TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN POLIMEROS

AUTOR: NEMESIO MARTINEZ CASTRO **FIRMA**

TITULO: SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ELASTOMEROS VIA POLIMERIZACION ANIONICA UTILIZANDO INICIADORES CON GRUPOS PROTEGIDOS

ASESORES: Dr. Ramiro Guerrero Santos **FIRMA**
Dr. Sergio Corona Galván **FIRMA**

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 27 **de** Septiembre **de** 1999

Sello de la Institución

Firma del Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

TESIS

Síntesis y Caracterización de Elastómeros Vía Polimerización Aniónica Utilizando Iniciadores con Grupos Protegidos

presentada por:

I.Q. NEMESIO MARTINEZ CASTRO

para obtener el grado de:

MAESTRO EN POLIMEROS

Asesores:

Dr. Ramiro Guerrero Santos
Dr. Sergio Corona Galván

Saltillo, Coahuila *Septiembre, 1999*

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Polímeros

TESIS

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ELASTOMEROS VIA POLIMERIZACION ANIONICA UTILIZANDO INICIADORES CON GRUPOS PROTEGIDOS

Presentada por:

I.Q. NEMESIO MARTINEZ CASTRO

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN POLIMEROS

Asesorada por:

DR. RAMIRO GUERRERO SANTOS
DR. SERGIO CORONA GALVAN

SINODALES

Dr. Sergei Kniajanski
Presidente

Dra. Graciela Morales Balado
Secretario

Dra. Graciela Arias García
1er Vocal

Saltillo, Coahuila **Septiembre, 1999**

DEDICATORIA

A mis padres Nestor Padrón Baez (†) y Susana Castro Flores a quienes les debo todo lo que he hecho en la vida. Gracias por ayudarme incondicionalmente toda la vida.

A mi esposa Norma Hilda Juarez Díaz por todo su amor, ánimo y apoyo incondicional.

A mis hermanos Margarito, Cesar, Luz, Nestor y Victor por su apoyo y los momentos tan felices que hemos compartido.

A mis hijas Norma Nallely y Karla Denisse por ser la razón de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por la beca que me otorgo para poder cursar mi estudios de maestría.

Al director de CIQA, el Dr. Luis Francisco Ramos del Valle por toda su ayuda para los tramites de la beca.

Al gerente de Investigación y Desarrollo de Industrias Negromex, el Dr. Enrique Fernandez por todo el apoyo y confianza que me brindo durante mi estancia en Negromex.

Al Dr. Sergio Corona Galván quien a parte de ser un maestro para mi, me brindo toda su ayuda, confianza y amistad, muchas gracias.

Al Dr. Ramiro Guerrero por brindarme la oportunidad de trabajar con el.

Al Dr. Dámaso Navarro quien en todo momento cuando necesite su ayuda siempre estuvo dispuesto a ayudarme.

Al Dr. Antonio Montalvo por toda su ayuda para poder salir adelante con esta tesis y de quien aprendí muchas cosas.

A los Drs. Luis Antonio Rodriguez Guadarrama y Vladimir Escobar B. porque siempre estuvieron dispuestos a ayudarme y me permitieron tener su amistad.

A todos mis compañeros de la maestría Alberto, Catalina, Angelica, Pio, Sergio, Roberto y a mi compadre Ricardo con quienes pase agradables momentos.

A mis compañeros de laboratorio en CIQA, Esther y Hortensia por toda su ayuda.

A mis amigos de Negromex, Porfirio, Jorge, Angeles, Marielena, Belem con quienes pase tantos momentos agradables y contribuyeron a la elaboración de esta tesis.

A todos los becarios de Negromex, Gabriela*, Alejandro, Jesús, Ismael, Leonor, Enrique, Mayra por toda su comprensión y ayuda para escribir la tesis.

A Cecilia de la Fuente Moreno por permitirme ser su amigo y hacer que la escritura de esta tesis fuera tan agradable.

Al Ing. Alejandro Esquivel y Javier Gonzalez por su amistad y apoyo.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron polímeros funcionalizados vía polimerización aniónica, utilizando iniciadores con grupos protegidos. Primeramente, se sintetizaron homopolímeros de butadieno y estireno utilizando los tres iniciadores, que se mencionan a continuación :

3-*t*-Butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi)

3-*t*-Butiloxi-1-propilitio (TBPLi)

Trimetilsililmetilitio (TMSiMLi)

La síntesis de los homopolímeros se llevó a cabo con la finalidad de evaluar la naturaleza viviente de las reacciones llevadas a cabo con estos iniciadores, la eficiencia de los mismos y la velocidad de polimerización. En las polimerizaciones de butadieno se evaluó la estabilidad del grupo protegido a lo largo de la reacción y el porcentaje de microestructura vinílica 1,2 generada por este tipo de iniciadores. La caracterización de los polímeros se llevó a cabo mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^{1}H) y espectroscopía de infrarojo (IR). Todos los iniciadores evaluados generaron polimerizaciones vivientes en las cuales no se presentaron reacciones de terminación o de transferencia de cadena con el grupo funcional protegido. De los tres iniciadores el que presentó velocidades de polimerización más lentas fue el TMSiMLi debido a la mezcla de estados de agregación que presenta, los otros dos iniciadores presentaron un comportamiento similar al *n*-butilitio. Así mismo, los grupos protectores de los iniciadores fueron estables a las condiciones de polimerización y el tipo de unidades 1,2 generada durante las polimerizaciones fue en general baja, alrededor de un 9% aproximadamente. Una vez sintetizados los polímeros, éstos fueron sometidos a un proceso de desprotección para regenerar el grupo hidroxilo en los polímeros. Todas las reacciones de desprotección correspondieron a reacciones de hidrólisis ácida. Para llevar a cabo la desprotección de los polímeros, éstos se trataron con ácido clorhídrico (HCl), ácido metanosulfónico (MSA), una resina de intercambio iónico (Amberlyst 15®), o Nalco 8103® en solución en ciclohexano o en dioxano. De todos éstos, los que presentaron las tasas más elevadas de desprotección fueron el HCl y el MSA ya que se obtuvieron porcentajes de desprotección del 92 al 98 % respectivamente. El seguimiento de las desprotecciones se llevó a cabo mediante cromatografia en capa fina (TLC) y la cuantificación por RMN ^{1}H. Una vez sintetizados los polímeros funcionalizados se llevó a cabo un breve análisis dinámico

mecánico y un estudio térmico para los polímeros antes y después del proceso de desprotección. En lo que respecta a la caracterización reológica los polímeros desprotegidos (funcionalizados) presentaron valores del módulo elástico superiores a sus contrapartes sin desproteger. Los resultados de la caracterización térmica no presentaron diferencias significativas antes y después del proceso de desprotección. Por último, se evaluó el desempeño de los polímeros funcionalizados en aplicaciones llanteras y en adhesivos. En aplicaciones llanteras se utilizaron polímeros sintetizados con TMSiMLi, el desempeño de estos polímeros fue comparable a los productos comerciales que presentan el mejor desempeño en resistencia al rodado. En lo que respecta a la evaluación del desempeño en adhesivos, los polímeros utilizados fueron sintetizados con TBDMSPLi como iniciador y sometidos al proceso de desprotección con HCl. Los resultados de la evaluación en adhesivos presentaron una mejoría en cuanto a pegajosidad, en comparación con los adhesivos preparados con polímeros sin grupo funcional. Esta mejoría se explica principalmente por la formación de puentes de hidrógeno.

INDICE GENERAL

RESUMEN i

INDICE iii

INTRODUCCION 1

OBJETIVO 3

HIPOTESIS 3

***I.*- ANTECEDENTES** 4

1.1.- Aspectos generales de la polimerización aniónica. 4

1.2.- Polimerización aniónica. 5

1.2.1.- Monómeros polimerizables aniónicamente. 6

1.2.2.- Tipo de iniciadores. 7

1.2.3.- Solventes. 8

1.2.4.- Aditivos. 10

1.3.- Aplicaciones industriales de la polimerización aniónica. 11

1.3.1.- Polibutadieno. 11

1.3.2.- Copolímeros estireno-butadieno (SBR). 12

1.3.3.- Copolímeros estireno-butadieno-estireno (SBS). 12

1.3.4.- Polímeros telequélicos. 13

1.4.- Polímeros funcionalizados. 13

1.4.1.- Funcionalización mediante reacciones de policondensación. 14

1.4.2.- Funcionalización mediante polimerización radicálica. 16

1.4.3.- Funcionalización mediante polimerización catiónica. 17

1.5.- Funcionalización mediante polimerización aniónica. 19

1.5.1.- Funcionalización mediante reactivos electrofílicos. 20

1.5.2.- Funcionalización mediante iniciadores funcionalizados. 22

1.6.- Aplicaciones de los polímeros funcionalizados. 30

1.6.1.- Aplicaciones llanteras. 31

1.6.2.- Aplicaciones en adhesivos. 34

II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL 39
2.1.- Instrumentos de medición 39
2.2.- Reactivos y solventes 41
2.3.- Estrategia experimental 43
2.4.- Iniciadores evaluados. 44
2.4.1.- Determinación de la concentración del iniciador. 46
2.4.2.- Método de titulación de venenos. 46
2.5.- Reactor de polimerización. 47
2.5.1.- Monitoreo de la reacción de polimerización. 48
2.6.- Método de polimerización en solución. 48
2.6.1.- Síntesis de polibutadieno y poliestireno lineal. 48
2.6.2.- Síntesis de polibutadieno acoplado. 49
2.6.3.- Síntesis de copolímeros poli(estireno-*b*-butadieno) lineales. 49
2.6.4.- Síntesis de copolímeros poli(butadieno-*stat*-estireno). 50
2.6.5.- Síntesis de copolímeros poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) 50
2.6.6.- Síntesis de copolímeros 4 – *star* - poli(butadieno-*stat*-estireno). 50
2.7.- Método de desprotección. 51
2.7.1.- Desprotecciones con ácido clorhídrico. 52
2.7.2.- Desprotecciones con ácido metanosulfónico. 53
2.7.3.- Desprotecciones con Amberlyst 15®. 53
2.7.4.- Desprotecciones con Nalco 8103®. 53
2.8.- Seguimiento y cuantificación de la desprotección. 54
2.8.1.- Cromatografía en capa fina. 54
2.8.2.- Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^{1}H). 55
2.9.- Determinación de pesos moleculares y porcentaje de acoplado. 55
2.10.- Determinación de poliestireno en bloques. 55
2.11.- Determinación de vinilos y poliestireno total por infrarojo. 56
2.12.- Determinación de microestructura y poliestireno total por (RMN ^{1}H). 56
2.13.- Determinación de la temperatura de transición vítrea por DSC. 57
2.14.- Método de coagulación y secado del polímero. 57
2.15.- Método de mezclado y vulcanización del compuesto. 58

2.16.- Propiedades dinámico mecánicas del compuesto llantero. 58
2.17.- Método de preparación de adhesivos. 59
2.18.- Métodos de evaluación de adhesivos. 60
2.18.1.- Densidad de impregnación. 60
2.18.2.- Pegajosidad. 61
2.18.3.- Fuerza de pelado. 61
2.18.4.- Fuerza de sostenimiento. 62
2.19.- Determinación de propiedades dinámico mecánicas de los polímeros. 63

III.- RESULTADOS Y DISCUSION 64
3.1.- Evaluación de los iniciadores. 64
3.2.- Estabilidad del iniciador. 66
3.3.- Perfiles de temperatura y presión. 67
3.4.- Evolución del peso molecular con la conversión. 70
3.5.- Eficiencia del iniciador. 72
3.6.- Distribuciones de peso molecular. 73
3.7.- Estabilidad del grupo protegido. 75
3.8.- Microestructura vinílica. 79
3.9.- Reacciones de desprotección. 83
3.10.- Caracterización de las desprotecciones. 84
3.10.1.- Seguimiento mediante cromatografía en capa fina. 84
3.10.2.- Cuantificación mediante resonancia magnética nuclear de protón. 85
3.10.3.- Resultados de las desprotecciones. 87
3.11.- Caracterización térmica. 89
3.12.- Caracterización dinámico mecánica 91
3.13.- Desempeño en compuestos llanteros. 96
3.14.- Desempeño en adhesivos. 102

IV.- CONCLUSIONES 109

REFERENCIAS 111

INTRODUCCION

Los polímeros funcionalizados tienen una gran demanda porque expanden el intervalo de propiedades y aplicaciones de sus contrapartes no funcionalizados. En la actualidad más polímeros son hechos a la medida para aplicaciones específicas, y están siendo orientados hacia aplicaciones de alto desempeño. Consecuentemente, la expectación es que se incremente la penetración de los polímeros funcionalizados en los próximos años. Los polímeros funcionalizados han sido desarrollados para un amplio rango de aplicaciones. Estas incluyen medicina, optoelectrónica, biomateriales, pinturas, llantas, adhesivos y aditivos para combustibles, entre otros.[1]

La técnica más efectiva para la síntesis de polímeros funcionalizados que posean estructuras bien definidas es la polimerización aniónica especialmente, las polimerizaciones con iniciadores alquilitio.[1] Este tipo de polimerización genera cadenas de polímero cuya reacción de propagación es altamente quimioselectiva. De hecho la polimerización aniónica es el método preferido para obtener polímeros funcionalizados debido a que, bajo ciertas condiciones, procede en ausencia de las reacciones de transferencia y terminación de cadena.[2] Los polímeros pueden ser preparados con excelente control sobre las dimensiones moleculares, incluyendo el peso molecular, la distribución de peso molecular y la microestructura. Por otro lado, este tipo de polimerización permite obtener polímeros en bloques y en estrella.[3,4] Además, la habilidad de este tipo de polimerización para introducir una variedad de diferentes grupos funcionales en los extremos de la cadena del polímero es un poderoso atributo de esta metodología. La técnica más utilizada en la síntesis aniónica para obtener polímeros que posean grupos funcionales en los extremos de las cadenas, es mediante reacciones de post-polimerización con especies electrofílicas. De esta forma es posible funcionalizar las cadenas poliméricas con diferentes grupos funcionales.[5] El método tradicional en síntesis aniónica para obtener polímeros funcionalizados es mediante reacciones de post-polimerización adicionando reactivos electrofílicos. Sin embargo, por esta ruta generalmente se obtienen niveles de funcionalización bajos, además de que se dificulta la obtención de polímeros telequélicos.

Un procedimiento alternativo para la preparación de polímeros funcionalizados mediante polimerización aniónica es el uso de iniciadores funcionalizados del tipo alquilitio, los cuales

tienen un grupo protegido.[5] Como es sabido en las polimerizaciones vivientes cada molécula de iniciador genera una macromolécula, por consiguiente, cada molécula de iniciador funcionalizado producirá una molécula con grupos funcionales en los extremos de la cadena polimérica. Esto es una gran ventaja, ya que garantiza una funcionalización total del polímero. Otra ventaja más que ofrece este método, con respecto a la funcionalización con reactivos electrofílicos, es que no necesariamente tiene que haber un eficiente mezclado de reactivos, como lo sería en el caso de los polímeros viscosos obtenidos en las funcionalizaciones vía reacción con reactivos electrofílicos. Además, el uso de este tipo de iniciadores funcionalizados también provee una metodología para la preparación de polímeros telequélicos por terminación del polímero viviente con agentes acoplantes difuncionales, tetrafuncionales, etc. Este método para la obtención de polímeros telequélicos no genera problemas de gelación, normalmente asociados con otras síntesis directas de polímeros telequélicos utilizando iniciadores dialquilitio. La principal limitación en el uso de los iniciadores funcionalizados es que éstos no son fáciles de obtener y frecuentemente exhiben limitada solubilidad en soluciones hidrocarbonadas.

El presente proyecto se deriva de la necesidad de la compañía hulera Dynasol Elastómeros, S.A de C.V., de producir elastómeros funcionalizados, los cuales se podrían utilizar en aplicaciones en adhesivos, llantas, asfaltos, etc. Debido a que el proceso de producción comercial de esta empresa es mediante polimerización aniónica, esto permite la facilidad de hacer uso de este tipo de polimerización para sintetizar los elastómeros funcionalizados mediante el empleo de iniciadores con grupos protegidos y poder producirlos a nivel industrial, con el objetivo de competir en los mercados mundiales de polímeros funcionalizados.

OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivos principales los siguientes :

a) Sintetizar polímeros funcionalizados vía polimerización aniónica, utilizando iniciadores funcionalizados con grupos protegidos (TBDMSPLi, TBPLi, TMSiMLi).

b) Evaluar diferentes reacciones de desprotección, para llevar a cabo la funcionalización de los polímeros.

c) Evaluar y comparar el comportamiento reológico de polímeros funcionalizados y sus contrapartes sin funcionalizar.

d) Evaluar el desempeño de los polímeros funcionalizados en aplicaciones llanteras y en adhesivos.

HIPOTESIS

Se postula que el grupo protector no influye en la velocidad de polimerización, ni afecta el carácter viviente de las polimerizaciones, así mismo se propone hacer uso de iniciadores funcionalizados con grupos protegidos para sintetizar polímeros funcionalizados de butadieno y copolímeros de estireno – butadieno.

Se postula que acoplando los polímeros vivos con un agente multifuncional, se podrían sintetizar polímeros de diferentes estructuras que contengan grupos funcionales en los extremos de las cadenas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las hipótesis anteriores, se prevee que las formulaciones hechas con estos polímeros para aplicaciones llanteras y en adhesivos, tendrán mejores propiedades que aquellas presentadas por los polímeros sin funcionalizar.

I.- ANTECEDENTES

1. 1 .- ASPECTOS GENERALES DE LA POLIMERIZACION ANIONICA

La polimerización aniónica ocupa una posición clave en la producción industrial de hules polidienos (polibutadieno o poliisopreno), estireno-butadieno (SBR), elastómeros termoplásticos (estireno-butadieno-estireno) y otros productos no hulosos, como resinas de poliestireno resistentes al impacto, etc. [1]

La polimerización de monómeros vinílicos con metales álcali fue reportado por varios investigadores a principios de 1910. Ziegler estudió la polimerización de butadieno con *n*-butilitio en solución de éter a finales de 1920. [2] Científicos alemanes polimerizaron el 2,3 dimetilbutadieno con sodio metálico durante la Primera Guerra Mundial [3] (1914-1918), y algunos otros dienos. Durante la Segunda Guerra Mundial (1939-1945) investigadores rusos sintetizaron polibutadienos utilizando sodio y potasio como catalizadores, mientras que en los Estados Unidos se lograron sintetizar copolímeros de estireno-butadieno mediante el proceso de emulsión, siendo estos copolímeros SBR la pieza clave para iniciar la producción industrial de los hules sintéticos.[1] El término elastómero fue creado para describir una clase de polímeros, los cuales tienen un comportamiento elástico, dependiente de su composición química. Se puede definir a los elastómeros o hules como polímeros que pueden experimentar grandes deformaciones reversibles a relativamente bajos esfuerzos.

A principios de los 50´s fue descubierta la síntesis de poliisopreno con alta configuración *cis* (*cis*-poliisopreno) iniciada por litio metálico o por reactivos alquilitio en solución hidrocarbonada. La polimerización estereoespecífica de isopreno generó gran interés en las polimerizaciones iniciadas por alquilitios, tanto en laboratorios industriales como en las universidades, debido a la posibilidad de poder controlar la microestructura, la composición del polímero y a la naturaleza viviente de este tipo de reacciones. Firestone y Shell iniciaron la producción comercial de *cis*-poliisopreno mediante el proceso de polimerización aniónica en 1950. La tecnología de Firestone empleaba litio metálico, mientras Shell utilizaba un iniciador alquilitio. Por la misma época, Phillips Petroleum también empezó a manufacturar polibutadienos particularmente para aplicaciones llanteras, obteniendo productos con bajo contenido de vinilos, típicamente de 8 a 10 %.

La polimerización aniónica emergió así de ser una curiosidad del laboratorio a ser un proceso industrial importante. Millones de toneladas de elastómeros, termoplásticos y polímeros de especialidad son manufacturados en diferentes plantas alrededor del mundo.

1.2.- POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

La polimerización aniónica es una clase de polimerización en cadena en donde el centro propagante es un carbanión originado a partir de una especia nucleófila (iniciador). Esta se lleva a cabo mediante determinados compuestos (organometálicos, algunas sales), que sufren adición nucleofílica o transferencia electrónica sobre substratos que poseen electrones π .[4]
Las polimerizaciones aniónicas pueden ser representadas por la ecuación siguiente:

$$\sim\sim\sim\sim Mn^{\ominus}\, Mt^{\oplus} + M \longrightarrow \sim\sim\sim\sim M^{\ominus}_{n+1}\, Mt^{\oplus} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

El descubrimiento de polímeros aniónicos vivientes, es decir; los sistemas en los cuales la polimerización ocurre en ausencia de reacciones de terminación y transferencia de cadena, despertó considerable interés debido al variado potencial de aplicaciones de este tipo de polimerización.[4] Existen dos principales razones por las cuales se ha generado mucha investigación en polimerización aniónica. Primero, porque la estabilidad del centro activo en un sistema aniónico puede mantenerse en altas concentraciones por un largo tiempo a diferencia de algunos otros tipos de polimerizaciones, como en el caso de la polimerización radicálica en donde un radical libre posee un tiempo de vida media más corto, en comparación con un centro reactivo de naturaleza iónica . La segunda razón, la alta reactividad de los centros activos y su carácter viviente, abren el camino a nuevas estructuras macromoleculares las cuales son inaccesibles por otros métodos de polimerización, es decir; se pueden obtener polímeros con una estructura bien definida.[5] Estas estructuras pueden ser obtenidas con gran exactitud y pueden ser usadas como polímeros modelo. Existen en la literatura procedimientos detallados sobre las condiciones necesarias para llevar a cabo una polimerización aniónica. En general, son necesarias atmósfera inerte o técnicas de alto vacío, debido a la alta reactividad

de los carbaniones hacia el oxígeno, humedad y dióxido de carbono. [6] Sin embargo, a pesar de todas las enormes ventajas que posee, ésta se ve frecuentemente limitada a un número relativamente bajo de monómeros que pueden ser polimerizados a través de este método, ya que no todos cuentan con la facultad de estabilizar las especies propagantes, además de que es imposible polimerizar monómeros que posean grupos funcionales que puedan reaccionar con los nucleófilos. Aunado a esto, este tipo de reacciones requieren de condiciones extremas en la pureza de reactivos, disolventes y equipo. A continuación se mencionan los puntos mas importantes acerca de los monómeros, iniciadores, disolventes, y aditivos utilizados en polimerización aniónica.

1.2.1.- MONOMEROS POLIMERIZABLES ANIONICAMENTE

Un monómero puede ser polimerizado aniónicamente si se reúnen las siguientes condiciones.[7]

a) La reactividad del doble enlace hacia centros activos carbaniónicos.
b) La necesaria ausencia de sitios reactivos hacia especies carbaniónicas, las que podrían llevar a la desactivación de éstas.

Debido a las consideraciones anteriores deben tomarse en cuenta varios aspectos en cuanto a la estructura del monómero se refiere:

a) Los sustituyentes atractores de electrones incrementan el carácter electrófilo del doble enlace, estabilizan la especie carbaniónica y así regeneran los centro activos después de cada adición de monómero.
b) El impedimento estérico ocasionado por sustituyentes en los monómeros disminuye la habilidad de éstos para ser polimerizados.
c) Monómeros portadores de grupos próticos no pueden polimerizar aniónicamente, porque ellos llevan inmediatamente a la reacción de terminación por formación de una nueva base, la cual es demasiado débil para reiniciar el proceso de polimerización.

Los principales monómeros que pueden ser polimerizados aniónicamente son: estireno, dienos, vinilnaftaleno, vinilpiridinas, alquilmetacrilatos, acrilonitrilo, oxirano, óxido de propileno, óxido de isobutileno, propiolactama, caprolactama, etc .

1.2.2.- TIPOS DE INICIADORES

Hay dos clases principales de iniciadores aniónicos, [7] unos son los que reaccionan por la adición de una especie aniónica al monómero y los otros son los que sufren una transferencia de electrones al monómero. A continuación se describen brevemente cada uno de ellos.

Iniciadores organometálicos: Son los que reaccionan por la adición de una especie negativa al monómero, son muy numerosos y diversificados. Un ejemplo de estos es el *n*- butilitio, el cual es muy utilizado en la síntesis de elastómeros. En este tipo de iniciadores la iniciación involucra la adición del compuesto alquil metálico al monómero como se muestra en la Ecuación 2.

$$Bu^{\ominus}Li^{\oplus} + CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} \longrightarrow Bu{-}CH_2{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}^{\ominus}Li^{\oplus} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

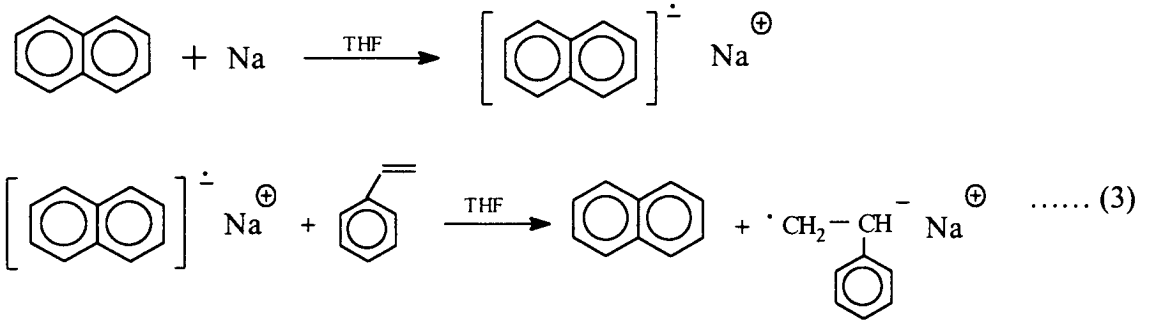
Este tipo de iniciadores son generalmente solubles en solventes hidrocarbonados. Una variedad de estudios han comprobado que estos se encuentran en estados de agregación formando dímeros, tetrámeros y hexámeros dependiendo del tipo de iniciador.[6] Estos grados de asociación dependen de la estructura del iniciador, el solvente en el que se encuentren disueltos, la concentración y la temperatura . Algunos estudios han demostrado que iniciadores con poco impedimento estérico como *n*-butilitio se encuentran en estados de asociación hexaméricos, mientras que otros iniciadores más impedidos se encuentran en forma tetramérica. En soluciones hidrocarbonadas el estado de agregación de compuestos alquilitio tiende a disminuir con el incremento del impedimento estérico del grupo alquilo, la disminución de la concentración, el incremento de la temperatura y el uso de disolventes aromáticos. El grado de asociación también es disminuido por la presencia de bases de Lewis. Por ejemplo, compuestos de alquilitio que son hexaméricos en solución hidrocarbonada cambian su estado de agregación al agregar éteres y aminas, dependiendo de la cantidad que se adicione de estos. La velocidad de iniciación para iniciadores de alquilitio es esencialmente dependiente del estado de agregación de éste. A continuación se muestran algunos iniciadores

utilizados en la polimerización de butadieno, su estado de agregación y su reactividad en orden decreciente.

Metilitio (2) > sec-butilitio (4) > t-butilitio (4) > n-butilitio (6)

En general, los iniciadores con estados de asociación menores son más reactivos que los que muestran estados de asociación altos.

Iniciadores radical – iónicos : Resultan de una reacción de transferencia de electrones de un metal alcalino a un hidrocarburo aromático en un disolvente polar aprótico. Esta reacción esta dada por la transferencia de un electrón proveniente de un metal a moléculas orgánicas formando un radical anión, como se muestra en la ecuación 3.



