoplamiento a 1min que a 105min de iniciada la reacción. Estos resultados comprueban la gran reactividad del polibutadienillitio hacia los centros electrofílicos del anhídrido.
12. La desaparición de las señales atribuidas al grupo protector del iniciador funcionalizado IF1, observadas mediante espectroscopía en IR y resonancia magnética, permiten concluir que los dos métodos de desprotección empleados resultan eficientes para eliminar al grupo trialkylsilyl, bajo condiciones moderadas, dando lugar al polibutadieno α -funcionalizado con un grupo hidroxilo.
13. El análisis por $^1\text{HMRN}$ reveló que la desprotección mediante el método 2, ocurre aproximadamente en un 80%. Con base en este resultado, se recomienda probar la eficiencia de dicha reacción bajo otras condiciones de reacción, por ejemplo, a temperaturas mayores.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA

1. Wakefield BJ, "Organolithium Methods", Academic Press (1988).
2. Lewis HL, Brown TL, Association of alkyllithium compounds in hydrocarbon media, alkyllithium-base interactions, J. Am. Chem. Soc., 92, 4664 (1970).
3. Odian G, "Principles of Polymerization", John Wiley and Sons (1970).
4. Schultz DN, Halasa AF, Cberster AE, Anionic polymerization initiators containing protected functional groups and functionally terminated diene polymers, Polym. Prep., 14, 1215 (1973).
5. Schultz DN, Sanda JC, Willoughby BG in "Anionic Polymerization", edited by James E McGrath, ACS Symposium Series 166 (1981).
6. Hirao A, Yamaguchi K, Takenaka K, Polymerization of monomers containing functional groups protected by trialkylsilyl groups: 1, Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, 941 (1982); Hirao A, Takenaka A, Yamaguchi K, Polymerization of monomers containing functional groups protected by trialkylsilyl groups: 2, Polymer Comm., 24, 339 (1983); Hirao A, Takenaka K, Packirisamy S, Polymerization of monomers containing functional groups protected by trialkylsilyl groups: 4, Makromol. Chem., 186, 1157 (1985); Hirao A, Yamamoto A, Takenaka K, Protection and polymerization of functional monomers: 8, Polymer, 28, 303 (1987);
7. Brosse JC, Derouet D, Epailard F, Soutif JC, Hydroxyl-terminated polymers obtained by free-radical polymerization: synthesis, characterization and applications, Adv. Polym. Sci., 81, 168 (1986).
8. Teclé B, Maqsudur AMF, Oliver JP, X-ray crystal structure of trimethylsilylmethylolithium, J. Organomet. Chem., 317, 267 (1986).
9. Sinhababu AK, Kawase M, Borchardt RT, Desilylation of tert-butyldimethylsilyl ethers of phenols, Synthesis, 9, 710 (1988).
10. Dickstein WH, Lillya CP, Blocked amine functional initiator for anionic polymerization, Macromol., 22, 3882 (1989).
11. Suzuki K, Hirao A, Yamaguchi K, Protection and polymerization of functional monomers: 12, Macromol., 22, 2607 (1989).
12. Bassindale AR, Taylor PG in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Edited by S Patai and Z Rappoport, John Wiley & Sons Ltd. (1989).
13. Campbell D, White JR, "Polymer Characterization. Physical Techniques", Chapman and Hall (1989).
14. Williams EA in "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", Edited by S Patai and Z Rappoport, John Wiley & Sons Ltd. (1989).
15. Stevens MP, "Polymer Chemistry. An Introduction", Oxford University Press (1990).
16. Hirao A, Nakahama S, Anionic living polymerization of monomers with functional silyl groups, Prog. Polym. Sci., 17, 283 (1992).
17. Quirk RP, Jang SH, Recent advances in anionic synthesis of functionalized elastomers using functionalized alkyllithium initiators, Rubber Chem. Tech., 69, 446 (1996).
18. Carey FA, Sundberg RJ, "Advanced Organic Chemistry", Plenum Press (1993).
19. Jerome R, Vanhoorne P, The key role of polymer functionalization in the development of advanced materials, TRIP, 2, 382 (1994).
20. Rempp P, Lutz P, Franta E, Applications of anionic polymerization to macromolecular engineering, J.M.S.-Pure Appl. Chem., A31(8), 891 (1994).
21. Mark JE, Eisenberg A, Graessley WW, Mandelkern L, Samulski ET, Koenig JL, Wignall GD, "Physical Properties of Polymers", American Chemical Society (1993).
22. Quirk RP, Yin J, Guo SH, Hu XW, Recent advances in anionic synthesis of functionalized polymers, Rubber Chem. Tech., 648, (1995).
23. Peters MA, Belu AM, Linton RW, Dupray L, Termination of living anionic polymerizations using chlorosilane derivatives: a general synthetic methodology for the synthesis of end-functionalized polymers, J. Am Chem. Soc., 117, 3380 (1995).
24. Nelson TD, Crouch RD, Selective deprotection of silyl ethers, Synthesis, 9, 1031 (1996).
25. Quirk RP, Hsieh HL, "Anionic Polymerization. Principles and Practical Applications", Marcel Dekker Inc. (1996).
26. Tohyama M, Hirao A, Nakahama S, Synthesis of end-functionalized polymer by means of living anionic polymerization: 5, Macromol. Chem. Phys., 197, 3135 (1996).

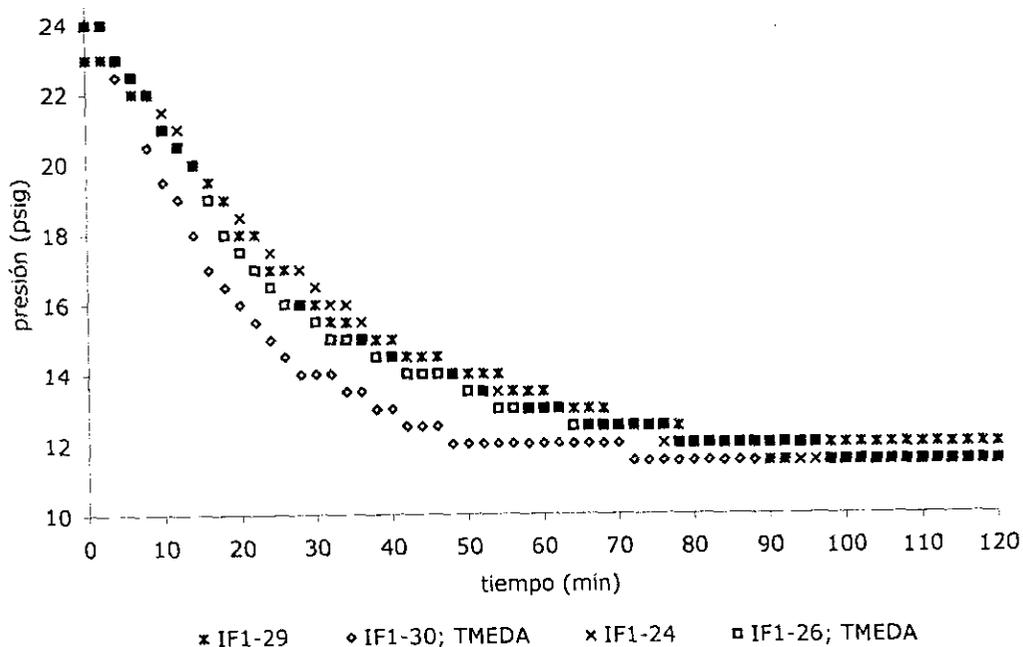
27. Cernohous JJ, Macosko CW, Hoyer TR, *Anionic synthesis of polymers functionalized with a terminal anhydride group*, *Macromol.*, **30**, 5213 (1997).
28. Maiti G, Subhas CR, *A mild and efficient method for the selective cleavage of tert-butyl dimethylsilyl ethers to alcohols*, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 495 (1997).
29. Margerison D, Pont JD, *Degrees of association of n-pentyl lithium and n-octyl lithium in benzene*, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 353 (1971).
30. Fontanille M in "*Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers*", Edited by G Allen and JC Bevington. Vol. 3, Pergamon Press (1989).
31. Morton M "*Anionic Polymerization. Principles and Practice*", Academic Press (1983).
32. Shepherd N, Stewart MJ, *Polymerisation of olefinic-containing monomers employing anionic initiators*, United States Patent 5,362,699 (1994).
33. Handlin DL, Bening RC, Willis CL, *Low viscosity terminally functionalized isoprene polymers*, United States Patent 5,376,745 (1994).
34. Bening RC, Willis CL, *Protected functional initiators for making terminally functionalized polymers*, United States Patent 5,391,663 (1995).
35. Streitwieser A, Heathcock CH, Kosower EM, "*Introduction to Organic Chemistry*", MacMillan Publishing Co. (1992).
36. Birkofer L, Stuhl O in "*The Chemistry of Organic Silicon Compounds*", Edited by S Patai and Z Rappoport, John Wiley & Sons Ltd. (1989).
37. Ueda K, Hirao A, Nakahama S, *Synthesis of polymers with amino end groups 3*, *Macromol.*, **23**, 939 (1990).
38. Contreras T, "*Síntesis y caracterización de polibutadienos funcionalizados con un grupo carboxílico terminal*", UNAM Tesis Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (1995).
39. Solomons TWG, "*Química Orgánica*", Editorial Limusa (1987).
40. Morrison RT, Boyd RN, "*Organic Chemistry*", Allyn & Bacon Inc. (1967).
41. Parham, J. *Org. Chem.*, **41**, 1268 (1976).
42. Quirk RP, *Makromol. Chem.*, **183**, 2071 (1982).
43. Dawkins J, Richards DH, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 145 (1988).
44. Abraham RJ, Fisher J, Loftus P, "*Introduction to NMR Spectroscopy*", John Wiley & Sons Ltd. (1988).
45. Siesler HW, Holland "*Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*", Marcel Dekker (1980).
46. Pouchert C, "*The Aldrich Library of Infrared Spectra*", Aldrich Chemical Co. (1981).
47. Crompton TR in "*The Chemistry of Organic Silicon Compounds*" edited by S Patai and Z Rappoport, John Wiley and Sons Ltd. (1989).
48. Camacho JL "*Síntesis y caracterización de polibutadienos con microestructura controlada*", UNAM Tesis Maestría, Facultad de Química (1993).
49. Armitage DA in "*Comprehensive Organometallic Chemistry*", Edited by SG Wilkinson, Pergamon Press (1982).
50. Monroy VM, Guevara G, León Y, Correa A, Herrera R, *Rubber Chem. and Tech.*, **66**, 588 (1992).
51. Salinas MR, López MR, León RY, INSA, Documento Interno (1990).
52. Corey JY in "*The Chemistry of Organic Silicon Compounds*" edited by S Patai and Z Rappoport, John Wiley and Sons Ltd. (1989).
53. Hsieh HL, *Effect of lithium alkoxide and hydroxide on polymerization initiated with alkyllithium*, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 533 (1970).

APENDICES

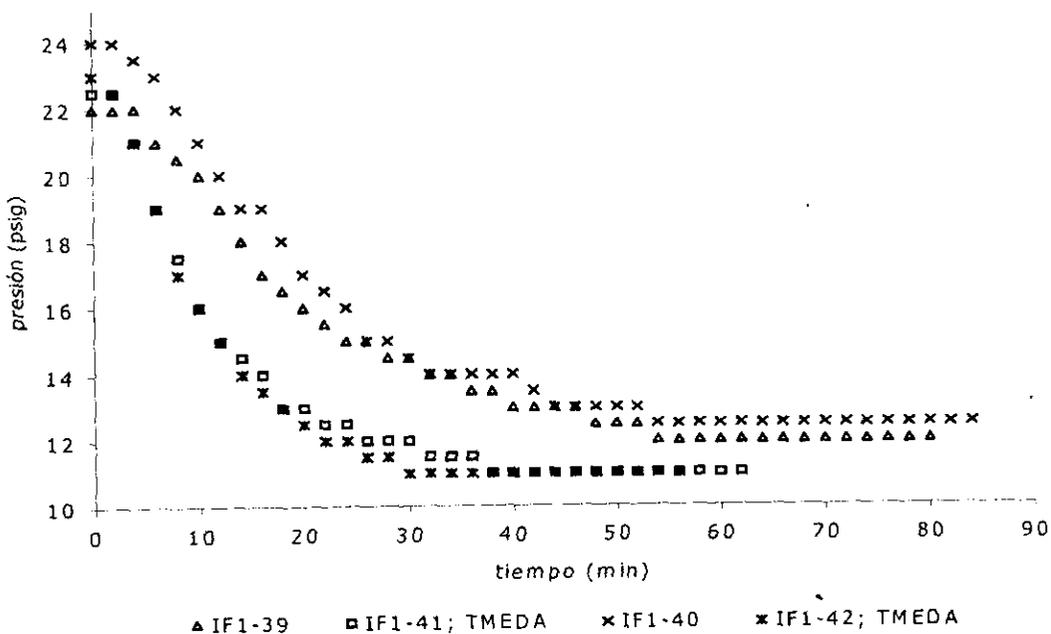
- APENDICE 1 POLIMERIZACIONES*
- APENDICE 2 ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL*
- APENDICE 3 ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO*
- APENDICE 4 ANALISIS TERMICO*
- APENDICE 5 ANALISIS POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR*

