

63
2eq.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LA HIDROGENACION DE
POLIBUTADIENOS EN PRESENCIA DE
N-BUTIL LITIO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MANUEL ALEJANDRO GARCIA LEINER



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Cetina Rosado Raúl
Vocal	Prof. Guzmán de las Casas Carlos
Secretario	Prof. Herrera Nájera Rafael
1er. Suplente	Prof. Cuevas García Rogelio
2o. Suplente	Prof. Uresti Maldonado Marco Antonio

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química. Laboratorio de Polímeros L-213. Conjunto "E"

Asesor del Tema:



Dr. Rafael Herrera Nájera

Sustentante



Manuel Alejandro García Leiner

DEDICATORIAS

Quisiera dedicar el presente trabajo a mis padres, Guadalupe y Abelardo, quienes me enseñaron el significado de tenacidad, dedicación, justicia, valor, entre muchas otras cosas... Gracias de corazón por todo!

A mis hermanos, Lobsang y Luis Antonio quienes me mostraron las maravillas de la amistad y la hermandad, por duplicado.

A Margarita, por enseñarme a distinguir tan solo el lado bueno de las cosas, y por iluminar cada día de mi vida con su sonrisa.

A la memoria de mis abuelos Fernando y Abelardo, y sobre todo a la de mi abuela Victoria, quien hace falta en cada día de mi vida.

A Dios, por cada día.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por la confianza que ha depositado en mi, y por la inmensa calidad humana que lo distingue. Por fomentar en mi un ejemplo a seguir tanto en lo académico como en lo personal.

A la Familia Herrera Alonso por sus atenciones incondicionales y sinceras y por compartir conmigo todo el desarrollo de éste trabajo.

A Industrias Negromex, especialmente al Dr. Enrico Martínez por el apoyo brindado para la realización de éste trabajo.

A la Q. María Elena Hernández de Investigación y Desarrollo de Industrias Negromex, Altamira Tamps., por su colaboración en el desarrollo de los análisis de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Por su colaboración, disposición y ayuda en el desarrollo de los Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo, quisiera agradecer al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y a la Q. Marisela Gutiérrez de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI).

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por su amistad y apoyo durante la carrera, especialmente en el periodo de Servicio Social.

Un especial agradecimiento por los consejos y el apoyo recibido por parte del M. en C. Vladimir Alonso Escobar Barrios y del Q. Manuel Gutiérrez Nava, ambos además de todo grandes amigos. Así como también agradezco a los demás tesisistas del Dr. Herrera, Lorena Guzmán, Teresa Jaens, José Manuel Rojas, José Luis Ocampo, Mayra del Ángel y Alfredo Tenorio, por su amistad y colaboración sincera.

A la Facultad de Química, profesores, compañeros y amigos, quienes hicieron de ésta una etapa inolvidable.

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. OBJETIVOS	4
4. MARCO TEÓRICO	5
4.1. Polimerización en solución	5
4.1.1. <i>Fundamentos generales</i>	5
4.1.2. <i>Ventajas y desventajas del proceso en solución</i>	6
4.1.3. <i>Algunos ejemplos de polímeros obtenidos en solución</i>	7
4.2. Polimerización aniónica	8
4.2.1. <i>Conceptos fundamentales</i>	8
4.2.1.1. <i>Polimerizaciones vivas</i>	8
4.2.1.2. <i>Mecanismo de reacción general en la polimerización aniónica</i>	9
4.2.1.3. <i>Síntesis controlada mediante polimerización aniónica</i>	10
A. <i>Peso molecular</i>	10
B. <i>Distribución de pesos moleculares</i>	11
C. <i>Copolímeros en bloque</i>	11
D. <i>Polímeros funcionalizados</i>	12
E. <i>Polímeros estrellados</i>	12

4.2.2. Características generales de la polimerización aniónica	13
4.2.2.1. Procedimientos experimentales	13
4.2.2.2. Monómeros polimerizables mediante polimerización aniónica	13
A. Aspectos generales	13
B. Monómeros con grupos funcionales protegidos	14
C. Monómeros estirénicos	14
D. Monómeros diénicos	14
E. Otros monómeros	15
4.2.2.3. Solventes y aditivos	15
4.2.2.4. Iniciadores	15
A. Metales alcalinos	16
B. Radicales aniónicos	16
C. Compuestos alquilalitados	16
D. Iniciadores de copolimerización	18
E. Iniciadores difuncionales	18
F. Iniciadores funcionalizados	18
G. Otros iniciadores	19
4.3. Características generales de polímeros hidrogenados	20
4.4. Hidrogenación de Polibutadieno	23
4.5. Métodos de hidrogenación	25
4.5.1. Hidrogenación no catalítica	25
4.5.2. Hidrogenación catalítica	28
4.5.2.1. Tipos de catalizadores	29
4.5.2.2. Tipos de promotores	33
4.5.2.3. Tipos de venenos	34
4.5.2.4. Tipos de solventes	35
4.5.2.5. Condiciones de reacción	36
4.5.2.6. Seguridad	37

4.6. Hidrogenación catalítica homogénea	39
4.6.1. <i>Sistemas catalíticos homogéneos</i>	39
4.6.2. <i>Características principales de los sistemas homogéneos</i>	41
4.6.2.1. <i>Homogeneidad</i>	42
4.6.2.2. <i>Selectividad y especificidad</i>	42
4.6.2.3. <i>Capacidad para formar enlaces de los iones de metales de transición</i>	44
4.6.2.4. <i>Interacciones metal-ligando</i>	47
4.6.2.5. <i>Sitios activos homogéneos : activación y desactivación</i>	47
4.6.2.6. <i>Esterеоquímica, simetría orbital y reactividad</i>	48
4.6.2.7. <i>Reacciones fundamentales</i>	50
4.6.3. <i>Ventajas y desventajas del proceso homogéneo</i>	52
4.7. Caracterización	54
4.7.1. <i>Espectroscopía de infrarrojo</i>	54
4.7.1.1. <i>Origen del espectro de infrarrojo</i>	54
4.7.1.2. <i>Análisis cualitativo y cuantitativo</i>	58
4.7.1.3. <i>Estructura molecular</i>	59
4.7.1.4. <i>Aplicación a materiales poliméricos</i>	59
A. <i>Preparación de muestras</i>	59
B. <i>Identificación de polímeros y aditivos</i>	60
C. <i>Efectos de acoplamiento</i>	60
D. <i>Determinación de pesos moleculares</i>	62
4.7.2. <i>Cromatografía de permeación en gel (GPC)</i>	63
4.7.3. <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	66

5. TRABAJO EXPERIMENTAL	68
5.1. Estrategia	68
5.2. Polimerización aniónica	70
5.3. Hidrogenación	73
5.3.1. <i>Condiciones de reacción</i>	74
5.3.2. <i>Preparación del catalizador</i>	75
5.4. Equipo	76
5.5. Caracterización	79
5.5.1. <i>Espectroscopia de infrarrojo</i>	79
5.5.2. <i>Cromatografía de permeación en gel. (GPC)</i>	79
5.5.3. <i>Análisis Térmico Diferencial</i>	80
6. RESULTADOS EXPERIMENTALES	81
6.1. Cálculo del porcentaje de saturación	82
6.2. Variación de la cantidad de sal de metal de transición (acetil acetato de Níquel)	85
6.3. Variación de la cantidad de co-catalizador (N-Butil Litio)	92
6.4. Influencia del peso molecular del polibutadieno	97
6.5. Influencia de la temperatura de reacción	101
6.6. Análisis de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	106
6.7. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	109
6.7.1. <i>Influencia de la reacción de hidrogenación en el</i> <i>comportamiento térmico.</i>	109
6.7.2. <i>Hidrogenación de polibutadienos con altos vinilos</i>	111
6.8. Cinética y mecanismo de hidrogenación	115

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	131
8. APÉNDICE	133
8.1. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección	
6.2. Variación de la cantidad de sal de metal de transición	133
8.2. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección	
6.3. Variación de la cantidad de co-catalizador (n-Butil Litio)/ (Acetil acetato de Níquel)	134
8.3. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección	
6.4. Influencia del peso molecular del polibutadieno	135
8.4. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección	
6.5. Influencia de la temperatura de reacción	136
8.5. Cromatogramas correspondientes a la sección	
6.6. Análisis de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	137
8.6. Termogramas de DSC correspondientes a la sección	
6.7.1. Influencia de la reacción de hidrogenación en el comportamiento térmico	138
8.7. Espectros de infrarrojo y Termogramas de DSC correspondientes a la sección	
6.7.2. Hidrogenación de polibutadienos con altos vinilos	139
8.8. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección	
6.8. Cinética y mecanismo de hidrogenación	140
9. BIBLIOGRAFÍA	141

1. RESUMEN

La hidrogenación parcial o total de las dobles ligaduras presentes en el polibutadieno es una etapa posterior a la polimerización, que permite modificar sus propiedades fisicoquímicas, dando como resultado un polímero con propiedades térmicas, químicas e incluso mecánicas diferentes, con respecto al polímero precursor.

Los polibutadienos hidrogenados en el presente trabajo fueron obtenidos por polimerización aniónica en solución, debido a que dicho proceso permite tener un buen control sobre el peso molecular, microestructura, polidispersidad y composición del polímero. Se efectuaron pruebas de hidrogenación homogénea utilizando un catalizador con estructura semejante a los catalizadores tipo Ziegler-Natta, formado a partir de acetil-acetonato de Níquel y n-Butil litio como co-catalizador.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso homogéneo permite alcanzar un grado de saturación total en condiciones de reacción ligeras para el polímero, variando la temperatura de reacción entre 50 y 80 C, manteniendo la presión de hidrógeno en 40 psi, mediante una alimentación constante de hidrógeno, y un tiempo de reacción relativamente corto (4 horas), factores que disminuyen la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones laterales. Así mismo se analiza la influencia de las variables que influyen en el proceso homogéneo, tales como cantidad de catalizador, peso molecular del polibutadieno, temperatura de reacción, etc.

Además se realiza un estudio cinético sobre la reacción de hidrogenación, obteniendo los valores de orden de reacción, energía de activación y factor de colisiones, suponiendo un comportamiento cinético de tipo Arrhenius.

Se realiza la caracterización de los polibutadienos precursores, hidrogenados y parcialmente hidrogenados, mediante Espectroscopía de Infrarrojo (IR) para determinar cuantitativamente el porcentaje de saturación y la composición de cada muestra, además del análisis de algunas muestras por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), para analizar la influencia de la reacción de hidrogenación en la longitud de las cadenas poliméricas y determinar los valores promedio de peso molecular. Se desarrolló además la síntesis de polímeros con diferente microestructura, aumentando la cantidad de insaturaciones vinílicas, mediante la adición de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), realizando la caracterización de estas muestras por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para analizar la influencia de la microestructura de estos materiales sobre su comportamiento térmico.

1. RESUMEN

La hidrogenación parcial o total de las dobles ligaduras presentes en el polibutadieno es una etapa posterior a la polimerización, que permite modificar sus propiedades fisicoquímicas, dando como resultado un polímero con propiedades térmicas, químicas e incluso mecánicas diferentes, con respecto al polímero precursor.

Los polibutadienos hidrogenados en el presente trabajo fueron obtenidos por polimerización aniónica en solución, debido a que dicho proceso permite tener un buen control sobre el peso molecular, microestructura, polidispersidad y composición del polímero. Se efectuaron pruebas de hidrogenación homogénea utilizando un catalizador con estructura semejante a los catalizadores tipo Ziegler-Natta, formado a partir de acetyl-acetonato de Níquel y n-Butil litio como co-catalizador.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso homogéneo permite alcanzar un grado de saturación total en condiciones de reacción ligeras para el polímero, variando la temperatura de reacción entre 50 y 80 C, manteniendo la presión de hidrógeno en 40 psi, mediante una alimentación constante de hidrógeno, y un tiempo de reacción relativamente corto (4 horas), factores que disminuyen la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones laterales. Así mismo se analiza la influencia de las variables que influyen en el proceso homogéneo, tales como cantidad de catalizador, peso molecular del polibutadieno, temperatura de reacción, etc.

Además se realiza un estudio cinético sobre la reacción de hidrogenación, obteniendo los valores de orden de reacción, energía de activación y factor de colisiones, suponiendo un comportamiento cinético de tipo Arrhenius.

Se realiza la caracterización de los polibutadienos precursores, hidrogenados y parcialmente hidrogenados, mediante Espectroscopía de Infrarrojo (IR) para determinar cuantitativamente el porcentaje de saturación y la composición de cada muestra, además del análisis de algunas muestras por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), para analizar la influencia de la reacción de hidrogenación en la longitud de las cadenas poliméricas y determinar los valores promedio de peso molecular. Se desarrolló además la síntesis de polímeros con diferente microestructura, aumentando la cantidad de insaturaciones vinílicas, mediante la adición de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), realizando la caracterización de estas muestras por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para analizar la influencia de la microestructura de estos materiales sobre su comportamiento térmico.

2. INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de polímeros constituyó una parte importante en los trabajos iniciales sobre la identificación de la estructura de los materiales poliméricos⁴⁰ a mediados de la década de los años sesenta, pero no fue hasta el desarrollo de catalizadores altamente selectivos, que permitieron la eliminación de muchas de las reacciones laterales indeseables, que se inició la extensiva comercialización del proceso. En principio cualquier polímero que presente grupos hidrocarbonados insaturados, ya sea en la cadena polimérica o en ramificaciones laterales, es susceptible de ser hidrogenado. El hule natural fue el primer material polimérico modificado en éste sentido.

Por medio de la utilización de la polimerización aniónica, es posible obtener polímeros con un determinado control sobre diversos parámetros estructurales y de composición, tales como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, posibilidad de formación de copolímeros con diferente composición, microestructura, estereoquímica, ramificaciones y funcionalizaciones. Así, uno puede incluso diseñar polímeros con varias microestructuras, realizando pequeñas variaciones en la concentración de modificadores polares, o mediante variaciones en las condiciones de reacción, como temperatura y presión.

Un paso posterior a la realización de estos polímeros específicamente diseñados, consiste en la posibilidad de realizar modificaciones sobre su estructura, por medio de una reacción de hidrogenación, obteniendo materiales poliméricos termoplásticos, con propiedades específicamente mejoradas, obteniendo productos poliméricos prácticamente a la medida de nuestras necesidades.

Existen diferentes medios por los que la reacción se puede llevar a cabo, uno de ellos es la hidrogenación catalítica homogénea, que dentro de las principales ventajas que presenta sobre los demás métodos, son las condiciones de reacción necesarias para obtener altos rendimientos de saturación, que indudablemente son menos drásticas, que las requeridas por otros métodos. Así, es posible lograr saturaciones totales con cantidades pequeñas de catalizador, temperaturas de reacción relativamente bajas (50-80 C) y presiones de operación hasta cinco veces menores que las requeridas en otros procesos (40 psi). En general la hidrogenación homogénea incluye catalizadores a base de metales de transición y alquilos de metales alcalinos, similares a los denominados catalizadores tipo Ziegler-Natta utilizados en polimerizaciones estereoespecíficas, que evitan los problemas típicos de otros procesos, tales como la necesidad de condiciones severas de reacción y problemas de transporte; presentando además gran actividad catalítica y un mejor control sobre la selectividad.

En particular los polibutadienos obtenidos mediante polimerización aniónica en solución son materiales ampliamente utilizados en varias industrias, principalmente en la llantera, en donde existe un compromiso importante entre el comportamiento mecánico de éstos materiales y su estructura. Sin embargo a pesar de la versatilidad de estos materiales, su empleo se encuentra restringido por su temperatura de uso y por su baja resistencia al ataque del medio ambiente, debido a la presencia de dobles ligaduras susceptibles de ser atacadas por medio de agentes químicos que promuevan la ruptura o el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, perdiendo características importantes como la elasticidad. En este sentido, la modificación de polibutadienos mediante la hidrogenación, es una ruta factible de optimización de las propiedades físicas y químicas de estos materiales, como la resistencia a la tensión, al calor, a los aceites y al medio ambiente, incrementando su compatibilidad con otros materiales poliméricos.²⁵

El empleo de polibutadieno hidrogenado por su parte, no ha sido diversificado ampliamente, presentando características adecuadas para cubrir diferentes industrias, pudiendo resultar particularmente útil en la fabricación de diversos materiales utilizados a temperaturas extremas, como aditivo en la formulación de resinas estirénicas para mejorar su resistencia al impacto, en materiales expuestos a diferentes agentes de tipo químico capaces de promover la degradación térmica u oxidativa o sometidos a la influencia de atmósferas peligrosas, en formulaciones de adhesivos, etc. Sin embargo, dichas aplicaciones se han restringido a materiales comerciales mas baratos y con propiedades similares como el polietileno. De esta forma el estudio de la hidrogenación de polibutadieno nos puede conducir a un material alternativo capaz de ser utilizado en diferentes sectores, y la optimización del proceso de hidrogenación se convierte en una necesidad para la diversificación comercial del producto.

El presente trabajo, sustenta su importancia en las cuestiones expuestas anteriormente, además presenta una metodología adecuada para lograr la saturación parcial o total de las dobles ligaduras presentes en polibutadienos con diferentes microestructuras, mediante la utilización de condiciones ligeras de reacción, todos éstos factores que nos llevan a pensar en la posible obtención de polímeros de especialidad con un alto valor agregado, que a pesar de las diversas aplicaciones posibles que se les pueden dar, actualmente no son producidos a nivel industrial en nuestro país.

3. OBJETIVOS

Los objetivos principales del presente trabajo son :

Realizar la síntesis de polibutadienos mediante polimerización aniónica en solución, así como desarrollar un estudio sistemático de la hidrogenación de los dobles enlaces correspondientes a la parte diénica de polibutadienos, con la utilización de un catalizador homogéneo.

Optimización de las condiciones de reacción, que permitan obtener grados de saturación atractivos, mediante un sistema de alimentación continua de hidrógeno, manteniendo una presión de alimentación de 40 psi.

Caracterización de los materiales obtenidos por medio de Espectroscopía de infrarrojo, para determinar el grado de saturación obtenido, así como también, la caracterización por medio de Cromatografía de Permeación en gel (GPC) para determinar la influencia de la reacción de hidrogenación sobre las características estructurales de la cadena (específicamente la longitud de cadena), y por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para determinar el comportamiento térmico de los materiales obtenidos, basándonos en los valores de Tg obtenidos.

Para lo que ha sido necesario plantear el siguiente objetivo secundario:

Arranque y manejo adecuado de un sistema de hidrogenación a baja presión, de polímeros aniónicos en solución a nivel laboratorio.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.

4.1.1. FUNDAMENTOS GENERALES.

En principio, una reacción de polimerización puede llevarse a cabo en una o varias fases. En la práctica, las polimerizaciones en escala comercial, casi siempre se llevan a cabo en fase líquida. Sin embargo muchos monómeros, particularmente los compuestos vinílicos y cíclicos, pueden ser polimerizados en estado sólido cristalino, utilizando luz ultravioleta o radiación gamma en la iniciación, siendo las reacciones de propagación relativamente lentas, y debido a esto dichos procesos no son utilizados de manera comercial.

Las polimerizaciones en fase líquida, de manera general, se pueden subdividir en cuatro técnicas fundamentales de polimerización de acuerdo a la naturaleza física del sistema utilizado, siendo estas la polimerización en masa, solución, suspensión y emulsión.

En la polimerización en solución, el monómero se disuelve en un solvente antes de la polimerización. Esta técnica es comúnmente empleada para las polimerizaciones iónicas de monómeros vinílicos. El solvente facilita el contacto del monómero con el iniciador, el cual puede ser o no soluble en el solvente utilizado, y además participa en la disipación de los calores exotérmicos de reacción.

El proceso de disolución de un polímero en un determinado solvente es muy lento pudiéndose observar dos etapas: el polímero absorbe el disolvente para dar un gel el cual se dispersa lentamente para dar una solución. Con algunos líquidos el proceso se detiene en una etapa de hinchado, sin que la macromolécula entre completamente en solución. con otros líquidos no se da ni siquiera esta solubilidad parcial, estos líquidos se conocen como no-disolventes y se utilizan principalmente para precipitar al polímero de la solución.

Las soluciones poliméricas observan grandes desviaciones del comportamiento ideal, por ejemplo, la presión de vapor de una solución de polímeros es mucho más baja que la predicha por la Ley de Raoult, debido al número de moléculas presentes.

Dentro de la solución las conformaciones moleculares, aparecen en su mayoría por lo general de manera irregular, además se encuentran distribuidas en el espacio de forma también irregular, se pueden emplear algunas técnicas como la microscopía electrónica, para determinar las distintas conformaciones espaciales de las moléculas poliméricas.³⁵

4.1.2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO EN SOLUCIÓN.

Una característica de esta técnica es la posibilidad de que se lleven a cabo procesos de transferencia de cadena hacia el solvente con la consecuente formación de polímeros de bajo peso molecular.

Otra desventaja es la necesidad de la posterior remoción del solvente, para aislar el polímero deseado. Es por esto que resulta de práctica común el utilizar un solvente en el cual el monómero, pero no el polímero sea soluble, así la posterior obtención del polímero se lleva a cabo por una simple purificación si es necesario. Sin embargo esta recuperación se debe realizar de manera cuidadosa, para evitar un alto costo de fabricación.

Otra limitación es que éste método exige una cantidad importante de disolvente, lo cual repercute directamente en el costo directo del proceso de polimerización.

Dentro de las ventajas está el hecho de que nos permite realizar una reacción mas regular. Como el polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar al obtenerse cierto grado de polimerización, para este último caso, la polimerización en solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización.

Otra ventaja es que de acuerdo a la presión de operación, la temperatura de reacción se limita con el punto de ebullición del solvente en dichas condiciones, de esta manera si operamos con solventes que presenten un bajo punto de ebullición en dichas condiciones de operación, se pueden obtener polímeros de muy alto peso molecular para el caso de polimerizaciones muy exotérmicas.

Este tipo de polimerización se emplea sobre todo en los casos en donde el polímero va a ser utilizado de manera disuelta, como en el caso de la industria de recubrimientos.³⁰

4.1.3. ALGUNOS EJEMPLOS DE POLÍMEROS OBTENIDOS EN SOLUCIÓN.

Podemos mencionar gran cantidad de polímeros que pueden ser obtenidos utilizando ésta técnica de polimerización, dentro de los cuales podemos encontrar los siguientes: ³⁰

Polietileno (Alta densidad)

Polibutadieno

Polipropileno

Polisopreno

Poliformaldehido

Poliestireno

Poli(alcohol vinílico)

Poli(metacrilato de metilo)

Poliacrilonitrilo

Poliámidas aromáticas y alicíclicas

Poliéteres

Poliésteres (policarbonatos, poli(etilentereftalato), poli(ésteres alifícos))

Copolímeros de Acetato de vinilo-cloruro de vinilo

Copolímeros acrílicos

Copolímeros Estireno-Butadieno.

4.2. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

4.2.1. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Podemos mencionar en principio que las polimerizaciones vivas proveen la metodología más versátil para preparar macromoléculas con estructuras bien definidas y grados muy bajos de heterogeneidad en cuanto a composición. Utilizando dichas metodologías es posible sintetizar compuestos macromoleculares mediante un control sobre un amplio rango de parámetros estructurales y de composición, incluyendo peso molecular, distribución de pesos moleculares, composición de copolímeros, microestructura, estereoquímica, ramificaciones y funcionalizaciones.³³

4.2.1.1. Polimerizaciones vivas

Una polimerización viva es una reacción de polimerización en cadena que procede sin las etapas cinéticas de terminación o transferencia de cadena. El término de polímeros vivos es comúnmente utilizado para describir sistemas en los cuales los centros activos permanecen después de completarse la polimerización, así que si un nuevo lote de monómero es posteriormente añadido a las cadenas existentes, se incrementará su grado de polimerización.

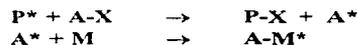
Resultaría útil redefinir algunos términos incluidos en las definiciones anteriores:

Una reacción en cadena es aquella reacción en la cuál uno o más intermediarios reactivos participantes en la reacción son continuamente regenerados, usualmente mediante un ciclo de etapas elementales (Etapas de propagación).

Una reacción de polimerización en cadena, es aquella en donde los intermediarios reactivos son del mismo tipo, generados en etapas sucesivas o cíclicas, que difieren entre si en la masa molecular.

Un intermediario de reacción es una especie química transitoria, que se forma (directa o indirectamente) a partir de los reactivos, y que reacciona posteriormente para formar (directa o indirectamente) los productos de una reacción química. Los radicales libres, carbaniones y carbocationes son intermediarios de reacción.

Una reacción de transferencia de cadena involucra la transferencia por medio del extremo intermediario de reacción de una cadena en crecimiento, de un átomo o grupo de otra molécula o polímero. El crecimiento de la cadena polimérica es de esta manera suspendido, sin embargo otro nuevo intermediario de reacción, capaz de polimerizar, es formado.



donde A-X es el agente de transferencia de cadena, A* es el nuevo intermediario de reacción, y * representa ya sea un radical libre, un centro aniónico o un centro catiónico.³³

4.2.1.2. Mecanismo de reacción general en la polimerización aniónica

De manera muy general podemos decir que el mecanismo de reacción de una polimerización aniónica, se puede ejemplificar mediante las siguientes etapas básicas:

Iniciación: es la reacción o el proceso mediante el cual se generan los centros aniónicos, intermediarios de reacción, que participarán después en la reacción en cadena.



en donde I es el iniciador precursor, I⁻ es la especie de iniciación, en este caso representa al carbanión iniciador y M es una molécula de monómero.

Propagación: es la continua regeneración de intermediarios de reacción, por medio de un ciclo repetitivo de etapas elementales, que difieren solamente en la masa molecular.



en donde i es un índice que nos dice el grado de polimerización de la cadena polimérica en crecimiento, P_i⁻

Terminación: Es la etapa dentro de una reacción en cadena mediante la cual los intermediarios de reacción son destruidos o inactivados.



donde P representa un polímero muerto o inactivo con respecto al crecimiento de la cadena. Probablemente una de las ventajas más significativas de la polimerización aniónica, es que no existe una reacción de terminación espontánea, como en el caso de la polimerización iniciada por radicales libres, como consecuencia de ello, se puede desactivar la terminación activa o viva de la cadena polimérica mediante la adición de compuestos que presenten hidrógenos activos, dentro de los que podemos mencionar algunas sustancias donadoras de protones H⁺, por ejemplo agua alcohol, amoníaco, etc., que involucran procesos muy semejantes al de una reacción de transferencia de cadena como la anteriormente descrita, salvo que la nueva especie activa formada no es capaz de ser polimerizada, por lo que rigurosamente se apega más a una forma de terminación.



donde C⁺ representa el catión que estará presente siempre estabilizando el carbanión que se forme en cada una de las etapas de la polimerización aniónica.³³

4.2.1.3. Síntesis controladas mediante polimerización aniónica

A. PESO MOLECULAR

El peso molecular en una polimerización aniónica esta controlado por la estequiometría de la reacción y por el grado de conversión. Para un iniciador monofuncional bajo condiciones ideales, se formará una cadena polimérica por cada molécula o especie iniciadora. Así a conversión completa el peso molecular número promedio puede ser calculado con la siguiente ecuación

$$Mn = g \text{ de monómero} / \text{moles de iniciador}$$

Cuando dos moléculas de iniciador forman una especie iniciadora difuncional, el peso molecular predicho es doblemente grande por mol de iniciador

$$Mn = g \text{ de monómero} / (1/2) \text{ moles de iniciador}$$

Para un grado intermedio de conversión, el peso molecular está relacionado con los gramos de monómero consumidos.

$$M_n = g \text{ de monómero consumidos} / \text{moles de iniciador}$$

De esta relación se puede predecir que el peso molecular número promedio (o el grado de polimerización número promedio, X_n) es una función lineal de la conversión en la polimerización aniónica.³³

B. DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES

En general, es posible preparar un polímero con una distribución estrecha de pesos moleculares mediante polimerización aniónica, cuando la iniciación se lleva de manera inmediata, y la velocidad de iniciación es superior a la correspondiente velocidad de propagación. Esta condición asegura que todas las cadenas crecerán por esencialmente el mismo período de tiempo.

La relación entre la polidispersidad y el grado de polimerización en una polimerización aniónica es:

$$X_w/X_n = 1 + [X_n / (X_n + 1)]^2 = 1 + (1/X_n)$$

donde la segunda aproximación es válida para pesos moleculares grandes. De acuerdo con esta expresión, se predice que la distribución de pesos moleculares se hará más estrecha al incrementarse el peso molecular del sistema de polimerización. Desde un punto de vista práctico, resulta más fácil sintetizar polímeros de alto peso molecular con una distribución estrecha de pesos moleculares, mientras que la preparación de polímeros de bajo peso molecular con distribuciones estrechas de pesos moleculares, generalmente requiere de cuidados especiales a ciertos detalles experimentales.³³

C. COPOLIMEROS EN BLOQUE

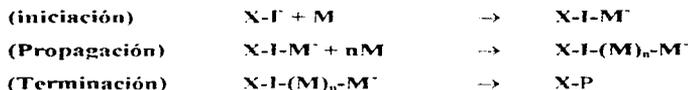
Uno de los aspectos básicos de la polimerización aniónica es el hecho de que todas las cadenas en crecimiento retienen sus centros activos al ser consumido todo el monómero. Consecuentemente, si se introduce monómero adicional al sistema, el peso molecular se incrementará con la nueva adición de monómero. De la misma forma, si se adiciona un monómero distinto, se formará un copolímero de dos bloques. Adiciones secuenciales de monómero pueden generar copolímeros de dos o tres bloques de la forma A-B, A-B-A, A-B-C, e incluso estructuras más complejas de múltiples bloques.³³

D. POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

Otra consecuencia del hecho de que todas las cadenas poliméricas reengan sus centros activos una vez que el monómero ha sido totalmente consumido, es la habilidad para realizar reacciones controladas de terminación. Esto permite desarrollar una metodología para la síntesis de polímeros con terminaciones de cadena funcionalizadas con una gran variedad de grupos funcionales, mediante el siguiente proceso:



Una metodología alternativa para la síntesis de polímeros funcionalizados mediante polimerización aniónica es la utilización de especies iniciadoras funcionalizadas. Si un grupo funcional es incorporado dentro del iniciador, dicho grupo funcional permanecerá en el extremo inicial de cada molécula polimérica, como se muestra a continuación, donde X representa un grupo funcional cualquiera.³³



E. POLÍMEROS EN ESTRELLA

Una extensión del concepto de reacciones de terminación controladas esta representada por la habilidad de preparar deliberadamente polímeros estrellados, mediante reacciones de terminación controladas con la utilización de agentes enlazantes multifuncionales, como se muestra a continuación, en donde I. representa un agente enlazante de funcionalidad n.



El uso de un iniciador multifuncional en polimerización aniónica, bajo condiciones ideales, producirá también una estructura polimérica ramificada tipo estrella, con un número de brazos correspondiente a la funcionalidad del iniciador.³³

4.2.2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

4.2.2.1. Procedimientos experimentales

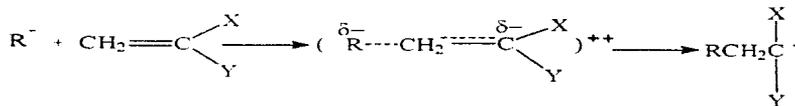
La utilización de procedimientos experimentales específicos es una práctica común en los procesos de polimerización aniónica. Atmósferas inertes y técnicas al alto vacío son requeridas para contrarrestar la reactividad de los carbaniones formados con algunas sustancias que actúan como venenos, como es el caso del oxígeno, humedad, y dióxido de carbono.³³

4.2.2.2. Monómeros polimerizables mediante polimerización aniónica

A. ASPECTOS GENERALES

En general podemos identificar dos grandes grupos de monómeros capaces de proceder con el mecanismo de polimerización aniónica, los monómeros vinílicos, dienos y carbonílicos con sus difuncionalidades provocadas por la presencia de uno o más dobles enlaces, y los monómeros cíclicos con difuncionalidades provocadas por el anillo capaz de ser abierto mediante el ataque nucleofílico.

La mayoría de los monómeros vinílicos presentan energías de Gibbs negativas de polimerización, por lo que si existe un mecanismo adecuado, la reacción de polimerización se dará de manera espontánea. Así, el factor determinante para la polimerización de un monómero determinado, es en realidad el mecanismo de polimerización. Así, para la polimerización aniónica generalmente se considera que deben de existir sustituyentes en los dobles enlaces que estabilicen la carga negativa desarrollada en el estado de transición, para que se lleve a cabo la adición de monómero.



Además, dichos sustituyentes deben de ser estables a la presencia de los extremos reactivos aniónicos de las cadenas poliméricas en crecimiento. Debido a esto, grupos relativamente ácidos o grupos donadores de protones (como grupos aminos, hidroxilos, carboxilos, acetilenos), o grupos fuertemente electrofílicos susceptibles a reaccionar con bases y nucleófilos, no deben de estar presentes.

La presencia de estos grupos promueve el desarrollo de reacciones laterales con los iniciadores o las cadenas en crecimiento, por lo que la obtención de polímeros de alto peso molecular y el control sobre la distribución de pesos moleculares se vuelve muy complicada.³³

B. MONÓMEROS CON GRUPOS FUNCIONALES PROTEGIDOS

Grupos funcionales con hidrógenos relativamente ácidos bajo condiciones normales participarían en reacciones de transferencia de cadena en una polimerización aniónica. Estos grupos, sin embargo, pueden ser protegidos mediante su conversión a derivados que sean estables bajo las condiciones de polimerización, esto es, que no sean susceptibles de reaccionar con los aniones de la iniciación y la propagación, y que puedan ser removidos fácilmente posteriormente de la polimerización, por ejemplo, grupos funcionales como el hidroxilo, el fenol y aminas son protegidos mediante su conversión a derivados de silicio.³³



C. MONÓMEROS ESTIRÉNICOS

Este tipo de monómeros son importantes por ser base de muchos polímeros comerciales. Pueden ser polimerizados tanto en medios polares apróticos o mediante solventes hidrocarbonados. Esta habilidad es lo que permite obtener tanto polímeros con carácter hidrofóbico como aquellos con un carácter hidrofílico predominante.³³

D. MONÓMEROS DIÉNICOS

Los monómeros 1,3-diénicos representan otra clase importante de los monómeros preparados comercialmente y mediante procedimientos aniónicos. La microestructura de los polidienos puede alterarse variando diferentes condiciones de reacción como el iniciador, solvente, la temperatura y la concentración de cadenas terminales. el litio es el único de los metales alcalinos utilizados como iniciadores, en producir 1,4-polidienos utilizando un medio no polar.

Los polidienos con microestructuras predominantes del tipo 1,4 y sus correspondientes copolímeros, presentan temperaturas de transición vítrea bajas y producen buenos materiales elastoméricos.

En general las temperaturas de transición vítrea se incrementan al incrementarse la cantidad de cadenas laterales vinílicas dentro del polímero.³³

E. OTROS MONÓMEROS

Dentro de los monómeros capaces de seguir el mecanismo de polimerización aniónica, podemos resaltar a las vinil piridinas y a los metacrilatos de alquilo. Debido a la susceptibilidad del anillo de piridina para ser atacado nucleofílicamente y a la gran reactividad del grupo carbonílico en los metacrilatos, la selección de un iniciador apropiado así como de condiciones de reacción favorables, son efectos importantes en el éxito de los procesos de polimerización de la 2-vinil piridina y de los diferentes metacrilatos de alquilo.³³

4.2.2.3. Solventes y aditivos

El grupo de solventes adecuados para ser utilizados en polimerización aniónica es reducido, debido a la gran reactividad (basicidad y nucleofilicidad) de los iniciadores y de las especies aniónicas terminales en las cadenas presentes en la etapa de propagación. Para monómeros estirénicos y diénicos, la selección de solventes incluye alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos, algunos alquenos y ésteres. sin embargo solventes como el Tolueno promueven reacciones de transferencia de cadena, cuya importancia se incrementa al incrementarse la temperatura y la presencia de aditivos polares tal como éteres o aminas

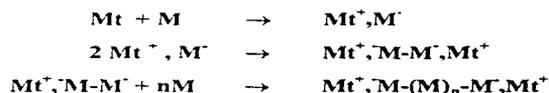
Se ha reportado que la adición de ciertas sustancias coordinantes como éteres, 1,2 dimetoxietano y diaminas como la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA), resulta efectiva en modificar la cinética y/o la estereoquímica en polimerizaciones aniónicas vinílicas o de apertura de anillo. Por ejemplo, a bajas temperaturas se han obtenido polibutadienos con una microestructura 1,2 por encima del 90%, en presencia de este tipo de sustancias.³³

4.2.2.4. Iniciadores

La selección del iniciador adecuado es una cuestión muy importante en el proceso de polimerización aniónica. Dicha selección debe de realizarse basándose en diferentes factores, como la reactividad específica de los monómeros. De manera general, podemos decir que mientras menos reactivo sea el monómero, la utilización de iniciadores mas reactivos favorecerá el curso adecuado de la reacción. Sin embargo en muchos casos si el iniciador es extremadamente reactivo se promueve la formación de reacciones laterales.³³

A. METALES ALCALINOS

La utilización de metales alcalinos dentro de los que destacan en sodio y el litio ha sido utilizada desde hace mucho tiempo. El mecanismo de polimerización aniónica iniciada por metales alcalinos ha sido descrito como el siguiente:



El radical aniónico inicialmente formado rápidamente se dimeriza para formar aniones. La posterior adición de monómero forma oligómeros adsorbidos los cuales eventualmente son desorbidos y continúan creciendo en solución. Debido a que este tipo de proceso continua generando especies activas durante las reacciones de propagación, existe muy poco control sobre el peso molecular y se han obtenido distribuciones de peso molecular demasiado amplias, sin embargo, este tipo de iniciadores son comúnmente utilizados para la preparación de iniciadores homogéneos difuncionales.³³

B. RADICALES ANIÓNICOS

Muchos hidrocarburos aromáticos reaccionan con metales alcalinos en solventes polares apróticos para formar soluciones estables de sus radicales aniónicos correspondientes las cuales pueden ser utilizadas directamente como iniciadores aniónicos de polimerización, mediante el proceso siguiente:³³



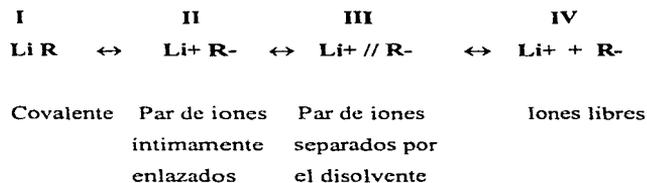
Mt = Li, Na, K, Rb, Cs

C. COMPUESTOS ALQUILLITIADOS

En general las soluciones comercialmente disponibles de los compuestos alquillitiados son utilizadas directamente como iniciadores de polimerización aniónica, sin embargo estas soluciones frecuentemente presentan turbidez, asociada con la formación de alcóxidos de litio mediante reacciones de oxidación, o con la formación de hidróxidos por reacción con humedad.

Los catalizadores organolíticos disponen de una gran capacidad de coordinación; un alquillitio monomérico es capaz de acomplejar ambos dobles enlaces de los dienos, asegurando la orientación que lleva a los polímeros 1,4.⁴²

El comportamiento de los compuestos alquililitados se puede ejemplificar como:



En los disolventes hidrocarbonados, los alquilos de litio se comportan bajo las formas I y II iniciando la polimerización a una velocidad más reducida y con efecto estérico más acusado que las formas III y IV.

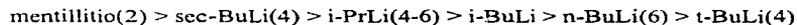
Los compuestos alquililitados existen en los disolventes hidrocarbonados bajo la forma de hexámeros o tetrámeros que se disocian según el esquema



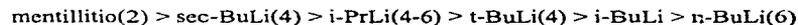
El número de moléculas agrupadas varía según la naturaleza del alquilo. Al añadirse R-Li en una olefina, se produce un nuevo compuesto organolítico.⁴²

Las diferencias importantes entre los diferentes compuestos alquililitados se debe al grado de agregación en solución de cada uno de ellos y a su reactividad relativa como iniciadores de polimerización de dienos y estirenos. La reactividad relativa de los compuestos alquililitados como iniciadores está intimamente ligada a su grado de asociación como se indica a continuación (dentro del paréntesis aparece el grado de asociación):

Polimerización de estireno



Polimerización de dienos



Es claro que mientras menos asociado se encuentre el alquil litio resulta más reactivo como iniciador. El efecto del solvente en la reactividad del iniciador es también consistente con la importancia del fenómeno de asociación. Los solventes aromáticos que tienden a disminuir el grado de asociación promueven velocidades de reacción mayores.

Los iniciadores alquillitiados en principio fueron utilizados en reacciones de dienos y estirenos, promueven la formación de microestructuras 1,4 en el caso de la polimerización de dienos. El n-butillitio es el compuesto más utilizado en la homopolimerización y copolimerización de butadieno, isopreno y estireno, con estructuras lineales y ramificadas. Debido a su alto grado de asociación, se prefieren procesos a temperaturas mayores a 50 C para incrementar la velocidad de iniciación relativa a la correspondiente de propagación, con el fin de obtener distribuciones estrechas de peso molecular. Las soluciones de hidrocarburos de n-butillitio son muy estables a temperatura ambiente por largos periodos de tiempo.³³

D. INICIADORES DE COPOLIMERIZACIÓN

Con el objeto de obtener copolímeros al azar de estireno y dienos, es necesario en algunos casos adicionar pequeñas cantidades de una base de Lewis tal como el tetrahidrofurano o un alcóxido de un metal alcalino, a un sistema de polimerización en donde se ha seleccionado un iniciador alquil litado.³³

E. INICIADORES DIFUNCIONALES

Los iniciadores difuncionales son de particular interés en la preparación de algunos copolímeros de tres bloques. A pesar de que este tipo de copolímeros pueden ser preparados con iniciadores monofuncionales, utilizando una secuencia de tres etapas de adición de monómero, mediante la utilización de este tipo de iniciadores la preparación se puede realizar de manera más eficiente en solo dos etapas de adición de monómero. Algunos radicales aniónicos aromáticos tal como el litio naftaleno o el sodio naftaleno son algunos de los iniciadores difuncionales más eficientes.³³

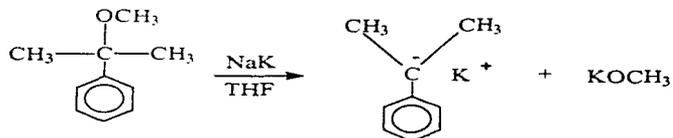
F. INICIADORES FUNCIONALIZADOS

El uso de iniciadores alquillitiados que contienen grupos funcionales es un método muy versátil en la preparación de polímeros funcionalizados y macromonómeros. En una polimerización aniónica, cada molécula de iniciador funcionalizado producirá una macromolécula, con el grupo funcional del iniciador en un extremo de la cadena y una especie carbaniónica activa en el otro, así en contraste con

la mayoría de los procesos de funcionalización que involucran reacciones de terminación con reactivos electrofílicos posteriores a la polimerización, el uso de un iniciador funcionalizado conserva el extremo aniónico de la cadena intacto, y retiene la habilidad para preparar polímeros en bloque y estrellados mediante el grupo funcional al inicio de la cadena.³³

G. OTROS INICIADORES

Además de los iniciadores mencionados anteriormente, existen otro tipo de sustancias que pueden utilizarse con esta finalidad, algunas de las cuales son el cumil potasio y las sales de fluoreno. El cumil potasio es útil para la polimerización de una gran variedad de monómeros incluyendo estireno, dienos, metacrilatos y epóxidos. Este carbanión es fácilmente preparado a partir de cumil metil éter, como se indica a continuación:³³



En general las sales de fluoreno son iniciadores organometálicos menos reactivos, y son fácilmente formados por reacción con derivados de metales alcalinos, como se muestra a continuación para el 9-metil fluoreno:³³



4.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS POLÍMEROS HIDROGENADOS.

Desde la década de los cincuenta diferentes investigaciones demostraron que los polímeros y copolímeros de butadieno al ser hidrogenados hasta un porcentaje cercano o menor al 50 % correspondiente a las insaturaciones residuales, producen una clase de termoplásticos con un punto de congelación sobresaliente, además de mejoras en propiedades como la resistencia a aceites y resistencia a la tensión. Estas propiedades sugirieron la utilización de estos materiales en recubrimiento de cables, celdas de almacenamiento de combustible, ropa de lluvia, etc.¹

Numerosas evaluaciones de las propiedades físicas de este tipo de plásticos han mostrado que en general las propiedades de resistencia a la tensión, al hinchado y a algunos agentes químicos como el ozono se han mejorado con el incremento del grado de hidrogenación. Además de esto, las excelentes propiedades eléctricas de éste tipo de materiales, combinadas con sus propiedades a bajas temperaturas, les permitiría realizar algunas contribuciones importantes en la industria de recubrimientos en general.¹

Algunas de estas propiedades se pueden comparar con las correspondientes de polietileno, y se mencionan a continuación:¹

Tabla 4.3-1. Comparación de las propiedades de polietileno y polibutadieno hidrogenado.

PROPIEDAD	POLIBUTADIENO HIDROGENADO	POLIETILENO
Resistencia a la tensión, MPa	16.2	13.1
Elongación, 77-80 F, %	750	600
Modulo de rigidez, MPa	130.4	137.9
Resistencia al impacto	No se rompe	No se rompe
Indice de refracción a 77 F	1.5	1.51
Peso molecular	100 000	18 000
Constante dieléctrica, kc.	2.48	2.3
Factor de potencia, kc.	Aprox. 0	0.0005
Absorción de agua, %	0.0343	0.005
Flamabilidad, inch/min	1.53	1.1

En este caso hay que considerar que el polietileno con el cuál se comparan las propiedades del polibutadieno hidrogenado, presenta un peso molecular muy pequeño (18000 g/gmol) a comparación del que presentan algunos de los polietilenos comerciales utilizados en múltiples aplicaciones (>100000 g/gmol).

Además, se puede relacionar el comportamiento de algunos materiales con respecto a ciertas propiedades, con el grado de hidrogenación y su influencia sobre la microestructura del polibutadieno, como se observa en las siguientes tablas, en donde el polibutadieno ha sido obtenido con un iniciador de sodio:³

Tabla 4.3-2. Efecto del grado de hidrogenación sobre la microestructura y algunas propiedades de Polibutadienos.³

Grado de insaturación, %	% de unidades 1,2. (Vinilos)	% de unidades 1,4. (Trans)	Densidad (g/ml)	Temperatura de transición vítrea (C)
87.7	68.7	19.5	0.897	-58
69.3	-	-	0.893	-59
48	36.4	12.4	0.884	-64
31.7	20.8	11	0.880	-66
21.3	13.2	8.6	0.877	-69
14.4	5.5	7.4	0.872	-69

Tabla 4.3-3. Efecto del grado de hidrogenación en el valor de la temperatura de transición vítrea, para cis-1,4-Polibutadieno.³

Insaturación del polímero, %	Temperatura de transición vítrea (C)
97.5	-117
63.2	-115
50.7	-116
35.2	-80

Así de manera general podemos decir que al hidrogenar un polímero se alteran las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros, presentando alta resistencia al medio ambiente, al calor, al aceite, modificándose el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g). Además podemos mencionar que se mejoran la compatibilidad o miscibilidad con otros polímeros, como es el caso del propileno con polibutadieno hidrogenado para la obtención de materiales compuestos.

Sin embargo se ha visto que las películas de polibutadieno hidrogenado son más transparentes, exhiben una marcada recuperación elástica y pueden ser formadas a temperaturas más bajas, al compararlas con películas de polibutadieno de baja densidad de peso molecular similar; esto nos indica que la hidrogenación de polibutadieno aún en altos porcentajes no produce estrictamente polietileno.

El hecho de que las películas de polibutadieno hidrogenado manifiesten mayor recuperación elástica, lo cuál se determina con aplicación cíclica de tensión-esfuerzo, es debido a la orientación ordenada reversible del polibutadieno hidrogenado, la cual ocurre a esfuerzos grandes. Para el caso del polietileno, el tiempo de orientación cristalina es muy lento, y para el caso de grandes deformaciones, el cristal no se puede volver a orientar provocando una deformación irreversible.²⁵

Cualitativamente la temperatura en la cual los segmentos grandes de la cadena polimérica adquieren una mayor energía cinética y, como consecuencia un movimiento coordinado, es conocida como temperatura de transición vítrea, por encima de la cuál se aprecia que el polímero se vuelve más elástico. Esta temperatura esta asociada a la flexibilidad en la molécula, por eso dicha temperatura y el punto de ruptura de los polímeros hidrogenados aumenta cuando se reduce la cantidad de insaturaciones en el polibutadieno.²⁵

Entre otras características de los polibutadienos hidrogenados se tiene que a pesar de ser poco solubles en la mayoría de los solventes a baja temperatura, con excepción de tolueno, presenta gran solubilidad en una gran variedad de disolventes a temperaturas elevadas.²⁵

4.4. HIDROGENACIÓN DE POLIBUTADIENO

La hidrogenación de polímeros se ha convertido en una importante alternativa para incrementar la demanda de polímeros altamente funcionalizados a nivel industrial.²³

La hidrogenación es una reacción exotérmica y usualmente el equilibrio se encuentra lejos de los productos hidrogenados en la mayoría de las temperaturas de operación.