1.2.3.- DISOLVENTES

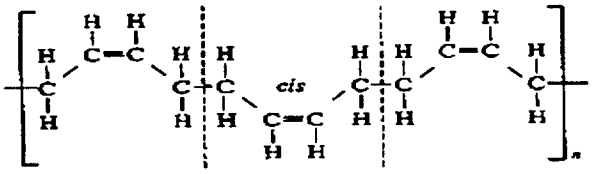
El intervalo de disolventes utilizados en la polimerización aniónica es limitado debido a la alta reactividad de los iniciadores. [7] Debido a esto es necesario considerar algunas de las condiciones necesarias para que un solvente pueda ser usado en este tipo de polimerizaciones.

a) Debe ser aprótico para prevenir alguna reacción de transferencia o de desactivación.
b) Debe estar libre de alguna función electrofílica, la cual pueda reaccionar con los sitios carbaniónicos, por ejemplo grupos nitro, éster o grupos cetona.

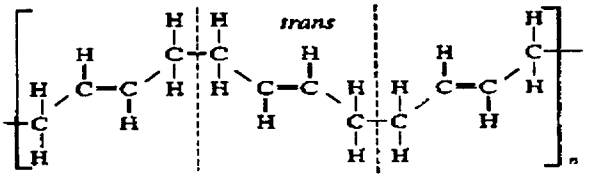
La naturaleza del disolvente es de gran relevancia, ya que por ejemplo en la polimerización de butadieno, el uso de un solvente polar tiene efecto sobre la microestructura del polímero formado. La polimerización de butadieno produce una mezcla de microestructuras (Figura 1),

pero el uso de un disolvente polar favorece la formación de un polímero con altos contenidos de microestructura 1,2.

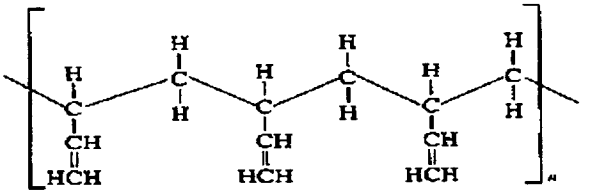
Los disolventes más utilizados en polimerización aniónica son alcanos, ciclohexano, benceno, dioxano, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetoxietano, hexametilfosforamida, entre otros.



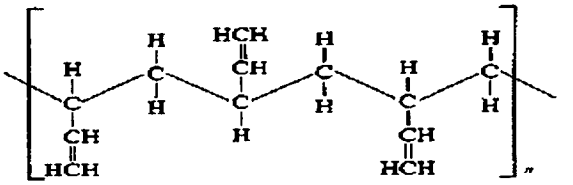
Cis – 1,4 - polibutadieno



Trans – 1,4 – polibutadieno



Polibutadieno 1,2 *isotáctico*

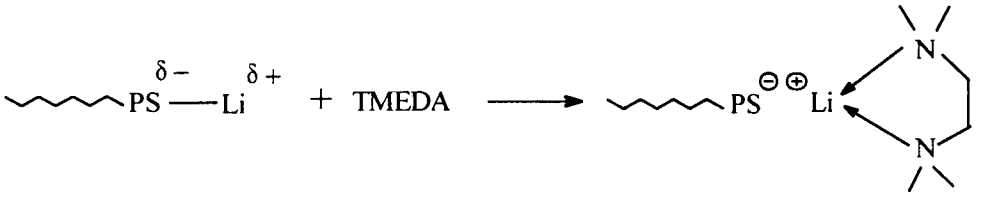


Polibutadieno 1,2 *sindiotáctico*

Figura 1. Unidades estructurales del polibutadieno.

1.2.4.- ADITIVOS

En las polimerizaciones con iniciadores organolitiados se utilizan aditivos como aminas, éteres y alcóxidos para modificar el comportamiento de la reacción y la microestructura del polímero final.[8] Estos favorecen la complejación del contraión, llevando a una disminución del estado de agregación del iniciador, aumentando la distancia interatómica C-metal y con esto incrementando la reactividad del sitio carbaniónico (Ecuación 4). En general, el estado de agregación de compuestos organolitiados es disminuido con la presencia de bases de Lewis y solventes polares; por ejemplo, compuestos alquilitiados que son hexaméricos en soluciones hidrocarbonadas, cambian su estado de agregación a tetraméricos en presencia de éteres y aminas como el N,N,N′,N′-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y bispiperidinoetano (DIPIP).



.....(4)

Pequeñas cantidades de bases de Lewis en un medio hidrocarbonado pueden tener efectos dramáticos en la microestructura de los polidienos. En general, bases de Lewis que interactúan fuertemente con el iniciador producen altas cantidades de microestructura 1,2. [6] Por ejemplo, hay una correlación entre las entalpías de interacción de bases de Lewis con compuestos organolitiados poliméricos, y la habilidad de estas bases para promover la microestructura 1,2. [9] Así, altos contenidos de microestructura 1,2 para polibutadieno son obtenidos con TMEDA y con DIPIP, aunque también existen los modificadores de microestructura débiles como lo son el anisol, tetrahidrofurano, etc.[10] La habilidad para preparar polidienos con microestructura controlada es un aspecto importante de polimerizaciones iniciadas con iniciadores alquilitio en polimerización aniónica.[10] Por ejemplo, el aumento de la Tg de un polibutadieno es casi lineal en función del porcentaje de configuración 1,2 en la cadena (Figura 2).[11] Así, mientras el polibutadieno *cis*-1,4 tiene una Tg de –102 °C, el polibutadieno 1,2 tiene una Tg de –4 °C. Esto tiene consecuencias prácticas

ya que se puede sintetizar un polibutadieno con contenido de vinilos medio (50 %) el cual tiene una Tg de -60 °C y propiedades análogas a un copolímero estireno-butadieno (SBR). [12]

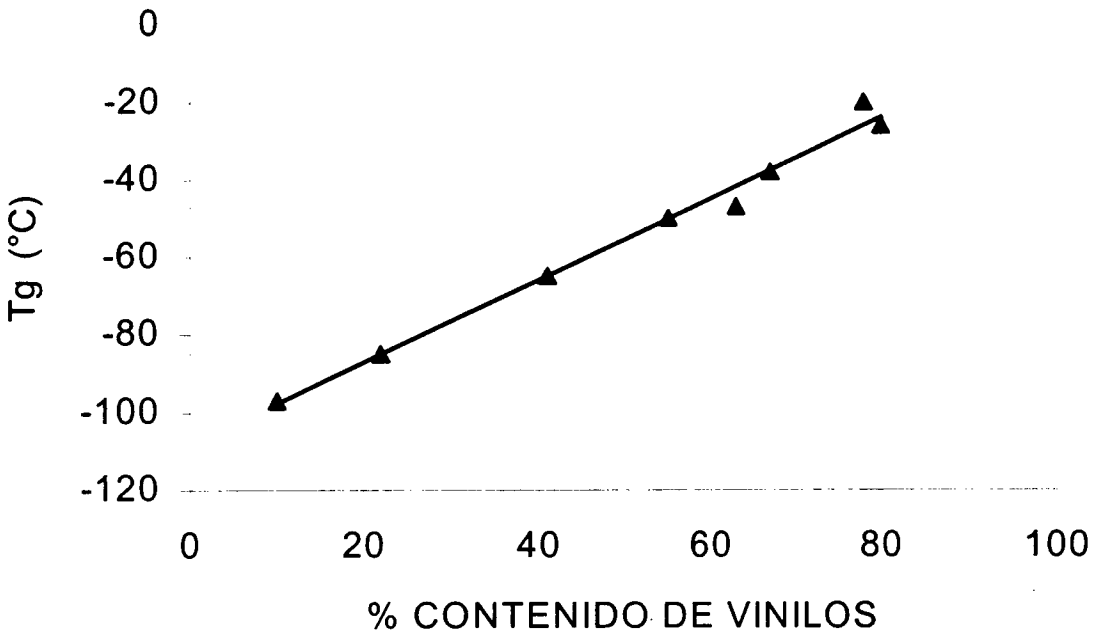


Figura 2. Tg del polibutadieno en función del contenido de unidades tipo 1,2.

1.3.- APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA POLIMERIZACION ANIONICA.

1.3.1.- POLIBUTADIENO

Phillips Petroleum inició en los 60´s la producción de polibutadienos mediante polimerización aniónica, obteniendo productos con bajo contenido de vinilos. El principal problema que presentaron estos polibutadienos fue su alto flujo en frío, y pobre procesabilidad. Incrementando el peso molecular se disminuye el flujo en frío, pero la procesabilidad sigue siendo pobre. Estos problemas se resolvieron alterando la distribución de pesos moleculares y/o introduciendo ramificaciones en los polímeros. La distribución de pesos moleculares se amplió mediante la adición continua de iniciador en los procesos en lotes o llevando a cabo la polimerización en procesos continuos. En ambos casos la procesabilidad es mejorada debido a

la presencia de cadenas de polímero de bajo peso molecular.[13] El flujo en frío se mejoró efectivamente ramificando el polímero, mediante el empleo de agentes de acoplamiento durante el proceso de polimerización. Controlando la funcionalidad del agente acoplante se pueden preparar polímeros en estrella con diferente número de brazos.[14] Los agentes acoplantes más utilizados industrialmente son el tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) y el dimetildiclorosilano ($(CH_3)_2SiCl_2$). Los polibutadienos sintetizados mediante polimerización aniónica tienen una excelente resistencia a la abrasión, alta resilencia y baja generación de calor. La gran mayoría son utilizados en la fabricación de llantas y en mezclas con otros hules.

1.3.2.- COPOLIMEROS ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)

En el año de 1957, Zelinski [15] condujo un programa extenso en la compañia Phillips Petroleum sobre la copolimerización de butadieno y estireno. Estos investigadores descubrieron la síntesis de copolímeros en bloques y aleatorios (total y parcialmente), utilizando compuestos polares para lograr la aleatorización. El primer copolímero butadieno – estireno parcialmente aleatorio fue producido comercialmente por Phillips Petroleum, el cual se utilizó principalmente en la fabricación de suelas de zapatos, cables, etc.[15] Los copolímeros SBR son muy utilizados en la fabricación de llantas, modificación de asfaltos y elaboración de adhesivos. Los atributos de estos copolímeros incluyen buena estabilidad dimensional en productos extruídos, propiedades adecuadas para ser moldeados, alta resilencia y color claro. Los copolímeros SBR en bloques y aleatorios, cuando son hidrogenados son utilizados para mejorar la viscosidad de los aceites lubricantes utilizados en los motores de carros.[16] La hidrogenación es esencial para impartir resistencia a la degradación oxidativa. Estos copolímeros son adicionados para que la viscosidad permanezca constante, aún cuando la temperatura aumente o disminuya y evitar así el desgaste generado por la fricción en las partes automotrices.

1.3.3.- COPOLIMEROS ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS)

La producción comercial de los polímeros de tribloques SBS empezó en 1965 por la compañía Shell. El hecho de que haya un bloque suave (polibutadieno) en medio de dos

bloques rígidos (poliestireno), favorece la mejora en propiedades tensiles debido a la formación de dominios de poliestireno.[17] Los SBS tienen excelentes propiedades tensiles aún sin estar entrecruzados o vulcanizados. Este tipo de polímeros se caracterizan por presentar dos fases, dos Tg´s, propiedades tensiles altas, y termoplasticidad reversible.

Debido a la termoplasticidad reversible estos polímeros pueden ser utilizados en procesos de moldeo para fabricar juguetes, suelas de zapatos, cables, partes automotrices, tuberías, etc.

*Otra im*portante utilidad es en la modificación de los asfaltos utilizados en las carreteras, para incrementar la flexibilidad de éstos a bajas temperaturas o para mejorar la resistencia al flujo a altas temperaturas.[18] Actualmente están siendo muy utilizados en la formulación de adhesivos debido a que mejoran las propiedades mecánicas de éstos, y pueden impartir propiedades de pejagosidad dependiendo del polímero que se utilice.[19]

1.3.4.- POLIMEROS TELEQUELICOS

La polimerización aniónica ha sido usada para sintetizar polímeros telequélicos (de palabras griegas *telos*-lejos y *chele*-garra), los cuales pueden definirse como polímeros con grupos terminales reactivos. La producción comercial de polibutadienos líquidos con grupos funcionales carboxilo e hidroxilo fue iniciada en 1962 por Phillips Petroleum.[20] Los polibutadienos líquidos generalmente tienen pesos moleculares en el intervalo de 2000 – 8000 gr/mol y son líquidos viscosos a temperatura ambiente. Debido a asociaciones intermoleculares de los grupos funcionales vía enlaces de hidrógeno, estos polibutadienos tienen viscosidades más altas que sus contrapartes no funcionalizados. Una de las principales aplicaciones de estos polímeros es en la fabricación de combustible para cohetes.[21] En muchas aplicaciones es necesario bajo contenido de vinilos en cohetes, como los misiles aire – aire, debido a las bajas temperaturas a las que se puede ver sometido el misil.

1.4.- POLIMEROS FUNCIONALIZADOS

Los polímeros funcionalizados impactan en muchos aspectos de la ciencia y tecnología .[22] Estas macromoléculas contienen grupos que tienen polaridad o reactividad diferente a la de la cadena principal, haciendo que los polímeros funcionalizados muestren propiedades

mejoradas respecto a sus contrapartes no funcionalizados, por ejemplo elastómeros funcionalizados utilizados en la industria llantera mejoran la resistencia al rodado y en aplicaciones en adhesivos el uso de polímeros funcionalizados con grupos hidroxilo mejora la pegajosidad. Los polímeros funcionalizados pueden participar en asociaciones iónicas reversibles, reacciones de extensión de cadena, ramificación o entrecruzamiento con otros reactivos funcionalizados, acoplarse e iniciar la polimerización de otros monómeros.[5]

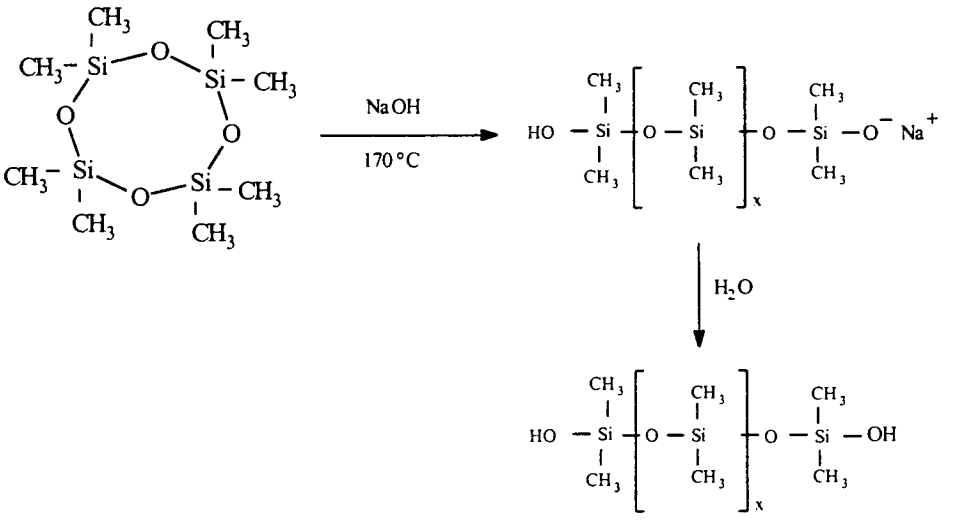
Los polímeros funcionalizados tienen una gran demanda debido al amplio rango donde pueden ser utilizados. En la actualidad este tipo de polímeros son hechos a la medida para aplicaciones especificas, es decir, están siendo orientados a desempeños de alto valor. Consecuentemente la perspectiva es que la penetración de este tipo de polímeros en los mercados mundiales se irá incrementando.

Uno de los principales factores del lento crecimiento en la producción de los polímeros funcionalizados ha sido la relativa complejidad y el costo asociado con su preparación. A continuación se hace una revisión breve acerca de los principales métodos de funcionalización. [22, 23]

1.4.1.- FUNCIONALIZACION MEDIANTE REACCIONES DE POLICONDENSACION

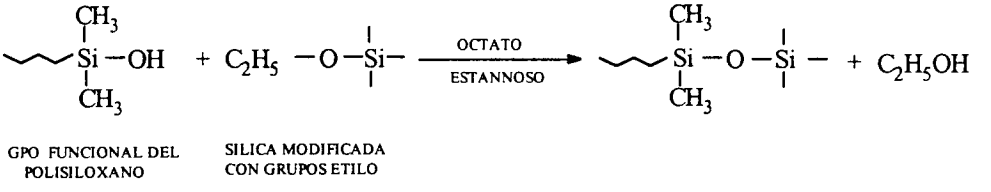
La polimerización por condensación procede por reacciones entre dos grupos funcionales diferentes , por ejemplo, grupos hidroxil y carboxil o grupos isocianato e hidroxil. Todas las polimerizaciones por etapas caen en dos grupos dependiendo del tipo de monómeros empleados.[24] El primero involucra dos diferentes monómeros bifuncionales y/o polifuncionales en el cual cada monómero posee solamente un tipo de grupo funcional (un monómero bifuncional es un monómero que contiene dos grupos funcionales por molécula, y un monómero polifuncional es aquel que tiene tres o más grupos funcionales por molécula). El segundo grupo involucra un sólo monómero, el cual contiene dos grupos funcionales diferentes. Por consiguiente, los polímeros originados de reacciones de policondensación siempre llevan grupos funcionales en ambos extremos de la cadena, algunos ejemplos de este tipo de polímeros lo son las poliamidas, poliesteres, poliuretanos, polisiloxanos, etc. Tomemos como ejemplo los polisiloxanos, los llamados hules de silicón, los cuales tienen una amplia gama de aplicaciones por ejemplo en adhesivos, tubería, cinturones, aislantes eléctricos,

implantes, válvulas cardíacas, etc .[25] La versatilidad en la preparación de los polisiloxanos permite una fácil inclusión de diferentes grupos orgánicos,[26] los cuales amplían los usos que tienen este tipo de polímeros. Uno de los elastómeros siliconados más populares es el polidimetilsiloxano, el cual tiene grupos hidroxilo en los extremos de la cadena. Este puede ser sintetizado por una reacción de apertura de anillo pudiendo usar una amplia variedad de catalizadores para su polimerización. Estos catalizadores incluyen ácidos de Lewis, protones ácidos, y bases fuertes [26] (Ecuación 5). Los dimetilsiloxano cíclicos son los monómeros utilizados para sintetizar polidimetilsiloxano con grupos hidroxilo en los extremos de la cadena, se sintetiza en un medio básico utilizando agua como agente desactivante.



.....(5)

Para poder mejorar las propiedades de estos elastómeros se tienen que entrecruzar y mezclar con reforzantes, de ahí que los grupos hidroxilo presentes en el polímero jueguen un papel importante en la reticulación con sílica modificada. [27] (Ecuación 6) .



.....(6)

1.4.2.- FUNCIONALIZACION MEDIANTE POLIMERIZACION RADICALICA

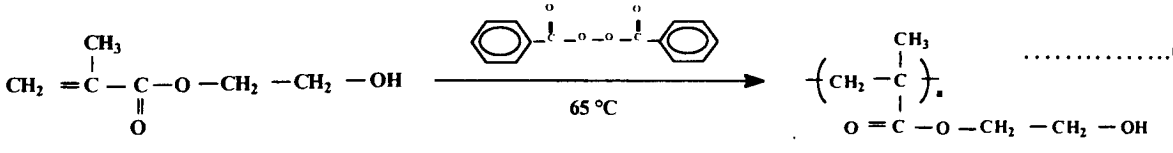
Este tipo de polimerización es de gran importancia en la industria debido al gran número de monómeros que pueden ser polimerizados y a las condiciones a las cuales se lleva a cabo. La polimerización radicálica requiere de la ausencia de oxígeno, pero puede ser llevada a cabo en presencia de agua y otras impurezas, por lo tanto es tolerante a muchos grupos funcionales. *La* polimerización por vía de radicales libres es la ruta de síntesis de muchos polímeros funcionalizados basados en estireno, metacrilatos, acrilamidas, y otros monómeros, presentando muchos de estos polímeros aplicaciones biomédicas, llantas, tuberías, etc. [22] Como se mencionó anteriormente, una de las aplicaciones de los polímeros sintetizados mediante polimerización radicálica es en aplicaciones biomédicas . La química de polímeros biomédicos ha recibido una gran atención en los últimos años debido a sus numerosas aplicaciones. Entre los principales polímeros utilizados en este tipo de aplicaciones está el poli(2-hidroxietilmetacrilato) (PHEMA), el cual es sintetizado a partir del 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), el cual es un producto comercial de relativamente bajo costo. Se usa en cementos dentales, en la inmovilización de células y enzimas, implantes artificiales, lentes ópticos, hemocompatibles, etc. [22]

Las razones que han hecho muy popular este polímero son las siguientes:

1.- El PHEMA no es tóxico, es un polímero biocompatible, de ahí su importancia en aplicaciones biomédicas.

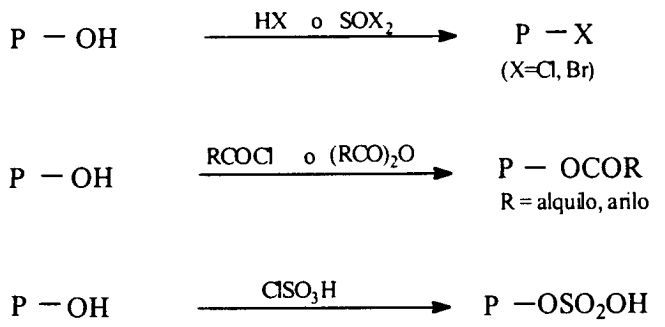
2.- El monómero utilizado para sintetizar este polímero, el HEMA, puede ser fácilmente polimerizado o copolimerizado, y el grupo hidroxilo primario, permite la formación de nuevos derivados del HEMA con diferentes grupos funcionales. Estos nuevos monómeros generalmente son capaces de ser polimerizados.

3.- Sustituciones similares a las que se pueden llevar a cabo en el monómero, son posibles también en el PHEMA, para proveer un amplio rango de polímeros funcionalizados con diferentes aplicaciones. El HEMA es polimerizado y copolimerizado mediante iniciadores de radicales libres como el peróxido de benzoílo o el azobisisobutironitrilo [28, 29, 30] (Ecuación 7).



.....(7)

Algunos ejemplos acerca de la funcionalización en este tipo de polímeros [31, 32] se muestran en el Esquema 1.



Esquema 1. Derivatización de los grupos hidroxilo presentes en polímeros

1.4.3.- FUNCIONALIZACION MEDIANTE POLIMERIZACION CATIONICA

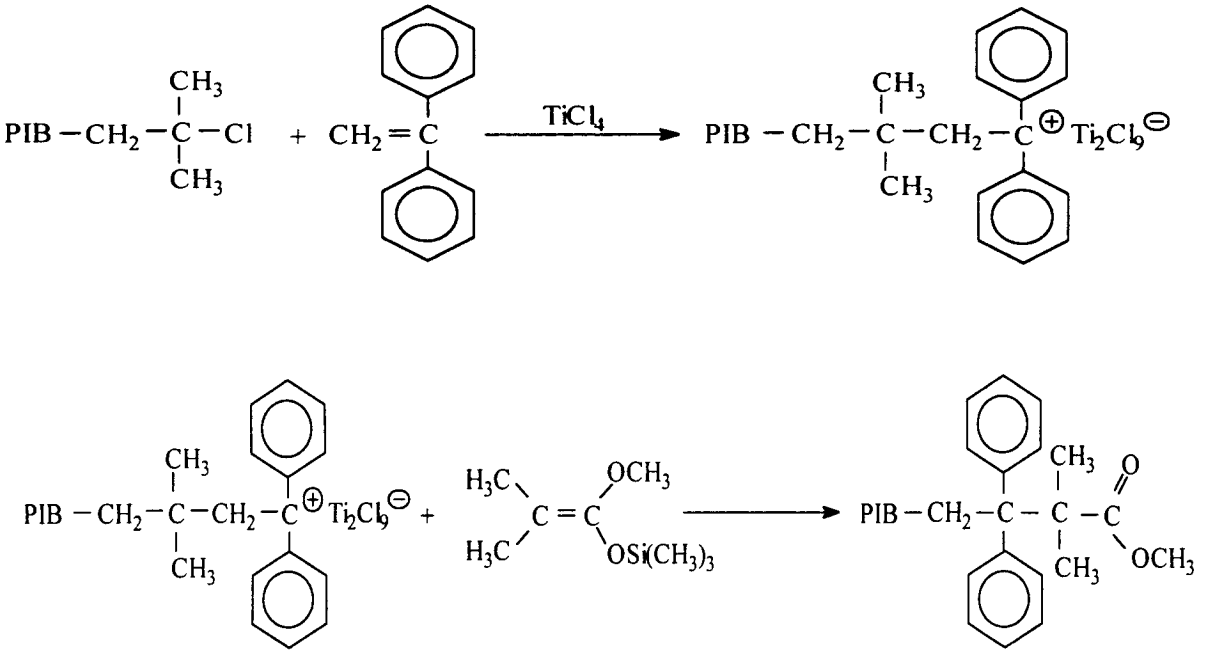
Durante la ultima década la polimerización catiónica ha tenido grandes desarrollos, se han realizado muchos esfuerzos considerables para poder entender y controlar este tipo de polimerización. Los carbocationes generados en esta polimerización son inestables y difícil de eliminar las reacciones de transferencia de cadena; sin embargo, la transferencia de cadena puede ser fuertemente inhibida o virtualmente eliminada teniendo especies propagantes relativamente estables. Acorde a evidencia experimental,[22] los sistemas de polimerización catiónica son cuasivivientes, es decir involucran reacciones de terminación reversibles .

Entre los polímeros sintetizados por este tipo de polimerización se encuentra el poliisobutileno (PIB), el cual fue sintetizado por primera vez en 1870 por científicos rusos,[22] y desde ese tiempo a la fecha este polímero ha tenido grandes mejoras.

Este polímero tiene muchas aplicaciones entre las que destacan llantas, cables, bolsas, empaques, etc. En los últimos años el interés por sintetizar poliisobutileno funcionalizado ha crecido, debido a que se pueden mejorar las propiedades del producto final.