POLIMERIZACIONES

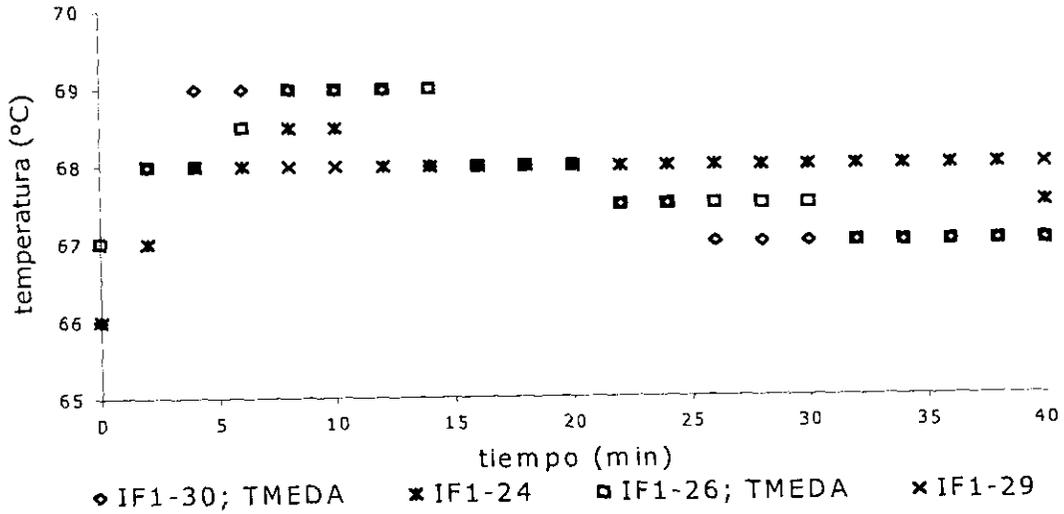
Perfiles de presión de los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado IF1 (altos pesos moleculares)



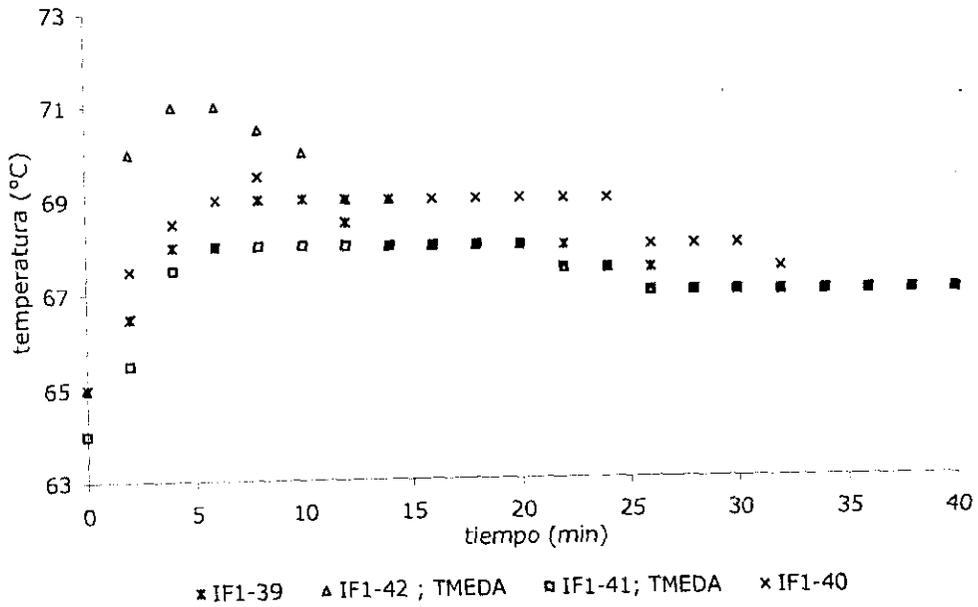
Perfiles de presión de los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado IF1 (medianos pesos moleculares)



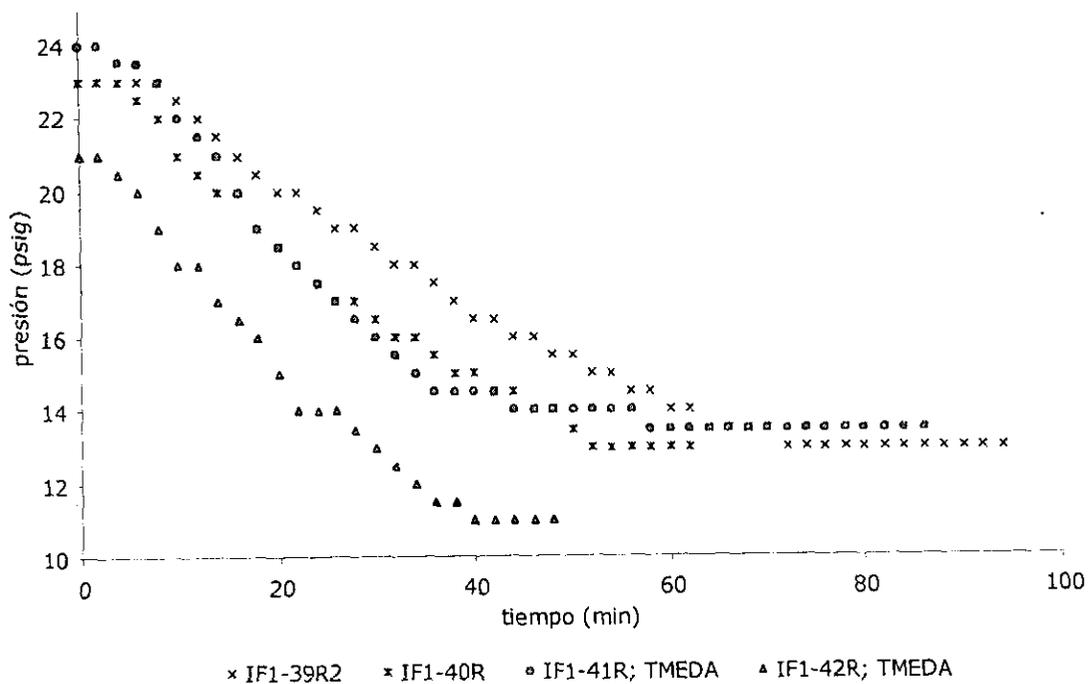
Perfiles de temperatura de los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado IF1 (altos pesos moleculares)



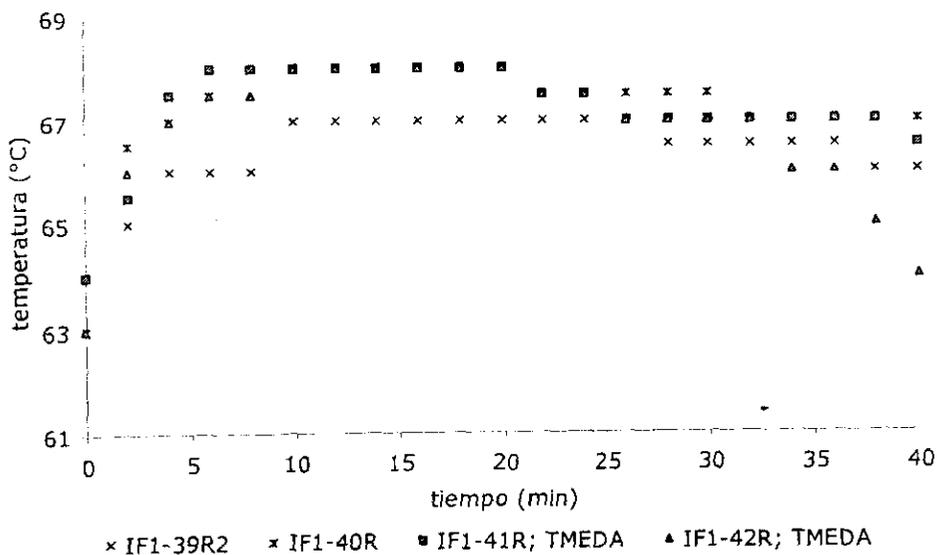
Perfiles de temperatura de los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado IF1 (medianos pesos moleculares)



Perfiles de presión de los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado IF1. (altos pesos moleculares)



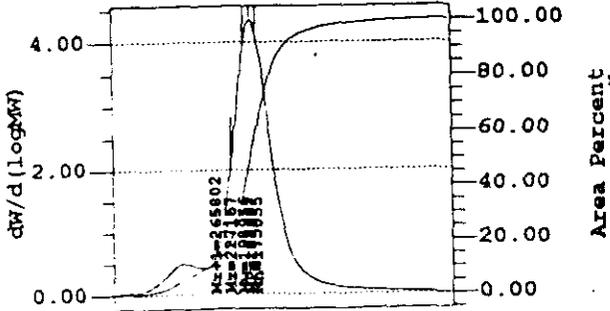
Perfiles de temperatura de los polímeros sintetizados a partir del iniciador funcionalizado IF1. (bajos pesos moleculares)



ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL
CROMATOGRAMAS DE PRECURSORES

Polímeros iniciados con NBL

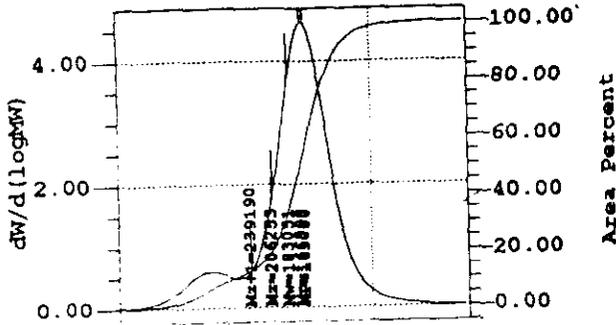
PRUEBA: NBL-28



Peak Results

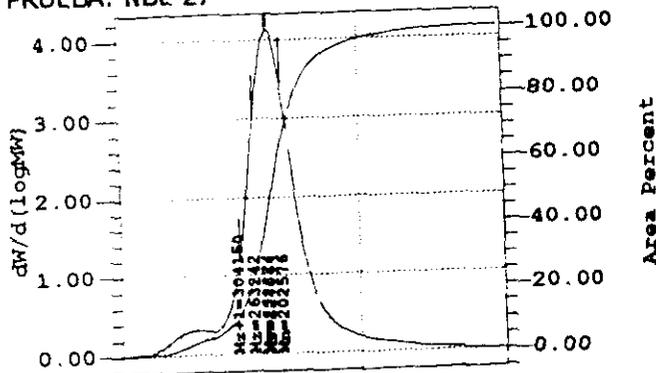
| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 175055 | 184997 | 198956 | 227167 | 1.137 |

PRUEBA: NBL-35



| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 166998 | 163000 | 183051 | 206253 | 1.096 |

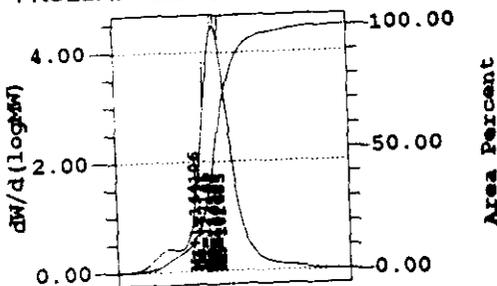
PRUEBA: NBL-27



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 202576 | 227064 | 232274 | 263242 | 1.147 |

PRUEBA: NBL-51



Peak Results

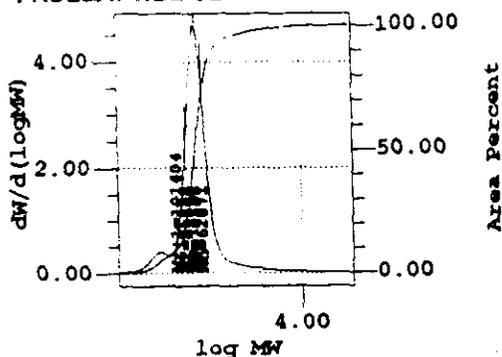
| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 102685 | 109230 | 114180 | 127146 | 1.112 |

log Mw

CROMATOGRAMAS DE PRECURSORES

Polímeros iniciados con NBL

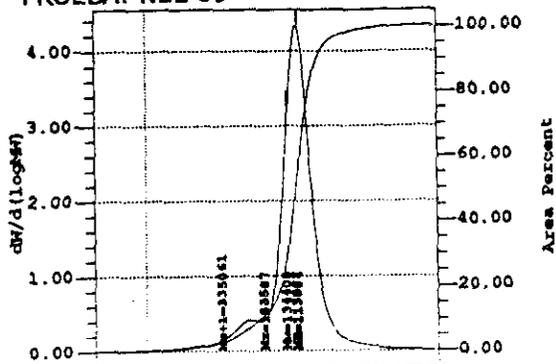
PRUEBA: NBL-52



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 62871 | 70598 | 74797 | 85848 | 1.190 |

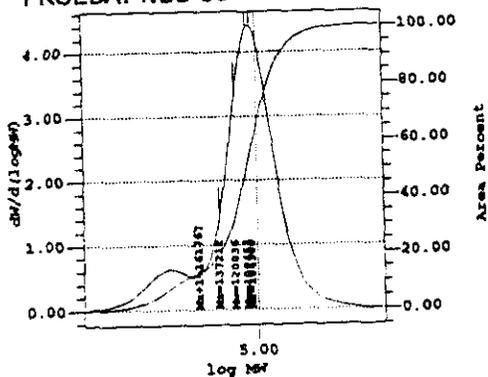
PRUEBA: NBL-59



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 113904 | 115677 | 134400 | 163587 | 1.190 |

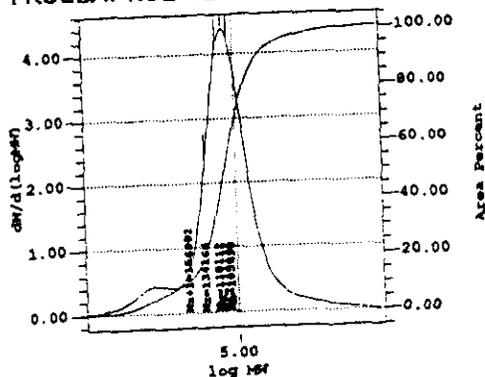
PRUEBA: NBL-60



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 108453 | 104500 | 120136 | 137212 | 1.107 |