La hidrogenación a nivel industrial requiere una forma racional de limitar el incremento de temperatura debido a la exotermia de la reacción. De manera general podemos decir que la hidrogenación estará influida por un cierto número de factores, incluyendo el catalizador y el solvente utilizados, la pureza del sustrato y las condiciones de operación. La temperatura, presión, agitación y adición de catalizador pueden por si solos influencias tanto la velocidad como la selectividad de la reacción.²⁰

La modificación química de polímeros es un proceso posterior a la polimerización el cual se utiliza en ciertas situaciones, como para mejorar y optimizar las propiedades mecánicas y químicas de polímeros existentes, o para introducir grupos funcionales deseables dentro de una molécula polimérica. En general la hidrogenación de polímeros insaturados, como el polibutadieno, o de sus copolímeros en presencia de un catalizador ofrece un método potencialmente útil, para lograr dichos objetivos.¹⁹

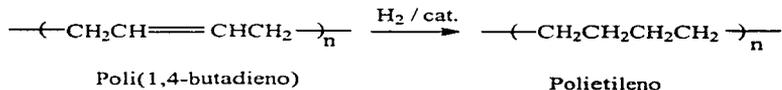
A lo largo de los años, se ha podido determinar que las diferencias por ejemplo entre polímeros como el polietileno de baja densidad y el de alta densidad, se deben principalmente a la presencia de ramificaciones de diferente longitud dentro de la molécula del polietileno de baja densidad, características que afectan incluso el potencial de cristalización del polímero y resultan en cambios del porcentaje de cristalinidad, lo cual, por supuesto modifica la morfología y por lo tanto las propiedades del material. Estos problemas pueden ser reducidos mediante la utilización de otro tipo de "Polietileno", obtenido vía polimerización aniónica de butadieno en solventes orgánicos iniciada por compuestos organolitados, que produce un compuesto con gran microestructura de tipo

1.4. La hidrogenación subsecuente de los doble enlaces nos llevará al material con propiedades similares al polietileno.¹²

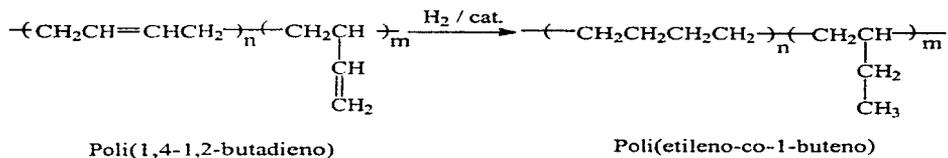
La hidrogenación total de los dobles enlaces presentes en un polibutadieno que presente una microestructura con mayor cantidad de adiciones 1,4, debe tener una estructura similar a la del polietileno de alta densidad, mientras que cuando el porcentaje de adiciones 1,2 es mayor, se obtienen materiales parecidos a los copolímeros etileno-1-buteno, con menor viscosidad y Tg mayores, los cuales resultan más fáciles de procesar.

Así las reacciones de hidrogenación total en ambos casos serán los siguientes:

HIDROGENACIÓN TOTAL DEL 1,4 POLIBUTADIENO



HIDROGENACIÓN TOTAL DEL 1,4-1,2-POLIBUTADIENO



Así por la reacción de hidrogenación de polibutadienos es posible convertir el polímero original, ya sea en productos que contengan igual cantidad de unidades saturadas e insaturadas, o en aquellos donde predomine el número de unidades hidrogenadas. Las propiedades del polibutadieno hidrogenado resultante depende en gran parte de la estructura del polímero precursor.³

Se ha encontrado que la estrecha distribución de peso molecular de los polímeros obtenidos mediante catalizadores de compuestos alquil-litiados, y la pureza de dichos materiales, ha permitido utilizarlos en refuerzo de algunos plásticos, como el poliestireno de alto impacto. De hecho en la actualidad, el polibutadieno hecho a partir de catalizadores alquil-litiados es por muchas razones tecnológicas y químicas, la mejor alternativa para utilizarse en la industria de aplicaciones de plásticos reforzados.¹¹

4.5. MÉTODOS DE HIDROGENACIÓN.

La hidrogenación como proceso de modificación de ciertos polímeros ha tomado bastante importancia. Hoy en día dependiendo de diferentes factores se emplean dos métodos principales para efectuar dicha reacción. La hidrogenación no catalítica es uno de ellos, y generalmente se reserva su uso a nivel laboratorio. El otro lo constituye la hidrogenación catalítica, que se refiere a la adición de hidrógeno a una molécula en la presencia de un catalizador²⁰, y que involucra dos grandes métodos, la hidrogenación por catálisis heterogénea y la hidrogenación por catálisis homogénea, los cuales actualmente pueden aplicarse tanto en procesos continuos como en procesos por lotes. A continuación se describen las características fundamentales de cada método haciendo énfasis en la hidrogenación catalítica debido a su posibilidad de implementarse a nivel industrial, y a los problemas asociados con el proceso no catalítico.

4.5.1. HIDROGENACIÓN NO CATALÍTICA

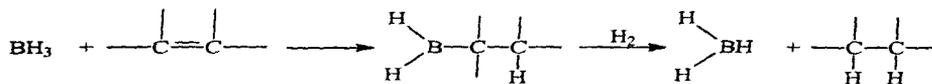
El proceso de hidrogenación no catalítica se puede llevar a cabo mediante la utilización de sustancias como boranos y diimidaz.

Para el caso de los boranos, por ejemplo, se ha demostrado, que compuestos como el trialquil borano y algunos semejantes resultan actuar de manera efectiva a manera de catalizadores homogéneos para la reducción de enlaces olefinicos.³⁶

La reducción se efectúa por adición de B-H a través del enlace olefínico, seguida de la hidrogenolisis del enlace carbono-boro.

La reducción requiere altas temperaturas (190-225 C), y se ha indicado rapidez en los procesos de adición-eliminación de B-H acompañados por un proceso lento de hidrogenolisis del enlace carbono-boro.³⁶

La reacción puede ser descrita por los siguientes pasos:



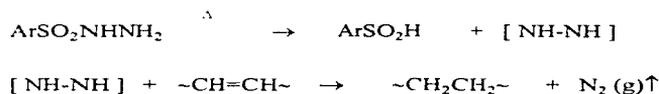
El incremento en la temperatura promueve la reacción y se ha observado solo un ligero cambio en la velocidad de reacción debido a la presión de hidrógeno. Este sistema catalítico ha resultado particularmente útil en la reducción de polímeros, en contraste con los catalizadores heterogéneos previamente utilizados que nos conducen a reacciones lentas y generalmente incompletas. Polímeros como el *cis* 1,4-Polibutadieno y el *cis*-1,4-Poliisopreno han sido reducidos de manera cuantitativa mediante este proceso. El primero resultando en un polímero cristalino como el polietileno, y el segundo en un elastómero semejante al copolímero alternante etileno-propileno.³⁶

En general los boranos se emplean para la saturación preferente de los enlaces *trans* 1,4. En este caso no se requiere de la preparación "in situ", como se mencionará posteriormente para el caso de las diimidazidas, sin embargo el uso de estos compuestos a menudo va acompañado de escisiones en la cadena polimérica y de isomerización.²⁵

La utilización de diimidazidas para procesos de hidrogenación, también es otra alternativa dentro de las técnicas no catalíticas. Dicha técnica incluye la generación "in situ" de la diimidazida por calentamiento de toluensulfonil hidrazida en un solvente de punto de

ebullición alto como el xileno, dentro del cual se disuelve el polímero a ser hidrogenado. La diimida formada (N_2H_2) hidrogena "in situ" al polímero dentro de la solución.

La reacción de hidrogenación se puede escribir de manera general en los siguientes pasos:³⁷



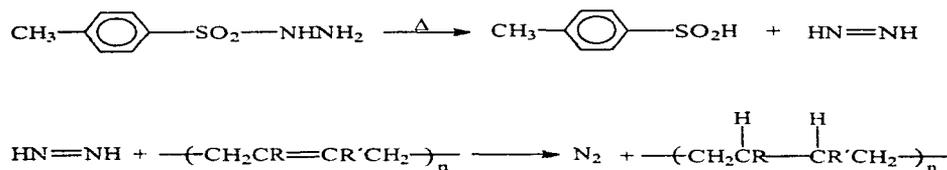
La reacción es homogénea y se lleva a cabo a presión atmosférica, bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura justamente por debajo del punto de ebullición del solvente, en este caso xileno.³⁷

Debido a la simplicidad en los procedimientos, la técnica es una ruta muy conveniente para hidrogenar pequeñas cantidades de muestras poliméricas en el laboratorio.

Para el caso de la hidrogenación del cis-1,4-Polibutadieno, se encontró que el proceso anterior no solo hidrogena los dobles enlaces carbono-carbono del polímero, sino que también provoca la isomerización de los dobles enlaces remanentes en el polímero después de hidrogenar. Este mecanismo de isomerización ha sido encontrado también en el proceso de hidrogenación del trans-1,4-Polibutadieno. Hasta el momento no ha sido completamente aclarado si la isomerización es una reacción colateral a las etapas de reacción de hidrogenación, o si en realidad forma parte del mecanismo de hidrogenación.³⁷

La utilización de diimidaz sin embargo presenta algunas circunstancias desfavorables. La diimida puede ser preparada convenientemente "in situ" mediante el tratamiento térmico de soluciones de p-Toluensulfonil hidrazida, la cual es calentada en carbonato de sodio acuoso, formándose dos subproductos diferentes que contienen azufre, el ácido p-Toluensulfínico y el disulfuro de bis-(p-Tolilo). El disulfuro se forma aparentemente por la disproporcionación del ácido p-Toluensulfínico previamente formado. La reacción de estos subproductos con los sitios insaturados del polímero nos conduce a una especie de deterioro del peso molecular y a la adición de especies ricas en azufre dentro de la cadena polimérica, lo cuál ha sido ampliamente reconocido como una problemática muy seria al uso de este reactivo dentro de los procesos de hidrogenación.³⁸

Para el caso específico de la utilización de p-Toluensulfonil hidrazida la reacción de hidrogenación sería:



La saturación de polímeros con la diimida presenta cierta selectividad para reducir preferentemente los dobles enlaces 1,2 vinílicos, además, debido a la generación "in situ" de la diimida, su conversión no es 100% efectiva, quedando rastros de hidrazida que pueden afectar la cadena polimérica, aunque dicha reacción puede ser minimizada con la adición de antioxidantes.²⁵

4.5.2. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA

La hidrogenación es exotérmica: los dos enlaces sigma (C-H) son, en conjunto, más firmes que los enlaces sigma (H-H) de la molécula de hidrógeno, y que los enlaces π entre carbono y carbono que se rompen. La hidrogenación procede a una velocidad despreciable en ausencia de un catalizador, aun a temperaturas elevadas, a pesar de ser una reacción exotérmica, por lo que el proceso no catalizado debe tener una energía de activación muy alta. La función del catalizador es conducir la reacción por un camino alternativo que requiera de un contenido energético menor, de modo que la reacción pueda proceder rápidamente a la temperatura de reacción. Por supuesto que el catalizador no afecta el cambio neto de energía del proceso total, solo rebaja la colina energética entre los reaccionantes y los productos, permitiendo que la reacción proceda de un modo distinto, es decir, por medio de un mecanismo diferente.⁴¹

Existe una gran variedad de diseños y tamaños de reactores utilizados en procesos de hidrogenación. Todos ellos cumpliendo la finalidad de poner en contacto el catalizador, el sustrato y el hidrógeno, en ausencia de aire. Muchas hidrogenaciones se llevan a cabo en reactores de tipo Batch (Por Lotes), sin embargo en algunos casos, especialmente en procesos a gran escala, se utilizan incluso reactores continuos.

De manera general, podemos clasificar a los reactores de hidrogenación en cinco grandes grupos, dependiendo de sus condiciones particulares de operación: reactores a presión atmosférica, reactores a baja presión, reactores a alta presión, reactores de lecho fijo, y reactores de recirculación.³²

4.5.2.1. Tipos de catalizadores

De manera muy general podemos clasificar a los catalizadores heterogéneos de hidrogenación en dos tipos, soportados y no soportados, siendo el primero de estos a su vez dividido en aquellos catalizadores utilizados en reactores con catalizadores sólidos suspendidos o de lecho fluidizado, y en aquellos utilizados en reactores percoladores o de lecho fijo, en donde el catalizador se encuentra estacionario y los reactivos pasan sobre de él ²⁰. Los catalizadores utilizados en procesos de lecho fluidizado son generalmente polvos muy finos, mientras que aquellos utilizados en operaciones de lecho fijo, usualmente tienen forma de cilindros, esferas o gránulos con un tamaño de partícula promedio, aproximadamente entre 1/4 y 1/32 de pulgada.³²

Los catalizadores homogéneos por su parte son compuestos metálicos que son solubles en el medio de reacción. En un intento por combinar los mejores atributos tanto de la catálisis homogénea como de la heterogénea, algunos compuestos se encuentran comúnmente anclados en un soporte, el cuál es insoluble en el medio de reacción.³²

Para el caso de sistemas homogéneos, la separación del catalizador del producto formado, sigue siendo el problema principal, mientras que para sistemas heterogéneos lograr una hidrogenación completa es una empresa sumamente complicada.²³

Se debe tener en mente que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador o por la coordinación por medio del metal presente. De manera que para que la reacción se lleve a cabo, el catalizador deberá tener la habilidad de adsorber o acomplejar, y activar tanto al compuesto a hidrogenar como a la molécula de hidrógeno. ⁴

Los catalizadores utilizados para hidrogenación son muchos, y difieren ampliamente tanto en actividad como en selectividad. Las características catalíticas se determinan principalmente por el componente metálico mayoritario. Muchos metales y óxidos de metales presentan actividad para hidrogenar, pero sin embargo existen grandes diferencias entre ellos. Níquel, Cobre, Cobalto, Hierro, y el grupo del Platino (Platinio, Paladio, Rodio y Rutenio) son elementos comúnmente encontrados en los catalizadores de hidrogenación. Algunas combinaciones de éstos y otros elementos, se utilizan comúnmente para conferir al catalizador vida, actividad, selectividad y estabilidad adicional.²⁰

Para la hidrogenación de cada grupo funcional, los metales se pueden ordenar dentro de una jerarquía descendiente de actividad, o más generalmente dentro de categorías de buenos, medianos o malos. Una vez que este tipo de división se conoce, se puede escoger fácilmente el metal adecuado para la operación a realizar. Sin embargo, esta elección puede tornarse complicada cuando se presentan moléculas que contienen dos o más grupos reducibles, debido a que en estos casos no importa la actividad del metal sobre uno de los grupos, sino el producto de la actividad y la absorbencia relativa de éste en competencia con otros grupos por los sitios activos del catalizador. Una circunstancia favorable en estos casos es que generalmente una gran actividad y una absorción relativamente fuerte, son fenómenos que van de la mano.³²

Particularmente para el caso de catalizadores heterogéneos se han utilizado una gran cantidad de materiales como soportes catalíticos, y algunos como alúmina y carbón resultarán adecuados en la mayoría de las reacciones. No puede establecerse exactamente lo que hace a un material ser un buen soporte catalítico. En esencia los buenos soportes hacen más eficiente el uso del metal catalítico, sin embargo, los clasificados como malos soportes, podrían regularmente ser utilizados si sus deficiencias fueran compensadas por un mayor contenido metálico en su seno, o por adición de mayor cantidad de catalizador. Por supuesto que los soportes influyen de otras formas en la reacción, sin embargo dicha influencia es usualmente pequeña comparada con el efecto que puede producir el metal.³²

Los catalizadores de metales nobles utilizados en operaciones por lotes (batch) usualmente contienen entre 1 y 10 % de metal, mientras que los utilizados en lecho fijo contienen menores cantidades, usualmente alrededor de 0.1 y 1.0 %. En general podemos decir que la actividad dependerá linealmente con la concentración de metal, pero hasta

alcanzar un valor límite, en el cual a medida que se incrementa la concentración de metal, este se comienzan a formar ciertos apilamientos de metal, incrementándose cada vez más el porcentaje de dicho metal que no se encontrará disponible para ser utilizado. Así, podemos decir que mientras más bien distribuido se encuentre el metal (grado de dispersión), más eficiente resultará el catalizador, pero sin embargo la cantidad de catalizador (metal más soporte) necesaria para mantener una cantidad de metal constante se incrementa directamente a medida que la concentración de metal decrece. También debe considerarse que, mientras menor sea la cantidad de metal en un sistema dado, mayor influencia podrá tener la presencia de cierta impureza.³²

La cantidad de catalizador a adicionar a un sistema en particular es realmente importante, y puede variar con respecto al compuesto a ser reducido, con el tipo de reacción y con el tipo de experimento que se desea realizar. Los procesos a alta presión requerirán menor catalizador que la correspondiente reacción llevada a cabo a baja presión. Una reducción a muy pequeña escala usualmente requerirá una relación de catalizador a compuesto mucho mayor que la normal.⁴

El incremento en la cantidad de catalizador adicionado en una hidrogenación tendrá un efecto mucho mayor al lineal en la velocidad de reacción. Si se dobla la cantidad de catalizador, en algunos casos puede causar un incremento mucho mayor al doble en la velocidad de reacción. Además de esto un incremento en la cantidad de catalizador puede afectar incluso la selectividad.⁴

Para el caso de catalizadores heterogéneos, en algunas operaciones industriales un catalizador puede ser reutilizado tantas veces como sea posible, con o sin la intervención de operaciones de regeneración, y por cada reutilización se disminuye el costo del catalizador por libra de producto obtenido. A nivel laboratorio, la reutilización de un catalizador introduce incertidumbre, y el pequeño ahorro en el costo del catalizador, raramente vale el riesgo a fracasar en el experimento.³²

Ocasionalmente los catalizadores muestran una marcada tendencia por aglomerar. La aglomeración siempre afecta de manera adversa la velocidad de reacción, e incluso si es severa puede ocasionar que la hidrogenación no se lleve a cabo. Este tipo de desactivación del catalizador puede ser observada inmediatamente, y se recomienda una examinación visual del catalizador en caso de una hidrogenación no exitosa. Frecuentemente la

aglomeración se puede revertir cambiando el pH del medio reaccionante, cambiando el solvente, la relación de solvente-sustrato, o el soporte catalítico.³²

La pérdida de actividad en los catalizadores puede ser restaurada en algunas ocasiones por regeneración. Se conocen para esto muchos procedimientos, pero en esencia todos son una variación o combinación de métodos de oxidación, hidrogenación, calentamiento o lavado con solvente. Uno no puede nunca estar seguro sobre cuál de todos estos procedimientos va a funcionar. Una aproximación razonable a este problema es la de pensar que es lo que pudo haber causado la desactivación y posteriormente tratar el catalizador de acuerdo a esto. Algunas mediciones físicas en el catalizador son útiles para determinar porque el catalizador perdió su actividad, sin embargo mediciones minuciosas en este aspecto requieren de equipo más complejo y costoso. Eventualmente un catalizador puede no ser regenerado lo suficiente para ser utilizado.³²

Algunas veces la utilización de dos catalizadores de manera conjunta da mejores resultados, que la observada por cada uno de ellos de manera separada. Este efecto se conoce como sinergismo, y puede ocurrir cuando dos metales catalíticos forman un solo catalizador y también cuando dos catalizadores diferentes son utilizados juntos. El sinergismo resultante de la mezcla de dos catalizadores, se ha explicado asumiendo que la hidrogenación presenta dos o más etapas discretas, o múltiples intermediarios, algunos de los cuales pueden ser reducidos más fácilmente por un catalizador y otros por el segundo. Este segundo catalizador puede también participar en la función de remover con mayor facilidad los inhibidores formados en el transcurso de la reacción.³²

Durante el desarrollo del proceso, puede resultar adecuado utilizar un recipiente que contenga un 10% a 20% de exceso con respecto al valor óptimo, para contrarrestar la cantidad de catalizador desactivado por las operaciones de manipulación del mismo. Los catalizadores comúnmente utilizados en los procesos de hidrogenación batch, pueden ser difíciles de ser manipulados en las operaciones de carga y descarga. Dichas dificultades se pueden deber a pérdidas durante dichas operaciones, al control de proceso o a medidas de seguridad. Cada uno de estos factores se debe considerar en la forma en que los catalizadores van a ser manejados. Variables que deben tomarse en cuenta para manipular los catalizadores son: propiedades del catalizador (Tamaño de partícula, forma, densidad), tipo de catalizador, propiedades de la mezcla reaccionante, solubilidad del producto y

tamaño del lote. Para muchos catalizadores heterogéneos principalmente, la recuperación y remoción del catalizador, después de la reacción, es un factor determinante, debido a que son materiales muy costosos y en algunos casos peligrosos, y generalmente el sistema de recuperación que se adopte debe de ser capaz de poder manejar materiales peligrosos con el cuidado necesario inherente al costo que representan. Una manipulación inadecuada puede llegar a afectar la actividad del catalizador. Los catalizadores heterogéneos, que son sólidos de gran superficie son susceptibles a adsorber fácilmente contaminación del aire. Para minimizar esto, deben de permanecer dentro de empaques herméticos si es posible, hasta justo antes de ser utilizados.¹⁰

4.5.2.2. Tipos de promotores

Los promotores son sustancias capaces de producir un efecto catalítico mayor al que se podría obtener si cada componente, aditivo o catalizador, actuara independientemente y en proporción a la cantidad presente. Una definición que podría ser más aplicable de acuerdo al efecto en los procesos de hidrogenación, consideraría como promotores, aquellas sustancias que estando presentes en pequeñas cantidades incrementarían la velocidad de reacción y ayudarían a completar el proceso de hidrogenación.⁴

Se debe tener en mente que los promotores son comúnmente específicos en su acción. Una sustancia que incremente la actividad de un catalizador en un tipo de hidrogenación, puede en otros casos llegar a actuar como un retardante o incluso como un veneno. En realidad, existe una pequeña línea de distinción entre un comportamiento y otro. Los aditivos utilizados para promover la actividad catalítica incluyen una gran variedad de materiales, sin embargo la mayoría de los aditivos que incrementan la actividad catalítica en la hidrogenación son por si solos inactivos para proceder como sustancias catalíticas.⁴

De manera general se denomina promotores a aquellas sustancias que presentes en pequeñas cantidades, provocarán efectos favorables en la actividad, selectividad o en la vida del catalizador. El efecto del promotor no es una propiedad intrínseca del modificador y del catalizador, también depende de la reacción en la cuál se utiliza el catalizador. Los efectos producidos por los promotores, en algunos casos son muy observables.

A pesar de esto, existe muy poca teoría, sobre la cuál nos podemos basar para la selección de un promotor. El éxito en el uso de un promotor se basa principalmente en la extensión o modificación sobre alguna propiedad o comportamiento ya conocido.³²

4.5.2.3. Tipos de venenos

Uno de los problemas presentes en la hidrogenación catalítica es el efecto inhibitor que algunas sustancias tienen sobre la velocidad de reacción. Se ha intentado hacer distinción entre estas sustancias en algunas definiciones, donde se considera a un inhibidor como aquella sustancia que disminuye la velocidad de reacción de manera importante, cuando se presenta en una concentración apreciable, pero que puede ser removida del sistema reaccionante por algún proceso simple. Los venenos por su parte, interfieren con la acción del catalizador y no pueden ser tan fácilmente removidos del sistema reaccionante.⁴

Otros autores describen ciertas sustancias como venenos, cuando ejercen un efecto inhibitor apreciable al estar presentes en pequeñas cantidades. Esta definición no diferencia entre inhibidores y venenos, sino que las considera a ambas como materiales que retardan la velocidad de reacción o que le impiden llevarse a cabo por completo. En el mejor de los casos, el envenenamiento es solo un término relativo, y se debe entender que cuando los términos de veneno o inhibidor sean utilizados para definir a cierta sustancia, se refieren al efecto retardante que dicha sustancia pueda tener sobre la velocidad de reacción y sobre la conversión en la hidrogenación.⁴

Desde el punto de vista del catalizador un veneno es considerado como cualquier sustancia capaz de provocar una pérdida total o parcial en la actividad del catalizador. No es fácil enumerar a todas las sustancias inhibitoras, ya que estas varían de reacción en reacción. Mas aún, mientras la presencia en pequeñas cantidades de cierta sustancia puede resultar benéfico para el funcionamiento del catalizador, grandes cantidades de la misma, podrían producir un efecto de envenenamiento sobre el sistema reaccionante. Los venenos incluyen compuestos como haluros, cationes de metales pesados, monóxido de carbono, aminas, fosfinas, oxígeno, e incluso en algunos casos el producto de reacción puede producir un efecto retardante, y ser considerado como veneno.³²

La presencia de algún veneno en un sistema puede ser intuida cuando la reacción no procede como se sugiere en la literatura o como se espera que proceda según la experiencia. En estos casos se recomienda un chequeo sobre las condiciones del catalizador, la limpieza del reactor, y la pureza de los reactivos. Una medida semi-cuantitativa para establecer la presencia de un veneno puede hacerse llevando a cabo la misma hidrogenación variando la cantidad de catalizador adicionado, en este caso si la velocidad de reacción se incrementa más rápidamente que el correspondiente incremento en la cantidad de catalizador adicionado, se confirma la presencia de un veneno en el sistema reaccionante.³²

4.5.2.4. Tipos de solventes

Los solventes han sido comúnmente utilizados en la hidrogenación catalítica, utilizándose para diferentes cuestiones como su capacidad de incrementar la facilidad de manipular los reactivos y de recuperar el catalizador, para moderar las reacciones exotérmicas, para incrementar la velocidad y selectividad, e incluso en algunos casos para permitir la hidrogenación de algún material sólido. En algunas ocasiones se producen cambios muy marcados en la selectividad debido al uso de ciertos solventes. La mayoría de los materiales líquidos que puedan presentar estabilidad bajo las condiciones de hidrogenación y que no afecten la actividad del catalizador, podrían ser utilizados como solventes. Sin embargo en algunos casos, la utilización de ciertos solventes como el dioxano, debe de ser controlada y manipulada de manera adecuada, ya que pueden reaccionar explosivamente con el hidrógeno y con ciertos catalizadores de tipo heterogéneo.³²

En general la selección de un solvente se realiza en base a su habilidad para disolver el compuesto a ser hidrogenado, y a su capacidad para controlar la exotermia de la reacción a realizarse. Para observar el efecto que puede producir la utilización de cierto solvente, se debe de clasificar por sus propiedades como ácido, básico o neutro. De manera muy general podemos mencionar que un medio ácido o básico presentan distintas influencias sobre la velocidad de reacción, así como sobre la conversión y la estereoquímica resultante de la hidrogenación, incluso pudiendo llegar a cambiar el curso esperado de la reacción. El efecto de los solventes denominados como neutros resulta incluso impredecible.⁴

De manera general dentro de las sustancias comúnmente utilizadas encontramos al acetato de etilo, metilciclohexano, benceno, ciclohexano, etanol, etc. Así cualquier solvente puro puede ser considerado para su utilización, si se sabe de antemano que no reaccionará con el sustrato o los productos formados y que procederá a reaccionar por si mismo bajo las condiciones de hidrogenación.⁴

4.5.2.5. Condiciones de reacción

La temperatura, la presión y la agitación pueden llegar a afectar tanto la actividad como la selectividad en una hidrogenación catalítica. De manera general, se sabe que mientras cada una de estas variables se incrementa dentro del rango usual de condiciones de operación, la velocidad de hidrogenación se incrementa hasta alcanzar un valor límite. Sin embargo en algunos casos, las velocidades de hidrogenación pueden disminuir al incrementarse la temperatura debido a la disminución de solubilidad del hidrógeno o a su completa desaparición en el punto de ebullición del solvente, presentándose en estos casos velocidades máximas a presiones intermedias. El efecto de estas variables de reacción sobre la selectividad no está bien determinado, sin embargo comúnmente estas variables suelen relacionarse mediante el efecto que producen sobre la disponibilidad del hidrógeno en la superficie del catalizador.³²

La temperatura de reacción por su parte afectará la velocidad y la conversión de la hidrogenación como lo hace sobre cualquier otra reacción química. En algunos momentos, un incremento en la temperatura afectará la posibilidad de que la hidrogenación se lleve a cabo, debido a que nos puede llevar a observar una pérdida en la selectividad si se presenta un segundo grupo funcional.

La presión de hidrógeno por su parte, puede resultar ser o no ser benéfico para la reacción. De manera general, en la mayoría de los casos, mientras mayor se a la presión de hidrógeno, se promoverá que la reacción se lleve a cabo de manera más rápida⁶. sin embargo muchas veces estas diferencias en cuanto a tiempo de reacción, no compensan los posibles efectos indeseables que puedan presentarse por trabajar a altas presiones.

A una temperatura dada usualmente no se encuentran diferencias significativas entre reacciones llevadas a cabo a presión atmosférica y aquellas llevadas a cabo a 2-3 atm. Sin embargo, existen reportes sobre el efecto indeseable de incrementar la presión del valor

atmosférico a 45 psig en la reacción de hidrogenación de acetilenos. La reacción llevada a cabo a presión atmosférica presentó selectividad, a 45 psig la selectividad desapareció.⁴

Con respecto a la influencia de la agitación se puede decir que alguna forma de movimiento del catalizador dentro del medio de reacción es necesario para que la hidrogenación se lleve a cabo, sin embargo generalmente este no es un parámetro determinante, cuya influencia es significativamente menor a la de las demás condiciones de reacción. De hecho varios estudios han sugerido que la velocidad de flujo del gas, es una función ligeramente aditiva de la turbulencia creada en el sistema reaccionante por agitación.² Exceptuando a los procesos a muy pequeña escala en donde la presión ejercida por el hidrógeno es suficiente para provocar movimiento en el sistema reaccionante, el que exista alguna forma de agitación, ligeramente favorece de alguna forma el consumo de hidrógeno. Ha sido demostrado en todos los procesos que la absorción de hidrógeno se limita en el momento en el que por cualquier razón se detiene la agitación.^{4,13}

4.5.2.6. Seguridad

La hidrogenación catalítica debe de ser considerada como una reacción química potencialmente peligrosa. Sin embargo, el cuidado y la inclusión de algunas precauciones simples puede fácilmente minimizar el peligro, haciendo que el proceso resulte tan seguro como cualquier otra reacción química.⁴

La mayoría de los catalizadores que contienen metales nobles no son pirofóricos y pueden ser manipulados seguramente con medidas de seguridad muy simples. Sin embargo algunos catalizadores heterogéneos como el Niquel tipo Raney el cuál contiene hidrógeno disuelto puede explotar al contacto con el aire, por lo que se debe de tener cuidado al manipularse. En general todos los catalizadores que contengan hidrógeno disuelto pueden explotar al ser secados. Muchos catalizadores a pesar de ser completamente seguros por si mismos, pueden llegar a catalizar algunas reacciones de oxidación de ciertos vapores combustibles orgánicos, por lo que se debe de tener el cuidado necesario al poner en contacto dichos catalizadores con líquidos orgánicos o vapores combustibles en presencia de oxígeno.³²

Además de la posibilidad de explosión, existe una segunda característica peligrosa asociada a la manipulación de algunos catalizadores, ésta es la toxicidad de ciertos materiales como polvos metálicos muy finos, que pueden provocar severos trastornos al ser inhalados.

La mayoría de los solventes solo con dificultad pueden llegar a hacer ignición, sin embargo resultaría muy inadecuado confiar solamente en ésto. La posibilidad de fuego puede ser considerablemente reducida enfriando tanto al catalizador como al solvente antes de mezclarlos, y puede ser eliminada completamente mediante la eliminación del oxígeno del sistema reaccionante, para lo que se puede proceder procurando una atmósfera inerte, por ejemplo de nitrógeno.³²

4.6. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA

La hidrogenación catalítica homogénea de polímeros insaturados es un proceso posterior al de polimerización utilizado para alterar las propiedades físicas y químicas del polímero precursor. Con la disponibilidad de un gran número de polímeros insaturados con diferentes microestructuras, la reducción selectiva de los dobles enlaces carbono-carbono ofrece un método potencialmente exitoso para producir una gran variedad de polímeros de especialidad. Hemos mencionado que reduciendo el nivel de insaturación del polímero, las propiedades físicas tales como la fuerza tensil, elongación, estabilidad térmica y resistencia a los solventes pueden ser optimizadas.²¹

Además de esto numerosas investigaciones han sido dirigidas a la modificación química de polímeros insaturados por medio de procesos catalíticos homogéneos, para la introducción de grupos funcionales deseables en las cadenas poliméricas.¹⁹

4.6.1. SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÉNEOS

En la década de los setenta se promovió un gran interés en el desarrollo de catalizadores solubles de hidrogenación. Numerosos catalizadores ya sea del tipo Ziegler o de coordinación fueron desarrollados para facilitar la hidrogenación de olefinas utilizando diferentes compuestos como agentes reductores. Posteriormente la utilización de dichos catalizadores se expandió, promoviendo su uso en la reducción de sustancias poliméricas.⁶ Los sistemas catalíticos homogéneos para hidrogenación, incluyen aquellos catalizadores que además de presentar actividad para hidrogenar son capaces de estar homogéneamente dispersos en un solvente, tal como un solvente hidrocarbonado. Dicha dispersión homogénea debe entenderse que incluye tanto a aquellos sistemas catalíticos que son realmente solubles en un hidrocarburo, como a aquellos que forman dispersiones coloidales homogéneas en el solvente.⁵

Un gran número de sistemas catalíticos homogéneos se han identificado. Estos generalmente contienen un compuesto metálico de los grupos IV-B, V-B, VI-B, VII-B o VIII, que interactúa de otros elementos metálicos o no metálicos.⁵ En la mayoría de los casos los catalizadores homogéneos más utilizados para polimerización son del tipo Ziegler.

El orden general en cuanto a la actividad catalítica que presentan los miembros de las series metálicas de transición es:

segundo periodo > primer periodo > tercer periodo. ¹⁵

Algunos ejemplos de sistemas catalíticos homogéneos muy útiles son aquellos derivados de un compuesto de metal de transición tal como el Acetil Acetonato de Niquel en combinación con un alquil metal tal como Aluminio, o el Diisopropilsalicilato de Niquel y un alquil litio.⁷ La utilización de n-Butillitio y Trietil Aluminio, en combinación con sales como 2-Etilhexanoatos de Niquel y Cobalto, así como Acetil Acetonato de Paladio y Platino, con una relación molar de componentes metálicos (alquil/sal) óptima en cuanto a velocidad y conversión de hidrogenación de 3.5:1, ha resultado, de igual forma, muy efectiva.⁹ A pesar de que la utilización del n-Butillitio ha sido seleccionada como la fuente más común de litio en este tipo de catalizadores, se debe tener en cuenta, que un gran número de alquil o aril litios pueden ser utilizados en lugar del n-butillitio como co-catalizadores. Se han reportado que los catalizadores que utilizan n-butil, sec-butil, fenil y etil litio, presentan una reactividad muy similar, observándose que la actividad hidrogenante disminuye significativamente cuando se utiliza el ciclopentil litio como co-catalizador.⁶ Generalmente estos sistemas catalíticos son descompuestos con la utilización de soluciones diluidas de ácido clorhídrico (HCl).⁹

Otro tipo de sistemas catalíticos particularmente efectivos se basan en compuestos organometálicos de litio, el hidruro de tri-alcoxi aluminio o el hidruro de litio aluminio han sido utilizados obteniendo resultados favorables.⁷

Además de estos, otros tipos de catalizadores que actúan en medio homogéneo han sido desarrollados. Varios complejos de trifenilfosfina utilizando metales como rodio, rutenio, iridio, han demostrado ser catalizadores muy eficientes, incluyendo en procesos orgánicos como en la hidrogenación de 1-alcenos. De estos el metal más preferido es el rodio. Los compuestos de rutenio tienden a ser susceptibles a la humedad, por lo que se debe tener la precaución de retirar la humedad, utilizando atmósfera de nitrógeno o de otro compuesto inerte, antes de adicionar cualquier cantidad de compuestos de rutenio.⁸ La desventaja de este tipo de catalizadores con respecto a los anteriores es puramente económica, ya que estos resultan más caros que los catalizadores de Cobalto y Niquel.¹⁵

Recientemente se ha descrito la utilización de complejos de cobalto con piridina, carboxilatos, lactamas, amidas, ureas, hidroxilaminas, utilizados junto con n-Butillitio, los cuales han logrado obtener hidrogenaciones totales.

La mayoría de estos catalizadores reducen los dobles enlaces vinílicos (1,2) hasta cuatro veces más rápido que los correspondientes enlaces 1,4, dentro de los cuales los correspondientes enlaces tipo *cis* reaccionan más rápido que los dobles enlaces tipo *trans*.¹⁵

4.6.2. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS SISTEMAS HOMOGÉNEOS

El campo de la catálisis homogénea incluye amplios sectores de investigación, que cubren desde la catálisis simple de sistemas ácido-base, hasta mecanismos catalíticos muy complejos como los presentes en las metaloenzimas. En los últimos años se ha observado el desarrollo de un gran número de sistemas catalíticos homogéneos incluidos directamente en procesos industriales de importancia, en lo que parece ser solo el principio del futuro crecimiento en este sector de la ciencia.

Los catalizadores homogéneos más simples son los ácidos (H⁺) y las bases (OH⁻), cuyas actividades están limitadas a sustratos específicos, debido a que no es posible que se presente la modificación de las especies catalíticas. Sin embargo, algunos sistemas ácido-base multifuncionales presentan gran actividad en reacciones polares, con la presencia de algún tipo de modificaciones estructurales. Muchos iones metálicos pueden actuar como electrófilos muy efectivos, acelerando reacciones de transferencia de electrones.

La actividad de los compuestos organometálicos se ve influenciada de manera considerable por combinaciones particulares de efectos estéricos y electrónicos.

En general, las interacciones importantes en estos compuestos pueden ser de tres tipos:

A) Interacciones ácido-base (donador-aceptor), *B)* Intercambio electrónico y *C)* Transferencia de electrones (donador-aceptor). Los compuestos catalíticos metálicos operan arreglando sustratos de manera ordenada alrededor del sitio activo del metal presente.

Hoy en día el desarrollo de una reacción química de una manera ordenada, procurando el ahorro de materia prima y energía, es un deber, el cual puede ser alcanzado con la utilización de nuevos catalizadores altamente selectivos, como los desarrollados en catálisis homogénea.²⁹

Dentro de las características principales presentes en un catalizador homogéneo podemos mencionar las siguientes:

4.6.2.1. Homogeneidad

Los catalizadores homogéneos reciben su nombre de su característica esencial, esto es que se encuentran en la misma fase que las especies reaccionantes. Esta característica claramente los diferencia de los catalizadores heterogéneos, que usualmente son compuestos sólidos utilizados en reacciones en fase gas o líquida. De esta forma aparentemente ambos sistemas catalíticos difieren uno del otro en cuanto a técnicas experimentales, apariencia, teoría y en las posibles aplicaciones industriales que se les pueden dar. Sin embargo al mirar de cerca la química básica envuelta en las etapas elementales de ambas reacciones, podemos encontrar ciertas similitudes. Por ejemplo, algunos tipos de "adsorción química" en el lenguaje de catálisis heterogénea, son muy similares al los procesos de coordinación al metal presentes en un catalizador homogéneo.

De hecho, en últimas fechas han aparecido los llamados "catalizadores homogéneos heterogéneos" o "catalizadores homogéneos soportados en polímeros", los cuales son sólidos e insolubles, pero presentando centros catalíticamente activos de tipo homogéneo, enlazados a la superficie de los polímeros.

La homogeneidad aparente en este tipo de sistemas catalíticos homogéneos, sin embargo, no asegura la presencia de sitios activos homogéneos. Esto es no todos los iones de los catalizadores homogéneos son catalíticamente activos, en algunos casos solo un pequeño porcentaje "molar" del catalizador funciona realmente como especie catalítica.

Esta no homogeneidad presente en sistemas catalíticos homogéneos, es otra similitud con los sistemas heterogéneos disponibles.²⁹

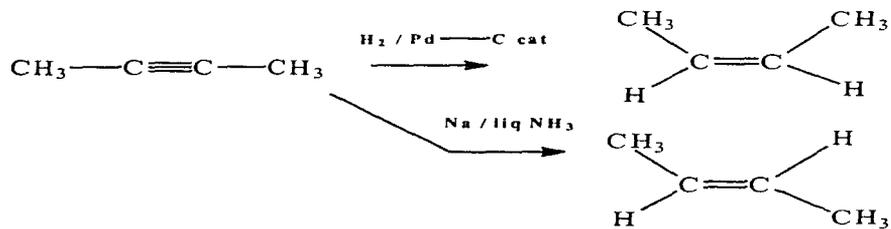
4.6.2.2. Selectividad y especificidad

La selectividad es una característica importante en una reacción química, especialmente en una reacción catalítica. Existen diferentes tipos de selectividad. La selectividad hacia el sustrato, por ejemplo, es la facilidad para reaccionar preferentemente con un compuesto que con cualquier otro.

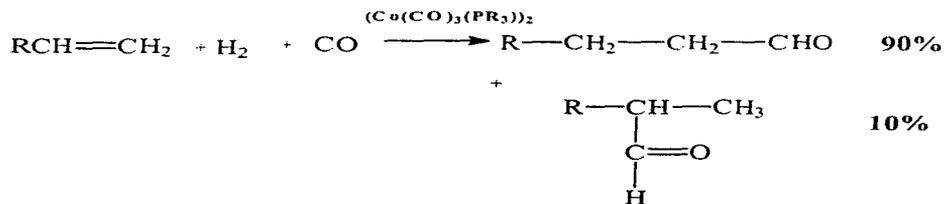
La distinción entre selectividad y especificidad en algunos casos ha quedado sin definir. En general, la especificidad se considera como un grado muy alto de selectividad, por ejemplo mayor a un 95%.²⁹

Muchos términos han sido asociados con la selectividad. Ejemplos de ellos son las siguientes reacciones:

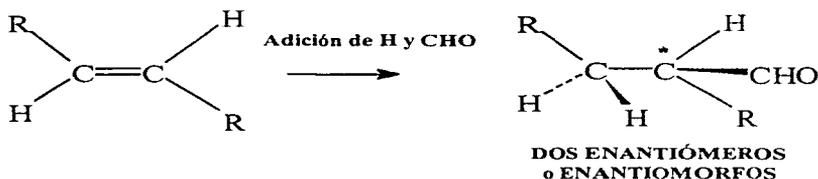
Reacción estereoespecífica o estereoselectiva. Selectividad para reaccionar de alguna forma, promoviendo la formación de productos con una estructura espacial específica.²⁹



Reacción regioselectiva. Selectividad para reaccionar de alguna forma, favoreciendo la formación de un producto con respecto a otro.²⁹



Reacción enantioselectiva. Cuando un carbono asimétrico (Carbono quiral) se genera por la adición de una molécula X-Y, al doble enlace, la reacción puede ser enantioselectiva por medio de la insaturación proquiral. Este tipo de reacciones se presentan en grupos olefinicos o cetonas, que presentan dos enantiocaras. si existe algún tipo de selección entre alguna de éstas, la reacción se denomina enantioselectiva.²⁹



4.6.2.3. Capacidad para formar enlaces de los iones de metales de transición

Los catalizadores homogéneos están compuestos principalmente por complejos solubles de algunos metales de transición (miembros de las triadas de Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni y Cu). Los metales de transición poseen orbitales *d* energéticamente accesibles que se encuentran solo parcialmente llenos de electrones, en al menos un estado normal de oxidación. Tanto el número como la forma de estos orbitales, contribuyen a la extraordinaria capacidad de formas distintas de reaccionar presentadas por los compuestos de metales de transición.

Un átomo típico de metal de transición tiene un orbital *s*, tres *p* y cinco orbitales *d*, que poseen características energéticas y geométricas adecuadas para enlazarse. en algunos casos estos nueve orbitales permiten la formación de enlaces con nueve ligandos. Por ejemplo el complejo $\text{ReH}_7(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$, contiene siete enlaces covalentes Re-H y dos enlaces coordinados $\text{P} \rightarrow \text{Re}$. Los enlaces coordinados se forman por la donación de un par de electrones de un ligando fosfina hacia un orbital vacante en el átomo de Renio. En principio los enlaces Re-H son similares a los enlaces C-H del metano. Los siete electrones de valencia del Renio, se encuentran dispuestos en siete orbitales en los cuales forman pares con los electrones iónicos de los siete átomos de hidrógeno. Este compuesto ilustra el principio de que un ion metálico enlaza ligandos mediante las formas covalente y coordinada a la vez.

Mucho de la "magia" de un catalizador reside en esta versatilidad. La coordinación a un ion metálico induce cambios en la distribución electrónica de un ligando, los cuales modifican en algunos casos dramáticamente su reactividad.

Reglas muy simples han sido desarrolladas para predecir la existencia y estabilidad de un compuesto de coordinación de metales de transición. La observación de que los nueve orbitales exteriores de un metal de transición pueden acomodar 18 electrones, nos lleva a utilizar la "regla de los 18 electrones" o la "regla del gas inerte", para predecir la estabilidad de los complejos. Tal como fue originalmente aplicada para compuestos carbonílicos, un compuesto sería estable cuando la suma de los electrones de valencia del átomo metálico y aquellos ligados por los ligandos (dos electrones para el caso de monóxido de carbono) fueran iguales a aquellos presentes en un gas inerte. Por ejemplo, en $\text{Cr}(\text{CO})_6$, el cromo contribuye con 6 electrones, mientras que el monóxido de carbono con 12, para un total de 18. Si uno adiciona los 18 electrones correspondientes a niveles energéticos inferiores del átomo de cromo, el metal estaría rodeado por 36 electrones, llegando a una configuración estable similar a la del Kriptón. Por conveniencia usualmente se omiten los electrones de niveles energéticos inferiores para el cálculo, y simplemente se cuentan los electrones que ocupan los orbitales exteriores del metal, así un total de 18 electrones de los orbitales de valencia y de los ligandos donadores nos indica estabilidad. Esta regla empírica predice de manera exitosa la estabilidad de los metales carbonílicos mono y dinucleares, excepto del $\text{V}(\text{CO})_6$, el cual suma 17 electrones. Sin embargo, resulta interesante observar que este compuesto se reduce fácilmente a $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, un ion estable con 18 electrones en sus orbitales potencialmente enlazantes.

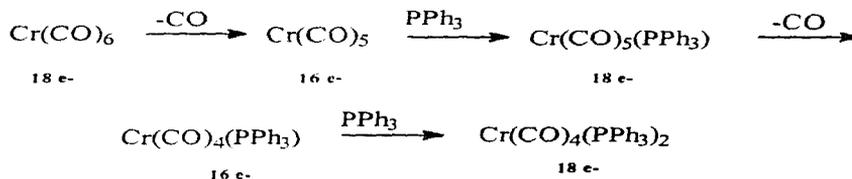
La regla de los 18 electrones es ampliamente aplicable a la predicción de la estabilidad de los compuestos organometálicos. A pesar de que se han desarrollado algunas otras formas de predecir estabilidad, esta forma con todo y su simplicidad funciona satisfactoriamente. Los ligandos simples covalentemente enlazados como el cloro y metil se consideran contribuyentes de un electrón al átomo del metal. Donadores de pares de electrones como las aminas, CO, fosfinas, isonitrilos y olefinas contribuyen con dos electrones.

A pesar de que la regla de los 18 electrones es en origen empírica, su éxito puede ser explicado cuantitativamente. Si los orbitales metálicos potencialmente enlazantes son llenados, se dice que el compuesto se encuentra coordinativamente saturado. El ataque de un nucleófilo sobre el átomo metálico adicionaría electrones a un orbital de alta energía del átomo metálico, o a un orbital molecular antienlazante, siendo ambas situaciones desfavorables. Así las reacciones de sustitución de ligando usualmente proceden por un mecanismo parecido a la sustitución nucleofílica de primer orden.

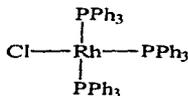
Generalmente un ligando se disocia para crear un complejo de coordinación "deficiente" el cuál busca rápidamente otros ligandos potenciales.

La generalización del proceso de disociación-asociación de ligandos ha conducido a la formulación de la "regla de 16 y 18 electrones" para la reactividad de los complejos de metales de transición. Esta regla ha sido muy utilizada en la interpretación de mecanismos de reacción en catalizadores homogéneos. Presenta muchas excepciones y se limita ampliamente a las reacciones de los metales de los grupos VI-VIII.

Básicamente esta regla establece que una reacción catalítica procederá por una serie de pasos de disociaciones y asociaciones de ligandos, entre los cuales alternarán intermediarios de 16 y 18 electrones. Un ejemplo muy simple en una reacción estequiométrica es el remplazamiento de dos grupos carbonílicos en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ por ligandos de trifenil fosfina.



Dentro de las excepciones a esta regla podemos encontrar el comportamiento del catalizador de Wilkinson, que quizá es el catalizador homogéneo más versátil. Su estructura contiene un arreglo planar de cuatro ligandos donadores alrededor del átomo central de Rodio.