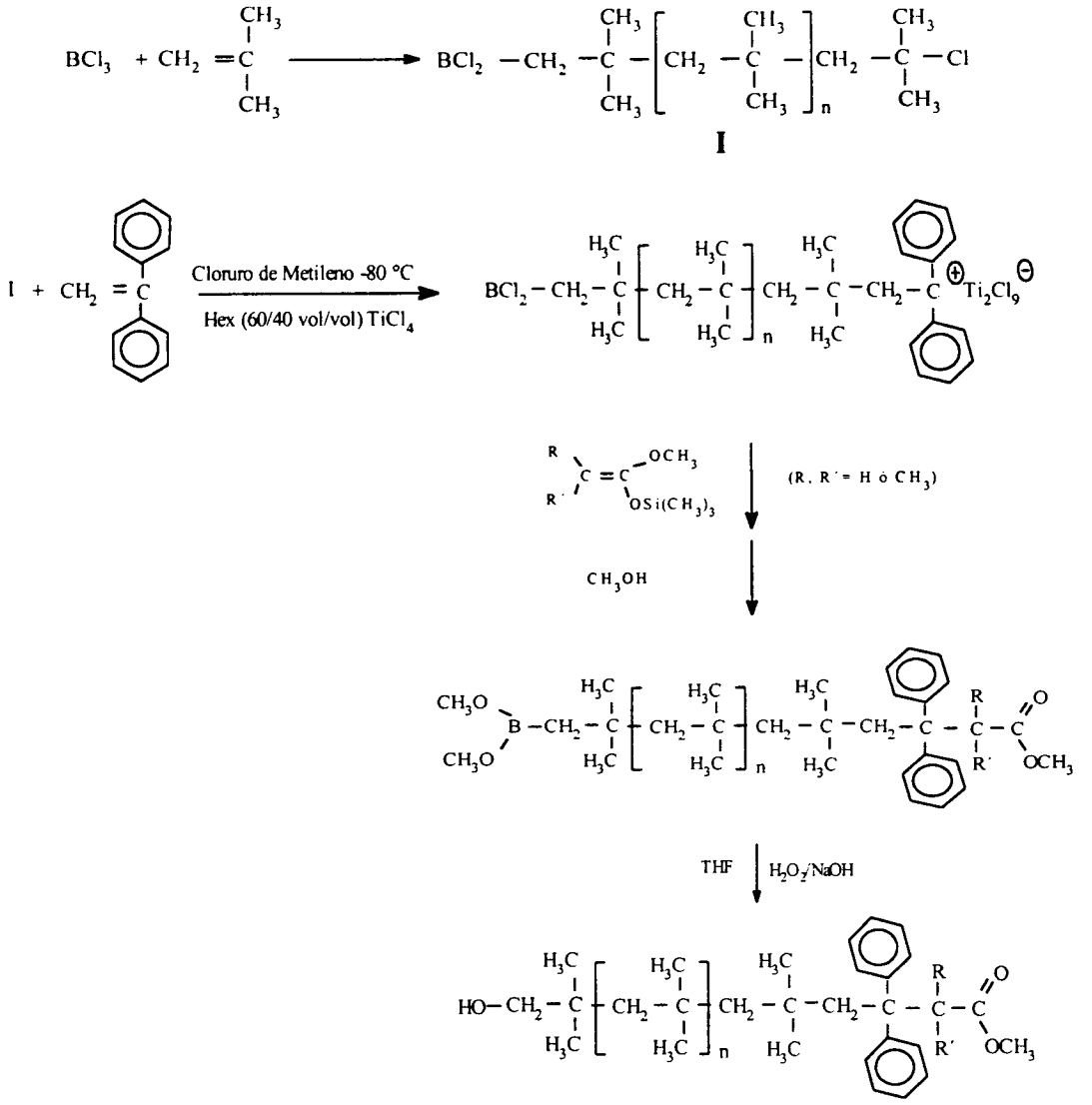
Uno de los intereses es sintetizar polímeros funcionalizados con grupos hidroxilo y carboxilo, ya que estos grupos funcionales son muy valorados en la química de polímeros debido a la

amplia variedad de reacciones que pueden ser llevadas a cabo con ellos, como por ejemplo la transformación a otros grupos funcionales o la síntesis de polímeros en bloques o graft.[33, 34] En recientes publicaciones se ha descrito el uso del 1,1 difeniletileno (DPE) en la síntesis de PIBs funcionalizados con grupos metoxicarbonil. Este proceso involucra una funcionalización intermedia del PIB viviente con DPE para después terminar la reacción con 1-metoxi-1-trimetilsililoxi-2-metil propeno, y así obtener el PIB funcionalizado con grupos *metoxicarbonil*. [35, 36, 37] (Esquema 2).



Esquema 2. Funcionalización del poli - isobutileno mediante el empleo de 1-metoxi-1-trimetilsililoxi-2-metil propeno y 1,1 difeniletileno como unidad moderadora de reactividad.

El fragmento del iniciador (BCl_3) y el grupo terminal del PIB provee una nueva ruta sintética para la síntesis de α-hidroxi-ω-metoxicarbonil poliisobutileno como se muestra en el Esquema 3. Las principales aplicaciones que tienen los PIBs funcionalizados son en adhesivos, recubrimientos, ionómeros, precursores de poliuretanos, polímeros anfifílicos, etc.



Esquema 3. Ejemplo de la α, ω funcionalización de poli-isobutileno.

1.5 .- FUNCIONALIZACION MEDIANTE POLIMERIZACION ANIONICA

La técnica más efectiva para la síntesis de polímeros funcionalizados que posean estructuras bien definidas es la polimerización aniónica, especialmente; las polimerizaciones con iniciadores alquilitio.[5] Este tipo de polimerizaciones genera cadenas de polímero estables, aún después de que todo el monómero haya sido consumido. Para poder explotar este tipo de

polimerización para sintetizar polímeros funcionalizados, es importante considerar el alcance y limitaciones de las actuales técnicas de funcionalización utilizando polimerización aniónica. El hecho de que la polimerización aniónica sea el método preferido para obtener polímeros funcionalizados, es debido a que procede en ausencia de las reacciones de transferencia y terminación de cadena. Los polímeros pueden ser preparados con excelente control sobre las dimensiones moleculares que afectan las propiedades de éste, incluyendo peso molecular, la distribución de peso molecular, la microestructura. Por otro lado, el carácter viviente permite obtener polímeros en bloques y en estrella. Además, la habilidad de este tipo de polimerización para introducir una variedad de diferentes grupos funcionales en lugares precisos de la cadena del polímero es un poderoso atributo de esta metodología. Entre los principales métodos de funcionalización se encuentran las reacciones de post polimerización con reactivos electrofílicos y el uso de iniciadores funcionalizados. A continuación se hace un breve resumen acerca de cada uno de los métodos de funcionalización mencionados anteriormente.

1.5.1.- FUNCIONALIZACION MEDIANTE REACTIVOS ELECTROFILICOS

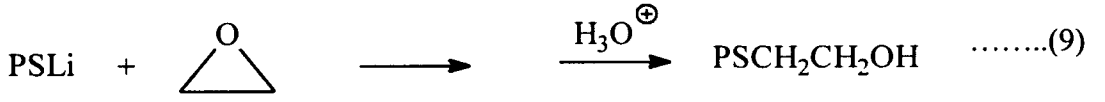
La técnica más utilizada en la síntesis aniónica para obtener polímeros que posean grupos funcionales en los extremos de las cadenas, es mediante reacciones de post-polimerización con especies electrofílicas (X-Y).[38] De esta forma, es posible funcionalizar las cadenas poliméricas con diferentes grupos funcionales (Ecuación 8).

$$PLi + X-Y \longrightarrow P-X + LiY \qquad \text{.....(8)}$$

La reacción de funcionalización puede ser optimizada mediante el uso de aditivos polares, la concentración del agente de terminación y su estequiometría, el modo de adición de reactivos, etc. La introducción de alguno de estos factores puede sin embargo afectar la microestructura del polímero y por ende sus propiedades.

HIDROXILACION

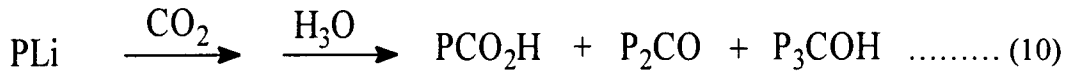
La preparación de polímeros funcionalizados con grupos hidroxilo se puede llevar a cabo mediante la reacción del polímero vivo con óxido de etileno.[39] Por ejemplo, la reacción directa del poliestirilitio con un exceso de óxido de etileno en solución de benceno produce el correspondiente polímero hidroxilado en rendimientos cuantitativos. Sin embargo, se tiene la formación de pequeñas cantidades de bloques de óxido de etileno oligomerizado (Ecuacion 9).



.....(9)

CARBONATACION

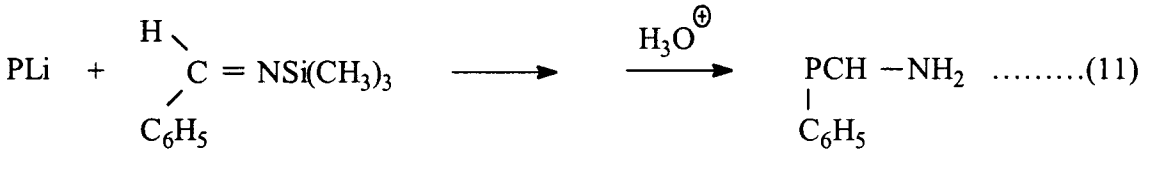
La carbonatación de polímeros mediante polimerización aniónica utilizando dióxido de carbono es una de las reacciones de funcionalización más ampliamente utilizadas.[40] Sin embargo, existen problemas asociados a este tipo de funcionalización, por ejemplo cuando las carbonataciones son llevadas a cabo, se obtiene el polímero carboxilado con rendimientos del 27-66 % (Ecuación 10), además de que el polímero es contaminado con cetonas diméricas (23-27 %) y alcohol trimérico (7-50 %).



..... (10)

AMINACION

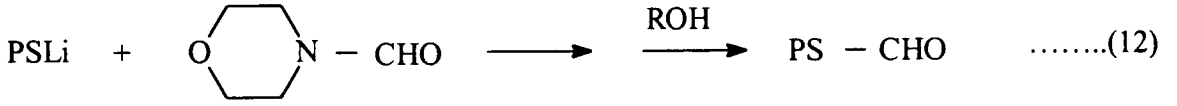
La aminación primaria de polímeros es todo un reto debido a la acidez del enlace nitrógeno-hidrógeno.[41] Debido a esto, las reacciones de aminación requieren métodos indirectos como el uso de grupos protegidos. Nakahama [42] ha reportado altos rendimientos de polímeros funcionalizados con aminas primarias, que pueden ser obtenidos mediante la reacción del poliestirilitio con 1.5-2 equivalentes molares de la imina protegida N-(bencilideno)-trimetilsililamina en benceno a temperatura ambiente (Ecuación 11).



.....(11)

ALDEHIDO

Poliestirenos ω-formil funcionalizados pueden ser sintetizados en forma cuantitativa por la reacción de poliestirilitio en benceno con 4-morfolincarboxaldehído y posterior terminación de la reacción con metanol [43] (Ecuación 12).



La discusión anterior acerca de las funcionalizaciones utilizando reacciones específicas para cada grupo funcional, ilustra algunas de las complejidades del efecto de la preparación cuantitativa de polímeros funcionalizados con una variedad de especies electrofílicas. La habilidad para preparar polímeros funcionalizados mediante este método es limitada, debido a que muchas reacciones de funcionalización reportadas en la literatura no han sido adecuadamente caracterizadas u optimizadas para su uso general.[44] Otra limitación es la necesidad de desarrollar, optimizar y caracterizar nuevas reacciones para diferentes grupos funcionales.

1.5.2.- FUNCIONALIZACION MEDIANTE INICIADORES FUNCIONALIZADOS

Un procedimiento alternativo para la preparación de polímeros funcionalizados mediante polimerización aniónica es el uso de iniciadores funcionalizados del tipo alquilitio, los cuales tienen un grupo protector (X). Estos iniciadores deben reunir ciertos requisitos cuando sean utilizados en la síntesis de elastómeros, los cuales se citan a continuación:

a) El iniciador alquilitio funcionalizado debe ser soluble en solventes no polares.
b) El iniciador debe iniciar eficientemente las reacciones de polimerización.
c) La velocidad de iniciación debe ser igual o más rápida que la velocidad de propagación.
d) El grupo protector debe ser estable a lo largo de la reacción de polimerización.
e) El grupo protector debe ser fácilmente removido después de la polimerización.

Los iniciadores con grupos protegidos nos permiten sintetizar polímeros con los grupos funcionales deseados. [45] El procedimiento general para llevar a cabo las reacciones de funcionalización se muestra a continuación (Ecuación 13).

$$X\text{-}R\text{-}Li + \text{n-monómero} \longrightarrow X\text{-}R\text{-}PLi \xrightarrow{ROH} X\text{-}R\text{-}P\text{-}H \quad \ldots\ldots\ldots(13)$$

Además, el polímero vivo con el grupo funcional protegido puede reaccionar con algún reactivo electrofílico (Z-Y) para funcionalizar ambos lados de la cadena, con lo que se sintetizan polímeros telequélicos (Ecuación 14) .

$$X-R-Li + \text{n-monómero} \longrightarrow X-R-PLi \xrightarrow{Z-Y} X-R-P-Z + LiY \ldots.(14)$$

El uso de este tipo de iniciadores aniónicos funcionalizados también provee una ruta de acceso a la preparación de polímeros telequélicos por terminación del polímero viviente con agentes acoplantes difuncionales, tetrafuncionales, etc. (Ecuación 15) .

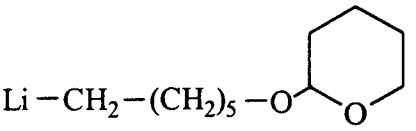
$$X-R-PLi + (CH_3)_2SiCl_2 \longrightarrow X-R-P-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-P-R-X \quad \ldots\ldots\ldots(15)$$

Este método de síntesis para la obtención de polímeros telequélicos no genera problemas de gelación normalmente asociados con otras síntesis directas de polímeros telequélicos, utilizando iniciadores dilitiados.[45] La principal limitación en el uso de los iniciadores funcionalizados es que éstos no son fáciles de obtener y exhiben frecuentemente limitada solubilidad en soluciones hidrocarbonadas .

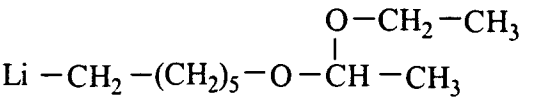
Para dar una idea general acerca de los iniciadores funcionalizados que se están utilizando en la actualidad, a continuación se hará una pequeña revisión acerca de éstos.

INICIADORES CON GRUPOS PROTEGIDOS HIDROXILO

Los primeros trabajos realizados con este tipo de iniciadores fueron realizados por Schulz y colaboradores en Firestone para polimerizar dienos. [46] Ellos emplearon el grupo protegido acetal en los iniciadores : 2 - (6-litio-n - hexoxi) - tetrahidropirano (1) y el etil 6 - litiohexilacetaldehidoacetal (2) .

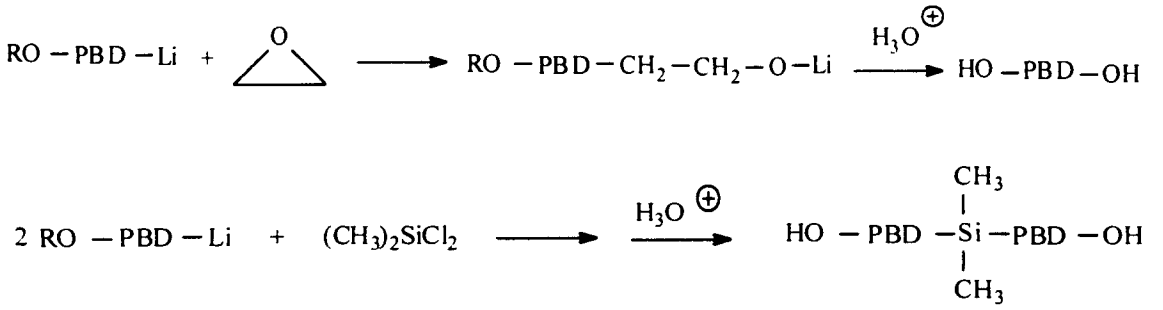


(1)



(2)

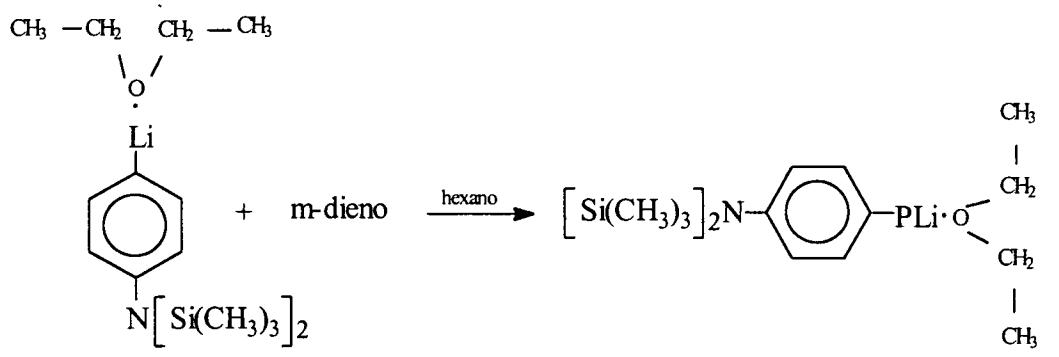
Estos iniciadores producen polibutadienos que exhiben buena correlación entre el peso molecular calculado y el observado, distribuciones de peso molecular estrechas (Mw/Mn = 1.05-1.08) y buenos rendimientos de funcionalización (f = 0.87-1.02) después de la hidrólisis ácida del grupo acetal. Los resultados de estas investigaciones mostraron que los iniciadores fueron estables durante la polimerización y también lo suficientemente reactivos como para que la velocidad de iniciación fuera competitiva con la velocidad de propagación, para producir distribuciones de peso molecular estrechas. Sin embargo, estos iniciadores fueron preparados en dietiléter y por lo tanto los polibutadienos resultantes tenían relativamente alta microestructura 1,2 (31-54 %). Como ya se mencionó la cantidad de microestructura 1,2 presente en el polibutadieno es muy importante debido a que ésta tiene un efecto sobre las propiedades finales del polímero en sus diferentes aplicaciones. Polibutadienos telequélicos α, ω- dihidroxi también fueron preparados mediante dos vías de síntesis, una fue terminando la reacción con óxido de etileno (Ecuación 13) y la otra por acoplamiento del polímero vivo con dimetildiclorosilano, ambos casos seguidos de una hidrólisis ácida para desproteger el grupo funcional. El procedimiento de hidrólisis ácida utilizado en la desprotección fue con el polímero en ácido dicloroacético al 1% en tolueno/agua (75/25 vol/vol) y calentando a reflujo la mezcla. El procedimiento de funcionalización se muestra en la Esquema 4.

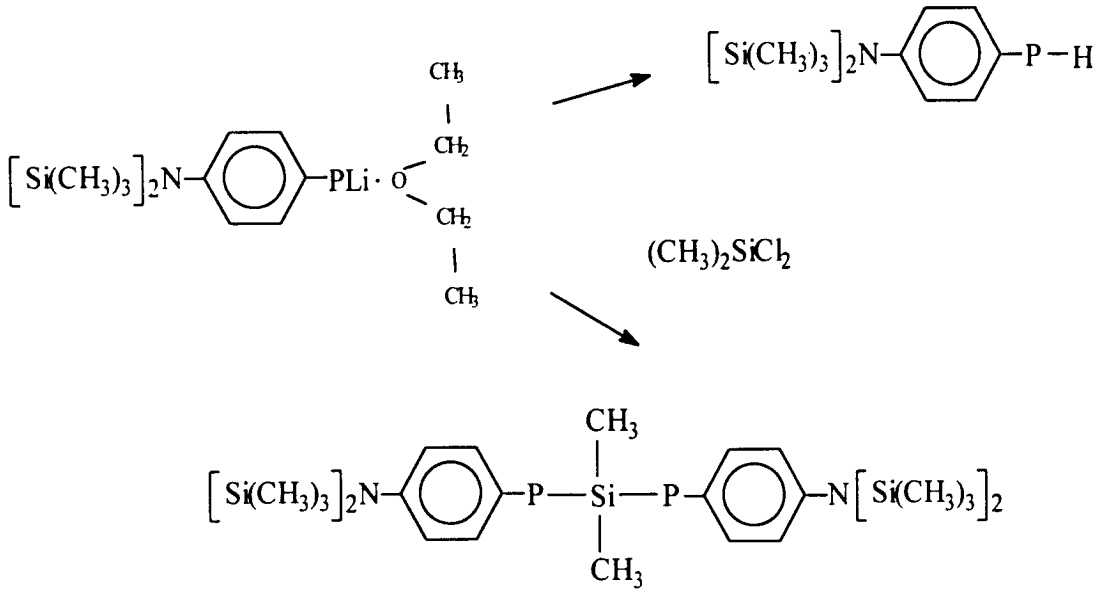


Esquema 4. Preparación de α, ω- dihidroxipolibutadieno por dos rutas distintas empleando iniciadores con grupos hidroxiprotegidos.

INICIADORES FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS AMINO

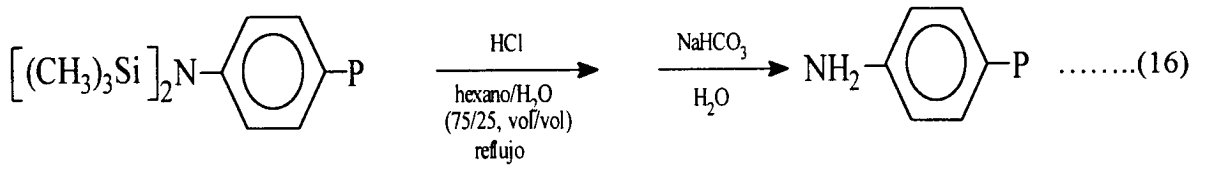
Uno de los mayores retos en la polimerización con este tipo de iniciadores es que los hidrógenos de la amina primaria experimentan una transferencia del protón a las cadenas poliméricas vivas, terminando la reacción de polimerización. Para evitar este tipo de problemas Schulz y Halasa[47] sintetizaron un iniciador con el grupo protegido N,N-bis(trimetilsilil)amina (Esquema 5). Desafortunadamente, este tipo de iniciadores basados en fenilitio tienen la desventaja de no ser solubles en disolventes no polares y también son menos reactivos. Este iniciador se sintetizó en dietiléter, por lo tanto los polibutadienos obtenidos contenían 39-43 % de unidades 1,2, por lo que no fue posible preparar polibutadienos con alto contenido de unidades 1,4, que es muy importante para los polibutadienos utilizados en compuestos llanteros, siendo ésta una de las principales limitaciones de este iniciador. Debido a que este iniciador era menos reactivo, se obtuvieron distribuciones de peso molecular relativamente amplias (Mw/Mn = 1.4-2.1) (Esquema 5).





Esquema 5. Preparación de polímeros α, y α , ω funcionales mediante el uso de N,N-bis(trimetilsilil)amina.

Para desproteger el grupo protector N,N bis(trimetilsilil)amina y poder funcionalizar el polímero amina primaria, se realizó una hidrólisis del polímero utilizando ácido toluensulfónico o ácido clorhídrico en una mezcla de hexano/agua (75/25 vol/vol) bajo reflujo (Ecuación 16) . La eficiencia en la funcionalización para los polímeros monofuncionales fue de 0.69-1.0 y para los polímeros α, ω- telequélicos fue de 1.7-1.9.



.....(16)

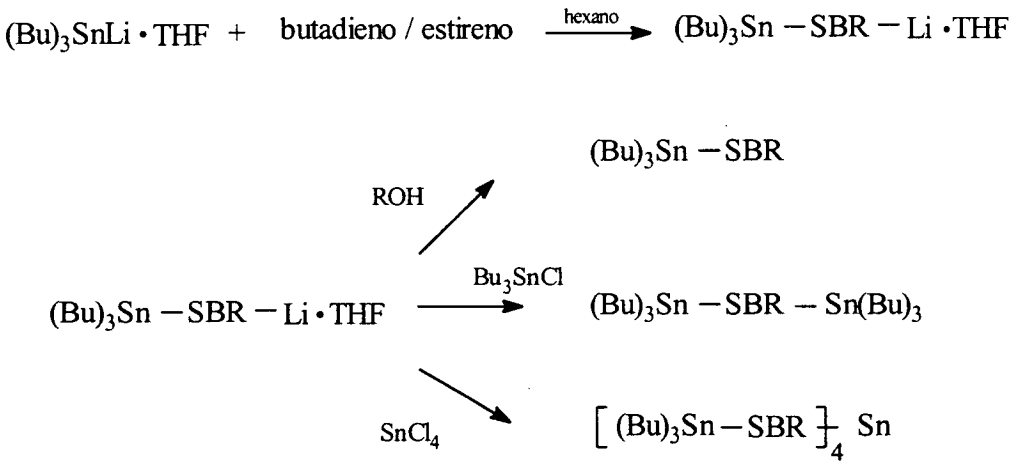
INICIADORES FUNCIONALIZADOS CON ESTAÑO

Como se mencionó con anterioridad, muchos de los iniciadores con grupos protegidos se utilizan en la síntesis de polidienos, los cuales son empleados en la industria llantera . Algunos de los polímeros utilizados en la industria llantera son acoplados con tetracloruro de silicio o con tetracloruro de estaño. Los polímeros acoplados con tetracloruro de estaño han mostrado

disminuir la histéresis en compuestos llanteros. Se ha reportado que productos formulados con estos polímeros exhiben un incremento en el rebote, disminuyen la resistencia al rodado y también la generación de calor cuando el compuesto es sometido a trabajo mecánico. Hergenrother[48] y colaboradores viendo la necesidad de tener iniciadores con estaño dadas las mejoras en las propiedades del producto final, sintetizaron el iniciador tributilestañolitio $(Bu)_3SnLi$ *(3)*, para así garantizar que todas las cadenas poliméricas quedaran funcionalizadas con grupos estaño y por lo tanto mejorar las propiedades del polímero. Este iniciador es soluble en tetrahidrofurano, por lo tanto los polidienos sintetizados tenían un alto porcentaje de microestructura vinil (39 %) y distribuciones de peso molecular relativamente estrechas (Mw/Mn = 1.19). También sintetizaron copolímeros de estireno-butadieno y los acoplaron con tetracloruro de estaño (Esquema 6).

$$\left(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2\right)_3 Sn-Li\cdot THF$$

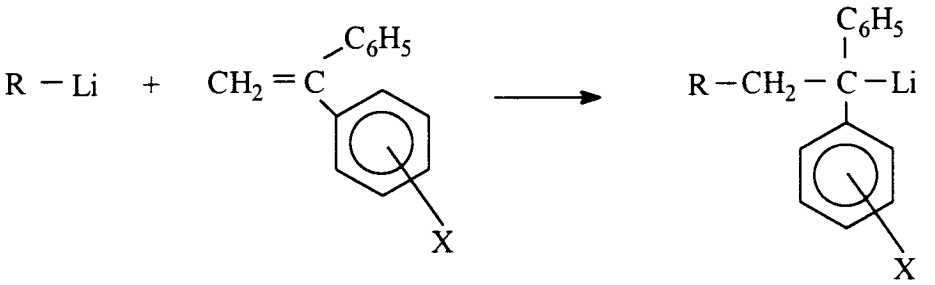
(3)



Esquema 6. Síntesis de copolímeros funcionalizados con estaño.