PRUEBA: NBL-61



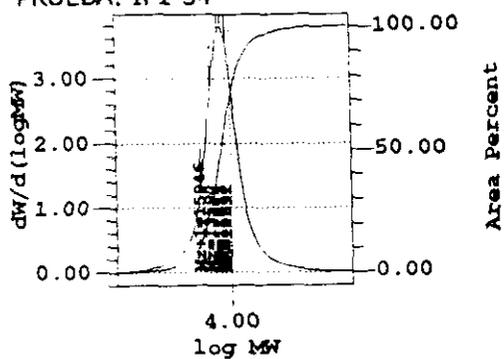
Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 105690 | 111132 | 118111 | 134166 | 1.118 |

CROMATOGRAMAS DE PRECURSORES

Polímeros iniciados con IF1: bajo peso molecular

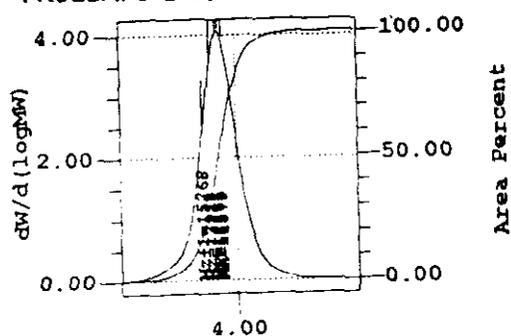
PRUEBA: IF1-54



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 10691 | 11473 | 12013 | 13590 | 1.124 |

PRUEBA: IF1-55

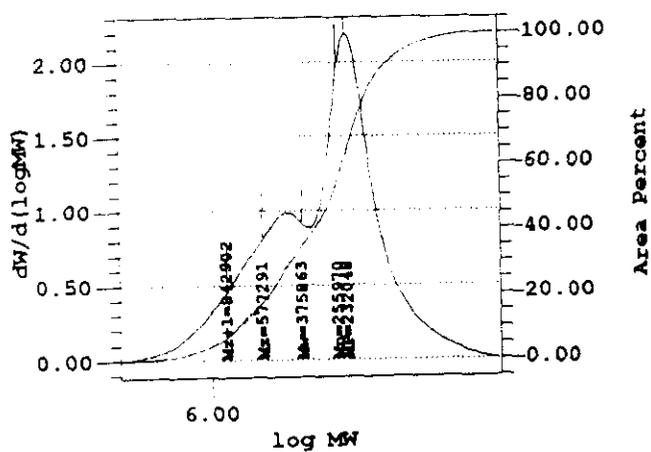


Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 11879 | 12465 | 12847 | 13925 | 1.081 |

CROMATOGRAMAS DE PRECURSORES

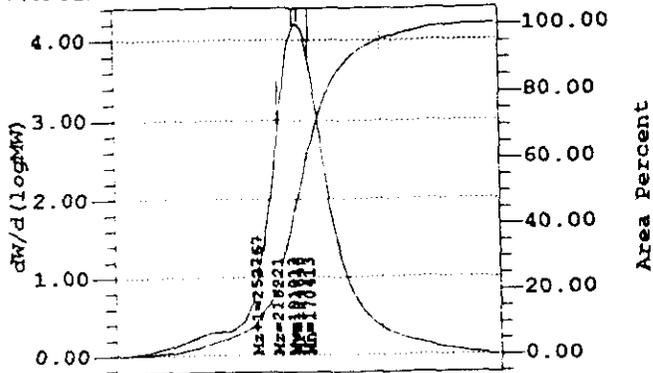
IF1: Titulación con NBL



CROMATOGRAMAS DE PRECURSORES

Polímeros iniciados con IF1

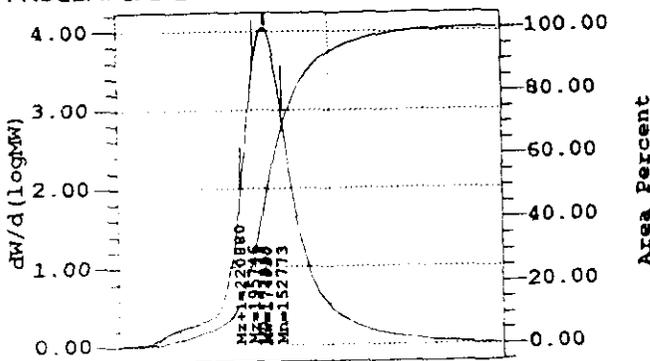
PRUEBA: IF1-14



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| 170413 | 184646 | 191013 | 216221 | 1.121 |

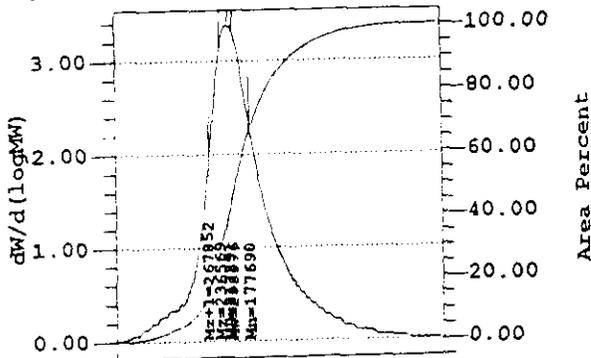
PRUEBA: IF1-29



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| 152773 | 177833 | 174990 | 195746 | 1.145 |

PRUEBA: IF1-39R2



Peak Results

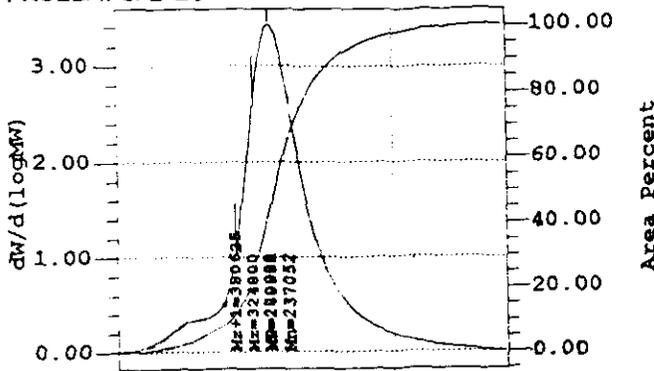
| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| 177690 | 217031 | 208078 | 248589 | 1.171 |

PRUEBA: IF1-61

CROMATOGRAMAS DE PRECURSORES

Polímeros iniciados con IF1

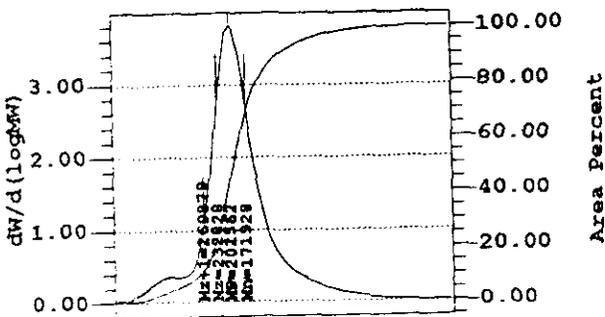
PRUEBA: IF1-26



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 237052 | 280980 | 279881 | 324800 | 1.181 |

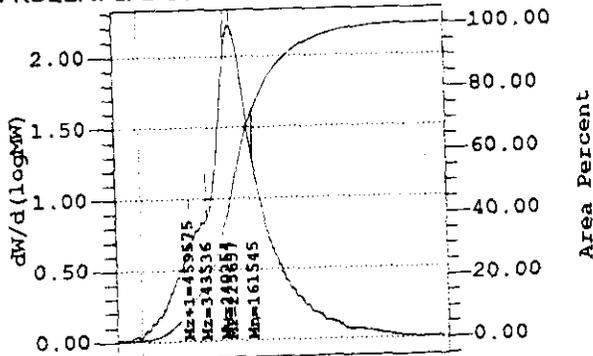
PRUEBA: IF1-30



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 171928 | 201762 | 202557 | 232828 | 1.178 |

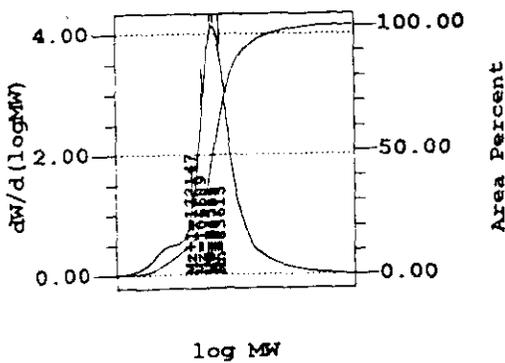
PRUEBA: IF1-58



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 161548 | 218437 | 249234 | 343338 | 1.547 |

PRUEBA: IF1-39



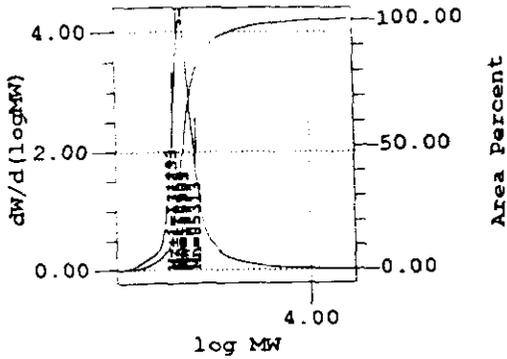
Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 83615 | 90708 | 94514 | 106689 | 1.130 |

CROMATOGRAMAS DE PRECURSORES

Polímeros iniciados con IF1

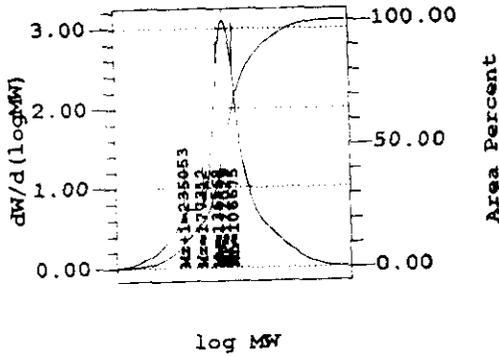
PRUEBA: IF1-40



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 85313 | 110104 | 105951 | 118453 | 1.242 |

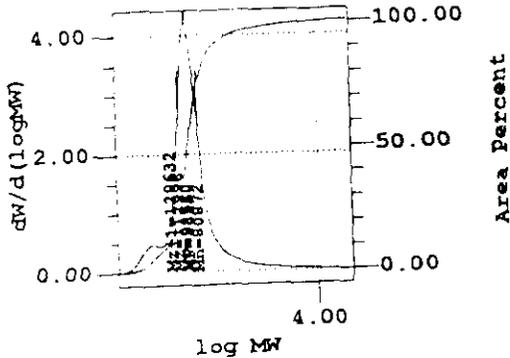
PRUEBA: IF1-49



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 106675 | 122029 | 136568 | 177312 | 1.280 |

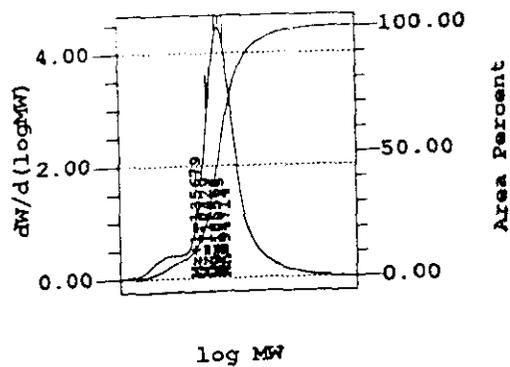
PRUEBA: IF1-41



Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 40872 | 52603 | 96620 | 112996 | 1.219 |

PRUEBA: IF1-42



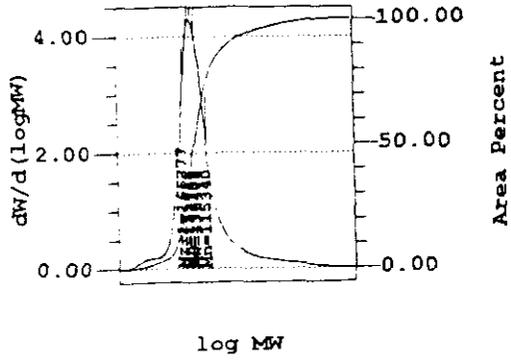
Peak Results

| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 94714 | 100715 | 105568 | 118429 | 1.115 |

CROMATOGRAMAS DE PRECURSORES

Polímeros iniciados con IF1

PRUEBA: IF1-50



Peak Results

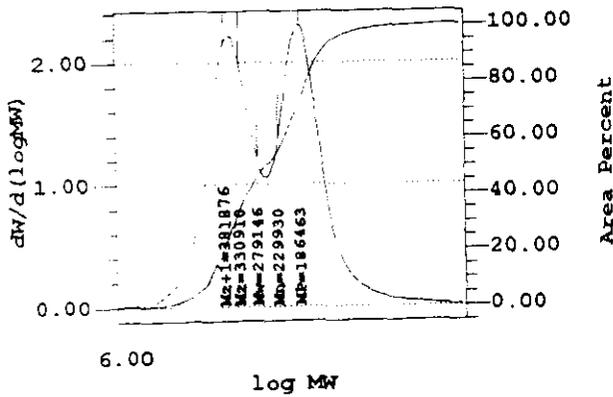
| Mn (Daltons) | MP (Daltons) | Mw (Daltons) | Mz (Daltons) | Mw/Mn |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| 115340 | 143700 | 136408 | 151417 | 1.193 |