La unión Rh-Cl puede ser normalmente considerada como covalente, mientras que los tres enlaces Rh-P, se forman por la donación de pares electrónicos del fósforo al rodio. Un mecanismo de reacción muy utilizado por este compuesto, incluye la disociación de un ligando de trifenilfosfina para dar un intermediario altamente reactivo de 14 electrones, el cuál juega un papel determinante en la hidrogenación de olefinas.²⁸

4.6.2.4. Interacciones metal-ligando

La efectividad de que un complejo metálico actúe como catalizador, es fuertemente dependiente de las interacciones con y entre los ligandos, dispuestos alrededor de los iones metálicos. Las interacciones entre ligandos ocurren por dos mecanismos generales, los efectos electrónicos y los efectos estéricos.

Los efectos electrónicos son transmitidos por medio de los enlaces metal-ligando, y se deben principalmente a la polarización de los ligandos y a la valencia de los iones metálicos.

Los efectos estéricos, por su parte, son más difíciles de cuantificar experimentalmente, pero resultan tan importantes para el funcionamiento de un catalizador homogéneo como los correspondientes efectos electrónicos. Una aproximación útil para determinar su efecto, es la medición del llamado ángulo de cono, que es una medida aproximada del espacio ocupado por el ligando, en la esfera de coordinación del metal.²⁸

4.6.2.5. Sitios activos homogéneos: Activación y desactivación

Como ya se mencionó anteriormente, a pesar de que nominalmente se ha considerado que cada molécula de un catalizador homogéneo, forma un sitio activo, una inspección minuciosa nos revela que solo una parte de las especies catalíticas presenta actividad. Por ejemplo, las especies catalíticamente activas de un catalizador de hidrogenación tipo Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, han sido identificadas como aquellas especies de la forma $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{S})$, siendo S una molécula de solvente, así la especie $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ por sí sola no presentará actividad sino se lleva a cabo la disociación de PPh_3 . Este catalizador se activa también mediante la oxidación, con pequeñas cantidades de oxígeno, dando Ph_3PO a partir de PPh_3 , favoreciendo la formación de las especies activas $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{S})$. Además de esto, la presencia de algunas sustancias, tal es el caso de algunas fosfinas, promueve la desactivación del catalizador.

La mayoría de los catalizadores de complejos metálicos de menor valencia, son desactivados por la presencia de aire, fosfinas, monóxido de carbono, etc.

El fenómeno de envenenamiento en moléculas fuertemente coordinantes, se debe principalmente a la formación de complejos catalíticamente inertes. Mientras que por otra parte, la adición de otro tipo de moléculas promoverá la actividad del catalizador.

Generalmente es muy difícil el efecto que puede producir alguna sustancia en el catalizador, debido a la falta de conocimiento sobre el comportamiento de las especies catalíticas.²⁹

4.6.2.6. Estereoquímica, simetría orbital y reactividad

La estereoquímica alrededor de un átomo o ion en particular es una cuestión fundamental para determinar la reactividad de las especies en cuestión. Las propiedades de simetría de los orbitales de las especies involucradas están íntimamente relacionadas con la estereoquímica, y por tanto relacionadas con su reactividad. Es así como estos tres factores, estereoquímica, simetría orbital y reactividad, son básicos y deben ser considerados en la determinación de los principios fundamentales de los catalizadores homogéneos.

Si comenzamos analizando el protón (H^+), como la especie química más simple, observamos que tiene un orbital vacante $1s$ que presenta una extensión espacial esférica totalmente simétrica. Por lo tanto no existen requerimientos estéricos para su interacción con cualquier tipo de σ -donador. Por su parte el trifloruro de boro (BF_3) es una molécula planar de simetría D_{3h} que presenta un orbital vacante p_z a lo largo del eje z . Así, la estereoquímica alrededor del átomo de boro obliga a que el centro reactivo

σ -aceptor se extienda por encima y por debajo del plano molecular. BF_3 es un sigma-aceptor muy fuerte, un ácido de Lewis, y un electrófilo debido a que interactúa con las porciones electrónicas de otras moléculas. La molécula de amoníaco por su parte, presenta una estructura trigonal piramidal (C_{3v}), y un orbital lleno no enlazado correspondiente al nitrógeno, el cuál es muy reactivo y que se dirige a través del eje z con dirección $+z$. Esta es la dirección más favorable para un electrófilo entrante. Esto explica porque un típico σ -aceptor como el BF_3 interactúa fuertemente con el amoníaco, para dar un complejo σ -donador-aceptor. La estereoquímica alrededor del átomo de nitrógeno restringe el ataque electrofílico en la dirección $+z$.

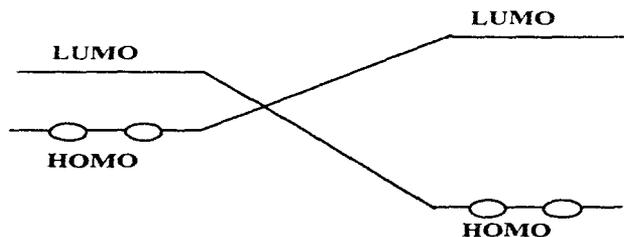
Mientras las moléculas se vuelven mas complejas en cuanto a estructura, la simetría y la forma de los orbitales vacantes se vuelve por consiguiente más compleja.

Los orbitales particularmente importantes en determinar el curso de una reacción se conocen como orbitales de frontera, estos son el HOMO (higher occupied molecular orbital) orbital molecular más alto ocupado y el LUMO (Lower unoccupied molecular orbital) orbital molecular más bajo desocupado, las diferentes combinaciones de estos influidos por diferentes factores estéricos y electrónicos, generan simetrías únicas que determinan la estructura de un compuesto.

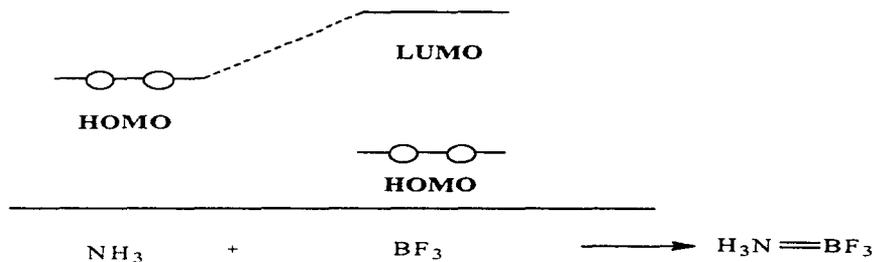
Los átomos o iones de metales de transición tiene orbitales con diferentes simetrías (σ , π ó δ) de acuerdo al número de orbitales tipo d . El número de electrones presentes en estos orbitales tipo d , determinan la química de los complejos formados. Se ha convertido en una práctica muy usual el asignar números de oxidación formales a los compuestos de metales de transición, debido a que el número de oxidación determinará el número de electrones d y nos indicará de alguna forma el estado de oxidación efectivo del metal central. Uno puede obtener el número de electrones d para la mayoría de complejos metálicos por medio de aproximaciones razonables de la polaridad del sistema metal-ligando. Una vez asignado el número de electrones d y los estados formales de oxidación de un complejo metálico en particular, se puede discutir la química del compuesto basándonos en principios ya establecidos en la química inorgánica.

La teoría moderna de las reacciones químicas divide a las interacciones orbitales en dos categorías distintas : interacciones por intercambio e interacciones generalizadas donador-aceptor.

Las interacciones por intercambio se caracterizan por un entrecruzamiento mutuo de los orbitales HOMO-LUMO.



Las interacciones generalizadas donador-aceptor resultan de una transferencia electrónica del HOMO del donador hacia el LUMO del aceptor.



La densidad electrónica es donada al aceptor cuando la simetría de los orbitales de interacción es la adecuada. Este tipo de interacciones implica la presencia de cierto carácter polar, mientras que las interacciones por intercambio implica la presencia de un carácter esencialmente no polar. Sin embargo, es difícil que se presente alguno de estos comportamientos como tales, en general las reacciones químicas son realmente una mezcla de ambos comportamientos.

Los catalizadores ácido-base, que usualmente se subdividen en nucleofílicos o electrofílicos, consisten básicamente en interacciones donador-aceptor. La coordinación de ligandos básicos a iones metálicos entran también dentro de esta categoría.²⁹

4.6.2.7. Reacciones fundamentales

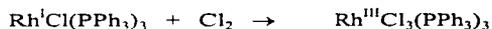
Algunas reacciones típicas de los catalizadores homogéneos son aquellas de remplazamiento de ligando, oxidación/reducción y de inserción, las cuales a pesar de no estar completamente definidas desde un punto de vista mecanístico, son de gran utilidad para intuir la forma en la que actúan este tipo de catalizadores.²⁵

Remplazamiento de ligando. Consiste en el remplazamiento del ligando donador de dos electrones por otro más afín o estable. Este tipo de reacciones se dan por diferentes mecanismos, uno de los cuales fue ilustrado en el reemplazo de CO en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ por una molécula de trifenil fosfina, donde el CO se disocia del metal para crear un sitio vacío coordinado que es llenado por el ligando fosfina.²⁵

Oxidación. Reacciones catalíticas homogéneas de oxidaciones de sustratos orgánicos, en donde el ion metálico realiza un ciclo entre dos estados de oxidación estables.

Aunque algunas oxidaciones incluyen la transferencia simple de un electrón entre el ion metálico y el sustrato orgánico, prevalece la transferencia de un electrón y un ligando en los procesos de uno y dos electrones.²⁵

Un ejemplo claro de este tipo de reacciones en donde puede verse fácilmente el proceso de oxidación es

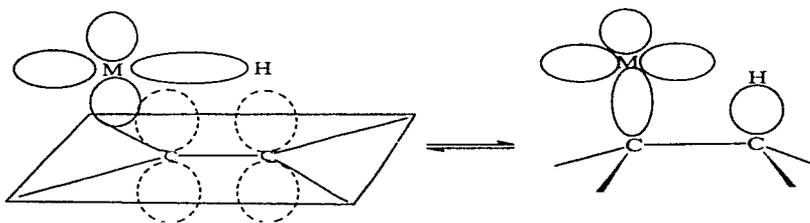


Inserción y eliminación. Son reacciones en las que un sustrato generalmente insaturado (olefina, dieno, areno, etc) se coordina con el ion metálico previo a la inserción, siendo generalmente el reactivo migratorio (H-,R-,OH-) el que se precoordina. La combinación de los enlaces sigma (σ) y pi (π) entre el ligando insaturado y el metal da lugar a un arreglo más estable de los enlaces que intervienen en la reacción de inserción.²⁵

Un ejemplo de las reacciones de este tipo, puede ser la siguiente:



En donde las interacciones de los orbitales pueden ejemplificarse con la ilustración siguiente:



Las interacciones HOMO-LUMO entre enlaces esencialmente covalentes como los enlaces metal de transición-hidrógeno y un doble enlace C=C es un paso clave en la hidrogenación de olefinas catalizada por metales.²⁹

4.6.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO HOMOGÉNEO.

En general las reacciones homogéneamente catalizadas de polímeros de alto peso molecular, sugieren ser procesos en donde los posibles impedimentos creados por los procesos de adsorción-desorción de moléculas poliméricas, presentes en un sistema heterogéneo, sean minimizados y no influyan en el desarrollo completo de la reacción.³⁶

Algunos autores de la literatura disponible sugieren que se prefiera el uso de catalizadores homogéneos sobre los correspondientes catalizadores heterogéneos en los procesos de hidrogenación de moléculas poliméricas, basándose en la selectividad tan alta que presentan los primeros.²²

Por otra parte, varios autores mencionan que este tipo de catalizadores no se emplean en los casos en los que se disponga de un buen catalizador del tipo heterogéneo, debido a la dificultad que presentan al querer ser separados o removidos del medio de reacción.²⁰

Sin embargo, ha sido bien identificado que algunos sistemas catalíticos heterogéneos que resultan sumamente efectivos para hidrogenar, bajo condiciones normales, materiales líquidos insaturados tales como benceno, hidrogenan con gran dificultad y bajo condiciones muy severas de reacción algunos materiales poliméricos insaturados. Mientras que los sistemas catalíticos homogéneos utilizados para hidrogenación, han resultado ser muy efectivos para hidrogenar polímeros con pesos moleculares relativamente bajos, medios y moderadamente altos.⁵

Además el proceso de hidrogenación heterogénea con metales soportados, requiere de los tratamientos necesarios para preservar el área específica y el diámetro de la partícula, además de los problemas inherentes a la difusión del sustrato macromolecular. Y en particular en estos procesos con la finalidad de obtener grados de hidrogenación relativamente altos, es necesario utilizar altas concentraciones de los catalizadores (10-15% en peso, con respecto al polímero), tiempos de reacción prolongados (4-24 hrs), altas temperaturas (125-260 C) y presiones de hidrógeno muy grandes (500-1500 psi), factores que incrementan la posibilidad de que se produzcan reacciones laterales indeseables, como la escisión de la cadena polimérica o el entrecruzamiento de la misma.

Con esta finalidad es necesario la utilización de equipos más caros, capaces de soportar dichas condiciones de reacción, acortándose la vida útil del equipo e incrementándose su costo por material y por concepto de seguridad.²⁵

En general los sistemas catalíticos homogéneos, no se deterioran ni pierden su actividad en un periodo corto de tiempo, si son mantenidos en condiciones adecuadas, como la presencia de una atmósfera inerte. Sin embargo se debe tener mucho cuidado en la preparación y uso de este tipo de catalizadores, debido a que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas puede llegar a afectar la actividad del catalizador, y por consiguiente la relación de metal/agente reductor utilizada para la hidrogenación de las insaturaciones del polímero.⁶

4.7. CARACTERIZACIÓN

4.7.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La medición del espectro de absorción de infrarrojo de compuestos químicos ha encontrado una gran variedad de uso, desde el desarrollo estable y comercial de los primeros espectrofotómetros de infrarrojo.

El espectrofotómetro de infrarrojo es utilizado para mediciones cuantitativas de concentración e incluso en monitoreo y control automático de procesos. Además de esto, es una herramienta muy valiosa para la detección e identificación de pequeñas cantidades de impurezas y para inferir la posible estructura molecular de algunas sustancias.³¹

4.7.1.1. Origen del espectro de infrarrojo

El espectro de infrarrojo se origina de los diferentes modos de vibración y de rotación de una molécula. El espectro puramente rotatorio de las moléculas tendrá lugar a longitudes de onda muy grandes, generalmente hablando dentro de la región de microondas por encima del límite de extensas longitudes de onda de la mayoría de los espectrofotómetros de infrarrojo, alrededor del valor de 25 μ . Para longitudes de onda por debajo de 25 μ la radiación tendrá suficiente energía para provocar cambios en los niveles vibratorios y por supuesto también en los niveles rotatorios de una molécula.

De acuerdo a la teoría cuántica, existirán estados de energía discretos, tanto rotatorios como vibratorios, dentro de los cuales una molécula puede existir. Para moléculas diatómicas, moléculas poliatómicas lineales y moléculas esféricas la energía de los niveles rotatorios está dada por la ecuación:

$$E = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

en la que J = numero cuántico (1,2,3,...)

h = constante de Planck

I = momento de inercia

Para moléculas superficiales simétricas y asimétricas, la fórmula es generalmente mas compleja.

Si una molécula es trasladada de un estado de energía con un numero cuántico J hacia otro estado de energía con un numero cuántico J+1, la energía envuelta en dicho proceso es:

$$h\nu = \Delta E = E_{J+1} - E_J$$

dentro del cual la frecuencia de la energía absorbida será:

$$\nu = \frac{h(J+1)}{4\pi^2 I}$$

De acuerdo a esto podemos ver que el espectro rotatorio puro, consistirá en líneas igualmente espaciadas, y las frecuencias asociadas serán múltiplos integrales de la frecuencia fundamental.

A menos que el momento de inercia sea muy pequeño, como en la rotación de una molécula lineal alrededor del eje a través del núcleo, la frecuencia envuelta en el proceso es muy pequeña. Antes de que una molécula pueda interactuar con la energía radiante y produzca un espectro de absorción rotatorio, es necesario que la molécula posea un momento dipolar permanente.

En la región de infrarrojo, por debajo de los 25 μ , los cambios en los estados vibratorios de una molécula ocurren durante la absorción de radiación. Para pequeñas amplitudes de vibración, la vibración puede ser considerada armónica y la energía de los niveles cuánticos de vibración esta dada por :

$$E = (v+0.5)hc\omega$$

en la que v = números cuánticos vibratorios (1,2,3,...)

h = constante de Planck

c = velocidad de la luz

ω = frecuencia de vibración (cm^{-1})

Para estados de energía superiores en donde la amplitud de vibración es mayor, el movimiento es inarmónico y aparecerán términos adicionales en la ecuación anterior. Para el caso de osciladores armónicos, la frecuencia ω , esta relacionada con la fuerza f , que une los grupos vibrantes y los mantiene unidos, y además con la masa reducida μ , de acuerdo a la relación :

$$2\pi\omega = (f/\mu)^{1/2}$$

La masa reducida estará dada por la relación :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

en donde m_1 y m_2 son las masas correspondientes a cada extremo del sistema vibrante.

En términos de la frecuencia ν , en vibraciones por segundo, se tiene una relación semejante :

$$\nu = (f/\mu)^{1/2} / (2\pi c)$$

Así podemos observar que las frecuencias de vibración de una molécula están íntimamente relacionadas con las masas y las fuerzas de unión del sistema vibrante.

Para que un modo vibratorio aparezca en el espectro de infrarrojo, esto es que resulte una absorción de energía a partir de radiación incidente, es necesario que exista un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración. Por ejemplo la vibración de dos átomos similares entre sí, no producirá un cambio en la simetría eléctrica o momento dipolar de la molécula, y tales moléculas se dice que no absorben en la región de infrarrojo.

El número de modos normales de vibración de una molécula no lineal con más de cuatro átomos es igual a $3n-6$ en donde n es el número de átomos en la molécula. Cada modo normal de vibración puede ocurrir independientemente de los demás modos, y las bandas de absorción para cada modo en donde el número cuántico vibracional ν , cambie por $+1$ se conocen como bandas fundamentales o frecuencias fundamentales. Las bandas de una intensidad mucho más débil ocurren para valores de $\Delta\nu$ mayores a 1 y estas bandas a menores longitudes de onda se conocen como bandas de sobretono. Además muchos modos vibratorios pueden ocurrir simultáneamente y las bandas debidas a tales cambios múltiples se conocen como bandas de combinación, éstas ocurren a longitudes de onda pequeñas y

son generalmente débiles. La mayoría de las frecuencias fundamentales se pueden localizar en el intervalo de 3 a 50 μ del espectro de infrarrojo.

En muchos de los modos normales de vibración de una molécula, los participantes principales en la vibración serán dos átomos unidos por un enlace químico. Tales modos de vibración tienen frecuencias que dependen principalmente de las masas de los dos átomos vibrantes y de la fuerza de enlace que los mantiene unidos. Las frecuencias son afectadas solo ligeramente por los otros átomos que rodean a los átomos concernientes., y así estos modos vibratorios son característicos de los grupos funcionales dentro de la molécula, y resultan muy útiles en la identificación de un compuesto, especialmente en deducir la estructura de una sustancia desconocida. Estas frecuencias se conocen como frecuencias de grupo, algunas de ellas pueden encontrarse en la siguiente tabla:

Tabla 4.7.1. Posiciones aproximadas de bandas de absorción de infrarrojo.

GRUPOS	FRECUENCIA (cm ⁻¹)	LONGITUD DE ONDA (μ)
C-H (alifático)	2700-3000	3.3-3.7
C-H (aromático)	3000-3100	3.2-3.3
N-H	3300-3370	2.96-3.33
O-H (fenólico)	3700	2.7
O-H (fenólico, puente de hidrógeno)	3300-3700	2.7-3.3
S-H	2570-2600	3.85-3.9
C-O	1000-1050	9.55-10
C=O (aldehído)	1720-1740	5.75-5.8
C=O (ácidos)	1650	6.05
C-C	750-1100	9.1-13.3
C=C	1620-1670	5.98-6.17
C \equiv C	2100-2250	4.44-4.76
C \equiv N	2100-2250	4.44-4.76
C-Cl	600-700	14-16.5
C-Br	560	17.8
C-I	500	20

En la región de 0.7μ a 3.5μ las bandas fuertes se deben en su mayoría a las vibraciones de grupos que contienen hidrógeno tal como C-H, N-H y O-H. La masa reducida para estos grupos es 0.85, 0.87 y 0.89 respectivamente. La constante de fuerza es muy distinta para cada grupo y varía también con el tipo de enlace químico presente entre el átomo de carbono y el resto de la molécula (sencillo, doble o triple). Así esta región de infrarrojo es muy utilizada para obtener información sobre la estructura de sustancias desconocidas. Muchas bandas menores como las de combinación aparecen dentro de esta región, pero debido a que tales bandas son mucho más débiles en intensidad que las correspondientes bandas fundamentales, existe poca posibilidad de confusión.³¹

4.7.1.2. Análisis cualitativo y cuantitativo

El espectro de absorción de infrarrojo puede ser utilizado para la identificación de sustancias puras o para la detección e identificación de impurezas.

El espectro de absorción de infrarrojo de un compuesto actúa como una especie de -huella digital- para dicho compuesto. Así para la identificación de sustancias en estado puro, solamente es necesario el comparar el espectro de la sustancia desconocida con aquellos correspondientes a varias posibles sustancias. Usualmente se conoce suficiente acerca del origen o la naturaleza de una sustancia desconocida, por lo que tan solo un reducido número de sustancias pueden ser sugeridas para este análisis, así la identificación se completa cuando existe correspondencia del espectro de la sustancia desconocida con el correspondiente a alguna de las sustancias propuestas.

El espectro de una mezcla de diferentes componentes es esencialmente la suma de los espectros de los componentes individuales, sin embargo existen excepciones en casos donde se lleven a cabo formación de compuestos, asociaciones, disociaciones o polimerizaciones. De hecho, los cambios en los valores predichos de las frecuencias de las bandas de infrarrojo son utilizadas como criterio para tales comportamientos.

Con respecto al análisis cuantitativo, la naturaleza aditiva de los espectros de mezclas de diferentes componentes, es lo que nos permite determinar la concentración de los diferentes componentes. Una de las mayores dificultades que se pueden encontrar dentro del análisis cuantitativo de infrarrojo es la presencia de fenómenos de dispersión de energía.³¹

4.7.1.3. Estructura molecular

Debido a que muchas de las bandas individuales que aparecen en el espectro de infrarrojo son más o menos características de pares específicos o grupos de átomos dentro de las moléculas, mucha información acerca de la estructura de un cierto componente puede ser deducida directamente del espectro. La posición exacta de una banda debido a un grupo específico cambia ligeramente dependiendo de los grupos adyacentes, sin embargo se pueden asignar regiones generales a muchos tipos de enlaces (Ver Tabla 3.7.1.).³¹

4.7.1.4. Aplicación a materiales poliméricos.

Debido a que las técnicas espectroscópicas actuales son las comúnmente utilizadas en análisis cualitativo y cuantitativo de polímeros y aditivos, y a que ofrecen además un gran potencial en producir información sobre conformaciones de cadena, estereoquímica, cristalinidad y orientación de polímeros, han resultado generalmente útiles en la caracterización de polímeros. La espectroscopía de infrarrojo es realmente la más disponible de las técnicas espectroscópicas dejando para técnicas futuras mas especializadas, las demás técnicas, como la espectroscopía de Raman.²⁷

A. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Los polímeros son usualmente examinados en estado sólido y la naturaleza propia de la técnica impone algunas limitaciones sobre la forma de muestreo. En general los sólidos tienen absorciones de IR muy fuertes lo que indica que las muestras deben ser relativamente delgadas o que las especies a absorber se presenten solo en concentraciones bajas al ser dispersadas en un medio transparente. Las películas a alta presión de estos

materiales pueden ser preparados entre placas metálicas calentadas, utilizando espaciadores adecuados para determinar el espesor deseado.

El análisis cuantitativo se prefiere llevar a cabo en solución debido a que la aplicación de la ley de Lambert-Beer se simplifica. A pesar de esto se presentan algunos problemas para sistemas poliméricos debido a que éstos presentan bajas solubilidades y resulta difícil encontrar solventes adecuados los cuales sean suficientemente transparentes a la radiación infrarrojo. Es posible en algunos casos utilizar un gran número de distintos solventes los cuales absorban en diferentes regiones del espectro, y llevar a cabo varias mediciones para poder determinar el espectro completo del polímero deseado.²⁷

B. IDENTIFICACIÓN DE POLÍMEROS Y ADITIVOS

Un análisis cualitativo completo de materiales poliméricos implica la identificación de todos los componentes presentes incluyendo tales como estabilizadores, antioxidantes, plastificantes, etc. Este es comúnmente un proceso complejo en donde se involucran un gran número de técnicas analíticas, realizando diferentes procedimientos como la extracción de solventes, secado o reprecipitación del material polimérico. Estos procedimientos nos conducen a obtener el espectro independiente del material polimérico deseado.

La identificación de un polímero desconocido casi inevitablemente envuelve la detección de las bandas de absorción características asociadas a los diferentes grupos químicos. Así se hace referencia a las tablas de frecuencias de grupos funcionales y se compara el espectro con algunos estándares de referencia, así en efecto el espectro de infrarrojo actúa como la "huella digital" para el polímero a identificar. Sin embargo, como se ha mencionado, la existencia de un pequeño grado de acoplamiento en la cadena polimérica nos puede llevar a que diferentes grupos funcionales de diferentes moléculas tengan absorciones en la misma región del espectro.²⁷

C. EFECTOS DE ACOPLAMIENTO

A pesar de que el concepto de frecuencias de vibración se basa en la existencia de interacciones mínimas entre las vibraciones presentes y los grupos adyacentes a la molécula, es importante reconocer que el acoplamiento que se lleva a cabo en la realidad permite derivar información estructural muy detallada. En la ausencia de interacciones

intramoleculares o intermoleculares, sería totalmente posible asignar absorciones IR específicas para cada grupo químico, pero las posiciones de los picos de absorción resultarían entonces fuertemente insensibles al medio molecular de cada grupo. Por ejemplo, la presencia de un grupo éster en un polímero aromático no podría ser distinguido de los grupos éster presentes en un polímero alifático de cadena larga. La identificación del polímero en este caso sería aun posible mediante el análisis del espectro completo pero la contribución del detalle estructural de la molécula sería menor. En particular, la evidencia de las diferentes conformaciones de cadena, los arreglos estereoquímicos o la morfología del polímero, estarían completamente ausentes en este caso.

Afortunadamente, las interacciones que se llevan a cabo entre los diferentes grupos vibrantes nos conducen a cambios en las frecuencias de absorción, las cuales pueden ser interpretadas en términos del medio molecular presente para cada grupo en particular.

Las interacciones más marcadas ocurren intramolecularmente con grupos adyacentes y los efectos intercadena se han encontrado ser menores. Como una regla general de efectos de acoplamiento, éstos se reducen cuando los átomos vibrantes presentan una diferencia significativa en sus masas. Es importante recalcar que el acoplamiento puede afectar la intensidad de ambos picos, para los casos en donde el acoplamiento es esencialmente electrónico, o afectar la posición de los mismos cuando el acoplamiento es fundamentalmente mecánico.

Hemos mencionado que los efectos de acoplamiento juegan un papel central en la caracterización de polímeros que difieran en su estructura estereoquímica o en el arreglo espacial de las cadenas poliméricas. Los efectos de acoplamiento mas comúnmente presentes se deben a fenómenos de isomerismo conformacional, aunque puede utilizarse ampliamente en estudios sobre la estereoquímica del material, permitiendo identificar y diferenciar las diferentes formas tácticas de los polímeros, así como en estudios morfológicos, comparando los espectros de polímeros que difieran en su estructura cristalina. Esto es una característica propia de la espectroscopía por infrarrojo, ya que en otras técnicas espectroscópicas, tal como NMR, los efectos conformacionales son muy débilmente identificados.²⁷

D. DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES

Para la determinación de pesos moleculares podemos distinguir entre los métodos denominados primarios y los llamados secundarios. Los métodos primarios incluyen las mediciones de propiedades coligativas para determinar M_n y técnicas de dispersión de luz para la determinación de M_w . Los métodos secundarios incluyen mediciones viscosimétricas de soluciones y cromatografía de permeación en gel. Este último método es particularmente útil en proveer una medición directa de la distribución de pesos moleculares.²⁷

Peso molecular número promedio.

Partiendo de la definición de M_n , se establece como efectivamente posible el hecho de contar el número de moléculas en un peso conocido de un polímero, lo que nos permite varios caminos para determinar el valor de M_n . Los métodos experimentales primarios difieren tan solo en la manera en que se determina el número de moléculas. La aproximación más simple puede ser la aplicada a aquellos polímeros que poseen grupos terminales de cadena característicos, los cuales pueden ser analizados cuantitativamente. El método denominado análisis de grupos terminales, parte de dichas consideraciones.

El mayor problema a enfrentar en el análisis de grupos terminales es que la sensibilidad decrece marcadamente al incrementarse el valor del peso molecular. El método recae en las mediciones de concentración de solamente una o dos grupos por molécula y la sensibilidad necesaria para determinar pesos moleculares de polímeros alrededor de 10^4 y 10^5 con una exactitud de 10% aproximadamente, es respectivamente 10^{-5} y 10^{-6} moles.

Las técnicas espectroscópicas como infrarrojo y resonancia magnética nuclear, pueden dar gran exactitud pero sin embargo, el análisis de grupos terminales se restringe a pesos moleculares promedio menores a 20 000. Debido a que los termoplásticos más utilizados presentan pesos moleculares mayores a este rango, se prefiere la utilización de otros métodos para las mediciones rutinarias de determinación de pesos moleculares. En particular en el presente trabajo, para este fin se dispuso de la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), la cuál será descrita posteriormente.²⁷

4.7.2. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

A parte de la composición química, el tamaño y el peso constituyen las propiedades más significativas de una molécula. El peso molecular es frecuentemente el parámetro decisivo en la distinción entre dos moléculas. La diferencia en tamaño molecular juega un papel muy importante en la mayoría de los métodos físicos de separación convencionales.

A pesar de no ser un método primario para la determinación de pesos moleculares, la cromatografía de permeación en gel (GPC) se ha distinguido como una de las técnicas más utilizadas en la determinación de pesos moleculares promedio y distribuciones de peso molecular de materiales poliméricos. La GPC es una forma de cromatografía de líquidos en la cuál las moléculas son separadas de acuerdo a su tamaño molecular.²⁷

La técnica incluye la inyección de una solución diluida de un polímero polidisperso dentro de un flujo continuo de solvente que pasa a través de una columna que contiene partículas de gel microporoso, con tamaños de partícula entre 5-10 μm que facilita un empaquetamiento eficiente y que típicamente poseen un tamaño de poro de entre 0.5 y 10⁵ nm, que corresponde al intervalo de tamaño efectivo de las moléculas poliméricas.²⁷

La separación de las moléculas ocurre por la penetración preferencial de moléculas de diferente tamaño dentro de los poros; las moléculas pequeñas son capaces de introducirse más fácilmente a través de los poros, a comparación de las moléculas de gran tamaño, así que la velocidad para atravesar la columna resulta ser menor. El flujo continuo de solvente nos conduce a la separación de las moléculas de acuerdo a su tamaño con moléculas grandes eluidas primero y moléculas pequeñas que requieren tiempos de elución mayores. De esta forma, el tiempo o más precisamente el volumen de elución (V_e) es inversamente proporcional al tamaño molecular.²⁷

Si el tamaño de poro es tan chico que no permita la penetración de ninguna molécula, o si por el contrario es tan grande que todas las moléculas puedan penetrar en su interior con la misma facilidad, la separación de las moléculas no se llevará a cabo.²⁷

Los requerimientos esenciales de la técnica son:²⁷

1. Sistema de suministro de solvente capaz de mantener un flujo a una velocidad lineal constante.
2. Columna de partículas de gel poroso capaz de producir la necesario separación por tamaño.
3. Sistema de inyección, capaz de suministrar pequeños volúmenes de soluciones de muestra sin alterar el flujo de solvente.
4. Sistema de detección para monitorear la salida de las columnas y proveer datos cuantitativos y posiblemente cualitativos de manera continua de las fracciones eluidas.
5. Sistema reproductor para trazar continuamente las salidas.

Además, la mayoría de los sistemas modernos de GPC incluyen un sistema automático de manipulación de datos para convertir a valores promedio.²⁷

Los tiempos de retención muestran una relación logarítmica con el peso molecular de manera que es esencial que la velocidad de flujo permanezca constante, a pesar de los cambios inevitables en la viscosidad de la solución entre muestra y muestra.²⁷

Una velocidad de flujo típica se encuentra dentro del intervalo de 0.01 y 10 ml/min. Las columnas son empacadas comúnmente con geles de estireno-divinilbenceno entrecruzados o de vidros porosos. Las columnas presentan dimensiones entre 30 y 60 cm de largo y 7.5 mm de diámetro y comúnmente son construidas de acero inoxidable.²⁷

A pesar de que en la GPC se separa moléculas de acuerdo a su tamaño molecular, con un resultado directo de una curva de distribución, la técnica no proporciona valores absolutos de peso molecular y se debe de realizar la calibración con estándares poliméricos de peso molecular conocido. Esta es una de las mayores limitaciones de la técnica, debido a la existencia de un número limitado de estándares que incluyen poliestireno, PMMA, poliisopreno, entre otros.²⁷

Para muestras polidispersas, los datos de GPC pueden ser utilizados directamente para determinar los diferentes promedios de peso molecular. Debido a que el cromatograma de GPC es un registro de la concentración del soluto a un tiempo o volumen de elución particular, estos datos pueden integrarse para dar una curva acumulativa de distribución de pesos la cuál es convenientemente normalizada para dar un peso total de la unidad. La

diferencial de esta curva nos da la distribución diferencial de pesos $W(M)$, la cuál puede ser expresada por:²⁷

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

En la que W_v representa la fracción peso eluida hasta un volumen V , por ejemplo con pesos moleculares menores a M . Además dW_v/dV representa la altura del cromatograma, mientras que $d(\log M)/dV$ representa el gradiente de la curva de calibración a un volumen V , de manera que si la curva de calibración es lineal, entonces este valor es una constante.²⁷

Los diferentes promedios de peso molecular se relacionan con $W(M)$ en la siguiente forma:

$$M_n = \frac{1}{\int_{M_1}^{M_2} \left(\frac{1}{M} \right) W(M) dM}$$

$$M_w = \int_{M_1}^{M_2} M W(M) dM$$

$$M_z = \frac{\int_{M_1}^{M_2} M^2 W(M) dM}{\int_{M_1}^{M_2} W(M) dM}$$

$$M_v = \left[\int_{M_1}^{M_2} M^\alpha W(M) dM \right]^{\frac{1}{2}}$$

En general si las diferencias en cuanto a tamaño entre los componentes de una sustancia son despreciables, entonces las diferencias esperadas en el volumen de elución serán también pequeñas. En términos generales la separación será más efectiva mientras la columna sea más grande, y la porosidad del gel utilizado permita que solamente uno de los componentes de la mezcla sea tan grande que no pueda infiltrarse completamente dentro de los poros.³⁹

4.7.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Diferentes propiedades térmicas como la capacidad calorífica, no son determinadas estadísticamente en un calorímetro adiabático, sino que se utiliza un calorímetro diferencial de barrido, que resulta comercialmente más disponible. Estos instrumentos operan calentando o enfriando una muestra de cierto material y una muestra de material inerte de referencia de similar capacidad calorífica total, a una determinada velocidad. Se registra ya sea la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, o la diferencia en la cantidad de energía necesaria para mantener ambas muestras a la misma temperatura.⁴⁰

Cuando la muestra presenta un cambio discreto en la capacidad calorífica, se muestra una discontinuidad en la línea base continua registrada en el aparato.⁴⁰

Estos instrumentos pueden ser calibrados para dar datos cuantitativos de C_p . El ΔC_p de la mayoría de los elastómeros, se encuentran en el rango de 0.1 cal/g en el valor de T_g , y los valores de C_p por arriba de T_g son del orden de 0.5 cal/g.

En esta técnica, el valor de T_g es una función de la velocidad de calentamiento. La porción del diagrama de DSC correspondiente a la identificación de T_g o T_m , resulta subjetivo en muchos casos, por lo que se recomienda para ser consistentes, realizar muestras de control de los materiales con los que se comparará el comportamiento de la muestra a analizar. Se pueden llegar a presentar casos en que una segunda corrida del material, ofrezca resultados distintos a los obtenidos en la primera corrida, manifestándose cambios en la capacidad calorífica distintos en ambos análisis. Esto se puede deber principalmente a las propiedades del mismo material, con respecto a los movimientos de orientación, modos vibracionales, relajamiento y rotación molecular.⁴⁰

Esto se ha interpretado como una función de la velocidad de calentamiento, la cual puede resultar mayor que la velocidad a la cuál las redes cristalinas puedan reacomodarse en un estado de equilibrio en una temperatura por arriba del valor de T_g . Cuando este reacomodo o expansión finalmente ocurre, cierta cantidad de calor es inmediatamente absorbida, provocando que se registre una endoterma. Si el barrido es repetido a una velocidad de calentamiento lo suficientemente chica, por debajo de la T_g , no se reproduce ninguna endoterma, provocándose en algunos casos exotermas. Sin importar que otra propiedad sea escogida para detectar el valor de T_g , el mismo tipo de comportamiento

dependiente del tiempo y la velocidad de calentamiento puede ser encontrado, por lo que se debe tener cuidado a la hora de interpretar los resultados.⁴⁰

Por mucho, los aspectos más comúnmente estudiados del valor de T_g con elastómeros son los efectos de cambios de composición en copolímeros y aditivos. A pesar de que un análisis de DSC resulta adecuado para la mayoría de dichos estudios, en algunos casos, sin embargo, los cambios en capacidad calorífica asociados con cambios significantes en una propiedad mecánica, son tan pequeños que su detección es muy complicada. En estos casos, si es posible, se recomienda la combinación de éste análisis con algún método de determinación dinámica de propiedades mecánicas.⁴⁰

Esta técnica, junto con las diferentes técnicas termoanalíticas, como el análisis térmico diferencial (DTA), mediciones de expansión térmica y análisis termomecánico, han resultado útiles e importantes en diferentes estudios sobre la morfología y la constitución intermolecular de muchos materiales, principalmente elastómeros.

De manera general la técnica puede ser rápidamente visualizada con la siguiente tabla:

Técnica de caracterización	Variables medibles	Símbolo y unidades	Principio de operación
Calorimetría diferencial de barrido o Calorimetría adiabática	Calor de fusión Fracción cristalina Capacidad calorífica Temperatura de transición vítrea Temperatura de fusión	ΔH_f (cal/g) f_c, W_c C_p (cal/g C) T_g T_m	Los calores obtenidos son asociados con transiciones y son comparados con aquellas transiciones presentes en el cristal puro.

5. TRABAJO EXPERIMENTAL

El número de variables a examinar en el estudio de la hidrogenación de polímeros es relativamente grande. Factores tales como el tipo de monómeros, el método de polimerización y el peso molecular, influyen de manera considerable en las propiedades de los materiales hidrogenados.¹ Por lo tanto es necesario plantear una estrategia, que nos permita analizar la influencia de las variables más importantes del proceso, para tener una visión más amplia de las condiciones óptimas de reacción y de las bondades o desventajas del sistema catalítico seleccionado.

5.1. ESTRATEGIA

A partir de la revisión bibliográfica, identificamos las siguientes variables como determinantes en el porcentaje de saturación obtenido:

1. Tipo de catalizador.

Se ha seleccionado un sistema catalítico homogéneo, basado en una sal de metal de transición y un compuesto alquil litiado; se utilizaron acetil acetato de Níquel como especie activa y n-Butil Litio.

2. Presión y alimentación de hidrógeno.

Se ha seleccionado una alimentación de hidrógeno constante, manteniendo la presión de alimentación en 40 psi; con lo cuál se elimina la dependencia de la velocidad de hidrogenación respecto de dicho elemento.

3. Preparación del catalizador.

Para la preparación del catalizador se deben tomar en cuenta: La cantidad relativa de sal de metal de transición (acetil acetato de Níquel) y la del co-catalizador o promotor (n-Butil Litio).

4. Peso molecular del polibutadieno.

Para analizar el efecto del peso molecular en el porcentaje de saturación obtenido, se investigó el intervalo de peso molecular número promedio (M_n) entre 10 000 y 50 000 g/gmol aproximadamente.

5. Temperatura de reacción.

Se analizan resultados en el intervalo de temperaturas de 50 C a 80 C. Dicho intervalo de temperaturas nos permite evitar reacciones indeseables de entrecruzamiento o rompimiento de las cadenas poliméricas.

6. Tiempo de reacción.

En la mayoría de los casos se ha determinado experimentalmente el tiempo de reacción para el cual el grado de saturación prácticamente se mantiene constante. Se ha estipulado un tiempo de 4 horas como el tiempo de reacción adecuado.

7. Relación solvente/monómero.

Se trabajó en una relación 10/1 de solvente/monómero, para tener un buen control sobre la velocidad de reacción, la exotermia de la reacción y la viscosidad de la solución polimérica.

Es importante recalcar que para fijar el valor de las variables anteriores, se tomó en cuenta los valores correspondientes reportados en la literatura y en trabajos anteriores realizados en este laboratorio²⁵.

Por lo tanto, en el presente estudio se analiza la influencia de estas variables en el desarrollo de la reacción de hidrogenación de polibutadienos obtenidos vía polimerización aniónica en solución. Así la selección de las de las condiciones más favorables de reacción empleadas, resulta como una consecuencia de este análisis.

5.2. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

Como ya se ha planteado, todo el trabajo experimental parte de la definición de las variables propuestas en la estrategia de trabajo, basándonos en las condiciones de reacción óptimas descritas en trabajos anteriores, las cuales forman el punto de partida para nuestro análisis.

Con el propósito de obtener polibutadienos de peso molecular promedio de 10 000 a 50 000 g/gmol con una polidispersidad relativamente pequeña (Polidispersidad < 1.05) y microestructura controlada, se llevó a cabo la polimerización aniónica en solución de butadieno. Los principales componentes del sistema de reacción fueron los siguientes:

Proceso : Polimerización aniónica en solución.

Disolvente : Ciclohexano

Monómero : 1,3 Butadieno

Iniciador de polimerización : n- Butil litio

Indicador : 1,10 Fenantrolina.

Tiempo de reacción : a consumo del monómero

Temperatura de reacción: 70 C

Relación solvente/monómero: 10/1

Agente modificador: N,N,N',N'-tetrametilendiamina (TMEDA)

Todos los materiales empleados en este trabajo fueron proporcionados por Industrias Negromex S.A. de C.V. (INSA).

Las condiciones de reacción anteriores fueron aplicadas una vez que el sistema se consideraba totalmente libre de impurezas, humedad o venenos. Con esta finalidad, se procuró que tanto el solvente como el monómero estuvieran secos y libres de impurezas, ya que éstas pueden inhibir, retardar o incluso impedir la acción del iniciador utilizado. Para ello se instaló un sistema de columnas empacadas con malla molecular # 3 y alúmina activada, por medio de las cuales tanto el monómero como el solvente utilizado fueron

purificados antes de ser alimentados al reactor de polimerización. La utilización de malla molecular y alúmina, así como la utilización de atmósferas inertes de nitrógeno para tratar a todos los reactivos utilizados, son practicas comunes que nos permitirán un mejor control sobre la reacción, evitando reacciones laterales o resultados indeseables por la presencia de impurezas en el sistema de reacción.

Antes de iniciar la reacción, el reactor debe de estar completamente libre de humedad, y bajo una atmósfera inerte; en nuestro caso se utilizó nitrógeno UAP (LINDE). Una vez adicionados los reactivos, se procede a realizar la titulación de los venenos que pudieran estar presentes en el sistema reaccionante.²⁴ Para ésto, después de adicionar el solvente al reactor, se adiciona un volumen conocido de indicador de 1,10 Fenantrolina (2 ml) , presentándose en la solución una ligera coloración amarilla, posteriormente se añaden pequeños volúmenes de n-Butil Litio, hasta que la solución se tome ligeramente rojiza y mantenga dicha coloración con el tiempo, instante en el cuál se establece que el sistema se encuentra libre de venenos, debiéndose registrar la temperatura y la presión del sistema.

Posteriormente se procede a añadir el monómero (1,3-butadieno), produciéndose un aumento considerable en la presión del sistema, y perdiéndose totalmente la coloración parda de la solución, lo cuál indica la presencia de venenos en dicho monómero; para eliminarlos se procede de manera idéntica que en la titulación de los venenos del solvente, añadiendo volúmenes pequeños de n-Butil Litio, hasta que la solución vuelva a adquirir la coloración ligeramente rojiza que se mantenga constante con el tiempo, instante en el cuál se establece que el sistema se encuentra finalmente libre de venenos y listo para iniciar la reacción de polimerización.

Las adiciones de los materiales que se utilizan en volúmenes relativamente pequeños se realizan a través de un séptum, mediante la utilización de micro jeringas. Dichas jeringas deben ser previamente purificadas, para lo cual se lavan con ciclohexano. Para adicionar los volúmenes de solvente y monómero necesario se utiliza el tablero de distribución mencionado posteriormente, utilizando nitrógeno de alta pureza para su manejo, así como también para las operaciones de purga y muestreo del reactor.

Una vez que el sistema se encuentra libre de venenos, se procede a añadir la cantidad necesaria de iniciador (n-Butil Litio). De acuerdo a las condiciones de reacción, los polímeros obtenidos presentaron aproximadamente la siguiente microestructura con bajo contenido de vinilos (50% enlaces Trans, 10 % enlaces Vinilos y 40 % enlaces Cis) o con alto contenido de vinilos (40 % Trans, 50 % Vinilos y 10 % Cis).

La relación solvente/monómero fue establecida en base volumen, y es importante para el control de la viscosidad de la solución polimérica al final de la polimerización, además de permitir el control sobre la exotermia de la reacción, permitiéndonos monitorear el transcurso de la misma mediante cambios ligeros en la temperatura del sistema.

Por las características inherentes de la polimerización aniónica, el peso molecular aproximado, fue calculado mediante la siguiente fórmula, la cuál ya había sido planteada anteriormente:

$$(Mn)_{polimero} = \text{masa de monómero} / \text{moles de iniciador}$$

En la que tanto la masa de monómero como los moles de iniciador adicionados inicialmente son conocidos.

Una vez consumido el monómero, lo cual se determinaba al momento en que la presión del reactor era constante y muy cercana a la presión registrada antes de adicionar el 1,3-butadieno, se procedía a tomar muestra del polímero obtenido. Cada una de las muestras obtenidas, fueron desactivadas con alguna sustancia donadora de protones, que desactive al carbanión de la cadena, y protegidas con la adición de alguna sustancia que impida la degradación del polímero.

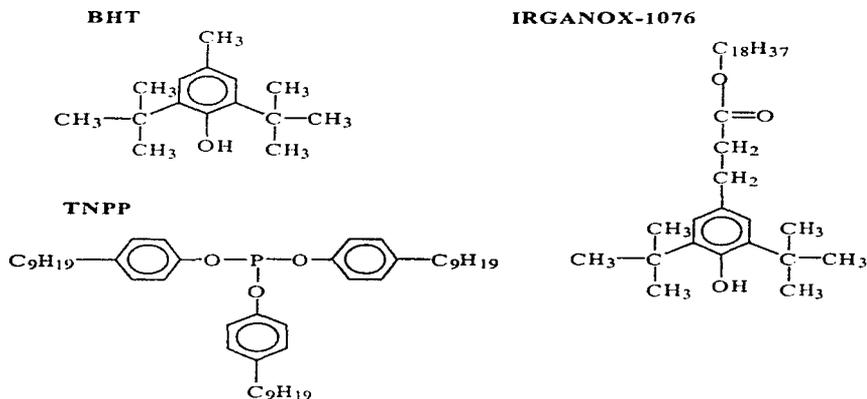
La utilización de 2-propanol con la finalidad de eliminar los centro aniónicos activos de las cadenas poliméricas, esto es desactivar o “matar” al polímero, ya había sido reportada con anterioridad¹⁹, dicha adición fue utilizada tanto en el polímero inicial como en los polímeros total y parcialmente hidrogenados.

El Isopropanol fue añadido de acuerdo a la siguiente relación:

$$1.2 \text{ mol isopropanol} / \text{mol } n\text{-Butil Litio (adicionado activo)}$$

Debido a que los dobles enlaces son activados por grupos alquílicos, resultan muy susceptibles a ser atacados, por ejemplo por medio de reacciones de oxidación, por lo que el polímero y el correspondiente material hidrogenado, son fácilmente degradables. Debido a esto, sustancias protectoras tales como antiozonantes y antioxidantes fueron añadidas, con la finalidad de ajustar las propiedades del material polimérico final.⁷

Los antioxidantes utilizados fueron Butil hidroxi tolueno (BHT), Irganox-1076 y Trionil fenil fosfina (TNPP), cuyas estructuras moleculares son las siguientes:



La adición de antioxidantes se realizó de acuerdo con la siguiente relación:

0.8 g de antioxidante/100g de polímero.