INICIADORES BASADOS EN 1,1 DIFENILETILENO

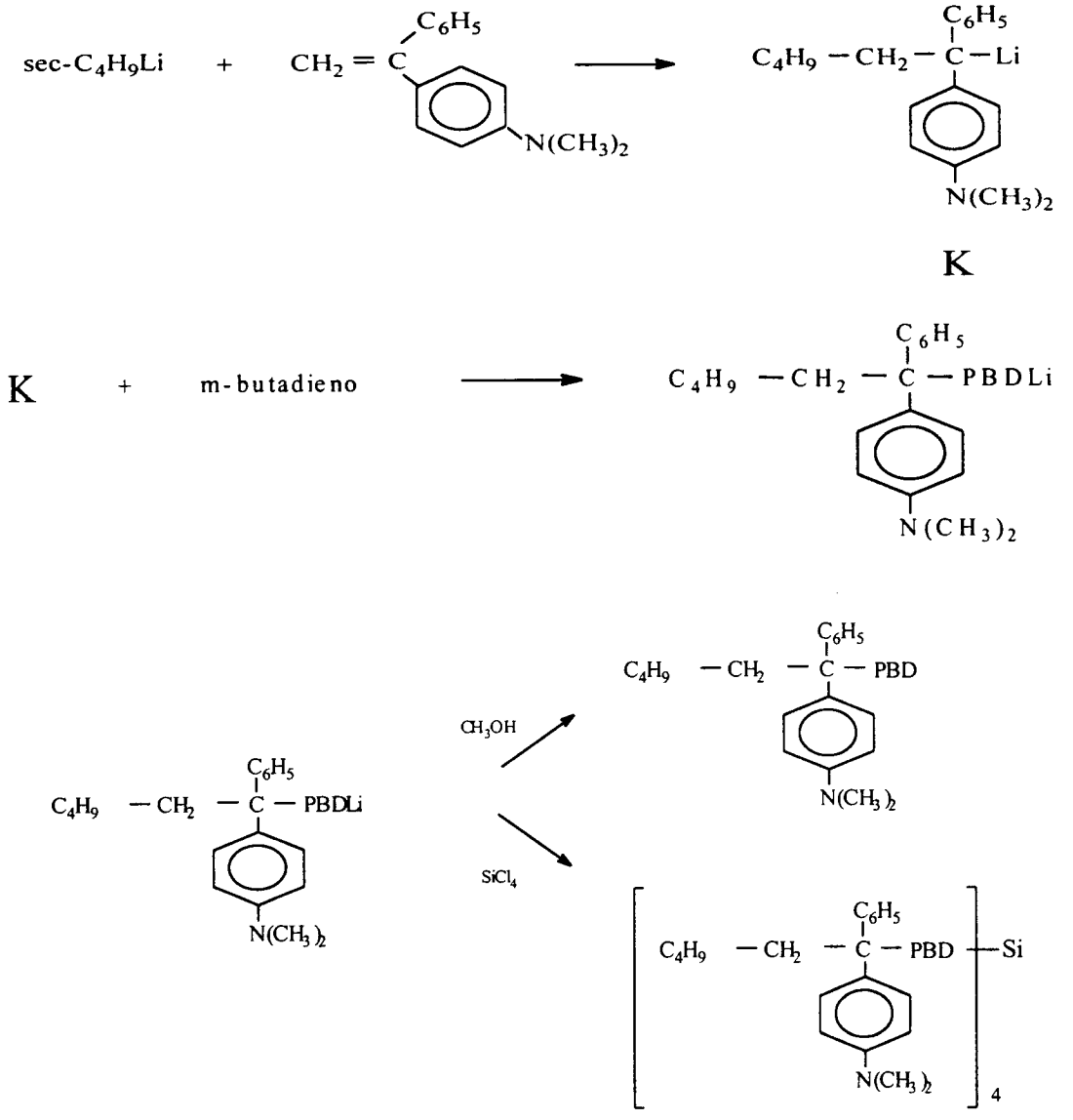
Uno de los factores que limitan la utilización de iniciadores funcionalizados ha sido la falta de su disponibilidad a nivel comercial, además de que el costo de los iniciadores funcionalizados es mucho más alto comparado con los costos de los iniciadores alquilitio, como el *n*-butilitio y *sec*-butilitio. Un método alternativo para preparar iniciadores funcionalizados es utilizar la reacción de adición de iniciadores de alquilitio con un monómero no polimerizable aniónicamente portando un grupo funcional. Esto último es muy importante ya que por ejemplo el uso de α - metilestireno para preparar iniciadores funcionalizados, conduce a oligomeros que afectan el control del proceso. Un mejor sistema para la preparación de una amplia variedad de diferentes iniciadores funcionalizados está basado en reacciones de adición con 1,1 difeniletilenos (DPE) sustituidos. [4] Un esquema general para la preparación de estos iniciadores funcionalizados se muestra en la Ecuación 17 .



.....(17)

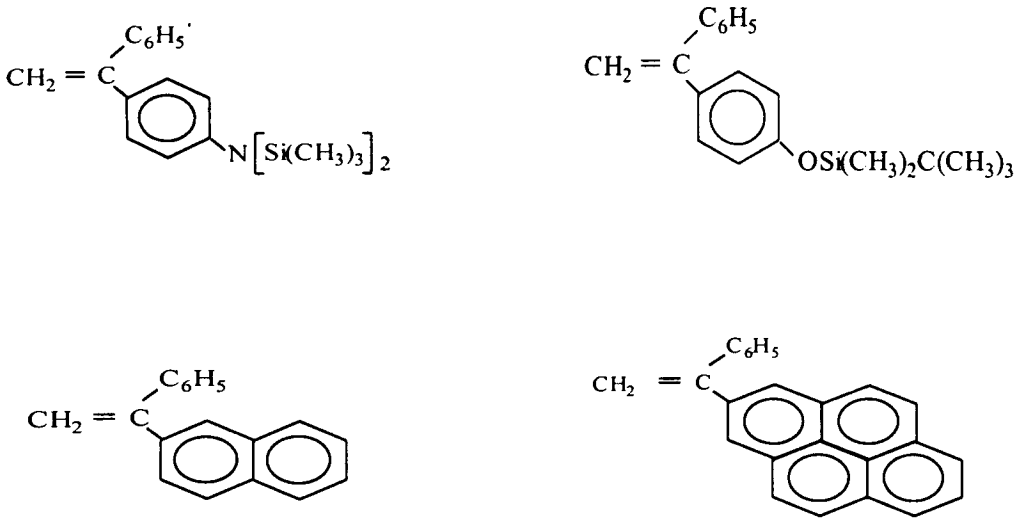
Las reacciones de adición con DPE son muy útiles debido a: 1) las reacciones son simples y cuantitativas; 2) solo se presenta monoadición, no se ha reportado oligomerización con cantidades estequiométricas de DPE con respecto al alquilitio; 3) la velocidad y eficiencia de la reacción de adición puede ser monitoreada por espectroscopía ultravioleta (λ_{max} para 1,1-difenilalquilitio > 400 nm); 4) estas reacciones de adición se llevan a cabo rápidamente a temperatura ambiente en soluciones hidrocarbonadas; 5) más de un grupo funcional puede ser incorporado en los anillos aromáticos y 6) una variedad de DPE sustituidos con grupos funcionales en el anillo aromático pueden ser preparados con facilidad. Se han preparado polibutadienos funcionalizados con aminas terciarias utilizando DPE funcionalizado con grupos amina. [49] Después de la adición de *sec*-butilitio con 1-(4-dimetilaminofenil)-1-feniletileno en ciclohexano, se utilizó este iniciador para polimerizar butadieno en ciclohexano a 25 °C. El análisis de pesos moleculares del polímero funcionalizado mostró distribuciones de

peso molecular estrechas (Mw/Mn = 1.11) y el análisis de la microestructura mostró un bajo porcentaje de microestructura 1,2 (9 %). Estos resultados demuestran que los iniciadores 1,1 difenilalquilitio son lo suficientemente reactivos para generar distribuciones de peso molecular estrechas. Además, como son solubles en disolventes no polares, producen un bajo contenido de microestructura 1,2. Los polibutadienos α-amino funcionalizados pueden *también* ser acoplados con tetracloruro de silicio para formar estrellas de cuatro brazos funcionalizadas (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de polibutadieno funcionalizado con grupos amino.

Algunos de los principales grupos funcionales incorporados al 1,1 difeniletileno, que pueden ser utilizados como iniciadores al reaccionar con iniciadores alquilitio, [50] se muestran en el Esquema 8. Muchos de ellos todavía no tienen alguna aplicación.



Esquema 8. Principales grupos funcionales incorporados al 1,1 difeniletileno

1.6.- APLICACIONES DE LOS POLIMEROS FUNCIONALIZADOS

Las aplicaciones de los polímeros funcionalizados se han incrementado en los últimos años. Estos tienen aplicaciones en implantes médicos, cementos dentales, floculación de minerales, microlitografía, sensores químicos, recubrimientos, pinturas, aditivos para combustibles, adhesivos, llantas, etc. [22] Como no es posible enumerar y explicar todas las aplicaciones que involucran los polímeros funcionalizados, trataremos de explicar únicamente aquellas aplicaciones hacia las que van dirigidas los polímeros funcionalizados que se sintetizaron en este trabajo de tesis, las cuales se mencionan a continuación.

1.6.1.- APLICACIONES LLANTERAS

La ciencia y tecnología de elastómeros está experimentando cambios, los cuales incluyen avances en la síntesis de polímeros, restricciones ambientales y nuevos requerimientos tecnológicos. Por ejemplo, los requerimientos para elastómeros utilizados en la industria llantera han sido más y más especializados y diversificados en los últimos diez años. Uno de los requerimientos más importantes es el mejor balance en la economía de combustible y la seguridad de los automobiles. [51] Las propiedades anteriormente mencionadas están relacionadas con la resistencia al rodado y con la tracción en húmedo. Con la disminución de la resistencia al rodado de las llantas se puede lograr ahorro de combustible, ya que éstas oponen menor resistencia a rodar cuando el automovil está en movimiento lo cual reduce el consumo de combustible. Por otra parte, la seguridad de los carros está involucrada con la tracción en húmedo, es decir, las llantas deben ser lo suficientemente capaces de tener un buen agarre en el pavimento ya sea húmedo o seco cuando el carro es frenado, debido a que es muy común que las llantas patinen en el pavimento húmedo. Como se puede ver, el mejoramiento de estas dos propiedades en la industria llantera trae muchos beneficios en cuanto a seguridad y ahorro se refiere. En la visualización ideal de una llanta, la economía , la seguridad, y la durabilidad deberán de maximizarse de manera balanceada. Este balance a nivel compuesto llantero involucra formulaciones de baja histéresis con baja generación de calor y baja resistencia al rodado, un buen agarre tanto en seco como en mojado y propiedades finales adecuadas en resistencia a la abrasión, propiedades mecánicas y reométricas. La resistencia al rodado y el agarre en húmedo pueden ser relacionadas con las propiedades dinámico mecánicas del compuesto formulado, específicamente con la tan δ, la cual es una relación entre el módulo viscoso y el módulo elástico (G''/G'). Al respecto, trabajos hechos por varios investigadores han mostrado que los materiales que tienen un alto agarre en húmedo muestran un valor alto de la tan δ , mientras que los materiales que tienen una baja resistencia al rodado tienen un valor bajo de tan δ entre 50-80 °C.[52] Una llanta ideal debería mostrar un buen compromiso entre las dos propiedades anteriores en un análisis dinámico mecánico. La Figura 3 muestra el análisis dinámico mecánico de un elastómero ideal para aplicaciones llanteras. Estas dos propiedades son muy críticas debido a las características viscoelásticas inherentes de los polímeros.

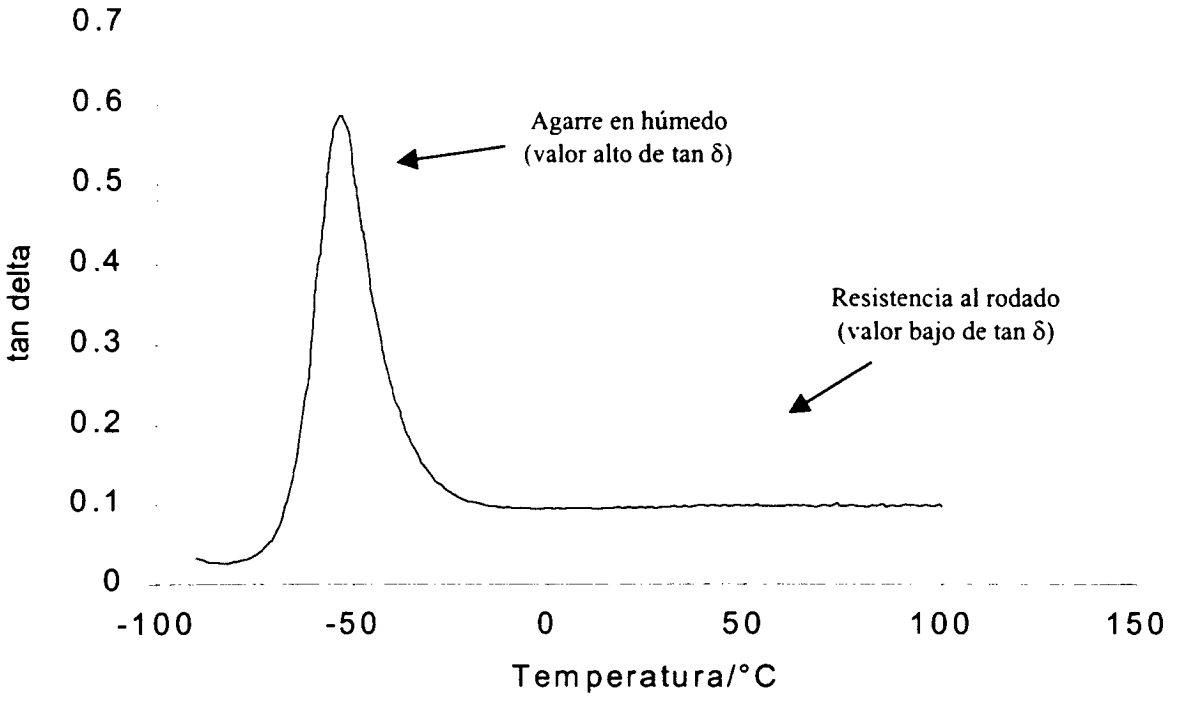


Figura 3. Propiedades dinámicas de un elastómero ideal para aplicaciones llanteras

En una condición de agarre en húmedo la llanta experimenta una deformación a altas frecuencias y bajas temperaturas. Por otra parte, en una condición de rodado de la llanta, ésta experimenta una deformación a bajas frecuencias y altas temperaturas (50-80°C). En general, un polímero que exhibe un alto agarre en húmedo tiene un alto valor de la tan δ a altas temperaturas, lo que ocasiona que este polímero tenga un alto valor de resistencia al rodado y un mayor gasto de combustible, la mejora en una propiedad propicia la pérdida de su complementaria. Para atacar este problema y obtener un mejor balance entre la resistencia al rodado y la tracción en húmedo, en la industria llantera se hacen mezclas de elastómeros (Figura 4).[53]

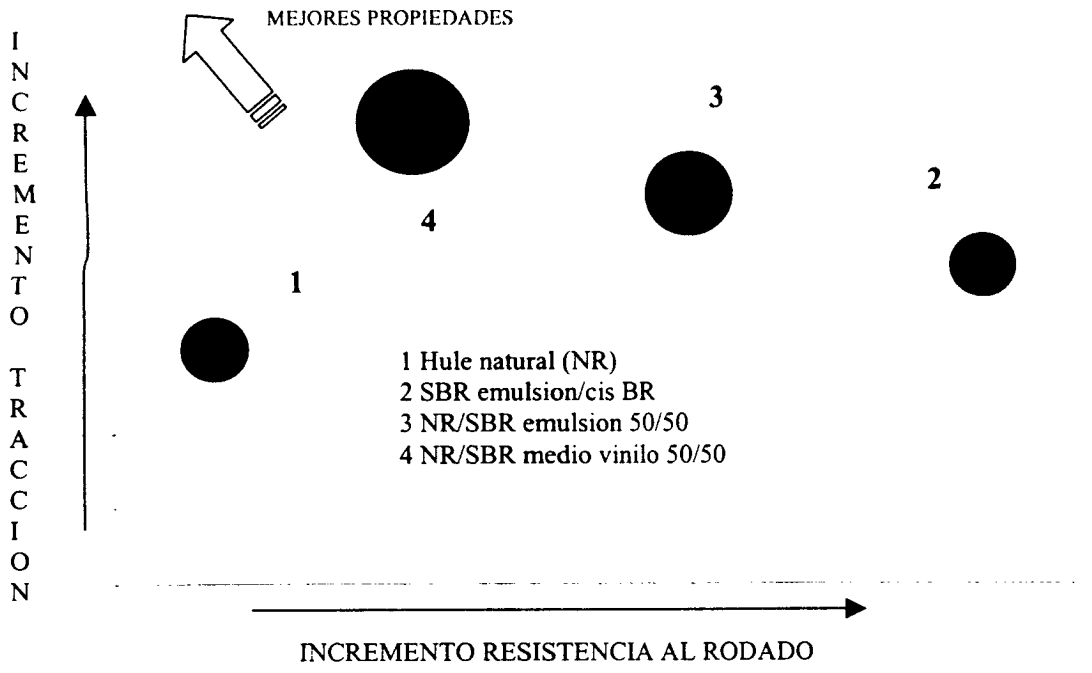


Figura 4. Mezclas de elastómeros utilizadas en la industria llantera

Como puede verse en la Figura 4, el hule natural (1) es el elastómero que imparte a las llantas las mejores propiedades de resistencia al rodado, aunque tiene la desventaja de generar muy bajo agarre, pero al mezclar hule natural con un SBR en emulsión (3), o un SBR en emulsión con un polibutadieno (2) se obtienen compuestos con mejor agarre pero también mejor resistencia al rodado. Actualmente uno de los mejores balances entre la resistencia al rodado y agarre se obtienen con mezclas de hule natural y SBR con contenido medio de vinilos (4). Los estudios conducidos en este tema han dado los medios para controlar estas dos propiedades y han esclarecido que la mezcla de elastómeros no es el único recurso a usar cuando se trate de mejorar alguna de las dos propiedades anteriores. Los estudios más recientes han demostrado que la inclusión de grupos funcionales en la cadena polimérica de los elastómeros permiten una mejor interacción entre la cadena polimérica y los grupos funcionales que se encuentran en el reforzante (negro de humo y/o la sílica) durante el proceso de mezclado (Figura 5), mejorando así las propiedades finales del compuesto llantero como lo son la resistencia al rodado, el agarre en húmedo, la generación de calor, etc .[54,55,56]

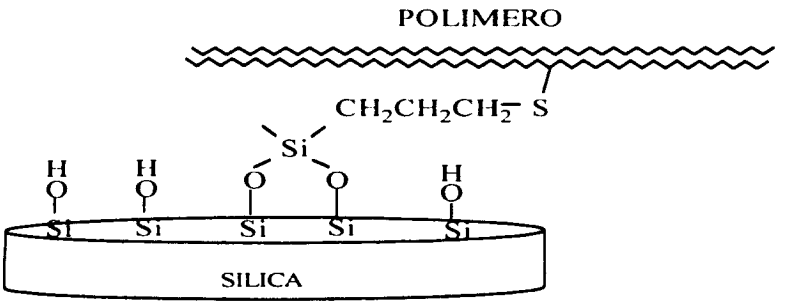


Figura 5. Interacción entre el grupo funcional lateral del polímero y los grupos funcionales de la sílica

Algunos ejemplos de cómo se ha atacado este problema de la industria llantera utilizando grupos funcionales se dan a continuación :

a) El uso de elastómeros de butadieno y estireno-butadieno ω-funcionalizados con bis(4,4-dietilamino) benzofenona mezclados con negro de humo, obteniéndose una mejora en la resistencia al rodado. Esto ha generado un énfasis en el desarrollo de nuevos polímeros funcionalizados con diferentes grupos que puedan interactuar con el negro de humo durante el proceso de mezclado. [54]

b) Elastómeros de butadieno y estireno-butadieno acoplados con tetracloruro de estaño y funcionalizados con estaño, formulados con negro de humo, han mejorado el desempeño de los hules en aplicaciones llanteras.[55]

c) La introducción de sílica como reforzante para mejorar la eficiencia de las llantas ha generado un interés en la síntesis de elastómeros funcionalizados apropiadamente, para que interaccionen con la sílica durante el proceso de mezclado. [56]

La tendencia actual en el desarrollo de elastómeros para aplicaciones llanteras es obtener compuestos con la menor resistencia al rodado y con la mayor tracción en húmedo posibles, sin sacrificar ninguna de las dos cuando se mejora alguna de ellas.

1.6.2.- APLICACIONES EN ADHESIVOS

Históricamente los adhesivos se utilizaron en aplicaciones domésticas. Con el transcurso del tiempo las necesidades de unión de los diferentes substratos fueron evolucionando, tanto con el desarrollo de nuevos materiales, como de sus diversas aplicaciones generalizándose así, el uso de los adhesivos. Algunas de las industrias donde los adhesivos se integran como parte fundamental de su tecnología son los que se citan a continuación: [57, 58] industria automotriz, industria de la construcción, industria del calzado, pañales desechables, toallas sanitarias, industria editorial, entre otros. La gran variedad de adhesivos que existen en el mercado están clasificados en cuatro categorías:[59] base solvente, base acuosa, curables por radiación y 100% sólidos. A continuación se describen brevemente cada una de las clasificaciones anteriores.

ADHESIVOS BASE SOLVENTE

Son los que se fabrican en presencia de un disolvente orgánico o mezclas de éstos, siendo el disolvente aquél que permite disolver completamente el elastómero y la resina para que se realice un buen mezclado con los demás ingredientes, y permita obtener una viscosidad lo suficientemente baja para mojar los substratos. Entre sus ventajas más importantes es que tienen fácil penetración en los substratos porosos. Entre las desventajas de estos adhesivos está la contaminación al medio ambiente por el disolvente evaporado.

ADHESIVOS BASE ACUOSA

Estos adhesivos no contienen solventes orgánicos ya que su base es en dispersión acuosa. La emulsión acuosa presenta la ventaja de humedecer fácilmente la superficie del substrato pero las uniones formadas tienen poca resistencia al ambiente húmedo. Debido a que los adhesivos basados en agua no utilizan disolventes, ellos ofrecen a los fabricantes una estrategia para cumplir con las regulaciones ambientales.

ADHESIVOS CURABLES POR RADIACION ULTRAVIOLETA

Los adhesivos curables por radiación son típicamente acrílicos, estos se curan al ser expuestos a la luz ultravioleta o a emisiones de electrones. Estos adhesivos contienen fotoiniciadores que convierten la luz en energía química, solidificando el adhesivo casi instantáneamente. Durante

el curado, la capa superior del adhesivo absorbe la energía directamente de los electrones emitidos por una fuente externa, los cuales al incidir sobre el iniciador fotosensible inician la reacción, la cuál se propaga posteriormente a la capa inferior para unir y curar.

ADHESIVOS 100 % SOLIDOS

El diseño de este tipo de adhesivos está basado en las propiedades reológicas de los componentes (resina, polímero, plastificante, etc.) los cuales, mezclados en proporciones adecuadas, desarrollan propiedades adhesivas con el desempeño requerido, manteniendo un estado físico que les permite ser aplicados fácilmente a temperaturas específicas. Entre los adhesivos sólidos de esta categoría se encuentran los adhesivos para lápiz adhesivo, pastas y los hot melt, siendo estos últimos los que han presentado un desarrollo apreciable últimamente.

ADHESIVOS HOT MELT

Existen dos variedades principales de adhesivos hot melt, los que a temperatura ambiente desarrollan altas propiedades de adhesión o sensitivos a la presión (PSA), y los que desarrollan adhesividad solamente en estado fundido y producen la unión al enfriarse. Existen adhesivos "hot melt" que presentan excelentes propiedades adhesivas a temperatura ambiente, como son los utilizados en cintas adhesivas, calcomanías y etiquetas de uso común. Estos son denominados adhesivos sensitivos a la presión y pueden ser permanentemente adherentes o ser para uniones temporales, los cuales se adhieren a un gran numero de substratos y son útiles en todo tipo de operaciones de reparación y ensamblado. La principal ventaja de utilizar los hot melt es que contribuyen con un mínimo de impacto ecológico, ya que actualmente las normas ambientales exigen la eliminación de contaminantes dañinos al medio ambiente, debido a los daños que causan a la salud. Las pruebas clásicas que caracterizan a estos adhesivos son generalmente el "peel adhesion" (fuerza de pelado), "loop tack" (pegajosidad) y "shear" (fuerza de sostenimiento) . Otras mediciones que nos permiten tener información acerca de las propiedades adhesivas son las pruebas reológicas.[60]

FORMULACION DE ADHESIVOS HOT MELT

Un adhesivo hot melt sensitivo a la presión (HMPSA) está integrado por varios componentes, los cuales desempeñan diferentes funciones dentro del mismo. Las propiedades de un HMPSA dependen principalmente de la naturaleza viscoelástica de la masa adhesiva en la cual un elastómero proporciona principalmente el componente elástico, mientras que una resina de bajo peso molecular constituye prácticamente el componente viscoso.[61] La composición química de cada uno de los componentes que forman el adhesivo es muy importante; por ejemplo, se ha reportado que ciertos grupos funcionales como grupos hidroxilo en las cadenas poliméricas de los elastómeros pueden mejorar la adhesión a algunos substratos polares como el vidrio y la madera formando puentes de hidrógeno (Figura 6). [62]

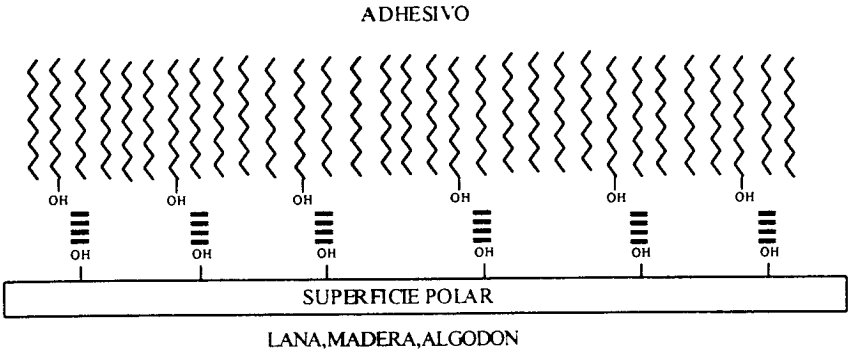


Figura 6. Formación de puentes de hidrógeno en el mecanismo de adhesión por el uso de un polímero que contiene grupos hidroxilo.

Generalmente los adhesivos hot melt son formulados en procesos a alta temperatura (100-180 °C), a fin de disminuir la viscosidad de los componentes a niveles en los que se obtenga una perfecta homogeneización de la mezcla. Para poder ver el impacto que tiene cada uno de los componentes en un adhesivo en las propiedades finales de éste, se mencionarán cada uno de ellos y su función.

RESINA

Las resinas son polímeros de bajo peso molecular que se añaden a los elastómeros para formular HMPSA y generar pegajosidad o incrementar propiedades de adhesión. Una buena

resina debe ser razonablemente compatible con la base elastómerica del adhesivo, y tener peso molecular bajo con respecto a la base polimérica .[63]

ELASTOMEROS

El desempeño de los adhesivos hot melt es una función compleja de un número de factores, incluyendo el tipo de polímero, el tipo de ingredientes en la formulación (resina y aceites), y la cantidad de cada ingrediente en la formulación. En la formulación del adhesivo, el tipo de polímero usado tiene un gran efecto en las propiedades viscoelásticas y reológicas del adhesivo.[63] Parámetros básicos del polímero incluyen la estructura molecular, el peso molecular, la arquitectura, el porcentaje de estireno, etc .

PLASTIFICANTES / ACEITES

Los plastificantes pueden ser usados para disminuir la dureza y el módulo del elastómero, y para aumentar la pegajosidad en los adhesivos sensitivos a la presión. Al modificar la flexibilidad a temperaturas bajas también reduce la viscosidad del fundido y permite que las resinas sean mas fáciles de procesar. [60]

ANTIOXIDANTE

El ataque oxidativo en los adhesivos se presenta en dos formas, el primero es bajo condiciones normales, uso y almacenamiento, mientras que el otro ocurre cuando se preparan los hot melt a temperaturas altas bajo un esfuerzo de corte, especialmente si la operación ocurre en presencia de aire por tiempos prolongados. Es por ello que los antioxidantes son incorporados en la formulación para proteger el sistema durante el procesamiento y la vida de servicio del adhesivo.