CROMATOGRAMAS DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN CON HHMPA

Polímeros iniciados con NBL

PRUEBA: NBL-56

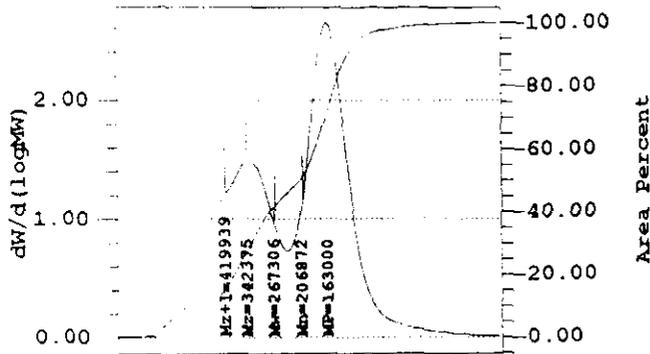
PRUEBA: NBL-28



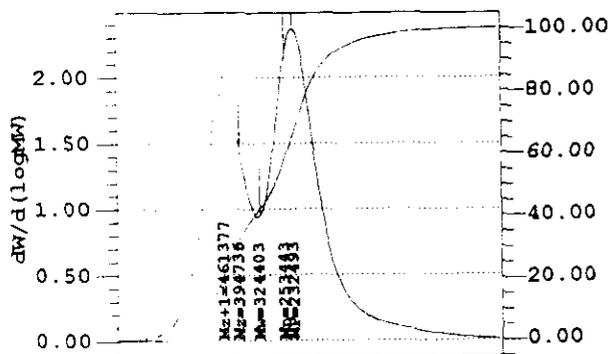
CROMATOGRAMAS DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN CON HHMPA

Polímeros iniciados con NBL

PRUEBA: NBL-35



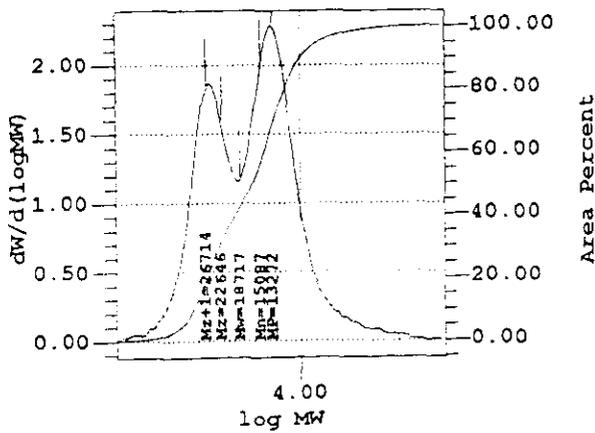
PRUEBA: NBL-27



CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN CON HHMPA

Polímeros iniciados con IF1: bajo peso molecular

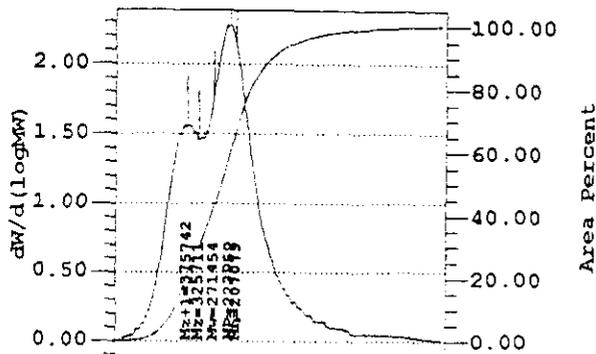
PRUEBA: NBL-54



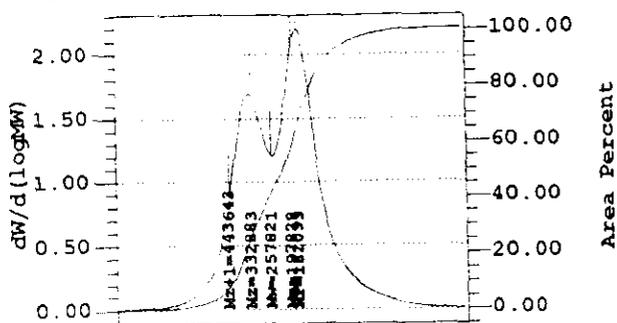
CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN CON HHMPA

Polímeros iniciados con IF1

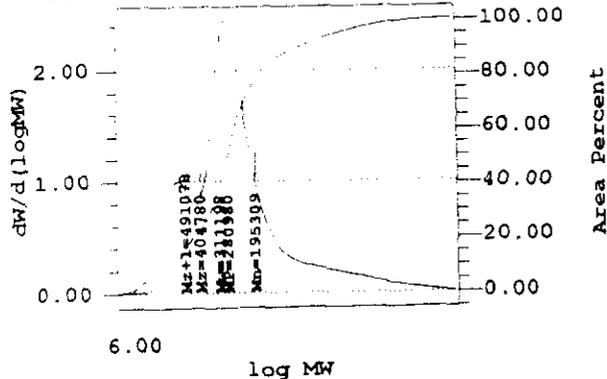
PRUEBA: IF1-39R2



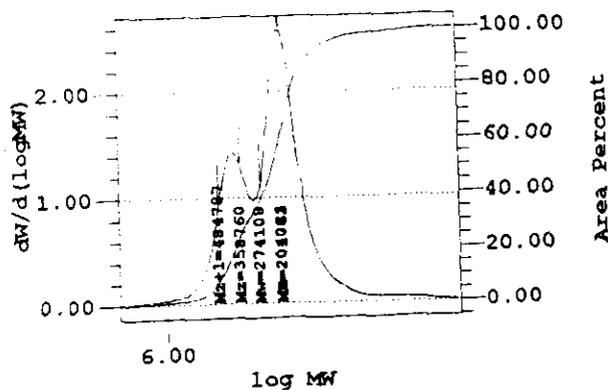
PRUEBA: IF1-29



PRUEBA: IF1-26

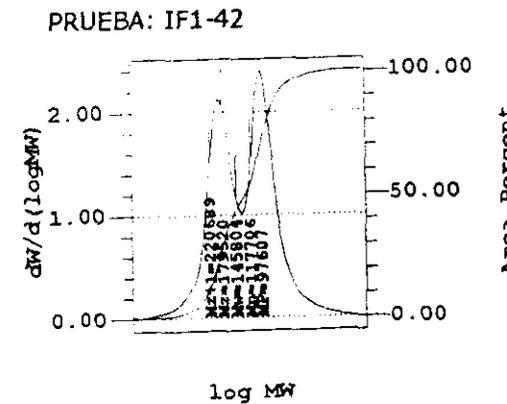
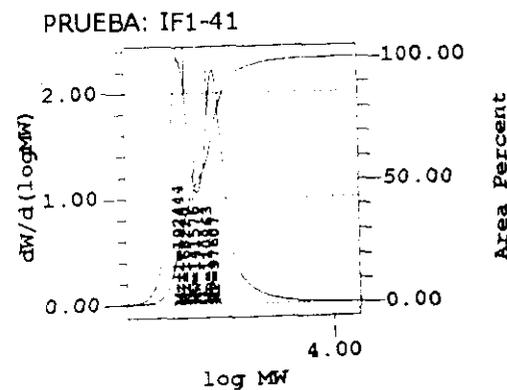
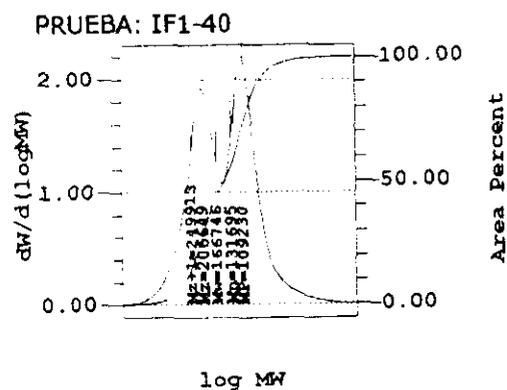
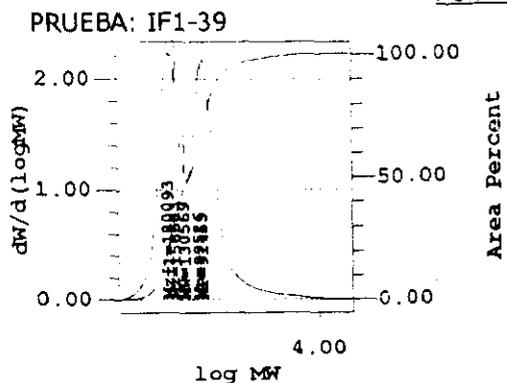


PRUEBA: IF1-30



CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN CON HHMPA

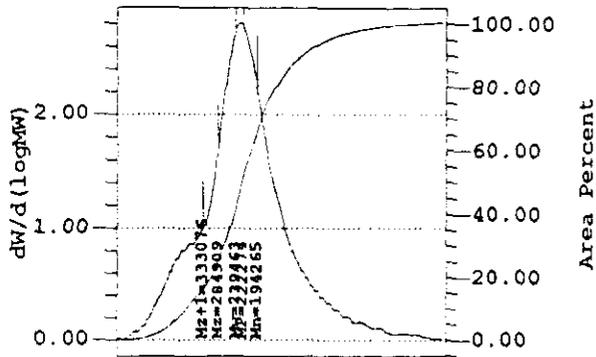
Polímeros iniciados con IF1



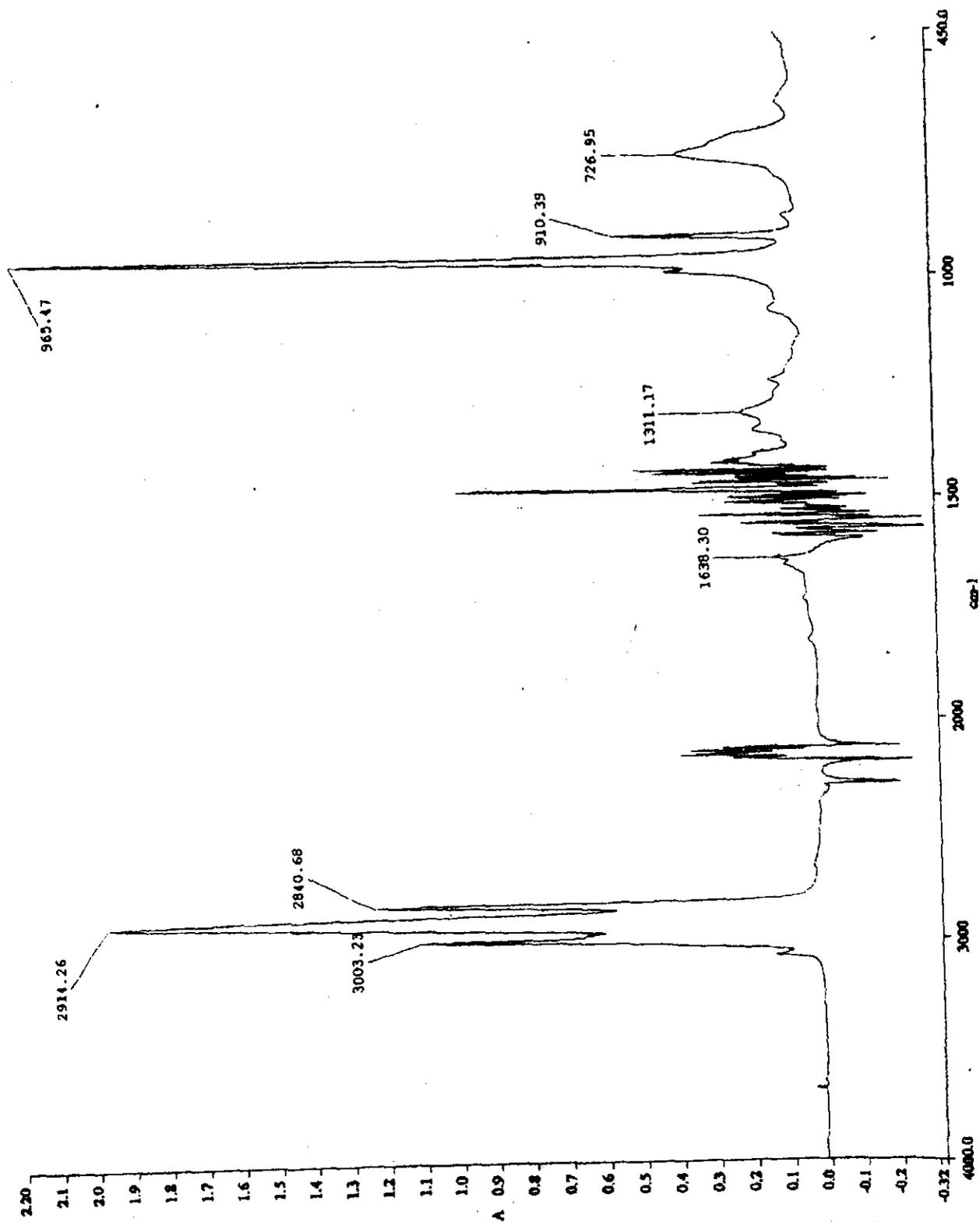
CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN CON HHMPA