5.3. HIDROGENACIÓN

Como se mencionó anteriormente las reacciones de hidrogenación fueron llevadas a cabo variando algunos de los parámetros determinantes de la reacción, para estudiar su efecto sobre el porcentaje de saturación.

Una consideración importante en la selección de las condiciones óptimas de reacción, es que se prefieren las condiciones relativamente "suaves", es decir temperaturas y presiones bajas, con la finalidad de prevenir reacciones laterales indeseables, tal como entrecruzamiento o escisión de las cadenas poliméricas, lo que puede causar modificaciones considerables en las propiedades del polímero.

En este sentido es ventajosa la utilización del catalizador homogéneo, por la gran actividad y selectividad que presentan los metales de transición en condiciones "suaves" de reacción.²¹

5.3.1. CONDICIONES DE REACCIÓN

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, las condiciones de reacción seleccionadas para la reacción de hidrogenación fueron las siguientes:

Sal de metal de transición: Acetil acetato de Níquel

2.5 mmol Sal /100g polímero

Co-catalizador: n- Butil Litio

3 mmol Co-catalizador / mmol sal de metal de transición

Alimentación de hidrógeno : Constante con una presión de hidrógeno de 40 psi

Peso molecular (Mn) del polibutadieno : 10 000 g/gmol a 50 000 g/gmol

Relación solvente/monómero: 10 / 1

Temperatura inicial : 50 C a 80 C

Tiempo de reacción : 4 hrs

El n-Butil Litio utilizado se recibió de Lithco, S.A., mientras que el acetil acetato de Níquel fue de marca Merck de una pureza de 98 %.

5.3.2. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Para preparar el catalizador de hidrogenación se debe de pesar la cantidad necesaria de sal de metal de transición, de acuerdo a las relaciones descritas anteriormente, posteriormente adicionar 50 ml. de ciclohexano, el cuál debe de encontrarse completamente limpio, libre de venenos, ya sea utilizando ciclohexano destilado o ciclohexano titulado al cuál se la ha previamente pasado por las columnas de malla molecular y de alúmina.

Esta solución es calentada un poco para facilitar la solubilidad de la sal, posteriormente se adiciona lentamente el co-catalizador (n-Butil Litio), poco a poco esta solución se va oscureciendo hasta tomar una coloración negra. Finalmente esta solución se calienta un poco para proceder a adicionarla al reactor. Es recomendable calentar la jeringa que se va a utilizar para adicionar el catalizador, para evitar algún problema de condensación al momento de la inyección.

La adición del catalizador se realiza a través de un séptum, directamente a la solución polimérica, una vez finalizada la reacción de polimerización. Durante la adición del catalizador, es necesario vigilar que la presión del reactor no sea mayor a 15 psi, para facilitar la adición del catalizador, ya que esto se hizo mediante micro jeringas, las cuales pueden dejar de funcionar satisfactoriamente a presiones moderadas.

El calentamiento del reactor se realizaba previo a la alimentación de reactivos, por medio de un baño de temperatura constante, el cual esta conectado al serpentín interior del reactor, por lo que es posible tener un control adecuado de la temperatura del sistema reaccionante, ya que se puede añadir o retirar con cierta facilidad calor al sistema, lo que representó una ventaja notable en la realización de los estudios cinéticos.

Se ha seleccionado una alimentación continua de hidrógeno, para saturar la fase gaseosa del sistema reaccionante y evitar que el hidrógeno sea el reactivo limitante, en lugar de las dobles ligaduras del polímero, considerando el posible problema de transferencia del hidrógeno en la solución polimérica, a pesar de que éstos ya han sido reducidos al utilizar un sistema homogéneo de reacción.

La muestra del polímero precursor fue tomada antes de adicionar el catalizador de hidrogenación. En algunos casos se obtuvieron muestras a diferentes tiempos de reacción, cada una de las cuales, al igual que la muestra final, fueron desactivadas con isopropanol y

protegidas con la adición de los antioxidantes, como ya se indicó, para impedir la degradación del polímero.

Después de la hidrogenación es común añadir una solución diluida de ácido clorhídrico al producto de reacción con el efecto de promover la descomposición y remoción del catalizador.⁹ En este trabajo se utilizó ácido clorhídrico (HCl, solución 1.1 M) en la siguiente proporción:

$$6 \text{ mol HCl/ mol de catalizador} \\ \text{moles de catalizador} = \text{moles de sal} + \text{moles de co-catalizador}$$

Las reacciones se llevaron a cabo durante un periodo de 4 horas, el cual fue establecido en base a lo reportado en trabajos anteriores^{22,25}; sin embargo, se observó que la reacción llega a un valor muy cercano de su conversión final en un periodo aproximado de una hora, como se mostrará posteriormente en la sección de Resultados Experimentales.

5.4. EQUIPO

El sistema utilizado en la reacción de polimerización y en la posterior hidrogenación del material polimérico obtenido, de manera general consiste de un reactor de vidrio marca Chemco, con capacidad de 1.5 L, con condiciones de operación máximas de 150 C y 100 psi de temperatura y presión, respectivamente.

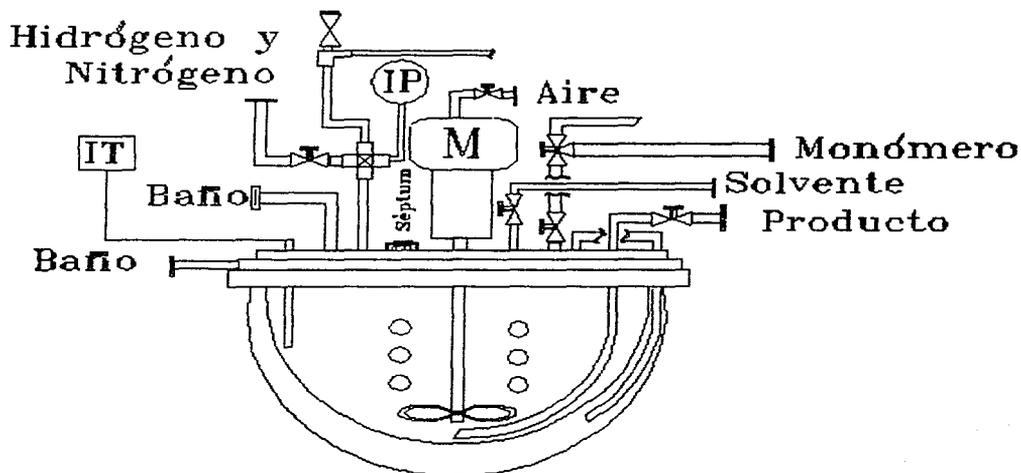
Como ya se mencionó, el reactor cuenta con un serpentín interior a través del cuál fluye el medio de calentamiento y esta conectado a un baño de temperatura constante. La temperatura del interior del reactor es registrada a través del indicador digital del baño de temperatura, además de la lectura directa del indicador de temperatura. El reactor se calienta o enfría, según sea el caso, intercambiando calor con el exterior por medio de su serpentín interior y de su chaqueta. Ambos están conectados al baño que permite un control de temperatura de ± 1 C, con un gasto de agua, que fue el líquido de intercambio térmico, de 10 L/min, lo cuál permite controlar la temperatura de polimerización e hidrogenación dentro de los límites permitidos (< 100 C)

El reactor cuenta además con un motor de velocidad variable, el cuál mueve la flecha donde se hallan las propelas de agitación; es operado mediante alimentación directa de las líneas de aire disponibles en el laboratorio.

Como dispositivo de seguridad el reactor cuenta con una válvula de alivio, calibrada a operar a 60 psi. Para facilitar el mantenimiento del reactor, se tiene un gato hidráulico, que permite ascender o descender el reactor.

La presión del interior del reactor se conoce mediante un indicador de presión. El reactor cuenta con líneas independientes para la alimentación de ciclohexano y 1,3 Butadieno respectivamente, además de contar con un tubo buzo, a través del cual se realiza la descarga de productos. Además existe una línea específica para la alimentación de nitrógeno, que permite presurizar o despresurizar el reactor. Por medio de esta misma línea, en la etapa de la reacción de hidrogenación, se alimenta al reactor el hidrógeno, previa manipulación adecuada del tablero de distribución.

Se muestra a continuación un esquema del reactor utilizado:



Las letras indicadas tienen el siguiente significado:

M = Motor de velocidad variable

IT = Indicador de temperatura

IP = Indicador de presión

Este reactor, como ya se menciono anteriormente, forma parte de un sistema de polimerización, que incluye un tablero de distribución en el cuál se localizan las válvulas necesarias para llevar a cabo las operaciones de purificación y distribución de los reactivos utilizados (monómero y solvente), incluyendo además medidores de presión y medidores volumétricos de los reactivos. El sistema presenta el acoplamiento del reactor con el sistema de distribución y dosificación de los reactivos, la tubería utilizada en todas las conexiones es de acero, con un diámetro de 1/4".

Es importante recalcar que antes de proceder a realizar cualquier reacción en el sistema, es necesario realizar una prueba de hermeticidad en el reactor. Antes de adicionar cualquier reactivo, con el reactor limpio y vacío, se debe de presurizar el sistema a una presión superior a la que se piensa operar, para de esta manera asegurar el buen funcionamiento del reactor durante la experimentación planeada. Se recomienda además, la revisión de todas las líneas de distribución de reactivos, procurando realizar una inspección minuciosa en las líneas que transportan hidrógeno, debido a que como la alimentación de hidrógeno al sistema reaccionante se realiza de manera constante, la existencia de una fuga, tanto en el reactor como en las líneas, puede representar una posibilidad latente de accidente, cuestión que debe de evitarse al máximo. Posterior a la prueba de hermeticidad, se procede a la alimentación de reactivos, con las precauciones necesarias.

El diagrama de flujo del sistema se muestra a continuación, y las letras que indican las partes principales tienen el siguiente significado:

D = Desfogue

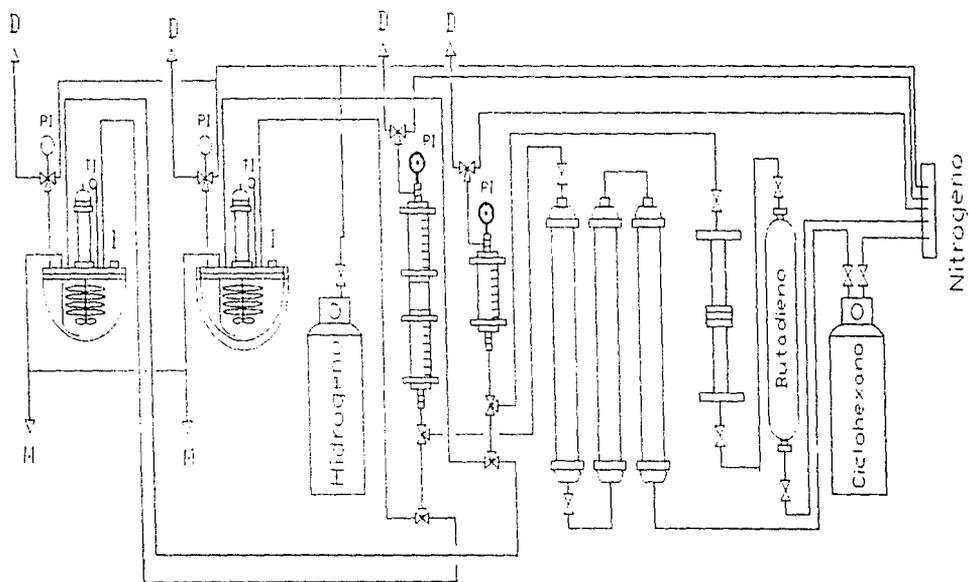
TI = Indicador de temperatura

M = Muestreo

I = Inyección

PI = Indicador de presión

SISTEMA DE POLIMERIZACION E HIDROGENACION DE POLIMEROS ANIONICOS EN SOLUCION



5.5. CARACTERIZACIÓN

5.5.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La determinación del grado de saturación o hidrogenación de las dobles ligaduras del polibutadieno se hizo mediante el análisis por espectroscopía de infrarrojo, para determinar cuantitativamente la composición de los materiales total y parcialmente hidrogenados. Además de que esta técnica permite determinar el grado de saturación nos proporciona directamente la microestructura de cada una de las muestras. El análisis espectroscópico de infrarrojo se realizó en solución, utilizando una celda de ventanas de KBr con un separador entre ellas de 0.5 mm de espesor y empleando disulfuro de carbono como solvente. La preparación de la muestra se realiza pesando 0.115 gramos de polímero aproximadamente y se deposita en un matraz aforado de 10 ml., el cual se afora una vez que se logró la disolución completa del polímero. Una vez que la celda de ventanas de KBr es armada, únicamente se lava con suficiente disulfuro de carbono para arrastrar posibles restos de muestras anteriores y no se desarma hasta que se haya terminado de analizar todas.

5.5.2. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

El análisis por medio de cromatografía de permeación en gel nos permitirá observar si existen cambios en el peso molecular de las cadenas poliméricas debido a la reacción de hidrogenación. Además de esto, nos permitirá obtener información relacionada con el efecto del peso molecular sobre el grado de saturación, así como analizar la exactitud del proceso de polimerización, comparando el peso molecular obtenido con esta técnica con el correspondiente peso molecular calculado a partir de los datos de la síntesis del polímero.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Se debe de tener en mente que, dependiendo de la temperatura de operación y de la concentración de la muestra polimérica, se han dado casos⁹ en donde la distribución de pesos moleculares, y en general todo el análisis por medio de GPC, de polímeros altamente hidrogenados no puede obtenerse, debido a la baja solubilidad a bajas temperaturas de dichos polímeros.

5.5.3. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

El análisis térmico diferencial, hecho por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), permitirá analizar la influencia de la reacción de hidrogenación sobre el comportamiento térmico de los polímeros obtenidos, por medio de la relación entre la composición del polímero, como función del grado de saturación, y el valor de la temperatura de transición vítrea. (Tg). Esto, además de analizar la hidrogenación de materiales poliméricos con diferentes microestructuras, obtenidos mediante la utilización de agentes modificadores.

6. RESULTADOS

De acuerdo con la estrategia planteada en la sección anterior, se han propuesto una serie de pruebas que van a permitir analizar la influencia de algunas variables del proceso de hidrogenación; tales como la cantidad de sal de metal de transición y co-catalizador que forman el catalizador, el peso molecular del polibutadieno y la temperatura de reacción; manteniéndose constantes algunas otras variables como la presión de hidrógeno (40 psi), el tipo de catalizador, el tiempo máximo de reacción y la relación solvente/monómero.

En la Tabla 6.1 se presentan las variables que se investigaron, indicando el inciso en donde se muestran los resultados correspondientes.

Tabla 6.1

Variable a analizar	Pruebas a realizar y su objetivo principal
Catalizador	<ol style="list-style-type: none"> 1. Influencia de la cantidad de sal de metal de transición (acetil acetato de Níquel) en la actividad del catalizador.(6.2.) 2. Influencia de la cantidad de co-catalizador (n-Butil Litio) en la actividad del catalizador.(6.3.)
Peso molecular.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Para analizar como influye el peso molecular del polibutadieno en la capacidad hidrogenante del catalizador, en términos del grado de hidrogenación en polibutadienos con pesos moleculares de 10,000 a 50,000 g/gmol.(6.4.) 2. <i>Análisis de GPC de algunas muestras.</i> Para analizar el efecto de la reacción de hidrogenación sobre el tamaño de las cadenas poliméricas, en relación con el polibutadieno inicial.(6.6.)
Temperatura de reacción.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Para analizar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de hidrogenación. (6.5.) 2. Estudio cinético de la reacción de hidrogenación, con la finalidad de obtener los valores de orden de reacción y energía de activación, relacionándolos con la actividad del sistema catalítico utilizado.(6.8.)
Análisis Térmico Diferencial. (DSC)	Para analizar la influencia de la microestructura del polibutadieno inicial en las propiedades térmicas de los materiales obtenidos, y su influencia en el desarrollo de la reacción de hidrogenación. (6.7.)

6.1. CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE SATURACIÓN

El grado de hidrogenación puede ser expresado como el porcentaje de dobles enlaces que han sido hidrogenados, con respecto a la cantidad total de dobles enlaces presentes en el polímero inicial sin hidrogenar.⁷

Los porcentajes de saturación se calcularon de los valores obtenidos del análisis de espectroscopia de infrarrojo. Del espectro obtenido para cada muestra, se analizan las señales correspondientes a los enlaces tipo 1,4 Trans y a los correspondientes a los enlaces tipo 1,2-Vinilos. Los enlaces Cis se calculan generalmente por diferencia, debido a que su señal no se encuentra perfectamente definida en el rango de número de onda escogido, porque se traslapan con señales correspondientes a los grupos $-CH_2-$.

Es por esto que el grado de saturación se determinará únicamente con las lecturas obtenidas para los enlaces Trans y Vinilos, mediante la comparación de las señales de absorbancia o absorbencia de los polímeros precursores, y los hidrogenados.

El análisis de infrarrojo fue desarrollado bajo las siguientes condiciones:

1. La concentración de polibutadieno en CS_2 fue de 0.0115 g/ml; dicha concentración se determinó directamente de trabajos anteriores²⁵, en donde se realizaron pruebas a diferentes concentraciones, seleccionando este valor porque permitía obtener resultados mas adecuados a los obtenidos con menores concentraciones, además de permitir mayor facilidad al disolver el material polimérico con esta concentración que al utilizar concentraciones mayores.

2. El análisis se realizó en absorbancia o absorbencia, analizando el intervalo comprendido entre 1100 y 450 en número de onda, en el cuál se pueden observar claramente las señales correspondientes a las dobles ligaduras 1,4-Trans y 1,2-Vinilos.

Señal Trans $\approx 966 \text{ cm}^{-1}$

Señal Vinilos $\approx 910 \text{ cm}^{-1}$

Para el cálculo de la composición de cada muestra se utilizó una muestra de referencia, correspondiente a un polímero comercial, cuya composición era de 49% de enlaces Trans y 10 % de enlaces vinilos. El análisis de esta muestra estándar permite calcular el valor del factor de absorptividad de cada tipo de doble enlace, de acuerdo con las siguientes ecuaciones³¹:

$$F_{TRANS} = \frac{(\% TRANS) \cdot m}{A_{TRANS}}$$

$$F_{VINILOS} = \frac{(\% VINILOS) \cdot m}{A_{VINILOS}}$$

en las que F es el factor de absorptividad, m es la masa de polímero de referencia utilizada en la preparación de la solución, A es el valor de la absorbancia o absorptividad determinada experimentalmente para cada uno de los enlaces presentes, y el porcentaje es el correspondiente para cada tipo de enlace, siendo conocido en este caso.

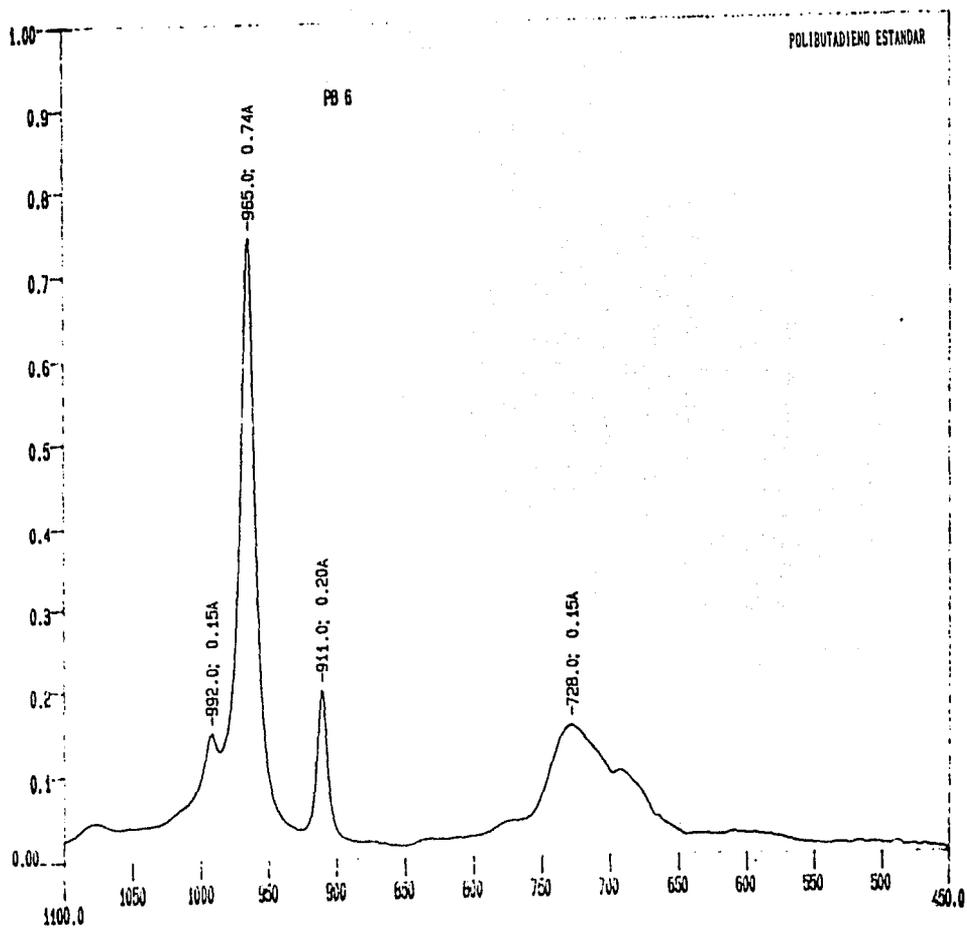
Con los valores obtenidos de F_{TRANS} y $F_{VINILOS}$ se puede determinar la composición de las muestras problema, mediante la aplicación de las siguientes ecuaciones:

$$\% TRANS = \frac{A_{TRANS} \cdot F_{TRANS}}{m}$$

$$\% VINILOS = \frac{A_{VINILOS} \cdot F_{VINILOS}}{m}$$

en las que A_{TRANS} y $A_{VINILOS}$ corresponden a los valores de la absorbancia o absorptividad de los enlaces 1,4-Trans y 1,2-Vinilos polímero problema, m es la masa de polímero utilizada en la preparación de la solución, mientras que %TRANS y %VINILOS son los porcentajes correspondientes a cada tipo de enlace.

A continuación se presenta la gráfica correspondiente al espectro de infrarrojo de un polibutadieno estándar, donde se observa como se definen perfectamente las señales correspondientes a los enlaces 1,4-Trans y 1,2-Vinilos, localizadas en 965.0 cm^{-1} y 911.0 cm^{-1} respectivamente.



CH-1

Una vez determinada la composición de las muestras se procede al cálculo del porcentaje de saturación, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% Sat. TRANS = 100 \times \left[\frac{(\% TRANS)_P - (\% TRANS)_M}{(\% TRANS)_P} \right]$$

$$\% Sat. VINILOS = 100 \times \left[\frac{(\% VINILOS)_P - (\% VINILOS)_M}{(\% VINILOS)_P} \right]$$

En las que el subíndice P se refiere al polímero precursor, mientras que el subíndice M se refiere a la muestra que se está evaluando.

Para realizar el cálculo del porcentaje total de saturación se debe de ponderar la contribución de cada tipo de enlace en la saturación global, lo cual se realiza mediante las siguientes ecuaciones.

$$W_{TRANS} = \left[\frac{(\% TRANS)}{(\% TRANS) + (\% VINILOS)} \right]_P$$

$$W_{VINILOS} = \left[\frac{(\% VINILOS)}{(\% TRANS) + (\% VINILOS)} \right]_P$$

Nuevamente el subíndice P se refiere al polímero precursor. Cabe recalcar que las saturaciones consideradas son solo las correspondientes a los enlaces 1,4-Trans y 1,2-Vinilos, debido a que son las que se encuentran perfectamente definidas.

Una vez calculados estos términos la expresión para calcular la saturación global es simplemente:

$$\% Sat. GLOBAL = (\% Sat. TRANS) \cdot W_{TRANS} + (\% Sat. VINILOS) \cdot W_{VINILOS}$$

Así, mediante las expresiones anteriores, podemos determinar el porcentaje de saturación obtenido para cada muestra, simplemente con el análisis de infrarrojo en solución discutido anteriormente. Con estas ecuaciones, se obtuvieron todos los valores reportados a continuación.

6.2. VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE SAL DE METAL DE TRANSICIÓN (ACETIL ACETONATO DE NÍQUEL)

Para analizar la influencia de la cantidad de sal de metal de transición (acetil acetato de Níquel) en la preparación del catalizador de hidrogenación, se realizaron diferentes reacciones en las cuales se mantuvieron constantes los demás parámetros de importancia para este estudio, tales como: la relación de co-catalizador/sal, la temperatura de reacción y el peso molecular. En todas las reacciones reportadas la alimentación de hidrógeno fue constante, manteniendo una presión de 40 psi; el tiempo de reacción máximo fue de 4 horas, aunque se analizaron muestras a varios tiempos de reacción, para investigar el desarrollo de la hidrogenación.

Es importante mencionar que un porcentaje de saturación superior al 50% se considerará como atractivo, es decir que se buscan condiciones de reacción que permitan que la mitad de los dobles enlaces presentes en el polímero inicial o precursor, sean convertidos en enlaces sencillos, mediante la saturación.

Inicialmente, se intentó analizar sistemas con un peso molecular relativamente bajo, con un valor aproximado de peso molecular de 10 000 g/gmol. Inicialmente se utilizó la cantidad de acetil acetato de Níquel reportada como óptima en la literatura (2.5 mmol de sal/100 g de polímero). Partiendo de esta se aumentó la cantidad de sal en un 50% y en un 100%. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 6.2.1.:

A. Pesos moleculares relativamente bajos.

P.M. = 10 000 g/gmol

Temperatura = 70 C

Tiempo de reacción= 4 hrs.

Tabla 6.2.1. Bajo peso molecular. Formulación básica del catalizador y Porcentajes de saturación.

mmol sal/100 g polímero	mmol Co-catalizador /mmol sal	R (mmol BuLi total/mmol sal)	% saturación TRANS	% saturación VINILOS	% saturación GLOBAL
2.5	3	3.0040	5.76	21.09	9.24
3.75	3	3.0026	30.66	47.05	33.14
5	3	3.0020	54.10	84.37	58.76

Se puede observar claramente que el aumento en Níquel, provoca un aumento considerable en el porcentaje de saturación obtenido. Cabe mencionar que en todas estas reacciones la saturación obtenida para los dobles enlaces de tipo Vinilos es considerablemente superior a la que se obtiene para los enlaces Trans, llegando a una saturación considerablemente alta en la tercera reacción. Esto es una clara evidencia de la selectividad del catalizador homogéneo hacia la hidrogenación de ese tipo de enlaces. Sin embargo, se observa que la saturación obtenida con la cantidad reportada en la literatura es muy baja (9.24%), obteniéndose un porcentaje de saturación moderadamente atractivo (58.76%) hasta que se utiliza el doble de la cantidad reportada como óptima en trabajos anteriores. Cabe mencionar que el valor de la constante *R*; definida como el cociente del Total de *n*-Butil Litio adicionado (como iniciador de polimerización y como co-catalizador) y la sal de metal de transición; disminuye con el aumento de la cantidad de acetil acetato adicionado, correspondiendo a mayores porcentajes de saturación.

Debido a que este sistema requiere de cantidades de sal relativamente grandes para alcanzar saturaciones atractivas (5 mmol de sal/100 g de polímero), se investigaron sistemas con menor cantidad de sal, lo que también nos permitió analizar la magnitud del problema de transferencia de masa del hidrógeno en el seno de la solución polimérica y su

relación con la cantidad de sal de metal de transición adicionada; así como investigar el efecto de la cantidad de sal de metal de transición en polímeros con características más similares a las de los polímeros comerciales.

Por lo que respecta a polibutadienos con un peso molecular relativamente mayor

(25 000 g/gmol), a los que denominamos polímeros con pesos moleculares medianos, los resultados obtenidos en esta segunda serie de reacciones se reportan a continuación en la Tabla 6.2.2.:

- : **B. Pesos moleculares medianos.**
- P.M. = 25 000 g/gmol
- Temperatura = 70 C
- Tiempo de reacción= 4 hrs.

Tabla 6.2.2. Peso molecular mediano. Formulación básica del catalizador y Porcentajes de saturación.

mmol sal/100 g polímero	mmol Co-catalizado r/mmol sal	R (mmol BuLi total/mmol sal)	% saturación TRANS	% saturación VINILOS	% saturación GLOBAL
1.875	3	3.0021	2.59	3.65	2.82
2.5	3	3.0016	11.41	17.47	12.31
3.75	3	3.0010	65.67	89.44	69.31
5	3	3.0008	73.28	99.06	77.24

En este caso observamos que los porcentajes obtenidos son mayores que los correspondientes para polímeros de bajo peso molecular. Para esta serie de reacciones, se continúa observando que la saturación de enlaces Vinilos es considerablemente mayor, obteniéndose una saturación prácticamente total al utilizarse 5 mmol de sal/100 g de polímero. Además cabe mencionar que la cantidad necesaria para lograr una saturación adecuada es menor que para el caso anterior. Incluso para el sistema con la cantidad tomada como referencia (2.5 mmol de sal /100 g de polímero), a pesar que la saturación obtenida es muy baja resulta mayor que la obtenida en la serie de reacciones anterior.

Este comportamiento nuevamente se relaciona con una disminución de R , a medida que se incrementa la cantidad de sal de metal de transición adicionada. Más aún, en este caso todos los valores de R , son menores que la mayoría de los del caso anterior, correspondiendo a mayores porcentajes de saturación. Esto de alguna manera puede explicar la obtención de porcentajes de saturación mayores en polibutadienos de mayor peso molecular, como se discutirá posteriormente. Por otra parte, el material obtenido después de la hidrogenación, en la última de estas pruebas, localizado en el cuarto renglón, presenta un porcentaje de saturación muy adecuado, y restaría analizar si presenta propiedades de resistencia y térmicas mejoradas con respecto al polímero precursor.

Posteriormente, se realizó una serie de reacciones con polímeros de peso molecular mayor (50 000 g/gmol), a los que se denominó de alto peso molecular. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 6.2.3., mientras que los espectros de infrarrojo correspondientes a esta serie de reacciones se encuentran en el APÉNDICE (Capítulo 8):

: C. Pesos moleculares relativamente altos.

P.M. = 50 000 g/gmol

Temperatura = 70 C

Tiempo de reacción= 4 hrs.

Tabla 6.2.3. Alto peso molecular. Formulación básica del catalizador y Porcentajes de saturación.

mmol sal/100 g polímero	mmol Co-catalizador/mmole sal	R (mmol BuLi total/mmole sal)	% saturación TRANS	% saturación VINILOS	% saturación GLOBAL
1.875	3	3.0010	35.13	68.75	40.29
2.5	3	3.0008	68.3	96.38	74.78
3.75	3	3.0005	77.64	80.51	78.10

Se esperaba obtener mejores porcentajes de saturación con menores cantidades de sal de metal de transición, así como corroborar el comportamiento selectivo del sistema catalítico homogéneo utilizado.

Analizando los resultados obtenidos, se observa que se mantiene la tendencia en cuanto a que un aumento en la capacidad hidrogenante del catalizador corresponde a una mayor cantidad de acetyl acetato de Níquel. En este caso incluso observamos que se obtiene una saturación muy atractiva, superior al 70 %, incluso utilizando la cantidad de referencia, en donde se observa una saturación de enlaces vinilos casi total, lo que corresponde al comportamiento observado anteriormente. Sin embargo, al utilizar mayor cantidad de sal, a pesar de que se obtiene un porcentaje de saturación muy atractivo, incluso mayor a cualquier porcentaje obtenido en el desarrollo de esta prueba, observamos que la diferencia entre la saturación obtenida para enlaces tipo Vinilos y la correspondiente a enlaces tipo Trans, ya no es tan marcada, e incluso la saturación particular para enlaces vinilos es menor que en el caso anterior, lo que nos indica que en este sistema la adición de mayor cantidad de especie activa, provocó una disminución en la selectividad del catalizador. Este comportamiento ya había sido reportado por algunos autores, en donde mencionan que en algunos casos el aumento en la cantidad de catalizador puede provocar efectos indeseables sobre la selectividad.⁴

Nuevamente se observa que la obtención de mayores porcentajes de saturación va acompañada de una disminución en el valor de R , lo que corrobora lo descrito en los casos anteriores, sin embargo, se aprecia que el cambio es muy grande para valores muy semejantes de R , lo que indica la influencia de la cantidad de acetyl acetato de Níquel en el grado de saturación. Además, cabe mencionar que el mayor grado de saturación obtenido corresponde al menor valor de R .

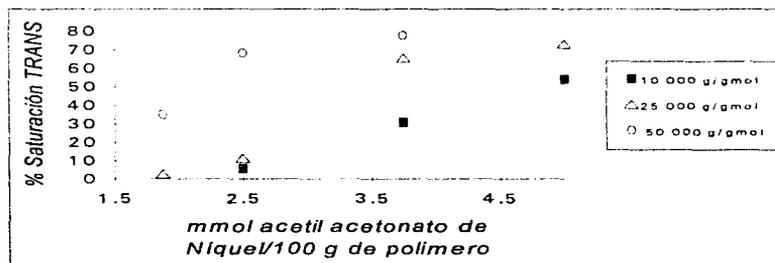
Analizando los resultados anteriores se observa que en el intervalo investigado el grado de saturación del polibutadieno se incrementa al incrementarse la concentración de la especie catalítica, cuando se mantuvo una presión constante de 40 psi y una temperatura de 70 C; efecto que ya había sido reportado con anterioridad en trabajos anteriores¹ en los que se menciona también que la adición de la totalidad del catalizador desde el inicio de la reacción, resultaba ser la forma de adición más eficiente, siendo ésta la forma de adición que se utilizó en el presente trabajo.

En base a esto, ya se establece que el catalizador formado presenta una selectividad hacia los enlaces tipo Vinilos. Y de acuerdo con estas series de reacciones dicho catalizador actúa mas favorablemente en sistemas de mayor peso molecular, debido en gran parte a los

menores valores de R que se obtienen al requerir menor cantidad de iniciador en la preparación de un polímero de mayor peso molecular.

Otra observación importante es que a pesar de que el aumento en la cantidad de sal se realiza de manera "lineal", la respuesta obtenida en cuanto al porcentaje de saturación no responde a este comportamiento, por el contrario observamos que un pequeño cambio en la cantidad de sal adicionada, puede provocar un cambio considerable en cuanto a la saturación obtenida. Esto hace pensar que puede existir una cantidad mínima de sal necesaria para provocar una saturación atractiva; sin embargo, dicha cantidad es característica de cada sistema. Para el caso de las reacciones con polibutadienos de peso molecular pequeño se podría decir que esta cantidad corresponde a 5 mmol de sal/100 g de polímero, mientras que para polibutadienos de pesos moleculares medianos corresponde a 3.75 mmol de sal/100 g de polímero, y para los llamados polibutadienos de alto peso molecular dicha cantidad mínima es cercana a 2.5 mmol de sal/100 g de polímero. El comportamiento de estos sistemas al variar la cantidad de sal de níquel se muestra en la Figura 6.2.1.

Figura 6.2.1. Influencia de la cantidad de sal de metal de transición (acetil acetato de Níquel) en la hidrogenación de enlaces 1,4 Trans



Este comportamiento concuerda también con lo expuesto en la literatura en cuanto a que el incremento en catalizador tiene un efecto muy grande en la velocidad y en la conversión de la reacción⁴; inclusive se ha establecido que dicho incremento no es lineal, ya que un pequeño aumento en la cantidad de catalizador puede provocar un aumento considerable en el rendimiento de la reacción.

Los resultados obtenidos permiten considerar que la reacción de hidrogenación es dependiente de la magnitud del efecto difusional, el cuál es debido en parte a la agitación que se tenga en el reactor y a la solubilidad del hidrógeno en la solución polimérica a la temperatura de reacción. De acuerdo con el mecanismo de reacción presentado posteriormente en la sección (6.8.), para que la reacción de hidrogenación se lleve a cabo, es necesario que el catalizador entre en contacto directo con el hidrógeno, y ocurra la formación del hidruro metálico, el cual posteriormente provocará la saturación del sustrato polimérico. En ausencia de agitación, el catalizador se encontraría en contacto directo con las cadenas poliméricas, y la formación del hidruro metálico estará determinada por la difusión del hidrógeno hacia el seno de la solución polimérica. En el sistema en estudio, la resistencia difusional es relativamente pequeña, debido a que por una parte la agitación favorece la interacción del catalizador formado con la molécula de hidrógeno, permitiendo así la formación del hidruro metálico; mientras que por otra parte la solubilidad del hidrógeno en la solución permanece constante, esto es que, una vez que cierta cantidad de hidrógeno, que ha penetrado por difusión en el seno de la solución polimérica, se consume debido a la reacción de saturación, rápidamente se repone nuevamente por difusión del hidrógeno de la fase gaseosa hacia la fase líquida. Todo esto se traduce en la saturación de los dobles enlaces. Así, una buena saturación será función de las condiciones de reacción que determinan la magnitud de la solubilidad del hidrógeno en la solución polimérica, de las características del sistema reaccionante, y de la cantidad de catalizador presente, la cuál a su vez es función directa de la cantidad de acetyl acetato de Níquel.

6.3. VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE CO-CATALIZADOR **(n-BUTIL LITIO)**

Una de las variables esenciales en el desarrollo de la hidrogenación es la cantidad de co-catalizador, la cuál se acostumbra definirla por la relación molar alquil/sal, en este caso n-Butil Litio/acetil acetonato de Níquel. Ha sido reportada en la literatura, la presencia de una cantidad óptima de co-catalizador para obtener porcentajes de saturación atractivos⁶, haciendo énfasis en la importancia de la relación molar entre la cantidad de compuesto alquilitiado y la correspondiente a la sal de transición utilizadas.

Para analizar la influencia de la cantidad de co-catalizador en la preparación de un catalizador homogéneo, se procedió a analizar sistemas en donde la cantidad del compuesto alquilitiado (n-Butil Litio) utilizada fue el único parámetro a variar, manteniendo ahora constantes la cantidad de sal de Níquel adicionada, el peso molecular, la temperatura y el tiempo de reacción. Como en los casos anteriores la alimentación de Hidrógeno se mantuvo constante a una presión de 40 psi.

Como punto de partida se escogió un sistema que había presentado un porcentaje de hidrogenación global bajo, utilizando 3 mmol de co-catalizador por cada mmol de sal de metal de transición; se analizó el comportamiento del mismo sistema con diferentes relaciones de n-Butil Litio/sal de Níquel, para obtener una idea inicial de la influencia de la cantidad de n-Butil Litio en el porcentaje de saturación obtenido.

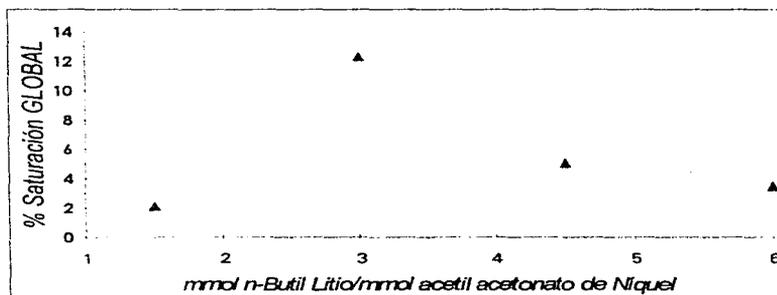
En la Tabla 6.3.1. y en la Figura 6.3.1., se muestran los resultados obtenidos en este caso:

- A. Sistema : P.M. = 25 000 g/gmol
Temperatura = 70 C
Tiempo de reacción= 4 hrs.

Tabla 6.3.1. Influencia de la cantidad de co-catalizador

mmol sal/100 g polímero	mmol Co-catalizador/mmole sal	R (mmol BuLi total/mmole sal)	% saturación TRANS	% saturación VINILOS	% saturación GLOBAL
2.5	1.5	1.5016	1.73	3.91	2.11
2.5	3	3.0016	11.41	17.47	12.31
2.5	4.5	4.5016	2.50	17.83	5.07
2.5	6	6.0016	3.26	3.51	3.46

Figura 6.3.1. Influencia de la cantidad de co-catalizador



Los resultados obtenidos indican que el porcentaje de saturación es fuertemente dependiente de la cantidad de co-catalizador utilizada o del valor de *R*, es decir, de la relación co-catalizador/sal de metal de transición empleada.

A pesar de que ninguna de estas reacciones arroja resultados muy favorables, se puede ver que si la relación utilizada es muy chica (1.5 en este caso), se obtiene una saturación muy desfavorable, y a medida que aumentamos moderadamente esta relación los resultados obtenidos son considerablemente mejores. Sin embargo, si dicha relación aumenta (4.5 o 6), el porcentaje de saturación también disminuye.

Todo esto indica la existencia de un intervalo adecuado de relación de n-Butil Litio/acetil acetato de Níquel, que en este caso se encontrará alrededor de 3 mmol de n-Butil Litio por cada mol de acetil acetato de Níquel utilizada.

Otra cuestión importante es que se sigue manifestando cierta selectividad del catalizador para saturar los dobles enlaces de tipo Vinilos, con respecto a los enlaces Trans; sin embargo, dicha selectividad se pierde casi por completo al utilizar relaciones muy altas (6 mmol de co-catalizador/mol de sal), en donde la saturación obtenida en ambos tipos de dobles ligaduras es prácticamente la misma.

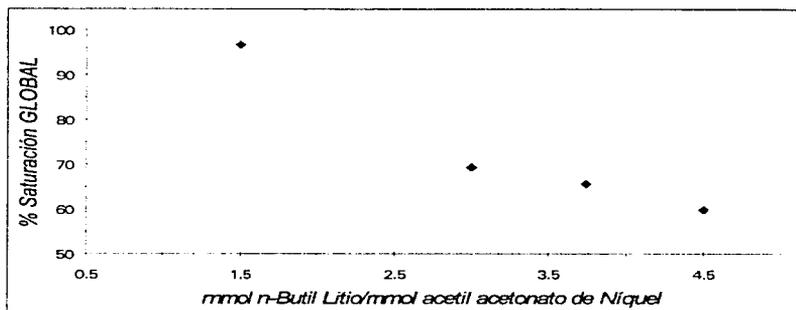
Para analizar la influencia de éste parámetro en un sistema que ha logrado altos porcentajes de saturación, mediante la utilización de la relación n-Butil Litio/sal, propuesta en la literatura (3 mmol co-catalizador/mmol de sal), se seleccionó el sistema con 3.75 mmol de sal de metal de transición por cada 100 g de polímero. En la Tabla 6.3.2. y en la Figura 6.3.2. se muestran los resultados obtenidos correspondientes a este caso:

B. Sistema : P.M. = 25 000 g/gmol
 Temperatura = 70 C
 Tiempo de reacción= 4 hrs.

Tabla 6.3.2. influencia de la cantidad de co-catalizador

mmol sal/100 g polímero	mmol Co-catalizador/mmol sal	R (mmol BuLi total/mmol sal)	% saturación TRANS	% saturación VINILOS	% saturación GLOBAL
3.75	1.5	1.5010	95.92	100	96.58
3.75	3	3.0010	65.67	89.44	69.31
3.75	3.75	3.7510	62.51	82.79	65.60
3.75	4.5	4.5010	59.51	61.35	59.80

Figura 6.3.2. Influencia de la cantidad de co-catalizador



Los espectros de infrarrojo correspondientes a algunas de estas pruebas se encuentran en el APÉNDICE (Capítulo 8) del presente trabajo.

En este caso el comportamiento obtenido es muy significativo; corrobora la teoría de la existencia de un intervalo óptimo de R o de la relación de co-catalizador/sal de metal de transición, solo que en este caso el intervalo adecuado se encuentra alrededor de una relación alquil-litio/sal de 1.5, ya que la utilización de relaciones mayores disminuye el porcentaje de saturación. Es probable que si se utilizara una relación mucho más pequeña también se obtendrían saturaciones menores, como se observó en el caso anteriormente descrito.

En este caso también se sigue manifestando la selectividad del catalizador, la cuál se pierde casi por completo al utilizar una relación muy grande, lo cuál indica que existe un compromiso entre la saturación selectiva y la cantidad relativa de catalizador/co-catalizador, como es común en este tipo de sistemas.

Como se observa anteriormente una actividad de hidrogenación adecuada, resulta de una minuciosa selección de la cantidad de n-Butil Litio. Aparentemente de acuerdo con los resultados obtenidos, la relación de ésta cantidad con la cantidad presente de sal de transición, es un factor determinante en el porcentaje de saturación obtenido.

La existencia de un intervalo adecuado de relación de n-Butil Litio/acetil acetato de Níquel se puede explicar con el efecto de activación que el co-catalizador produce en el metal de transición. En el caso de bajas relaciones molares puede ser insuficiente la cantidad de alquilmetal dando lugar a una activación incompleta de la sal de metal de transición que produce al hidruro metálico, el cual se adiciona al polímero saturándolo. Por otro lado, para el caso de relaciones molares altas el alquilmetal podría estar en exceso, pudiendo complejar casi en su totalidad el metal de transición, impidiendo que se produzca en cantidad suficiente el hidruro del metal de transición para realizar una saturación adecuada de las dobles ligaduras presentes. Estos resultados junto con los obtenidos en el inciso anterior coinciden con la suposición de que el centro activo es el hidruro formado por la combinación del n-Butil Litio y el acetil acetato de Níquel.

Se debe de tener en cuenta que las diferencias en cuanto a porcentajes de saturación obtenidos, debida a una diferencia en la relación utilizada, son muy grandes y nos pueden conducir a diferencias muy grandes en cuanto a las posibles propiedades que manifiesten dichos materiales. Por un lado obtenemos un material con una saturación prácticamente completa (96.58%), mientras que el cambio en la relación nos puede llevar a obtener un polímero con una saturación del 60%, que seguramente presentará diferencias substanciales en sus propiedades térmicas y de resistencia. Sin embargo hay que recordar que la obtención de un porcentaje total de saturación, no necesariamente nos garantiza que las propiedades de dicho material sean mejores a las correspondientes a un material con una saturación menor. Por esto en cuanto a propiedades, no se está en posición de distinguir como bueno o malo cualquiera de los dos materiales descritos anteriormente.

6.4. INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR DEL POLIBUTADIENO

Para comparar sistemas que se diferenciaran tan solo en el peso molecular del polibutadieno a saturar, los demás parámetros determinantes en la reacción fueron mantenidos constantes; la cantidad de hidrógeno se mantuvo constante, con una presión de hidrógeno de 40 psi.

Cabe mencionar que se seleccionaron dos sistemas, el primero utilizando las cantidades propuestas en la literatura de acetyl acetato de Níquel y n-Butil Litio; y otro sistema con una mayor cantidad de acetyl acetato de Níquel, que proporciona porcentajes de saturación mayores.

Es importante mencionar que los valores de peso molecular promedio reportados, corresponden al peso molecular promedio esperado mediante la ecuación propuesta en la sección anterior, basada en la masa de monómero y en el número de moles de iniciador adicionados, valores que pueden no corresponder exactamente a los valores que se obtendrían al someter estos materiales poliméricos a los diferentes métodos de determinación de pesos moleculares, pero que sin embargo, corresponden a muestras con pesos moleculares claramente diferentes con polidispersidades similares. Los resultados obtenidos para el primer sistema se muestran en la Tabla 6.4.1., y algunos de los espectros de infrarrojo obtenidos para esta serie de reacciones se localizan en el APÉNDICE del presente trabajo (Capítulo 8):

A. Sistema con : 2.5 mmol sal/100 g polímero
 3 mmol co-catalizador/mmol sal.
 Temperatura = 70 C
 Tiempo de reacción= 4 hrs.

Tabla 6.4.1. Influencia del peso molecular del polibutadieno.

Peso molecular (g/gmol)	R(mmol BuLi total/mmol sal)	% saturación TRANS	% saturación VINILOS	% saturación GLOBAL
10 000	3.0040	5.76	21.09	9.24
25 000	3.0016	11.41	17.47	12.31
50 000	3.0008	68.83	96.38	74.78

En todos los resultados, podemos observar claramente la selectividad del catalizador con respecto a los enlaces Vinilos, independientemente del peso molecular del sistema a hidrogenar. Además, se reitera que se obtienen mayores saturaciones a medida que el peso molecular es mayor, lo cual corresponde a un menor valor de *R* (3.0008), que de acuerdo a lo descrito en la sección anterior, se puede indicar que este se encuentra más cercano al valor óptimo de *R*, promoviendo la formación de la especie catalítica, proporcionando porcentajes de saturación mayores. Cabe mencionar que debido a que el cambio en cuanto a las saturaciones obtenidas es muy grande, se puede pensar además en que otra posibilidad para que el sistema catalítico actúe mejor en sistemas de alto peso molecular es que la solubilidad del hidrógeno en dichos sistemas resulte ser mayor que la manifestada en sistemas de bajo peso molecular.