RELLENOS

Los rellenos se adicionan a los adhesivos para reducir el costo del material, para incrementar el volumen, el peso y para modificar propiedades. Las mejores modificaciones que pueden ser logradas con rellenos son cambios de color u opacidad, cambios de densidad, incrementar el contenido de sólidos, mejorar la resistencia a la abrasión y mejorar la resistencia a la cohesión del adhesivo o módulos del adhesivo.[61]

II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta la estrategia experimental que se llevó a cabo para alcanzar el objetivo de esta tesis. La síntesis de los polímeros y los métodos utilizados para funcionalizarlos son descritos aquí. Por último, se describen las técnicas utilizadas para caracterizar los polímeros obtenidos.

2.1.- INSTRUMENTOS DE MEDICION

La caracterización mediante resonancia magnética nuclear de protón se llevó a cabo en un equipo Varian de 500 MHZ, utilizando como estándar interno tetrametilsilano. La concentración de las muestras analizadas fue de 0.25 a 1 % en peso.

La determinación de pesos moleculares de los polímeros se llevó a cabo en un cromatógrafo de permeación en gel Waters Millenium 1090, utilizando como fase continua tetrahidrofurano y un tren de columnas marca Shodex (KF 805, KF 806, KF 807). Los estándares utilizados en la determinación del peso molecular fueron de poliestireno. La concentración de la muestra fue de 2.5 mg/ml.

La caracterización de los polímeros por espectroscopía de infrarojo se llevó a cabo en un equipo Nicolet Magna IR 560 Spectrometer. Las muestras se disolvieron en bisulfuro de carbono. La concentración de las muestras fue de 2.5 mg/ml.

El análisis para el seguimiento de las desprotecciones se llevó a cabo mediante cromatografia en capa fina utilizando placas de silica gel 60 con indicador fluorescente, marca Merck. La dimensión de las placas es de 5 x 10 cm. El eluente utilizado fue una mezcla 1 : 1 vol/vol de ciclohexano / tolueno.

La caracterización térmica se llevó a cabo en un equipo de calorimetría diferencial de barrido marca Dupont DSC 2100, el cual utilizó nitrógeno como medio de enfriamiento.

Los análisis reológicos llevados a cabo en los polímeros crudos fueron realizados en un reómetro marca Reometrics Dynamical Spectrometer RDS-II, utilizando una geometría de cono y plato.

La caracterización reológica de los compuestos llanteros se llevó a cabo en un reómetro marca Par Physica UDS 200 Universal Dinamic Spectrometer, utilizando barra de torsión como geometría para el análisis.

La impregnación de los adhesivos se llevó a cabo en un equipo marca Hot Melt Coater, modelo 100, el cual es calentado mediante resistencias eléctricas. La temperatura máxima de operación de este equipo es de 96 °C.

Las pruebas de pegajosidad de los adhesivos se llevaron a cabo en un equipo marca Chem Instruments No. 001962 con una celda de carga de 10 libras y paneles de acero inoxidable.

La fuerza de pelado de los adhesivos se llevó a cabo en un equipo marca Adhesion Release Tester modelo AR/1000 con una celda de carga de 10 libras y un rango de velocidad de 6 a 1200 pulgadas/min.

Las pruebas de fuerza de sostenimiento fueron llevadas a cabo en un equipo marca Chem Instruments 8 bank over shear modelo HT-8 con registrador de tiempo y pesas de 1 kg y 1½ kg.

El mezclado de los compuestos llanteros se llevó a cabo en una cámara de mezclado Brabender con control de temperatura y sistema de enfriamiento de aire.

La vulcanización de los compuestos mezclados se llevó a cabo en una prensa de vulcanizado Noramex con calentamiento a base de resistencias eléctricas y con una presión mínima de 500 lb/plg^2.

2.2.- REACTIVOS Y DISOLVENTES

Ciclohexano: (Dynasol Elastómeros 99.5 %) se purificó mediante una columna de alúmina instalada en el sistema de reactores para eliminar la humedad.

Butadieno : (Dynasol Elastómeros 99.5 %) purificado mediante una columna de alúmina y una de malla molecular instalada en el sistema de reactores para eliminar inhibidor y humedad.

Estireno : (Dynasol Elastómeros 99.5 %) purificado en una columna de alúmina, instalada en el sistema de reactores para eliminar inhibidor y humedad.

N,N,N′,N′ Tetrametiletlendiamina (TMEDA) : (Merck 99.5 %) se utilizó como modificador de microestructura, fue utilizado sin tratamiento previo.

1,10 Fenantrolina : (Merck 99.5 %) se utilizó en cristales tal y como se recibió. Fue utilizado como indicador para determinar la concentración de los iniciadores.

Alcohol isopropílico : (Merck 99.5 %) se utilizó sin tratamiento previo como agente de terminación de las reacciones de polimerización.

Alcohol etílico : (Merck 99.5 %) se utilizó sin ningun tratamiento en las reacciones de desprotección para separar el polímero.

Dioxano : (Merck 99.5 %) se utilizó sin ningún tratamiento previo en las reacciones de desprotección.

Dimetildiclorosilano : (Dynasol Elastómeros 40 % w) se utilizó disuelto en ciclohexano seco en las reacciones de polimerización como agente multifuncional.

Tetracloruro de silicio : (Dynasol Elastómeros 40 % w) se utilizó disuelto en ciclohexano seco en las reacciones de polimerización como agente multifuncional.

Tetrahidrofurano : (Merck grado HPLC) utilizado sin tratamiento previo.

Bisulfuro de carbono : (Merck 99.5 %) utilizado tal y como se recibió para la determinación de inserciones 1,2.

Yodo : (Merck 99.8 %) se utilizó en cristales tal y como se recibió , para la revelar las placas de cromatografía en capa fina.

Irganox 1076 : (Ciba Geigy) en polvo se utilizó disuelto en ciclohexano como antioxidante para los polímeros.

Amberlyst 15® : (Merck) H^* 0.3 – 1.2 mm intercambiador fuertemente ácido, utilizado para desproteger los polímeros.

Acido Clorhídrico : (Merck 37 % w) en solución acuosa se utilizó tal y como se recibió para desproteger los polímeros.

Acido Metanosulfónico : (Merck 98 %) se utilizó como se recibió para desproteger los polímeros.

Nalco 8103 : (Nalcomex) se utilizó en solución acuosa para coagular los polímeros.

Resina Foral 85 : (Hercules) 50 % de sólidos y número ácido 9, se utilizó para la preparación de adhesivos.

Aceite Shellflex : (Shell) aceite parafinico se utilizó tal y como se recibió para la preparación de adhesivos.

2.3.- ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

La experimentación que se efectuó a lo largo de este trabajo de investigación, tuvo como propósito fundamental la síntesis de polímeros funcionalizados. Este trabajo se dividió en las siguientes etapas.

1. Síntesis de polibutadieno y copolímeros de estireno – butadieno utilizando los siguientes iniciadores :

a) trimetilsililmetilitio (TMSiMLi)
b) 3-t-butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi)
c) 3-t-butiloxi-1-propilitio (TBPLi)

2. Caracterización de los polímeros sintetizados con los anteriores mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Espectroscopia de Infrarojo (IR), para cuantificar pesos moleculares y microestructura vinílica, respectivamente.

3. Caracterización de los polímeros sintetizados mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^{1}H) para determinar la presencia de los grupos protectores del iniciador y el porcentaje de funcionalización en las cadenas poliméricas.

4. Funcionalización con grupos hidroxilo de los polímeros sintetizados mediante un proceso de desprotección. En este proceso la protección del iniciador en el polímero es removida por un proceso de hidrólisis ácida.

5. Búsqueda de las condiciones óptimas del proceso de desprotección, modificando cantidades de ácido y el tiempo de desprotección para llevar a cabo en este proceso.

6. Seguimiento del proceso de desprotección llevado a cabo, mediante Cromatografía en Capa Fina (TLC), y la cuantificación de éstas por RMN ^{1}H.

7. Estudio comparativo del comportamiento dinámico mécanico de polímeros funcionalizados y polímeros que no cuentan con ningún grupo funcional.

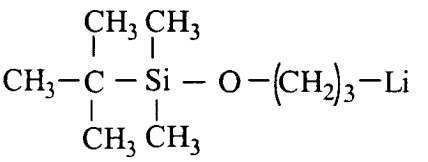
8. Evaluación del desempeño en compuestos llanteros de polímeros sintetizados con el iniciador trimetilsililmetilitio.

9. Evaluación del desempeño en adhesivos de polímeros sintetizados con el iniciador 3-t-butildimetilsililoxi-1-propilitio.

2.4.- INICIADORES EVALUADOS

3-*t*-Butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi)

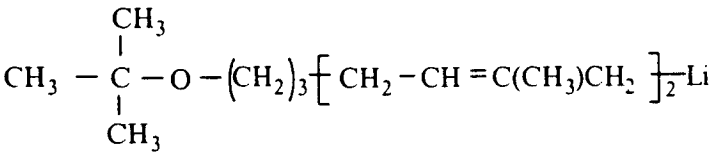
Fue proporcionado por la compañía FMC, Lithium Division, y se encontraba al 14% en peso disuelto en ciclohexano en atmósfera de nitrógeno. [64] Este iniciador se utilizó debido a que contiene el grupo protector t-butildimetilsilil éter el cual es muy utilizado en síntesis orgánica para proteger grupos hidroxilo. A continuación se muestra la estructura del iniciador.



3-*t*-Butiloxi-1-propilitio (TBPLi)

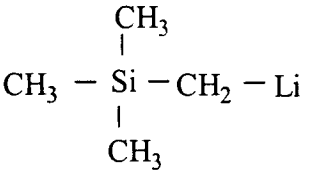
Proporcionado por la compañía FMC, Lithium Division, el cual se encontraba al 12 % en peso disuelto en ciclohexano en atmósfera de nitrógeno. [65] Este iniciador tiene adicionadas dos moléculas de isopreno, las cuales fueron incorporadas al iniciador para mejorar la solubilidad de éste en soluciones hidrocarbonadas. Este iniciador fue usado debido a que también tiene un

grupo protector de grupos hidroxilo el cual es el *t*-butil éter. La estructura del iniciador se muestra a continuación.



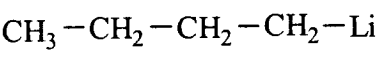
Trimetilsililmetilitio (TMSiMLi)

Este iniciador fue proporcionado por la compañía Cyprus Foote Mineral Co., el cual se encontraba al 14 % en peso disuelto en ciclohexano en atmósfera de nitrógeno. [65] Este iniciador no se sometió a ninguna reacción de desprotección debido a que no contiene ningún grupo protegido, se pretendió utilizar el grupo funcional del iniciador tal y como se recibió. A continuación se muestra la estructura del iniciador.



n-Butilitio

Proporcionado por la compañía FMC, Lithium Division, se encontraba al 15 % en peso disuelto en ciclohexano. Este iniciador solo se utilizó para experimentos testigo (de control), y poder hacer comparaciones sobre el desempeño de los polímeros sintetizados con los iniciadores funcionalizados. La estructura del iniciador se muestra a continuación.



2.4.1.- DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR

La determinación de la concentración del iniciador se llevó a cabo utilizando la técnica propuesta por Watson y Easthman [66] la cual utiliza 1,10 fenantrolina como indicador. Los reactivos alquilitiados forman complejos coloreados con ciertos heterociclos aromáticos de nitrógeno, como el 2,2′-bipiridil y la 1,10 fenantrolina. Cuando el reactivo organometálico es descompuesto por reactivos que poseen un hidrógeno ácido, como es el caso de los alcoholes, el color formado desaparece y esto permite que los reactivos alquilitio puedan ser titulados con alcohol, utilizando heterociclos aromáticos con nitrógeno como indicador. El proceso de titulación se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno seco, en un frasco wheaton seco con una septa de hule y agitador metálico . Al frasco se agregaron 25 ml de ciclohexano seco, 2 mg de 1,10 fenantrolina y se agitó hasta disolución completa de la 1,10 fenantrolina. Enseguida se agregó una cantidad conocida del iniciador a evaluar (400 – 500 μl) y se agitó hasta que se formó una solución de color obscuro, la que se tituló con alcohol isopropílico 1 M en ciclohexano (libre de humedad) hasta desaparición del color . La concentración del iniciador se calculó de la siguiente manera :

$$\text{Conc. } n\text{-butilitio} = \frac{(\text{Conc. alcohol})\,(\text{ml de alcohol})}{(\text{ml de } n\text{-butilitio})}$$

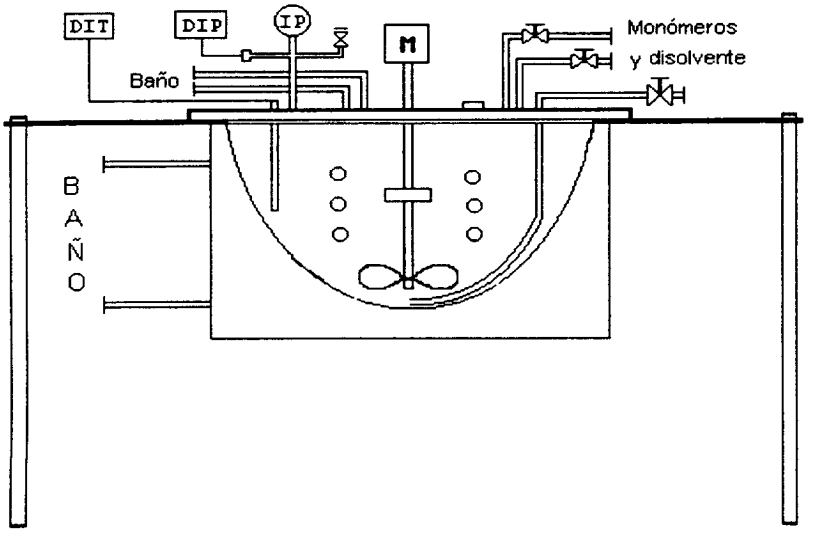
2.4.2.- METODO DE TITULACION DE VENENOS

Como es conocido en la literatura, los iniciadores del tipo alquilitio se desactivan con la humedad o cualquier substancia prótica, [5] por lo que es necesario que el sistema de reacción no contenga este tipo de impurezas ya que desactivarían al iniciador total o parcialmente dependiendo de la cantidad de impurezas presentes. Debido a esto es necesario tener un método el cual permita conocer la cantidad de iniciador que se necesita para desactivar los venenos. El procedimiento utilizado para titular los venenos generados por el solvente y los monómeros fue mediante el uso de un complejo de fenantrolina – *n*-butilitio que se utilizó como indicador en la titulación de impurezas. [67] Una vez que se introdujeron el ciclohexano y los monómeros al reactor, se agregó 1 ml de la solución de indicador. Posteriormente se

adicionó *n*-butilitio para titular toda la solución formada, la adición de *n*-butilitio se llevó a cabo hasta que la solución viró a un color amarillo-naranja, lo cual indicó que el *n*-butilitio que se agregó reaccionó con todas las sustancias próticas existentes en el sistema de reacción, y éste se encontraba libre de venenos. Inmediatamente después se agregó la cantidad de iniciador calculada para la reacción.

2.5.- REACTOR DE POLIMERIZACION

En la Figura 7 se muestra el reactor en donde se llevaron a cabo las reacciones de polimerización. Este reactor formó parte de un sistema que permitió llevar a cabo las reacciones, el cual consta de un tablero de válvulas donde se controlaron las operaciones de purificación, medición y distribución de todos los reactivos utilizados en las reacciones .



DIT - Indicador digital de temperatura

DIP - Indicador digital de presión

IP - Indicador análogo de presión

M - Motor eléctrico

Figura 7. Reactor CEMCO utilizado en las reacciones de polimerización.

2.5.1.- MONITOREO DE LA REACCION DE POLIMERIZACION

Debido a que este tipo de reacciones son exotérmicas, fue posible monitorearlas mediante la temperatura y presión que se generó dentro del reactor por la reacción de polimerización. En general, las reacciones fueron iniciadas a cierta temperatura la cual se mantuvo constante cuando el reactor contenía solo el monómero y el ciclohexano. Este control de temperatura se llevó a cabo mediante la chaqueta del reactor, pero a partir del momento en que se agregó el iniciador, la temperatura y la presión del reactor empezaban a subir hasta un punto máximo (temperatura y presión pico), variables que después disminuían hasta alcanzar un mínimo. La temperatura pico nos indicaba que la mayor parte del monómero había reaccionado, pero no en su totalidad. Debido a ésto, la reacción se dejaba proceder unos minutos mas antes de finalizarla con alcohol isopropílico. El tiempo para finalizar después de la temperatura pico dependía de la temperatura de reacción, cantidad de monómero, etc. Para encontrar el tiempo adecuado para finalizar la reacción, se monitorearon varias reacciones a diferentes temperaturas graficando el peso molecular contra el tiempo de reacción. En el caso de copolímeros se observaban dos temperaturas pico a lo largo de toda la reacción, en cada una de ellas se observaba la reacción correspondiente a cada uno de lo monómeros adicionados.

2.6.- METODO DE POLIMERIZACION EN SOLUCION

2.6.1.- SINTESIS DE POLIBUTADIENO Y POLIESTIRENO LINEAL

Se sintetizaron polibutadienos lineales de diferentes pesos moleculares. Una reacción típica fue llevada a cabo en el reactor CEMCO descrito anteriormente en el cual se agregó ciclohexano al reactor (520 ml), el cual se encontraba en atmósfera inerte con nitrógeno. Después de haber adicionado el ciclohexano, se aumento la temperatura hasta alcanzar una temperatura cercana a la de polimerización y se desfogó el reactor sin liberar toda la presión, lo que se hizo con la finalidad de que la presión del reactor no fuera muy alta e impidiera la inyección de reactivos mediante una jeringa. Adicionalmente, la presión no fue liberada en su totalidad debido a que la reacción debe llevarse a cabo en atmósfera inerte, para impedir la entrada de cualquier impureza (sustancia prótica) que inhibiera la reacción. Después se agregó el monómero (35.34 grs) y se permitió que alcanzara la temperatura de polimerización. Acto

seguido se agregó el iniciador (0.465 mmoles) para que diera inicio la reacción y permitir que el monómero alcanzara la temperatura pico. Después de 15 minutos de haberse presentado la temperatura pico, y con el objetivo de finalizar la reacción, se agregaron 1.2 equivalentes de alcohol isopropílico con respecto al iniciador, agitando el sistema 6 minutos adicionales para permitir una homogeneización completa. Finalmente para proteger el polímero de la degradación se agregaron 1.5 partes por cien de polímero (phr) de Irganox 1076 a la solución polimérica.

2.6.2.- SINTESIS DE POLIBUTADIENO ACOPLADO

Los polibutadienos acoplados fueron sintetizados con diferentes pesos moleculares. Primero se adicionó el ciclohexano (580 ml) al reactor y después se desfogó sin liberar toda la presión. Se agregó el butadieno (37.2 grs), se permitió que llegara a la temperatura de polimerización y se agregó el iniciador (0.783 mmoles) para que diera inicio la reacción y el monómero alcanzara la temperatura pico. A diez minutos después de la temperatura pico del monómero se agregó dimetildiclorosilano (0.35 mmoles) para poder obtener un acoplamiento del 89 % y se permitio que se llevara a cabo la reacción durante diez minutos. Al terminar la reacción de acoplamiento se finalizó con 1.20 equivalentes de alcohol isopropílico con respecto al iniciador y se agitó durante 6 minutos. La protección del polímero se llevó a cabo con 1.5 phr de Irganox 1076 .

2.6.3.- SINTESIS DE COPOLIMEROS POLI (ESTIRENO – *b* – BUTADIENO) LINEALES

Se sintetizaron copolímeros con 25 y 40 % de estireno de diferentes pesos moleculares. Primero se adicionó el ciclohexano (520 ml) y se desfogó el reactor sin liberar toda la presión de éste. Después se agregó el estireno (14.4 grs), permitiendo que se alcanzara la temperatura de polimerización y se adicionó el iniciador (0.98 mmoles) para que diera inicio la reacción de polimerización. A 10 minutos de registrada la temperatura pico del estireno, se adicionó el butadieno (21.7 grs) y se registró la temperatura pico correspondiente. Después de 10 minutos de la temperatura pico del butadieno se agregaron 1.20 equivalentes de alcohol isopropílico con respecto al iniciador para finalizar la reacción y se agitó durante 6 minutos. Por último el polímero fue protegido con 1.5 phr de Irganox 1076 .

2.6.4.- SINTESIS DE COPOLIMEROS POLI (BUTADIENO- *stat* -ESTIRENO)

Se sintetizaron copolímeros de este tipo con 25 % de estireno. El paso inicial en una reacción típica de estos polímeros fue agregar el ciclohexano (600 ml). Después se agregó el estireno (7.2 grs) y se desfogó el reactor, agregando enseguida el butadieno (22.32 grs) y permitiendo que se alcanzara la temperatura de polimerización; entonces se agregó el iniciador (0.474 mmoles) para que diera inicio la reacción. En este caso se monitorearon las temperaturas pico del butadieno y del estireno . A diez minutos de la segunda temperatura pico, es decir, la del estireno, se agregaron 1.20 equivalentes con respecto al iniciador de alcohol isopropílico, para finalizar la reacción, y se agitó durante 6 minutos. Después de finalizar la reacción se agregó 1.5 phr de Irganox 1076 para proteger el polímero.

2.6.5.- SINTESIS DE COPOLIMEROS POLI (ESTIRENO-*b* -BUTADIENO-*b*-ESTIRENO)

Los polímeros obtenidos de esta síntesis presentaron un 60 % de tribloque SBS , 40 % de dibloque SB y 17 % de unidades 1,2. Una reacción típica de estas polimerizaciones se llevó a cabo agregando ciclohexano (600 ml) al reactor y 0.008 mmoles de TMEDA para obtener un 17 % de unidades 1,2. El paso siguiente fue agregar el estireno (10.14 grs), dejando luego que el sistema llegara a la temperatura de reacción, después de lo que se agregó el iniciador (0.572 mmoles). Una vez alcanzada la temperatura pico del estireno se permitió que reaccionara durante 10 minutos y se agregó el butadieno (15.21 grs). Este último monómero se dejó reaccionar durante 10 minutos después de la temperatura pico, después de lo que se agregó dimetildiclorosilano (0.1713 mmoles) para que la reacción de acoplamiento se llevara a cabo durante 7 minutos y poder obtener un 60 % de tribloque. Como en los casos anteriores, el sistema se desactivó con alcohol isopropílico y se protegió con 1.5 phr de Irganox 1076.

2.6.6.- SINTESIS DE COPOLIMEROS 4- *star* -POLI (BUTADIENO- *stat* -ESTIRENO)

Los polímeros de este tipo se sintetizaron con 10 % de estireno, 40 % de acoplamiento y 40 % de vinilos. Una reacción típica se llevó a cabo de la siguiente manera: primero se adicionó el ciclohexano (820 ml), se desfogó el reactor sin liberar toda la presión y se adicionaron 0.33

mmoles de TMEDA para obtener un 40 % de unidades 1,2. El paso siguiente fue agregar el estireno (6.84 grs) y el butadieno (62 grs), y se permitió que se alcanzara la temperatura de polimerización para agregar el iniciador (0.454 mmoles). Se monitorearon la temperatura pico del butadieno y del estireno, diez minutos después de la temperatura pico del estireno se agregó tetracloruro de silicio (0.0454 mmoles) para poder obtener un polímero con un 40 % de acoplamiento y se permitió que la reacción se llevara a cabo durante 10 minutos. Para finalizar la reacción se adicionaron 1.20 equivalentes de alcohol isopropílico con respecto al iniciador agitando el sistema durante 6 minutos para permitir la homogeneización completa. La solución polimérica fue protegida con 1.5 phr de Irganox 1076.

2.7.- METODO DE DESPROTECCION

El método general de desprotección que se utilizó para los polímeros sintetizados con iniciadores con grupos protegidos fue realizado en un matraz balón de dos bocas de 500 ml de capacidad, provisto de un refrigerante, termómetro, agitador metálico, y una manta de calentamiento. En este matraz se adicionaron el polímero previamente disuelto en un disolvente orgánico (ciclohexano o dioxano) y el reactivo utilizado para desproteger el iniciador. El sistema se mantuvo en agitación y calentamiento continuo (Figura 8). El calentamiento se efectúo hasta que el polímero quedó desprotegido (tiempo variable, de acuerdo al iniciador que se estaba desprotegiendo) y fue monitoreado por cromatografía en capa fina. [68] Un iniciador funcionalizado el cual contenga un grupo protector que sea fácil de eliminar en el menor tiempo posible no eleva demasiado el costo del polímero funcionalizado, es por ello que se probaron varios métodos de desprotección tratando de encontrar el más eficiente. A continuación se describen en forma detallada cada una de las reacciones de desprotección que se llevaron a cabo para dos de los iniciadores: 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio y 3-*t*-butiloxi-1-propilitio.

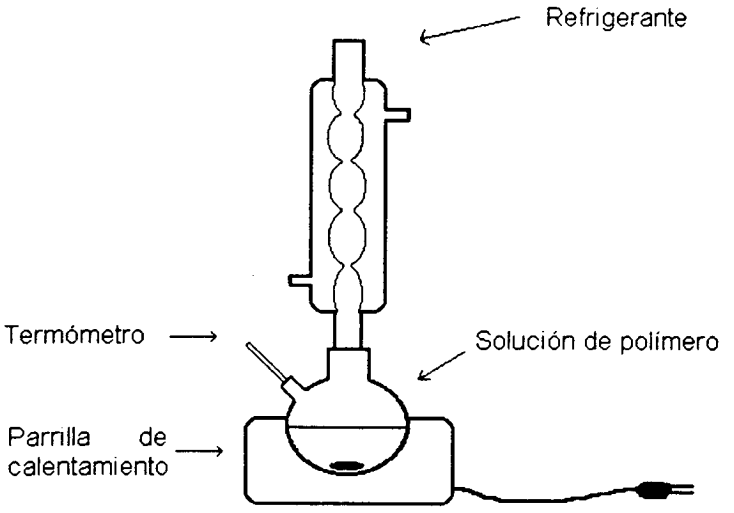


Figura 8. Sistema empleado para las desprotecciones

2.7.1.- DESPROTECCIONES CON ACIDO CLORHIDRICO (HCl)

3-*t*-butildimetlsililoxi-1-propilitio: [69, 70]

Los polímeros sintetizados con este iniciador se desprotegieron de la siguiente manera: en una desprotección típica se agregaron al matraz balón descrito anteriormente 2 gr. de polímero, 60 ml de ciclohexano, 40 ml de alcohol etílico y 3 ml de ácido clorhídrico. El sistema se agitó constantemente a 65 °C durante 3 horas. El alcohol etílico se agregó para facilitar la separación del polímero del resto del disolvente al término de la desprotección, ya que al enfriarse la mezcla ocurría una separación de fases. El tiempo de desprotección y la cantidad de ácido clorhídrico se modificó en varios experimentos hasta encontrar la cantidad mínima necesaria de ácido clorhídrico y el tiempo óptimo de desprotección.

3-*t*-butiloxi –1-propilitio : [71]

Los polímeros sintetizados con este iniciador se desprotegieron en una reacción típica de la siguiente manera: se agregó al matraz 2 gr de polímero, 100 ml de dioxano y 10 ml de ácido clorhídrico, y se agitó constantemente a 75 °C durante 4 horas.

2.7.2.- DESPROTECCIONES CON ACIDO METANOSULFONICO (MSA)

3-*t*-butildimetlsililoxi-1-propilitio : [72]

Las desprotecciones con ácido metanosulfónico sólo se llevaron a cabo para los polímeros sintetizados con este tipo de iniciador debido a que éste fue el más fácil de desproteger y se buscaron otros ácidos alternativos para poder llevar a cabo la desprotección. En una desprotección típica se adicionaron al matraz 2 gr de polímero, 60 ml de ciclohexano, 40 ml de alcohol isopropílico, 2 ml de agua y 1 ml de ácido metanosulfónico, en agitación constante a 67 ° C durante 3 horas. El alcohol se agregó para poder facilitar la separación del polímero del resto de disolvente, como en la desprotección anterior. En otros experimentos realizados en estas desprotecciones se modificaron la concentración del ácido y el tiempo de desprotección .