Polímeros iniciados con IF1

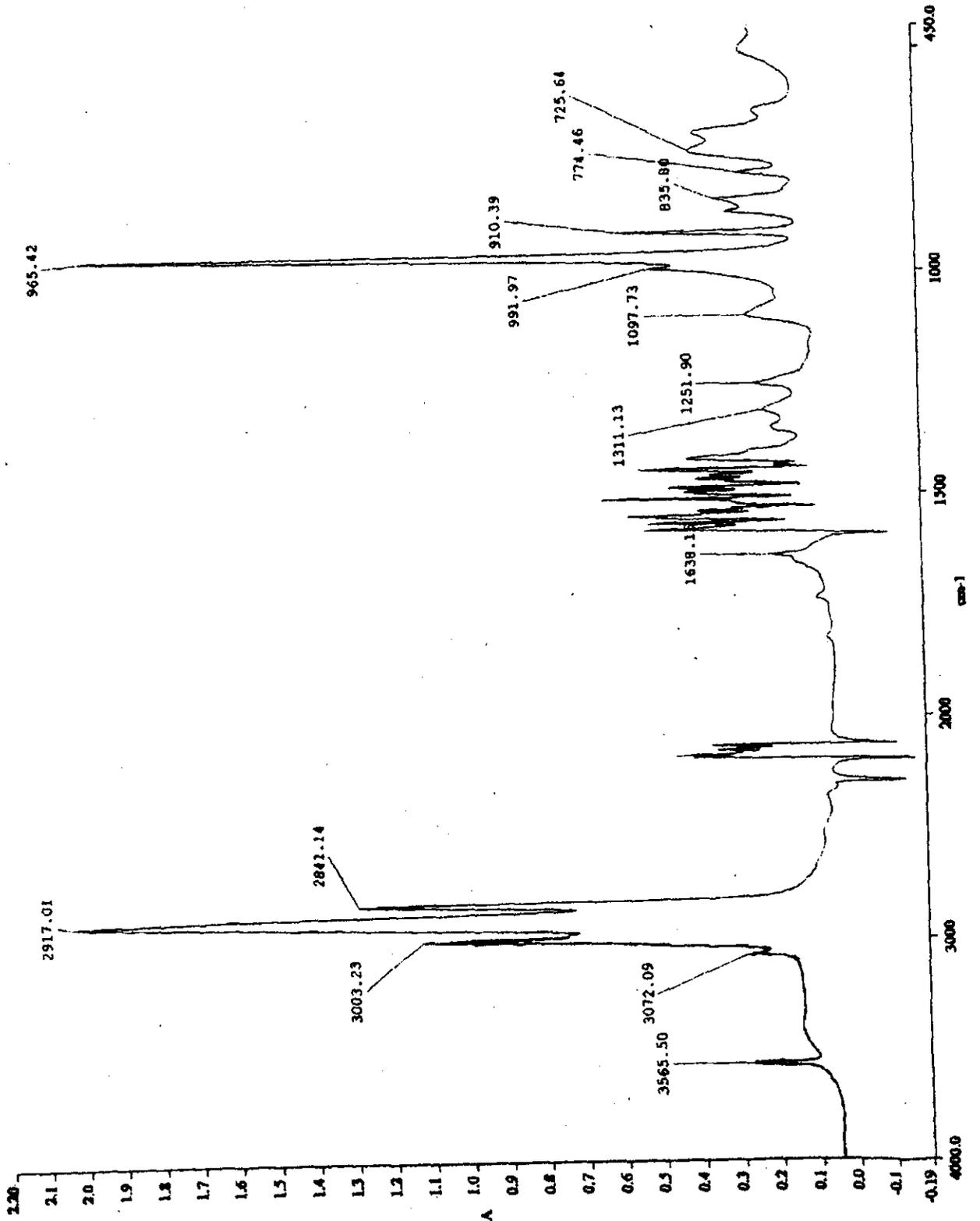
PRUEBA: IF1-58



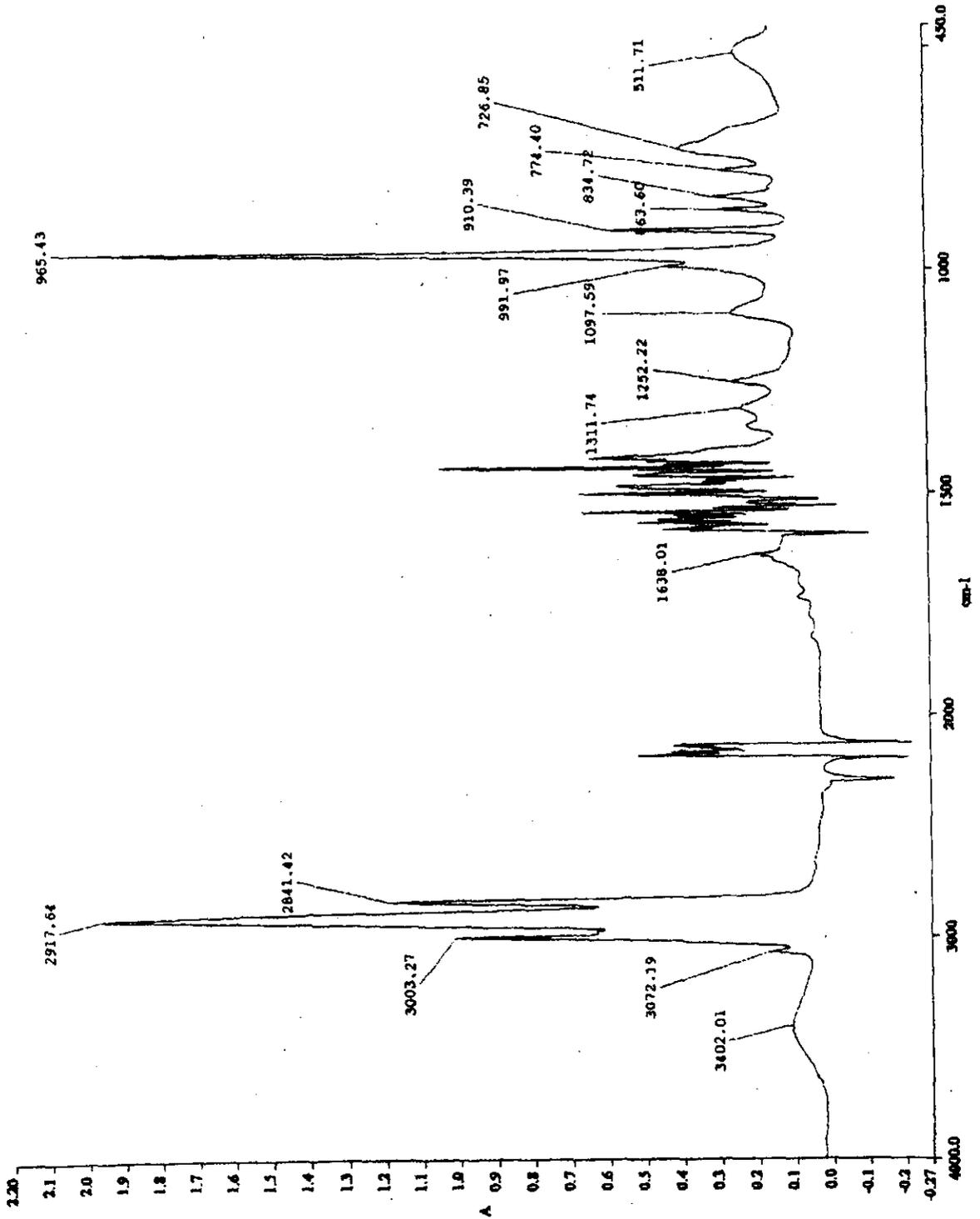
ESPECTROS DE POLIMEROS DE BAJO PESO MOLECULAR
PRUEBA: NBL-56, precursor



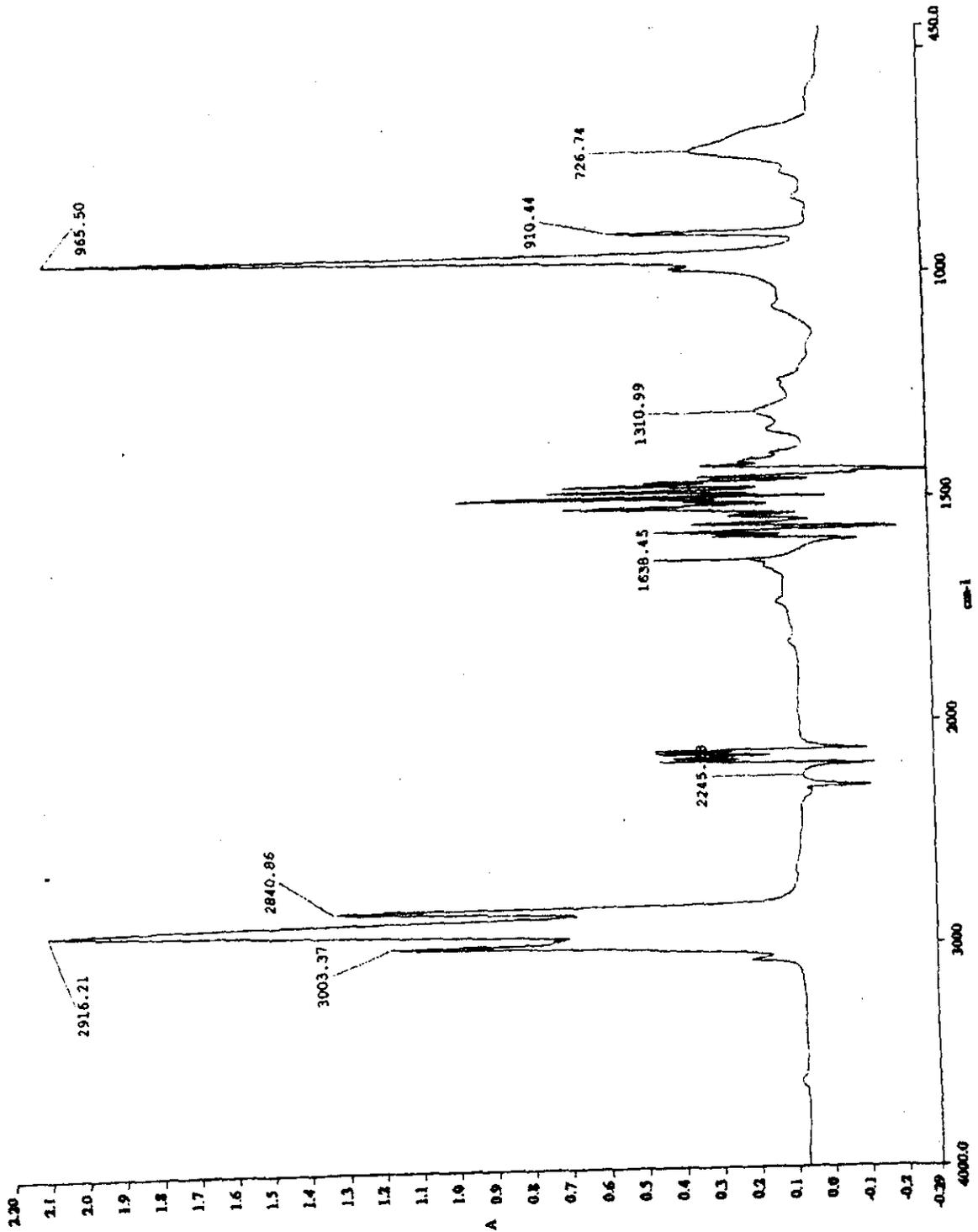
ESPECTROS DE POLIMEROS DE BAJO PESO MOLECULAR
PRUEBA: IF1-54, precursor



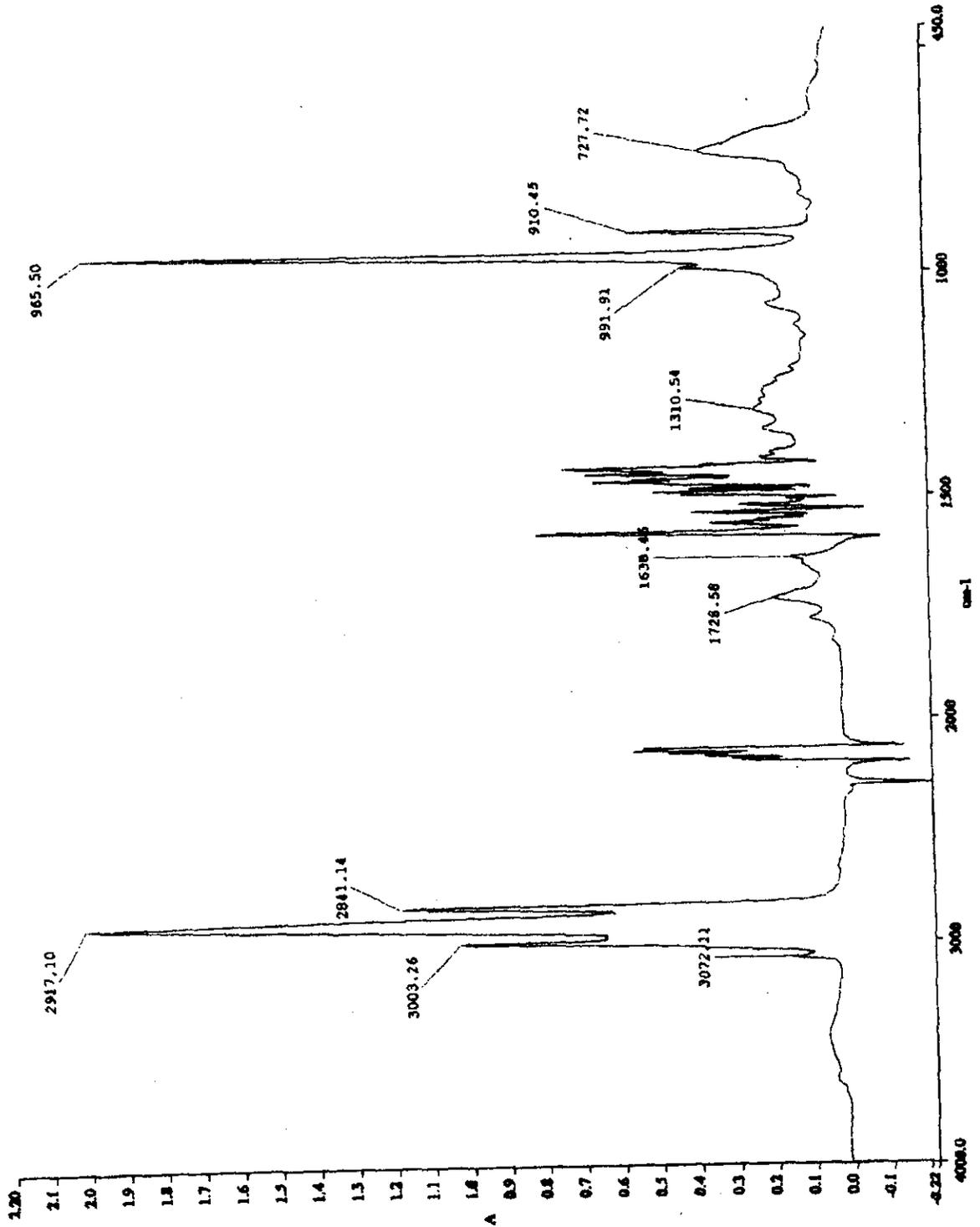
ESPECTROS DE POLIMEROS DE BAJO PESO MOLECULAR
 PRODUCTO DE LA REACCION CON HHMPA
 PRUEBA: IF1-54, final