Del sistema con mayor cantidad de sal de metal de transición, se obtuvieron los resultados siguientes, que se muestran en la Tabla 6.4.2., mientras que los espectros de infrarrojo correspondientes a algunas de estas reacciones se localizan también en el APÉNDICE del presente trabajo (Capítulo 8):

B. Sistema con: 3.75 mmol de sal/100 g de polímero
 3 mmol de co-catalizador/mmol sal.
 Temperatura = 70 C
 Tiempo de reacción= 4 hrs.

Tabla 6.4.2. Influencia del peso molecular del polibutadieno

Peso molecular (g/gmol)	R(mmol BuLi total/mmol sal)	% saturación TRANS	% saturación VINILOS	% saturación GLOBAL
10 000	3.0026	30.66	47.05	33.14
25 000	3.0010	65.67	89.44	69.31
50 000	3.0005	77.64	80.51	78.10

En este caso podemos observar que la selectividad hacia los enlaces vinilos se sigue manifestando, si acaso podemos ver una disminución de dicha selectividad para el caso del polibutadieno de mayor peso molecular. Sin embargo seguimos observando una vez más el hecho de que se obtienen porcentajes de saturación mayores, a medida que aumentamos el peso molecular del polibutadieno que se pretende hidrogenar, debido a los menores valores de R obtenidos al incrementarse el tamaño de la cadena polimérica.

En principio podríamos esperar la manifestación de un problema de transferencia de masa en el sistema, debido a la dificultad para el hidrógeno de transportarse en un medio con mayor viscosidad. De esta manera esperaríamos mayor interacción entre el catalizador y la cadena polimérica a medida que el peso molecular fuera disminuyendo, obteniendo porcentajes de saturación mayores, y debido a la selectividad manifestada del catalizador, esperaríamos que los enlaces 1,2-vinilos se saturaran rápida y casi totalmente. Esto como podemos observar no ocurre y realmente no se manifiesta un impedimento en la reacción a medida que aumenta el peso molecular, al contrario, las saturaciones son mayores al intentar saturar polibutadienos con pesos moleculares grandes. Sin embargo, como ya se mencionó se puede explicar esto en base al método de polimerización, manifestado de cierta forma en el parámetro R . De acuerdo con la forma de preparación del polibutadieno, podemos señalar que una vez que el sistema se encuentra libre de venenos, la longitud de las cadenas poliméricas estará determinada por la cantidad de *n*-Butil Litio adicionado como activo o iniciador de polimerización y la cantidad de monómero. En el caso de la preparación de polimeros con un peso molecular relativamente alto, la cantidad necesaria de iniciador es relativamente pequeña, haciendo menor el valor de R , por lo que en dicho

polímero existirán pocos carbaniones vivos, y la presencia de pocos carbaniones promueve una mayor capacidad de hidrogenación de la especie activa en un cierto rango. Como el volumen adicionado como iniciador es pequeño no se favorece la formación de agregados de Butil Litio que disminuyan la velocidad de formación de la especie activa de hidrogenación. Por otro lado, para el caso de la preparación de polímeros relativamente pequeños, la cantidad de n-Butil Litio necesaria es en muchos casos muy grande, que se refleja en un mayor valor de R , dependiendo de la longitud de cadena deseada, por lo que en este caso existen muchos carbaniones vivos de polímero, lo que resulta desfavorable a la capacidad de hidrogenación de la especie activa. Además, el control sobre la cantidad de n-Butil Litio que participa realmente en la formación de las cadenas poliméricas es menor, así es más factible que se lleve a cabo la formación de agregados de n-Butil Litio que disminuyen la velocidad de formación de la especie activa. Un valor muy grande para R , provoca que el ion metálico se compleje completamente y no se produzca la cantidad suficiente de hidruro metálico para poder continuar interactuando con las cadenas poliméricas saturándolas. Esto trae como consecuencia menores porcentajes de saturación.

De esta manera, se obtienen grados de saturación mayores al ir aumentando el peso molecular del polibutadieno, debido a la menor cantidad de carbaniones presentes en un polímero de mayor peso molecular, a pesar de que el medio sea más viscoso; en función de que se utilizó la misma relación solvente/monómero; y que a la molécula de hidrógeno de hecho le cueste más trabajo moverse en dicho medio.

En trabajos anteriores²⁵ se había manifestado que la dependencia con el peso molecular; en base a relaciones similares de alquil-litio/sal de metal de transición; en realidad no resultaba ser significativa, y que a pesar de todo los grados de saturación obtenidos con pesos moleculares relativamente altos resultaban ser atractivos, lo que de alguna manera fortalece la teoría planteada.

6.5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

La influencia de la temperatura de operación sobre la reacción de hidrogenación es un factor sumamente importante, especialmente al determinar las condiciones óptimas de reacción; este hecho hace más relevante que haya tan pocas referencias que reporten un estudio en este sentido. Para analizar tal influencia se realizaron experimentos en donde los sistemas reaccionantes difieren tan solo en la temperatura de operación. En todas las reacciones se mantuvo nuevamente la presión del sistema en 40 psi, mediante una alimentación de hidrógeno de manera constante.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 6.5.1., así como en la Figura 6.5.1., mientras que los espectros de infrarrojo correspondientes se localizan en el APÉNDICE del presente trabajo (Capítulo 8):

Sistema con : 2.5 mmol de sal/ 100 g de polímero
3 mmol de co-catalizador/ mmol sal
Peso molecular aproximado de 50 000 g/gmol.
Tiempo de reacción= 4 hrs.

Tabla 6.5.1. Influencia de la temperatura de reacción

Temperatura (C)	% saturación TRANS	% saturación VINILOS	% saturación GLOBAL
50	99.78	100	99.82
70	68.83	96.38	74.78
80	54.94	65.82	56.70

Los resultados obtenidos evidencian la actividad del catalizador utilizado es función de la temperatura; una temperatura de 50 C se requiere para obtener una hidrogenación total del polibutadieno, mientras que con el incremento de la temperatura, tan solo puede lograrse una hidrogenación parcial.

En principio esto no es muy común, ya que generalmente cuando las características catalíticas se mantienen un aumento de la temperatura conlleva una mayor conversión. Sin embargo, en la literatura se ha reportado que incrementos en la temperatura de reacción, pueden resultar perjudiciales a la reacción de hidrogenación, debido a que se afecta la selectividad del catalizador.^{4,5,8}

Analizando los resultados, se ve que a temperaturas moderadas, la selectividad del catalizador se manifiesta exitosamente; sin embargo, a medida que se aumenta la temperatura de operación la selectividad del catalizador disminuye considerablemente, provocando la obtención de porcentajes de saturación menores. El cambio, sin embargo es muy grande, obteniendo un material completamente saturado a una temperatura relativamente baja, el cual seguramente manifestará propiedades muy distintas a las que pueda presentar su polímero precursor. Por otro lado a una temperatura de 80 C, el material obtenido presenta un grado de saturación apenas atractivo, conforme a lo anteriormente establecido, y no se puede intuir sobre las posibles diferencias entre sus propiedades y las del polibutadieno inicial.

Además, como un antecedente al comportamiento manifestado, la obtención de porcentajes de hidrogenación mayores a temperaturas de reacción menores, utilizando las mismas condiciones de presión, concentración de la solución polimérica, cantidad de catalizador y tiempo de reacción ha sido reportada anteriormente para la hidrogenación de copolímeros de butadieno/estireno en ciclohexano, con la utilización de un catalizador homogéneo en base a octanoato de Níquel y trietil aluminio.⁵

De acuerdo con lo anterior, se observa concordancia de estos resultados con los obtenidos en el presente trabajo.

Cabe mencionar que en gran medida este comportamiento podría ser atribuible a la solubilidad que presente el hidrógeno en la solución polimérica, en función de la temperatura de reacción. Se conoce que la solubilidad de los gases en diferentes solventes se favorece a temperaturas menores. Particularmente para el hidrógeno, los datos de solubilidad por ejemplo en agua muestran que a menores temperaturas la solubilidad es mayor. Como se muestra a continuación en la Tabla 6.5.2.:

Tabla 6.5.2. Datos experimentales de solubilidad de hidrógeno en agua a diferentes temperaturas.

Temperatura (C)	Volumen de gas (ml) disuelto en un volumen de agua a una presión de 760 mmHg
0	0.0001922
10	0.0001740
20	0.0001603
30	0.0001474
40	0.0001384
50	0.0001287
60	0.0001178
70	0.0001020
80	0.000079
90	0.000046

Específicamente la solubilidad de hidrógeno en ciclohexano a 40 psi para las temperaturas de reacción utilizadas, puede ser calculada mediante la utilización de una ecuación cúbica de estado. Con la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) para estimar la fase gas, se calcularon los valores de solubilidad del hidrógeno en ciclohexano. Los valores obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 6.5.3.

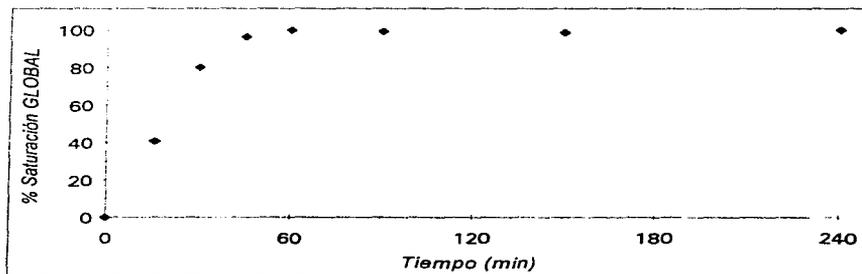
Tabla 6.5.3. Solubilidad de hidrógeno en ciclohexano a 40 psi a las temperaturas de reacción utilizadas.

Temperatura (C)	Moles de H ₂ disueltos en 800 ml de ciclohexano	Fracción mol de hidrógeno en la fase líquida
50	0.022353	0.003000
70	0.021747	0.002919
80	0.021475	0.002882

De esta manera, a menores temperaturas se obtendrán mayores porcentajes de saturación debido a que la solubilidad del hidrógeno en la solución polimérica es mayor. Esto quiere decir que para este sistema, posiblemente la reacción de hidrogenación se favorece a menores temperaturas, porque existe mayor concentración de hidrógeno en la fase líquida, capaz de interactuar con el catalizador para formar la especie activa y promover la saturación de un doble enlace.

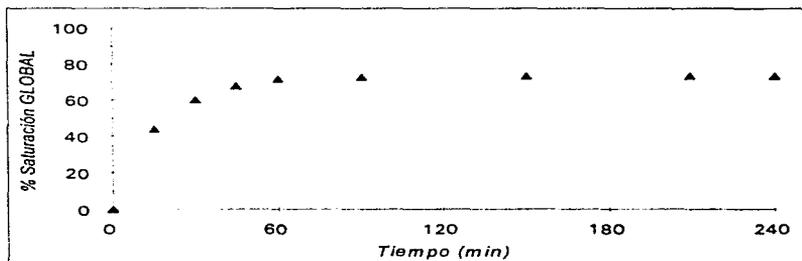
Puede resultar posible tratar de explicar este comportamiento en base a la naturaleza de la reacción de hidrogenación. Dicha reacción, como se manifestó anteriormente, presenta un comportamiento exotérmico. Por lo tanto podemos esperar que a medida que la temperatura aumente, aumente también la velocidad de reacción al inicio de la misma. Sin embargo, para una reacción exotérmica, a medida que transcurre el tiempo de reacción, y nos acercamos cada vez más a un punto en donde la velocidad de la reacción sea muy pequeña, la conversión obtenida en dicho punto será mayor mientras más pequeña sea la temperatura de reacción. En realidad este es el comportamiento obtenido según los resultados reportados anteriormente, los cuáles reflejarán un comportamiento adecuado, siempre y cuando, se observe que al tiempo de reacción manejado (4 horas), la velocidad de saturación sea prácticamente despreciable. Este comportamiento es en realidad el que se manifiesta en el sistema de reacción, según lo indica la siguiente gráfica de saturación, para el sistema con una temperatura de reacción de 50 C.

Figura 6.5.2. Gráfica de saturación de la reacción a 50 C



Observándose el mismo comportamiento para los demás sistemas, como se muestra a continuación para la reacción llevada a cabo a 70 C

Figura 6.5.3. Gráfica de saturación de la reacción a 70 C



El comportamiento mostrado en estas gráficas de saturación nos arroja bastante información. La meseta mostrada a tiempos suficientemente grandes de reacción, en donde el grado de saturación de los materiales poliméricos ya no difiere considerablemente, nos indica que en realidad no es la concentración de hidrógeno el mecanismo controlante, debido a que si lo fuera, la grafica presentaría un comportamiento creciente, por el contrario se determina que la concentración de hidrógeno se mantendrá constante durante el transcurso de la reacción, reponiéndose de la fase gas la cantidad consumida en la saturación de la doble ligadura. Así dicho comportamiento nos refleja que el mecanismo controlante es la difusión de masa, principalmente del sitio activo formado hacia la doble ligadura, la cuál a medida que transcurre la reacción se vuelve más inaccesible.

6.6. ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

Como ya se mencionó anteriormente, el análisis de los materiales poliméricos precursores e hidrogenados se realizó para observar si se presentaban cambios en cuanto a la longitud de las cadenas poliméricas durante el transcurso de la hidrogenación.

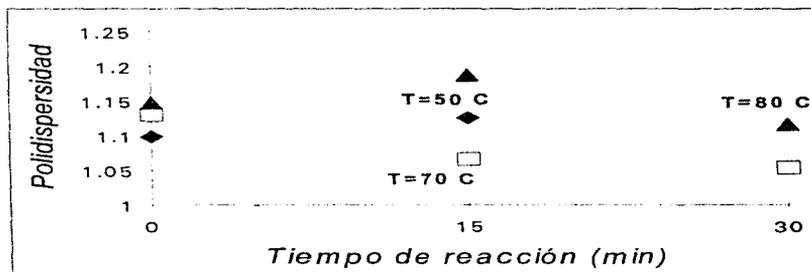
Se analizaron muestras correspondientes a las reacciones realizadas a diferentes temperaturas, reportadas en el inciso anterior. En principio se pretendió analizar muestras a diferentes tiempos de reacción, para ir monitoreando la influencia de la reacción de hidrogenación en las características estructurales de las cadenas poliméricas; sin embargo, debido a los porcentajes de saturación tan altos correspondientes a la reacción llevada a cabo a 50 C, se obtuvieron materiales totalmente insolubles a temperatura ambiente, por lo que para esta reacción tan solo se analizaron dos muestras; la primera fue la del polibutadieno precursor y la otra la del material obtenido 15 minutos después de haber comenzado con la adición de hidrógeno. Para las reacciones llevadas a cabo a 70 y 80 C respectivamente, se analizaron tres muestras por reacción, correspondientes al polímero precursor y a los materiales obtenidos 15 y 30 minutos después de comenzar a adicionar hidrógeno. Es importante mencionar que el análisis se realizó con estándares de poliestireno, por lo que la determinación del peso molecular de los polibutadienos no es directamente determinada.

Los cromatogramas obtenidos se muestran en el APÉNDICE del presente trabajo (Capítulo 8), los demás parámetros de la reacción son idénticos a los reportados en la sección anterior de influencia de la temperatura de reacción. Los resultados obtenidos en cuanto a Peso Molecular Ponderado (Mw) y Peso Molecular Número Promedio (Mn), así como los correspondientes valores de polidispersidad se muestran a continuación en la Tabla 6.6.1. y en la Figura 6.6.1.

Tabla 6.6.1. Análisis de GPC. Valores obtenidos directamente de los cromatogramas.

Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Mw	Mn	Polidispersidad
50	0	87866	79987	1.098510
50	15	90949	80811	1.125454
70	0	124433	110164	1.129522
70	15	115563	108445	1.065636
70	30	115774	109890	1.053545
80	0	112303	97868	1.147486
80	15	107952	90931	1.187182
80	30	112706	100988	1.116038

Figura 6.6.1. Análisis de GPC. Valores obtenidos de polidispersidad



La distribución de pesos moleculares en todos los casos permanece unimodal, sin presentar ensanchamientos a medida que transcurre el tiempo de reacción, en las zonas de altos y bajos pesos moleculares, los cuales podrían ser evidencia de posibles escisiones y entrecruzamientos de cadena.

Debido a que los polímeros analizados, entran dentro de nuestra clasificación de polímeros de alto peso molecular, la presencia de efectos de entrecruzamiento o escisión de la cadena polimérica, de estar presentes serían claramente evidenciados en la curva de distribución de pesos moleculares, presentándose dos zonas perfectamente definidas en donde las curvas presentarían ensanchamientos, localizadas en las regiones de pesos moleculares altos y bajos. La primera zona de ensanchamiento, sería la correspondiente a polímeros de bajo peso molecular y se debería a la presencia de cadenas poliméricas pequeñas, creadas por la escisión de las cadenas del polibutadieno inicial, y que no se han combinado por entrecruzamiento con otras cadenas de igual o diferente longitud. Mientras que la segunda zona de ensanchamiento, correspondiente a polímeros de alto peso molecular, se debería a la unión o entrecruzamiento entre dos o más cadenas de diferentes longitudes creadas también como resultado de una escisión de la cadena polimérica inicial, provocada por efecto del catalizador o las condiciones de reacción

De los cromatogramas de los materiales precursores y parcialmente hidrogenados, directamente podemos observar que no existe un cambio en la distribución de pesos moleculares, como se evidencia en las distribuciones Gaussianas obtenidas tanto para los materiales poliméricos precursores y modificados por hidrogenación.²¹

Es importante señalar que no se presentaron cambios substanciales en la longitud de las cadenas poliméricas a medida que se desarrollaron las reacciones de hidrogenación, como lo indican los valores de Pesos moleculares (M_w y M_n) y polidispersidad, que se presentaron en la Tabla 6.6.1 y la Figura 6.6.1. Analizando los resultados de los valores de peso molecular, directamente de los cromatogramas, observamos que el peso molecular del polímero modificado por hidrogenación, no presenta un cambio significativo, de lo que se puede asumir que no existe ningún tipo de degradación estructural, por el uso del sistema catalítico seleccionado.²² En este sentido también podemos observar que la exactitud del método de preparación es buena, ya que se estiman valores de peso molecular, en realidad muy cercanos a los que se obtienen experimentalmente de manera directa mediante el análisis de cromatografía de permeación en gel.

No existen cambios significativos en los valores obtenidos, por lo que asumimos que las mínimas diferencias que se observan pueden ser atribuidas a errores propios del método analítico y no están relacionados con diferencias en las longitudes de las cadenas poliméricas, causadas por fenómenos de escisión o entrecruzamiento.

6.7. ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

6.7.1. INFLUENCIA DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO

Con el objetivo de determinar la influencia de la hidrogenación en el comportamiento térmico de los materiales poliméricos, se realizaron análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a algunas muestras no hidrogenadas e hidrogenadas. Se analizaron inicialmente muestras correspondientes a los materiales obtenidos a 50 C. idénticos a los que se analizaron en el inciso anterior por GPC. Los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) obtenidos se muestran en la Tabla 6.7.1. y los diagramas de DSC de cada una de estas muestras se encuentran en el APÉNDICE del presente trabajo (Capítulo 8).

Tabla 6.7.1. Análisis de DSC. Valores de T_g obtenidos para muestras de la hidrogenación a 50 C

Tiempo de reacción (min)	$T_g(C)_{a.p.}$	$T_g(C)_{m.p.}$
0	-94.95	-92.50
15	-95.71	-91.57
30	no se presenta en el intervalo de temperatura analizado ($130 \geq T \geq -130$)	no se presenta en el intervalo de temperatura analizado ($130 \geq T \geq -130$)

Las muestras del polímero precursor, y de los correspondientes materiales obtenidos después de 15 y 30 minutos de iniciar la adición de hidrógeno, muestran la influencia de la saturación en términos del valor de la temperatura de transición vítrea (Tg).

En la gráfica correspondiente al polímero precursor se identifica básicamente el comportamiento elástico del material, presentando una temperatura de transición vítrea alrededor de -92.50 C , típica del polibutadieno. Dicho comportamiento elástico, es también común en los polímeros de butadieno, debido a la presencia de los dobles enlaces. A medida que transcurre la saturación, el comportamiento térmico va cambiando drásticamente, como se puede observar en los siguientes dos diagramas. Para un tiempo de reacción de 15 minutos, ya no resulta tan fácil distinguir una temperatura de transición vítrea, sin embargo este punto se identifica en un valor correspondiente a los -91.57 C , que a lo mejor parecería no representar un cambio importante con respecto al obtenido en el polímero precursor. Sin embargo basta con comparar ambos diagramas, para evidenciar que el comportamiento térmico de los dos materiales es significativamente distinto. Este cambio en el comportamiento térmico, se lo podemos atribuir completamente a la reacción de hidrogenación. Esto es, a medida que se van saturando los dobles enlaces presentes en el polímero precursor, va disminuyendo substancialmente la cantidad de unidades de dobles enlaces del polibutadieno, por lo que su comportamiento paulatinamente se va modificando. El cambio es más evidente en el diagrama correspondiente a un tiempo de reacción de 30 minutos; el comportamiento de este material difiere completamente del observado para el polibutadieno inicial, obteniéndose un material completamente exento de propiedades elastoméricas, cuyo termograma es completamente distinto al de su polibutadieno precursor. Esto nos indica que este material ya no presenta prácticamente dobles enlaces en su estructura, por lo que ya no existen unidades monoméricas de butadieno, lo que concuerda con el valor del porcentaje de saturación obtenido (96.11%).

De acuerdo con lo anterior podemos comprobar el efecto de la reacción de hidrogenación sobre las propiedades térmicas del sistema, además de manifestar que el material obtenido después de hidrogenar, es substancialmente distinto del polímero inicial. Además, de manera indirecta podemos hablar de los beneficios que deja el utilizar el sistema catalítico seleccionado, en base a que se necesitaron tan solo alrededor de 30

minutos para obtener un material bastante diferente, térmicamente hablando, a un polibutadieno, mediante la utilización de condiciones de reacción mucho menos drásticas.

En el APÉNDICE se presenta además el diagrama de DSC correspondiente al polietileno obtenido directamente de la literatura⁴³. Cabe mencionar que el termograma del polibutadieno hidrogenado durante 30 minutos es similar al reportado en la literatura para el polietileno, excepto en cuanto al valor aproximado de la temperatura de cristalización; para el caso del polibutadieno casi completamente hidrogenado, dicho valor se encuentra alrededor de 107 C, mientras que el valor reportado en la literatura para el polietileno, se encuentra alrededor de 130 C. Esto puede ser indicativo de que a pesar de llevar a cabo casi totalmente la saturación de un polibutadieno, el material obtenido no será exactamente polietileno, pero presentará un comportamiento térmico muy semejante a aquel, sin manifestarse un valor de temperatura de transición vítrea en el intervalo analizado, con valores de temperaturas de cristalización que difieren entre si.

Los resultados obtenidos pueden ser explicados mediante la aseveración siguiente:¹⁹ Los segmentos de cadena en una molécula polimérica son capaces de presentar rotaciones por medio de los enlaces sencillos. Para el caso de los dobles enlaces, tales rotaciones no pueden llevarse a cabo. Para una longitud de cadena dada, una disminución en el contenido de dobles enlaces, debido a la reacción de hidrogenación, provocará un incremento de enlaces sencillos y por tanto, se facilitaran las rotaciones de segmentos de cadena; esto resultará en que la cadena polimérica del polímero hidrogenado sea más compacta, en relación al polibutadieno inicial.

6.7.2. HIDROGENACIÓN DE POLIBUTADIENO CON ALTOS VINILOS

Con el objetivo de investigar, por medio de análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la reacción de hidrogenación en polibutadienos con una microestructura rica en enlaces Vinilos, se desarrolló la síntesis de polibutadienos utilizando como aditivo N,N,N',N'-Tetrametilendiamina (TMEDA), para promover la formación de enlaces 1,2-vinilos.

En base a esto se seleccionaron las siguientes condiciones de reacción:

Polimerización aniónica en solución.

Disolvente : Ciclohexano

Indicador : 1,10 Fenantrolina.

Iniciador de polimerización : n- Butil litio

Monómero : 1,3 Butadieno

Tiempo de reacción : a consumo del monómero

Temperatura de reacción: 70 C

Relación solvente/monómero: 10/1

TMEDA = *mmol TMEDA/2 mmol n-Butil Litio*

La adición de TMEDA se realizó una vez que el solvente alimentado había sido titulado. Como en los casos anteriores, primero se adicionó el solvente y se neutralizaron los venenos, en seguida se adicionó el TMEDA y se tituló con n-Butil Litio, para eliminar los posibles venenos que esta solución pueda contener. De esta forma se continuo con la adición de monómero, seguida de su correspondiente titulación y de la adición de iniciador.

Una vez obtenido el polímero, se procedió a hidrogenarlo, de acuerdo a las siguientes condiciones de reacción, la adición de los reactivos se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento antes descrito.

Hidrogenación

Sal de metal de transición: Acetil acetato de Níquel

2.5 mmol de sal/100 g de polímero

Co-catalizador: n- Butil Litio

3 mmol de co-catalizador/mmol de sal

Alimentación de hidrógeno : Constante a una presión de hidrógeno de 40 psi.

Peso molecular del polibutadieno : 50 000 g/gmol

Temperatura inicial : 70 C

Tiempo de reacción : 4 hrs

Con los resultados obtenidos anteriormente, se pretendía que debido a la gran selectividad hacia los enlaces de tipo 1,2-vinilos, que el catalizador seleccionado había presentado, la reacción de hidrogenación de un polibutadieno con mayor cantidad de enlaces Vinilos iba a resultar más favorecida.

Los termogramas obtenidos, así como los espectros de infrarrojo de algunas muestras, se muestran en el APÉNDICE del presente trabajo (Capítulo 8), mientras que los valores de Tg obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 6.7.2.:

Tabla 6.7.2. Análisis de DSC. Valores de Tg obtenidos para muestras de la hidrogenación a 50 C, de polibutadienos con altos vinilos.

Tiempo de reacción (min)	Tg (C) _{m.p.}
0	-39.92
15	-39.76
30	-39.41
45	-40.03
60	-39.73

Los termogramas correspondientes, y la Tabla 6.7.2. mostrada anteriormente, permiten observar claramente el efecto de la microestructura sobre el comportamiento térmico de los materiales poliméricos, la cuál se refleja claramente en los valores obtenidos para la temperatura de transición vítrea. En contraste con el valor observado de -92.50 C de la temperatura de transición vítrea de polibutadienos con aproximadamente 10 % de enlaces vinilos, los polibutadienos preparados en presencia de TMEDA exhiben una Tg de -39.92 C, lo cuál concuerda con el mayor número de enlaces vinilos observado (52 %). Esto se ha explicado en términos de la conformación de las cadenas moleculares; en el caso de un polibutadieno con menor cantidad de enlaces Vinilos, la conformación molecular es considerablemente más amorfa, por lo que el contenido energético necesario para que el material se vuelva más elástico o para que el material llegue a su Tg. esto es, para que el material pierda su conformación, es muy pequeño, lo cuál se refleja directamente en la temperatura de transición vítrea obtenida, la cuál es considerablemente baja (Tg =-92.50 C).

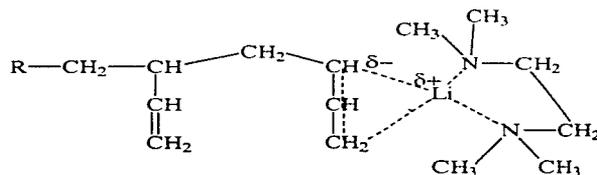
Por otra parte para un polibutadieno en donde la cantidad de enlaces vinilos es considerable, la conformación molecular es menos amorfa, por lo que la cantidad de energía que se le debe de suministrar a un sistema como éste para que pierda dicha conformación, esto es para que el material fluya es considerablemente mayor, como lo demuestra el valor de la temperatura de transición ($T_g = -39.92 \text{ C}$).

Sin embargo al momento de analizar los diagramas posteriores, que corresponden a polímeros obtenidos a los 15, 30, 45 y 60 minutos después del iniciar la adición de hidrógeno, claramente se observa que no existe un cambio considerable en el comportamiento térmico de los materiales poliméricos obtenidos, lo cuál se distingue al observar los valores de T_g obtenidos en cada diagrama, los cuales no difieren prácticamente entre sí. De esto simplemente podemos concluir que en este caso no se llevó a cabo la hidrogenación del polibutadieno precursor, esto es que la saturación de dichos materiales es prácticamente la misma, por lo que la reacción de hidrogenación no se manifiesta directamente en el comportamiento térmico de los materiales obtenidos. De esta manera observamos que las propiedades elásticas del polibutadieno precursor se siguen manifestando completamente en los materiales obtenidos posteriormente. Esto concuerda claramente con el porcentaje de enlaces vinilos obtenido para el material obtenido a los 60 minutos (50 %), el cuál es prácticamente el mismo del polibutadieno inicial, pudiendo inclusive asignar esta diferencia, a errores del mismo método analítico.

Esto sugiere que la presencia de TMEDA en el sistema reaccionante modifica el comportamiento del n-Butil Litio. Así, la influencia del TMEDA en el n-Butil Litio impide que éste actúe de la misma forma con el acetil acetato de Niquel, desfavoreciendo la formación del hidruro metálico, impidiendo así la reacción de hidrogenación. Así, posiblemente el TMEDA interactúa con el n-Butil Litio formando una especie diferente, impidiendo que se forme la especie catalítica necesaria en la saturación de los dobles enlaces.

A pesar de que se conoce el efecto que tienen algunos modificadores sobre la microestructura del polibutadieno aún no se ha establecido categóricamente la forma en que algunos de ellos actúan para formar una mayor cantidad de grupos vinilo.

En la literatura, se menciona que estudios de NMR del espectro del centro activo de oligómeros de polibutadienillitio, muestran que la introducción del TMEDA causa un cambio grande en el ambiente electrónico del carbón gamma, como se muestra a continuación.⁴⁴



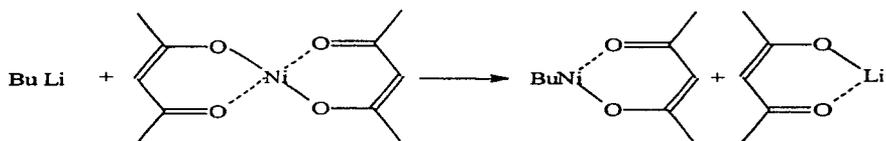
6.8. CINÉTICA Y MECANISMO DE HIDROGENACIÓN

El estudio cinético de sistemas donde reaccionan macromoléculas debe contemplar los mismos principios básicos que permiten el estudio de la reactividad de moléculas relativamente pequeñas; sin embargo, en el caso de reacciones tales como la hidrogenación de polibutadienos de peso molecular relativamente grande (10 000 a 50 000 g/gmol aproximadamente), debe tenerse presente que, los efectos estéricos y electrónicos que determinan la reactividad intrínseca del sistema pueden verse afectados por los procesos o resistencias de transporte de masa y energía. Así, uno no puede simplemente extrapolar la cinética obtenida para especies de bajo peso molecular, y aplicarla a macromoléculas, debido a factores como la longitud de la cadena, los efectos electrónicos y estéricos de los grupos vecinos, que pueden afectar la cinética, provocando pérdidas en el control y la selectividad de la reacción.

El mecanismo de reacción que se propone para explicar la hidrogenación de polibutadieno^{25,21}, consiste en considerar que la especie catalíticamente activa es un hidruro del metal de transición (Níquel en este caso), que se adiciona a la doble ligadura y que en presencia de hidrógeno procede a saturarla, recuperándose el mismo hidruro, el cuál procederá a saturar otro doble enlace presente en la cadena polimérica.

En seguida se describen las etapas importantes de dicha trayectoria de reacción:

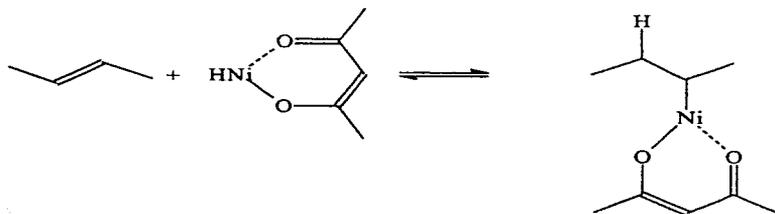
1. Alquilación del acetil acetato de Niquel



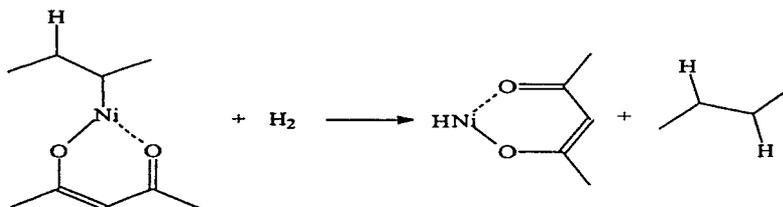
2. Formación del hidruro de Niquel



3. Adición del hidruro al doble enlace



4. Saturación de la doble ligadura y regeneración del hidruro metálico



De los resultados obtenidos, se observa que la hidrogenación de los grupos vinílicos es más favorecida que la correspondiente hidrogenación de los dobles enlaces Cis o Trans de la cadena principal. De acuerdo con el mecanismo descrito anteriormente, una de las razones por las cuales los grupos vinílicos pendientes se hidrogenan más fácilmente que los enlaces 1,4 Cis o Trans es que los primeros tienen menor impedimento estérico. Otra explicación más determinante es la diferencia en cuanto a reactividad de los carbonos adyacentes al doble enlace. Por un lado el carbono adyacente a un enlace 1,4-Trans o 1,4-Cis, es un carbono secundario, mientras que el correspondiente carbono adyacente a un enlace 1,2-vinilos es un carbono terciario, el cuál resulta mucho más reactivo. Por lo que en presencia de un cierto número de enlaces vinilos, inicialmente la reacción de hidrogenación se va a llevar a cabo preferentemente en un enlace tipo 1,2-Vinilos, y a medida que el número de enlaces de este tipo vaya disminuyendo, se procederá a saturar paulatinamente los enlaces de tipo 1,4-Trans o Cis.

Esto que concuerda exactamente con lo que podemos encontrar al respecto en la literatura,¹ en donde se menciona que los enlaces Vinilos son saturados hasta cuatro veces más rápido que los correspondientes enlaces tipo Cis o Trans presentes en la cadena de polibutadieno.

Con el objetivo de obtener una expresión de la rapidez de reacción para el proceso de hidrogenación se considera el siguiente esquema de reacción:



En el que -C=C- representa la doble ligadura a saturar; CAT representa la especie catalíticamente activa (hidruro del metal de transición); A representa la especie formada después de la adición del hidruro al doble enlace; y -C-C- representa la ligadura sencilla formada por la saturación del doble enlace inicial.

Suponiendo que todas las etapas son elementales, es decir que orden de reacción y estequiometría coinciden, se tendría que la rapidez de desaparición de las dobles ligaduras estaría representada por:

$$-\frac{d[\text{C}=\text{C}]}{dt} = k_1[\text{C}=\text{C}][\text{CAT}] - k_2[\text{A}]$$

En esta expresión el valor de [A] no se puede determinar; sin embargo, considerando que la cantidad de [A] permaneciera constante durante todo el proceso, porque CAT se regenera y el hidrógeno se tienen en un gran exceso, se puede plantear la siguiente expresión:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{C}=\text{C}][\text{CAT}] - k_2[\text{A}] - k_3[\text{A}][\text{H}_2]$$

como [A] = constante, se puede escribir

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = 0$$

Resolviendo para [A], queda

$$[A] = \frac{k_1[C=C][CAT]}{k_2 + k_3[H_2]}$$

Sustituyendo esta expresión en la correspondiente para la rapidez de reacción, se obtiene una expresión de rapidez de reacción en términos medibles.

$$-\frac{d[C=C]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 [CAT][H_2][C=C]}{k_2 + k_3[H_2]}$$

Debido a que de acuerdo con el mecanismo propuesto, la especie activa CAT se encuentra continuamente en regeneración, por lo tanto se puede considerar que su concentración permanece constante; además, la concentración de Hidrógeno $[H_2]$ en la solución polimérica permanecerá constante, al irse continuamente reponiendo la cantidad de hidrógeno consumida por la reacción; de esta forma, se puede simplificar esta expresión a una con un orden de reacción de uno con respecto a la concentración de dobles enlaces. Por lo tanto, se propone una expresión para la rapidez de hidrogenación de las dobles ligaduras del polibutadieno de la siguiente forma:

$$-\frac{d[C=C]}{dt} = K[C=C] \quad \text{Ecuación 6.8.1.}$$

En la que $[C=C]$ representaría los enlaces Vinilos o Trans, y K sería el coeficiente de rapidez de saturación del enlace en cuestión, el cuál estaría representado por:

$$K = \frac{k_1 \cdot k_3 [CAT][H_2]}{k_2 + k_3[H_2]}$$

Suponiendo que la dependencia con respecto a la temperatura de la rapidez de hidrogenación fuese del tipo Arrhenius, entonces **K** se podría expresar como:

$$K = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$$

En la expresión anterior A sería el factor pre-exponencial o factor de colisiones; E_{act} la energía de activación de la saturación correspondiente; T la temperatura y R la constante de los gases (1.987 cal/mol K). La utilización de la ecuación tipo Arrhenius es válida en cuanto a que se trata de una expresión empírica, que tiene su origen de datos puramente experimentales. Además la selección de dicha ecuación se realizó en base a que presenta una posibilidad de ajuste considerablemente alta, por presentar dos parámetros de ajuste que permiten por un lado, representar comportamientos lineales por medio del factor pre-exponencial, mientras que por el otro representar dependencias exponenciales vía la energía de activación

Para la determinación de los parámetros incluidos en la ecuación anterior se utilizaron los resultados obtenidos en los experimentos en los cuales tan solo la temperatura de reacción sufrió variación. Se tomaron muestras a diferentes tiempos, con la finalidad de obtener la rapidez de reacción mediante el monitoreo de la variación en la cantidad de dobles ligaduras dentro de la cadena polimérica. Los espectros de infrarrojo de dichas muestras se encuentran en el APÉNDICE del presente trabajo (Capítulo 8).

El cálculo de la composición en todos los casos se realizó en términos de una conversión de reacción, referida al porcentaje de saturación final, es decir al obtenido después de 4 horas de reacción. Dicha conversión se denominó X^* y queda definida mediante la siguiente expresión:

$$X^* = \frac{[\% \text{ Saturación}]_t}{[\% \text{ Saturación}]_{final}} \times 100$$

mientras que la composición C^* sería

$$C^* = 1 - \frac{X^*}{100}$$

lo que equivaldría a realizar el cálculo de la composición directamente de la manera siguiente:

$$C^* = \frac{[C]_t - [C]_{final}}{[C]_{inicial} - [C]_{final}}$$

La expresión de rapidez de reacción obtenida anteriormente, en términos de dichas variables, se puede plantear como:

$$-\frac{d[C^*]}{dt} = K[C^*]^n \quad \text{Ecuación 6.8.2.}$$

en la que n representa el orden de reacción, que de acuerdo con lo descrito en la ecuación 6.8.1. corresponde a un valor de uno.

Los valores obtenidos en la hidrogenación de enlaces Vinilos y Trans para dichas variables se ilustran en las Tablas 6.8.1. y 6.8.2., respectivamente; mientras que el comportamiento descrito en cada uno de los casos se muestra en las correspondientes Figuras 6.8.1. y 6.8.2.

Tabla 6.8.1. Valores obtenidos de X* y C* en la hidrogenación de los enlaces 1,2-Vinilos del polibutadieno

Tiempo de reacción (min)	X*	C*	Temperatura de reacción (C)
0	0	1	50
15	78.798	0.21201	50
30	93.869	0.06130	50
0	0	1	70
15	89.869	0.10130	70
30	99.186	0.00813	70
0	0	1	80
15	90.500	0.09499	80
30	93.673	0.06326	80

Figura 6.8.1. Conversión X* con respecto al tiempo de reacción, en la hidrogenación de los enlaces 1,2-Vinilos del polibutadieno.

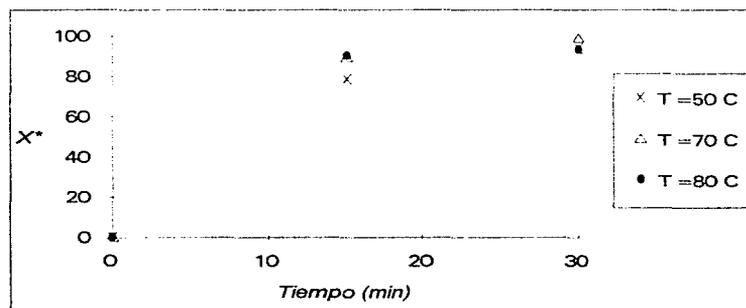
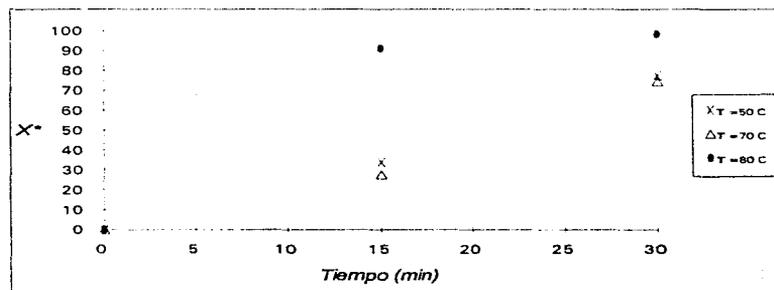


Tabla 6.8.2. Valores obtenidos de X* y C* en la hidrogenación de los enlaces 1,4-Trans del polibutadieno

Tiempo de reacción (min)	X*	C*	Temperatura de reacción (C)
0	0	1	50
15	34.014	0.65985	50
30	77.679	0.22321	50
0	0	1	70
15	27.331	0.72669	70
30	74.370	0.25629	70
0	0	1	80
15	91.348	0.08652	80
30	98.271	0.01729	80

Figura 6.8.2. Conversión X* con respecto al tiempo de reacción, en la hidrogenación de los enlaces 1,4-Trans del polibutadieno.



Se observa que a medida que aumenta la temperatura, la conversión inicial de reacción es cada vez mayor, lo que nos indica que en un inicio la rapidez de reacción se va a favorecer a temperaturas mayores, sin embargo con el transcurso del tiempo, la conversión obtenida para temperaturas menores va aumentando, tomando valores superiores a los obtenidos con una mayor temperatura. Esto responde al comportamiento descrito anteriormente.

Para corroborar el orden de reacción encontrado en la ecuación 6.8.1.; mediante los datos experimentales mencionados anteriormente, para cada reacción se realizó el cálculo de K correspondiente a cada dato experimental, definiendo un valor de $K_{promedio}$.

$$K_{promedio} = \sum K_{dato}$$

Para cada punto se define un error de tipo cuadrático con respecto al valor de $K_{promedio}$, obteniéndose finalmente el valor del error promedio para cada orden de reacción, definido de la siguiente manera.

$$error_{dato} = \left[\frac{K_{dato} - K_{promedio}}{K_{promedio}} \right]^2$$

$$error_{promedio} = \sum error_{dato}$$

De esta manera se selecciona el orden de reacción que presente un error promedio más pequeño. Los resultados obtenidos para la hidrogenación de los enlaces 1,2-Vinilos y 1,4-Trans, se muestran en las Figuras 6.8.3. y 6.8.4., respectivamente.

Figura 6.8.3. Orden de reacción obtenido para la hidrogenación de los enlaces 1,2-Vinilos del polibutadieno.

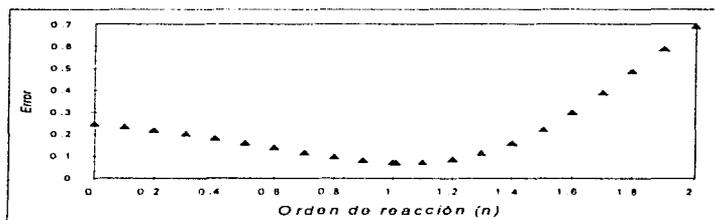
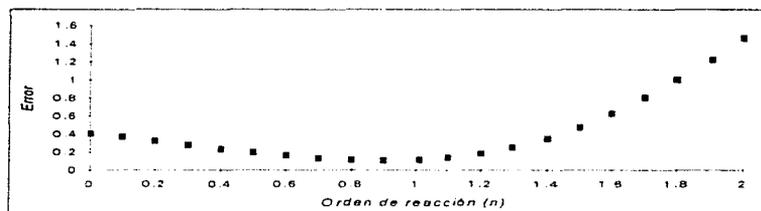


Figura 6.8.4. Orden de reacción obtenido para la hidrogenación de los enlaces 1,4-Trans del polibutadieno.



De esta forma se corrobora que el orden de reacción de uno, encontrado en la Ecuación 6.8.1., es el adecuado para ajustar los datos experimentales de la reacción de saturación de polibutadieno. Una vez determinado el orden de reacción, se puede obtener directamente el valor de la constante de rapidez de reacción, la cuál corresponderá exactamente con la definición obtenida anteriormente para K , de acuerdo al mecanismo de reacción propuesto.

Los valores de la constante de rapidez obtenidos para la reacción de hidrogenación de los enlaces 1,2-Vinilos se muestran a continuación en la Tabla 6.8.3., mientras que los correspondientes a la hidrogenación de los enlaces 1,4-Trans se muestran en la Tabla 6.8.4.

Tabla 6.8.3. Valores de K obtenidos para la reacción de saturación de enlaces 1,2-Vinilos

Temperatura (C)	K (n=1)
50	0.0982347
70	0.1565123
80	0.1244767

Tabla 6.8.4. Valores de K obtenidos para la reacción de saturación de enlaces 1,4-Trans

Temperatura (C)	K (n=1)
50	0.0242845
70	0.0215053
80	0.0468277

El comportamiento de K con la temperatura se muestra en las Figuras 6.8.5. y 6.8.6. correspondiente a las reacciones de hidrogenación de enlaces 1,2-Vinilos y 1,4-Trans, respectivamente.

Figura 6.8.5. Variación de K con la temperatura para la hidrogenación de enlaces 1,2-Vinilos

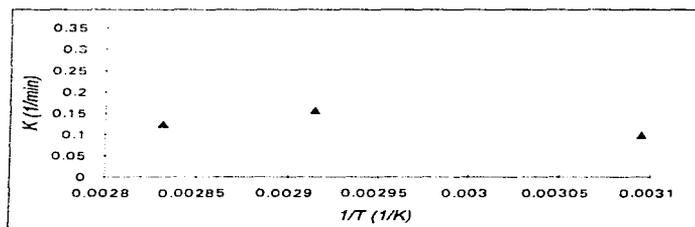
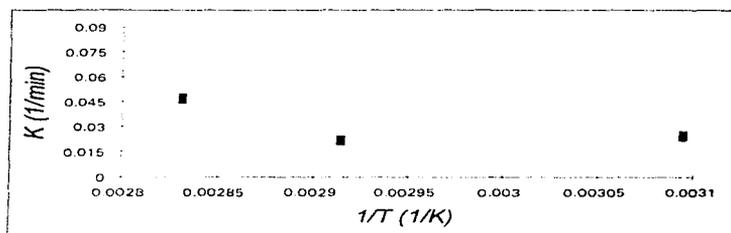


Figura 6.8.6. Variación de K con la temperatura para la hidrogenación de enlaces 1,4-Trans



La dispersión de los datos cinéticos principalmente se deben a la dificultad presente en la determinación de la microestructura de los materiales poliméricos obtenidos, además de los errores inherentes al proceso de polimerización, muestreo, método analítico y cálculo de los mismos. A pesar de esto los valores obtenidos ofrecen información adecuada y suficiente para describir el comportamiento cinético de la reacción.

Para obtener los valores de la energía de activación de la reacción y el factor pre-exponencial se traza la gráfica del logaritmo natural de la constante de rapidez ($\ln(K)$) contra el inverso de la temperatura ($1/T$), que de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, dicha función será de tipo lineal, presentando como ordenada al origen el valor del logaritmo natural del factor de colisiones ($\ln(A)$) y como pendiente ($-E_{act}/R$).

De esta forma se obtiene el siguiente modelo para la reacción correspondiente a los enlaces 1,2-Vinilos:

$$LN(K) = 1.374 - 1174.486 \cdot (1/T)$$

presentando una correlación de -0.6777.

Mientras que para la reacción de los enlaces 1,4-Trans se obtiene:

$$LN(K) = -2.3022 - 1982.412 \cdot (1/T)$$

presentando una correlación de -0.6364.

Por medio de los modelos anteriores se calcularon los valores correspondientes a la energía de activación y el factor de colisiones, para las saturaciones de los enlaces 1,2-Vinilos y 1,4-Trans. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 6.8.5.:

Tabla 6.8.5. Valores de energía de activación y Factor pre-exponencial obtenidos para las reacciones de hidrogenación de los enlaces 1,2-Vinilos y 1,4-Trans del polibutadieno.