2.7.3.- DESPROTECCION CON Amberlyst 15®

3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio : [72]

Como se mencionó anteriormente, este iniciador fue el más fácil de desproteger, por lo que se utilizó otro reactivo para desprotegerlo como es el caso de una resina de intercambio iónico. En una desprotección típica con esta resina se adicionaron en el matraz 2 gr de polímero, 50 ml de ciclohexano, 1.5 gr de resina y se agitó constantemente a 65 °C durante 3 horas.

2.7.4.- DESPROTECCION CON Nalco 8103®

3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio: [73]

Los polímeros sintetizados con este iniciador se trataron de desproteger durante el proceso de coagulación que se utiliza en la planta de Dynasol Elastómeros, en donde se emplea Nalco 8103® que es un polímero de bajo peso molecular que se utiliza para aglomerar los grumos de polímero durante el proceso de coagulación. La idea de tratar de desproteger durante la coagulación es debido a que este proceso se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 100 °C en medio acuosos, lo que facilitaría la desprotección (hidrólisis). En un proceso de coagulación típico se agregaron a un matraz 500 ml de agua desmineralizada, 100 ml de Nalco 8103® y 4 gr de polímero en agitación constante a 95 °C durante 10 minutos.

2.8.- SEGUIMIENTO Y CUANTIFICACION DE LA DESPROTECCION

2.8.1.- CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA (TLC)

El seguimiento de la reacción de desprotección se llevó a cabo mediante una placa de silica gel 60, utilizando como eluente una mezcla de ciclohexano / tolueno (1:1, vol / vol) y disolviendo el polímero en una solución de ciclohexano (0.002 gr/ml). [72] Para el seguimiento de la desprotección se colocaron dos muestras de polímero, uno protegido y el otro desprotegido (funcionalizado con grupos hidroxilo), en un extremo de la placa de silica gel 60 y se permitió que el disolvente que contenía la muestra se evaporara para que únicamente quedara el polímero en la placa. La placa fue colocada en una cámara, la cual contenía en su interior la mezcla de ciclohexano / tolueno (eluente). Esta misma placa fue colocada de manera que la parte donde estaba la muestra de polímero entrara en contacto con el eluente para que éste pudiera subir a través de la placa por capilaridad y separara las muestras de polímero. Las placas fueron reveladas con Yodo en cristales. El principio del seguimiento de la desprotección se basó en que la muestra de polímero protegido corrió hasta el frente del solvente debido a que éste no tenía grupos polares que tuvieran afinidad con la placa de sílica. En cambio, el polímero desprotegido, debido a que poseía grupos hidroxilo, tenía afinidad hacia la placa de sílica, por lo que se retenía en ésta y no corría junto con el frente del solvente (Figura 9). Es importante mencionar que esta técnica sólo funcionó para polímeros de bajo peso molecular (máximo 8000 gr/mol), ya que con los de alto peso molecular el principio anteriormente mencionado no se llevó a cabo, debido a que las dos muestras (protegidas y desprotegida) se retuvieron en la placa porque eran de alto peso molecular y el solvente no pudo arrastrarlas.

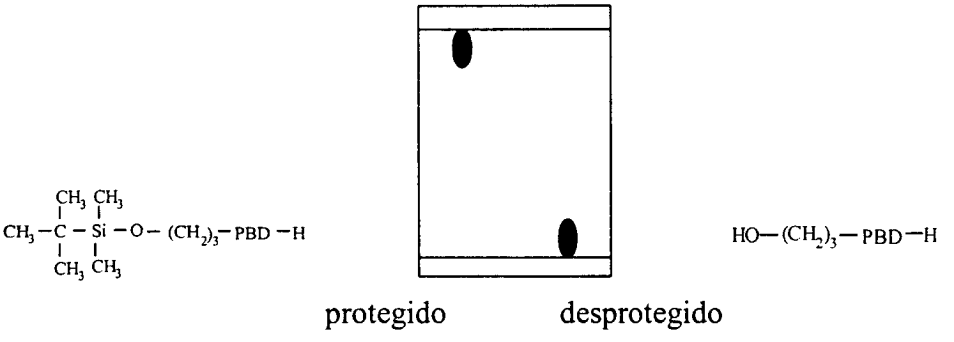


Figura 9. Análisis de TLC para un polímero protegido y desprotegido.

2.8.2.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTON (RMN ^1H). [72]

Esta técnica se utilizó para cuantificar las reacciones de desprotección para cada uno de los polímeros desprotegidos. La cuantificación se basó en la desaparición de las señales del grupo protegido para cada uno de los polímeros sintetizados. Las señales que desaparecían correspondían a los protones presentes en los grupos protectores eliminados mediante las *reacciones de* desprotección. Las señales que se monitorearon durante el proceso de desprotección para cada iniciador se dan a continuación:

3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio : Las señales en 0.05 ppm y 0.90 ppm corresponden a los protones Si $(C\mathbf{H}_3)_2C(CH_3)_3$ y Si $(CH_3)_2C(C\mathbf{H}_3)_3$ respectivamente, del grupo protegido.

3-*t*-butiloxi-1-propilitio : La señal en 1.17 ppm que corresponde a los protones $(C\mathbf{H}_3)_3CO$ del grupo protegido

2.9.- DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES Y PORCENTAJE DE ACOPLADO

La caracterización de pesos moleculares y el porcentaje de acoplamiento obtenido en los polímeros sintetizados se obtuvo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Waters Millenium 1090. El volumen de la muestra inyectada fue de 25 µl a una concentración de 2.5 mg/ml. En un análisis de GPC de polímeros los cuales tenían una mezcla de fracciones lineal y acoplada, se observa un cromatograma bimodal. Para determinar el porcentaje de acoplamiento se tomó el porciento de área en el mínimo entre las dos modas.

2.10.- DETERMINACION DE POLIESTIRENO EN BLOQUES

El porcentaje de estireno en bloques fue determinado por medio de la degradación oxidativa de los dobles enlaces con tetraóxido de osmio, terbutilhidroperóxido, benzaldehído y utilizando ortodiclorobenceno como medio de reacción. [74] La reacción se llevó a cabo a 120

°C durante 15 minutos. La masa resultante de la reacción libre de humedad fue utilizada para calcular el contenido de poliestireno en bloques por medio de la siguiente ecuación,

$$\% \text{ PSB} = \frac{W_f * 100}{W_i}$$

Donde :

% PSB = Porcentaje de poliestireno en bloque

W_f = Masa final después de la reacción de degradación

W_i = Masa inicial de la muestra problema

2.11.- DETERMINACION DE VINILOS Y ESTIRENO TOTAL POR INFRAROJO

La determinación de estos parámetros por infrarrojo se llevó a cabo mediante la comparación de la muestra problema contra una muestra de composición conocida a la cual se le determinó el porcentaje de vinilos y estireno total por resonancia magnética nuclear de protón.[75] Comparando las absorbancias de los picos donde absorbían el estireno y los vinilos de la muestra problema contra la muestra de composición conocida, se obtuvieron los porcentajes de vinilos y estireno total en el polímero.[76] La técnica consistió en disolver 250 mg de copolímero, tanto de la muestra problema como del estándar, en 10 ml de disulfuro de carbono y se corrió un espectro en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} para cada una de las muestras. Luego, se midió la altura del pico de poliestireno a 700 cm^{-1} y la de los vinilos a 910 cm^{-1}. El calculo se realizó comparando las alturas de los picos de la muestra problema contra los de la muestra estándar.

2.12.-DETERMINACION DE MICROESTRUCTURA Y ESTIRENO TOTAL POR RMN ^1H

La determinación de estos parámetros por resonancia magnética nuclear de protón se llevó a cabo mediante el método de análisis propuesto por V. D. Mochel, [75] y se aplicó al análisis del

contenido de estireno total, en bloque y a la determinación de la microestructura de la parte diénica de los polímeros. En este método Mochel identificó los desplazamientos característicos para cada parámetro y desarrolló una serie de ecuaciones para determinar cada uno de los parámetros anteriormente mencionados. Este método se describe con detalle en la parte de discusión de resultados.

2.13.- DETERMINACION DE TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA POR DSC

La temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros se determinó por medio de un equipo de calorimetría diferencial de barrido Dupont DSC 2100. Las muestras de los polímeros fueron sometidas al mismo tratamiento térmico, para asegurarse que la historia térmica en cada una de las muestras fuera similar. Es decir, primero se calentaron las muestras hasta 120 °C, se mantuvo esta temperatura durante 1 minuto y después se bajó hasta –130 °C, todo esto con la finalidad de eliminar cualquier historia térmica de las muestras. En todos los casos fueron analizadas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en un rango de temperaturas de –130 hasta 130 °C en atmósfera de nitrógeno. El peso de la muestra analizada fue de 10 mg.

2.14.- METODO DE COAGULACION Y SECADO DEL POLIMERO

Los polímeros sintetizados y que fueron evaluados en las aplicaciones de adhesivos y en compuestos llanteros fueron coagulados mediante el mismo proceso que se utiliza en la planta de Dynasol Elastómeros, el cual se llevó a cabo en medio acuoso utilizando el agente aglomerante Nalco 8103®, y temperaturas cercanas a los 100 °C. [73]

2.15.- METODO DE MEZCLADO Y VULCANIZACION DEL COMPUESTO

El polímero evaluado en compuestos llanteros fue sintetizado con el iniciador trimetilsililmetilitio. Este fue mezclado y vulcanizado de acuerdo a una formulación típica para piso de llanta .[77] La formulación utilizada para el compuesto llantero fue la indicada en la Tabla 1.

Tabla 1. Formulación empleada para la elaboración de compuestos llanteros.

REACTIVO	phr[1]
Polímero	100
N234 (Negro de Humo)	60
Aceite	10
ZnO	3
Acido Esteárico	2
Azufre	2
Delac S (Acelerante)[2]	1.25
MBTS (Acelerante)[3]	0.25

[1] Partes por cien de polímero. [2] N-ciclohexylbenzotiazol-2-sulfenamida.

[3] Mercaptobenzotiazoldisulfuro.

La formulación anterior fue mezclada en una cámara de mezclado Brabender a 60 °C durante 9 minutos. Después, la mezcla se vulcanizó en una prensa Noramex a 145 °C durante 35 minutos.

2.16.- PROPIEDADES DINAMICO MECANICAS DEL COMPUESTO LLANTERO

Las determinaciones de las propiedades dinámicas del compuesto vulcanizado que se formuló para piso de llanta se llevaron a cabo en el reómetro Parr UDS 200. El tamaño de la muestra fue de 35 x 6 x 2 mm. Se hizo un barrido de temperaturas de –90 °C a 100 °C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y una deformación de 0.1 % , a una velocidad de 10 rad/s. Se prestó especial importancia al valor de tan δ en el rango de 50-80°C, que es representativo de la resistencia al rodado del compuesto. Se compararon los valores obtenidos de este polímero contra los que se obtuvieron con productos que en la actualidad presentan los mejores valores en estas propiedades y que son utilizados en las fábricas llanteras.

2.17.- METODO DE PREPARACION DE ADHESIVOS

Se prepararon adhesivos con polímeros funcionalizados (hidroxilo) y con polímeros sintetizados con *n*-butilitio. Esto fue con la finalidad de establecer diferencias en el desempeño de adhesivos preparados con polímeros funcionalizados. La formulación utilizada en la preparación de los adhesivos fue la mostrada en la Tabla 2. [78]

Tabla 2. Formulación utilizada en la elaboración de los adhesivos.

REACTIVO	phr[1]
Polímero	100
Resina (Foral 85)	150
Aceite (Shellflex)	50
Antioxidante (I-1076)	2.5

[1] Partes por cien de polímero

Todos los ingredientes fueron depositados en un recipiente metálico el cual fue calentado a 160 °C. La mezcla se agitó a 400 rpm durante el tiempo necesario hasta completa disolución del polímero en la resina (Figura 10).

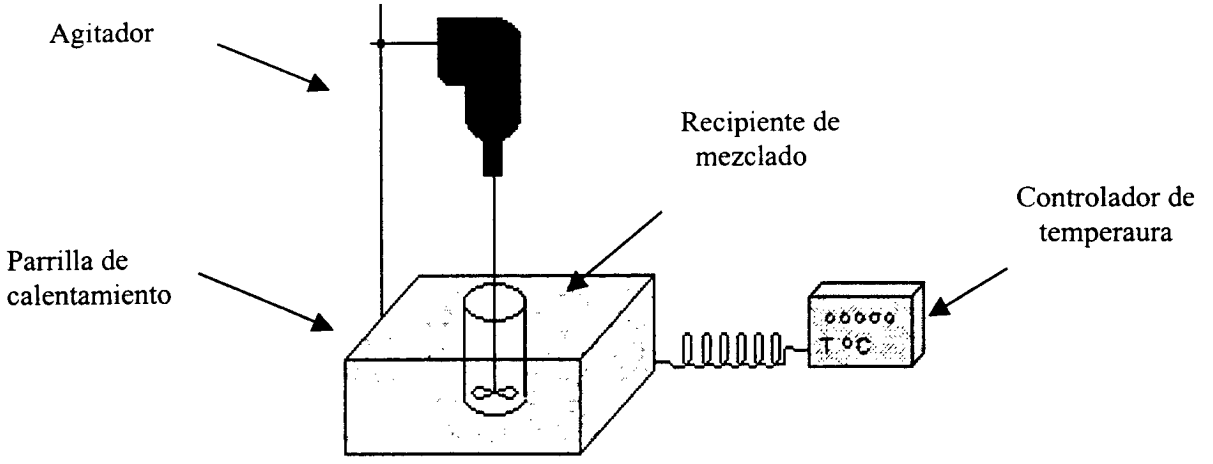


Figura 10. Equipo utilizado en la preparación de adhesivos.

2.18..- METODOS DE EVALUACION DE ADHESIVOS

Los adhesivos elaborados fueron analizados para determinar las propiedades características de estos compuestos, como lo son: la densidad de impregnación, la pegajosidad, la fuerza de pelado y la fuerza de sostenimiento. La impregnación de las películas flexibles se llevó a cabo con el equipo Hot Melt Coater modelo-100 . El procedimiento de impregnación consistió en calentar los rodillos a una temperatura de 168 °C y una abertura de 0.015 cm, dejándose pasar por esta apertura una película de polietilentereftalato (Mylar®) con espesor de 0.005 cm. Posteriormente se agregaron aproximadamente 40 gramos de adhesivo y se dió el tiempo necesario para que fundiera el adhesivo. Después la película de Mylar® fue jalada a una velocidad constante de 30.5 cm/min para que el adhesivo pudiera impregnarse en la película y se cubrió con papel siliconado.

2.18.1.- DENSIDAD DE IMPREGNACION[79]

El cálculo de la densidad de impregnación se llevó a cabo cortando de la película impregnada de adhesivo una superficie de 5 x 5 cm, la que luego se pesó sin el papel siliconado. También se pesó una muestra de película de Mylar® pero sin impregnar con adhesivo de las mismas dimensiones anteriormente mencionadas. El cálculo de la densidad de impregnación se llevó a cabo de la siguiente manera :

$$DI = (A - B) * 10000$$

Donde :

DI = Densidad de impregnación en g / m^2

A = Peso de la película impregnada con adhesivo

B = Peso de la película sin impregnar

10000 = Factor para convertir a m^2

2.18.2.- PEGAJOSIDAD [79]

La pegajosidad es una medida de la adhesividad de los materiales, la cual permite un enlace con la superficie de otro material en periodos de tiempo muy cortos bajo una ligera presión. Las mediciones se llevaron a cabo en el equipo Chem Instruments No. 001962. El procedimiento consistió en la elaboración de un lazo con dimensiones de 1 in de ancho y 5 in de largo de la película de Mylar® impregnada con adhesivo, quedando este último en la cara exterior del lazo. El lazo fue montado en un dispositivo (Figura 11), efectuando un movimiento descendente inicialmente para que se pudiera adherir a un panel de acero inoxidable, y posteriormente al continuar el ciclo de prueba se elevaba el lazo, despegándose del panel de acero. La fuerza para despegar el lazo de la superficie a la que se adhirió fue capturada por el sistema de control propio del equipo. Los resultados se reportaron en g / cm^2

.

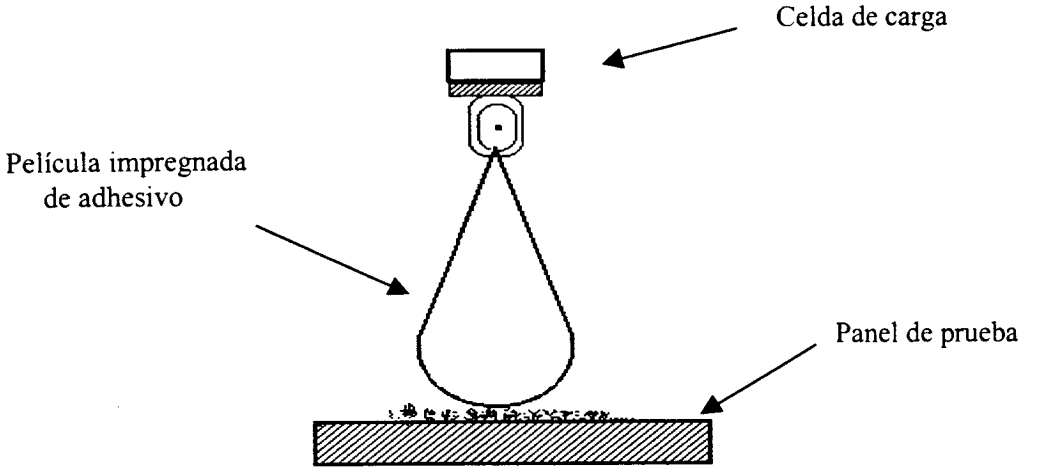


Figura 11. Determinación de la pegajosidad.

2.18.3.- FUERZA DE PELADO [79]

La fuerza de pelado es la fuerza requerida para remover una cinta sensitiva a la presión del panel de prueba o de su propia película de respaldo. En muchas aplicaciones el uso de una cinta adhesiva sensitiva a la presión depende de la fuerza de adhesión para brindar un

desempeño satisfactorio. La propiedad es importante para determinar la calidad de uniformidad del adhesivo en el substrato. Estas mediciones se llevaron a cabo en el equipo Adhesion Release Tester modelo AR/1000 . La técnica para determinar esta propiedad consistió en preparar probetas de 2.5 cm de ancho por 30.5 cm de largo previamente impregnadas, pegando el extremo del espécimen en el final del panel de prueba y pasando el rodillo sobre la probeta en dirección longitudinal provocando que el rodillo aplicara la probeta al panel. Posteriormente se dobló el extremo libre hasta formar un ángulo de 180 ° y se sujetó a la celda de carga (Figura 12) y se aplicó una velocidad de pelado de 30.5 cm/min, los resultados se obtuvieron en gr/cm^2.

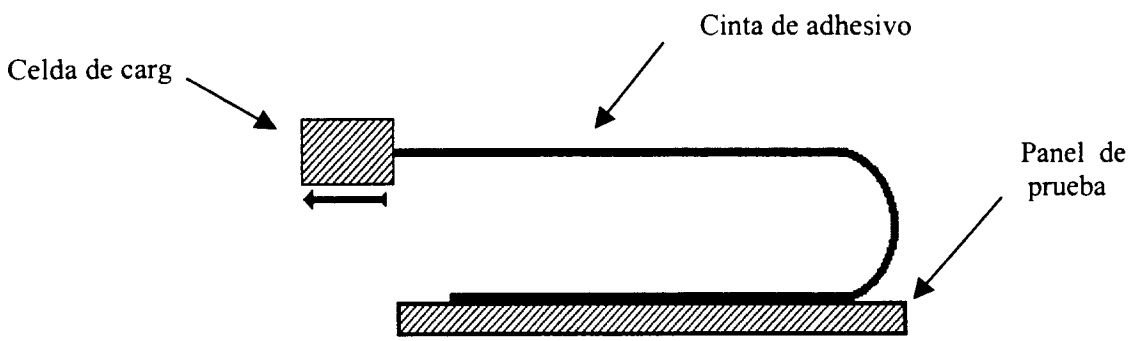


Figura 12. Determinación de la fuerza de pelado.

2.18.4.- FUERZA DE SOSTENIMIENTO [79]

La fuerza de sostenimiento se define como la habilidad de un adhesivo sensitivo a la presión para sostener una carga . Esta carga actúa en el plano de la película gravitacionalmente (Figura 13) . En esta prueba se midió el tiempo que tardó en ocurrir la falla entre el adhesivo y el panel de prueba. El procedimiento de esta prueba consistió en adherir un área de adhesivo (1.3 x 1.3 cm) a un panel de acero inoxidable que se encontraba en posición vertical, y se le aplicó una carga de 1 kg permitiendo actuar hasta que ocurriera la falla, el resultado estuvo expresado como el tiempo (min) en que tardó en ocurrir dicha falla. La prueba se realizó en el equipo Bank Over Shear modelo HT-8 .

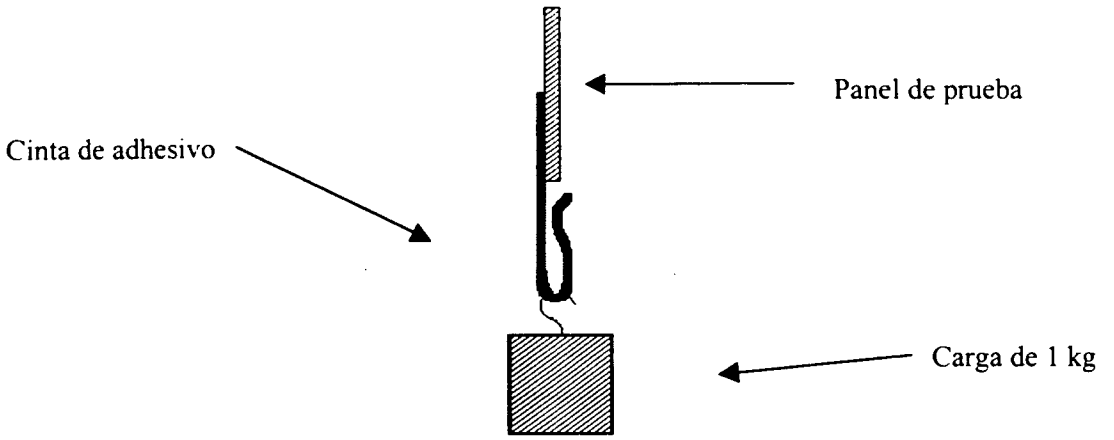


Figura 13. Determinación de la fuerza de sostenimiento.

2.19.- DETERMINACION DE PROPIEDADES DINAMICAS DE LOS POLIMEROS

Los datos reológicos obtenidos de los polímeros funcionalizados y sin funcionalizar fueron obtenidos en el equipo Rheometrics RDS-II, en la Universidad de Guadalajara, con una geometría de cono y plato. Los módulos dinámicos fueron medidos en el intervalo de frecuencia de 10^{-1} a 10^{2} rad / s a 50 °C .

Se analizaron muestras de polímeros protegidos y desprotegidos con diferentes pesos moleculares sintetizados con el iniciador 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio. Esto con la finalidad de apreciar la influencia del grupo funcional hidroxilo en las cadenas del polímero.

III.- RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección se presentan los resultados de la síntesis de polímeros utilizando los tres iniciadores evaluados, así como los correspondientes a las desprotecciones de éstos. También se presenta un breve análisis del comportamiento dinámico mecánico de los polímeros funcionalizados. Por último se analiza el desempeño de los polímeros funcionalizados en aplicaciones llanteras y en adhesivos.

3.1.- EVALUACION DE LOS INICIADORES

Un método utilizado en polimerización aniónica para la preparación de polímeros funcionalizados es el uso de compuestos alquilitio con grupos protegidos, donde cada molécula de iniciador funcionalizado produce una macromolécula con un grupo funcional. Estos iniciadores con grupos protegidos deben reunir ciertos requisitos para que puedan ser utilizados en polimerización aniónica y específicamente en la síntesis de elastómeros, los cuales se mencionan a continuación.[23]

1. Debe iniciar eficientemente la reacción de polimerización. La eficiencia del iniciador es esencial para preparar polímeros con peso molecular controlado.

2. El iniciador debe generar bajos porcentajes de microestructura vinílica 1,2. Este criterio es importante debido a la necesidad de preparar elastómeros con alta microestructura 1,4.

3. La velocidad de iniciación debe ser igual o mayor que la velocidad de propagación, para obtener índices de polidispersidad estrechos.

4. El grupo protegido debe ser estable a lo largo de la reacción de polimerización. Esto asegura que la polimerización sea viviente usando este iniciador y que el grupo funcional o protegido permanezca intacto a las condiciones de polimerización.

5. El grupo protegido debe ser fácilmente removido al finalizar la etapa de la polimerización. La utilidad de un grupo protegido depende de la facilidad con la cual éste puede ser removido para generar el grupo funcional deseado.

El empleo de iniciadores con grupos protegidos tiene la ventaja de que no produce geles, como sucede en algunas reacciones de funcionalización con reactivos electrofílicos como el óxido de etileno. Además, los sitios carbaniónicos se mantienen activos y ésto permite la preparación de polímeros telequélicos con estructuras variadas. Los iniciadores utilizados en este trabajo fueron evaluados en base a los requisitos anteriormente mencionados. Los iniciadores evaluados se mencionan a continuación:

3-*t*-Butildimetilsililoxi-1-propilitio	(TBDMSPLi)
3-*t*-Butiloxi-1-propilitio	(TBPLi)
Trimetilsililmetilitio	(TMSiMLi)

Para la evaluación se sintetizaron homopolímeros de butadieno y estireno a diferentes temperaturas con cada iniciador. Estas reacciones se llevaron a cabo con la finalidad de investigar el comportamiento de los iniciadores en reacciones de polimerización bajo condiciones parecidas a las efectuadas a escala industrial. También se analizó la estabilidad del grupo protegido de cada iniciador, ya que se requería que ésta fuera estable a lo largo de la polimerización para que no ocasionara reacciones indeseables, tales como las de transferencia de cadena o de terminación. Así mismo, se determinó el efecto del iniciador sobre la microestructura vinílica 1,2 de polibutadienos, cuyo contenido es deseable mantenerlo bajo en la síntesis de elastómeros. Por último, se analizaron algunos métodos que se llevaron a cabo para desproteger los polímeros y el efecto del grupo funcional (OH) sobre el comportamiento reológico y el desempeño en algunas aplicaciones tanto en adhesivos como en compuestos llanteros. El estudio incluyó la comparación de los resultados obtenidos con estos iniciadores con respecto a polimerizaciones similares empleando *n*-Butilitio, iniciador que es usado de manera genérica en procesos comerciales.

3.2.- ESTABILIDAD DEL INICIADOR

Se consideró necesario investigar la estabilidad de los iniciadores bajo las condiciones de polimerización empleadas para conocer la estabilidad de los sitios activos durante el proceso de polimerización. Para tener una idea acerca de la estabilidad de los iniciadores se adicionó un volumen conocido de iniciador (1 ml) al reactor de polimerización, el cual contenía 400 ml de ciclohexano a 70 °C. La disminución de la concentración de los iniciadores en función del tiempo fue monitoreada mediante la titulación colorimétrica de la mezcla, utilizando alcohol isopropílico 0.2 M y 1,10 fenantrolina como indicador. La primera muestra se tomó inmediatamente después de haber adicionado el iniciador. Este método de titulación solo nos da una idea acerca de la estabilidad de los iniciadores, ya que lleva implícitos algunos errores característicos de los métodos de titulación. En la Figura 14 se presentan los resultados obtenidos de las evaluaciones de los iniciadores a 70 °C, incluyendo el *n*-butilitio que es el iniciador utilizado en los procesos industriales.