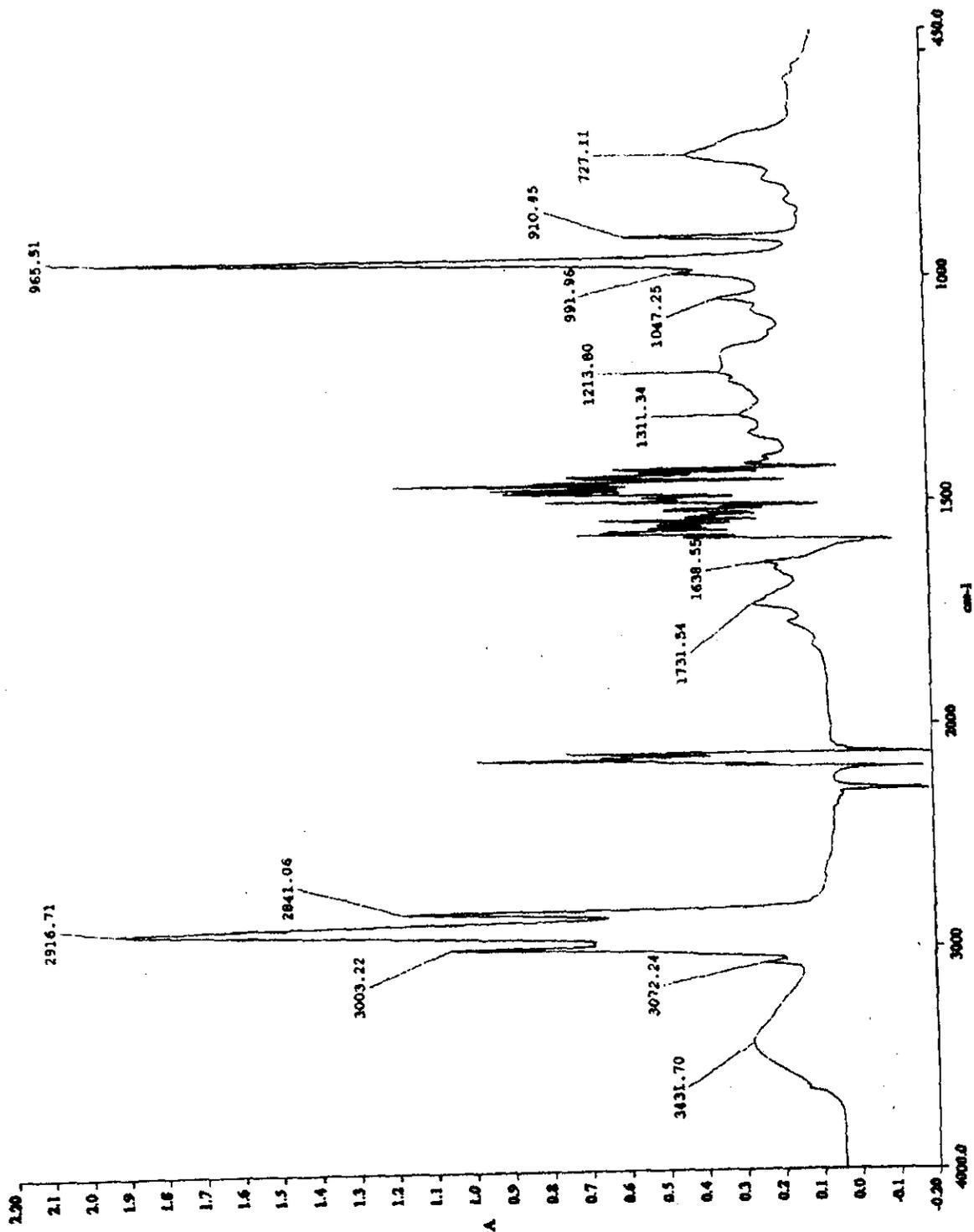
ESPECTROS DE POLIMEROS DE BAJO PESO MOLECULAR
 REACCION DE DESPROTECCION, METODO 1
 PRUEBA: IF1-54, precursor



ESPECTROS DE POLIMEROS DE BAJO PESO MOLECULAR
REACCION DE DESPROTECCION, METODO 1
PRUEBA: IF1-54, final



ESPECTROS DE POLIMEROS DE BAJO PESO MOLECULAR
 REACCION DE DESPROTECCION, METODO 2
 PRUEBA: IF1-54, final

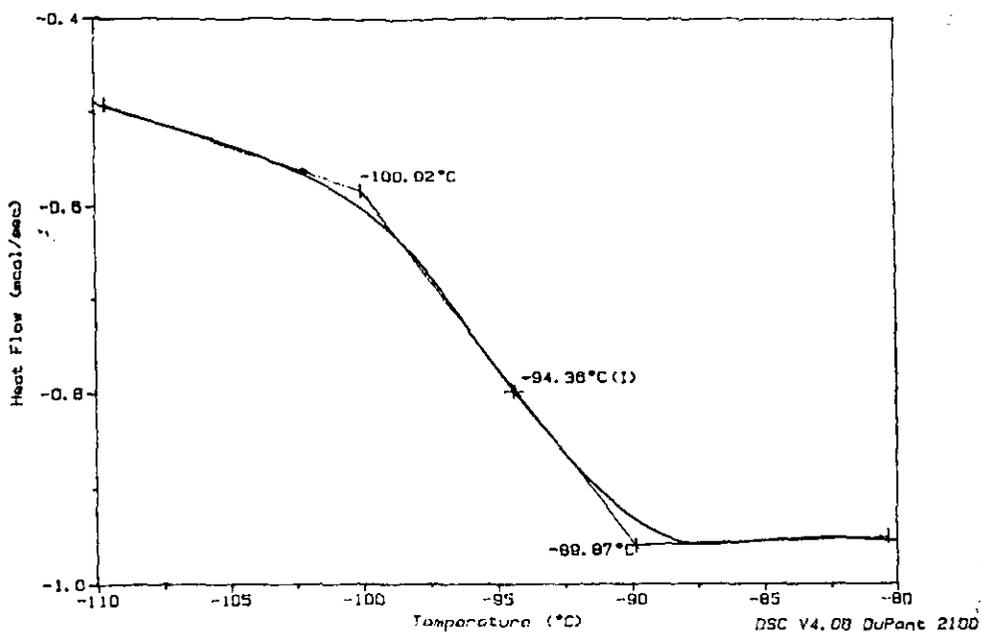


IF1-54-20-001

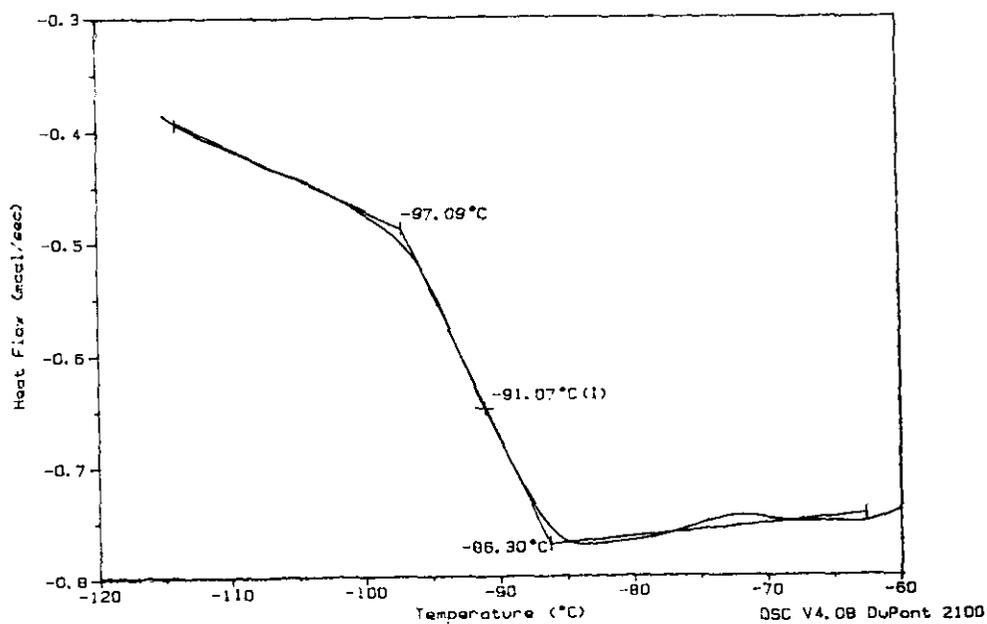
ANÁLISIS TÉRMICO

DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA
Termogramas de polímeros de bajo peso molecular