Enlace de polibutadieno a saturar	A (1/min)	Eact (cal/mol)
1,2-Vinilos	3.9540	2332.2
1,4-Trans	9.9964	3936.6

De acuerdo con los valores obtenidos de la constante de rapidez **K** a diferentes temperaturas, se observa que la variación no es muy fuerte, promoviendo la obtención de energías de activación bajas en ambos casos, que son características de un sistema en donde el mecanismo controlante es la difusión de masa.

El sistema reaccionante se puede considerar un sistema pseudo-heterogéneo en cuanto a que se tiene un polímero disuelto, en donde las cadenas poliméricas difieren entre sí en cuanto a tamaño, y en donde el tamaño relativo del sitio activo con respecto a una cadena polimérica es mucho menor, por lo que el control difusional de masa presente se debe principalmente a:

1. La difusión del hidrógeno en la fase líquida
2. La formación del sitio activo, que en este caso será el hidruro de Níquel formado previa alquilación del acetil acetato de Níquel.
3. La difusión del sitio activo hasta la cadena polimérica.
4. La reacción del sitio activo con la doble ligadura.

A pesar de que en ambas situaciones la correlación del modelo planteado para predecir el valor de K , resultó bastante baja (-0.6777 y -0.6364 respectivamente), los valores obtenidos reflejan lo anteriormente observado en el cálculo de los porcentajes de saturación. La saturación de enlaces Vinilos se favorece ampliamente con respecto a la correspondiente para enlaces tipo Trans. Esto se refleja en los valores de energía de activación y factor de colisiones obtenidos. Así, se observa que el contenido energético necesario para llevar a cabo la hidrogenación de un enlace vinilo es menor que el correspondiente para un enlace trans, lo que de cierta manera explica la selectividad presente en el sistema catalítico. Cabe mencionar que se eligió realizar el análisis de la reacción de hidrogenación particular de cada enlace, en lugar de realizar el análisis de acuerdo con los valores de porcentaje de saturación global obtenidos, porque de acuerdo con el mecanismo de reacción planteado, se observa que la interacción de un enlace 1,2-Vinilo con la especie activa, es muy diferente a la que presenta un enlace 1,4-Trans con la misma especie activa, en base a los impedimentos de tipo estérico y a la reactividad del carbono adyacente al doble enlace, mencionados anteriormente. De esta manera, los valores obtenidos con los datos de la saturación global de polibutadieno, no podrían ser tomados como absolutamente válidos, a pesar de que los resultados experimentales respondieran mejor a un comportamiento cinético de tipo Arrhenius, presentando mejores correlaciones que las obtenidas con el análisis de hidrogenación particular para cada doble enlace.

Es importante tener en mente que la obtención de altos porcentajes de saturación, reportada en algunas muestras, no necesariamente implica la obtención de mejores materiales. Es decir, la completa saturación de los materiales, puede provocar en algunos casos la pérdida de las propiedades presentes en el polímero precursor, que en un principio se pensaban mejorar. Se ha observado que cuando el porcentaje de saturación es bajo, la resistencia a la degradación térmica y oxidativa es menor, debido a las numerosas dobles ligaduras presentes. Por otro lado, cuando dicha saturación es en altos porcentajes, alrededor de 95%, se pueden generar polímeros cristalinos, especialmente cuando la parte diénica contiene altos porcentajes de enlaces 1,4 Trans, lo que promueve la obtención de polímeros de alta dureza, que en algunos casos no mejoran substancialmente con respecto a algunas propiedades como la resiliencia y la resistencia al calor, con respecto a los polímeros precursores.

Debido a lo anterior, resulta importante determinar el grado de saturación, que permita obtener un balance óptimo de las características esenciales del polímero, las cuales se pretenden mejorar, como los son en la mayoría de los casos la resistencia y la elasticidad.²⁶

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La hidrogenación de polibutadienos mediante el uso del sistema catalítico seleccionado, basado en acetil acetato de Níquel y n-Butil Litio, requiere de condiciones de reacción relativamente suaves, para alcanzar porcentajes de saturación atractivos.

Las condiciones de reacción pueden ser optimizadas para obtener un grado de saturación deseado. Parámetros como la temperatura de reacción, el peso molecular del polibutadieno a saturar, y las cantidades de sal de metal de transición y co-catalizador, pueden ajustarse para optimizar el proceso de hidrogenación.

Se recomienda un cuidado minucioso en la preparación del catalizador. En el presente estudio se observa una gran influencia sobre el grado de saturación obtenido, de la cantidad de sal de metal de transición adicionada en la preparación de la especie catalítica, así como de la relación de co-catalizador/sal de metal de transición utilizada.

A lo largo del presente trabajo se observó que la hidrogenación homogénea de polibutadienos, obtenidos vía polimerización aniónica en solución, exhibe selectividad hacia la saturación de enlaces tipo 1,2-Vinilos, la cuál puede ser afectada por temperaturas altas de reacción, y la adición de cantidades excesivas de sal de metal de transición y co-catalizador.

Los porcentajes de saturación obtenidos, se determinan directamente del análisis de espectroscopía de infrarrojo mediante el monitoreo de la absorbancia para los enlaces 1,2-Vinilos y 1,4-Trans, debido a que dichas señales son claramente detectables en el intervalo de número de onda seleccionado.

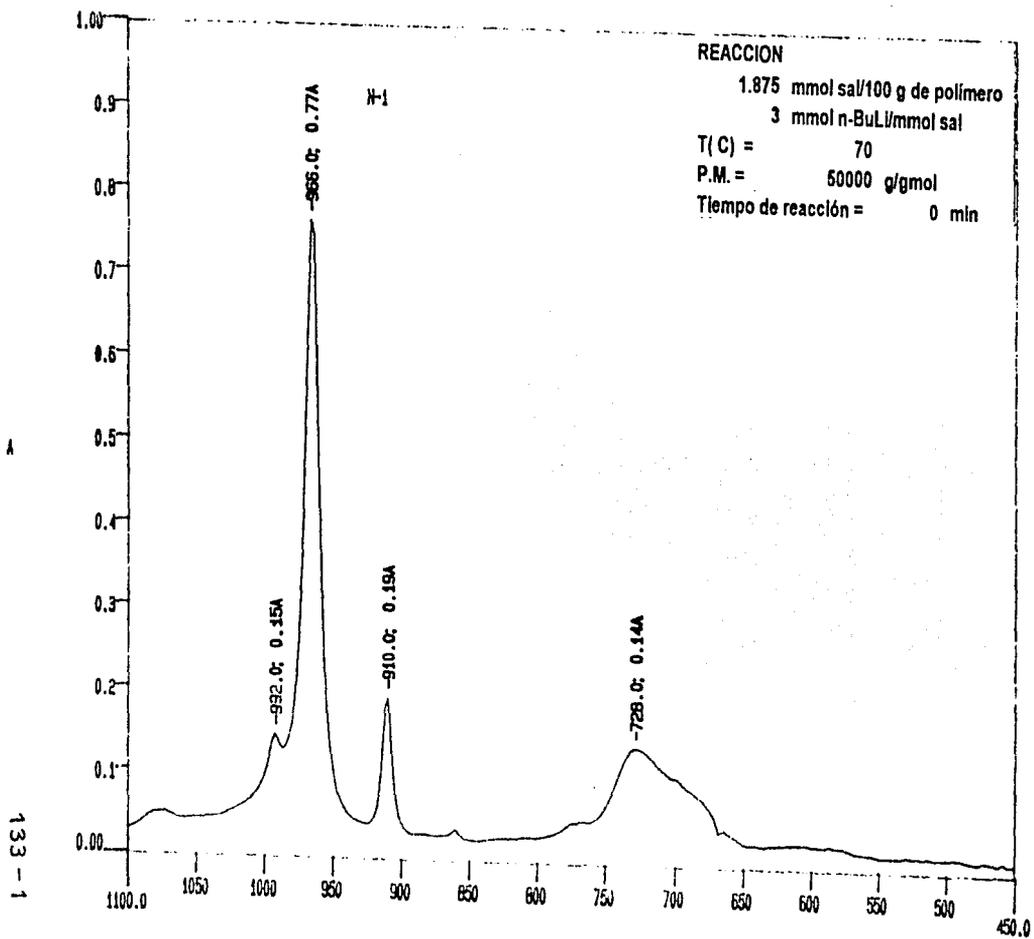
Los análisis de Cromatografía de permeación en gel (GPC) muestran que el proceso de hidrogenación mediante el sistema catalítico seleccionado no provoca cambios apreciables en la longitud de la cadena polimérica.

Los análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestran que el comportamiento térmico de los materiales a lo largo de la reacción se va modificando paulatinamente. Las propiedades elásticas particulares del butadieno van disminuyendo con el transcurso de la reacción, obteniéndose materiales mucho más rígidos. Además de que la presencia modificadores como el N,N,N',N'-Tetrametilendiamina (TMEDA), cambia la microestructura del polibutadieno, promoviendo la obtención de mayor cantidad de enlaces 1,2-vinilos; además de influir sobre el comportamiento del n-Butil Litio, desfavoreciendo la formación de la especie catalítica necesaria para que se lleve a cabo la reacción de hidrogenación. Mientras que el estudio cinético planteado nos arroja valores razonables de energía de activación, orden de reacción y factor de colisiones, de la reacción de hidrogenación en presencia del catalizador homogéneo utilizado.

Se recomienda la determinación de propiedades térmicas y mecánicas de los materiales con porcentajes de saturación atractivos, para su comparación con las correspondientes propiedades de los polibutadienos precursores, para de esta manera establecer la validez y conveniencia del presente estudio de saturación. Además se recomienda el uso de otros catalizadores homogéneos, así como también la determinación del efecto de la hidrogenación sobre la compatibilidad del polibutadieno con otros sistemas poliméricos.

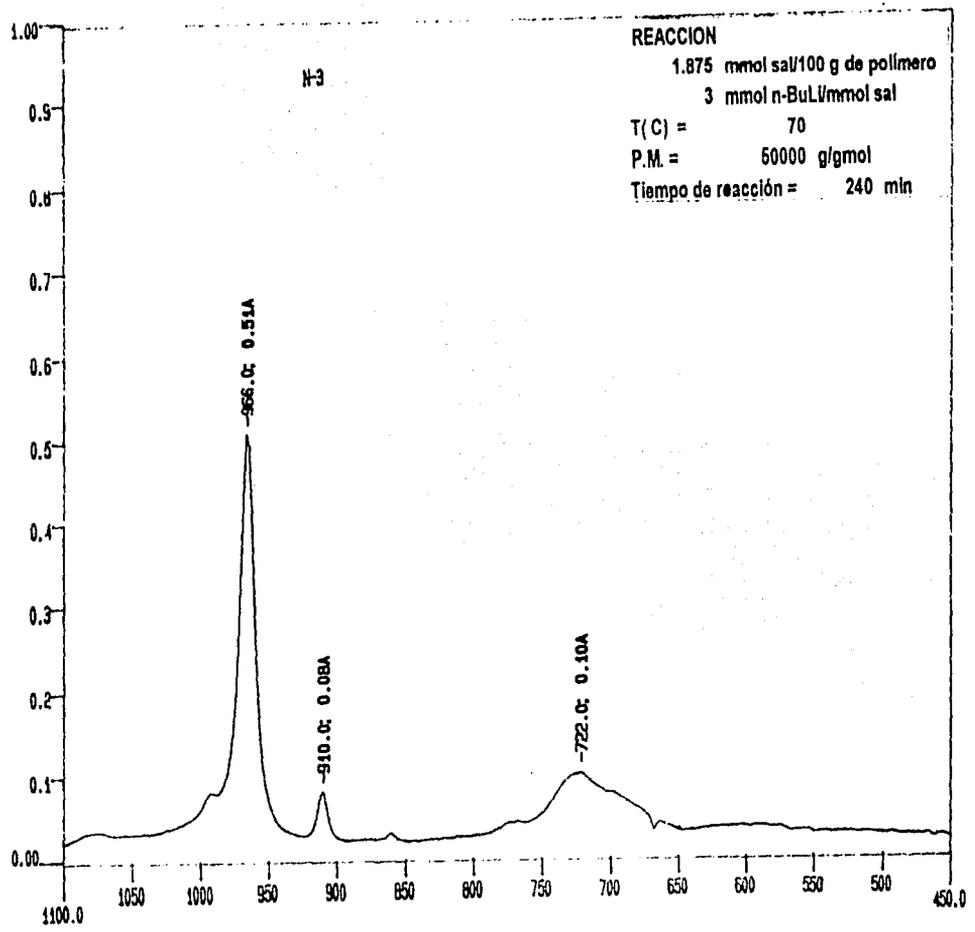
8. APÉNDICE

- 8.1. *Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección***
- 6.2. *Variación de la cantidad de sal de metal de transición***
(Acetil acetonato de Níquel)

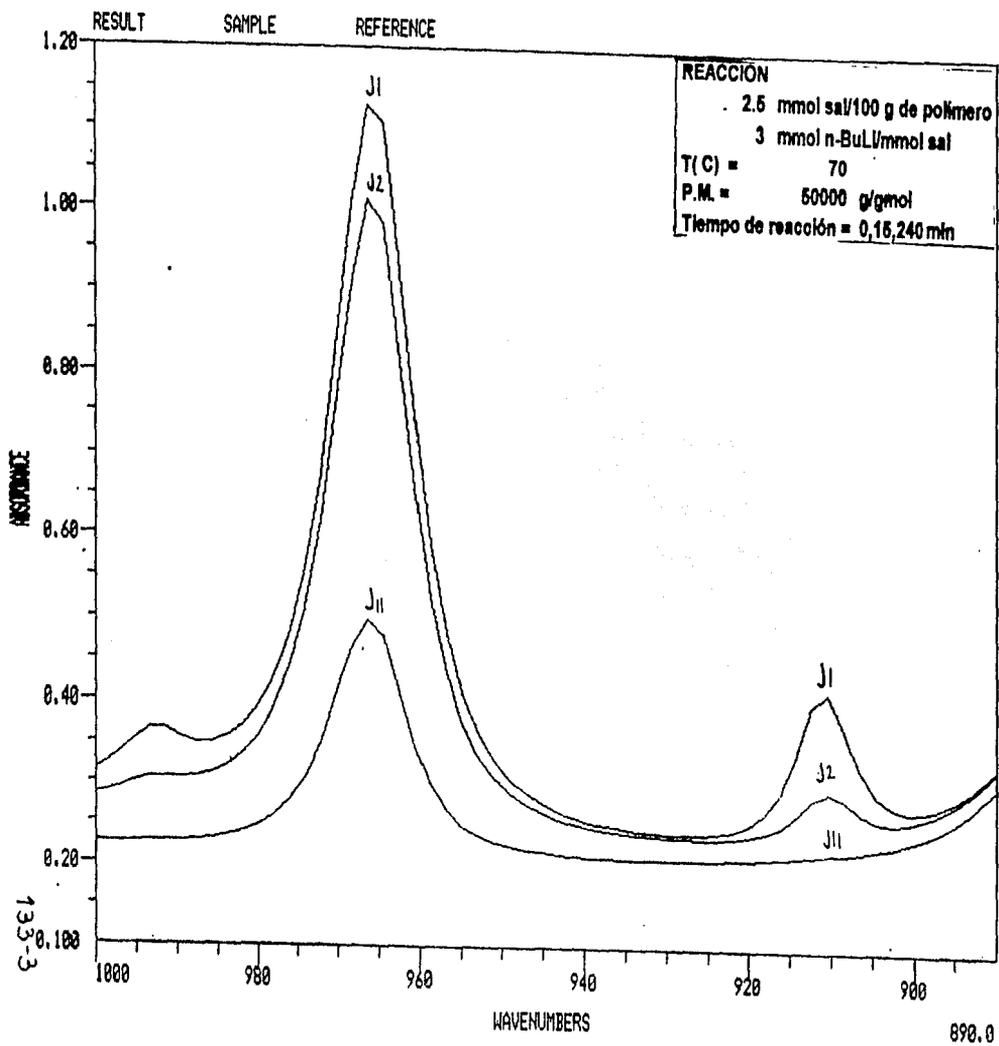


A

133-2

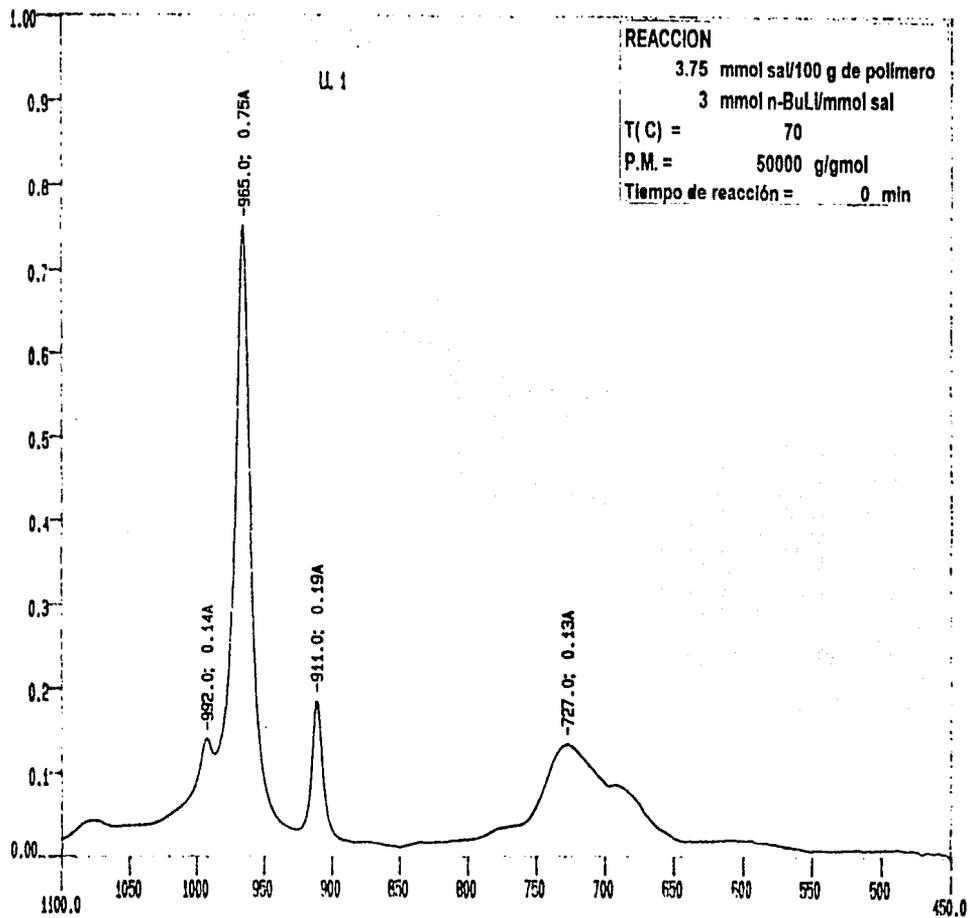


CX-1



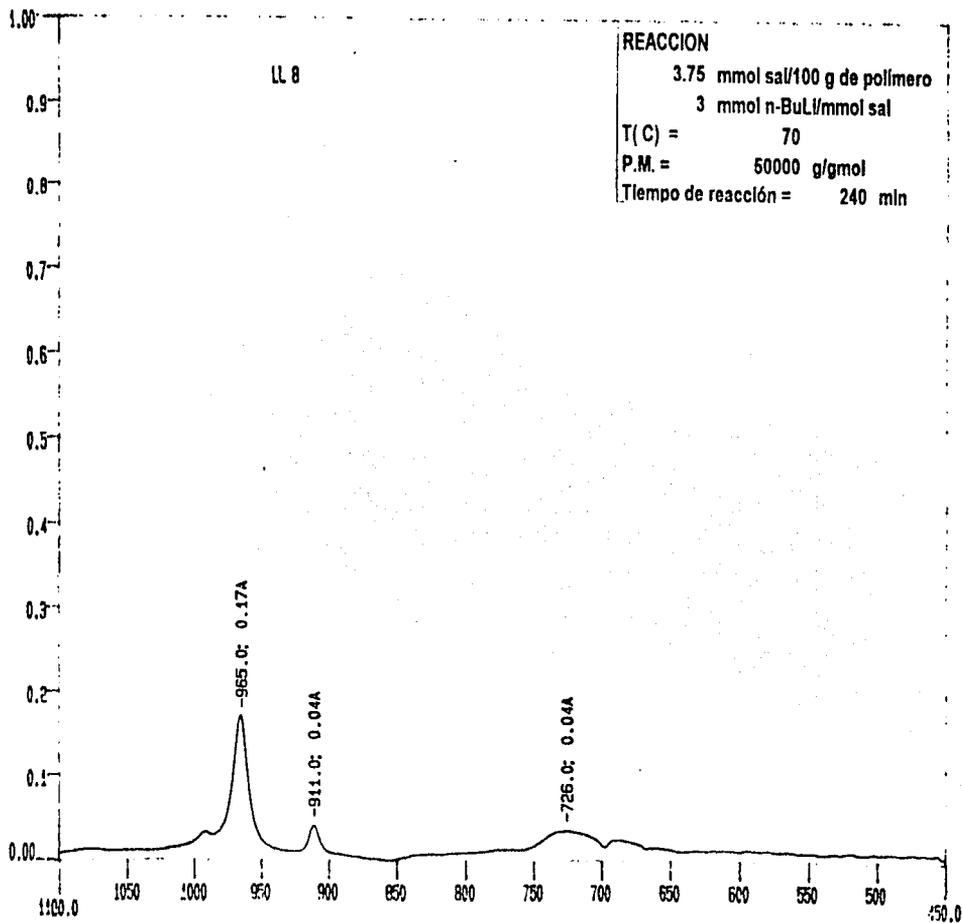
Nicolet Instrument
 Corporation

133-4



133-5

A

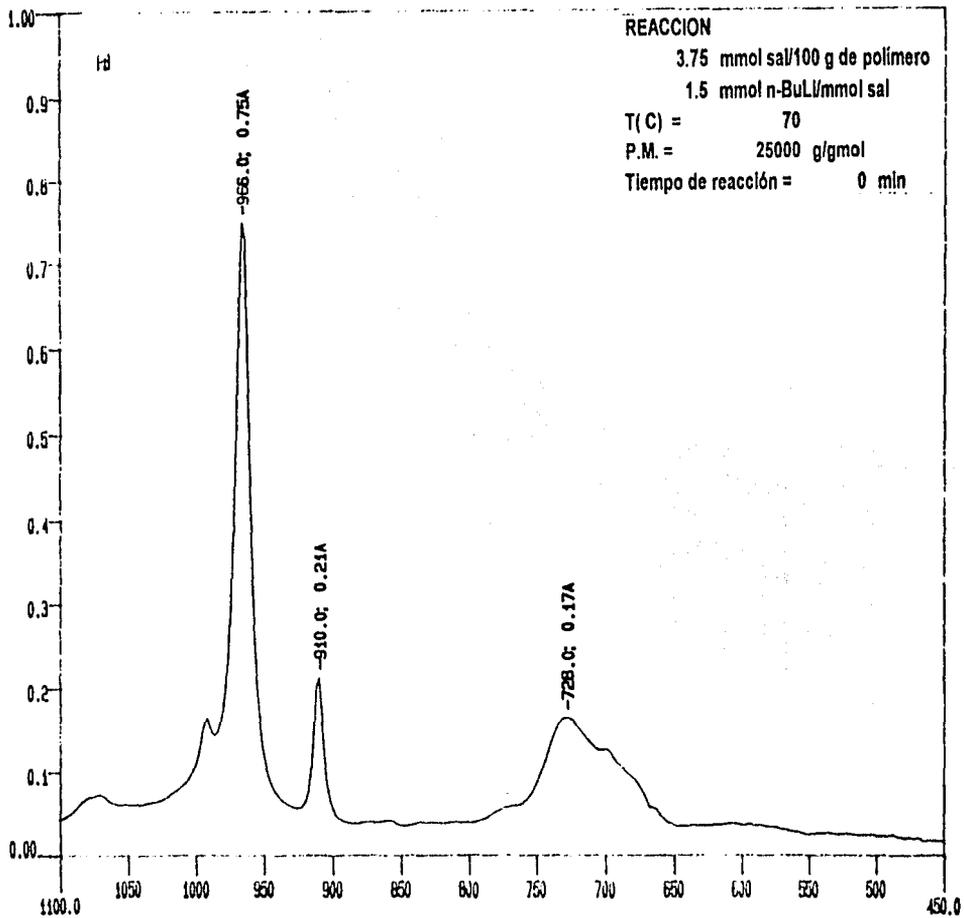


07-1

8.2. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección
6.3. Variación de la cantidad de co-catalizador
(n-Butil Litio)

A

134-1



REACCION

3.75 mmol sal/100 g de polimero

1.5 mmol n-BuLi/mmol sal

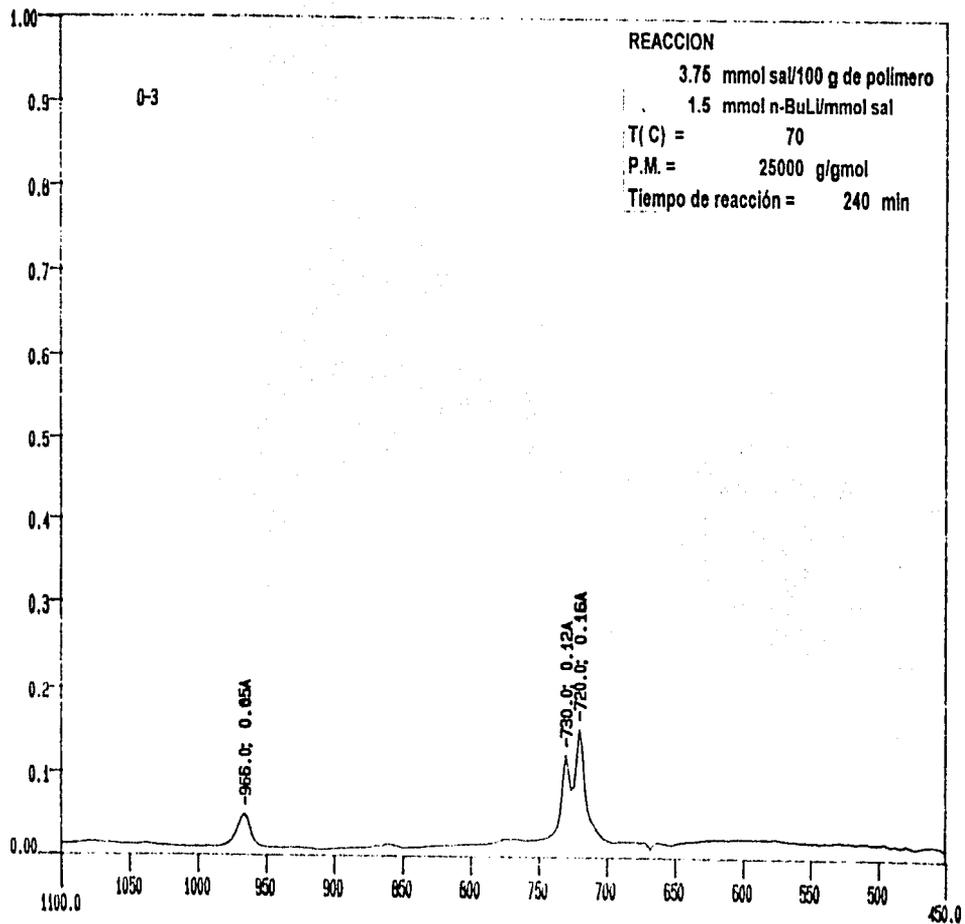
T (C) = 70

P.M. = 25000 g/gmol

Tiempo de reacción = 0 min

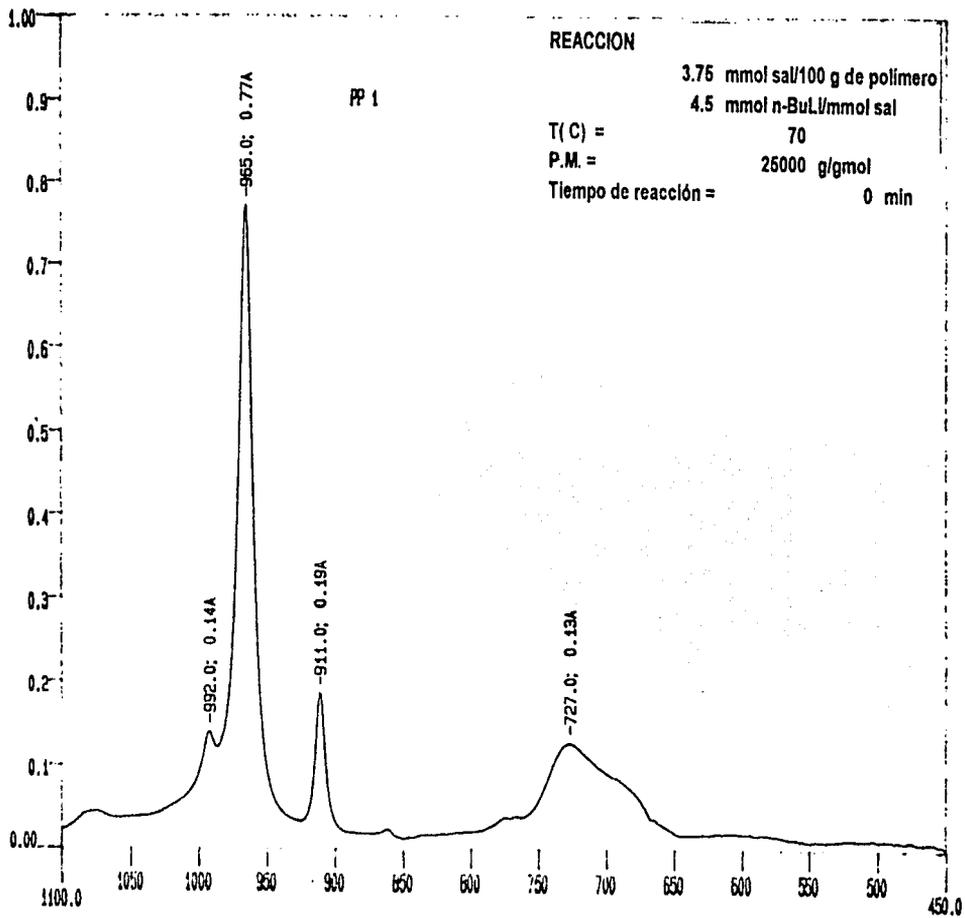
14-1

134-2



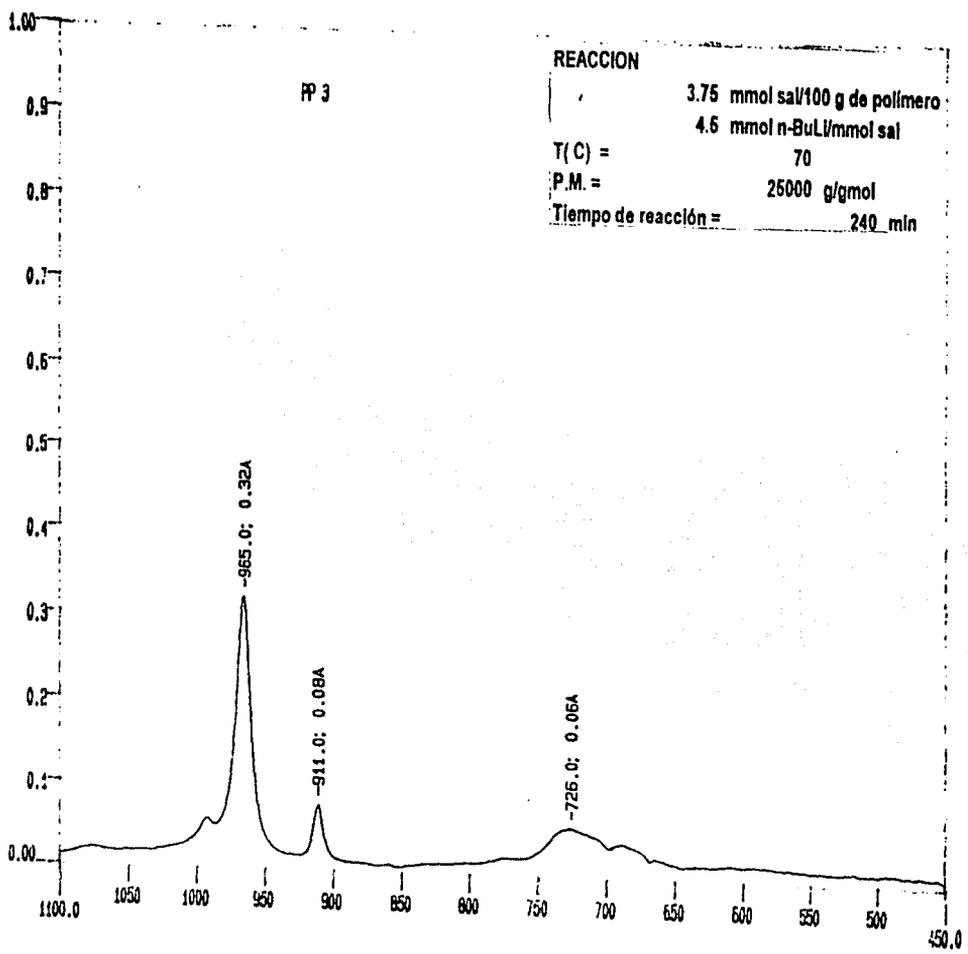
CM-1

134-3



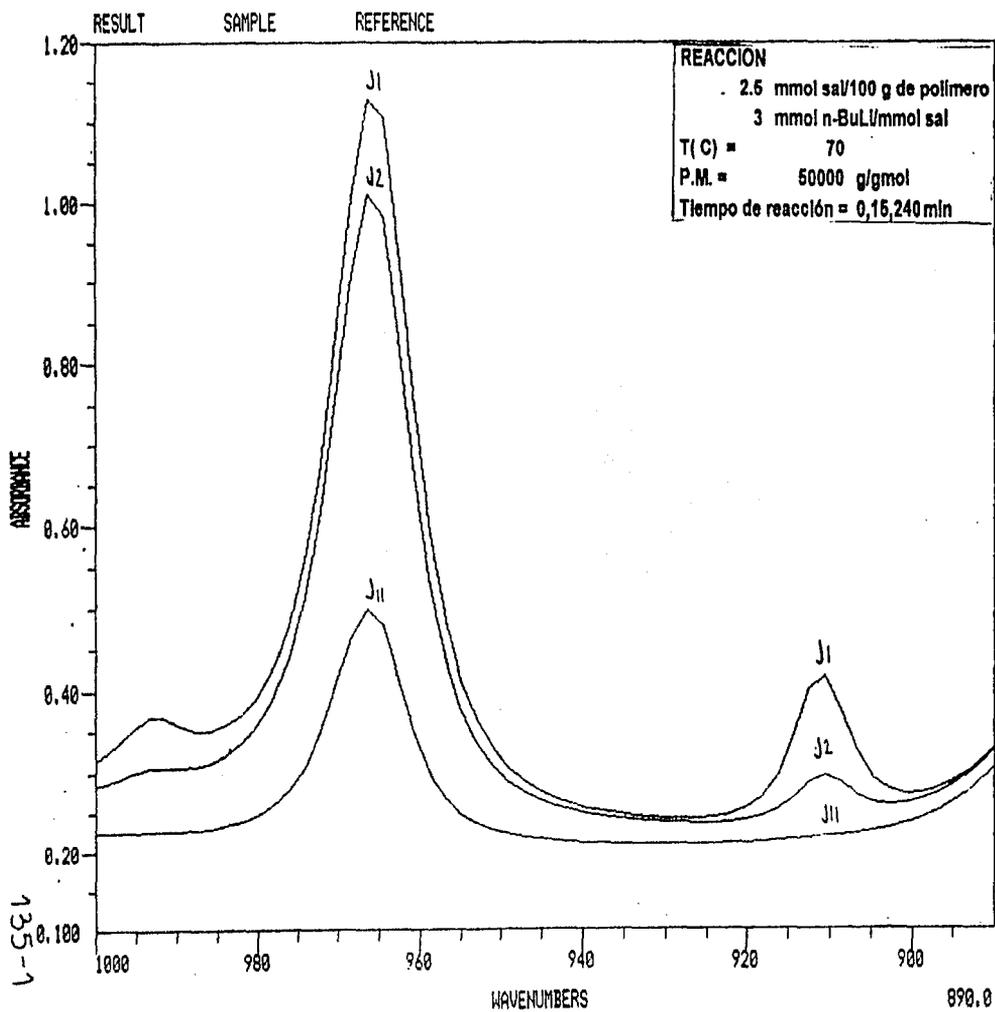
CH-1

134-4



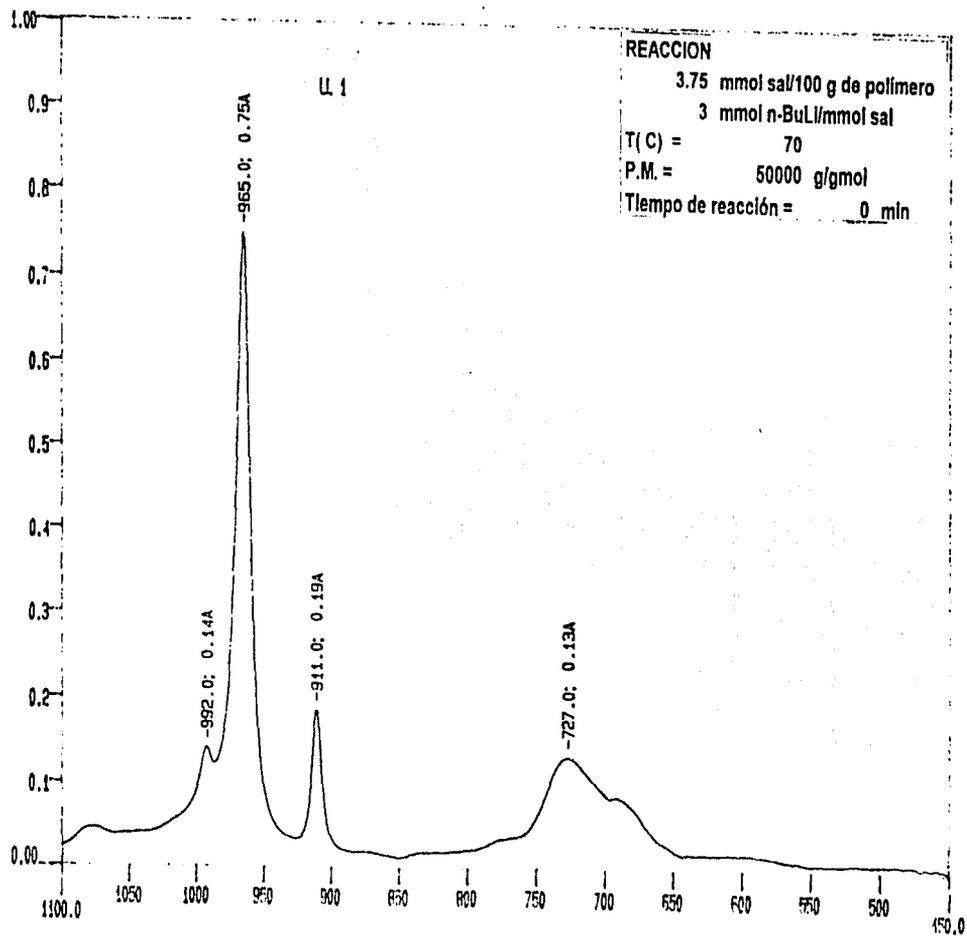
Ca-1

8.3. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección
6.4. Influencia del peso molecular del polibutadieno



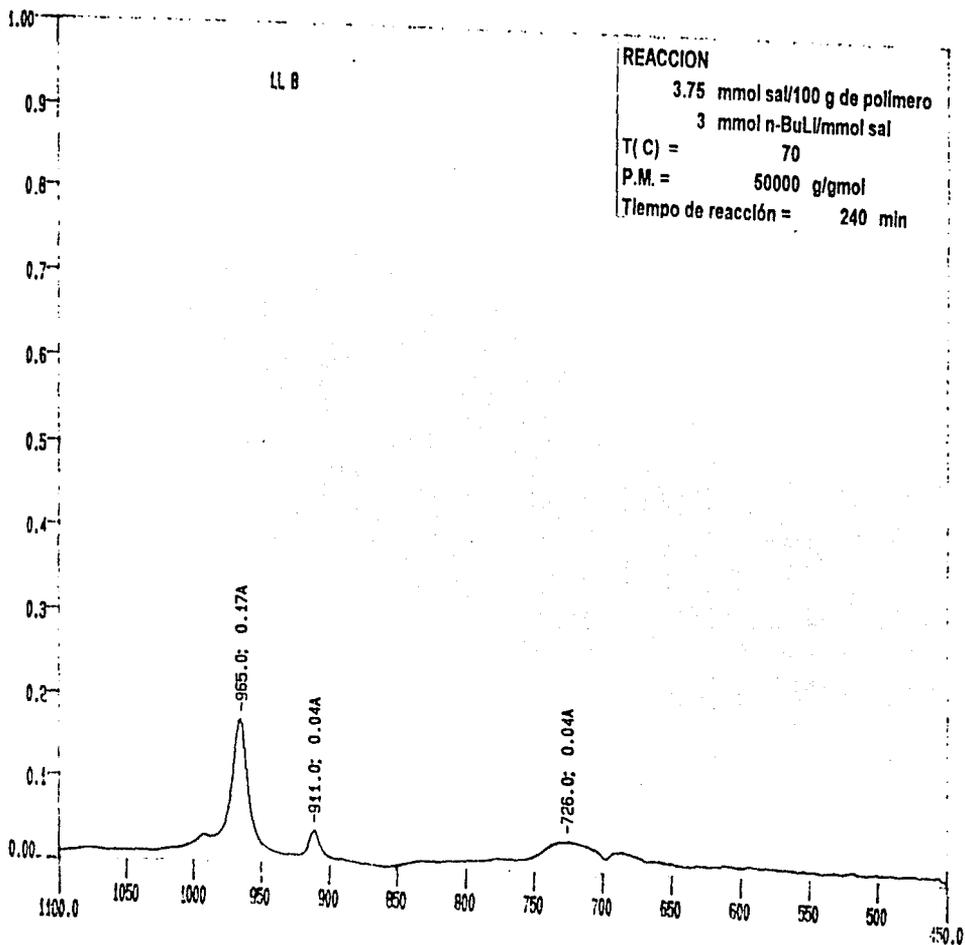
Nicolet Instrument
Corporation

135-2



CM-1

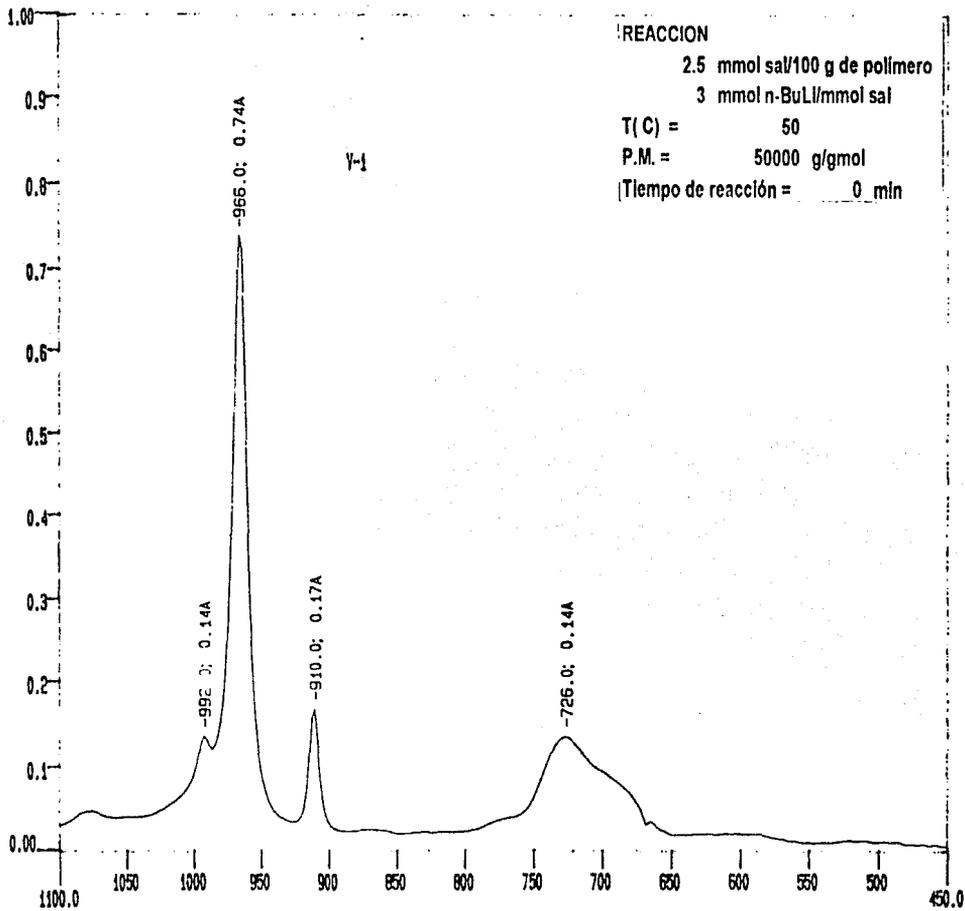
135-3



Q-1

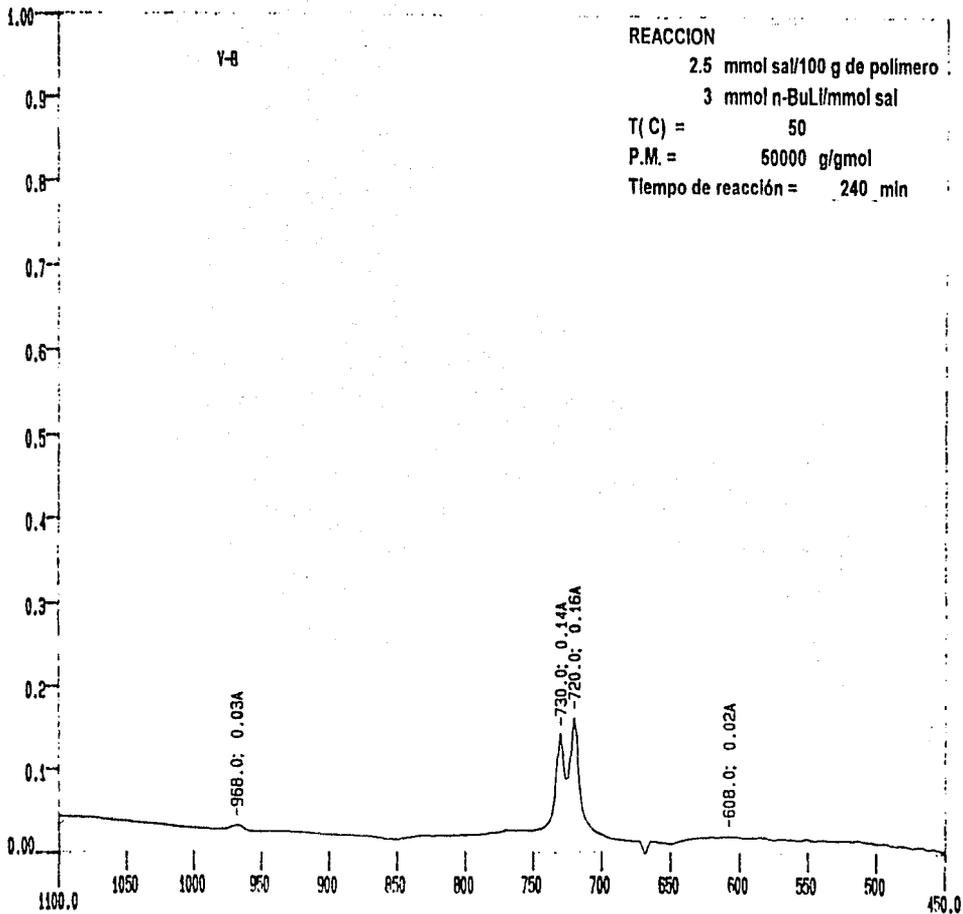
8.4. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección
6.5. Influencia de la temperatura de reacción