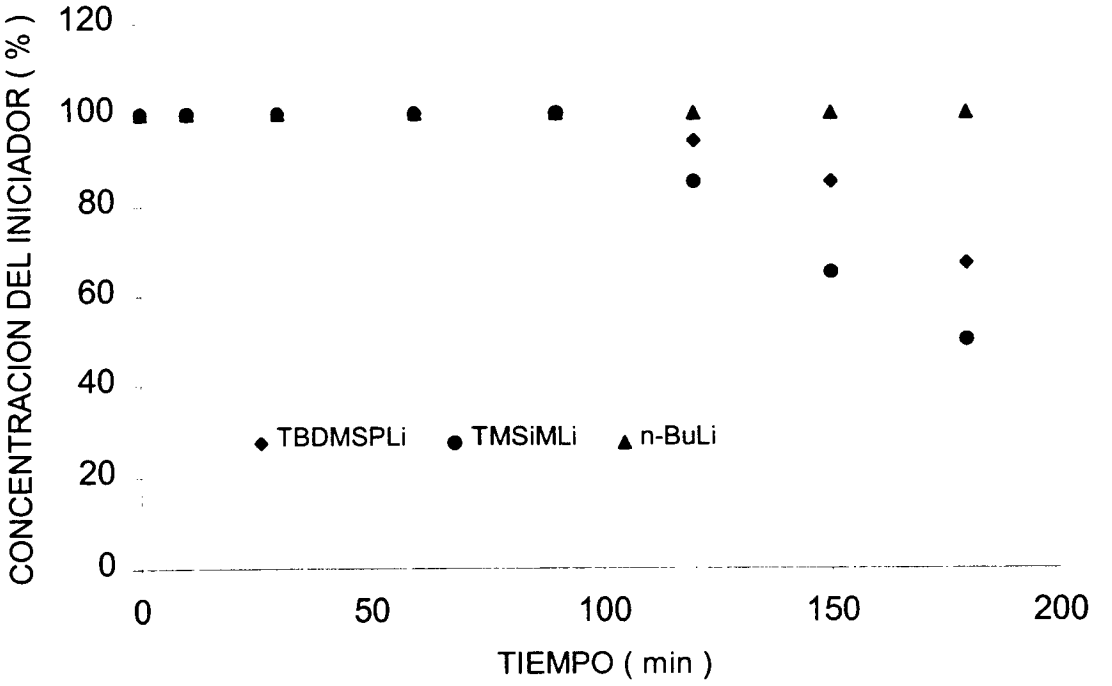


Figura 14. Concentración de los iniciadores en función del tiempo a 70 °C.

La estabilidad de los sitios activos durante la polimerización es muy importante, ya que ahí radica la naturaleza viviente de las reacciones de polimerización aniónica y la facilidad de ésta para sintetizar polímeros con una estructura controlada. Como puede verse en la Figura 14, la estabilidad de los iniciadores a 70 °C es buena considerando que las reacciones de polimerización a esta temperatura se llevan a cabo en menos de 120 minutos. Sin embargo, por encima de los 120 minutos comienza a decaer la concentración de los iniciadores evaluados, produciendo cadenas inactivas y disminuyendo el porcentaje de sitios activos para reaccionar. El *n*-butilitio es el que presenta la mejor estabilidad a esta temperatura. Esta disminución de sitios activos se debe principalmente a la descomposición térmica del iniciador, como lo demuestran estudios llevados a cabo por Ziegler,[80] quien estudió la descomposición térmica del *n*-butilitio y reportó que los productos de la descomposición de este iniciador fueron 1-buteno, butano e hidruro de litio. También encontró que en general las ramificaciones en los iniciadores alquilitio disminuyen la estabilidad térmica de éstos. Debido a ésto el *sec*-butilitio se degrada más rápidamente que el *n*-butilitio. De acuerdo a los resultados reportados en la Figura 14, los iniciadores TBDMSPLi y TMSiMLi, se degradaron más rápidamente que el *n*-butilitio debido a la presencia de ramificaciones, lo que concuerda con la investigaciones llevadas a cabo por Ziegler.[80] En base a estos resultados sería necesario no permitir que las reacciones de polimerización se prolongaran más de 120 minutos, debido a la posibilidad de que se produjeran sitios inactivos. Aunque las reacciones llevadas a cabo con estos iniciadores no se prolongan más de 60 minutos.

3.3.- PERFILES DE TEMPERATURA Y PRESION

Como se mencionó en la parte experimental, todas las reacciones de polimerización fueron monitoreadas mediante la temperatura y presión que se generó dentro del reactor por la reacción de polimerización. Cabe notar que los perfiles de presión y temperatura son parámetros que nos indican que tan rápida fue una reacción con respecto a otra en el sentido de que a un tiempo determinado de reacción, la presión y la temperatura aumentan o disminuyen conforme avanza la reacción. En la Figura 15 se presentan los perfiles de temperatura registrados para la polimerización de butadieno a 70 °C, utilizando los tres iniciadores evaluados y el *n*-butilitio bajo las mismas condiciones.

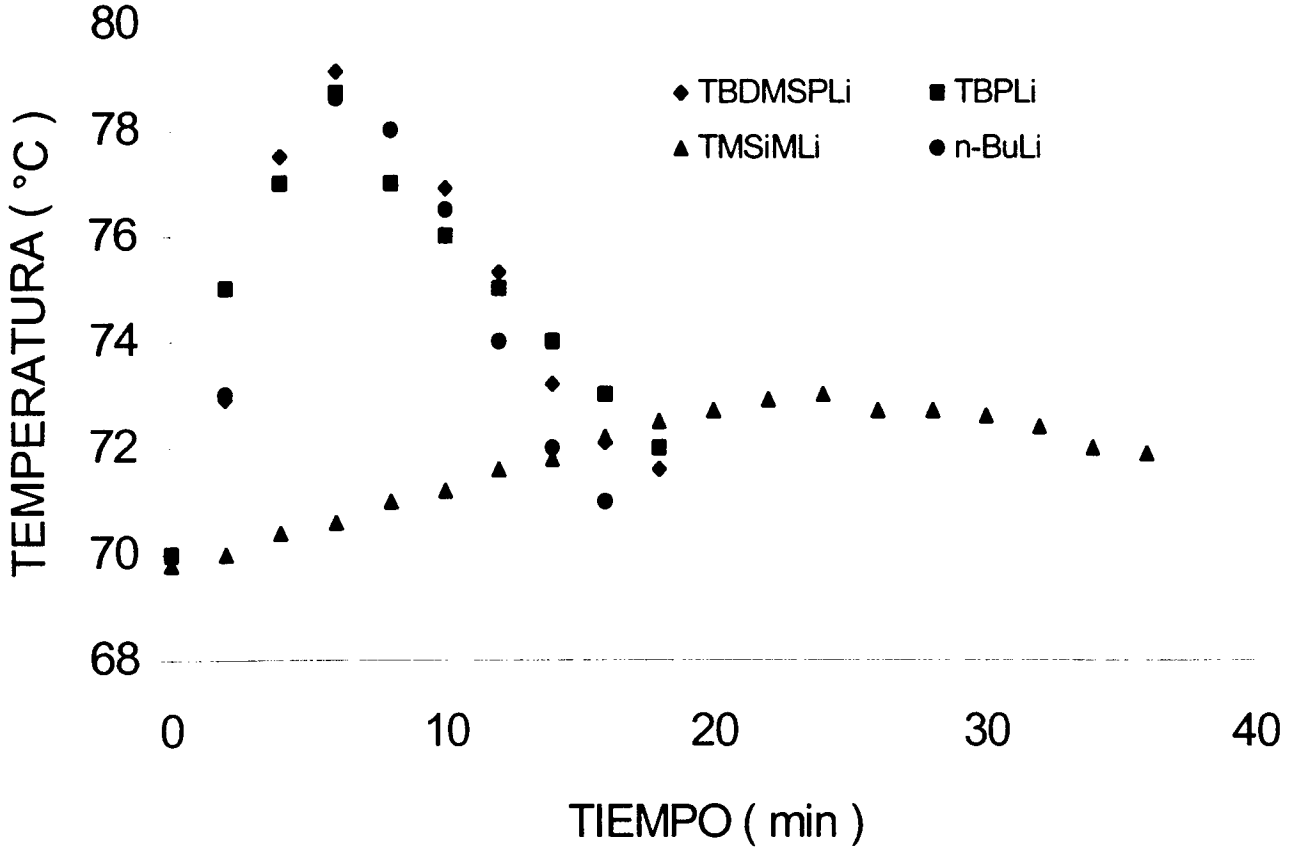


Figura 15. Perfiles de temperatura para polimerizaciones de butadieno.

A continuación en la Figura 16 se muestran los perfiles de presión para las reacciones de polimerización con butadieno utilizando los tres iniciadores y *n*-butilitio. Así mismo después se presenta la discusión acerca de los perfiles de temperatura y presión mostrados en las Figuras 15 y 16.

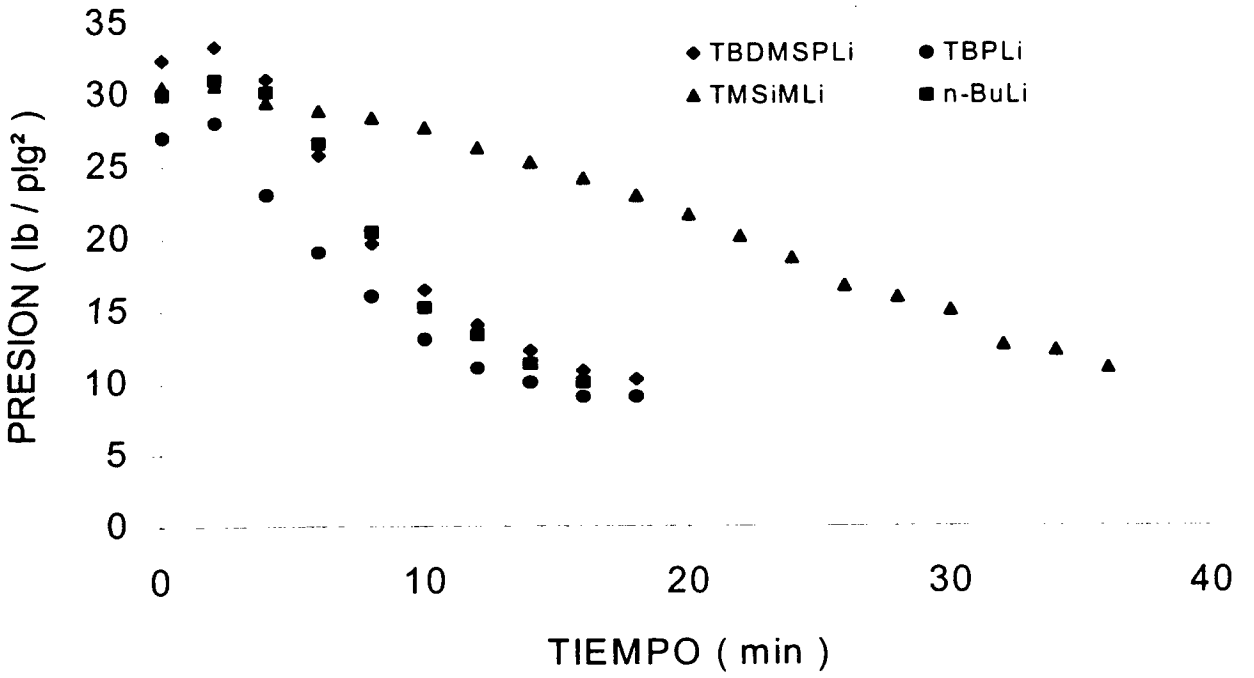


Figura 16. Perfiles de presión para polimerizaciones de butadieno .

De acuerdo a las Figuras 15 y 16, las reacciones llevadas a cabo con TMSiMLi como iniciador fueron más lentas. Al parecer la naturaleza química del TMSiMLi provoca que las reacciones con este iniciador sean más lentas. La reactividad de un iniciador está muy ligada a los estados de agregación de éste. En el caso del TMSiMLi éste presenta una mezcla de estados de agregación que van de hexaméricos a tetraméricos conforme disminuye la concentración.[81] La lentitud de las reacciones con TMSiMLi puede deberse principalmente a que existe un lento equilibrio entre especies durmientes y especies activas durante la polimerización, provocado por la mezcla de estados de agregación o por efectos electrónicos debido a la proximidad del átomo de silicio, ocasionando una deslocalización de cargas. Este lento equilibrio entre especies durmientes y especies activas origina que las unidades monoméricas se adicionen a la cadena de polímero en crecimiento muy lentamente, haciendo que las reacciones de polimerización no sean tan exotérmicas como las llevadas a cabo con los otros iniciadores. Por lo que respecta al *n*-butilitio éste fue el que presentó menores tiempos de reacción con respecto a los demás iniciadores. No obstante, la diferencia observada en las reactividades de los iniciadores TBDMSPLi y TBPLi respecto al *n*-butilitio es pequeña, por lo

que se puede decir que estos iniciadores podrían ser susceptibles de usarse convenientemente en polimerizaciones aniónicas llevadas a cabo en procesos comerciales.

3.4.- EVOLUCION DEL PESO MOLECULAR CON LA CONVERSION

El criterio de que el peso molecular se incrementa en forma lineal con la conversión ha sido frecuentemente utilizado para decir que una polimerización es viviente y controlada.[5] Este criterio fue determinado en base a la posibilidad de predecir el peso molecular de los polímeros a partir de la estequiometría de la reacción (Mn = gr monómero/moles iniciador). De acuerdo a este criterio el peso molecular sería función lineal de la conversión para una polimerización viviente. Aunque éste no es un criterio riguroso que permitiría determinar si una polimerización fue viviente o no, al menos permitiría saber si están ocurriendo reacciones de transferencia de cadena. En la Figura 17 se presenta la evolución del peso molecular con respecto a la conversión, para polimerizaciones llevadas a cabo con estireno a 70 °C utilizando el 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi) y el 3-*t*-butiloxi-1-propilitio (TBPLi) como iniciadores.

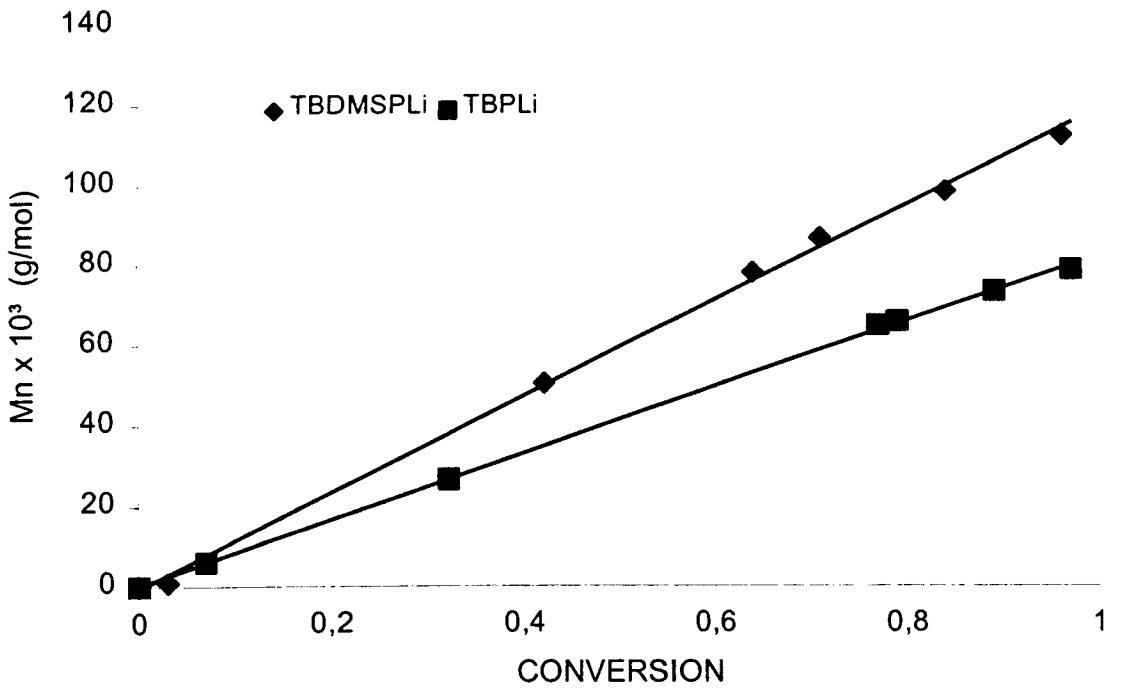


Figura 17. Evolución del peso molecular para la polimerización del estireno.

Así mismo, se presenta en la Figura 18 la evolución del peso molecular con la conversión para la polimerización del estireno a 70 °C utilizando como iniciador el trimetilsililmetilitio (TMSiMLi).

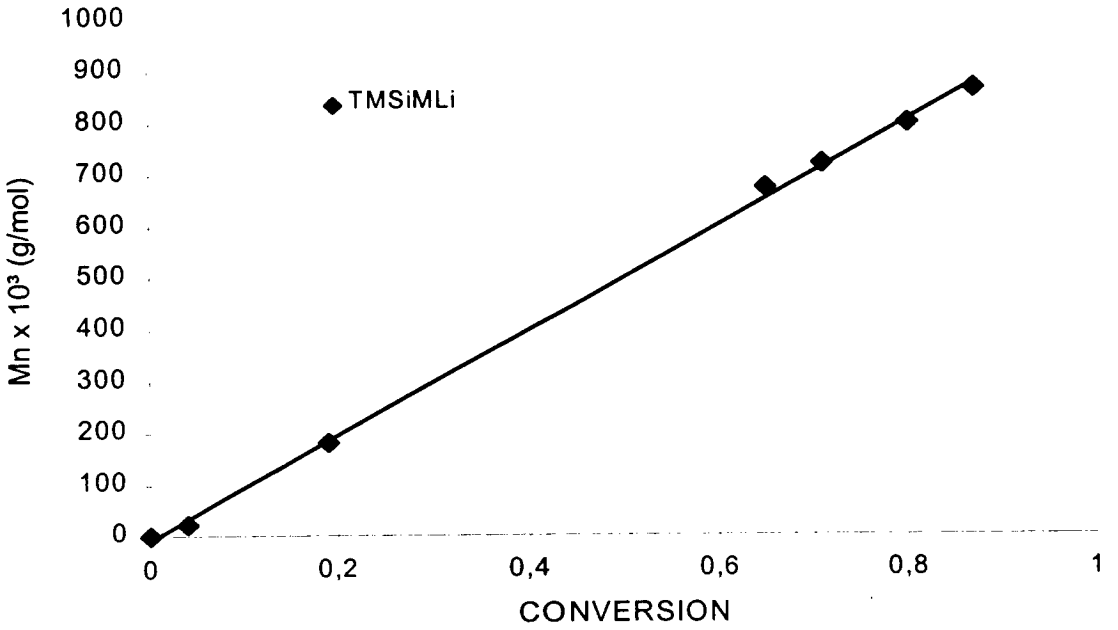


Figura 18. Evolución del peso molecular para la polimerización del estireno.

Como puede verse en las Figuras 17 y 18 el peso molecular se incrementó en forma lineal con respecto a la conversión para los tres iniciadores. Esto garantiza que durante la reacción de polimerización no ocurrieron reacciones de transferencia de cadena y esto nos permitiría poder predecir el peso molecular del polímero en base a la estequiometría de la reacción para esos casos particulares. La naturaleza viviente de las polimerizaciones llevadas a cabo con estos iniciadores también fue comprobada en base a la adición sucesiva de monómeros para la formación de copolímeros en bloques. El estudio del incremento del peso molecular con respecto a la conversión para la polimerización del butadieno, no se llevó a cabo debido a la falta de equipo adecuado para realizar este estudio.

3.5.- EFICIENCIA DEL INICIADOR

La eficiencia del iniciador es esencial para preparar polímeros con peso molecular controlado. Si cada molécula de polímero contiene una molécula de iniciador, el peso molecular promedio (Mn) del polímero podrá ser calculado por la Ecuación 19.

$$Mn = \frac{\text{Grs. de monómero polimerizado}}{\text{moles de iniciador}} \quad \text{--------} \ (19)$$

La eficiencia de los iniciadores fue evaluada comparando el peso molecular promedio en número (Mn) basado en la estequiometría de la reacción hasta conversión completa, utilizando la Ecuación 19. El peso molecular experimental fue determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares de poliestireno. También se determinaron algunos pesos moleculares por dispersión de luz (LS), el dn/dc se obtuvo de manera experimental a 480 nm y 40 °C en tetrahidrofurano. Iguales condiciones se utilizaron para determinar los pesos moleculares. En la Tabla 3 se muestran los pesos moleculares obtenidos para cada iniciador.

Tabla 3. Datos de peso molecular para polimerizaciones de butadieno y estireno.

INICIADOR	POLIMERO	Mn x 10^{-3} g/mol CALCULADO	Mn x 10^{-3} g/mol EXP. (GPC)	Mw x 10^{-3} g/mol EXP. (LS)	EFICIENCIA[1]
TBDMSPLi	Poliestireno	119.6	125.6	-----	0.95
TBPLi	Poliestireno	149.2	155.0	-----	0.96
TMSiMLi	Poliestireno	395.5	400.0	-----	0.98
TBDMSPLi	Polibutadieno	76.7	152.8*	82.0	0.93
TBPLi	Polibutadieno	104.3	215.4*	110.5	0.94

[1] Eficiencia = Mn calculado / Mn experimental * Pesos moleculares calculados con stds.de poliestireno.

Como se observa en la Tabla 3 el peso molecular calculado es muy cercano al experimental, por lo tanto, las eficiencias de los iniciadores fueron altas para las polimerizaciones del estireno y butadieno en ciclohexano a esas temperaturas, la gran mayoría de las moléculas de iniciador reaccionaron originando cadenas de polímero y esto permitiría poder predecir el peso molecular. Solo los pesos moleculares de los polibutadienos calculados mediante GPC tienen valores muy altos, es debido a que estos resultados no son los pesos moleculares absolutos, porque están referidos a estándares de poliestireno.

3.6.- DISTRIBUCIONES DE PESO MOLECULAR

En general, es posible preparar un polímero con distribuciones de peso molecular estrechas mediante polimerización aniónica cuando la velocidad de iniciación es igual o mayor a la velocidad de propagación, además de que no deben existir reacciones de terminación o transferencia de cadena durante el proceso de polimerización.[5] En la Tabla 4 se muestran los *índices de poli*dispersidad obtenidos con los diferentes iniciadores, así como las distribuciones de peso molecular en las Figuras 19 y 20.

Tabla 4. Datos de índices de polidispersidad para las polimerizaciones de butadieno y estireno.

INICIADOR	POLIMERO	I . P.[1]
TBDMSPLi	Polibutadieno	1.04
TBPLi	Polibutadieno	1.06
TMSiMLi	Polibutadieno	1.18
TBDMSPLi	Poliestireno	1.03
TBPLi	Poliestireno	1.07
TMSiMLi	Poliestireno	1.14

[1] I.P. Indice de Polidispersidad.

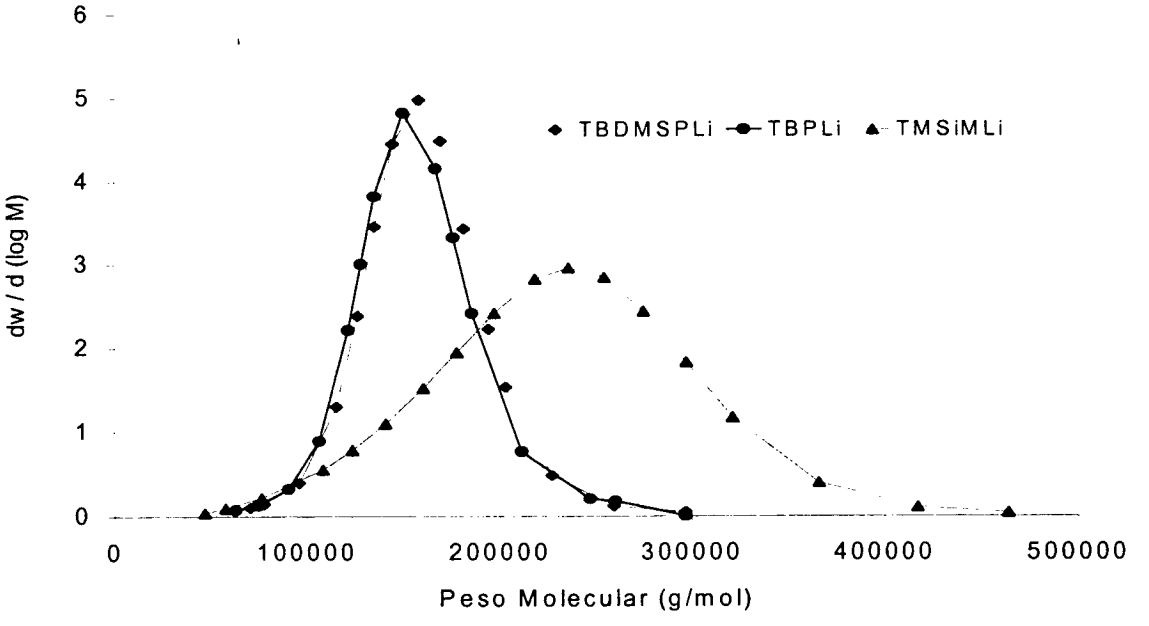


Figura 19. Distribuciones de peso molecular de polibutadienos sintetizados con los iniciadores evaluados.

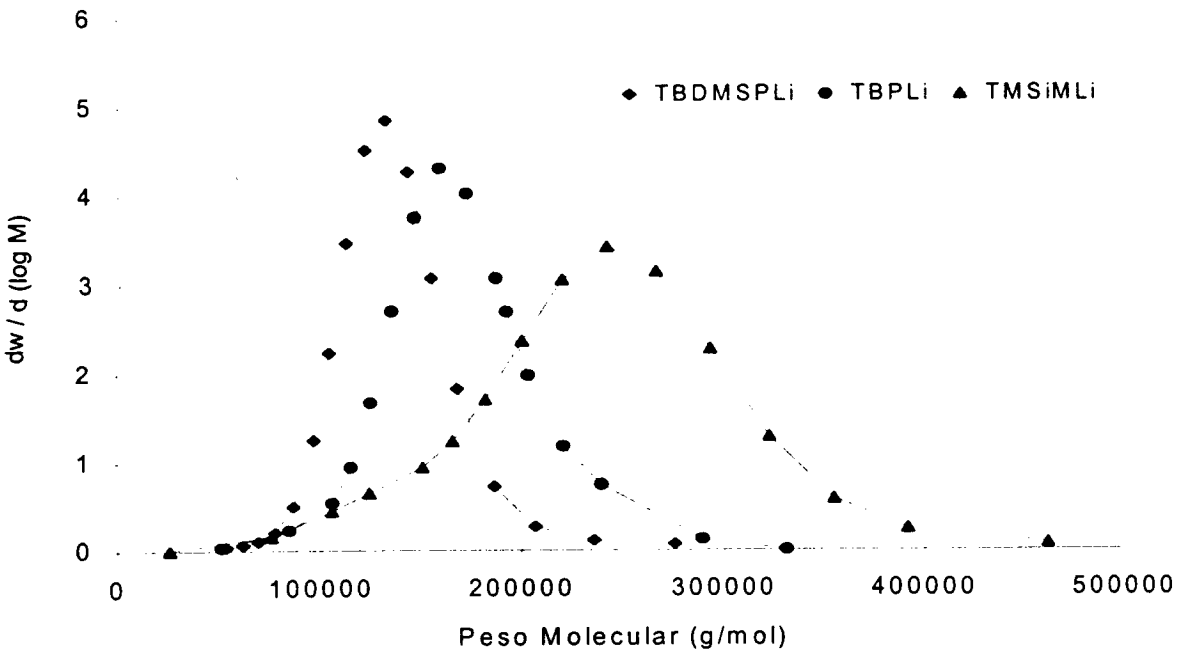


Figura 20. Distribuciones de peso molecular de poliestirenos sintetizados con los iniciadores evaluados.