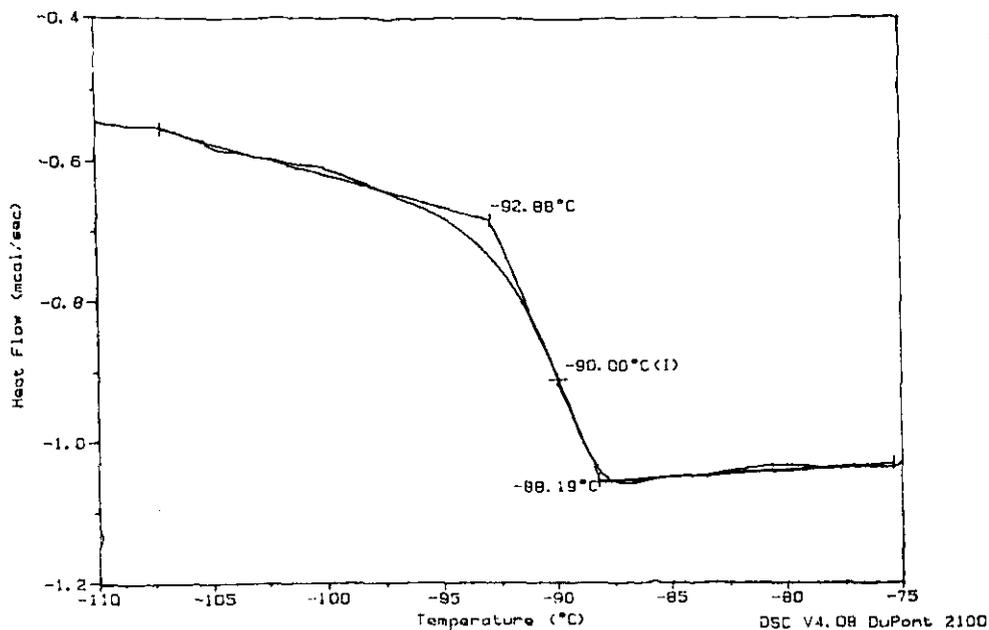
Prueba: NBL-56, precursor



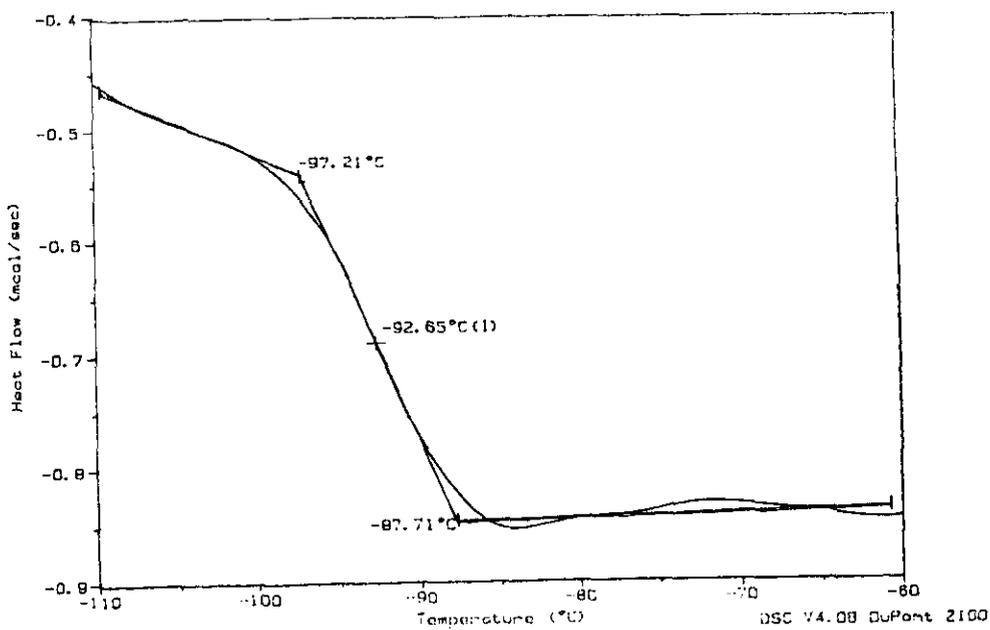
Prueba IF1-54, precursor



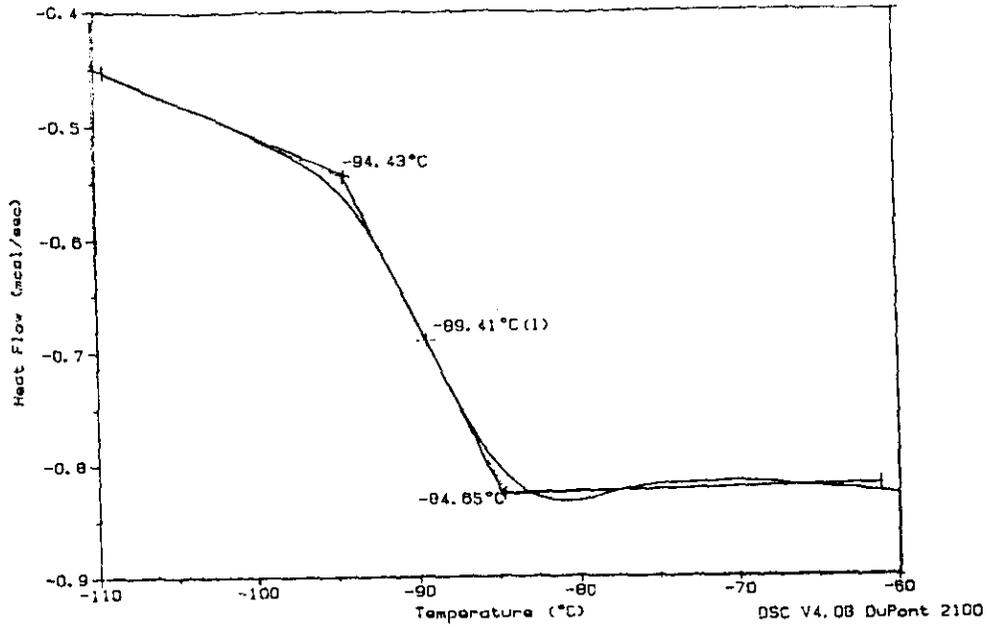
Termogramas de polímeros de bajo peso molecular
 Prueba: IF1-55, precursor



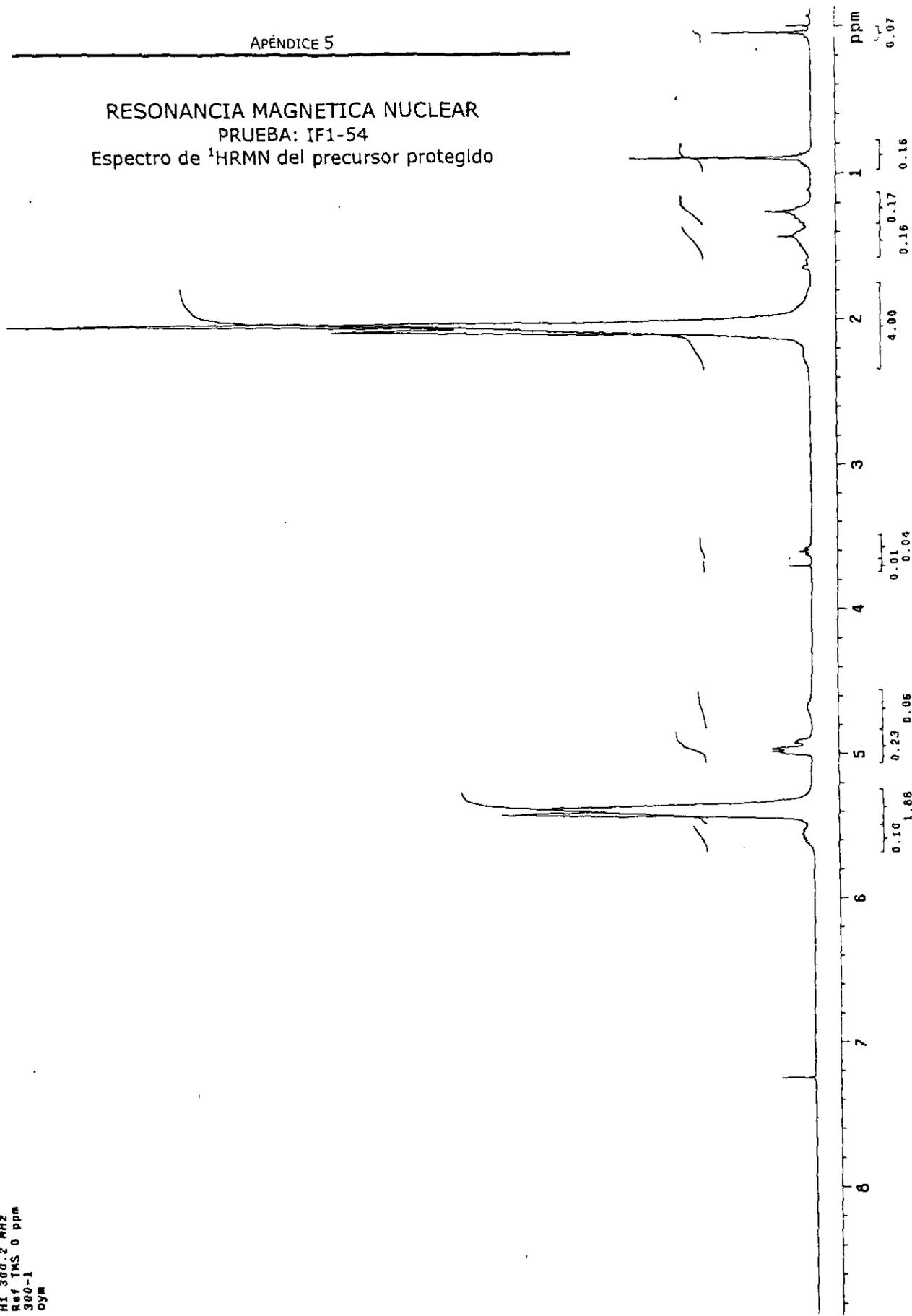
Termogramas de los productos de la reacción con HHMPA
 PRUEBA: NBL-56, final



Termogramas de los productos de la reacción con HMPA
 PRUEBA: IF1-54, final

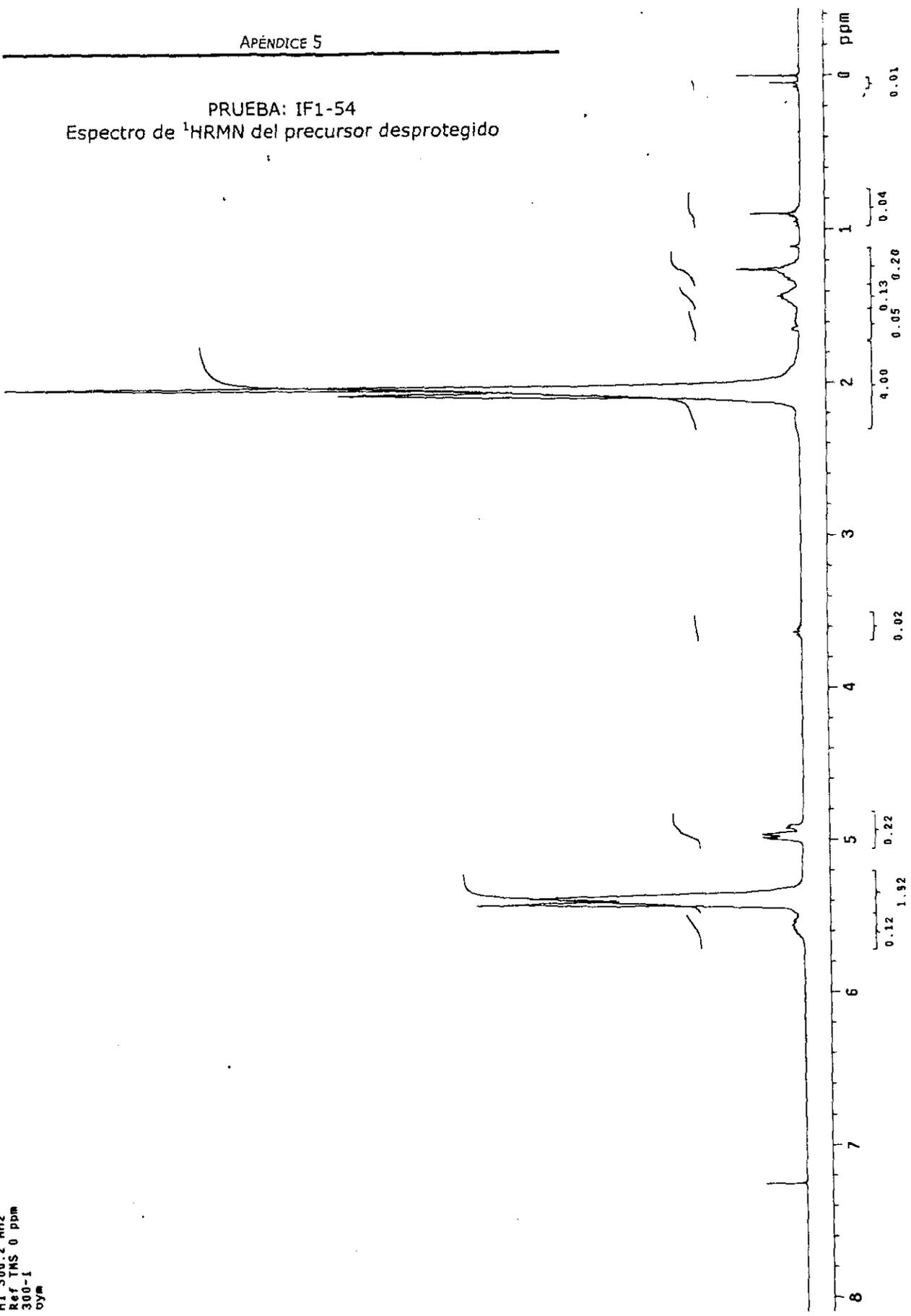


RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
PRUEBA: IF1-54
Espectro de ¹HRMN del precursor protegido



USA1
17 diciembre 1998
Dr. Rafael Herrera / Margarita Herrera
54-1 / CDC13
H1 300.2 MHz
Ref TMS 0 ppm
300-1
Oym

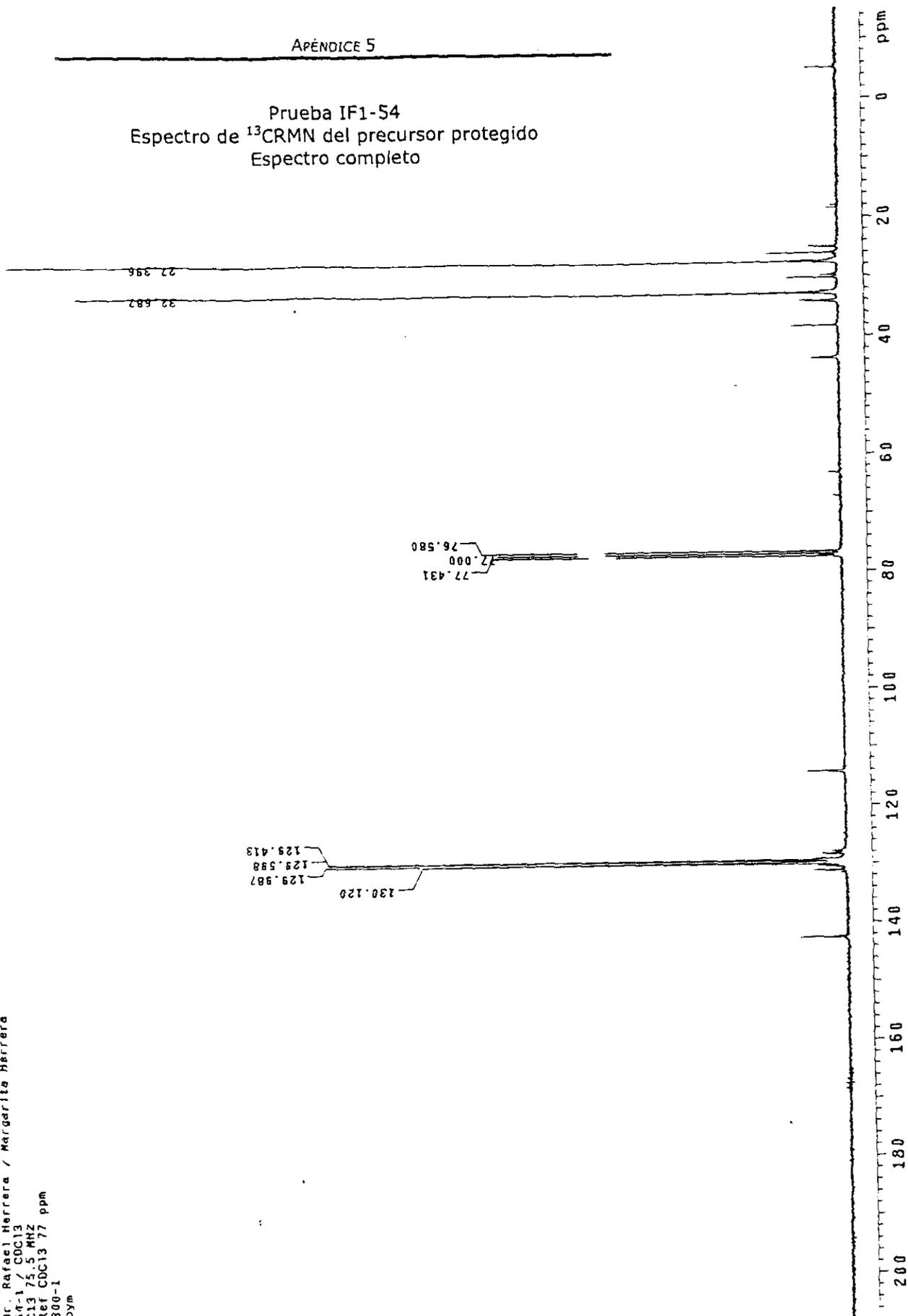
PRUEBA: IF1-54
Espectro de ¹HRMN del precursor desprotegido