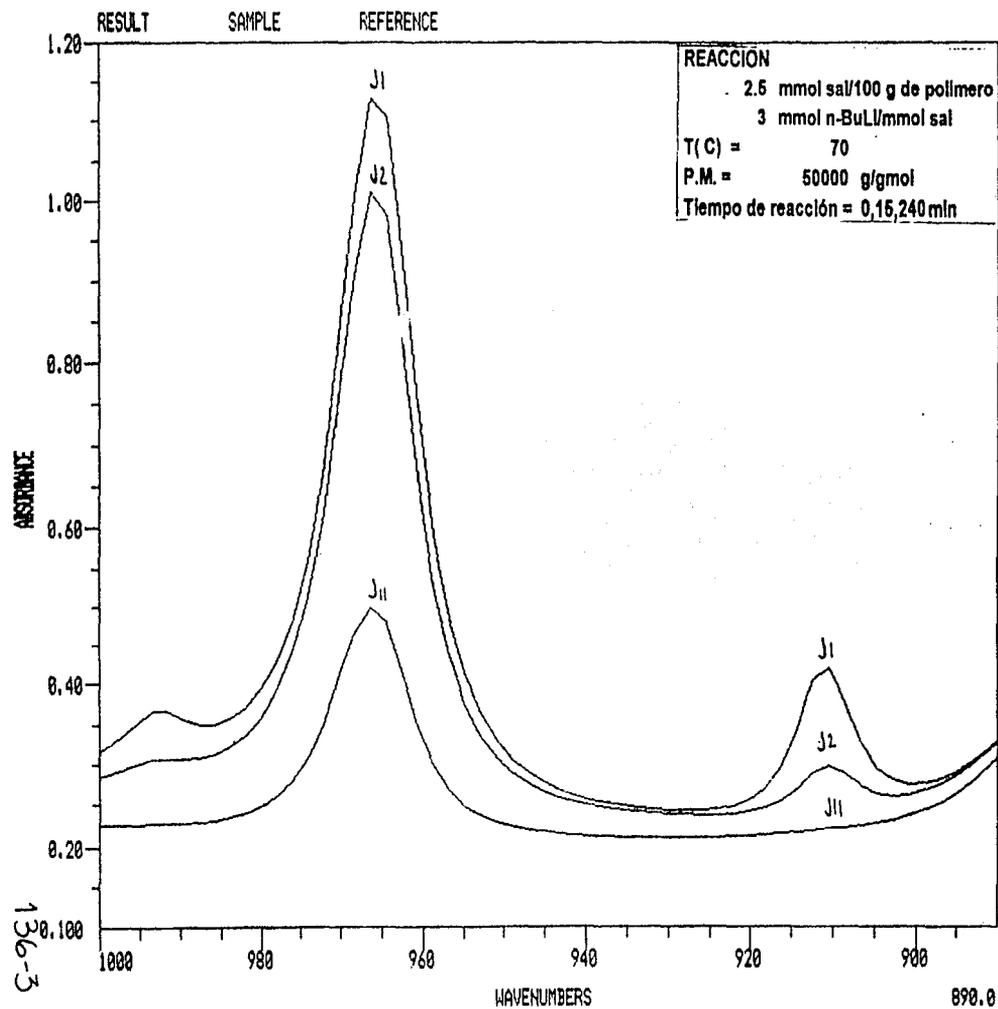
136-1



CH-1

136-2

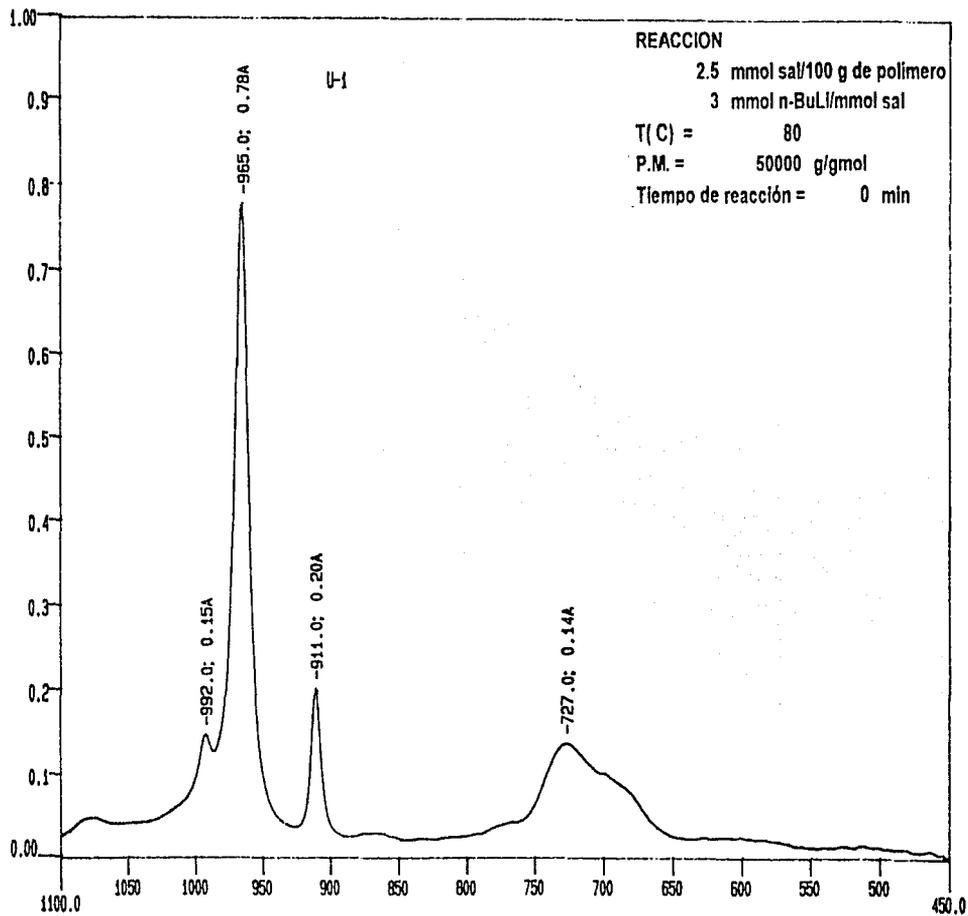




Nicolet Instrument
 Corporation

136-4

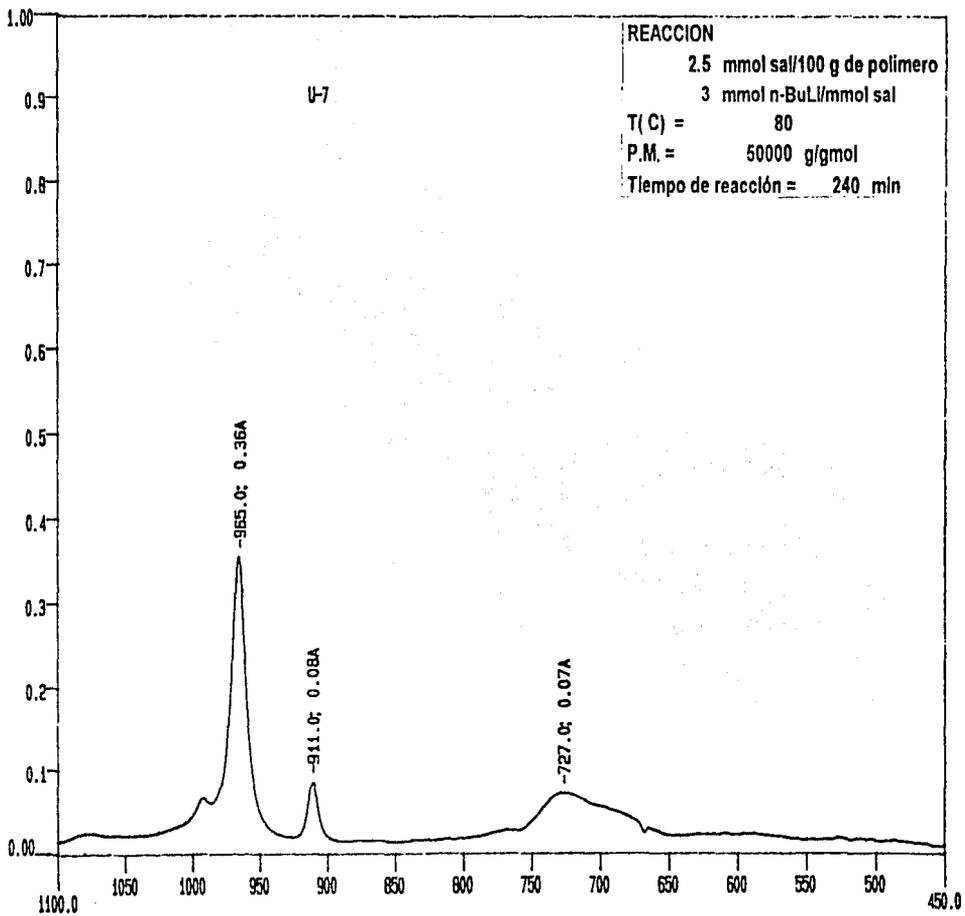
A



CH-1

136-5

A



CH-1

8.5. Cromatogramas correspondientes a la sección
6.6. Análisis de Cromatografía de Permeación en Gel
(GPC)

Reporte de Resultados
 Muestra: TVV2
 Canal: 410

SISTEMA MILLENNIUM

Version: 2.10

Vial: 1

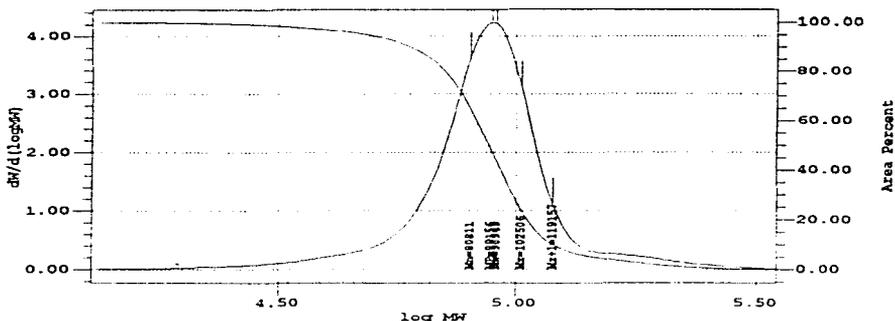
Adquirido: 23/04/97 11:46:41 AM

Procesado: 23/04/97 01:16:46 PM

REACCION

T (C) = 50

Tiempo de reacción = 15 min



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 89156 Mn: 80811 Mw: 90949 Mz: 102506 Mz+1: 119157
 Polydispersity: 1.125454 Mz/Mw: 1.127073 Mz+1/Mw: 1.310150
 Dist Name: TVV2

Slice Table showing 100 of 362 slices

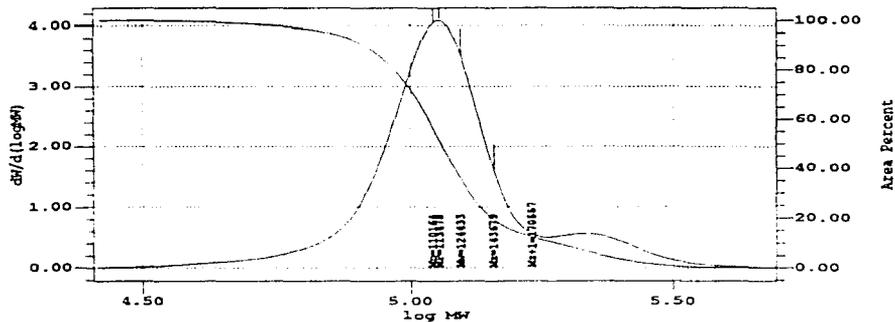
#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d(logM)	Area	Cumulative % (%)
1	25.033	223294	0.112941	72	1.000
2	25.342	192505	0.197583	125	2.000
3	25.562	173251	0.232505	148	3.000
4	25.749	158311	0.267603	171	4.000
5	25.917	146023	0.308788	198	5.000
6	26.054	136630	0.395449	254	6.000
7	26.154	130146	0.546603	352	7.000
8	26.227	125590	0.719271	465	8.000
9	26.283	122171	0.908854	589	9.000
10	26.329	119474	1.095835	711	10.000
11	26.367	117249	1.290144	839	11.000
12	26.400	115359	1.465931	954	12.000
13	26.429	113718	1.644228	1072	13.000
14	26.455	112257	1.816230	1185	14.000
15	26.479	110932	1.970728	1287	15.000
16	26.501	109725	2.137287	1398	16.000
17	26.522	108615	2.279396	1492	17.000
18	26.541	107580	2.419444	1585	18.000
19	26.560	106610	2.555069	1676	19.000
20	26.577	105696	2.686525	1763	20.000
21	26.593	104832	2.812501	1848	21.000
22	26.609	104010	2.930139	1926	22.000

Reporte de Resultados
 Muestra: TVJ1
 Canal: 410

SISTEMA MILLENNIUM
 Vial: 2

Version: 2.10
 Adquirido: 23/04/97 03:49:57 PM
 Procesado: 23/04/97 04:48:00 PM

REACCION
 T (C) = 70
 Tiempo de reacción = 0 min



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g Magenta: Cumulative

Mp: 113478 Mn: 110164 Mw: 124433 Mz: 143679 Mz+1: 170557
 Polydispersity: 1.129522 Mz/Mw: 1.154670 Mz+1/Mw: 1.370674
 Dist Name: TVJ1

Slice Table showing 100 of 342 slices

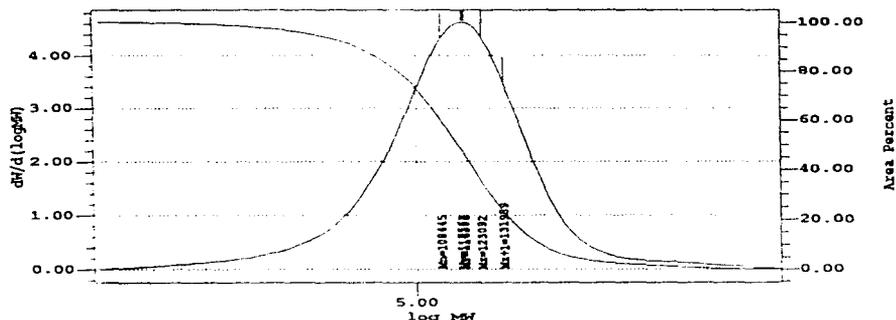
#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d(logM)	Area	Cumulative % (%)
1	24.392	304161	0.163282	163	1.000
2	24.598	275239	0.296253	294	2.000
3	24.733	257907	0.404615	400	3.000
4	24.841	244814	0.477298	472	4.000
5	24.937	233886	0.526609	520	5.000
6	25.025	224128	0.551959	544	6.000
7	25.112	214957	0.555513	548	7.000
8	25.200	206137	0.547775	540	8.000
9	25.290	197403	0.526680	519	9.000
10	25.384	198741	0.508420	501	10.000
11	25.479	180282	0.504974	498	11.000
12	25.572	172449	0.533883	527	12.000
13	25.655	165708	0.615158	608	13.000
14	25.724	160229	0.737342	730	14.000
15	25.783	155792	0.880586	873	15.000
16	25.831	152201	1.047825	1040	16.000
17	25.872	149216	1.218473	1211	17.000
18	25.908	146659	1.381777	1374	18.000
19	25.939	144422	1.544942	1538	19.000
20	25.968	142434	1.707611	1701	20.000
21	25.994	140656	1.863764	1858	21.000
22	26.018	139028	2.015068	2010	22.000

Reporte de Resultados
Muestra: TVJ2
Canal: 410

SISTEMA MILLENNIUM
Vial: 3

Version: 2.10
Adquirido: 23/04/97 06:57:03 PM
Procesado: 24/04/97 07:00:04 AM

REACCION
T (C) = 70
Tiempo de reaccion = 15_min



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 116306 Mn: 108445 Mw: 115563 Mz: 123092 Mz+1: 131959
Polydispersity: 1.065636 Mz/Mw: 1.065148 Mz+1/Mw: 1.141877
Dist Name: TVJ2

Slice Table showing 100 of 253 slices

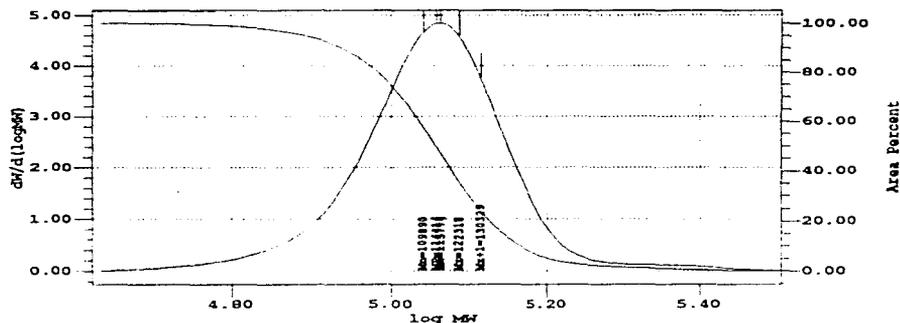
#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d (logM)	Area	Cumulative % (%)
1	25.014	225336	0.133921	110	1.000
2	25.321	194506	0.192787	158	2.000
3	25.512	177484	0.332646	274	3.000
4	25.624	168187	0.523831	431	4.000
5	25.698	162241	0.728270	601	5.000
6	25.754	157958	0.942547	778	6.000
7	25.798	154610	1.148763	949	7.000
8	25.836	151857	1.339697	1108	8.000
9	25.868	149511	1.536158	1271	9.000
10	25.896	147473	1.721059	1425	10.000
11	25.922	145657	1.899805	1575	11.000
12	25.945	144014	2.066210	1713	12.000
13	25.967	142509	2.232539	1853	13.000
14	25.987	141132	2.389813	1984	14.000
15	26.006	139848	2.540637	2111	15.000
16	26.024	138645	2.683445	2230	16.000
17	26.041	137512	2.822235	2347	17.000
18	26.057	136437	2.949946	2454	18.000
19	26.072	135413	3.071364	2557	19.000
20	26.087	134436	3.193590	2660	20.000
21	26.101	133499	3.308923	2757	21.000
22	26.115	132598	3.412256	2845	22.000

Reporte de Resultados
 Muestra: TVJ3
 Canal: 410

SISTEMA MILLENNIUM
 Vial: 4

Version: 2.10
 Adquirido: 23/04/97 07:36:45 PM
 Procesado: 24/04/97 07:00:49 AM

REACCION
 T (C) = 70
 Tiempo de reaccion = 30 min



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 114414 Mn: 109890 Mw: 115774 Mz: 122318 Mz+1: 130329
 Polydispersity: 1.053545 Mz/Mw: 1.056529 Mz+1/Mw: 1.125721
 Dist Name: TVJ3

Slice Table showing 100 of 241 slices

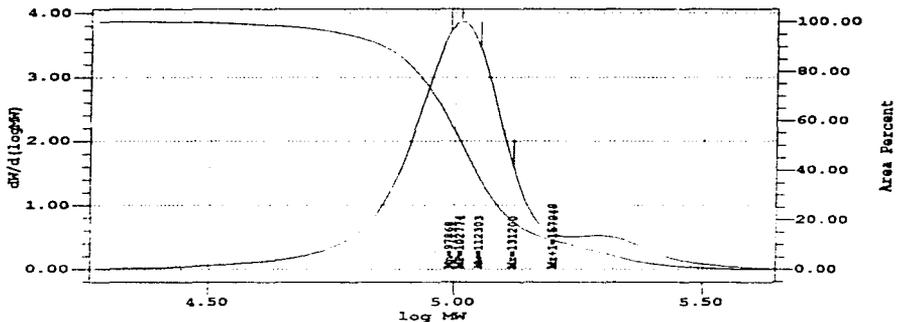
#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d(logM)	Area	Cumulative % (%)
1	25.056	220854	0.115533	86	1.000
2	25.410	186394	0.183425	136	2.000
3	25.587	171193	0.374850	279	3.000
4	25.682	163553	0.613260	457	4.000
5	25.746	158590	0.839443	526	5.000
6	25.794	154918	1.064378	794	5.000
7	25.834	151991	1.280531	956	7.000
8	25.967	149555	1.486117	1111	8.000
9	25.896	147467	1.684017	1260	9.000
10	25.922	145623	1.869031	1399	10.000
11	25.946	143963	2.044858	1532	11.000
12	25.968	142450	2.213688	1659	12.000
13	25.988	141070	2.381761	1786	13.000
14	26.007	139790	2.542648	1908	14.000
15	26.024	138593	2.691884	2021	15.000
16	26.041	137467	2.833561	2128	16.000
17	26.057	136402	2.969794	2232	17.000
18	26.073	135391	3.105193	2335	18.000
19	26.087	134428	3.231293	2431	19.000
20	26.101	133505	3.354645	2525	20.000
21	26.115	132620	3.461836	2606	21.000
22	26.128	131772	3.576095	2694	22.000

Reporte de Resultados
 Muestra: TVU1
 Canal: 410

SISTEMA MILLENNIUM
 Vial: 1

Version: 2.10
 Adquirido: 23/04/97 10:21:14 AM
 Procesado: 23/04/97 11:28:31 AM

REACCION
 T (C) = 80
 Tiempo de reacción = 0 min



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 102774 Mn: 97869 Mw: 112303 Mz: 131200 Mw+1: 157949
 Polydispersity: 1.147486 Mz/Mw: 1.168275 Mw+1/Mw: 1.406461
 Dist Name: TVU1

Slice Table showing 100 of 362 slices

#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d (logM)	Area	Cumulative % (%)
1	24.527	284827	0.135528	136	1.000
2	24.769	253473	0.261181	261	2.000
3	24.921	235631	0.365214	365	3.000
4	25.039	222635	0.439254	438	4.000
5	25.142	211979	0.491773	490	5.000
6	25.236	202580	0.522047	521	6.000
7	25.327	193913	0.530679	529	7.000
8	25.419	185533	0.520228	519	8.000
9	25.513	177371	0.509692	509	9.000
10	25.608	169438	0.504037	504	10.000
11	25.703	161923	0.521294	522	11.000
12	25.790	155245	0.576496	578	12.000
13	25.866	149664	0.672255	676	13.000
14	25.929	145134	0.803389	809	14.000
15	25.983	141424	0.947886	956	15.000
16	26.028	138358	1.103332	1114	16.000
17	26.067	135750	1.269286	1283	17.000
18	26.101	133499	1.425625	1443	18.000
19	26.132	131520	1.586693	1608	19.000
20	26.160	129750	1.733396	1758	20.000
21	26.186	128142	1.886526	1915	21.000
22	26.209	126676	2.026655	2059	22.000

Reporte de Resultados
Muestra: TVU2
Canal: 410

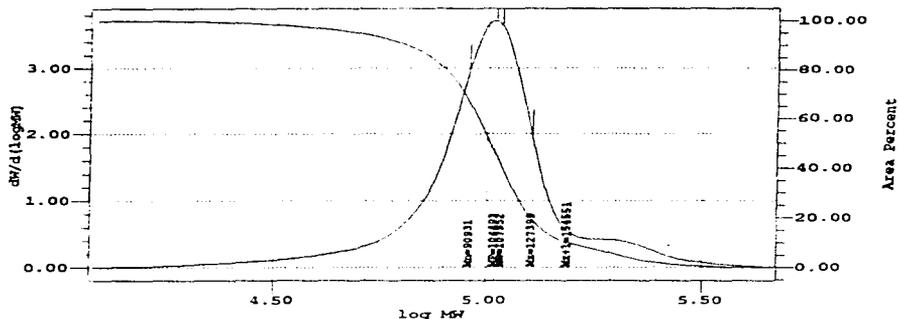
SISTEMA MILLENNIUM
Vial: 2

Version: 2.10
Adquirido: 23/04/97 01:07:14 PM
Procesado: 23/04/97 01:58:48 PM

REACCION

T (C) = 80

Tiempo de reaccion = 15 min



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MP: 104493 Mn: 90931 Mw: 107952 MZ: 127399 Mz+1: 154551
Polydispersity: 1.187182 Mz/Mw: 1.180147 Mz+1/Mw: 1.431670
Dist Name: TVU2

Slice Table showing 100 of 405 slices

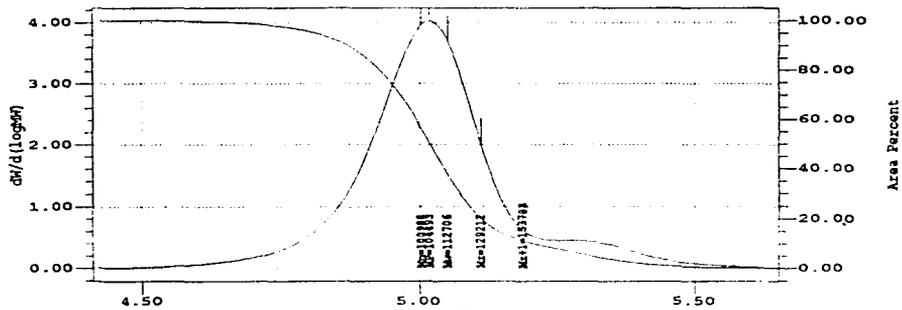
#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d(logM)	Area	Cumulative %
1	24.536	283672	0.122900	121	1.000
2	24.812	248305	0.230869	226	2.000
3	24.984	228590	0.319342	312	3.000
4	25.121	214054	0.376231	367	4.000
5	25.243	201908	0.406933	397	5.000
6	25.360	190896	0.414983	405	6.000
7	25.476	180568	0.418930	410	7.000
8	25.590	170918	0.427498	419	8.000
9	25.698	162283	0.462780	454	9.000
10	25.792	155060	0.545557	536	10.000
11	25.870	149334	0.667058	657	11.000
12	25.934	144818	0.814031	803	12.000
13	25.986	141199	0.968185	956	13.000
14	26.030	138201	1.132451	1120	14.000
15	26.069	135656	1.291891	1279	15.000
16	26.102	133450	1.452304	1440	16.000
17	26.133	131497	1.608502	1596	17.000
18	26.160	129752	1.755765	1744	18.000
19	26.185	128159	1.903159	1892	19.000
20	26.209	126702	2.038980	2029	20.000
21	26.231	125348	2.175480	2166	21.000
22	26.251	124085	2.299979	2292	22.000

Reporte de Resultados
 Muestra: TVU3
 Canal: 410

SISTEMA MILLENNIUM
 Vial: 1

Version: 2.10
 Adquirido: 23/04/97 01:47:40 PM
 Procesado: 23/04/97 02:33:39 PM

REACCION
 T (C) = 80
 Tiempo de reacción = 30 min



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative

MW: 104493 Mn: 100988 Mw: 112706 Mz: 129212 Mz+1: 153783
 Polydispersity: 1.116038 Mz/Mw: 1.146453 Mz+1/Mw: 1.364466
 Dist Name: TVU3

Slice Table showing 100 of 333 slices

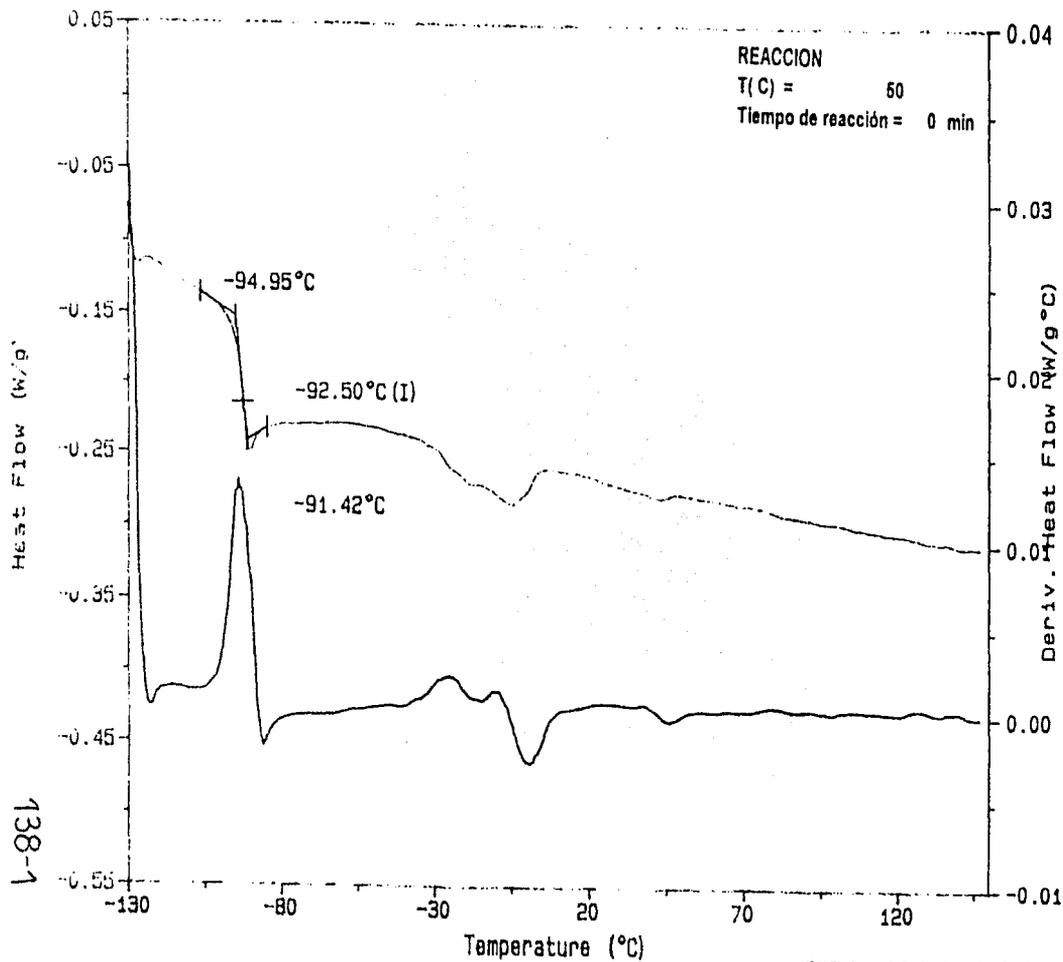
#	Retention Time (min)	Mol Wt (Daltons)	dwt/d(logM)	Area	Cumulative % (%)
1	24.554	281245	0.132609	112	1.000
2	24.808	248773	0.246318	208	2.000
3	24.969	230221	0.340442	286	3.000
4	25.097	216536	0.397399	334	4.000
5	25.211	205000	0.432136	363	5.000
6	25.320	194562	0.448100	377	6.000
7	25.428	184789	0.448699	377	7.000
8	25.535	175511	0.454814	383	8.000
9	25.639	166936	0.471465	397	9.000
10	25.734	159458	0.529487	447	10.000
11	25.816	153287	0.625397	529	11.000
12	25.884	148361	0.764699	648	12.000
13	25.939	144420	0.912765	774	13.000
14	25.986	141187	1.073094	912	14.000
15	26.026	138469	1.234198	1050	15.000
16	26.061	136126	1.398031	1191	16.000
17	26.093	134079	1.562603	1332	17.000
18	26.121	132257	1.719207	1467	18.000
19	26.146	130613	1.872580	1599	19.000
20	26.170	129112	2.016554	1724	20.000
21	26.192	127727	2.153904	1842	21.000
22	26.213	126439	2.293141	1963	22.000

**8.6. Termogramas de DSC correspondientes a la sección
6.7.1. Influencia de la reacción de hidrogenación en el
comportamiento térmico**

Sample: V-1
Size: 14.2000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

File: V-1.003
Operator: M E H P
Run Date: 16-May-97 11:56

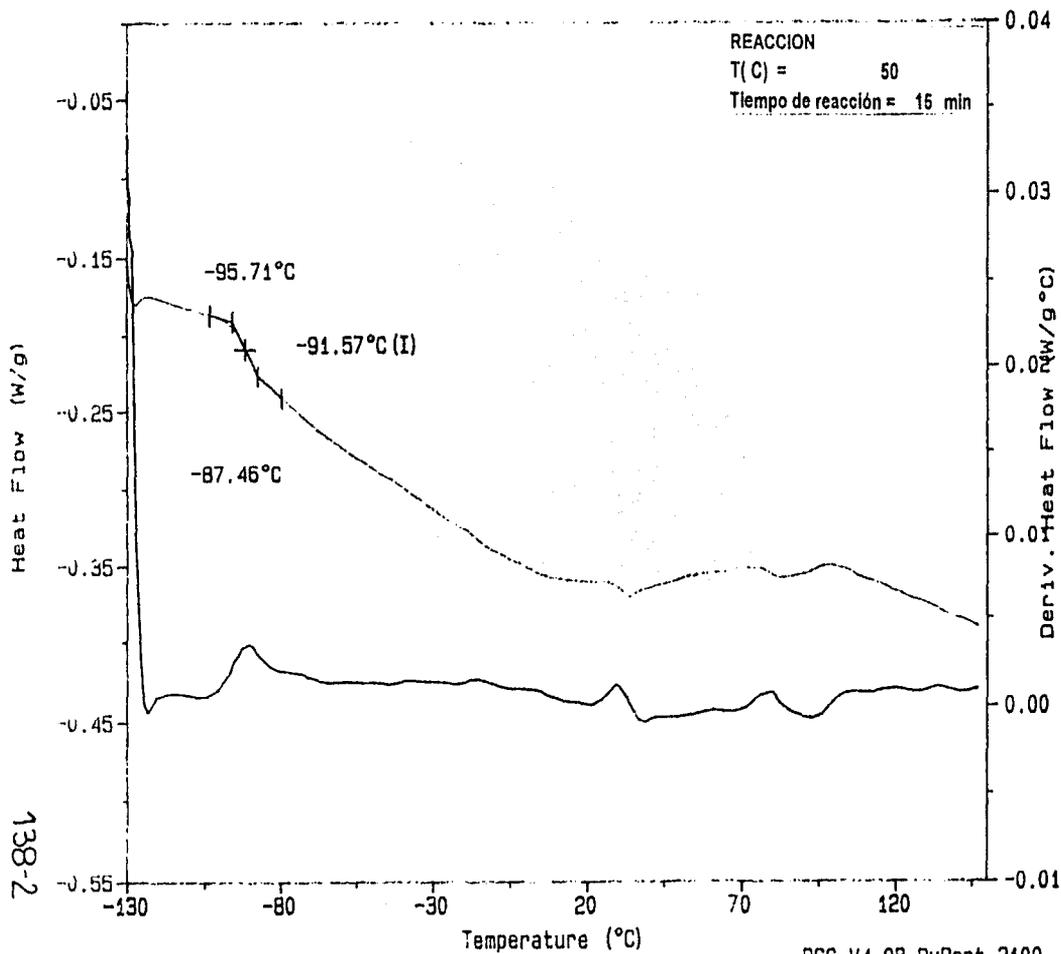


DSC V4.0B DuPont 2100

Sample: V-2
Size: 13.7000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

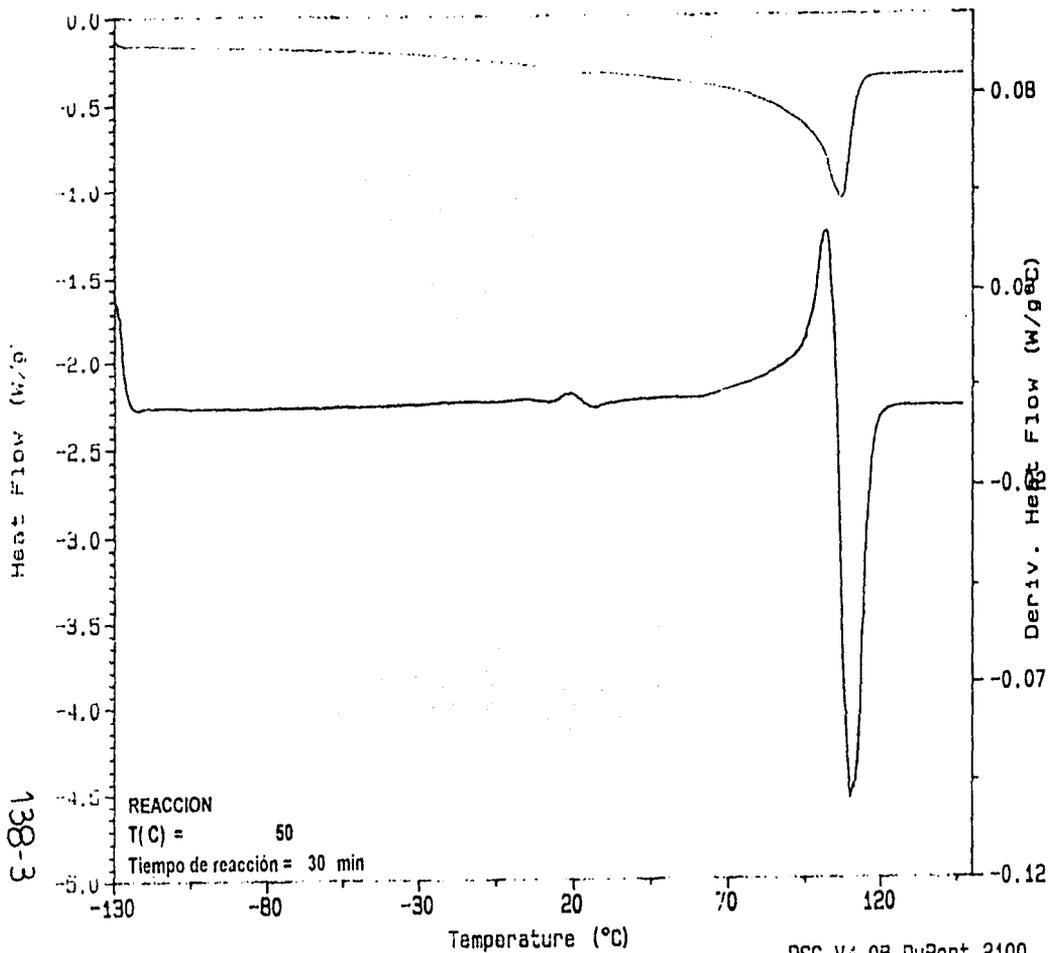
File: V-2.001
Operator: M E H P
Run Date: 16-May-97 08:33



Sample: V-3
Size: 13.9000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

File: V-3.004
Operator: M E H P
Run Date: 16-May-97 13:02

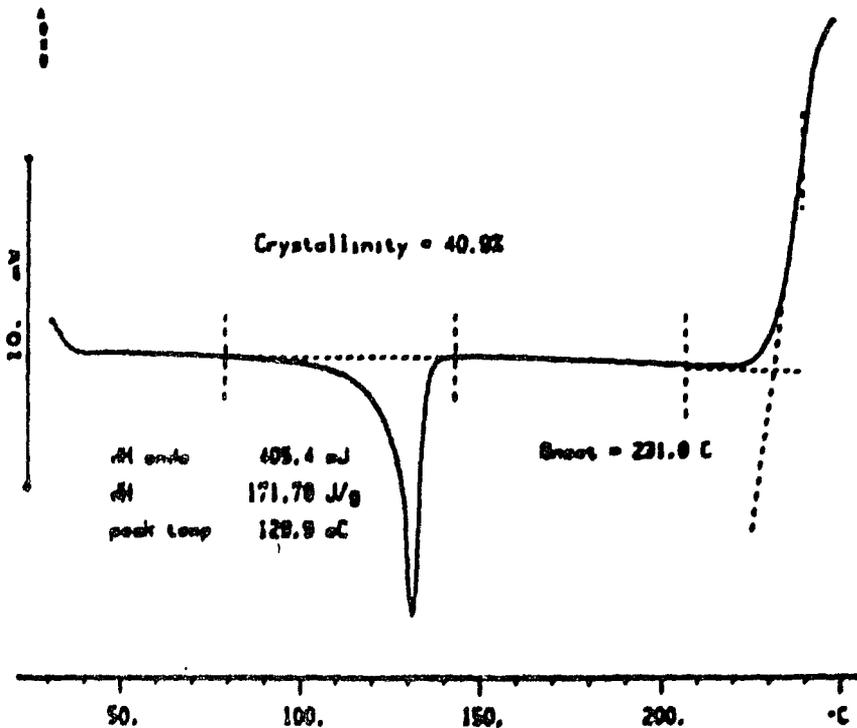


DSC

PE
2.209 mg

Polyethylene Film
Rate: 10.0 °C/min

File: 00004.001 DSC METTLER 28-Jan-88
Ident: 5.0 Flinn Instrumental, Conroy



138-4

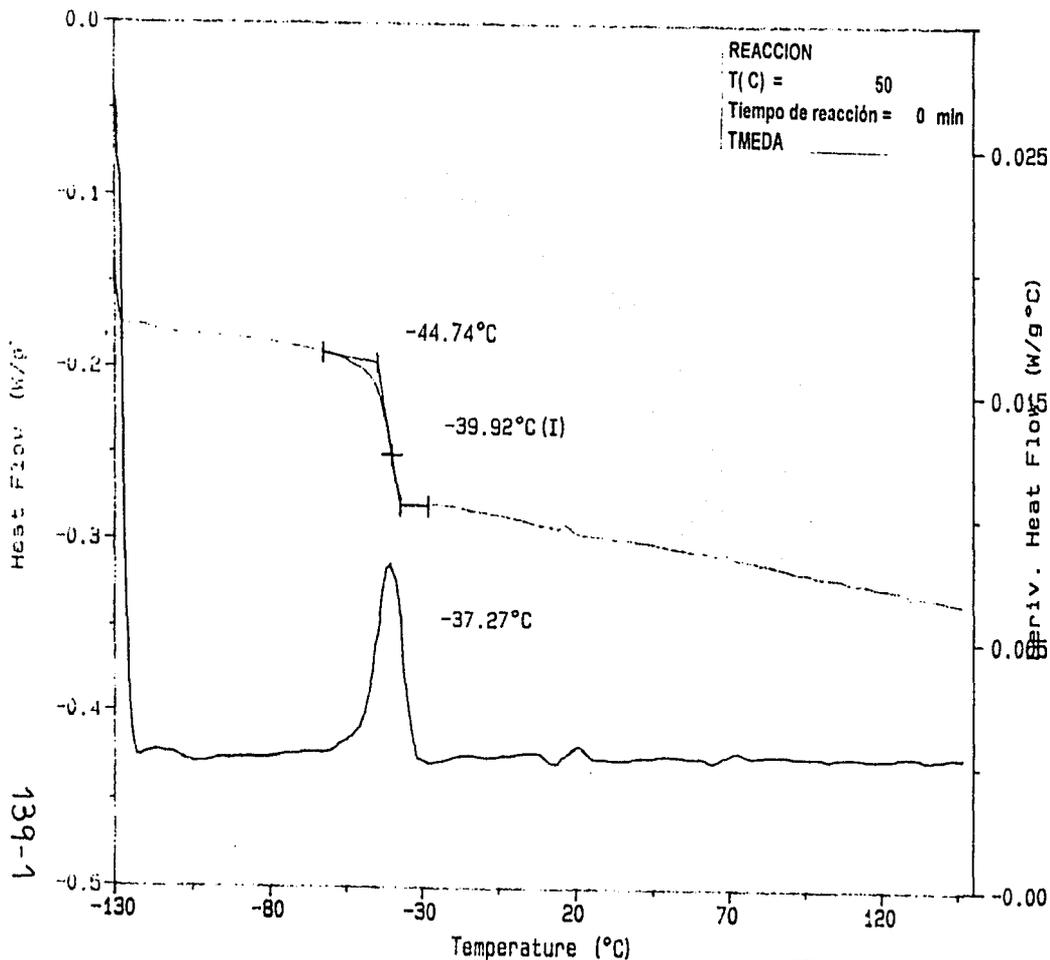
Figure 172 Determination of crystallinity of polyethylene film

**8.7. Espectros de infrarrojo y Termogramas de DSC
correspondientes a la sección
6.7.2. Hidrogenación de polibutadienos con altos vinilos**

Sample: CCW1
Size: 21.4000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

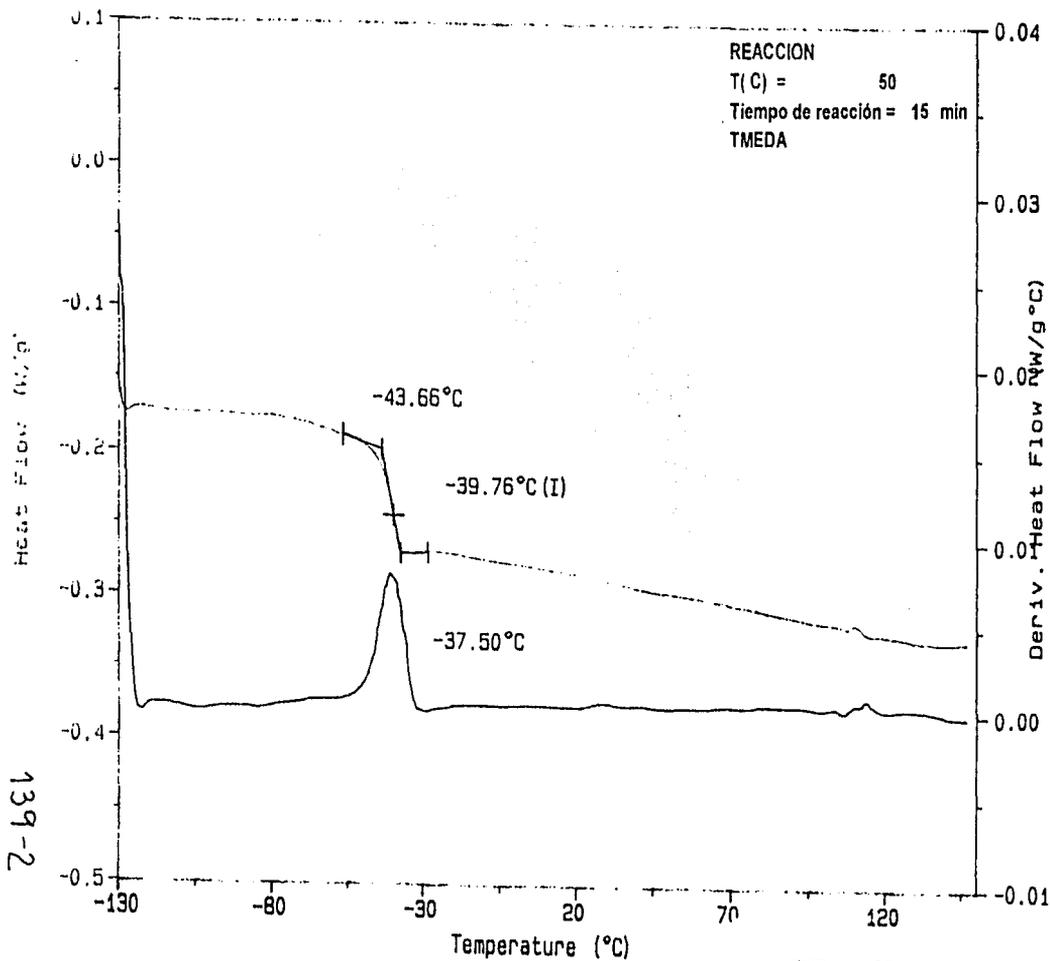
File: CCW1.13
Operator: M E H P
Run Date: 8-May-97 08:45