USAJ
17 diciembre 1998
Dr. Rafael Herrera / Margarita Herrera
S4-1b / CDC13
H1 300.2 MHz
Ref TMS 0 ppm
300-1
dym

APÉNDICE 5

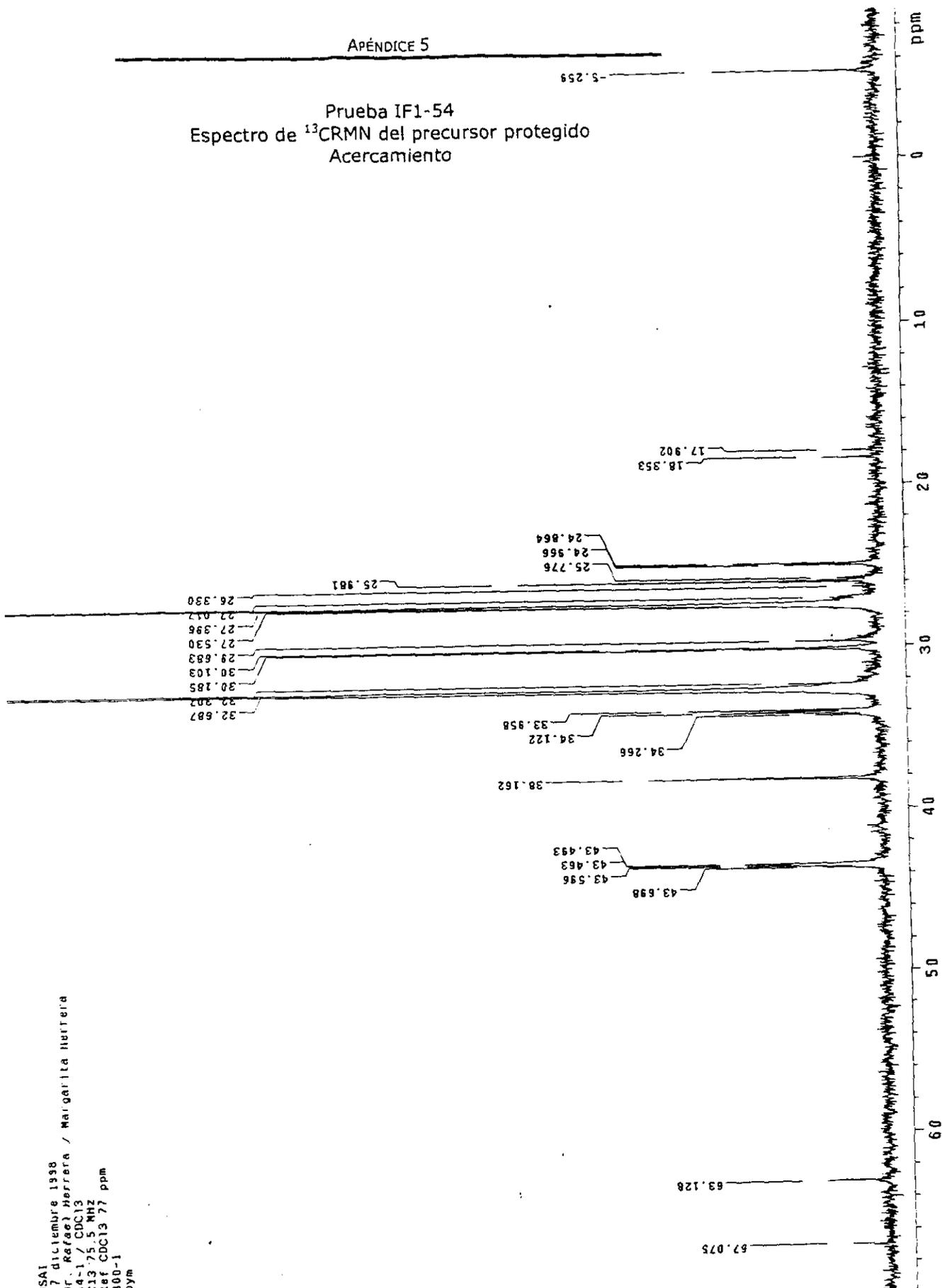
Prueba IF1-54
Espectro de ¹³CRMN del precursor protegido
Espectro completo



USA1
17 diciembre 1998
Dr. Rafael Herrera / Margarita Herrera
54-1, CDC13
C13 75.5 MHz
Ref CDC13 77 ppm
300-1
dym

APÉNDICE 5

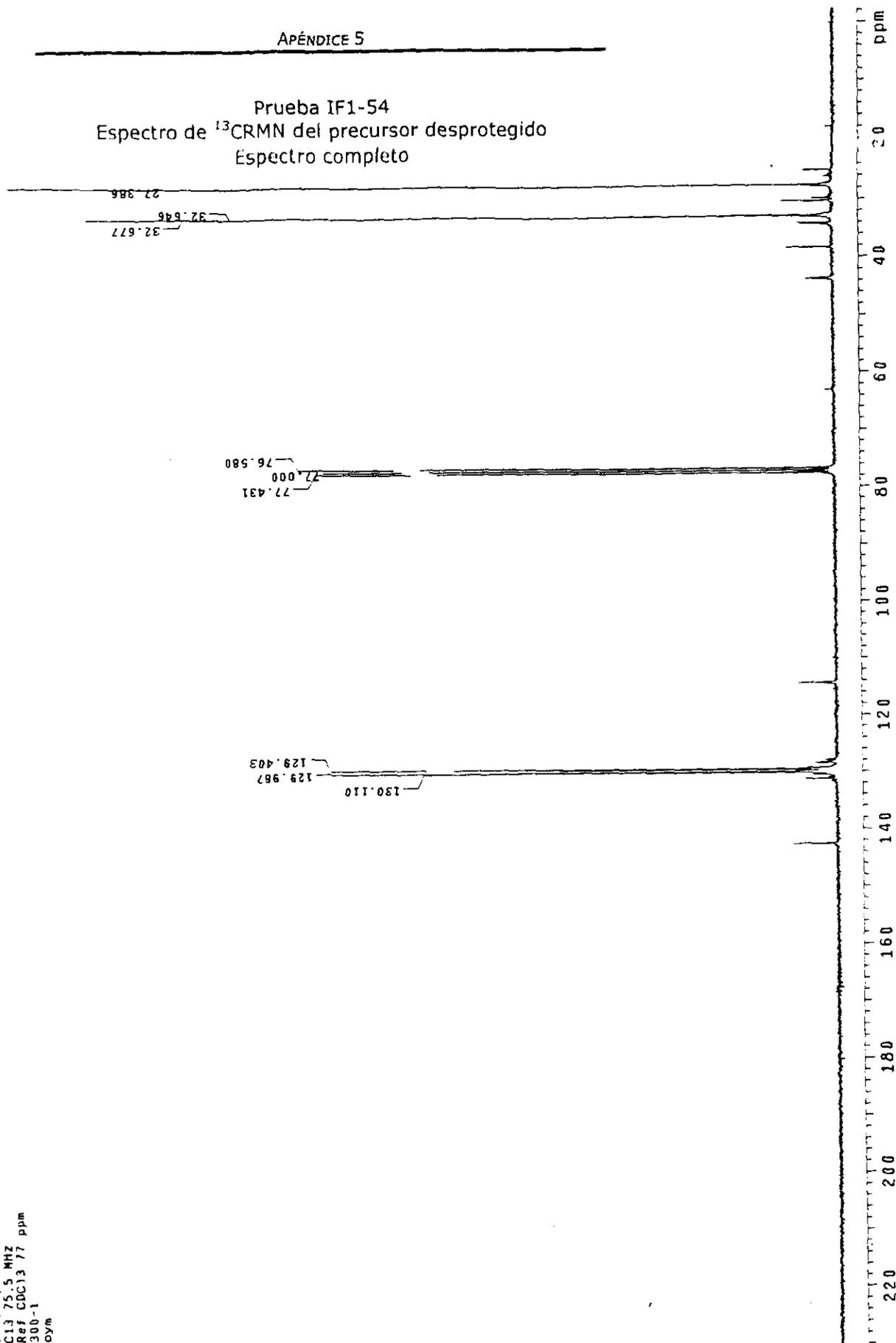
Prueba IF1-54
Espectro de ¹³CRMN del precursor protegido
Acercamiento



USAI
17 diciembre 1988
Dr. Rafael Herrera / Margarita Herrera
54-1 / CDC13
C13 75.5 MHz
Ref CDC13 77 ppm
300-1
oym

APÉNDICE 5

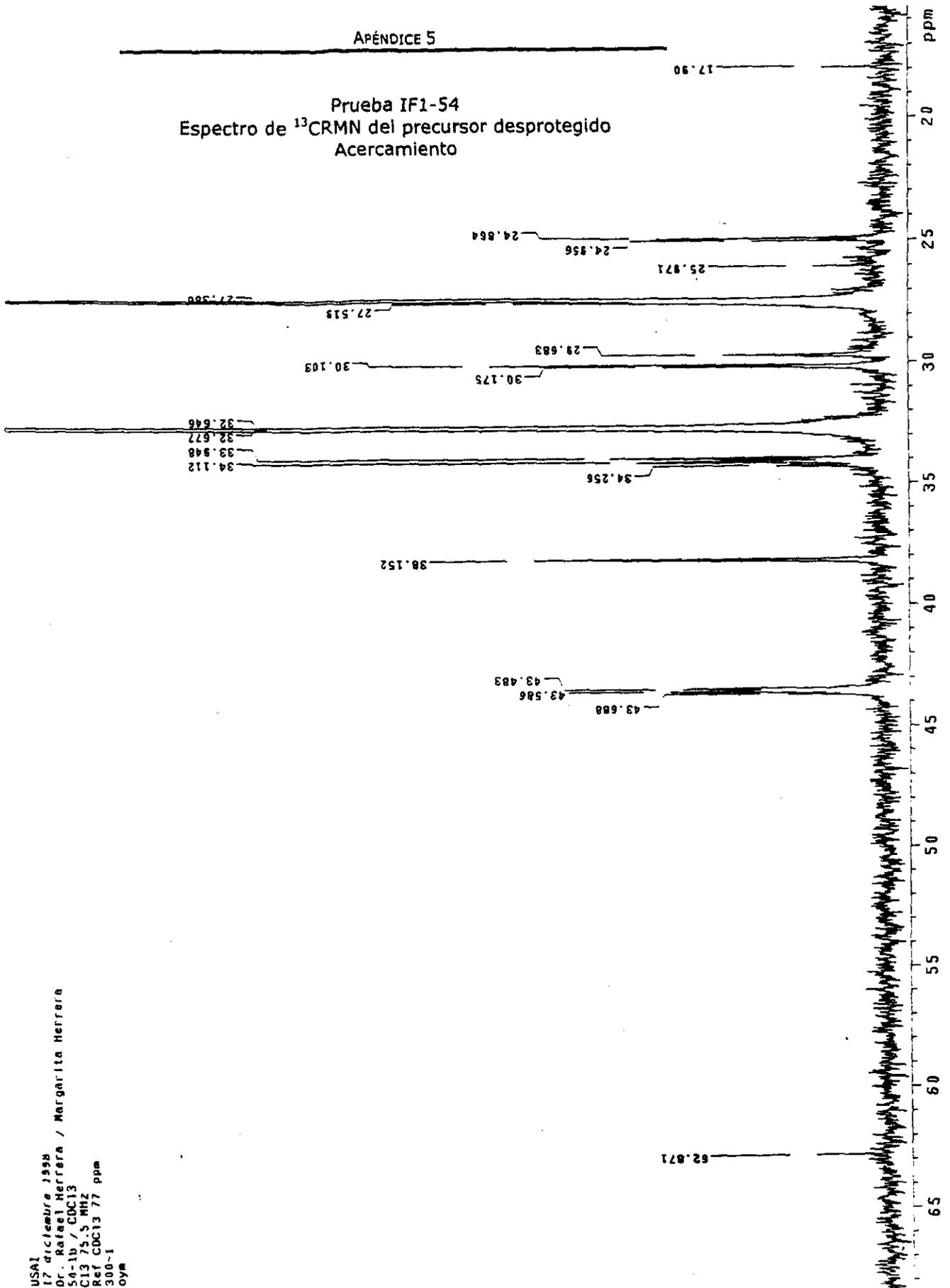
Prueba IF1-54
Espectro de ^{13}C RMN del precursor desprotegido
Espectro completo



USAI
17 diciembre 1998
Dr. Rafael Herrera / Margarita Herrera
54-10 / CDC13
C13 75.5 MHz
Ref CDC13 77 ppm
300-1
dym

APÉNDICE 5

Prueba IF1-54
Espectro de ¹³CRMN del precursor desprotegido
Acercamiento



USA1
17 diciembre 1998
Dr. Rafael Herrera / Margarita Herrera
54-1b / CDC13
C13 75.5 MHz
Ref CDC13 77 ppm
300-1
oym