Sample: CCW2
Size: 18.4000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

File: CCW2.14
Operator: M E H P
Run Date: 8-May-97 09:58

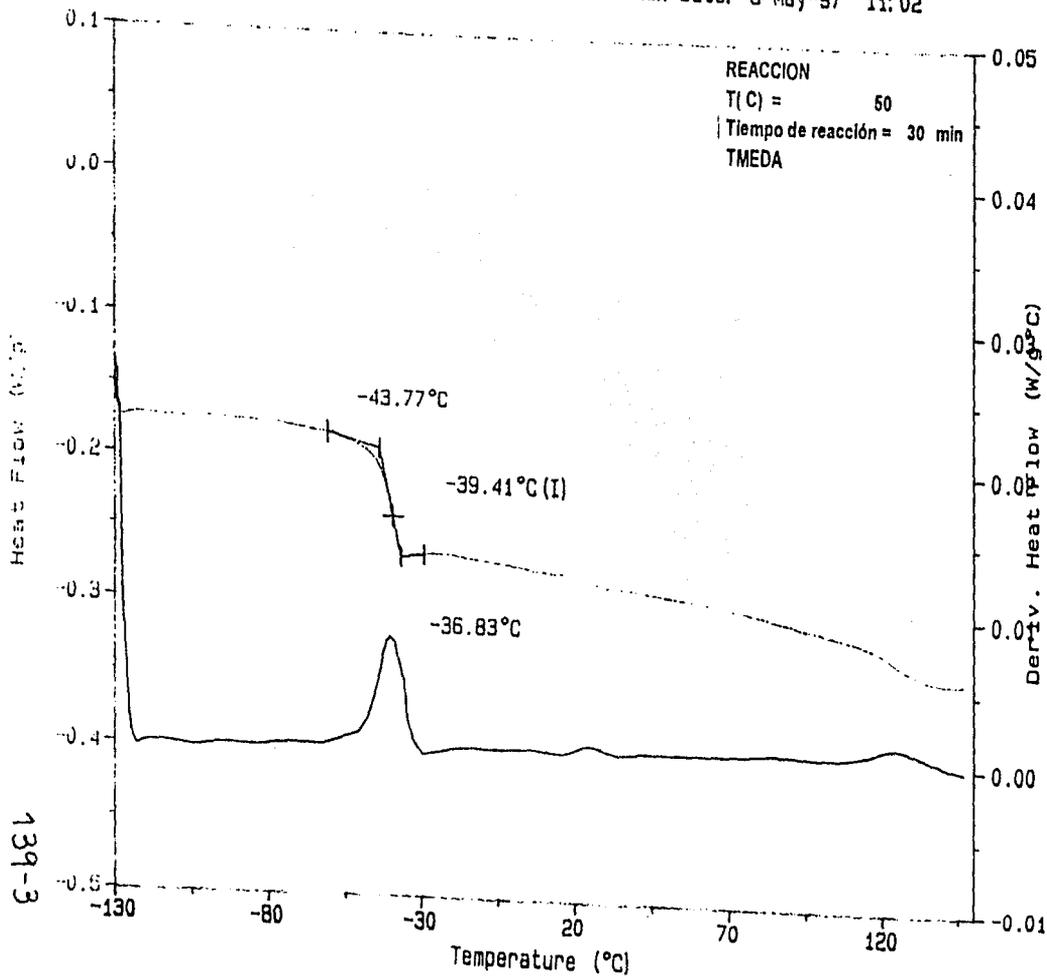


DSC V4.0B DuPont 2100

Sample: CCW3
Size: 19.3000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

File: CCW3.14
Operator: M E H P
Run Date: 8-May-97 11:02

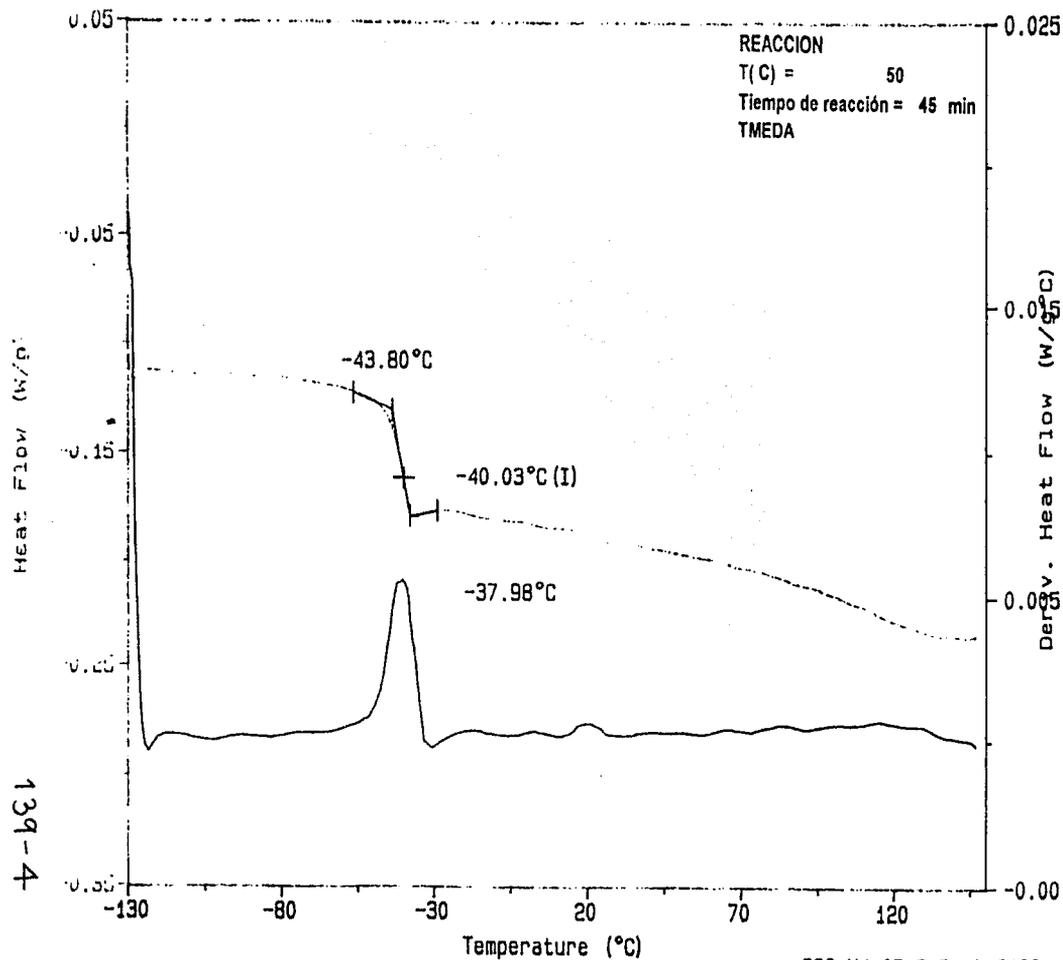


DSC V4.0B DuPont 2100

Sample: CCW4
Size: 19.3000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

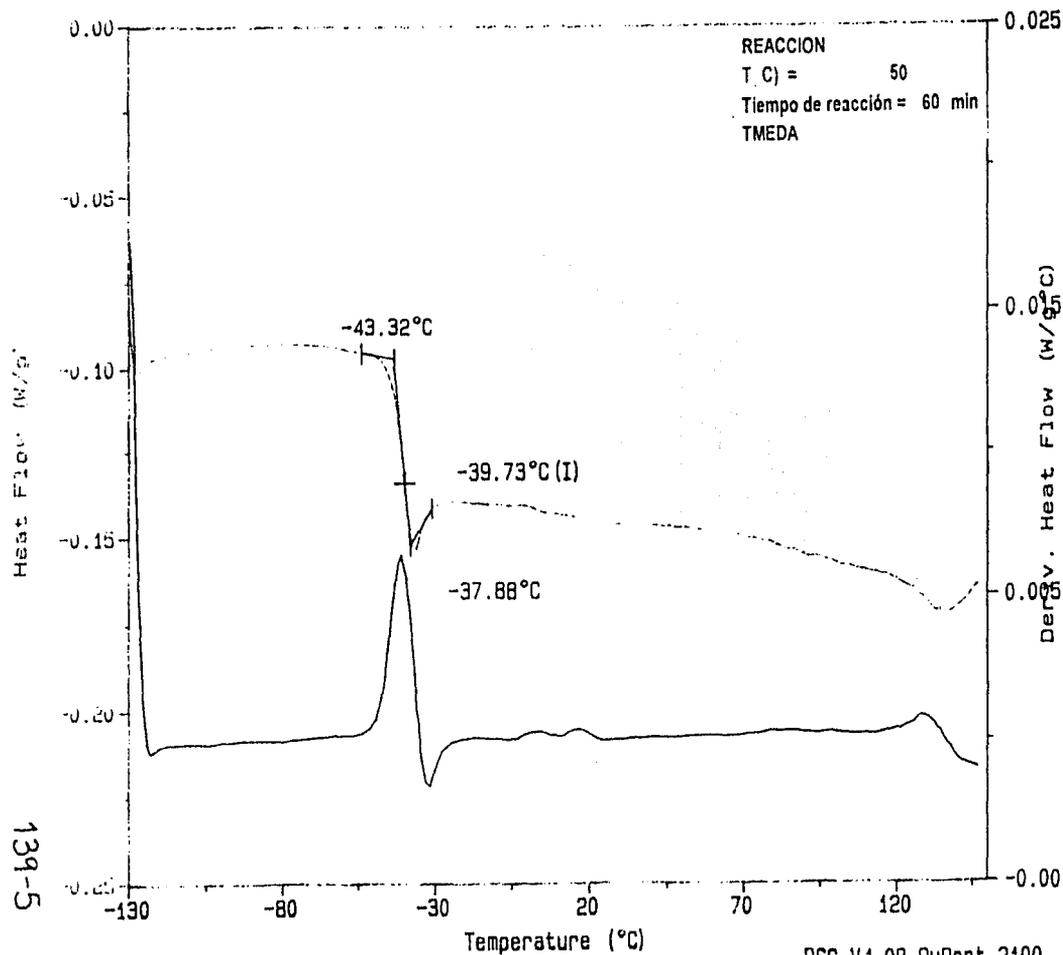
File: CCW4.16
Operator: M E H P
Run Date: 8-May-97 12:07



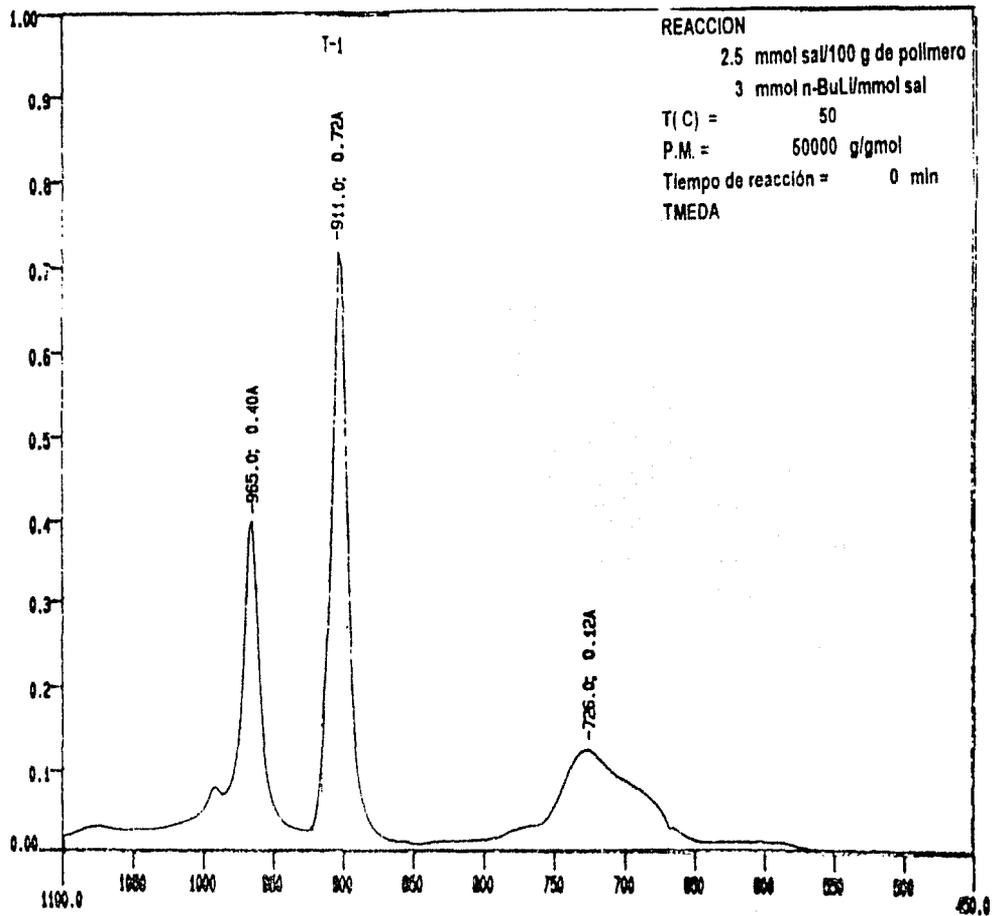
Sample: CCW5
Size: 17.5000 mg
Method: SBR_Transicion

DSC

File: CCW5.17
Operator: M E H P
Run Date: 8-May-97 14:16

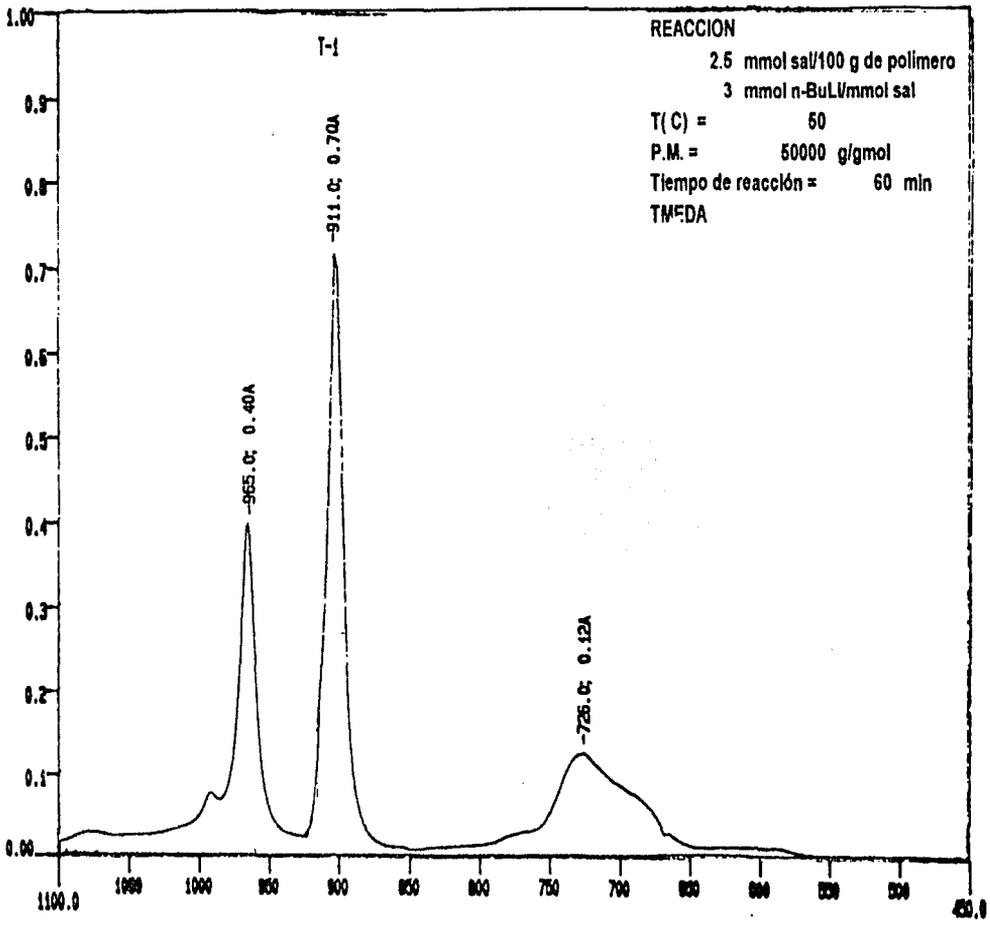


139-6



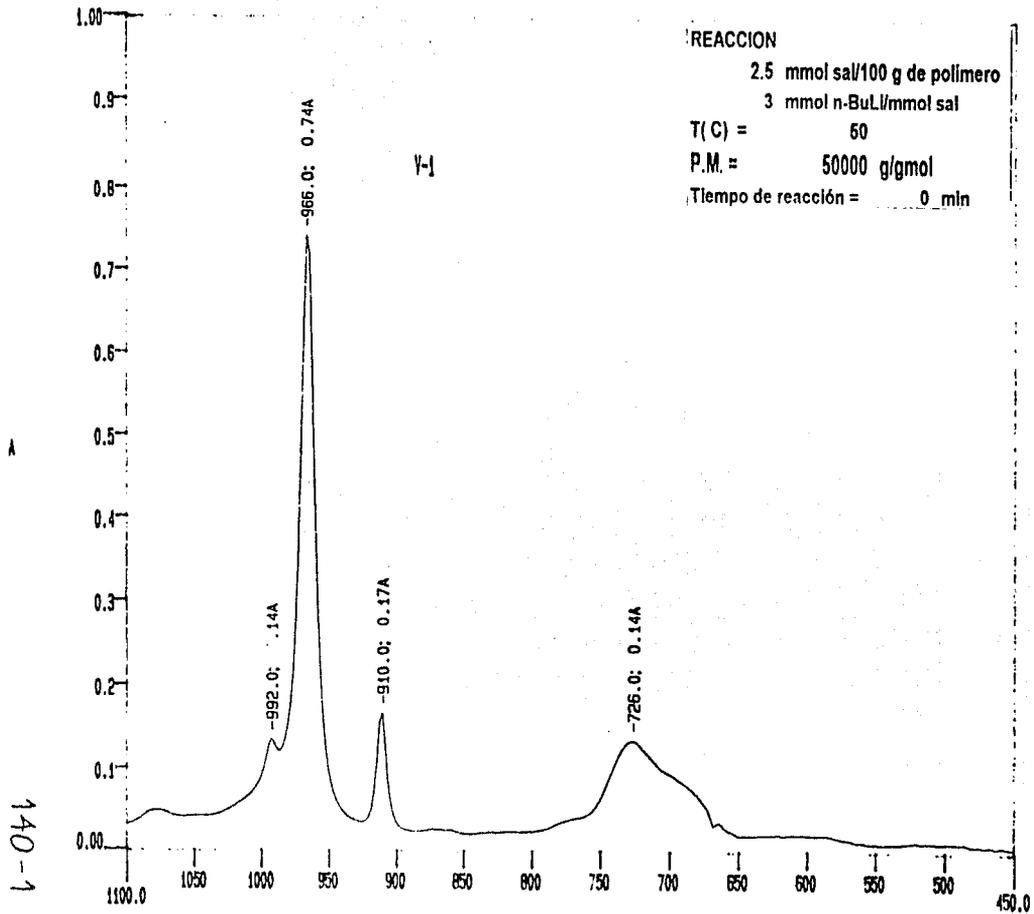
CM-1

139-7



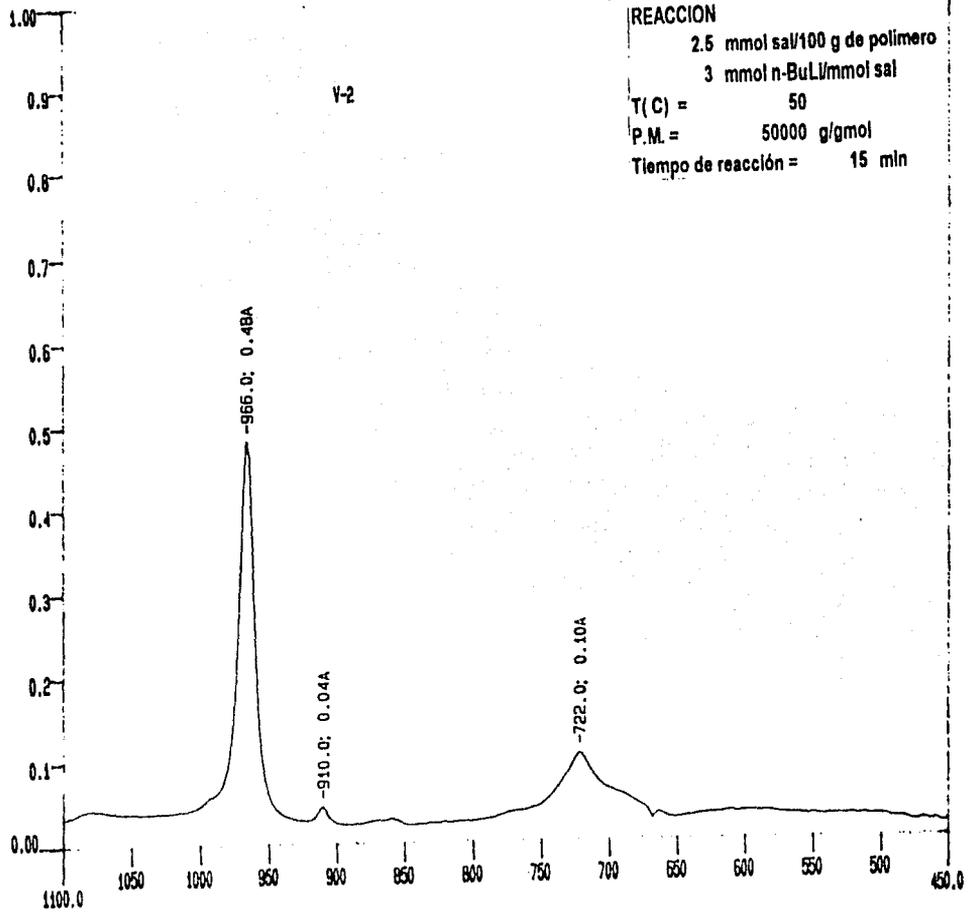
Q-1

**8.8. Espectros de infrarrojo correspondientes a la sección
6.8. Cinética y mecanismo de hidrogenación**

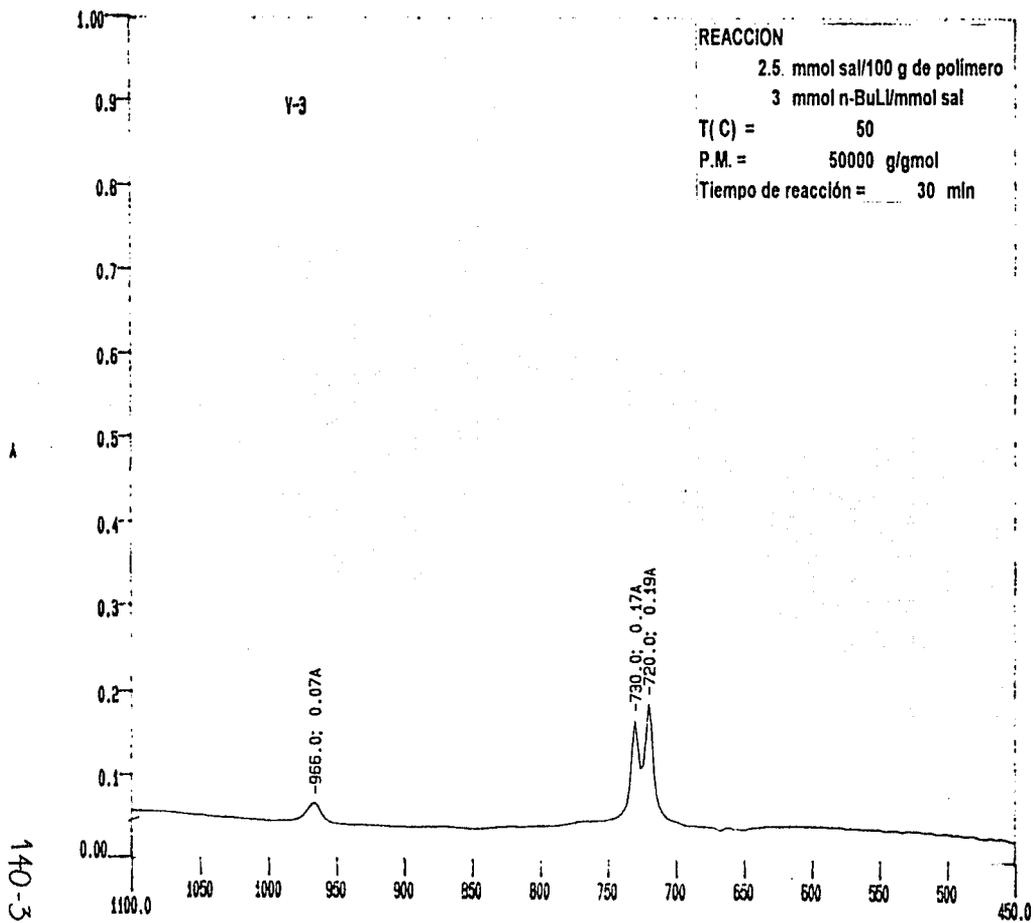


CF-1

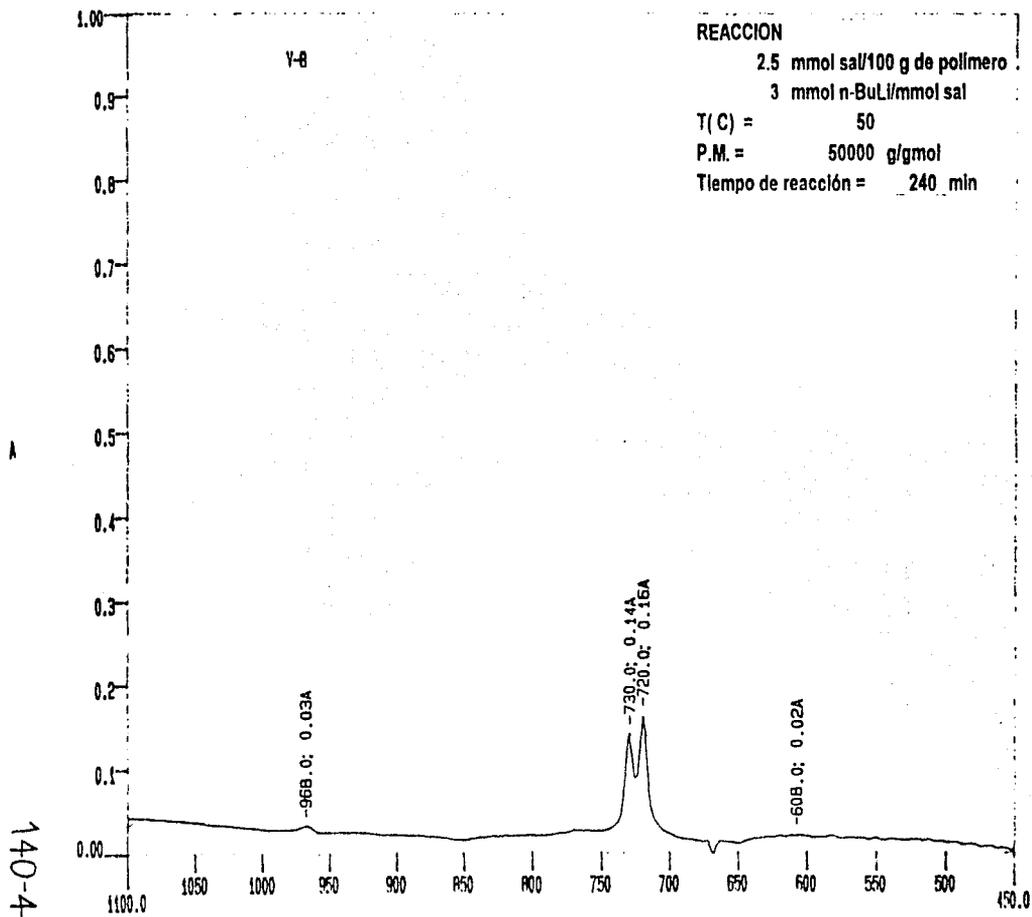
140-2



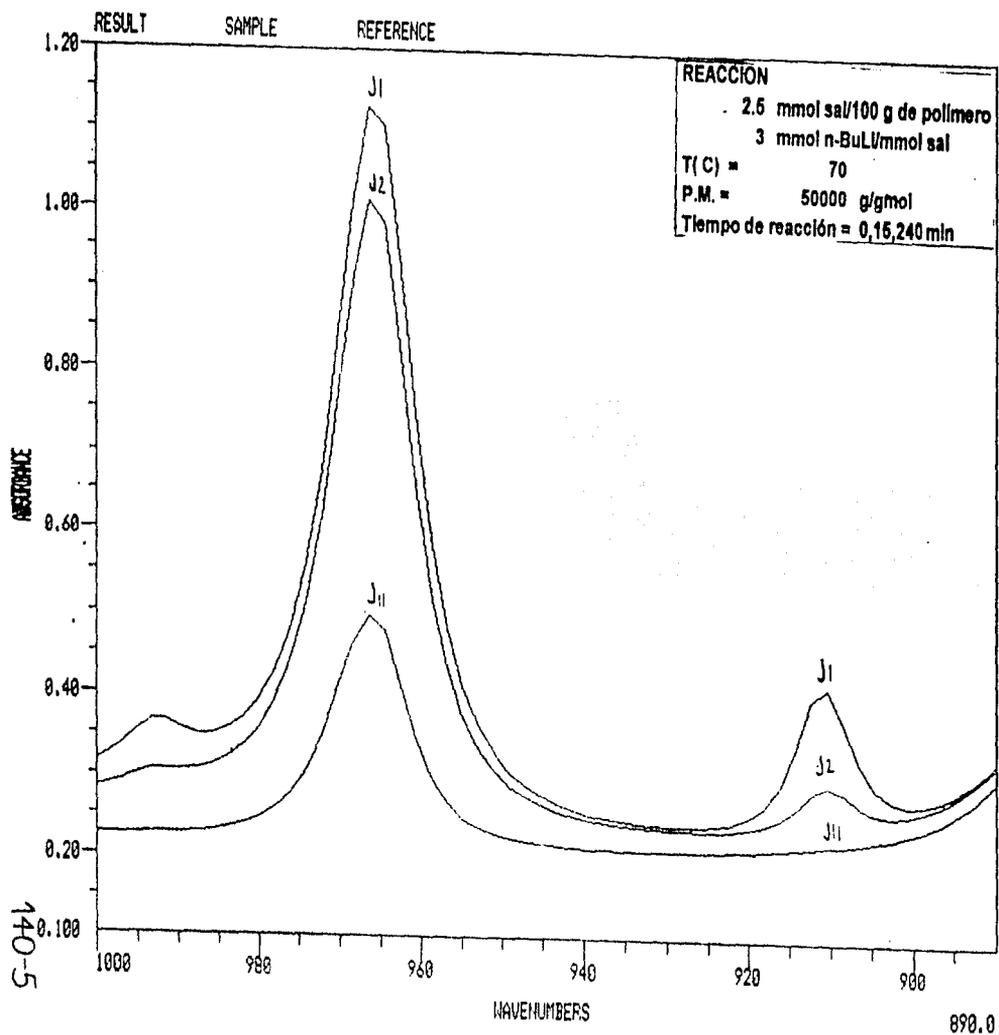
CH-1



CI-1

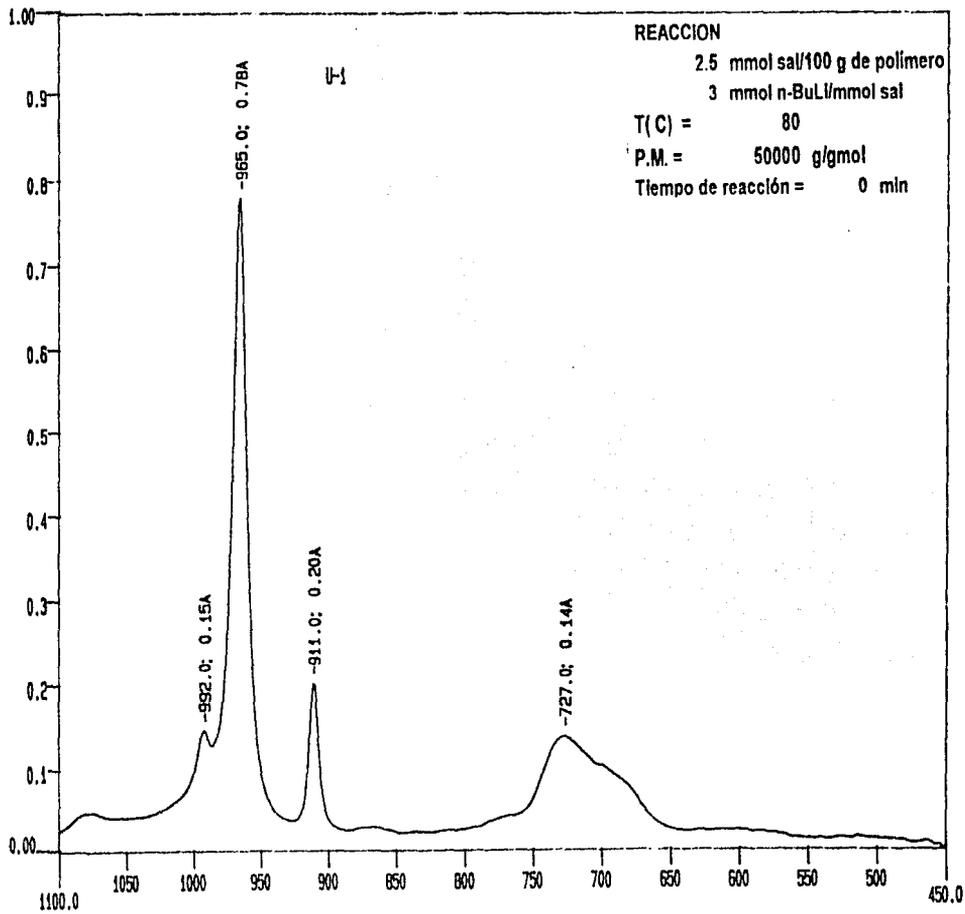


OK-1

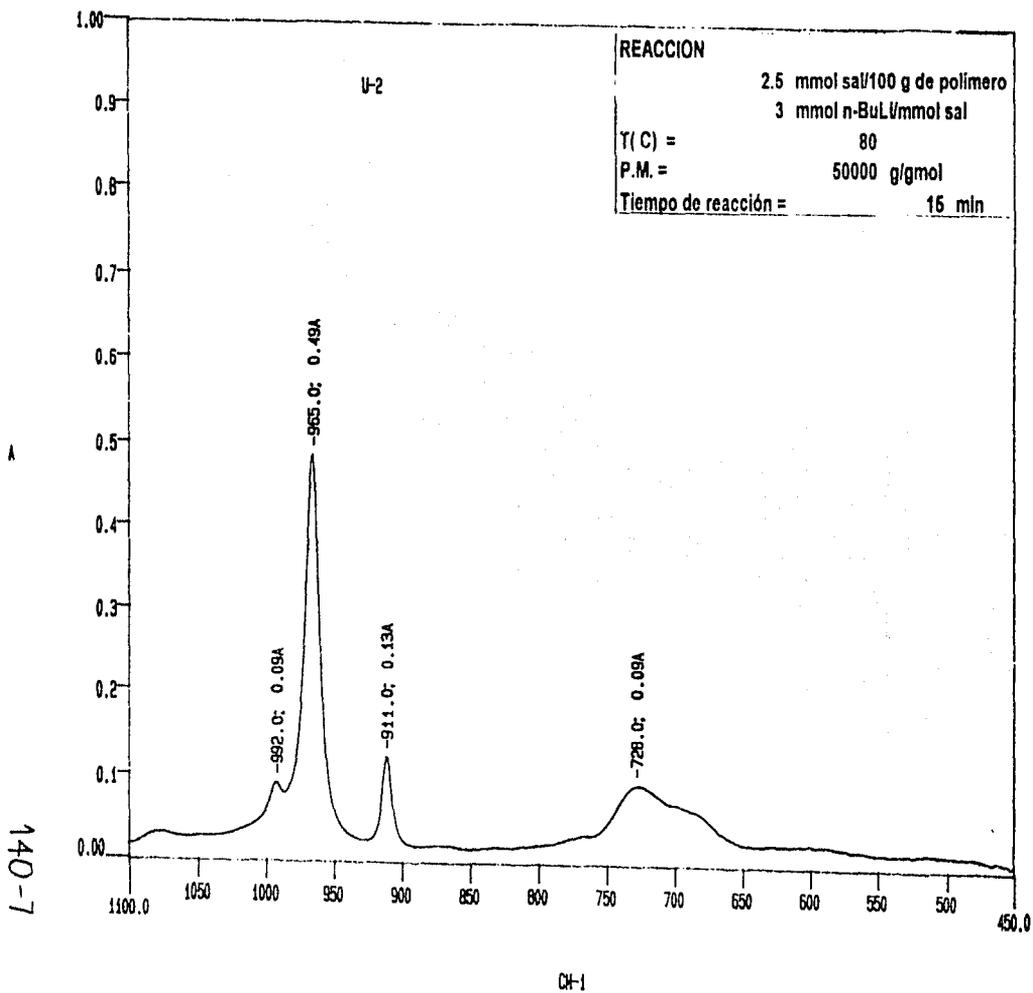


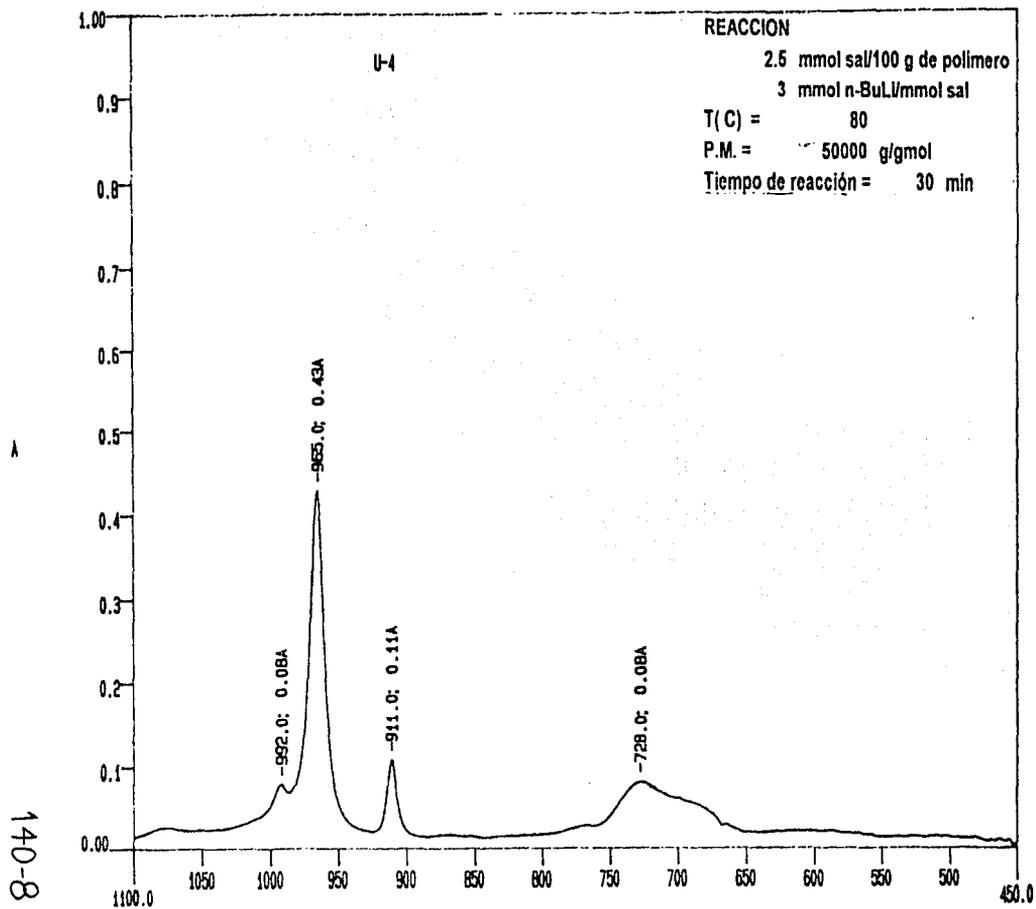
Nicolet Instrument
Corporation

140-6

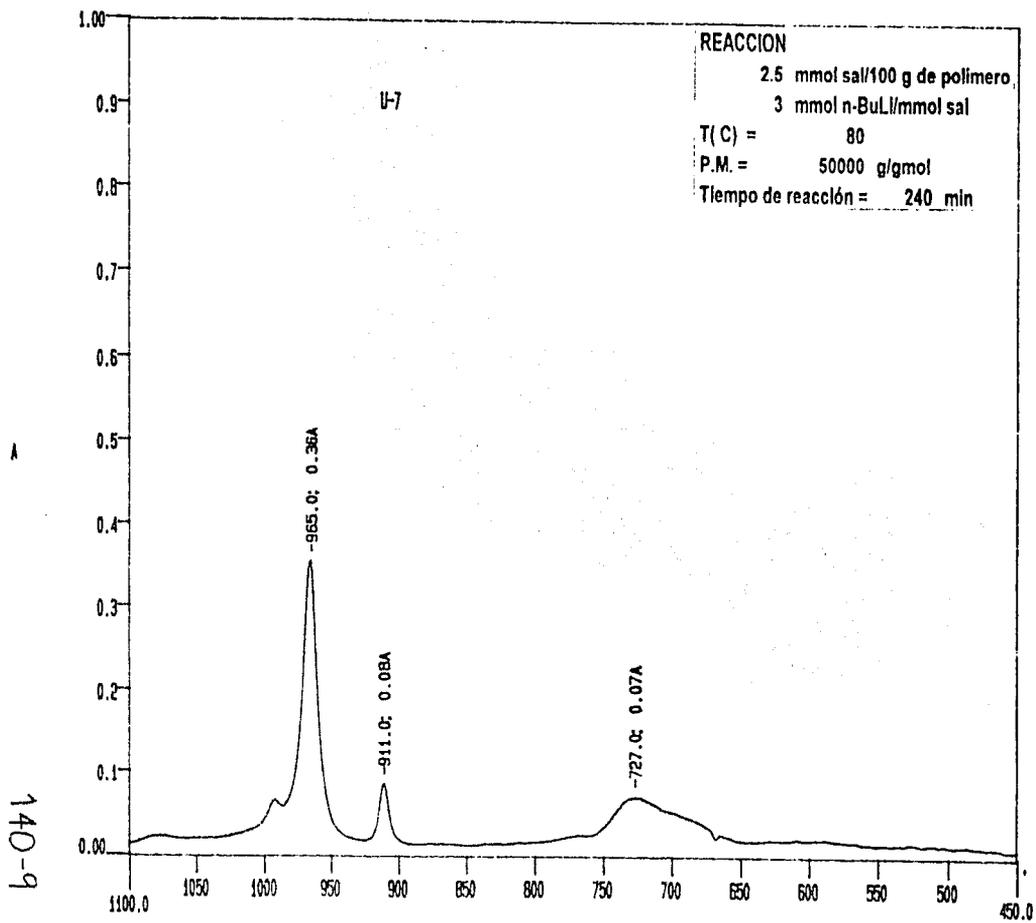


CH-1





CH-1



9. BIBLIOGRAFIA:

1. Jones V.R., Moberly W.C. y Reynolds W.B., "Hydrogenated Synthetic Elastomers", *Industrial and Engineering Chemistry*, **45**, 5, 1117-1122, (1953).
2. Price R.H. y Schiewetz D.B., "Catalytic Liquid Phase Hydrogenation", *Industrial and Engineering Chemistry*, **49**, 5, 807-812, (1957).
3. Yakubchik A.I., Reikh V.N., Tikhomirov B.I. y Pavlikova A.V., "Effect of hydrogenation on the properties of polybutadiene rubbers", *Zhur. Priklad. Khim.*, **34**, 2501-2507, (1961).
4. Freifelder M., "Practical Catalytic Hydrogenation. Techniques and applications", Ed. John Wiley & Sons, 1971.
5. De Vault A.N., *U.S. Patent 3,696,088*, (1972).
6. Falk J.C., "Lithium Based Coordination Catalysts for the Hydrogenation of Diene and Vinylaromatic Polymers", *Die Makromolekulare Chemie*, **160**, 291-299, (1972)
7. Duck E.W. y Loekke J.M., *The Patent Office, London. 1386416*, (1975).
8. Kang J.W., *U.S. Patent 3,993,855*, (1976).
9. Rachapudy H., Smith G.G., Raju V.R. y Graessley W.W., "Properties of Amorphous and Crystallizable Hydrocarbon Polymers. III. Studies of the Hydrogenation of Polybutadiene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **17**, 1211-1222, (1979).
10. Concordia J., "Catalyst Handling in Batch Hydrogenation", *Chemical Engineering Progress*, 35-40, (Junio 1980).
11. Halasa F., "Recent Advances in Anionic Polymerization", *Rubber Chemistry and Technology*, **54**, 627-640, (1980).

9. BIBLIOGRAFIA:

1. Jones V.R., Moberly W.C. y Reynolds W.B., "Hydrogenated Synthetic Elastomers", *Industrial and Engineering Chemistry*, **45**, 5, 1117-1122, (1953).
2. Price R.H. y Schiewetz D.B., "Catalytic Liquid Phase Hydrogenation", *Industrial and Engineering Chemistry*, **49**, 5, 807-812, (1957).
3. Yakubchik A.I., Reikh V.N., Tikhomirov B.I. y Pavlikova A.V., "Effect of hydrogenation on the properties of polybutadiene rubbers", *Zhur. Priklad. Khim.*, **34**, 2501-2507, (1961).
4. Freifelder M., "Practical Catalytic Hydrogenation. Techniques and applications", Ed. John Wiley & Sons, 1971.
5. De Vault A.N., *U.S. Patent 3,696,088*, (1972).
6. Falk J.C., "Lithium Based Coordination Catalysts for the Hydrogenation of Diene and Vinylaromatic Polymers", *Die Makromolekulare Chemie*, **160**, 291-299, (1972)
7. Duck E.W. y Locke J.M., *The Patent Office, London. 1386416*, (1975).
8. Kang J.W., *U.S. Patent 3,993,855*, (1976).
9. Rachapudy H., Smith G.G., Raju V.R. y Graessley W.W., "Properties of Amorphous and Crystallizable Hydrocarbon Polymers. III. Studies of the Hydrogenation of Polybutadiene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **17**, 1211-1222, (1979).
10. Concordia J., "Catalyst Handling in Batch Hydrogenation", *Chemical Engineering Progress*, 35-40, (Junio 1980).
11. Halasa F., "Recent Advances in Anionic Polymerization", *Rubber Chemistry and Technology*, **54**, 627-640, (1980).

12. Mohajer Y. y Wilkes G.L., "The influence of molecular geometry on the mechanical properties of homopolymers and block polymers of hydrogenated butadiene and isoprene", *Polymer Preprints*, **21**, 1, 43-45, (1980).
13. Oldshue J.Y., "Mixing in Hydrogenation Processes", *Chemical Engineering Progress*, 60-64, (Junio 1980).
14. Rylander P.N., "Catalytic Hydrogenation over Noble Metals", *Chemical Engineering Progress*, 46-48, (Junio 1980).
15. Schulz D.N., Turner S.N. y Golub M.A., "Recent advances in the chemical modification of unsaturated polymers". *Rubber Chemistry and Technology*, **55**, 810-815. (1982).
16. Falk J.C. y Van Fleet J., "Hydrogenation of Polybutadiene with a soluble Lithium-Cobalt Catalyst", *Macromolecular Synthesis*, **9**, 41-42. (1985).
17. Mohammadi N.A., Ling S.S.M. y Rempel G.L., "Chemical modification of diene polymers via homogeneous hydrogenation and hydroformylation", *Polymer Preprints*, **27**, 2, 95-96, (1986).
18. Mohammadi N.A. y Rempel G.L., "Homogeneous Selective Catalytic Hydrogenation of C=C in Acrylonitrile-Butadiene Copolymer", *Macromolecules*, **20**, 10, (1987).
19. Mohammadi N.A. y Rempel G.L., "Catalytic Hydrogenation, hydroformylation, and Hydroxymethylation of Polybutadiene: Synthesis and Characterization", en *Chemical Reaction on Polymers A.C.S. Symposium Series 364*, Capitulo 28, 393-408, (1988).
20. Rylander P.N., "Hydrogenation and Dehydrogenation", en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **A 13**, 487-497, (1989).
21. Guo X., Scott P.J. y Rempel G.L., "Catalytic hydrogenation of diene polymers. Part II. Kinetic analysis and mechanistic studies of the hydrogenation of styrene-butadiene copolymers in the presence of $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ", *Journal of Molecular Catalysis*, **72**, 193-208, (1992).
22. Bhattacharjee S., Rajagopalan P., Bhowmick A.K. y Avasthi B.N., "Selective Hydrogenation of Olefinic Bonds in Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer by Palladium Acetate Catalyst", *Journal of Applied Polymer Science*, **49**, 1971-1977, (1993).

- 23.** Muroi T., "Catalysts and Processes for the Hydrogenation of Polymers", *Chemical Catalyst News*, **9**, 1993.
- 24.** Escobar V.A., "Síntesis de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno con microestructura controlada", *Tesis Licenciatura*, F.E.S.C-U.N.A.M., México, (1992).
- 25.** Escobar V.A., "Hidrogenación de polibutadienos obtenidos via solución aniónica", *Tesis Maestría*, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química U.N.A.M., Maestría en Ingeniería Química (Procesos), México, (1996).
- 26.** Escobar V.A., "Estudio de la relación estructura/propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente", *Avance del Proyecto Doctoral*, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química U.N.A.M., México, (1995).
- 27.** Campbell D. y White J.R., "Polymer Characterization. Physical Techniques", Ed. Chapman and Hall, London-New York, 1989.
- 28.** Parshall G.W., "Homogeneous Catalysis", Ed. John Wiley & Sons, 1980.
- 29.** Nakamura A. y Tsutsui M., "Principles and Applications of Homogeneous Catalysis", Ed. John Wiley & Sons, 1980.
- 30.** K.J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", Ed. Chapman and Hall, 1973.
- 31.** Willard H., Merrit L. Y Dean J., "Instrumental Methods of Analysis", Ed. D. Van Nostrand Company, Inc. , 1962.
- 32.** Rylander P., "Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses", Ed. Academic Press, 1979.
- 33.** Hsieh H.L. y Quirk R.P., "Anionic Polymerization. Principles and practical applications", Ed. Marcel Dekker, Inc. , 1996.
- 34.** Schroder E., Muller G. Y Arndt K.F. , "Polymer Characterization", Ed. Hanser. Munich. (1988).
- 35.** M.Uribe y P.Y. Mehrenberger, " Los Polímeros. Síntesis y Caracterización", Ed. Limusa, México 1980.

36. Ramp F.L., De Witt E.J. y Trapasso L.E., "Homogeneous hydrogenation catalyzed by boranes", *Rubber Chemistry and Technology*, **27**, 4368-4372, (1962).
37. Chen H.Y., "Isomerization in the hydrogenation of 1,4-Polybutadienes by diimide from Toluensulfonyl hydrazide", *Polymers Letters Edition*, **15**, 271-275, (1977).
38. Hahn S.F., "An improved Method for the Diimide Hydrogenation of Butadiene and Isoprene Containing Polymers", *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, **30**, 397-408, (1992).
39. Determann H., "Gel Chromatography. Gel Filtration, Gel Permeation, Molecular Sieves", Ed. Springer-Verlag, New York Inc. , 1968.
40. Eirich F.R., "Science and Technology of Rubber", Academic Press., 1978
41. Morrison R.T. y Boyd R.N., "Química Orgánica", Ed. Fondo Educativo Interamericano, 1976.
42. Ceausescu E., "La polimerización estereoespecífica del isopreno", Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1984.
43. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **5**, Academic Press., 1978.
44. Camacho Heredia J.L., "Síntesis y caracterización de polibutadienos con microestructura controlada", *Tesis Maestría*, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química U.N.A.M., Maestría en Ingeniería Química (Procesos), México, (1993).