Los datos de las polimerizaciones con los iniciadores TBDMSPLi Y TBPLi muestran índices de polidispersidad muy cercanos a la unidad, lo cual significa que la velocidad de iniciación fue igual o mayor que la velocidad de propagación. En cuanto a reacciones de terminación o de transferencia podemos darnos cuenta que éstas no estuvieron presentes durante la reacción de polimerización debido a los índices de polidispersidad tan estrechos. Con respecto a las polimerizaciones llevadas a cabo con TMSiMLi mostradas en la Tabla 4, podemos ver que los índices de polidispersidad fueron ligeramente más amplios que con los otros dos iniciadores. Esto puede deberse principalmente a que el TMSiMLi presenta una mezcla de estados de agregación que van desde hexaméricos a tetraméricos conforme disminuye la concentración. [81] Debido a ésto es muy posible que varias especies hayan iniciado la reacción de polimerización a tiempos diferentes, provocando un ligero incremento en el índice de polidispersidad. El hecho de que los índices de polidispersidad sean más amplios con este iniciador no significa que pierda el carácter viviente, ya que aún en polimerizaciones vivientes

llevadas a cabo con una mezcla de iniciadores se pueden obtener distribuciones de peso molecular amplias, debido a que diferentes especies iniciaron la reacción de polimerización. Las reacciones de terminación o de transferencia, no estuvieron presentes en las polimerizaciones con este iniciador como se puede ver en los índices de polidispersidad estrechos, por lo tanto el grupo protector del iniciador no provocó reacciones secundarias.

3.7.- ESTABILIDAD DEL GRUPO PROTEGIDO

La estabilidad del grupo protegido asegura que utilizando estos iniciadores la polimerización permanecerá viviente y que el grupo funcional o protegido se mantuvo intacto bajo las condiciones de polimerización sin ocasionar reacciones secundarias. Los resultados de cromatografía de permeación en gel mostraron que hay un excelente acuerdo entre los pesos moleculares calculados y aquellos obtenidos experimentalmente. Además, los índices de polidispersidad son inferiores a 1.18 para todos los casos. Estos resultados sugieren que la polimerización para estireno y butadieno procede sin reacciones de terminación o transferencia de cadena sobre el grupo protector. Por otro lado, los análisis de resonancia magnética nuclear de protón que se muestran a continuación, indican la presencia de los grupos protectores en el polímero. La presencia de los grupos protectores mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^{1}H) se llevó a cabo identificando las señales para cada iniciador en los polímeros sintetizados. Por ejemplo, para el iniciador 3-*t*-Butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi) se identificaron los protones correspondientes al grupo protector. Las absorbancias correspondientes a $Si(C\mathbf{H_3})_2C(CH_3)_3$ y $-Si(CH_3)_2C(C\mathbf{H_3})_3$, fueron asignadas a los picos que se observan a δ 0.05 y 0.90 ppm respectivamente, como se muestra en el espectro de RMN ^{1}H de la Figura 21.

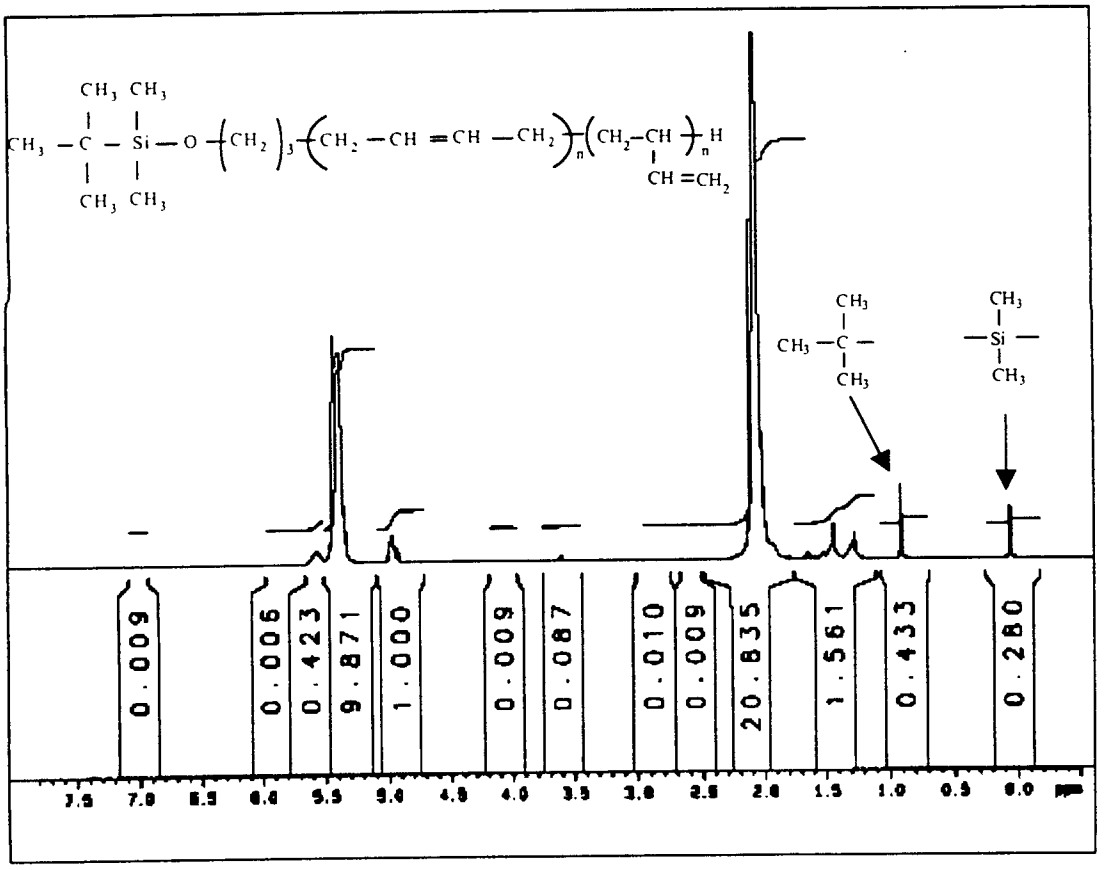


Figura 21. Espectro de RMN H^1 para un polibutadieno sintetizado con 3– *t*–butildimetilsililoxi–1-propilitio ($CDCl_3$, 298 °K, 500 MHZ).

Para el iniciador 3-*t*-butiloxi-1-propilitio las absorbancias a δ 1.17 ppm fueron asignadas a los grupos metilo del grupo éter $(CH_3)_3CO$. En la Figura 22 se presenta un espectro de RMN ^1H para un polibutadieno sintetizado con este iniciador, en donde se muestra la señal de los protones correspondientes al grupo mencionado.

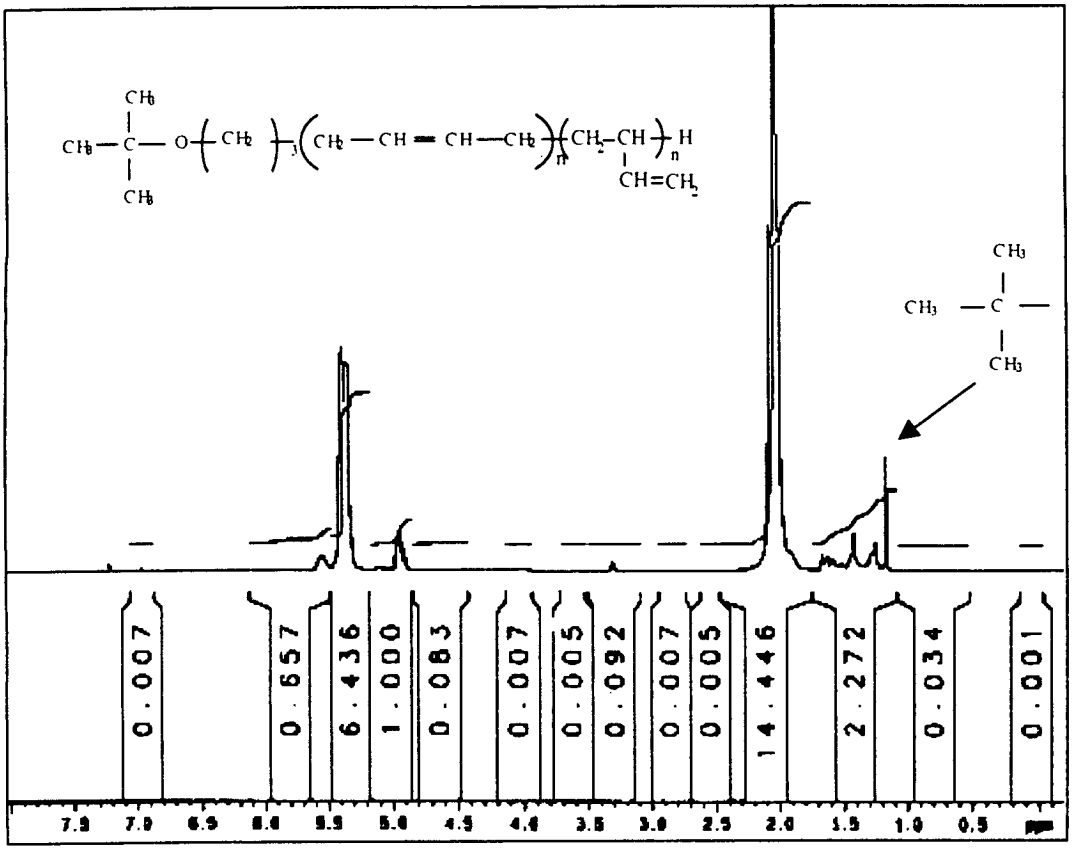


Figura 22. Espectro de RMN H^1 para un polibutadieno sintetizado con 3-*t*-butiloxi-1-propilitio ($CDCl_3$, 298 °K, 500 MHZ).

Por último, con el iniciador trimetilsililmetilitio también se identificaron los protones de éste, en una muestra de polibutadieno. Los protones correspondientes al $(CH_3)_3Si$ del iniciador se localizan a δ - 0.04 ppm, como se muestra en la Figura 23.

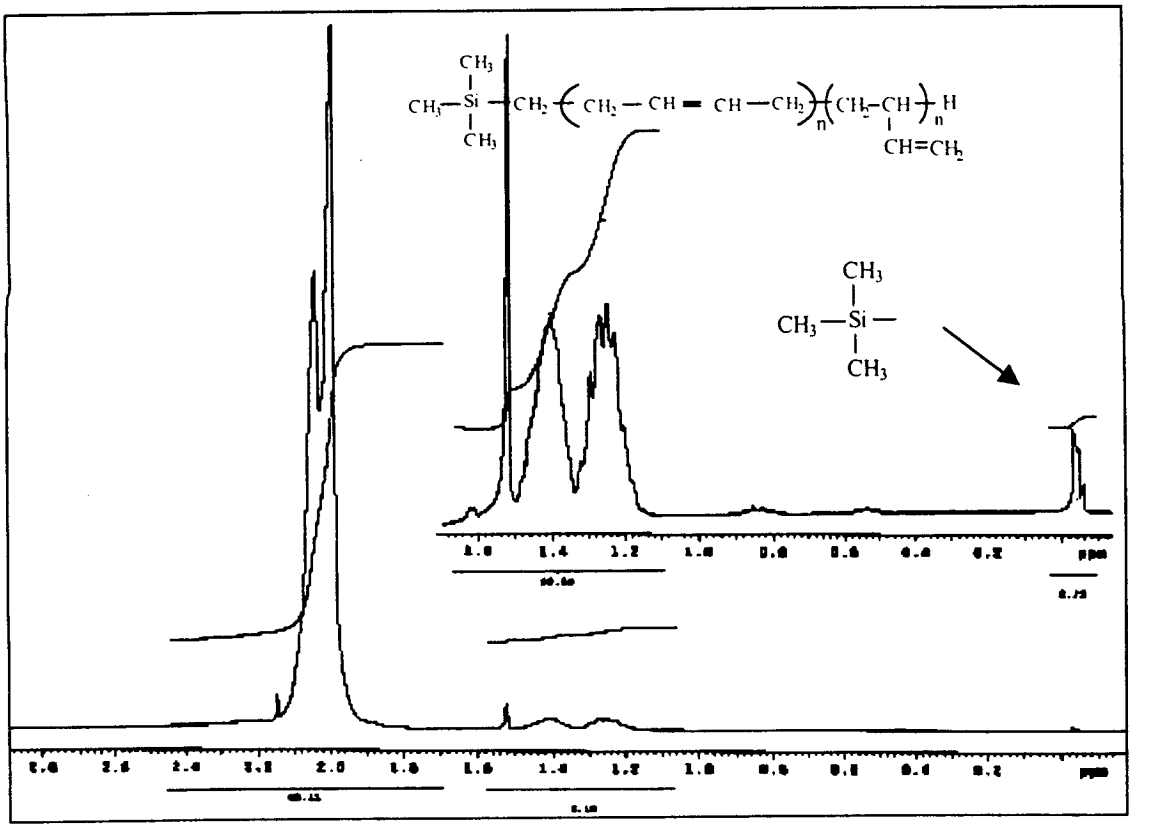


Figura 23. Espectro de RMN H^1 para un polibutadieno sintetizado con trimetilsililmetilitio ($CDCl_3$, 298 °K, 500 MHZ).

El espectro de RMN ^1H nos muestra que los grupos protectores para los tres iniciadores fueron estables a lo largo de la polimerización, ya que éstos se encuentran en el polímero al término de la reacción. Esto garantiza que la protección del iniciador no provocó reacciones de terminación o de transferencia y que el grupo protector estará presente en el polímero para después generar el grupo funcional deseado. Debido a la naturaleza viviente de las polimerizaciones llevadas a cabo con estos iniciadores sería posible preparar polímeros funcionalizados y predecir su peso molecular.

3.8.- MICROESTRUCTURA VINILICA

Una de la principales limitaciones de algunos iniciadores que contienen grupos protegidos, es que solo son solubles en compuestos polares. El utilizar iniciadores disueltos en soluciones no polares permite la preparación de polibutadienos con un bajo porcentaje de adiciones del tipo 1,2. Este es un requisito necesario en la síntesis de elastómeros debido a que son requeridos bajos porcentajes de microestructura vinílica en muchas aplicaciones de éstos. Los polibutadienos utilizados como estándares para la determinación de microestructura por Espectroscopía de Infrarojo fueron caracterizados mediante RMN ^1H utilizando el método propuesto por V.D.Mochel el cual se aplica en la determinación de la microestructura 1,4 y 1,2 de polibutadienos.[75] Mochel identificó las señales más importantes en este tipo de polímeros, las cuales se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Asignación de señales de RMN ^1H para polibutadieno.[75]

MICROESTRUCTURA	TIPO DE PROTON	δ ppm
1 , 4	= CH -	5.4 (cis y trans)
1 , 4	> CH_2	2.12 (1,4 cis)
1 , 4	> CH_2	2.04 (1,4 trans)
1 , 2	= CH -	5.6
1 , 2	= CH_2	4.9-5.02
1 , 2	> CH -	2.1
1 , 2	> CH_2	1.2-1.5

Las señales más importantes en este caso, las cuales utilizó Mochel para cuantificar la microestructura son aquellas centradas a 5.4 ppm que corresponden a unidades 1,4 cis y trans (=CH-), otra asignada a los dos protones olefínicos terminales (1,2) a aproximadamente 4.9 – 5.02 ppm, y una más a 5.6 ppm asignada a protones olefínicos no terminales de estructuras vinílicas (=CH-). En la Figura 24 se muestra un espectro de RMN ^1H para un polibutadieno.

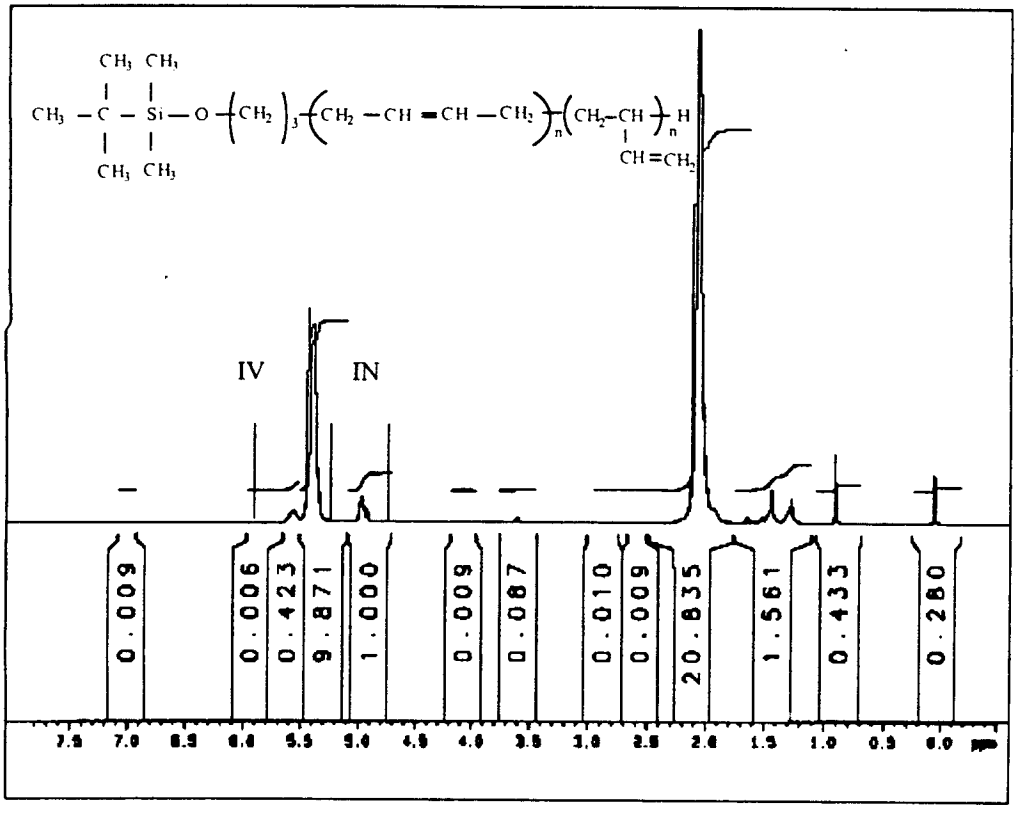


Figura 24. Espectro de RMN ^1H para un polibutadieno sintetizado con 3-*t*- butildimetilsililoxi-1-propilitio.($CDCl_3$, 298 °K, 500 MHZ).

El calculo se llevó a cabo utilizando las Ecuaciones 20 y 21 .

$$\frac{I\,N}{I\,V} = \frac{2\,(1,2)}{(1,2) + 2\,(1,4)} \qquad \text{---------} \ (20)$$

$$(1\,,2) + (1\,,4) = 1 \qquad \text{--------} \ (21)$$

Donde :

I N = Integración del área N

I V = Integración del área V

(1,2) = Microestructura vinílica 1,2

(1,4) = Microestructura vinílica 1,4 (cis + trans)

(2) = Factor obtenido por Mochel al desarrollar la ecuación.

Sustituyendo los valores de integración en la Ecuación 20 y despejando (1 , 2), se obtuvo el porcentaje de microestructura vinílica 1,2. De la ecuación 21 se obtiene el valor del porcentaje de microestructura 1,4 (cis + trans).

La determinación de la microestructura mediante Espectroscopía de Infrarojo (IR) se llevó a cabo comparando la muestra problema contra un polímero de composición conocida caracterizado por RMN ^{1}H, utilizando el método anteriormente mencionado. Se cuantificó el pico localizado a 910 cm^{-1} el cual corresponde a la señal de los vinilos presentes en el polímero.[76] Cabe mencionar que se requiere de muestras de composición conocida que hayan sido caracterizados adecuadamente por RMN ^{1}H y que tengan una composición y microestructura igual o lo más cercano posible a la muestra por evaluarse. En la Figura 25 se muestra un espectro de infrarojo característico para una muestra de polibutadieno utilizado para la determinación del porcentaje de vinilos.

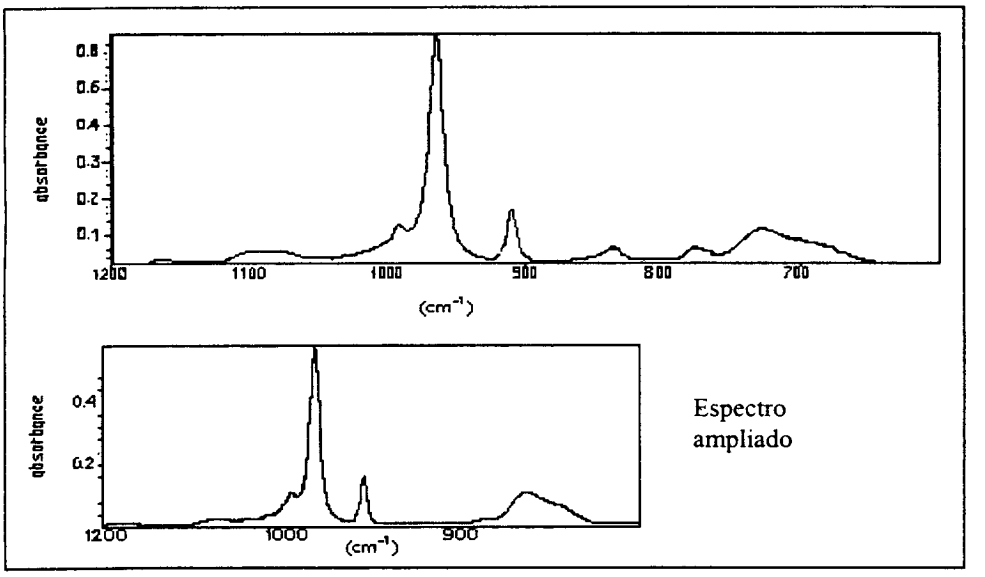


Figura 25. Espectro de Infrarojo para un polibutadieno.

El cálculo del porcentaje de vinilos se llevó a cabo obteniéndose la absorbancia correspondiente al máximo de la señal a 910 cm^{-1} y comparando las alturas de los picos tanto de la muestra problema como la del polímero estándar caracterizado por RMN ^{1}H.

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de microestructura vinílica para muestras de polibutadieno sintetizados con los tres iniciadores los cuales fueron caracterizados por RMN ^{1}H y IR.

Tabla 6. Datos de microestructura vinílica 1,2 para polibutadienos sintetizados con los tres iniciadores.

INICIADOR	VINILOS (%)	
	RMN ^{1}H	I R
TBDMSPLi	8.9	9.0
TBPLi	9.0	9.0
TMSiMLi	8.9	9.2

En todos los casos el porcentaje de microestructura vinílica 1,2 obtenido fue bajo, lo cual indica que estos iniciadores podrían ser utilizados a nivel industrial en la síntesis de elastómeros con alto contenido de microestructura 1,4. El hecho de haber obtenido porcentajes de microestructura vinílica bajos permite la posibilidad de poder manipular la microestructura de los polímeros, ya que si se hubiera deseado sintetizar polibutadienos con alta microestructura 1,2 (vinilos), solo hubiera sido necesario agregar un compuesto polar como tetrahidrofurano o N,N,N′N′ tetrametiletilendiamina. Esto amplía el rango de aplicaciones de estos polímeros, ya que las propiedades finales de los polibutadienos dependen en gran medida de los porcentajes de microestructura obtenidos durante la reacción de polimerización.

3.9.- REACCIONES DE DESPROTECCION

La utilidad de un grupo protegido depende de la facilidad con que éste puede ser removido, para generar el grupo funcional deseado, además de la estabilidad de éste durante el proceso de polimerización para no generar reacciones secundarias como las de transferencia de cadena o de terminación. Este grupo protegido debería ser fácilmente removido después de la reacción de polimerización. La utilidad de los iniciadores con grupos protegidos depende en gran medida del requisito anterior, ya que si el grupo protector no puede ser fácilmente removido para generar el grupo funcional deseado, el costo del polímero final se verá incrementado en gran medida. La reacción general que se llevó a cabo para la desprotección de los polímeros, se muestra en la Ecuación 22.

$$R - O - PBD + \underset{\text{ACIDO}}{\text{REACTIVO}} \xrightarrow[\text{CICLOHEXANO}]{\triangle} H - O - PBD + R\text{-}O\text{-}R \quad \text{-------} (22)$$

Donde :

R = Grupo protector

PBD = Polibutadieno

Se sometieron a reacciones de desprotección muestras de polibutadieno sintetizados con los iniciadores 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi) y el 3-*t*-butiloxi-1-propilitio (TBPLi), los cuales tienen grupos protegidos hidroxilo. Todas las reacciones de desprotección llevadas a cabo con los dos iniciadores (TBDMSPLi y TBPLi), corresponden a una hidrólisis ácida para remover el grupo protector del iniciador y regenerar el grupo funcional hidroxilo en el polímero. Como se mencionó en la sección experimental, se utilizaron varios reactivos para llevar a cabo las reacciones de desprotección. Los residuos del grupo protector después de la hidrólisis se separaron del polímero mediante lavados con alcohol isopropílico, estos residuos fueron separados de los polímeros antes de someterlos al análisis de RMN ^1H para poder cuantificar las reacciones de desprotección. El trimetilsililmetilitio no se sometió al proceso de desprotección debido a que se pretendió utilizar el grupo funcional del iniciador como tal.

3.10.- CARACTERIZACION DE LAS DESPROTECCIONES

3.10.1.- SEGUIMIENTO MEDIANTE CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA (TLC)

Esta técnica fue utilizada para monitorear las reacciones de desprotección. Los resultados obtenidos de esta técnica se obtuvieron en base al Factor de Retardación (Rf) conforme a la Ecuación 23.

$$Rf = \frac{\text{distancia recorrida por el soluto}}{\text{distancia recorrida por la fase móvil}} \qquad \text{---------- (23)}$$

En un resultado típico de TLC de una muestra de polímero protegido y desprotegido, el primero corre cerca del frente del solvente, por lo tanto tiene un factor de retardación (Rf) alto, mientras que el polímero que ha sido desprotegido presentara valores bajos de Rf , debido a que éste se retiene en la placa de sílica, por la presencia de grupos hidroxilo que poseen afinidad con la fase estacionaria. Este análisis solo pudo llevarse a cabo con polímeros de bajo peso molecular (máximo 8000 gr/mol), ya que cuando se analizaron muestras de alto peso molecular, las muestras protegida y desprotegida mostraron valores de Rf bajos, debido a que las moléculas eran muy grandes y no pudieron ser eluidas. En la Tabla 7 se presenta los resultados de TLC de muestras de polímero protegido y desprotegido.

Tabla 7 . Resultados de TLC para polímeros protegidos y desprotegidos

INICIADOR	POLIMERO	Rf
TBDMSPLi	Protegido	0.86
	Desprotegido	0.10
TBPLi	Protegido	0.87
	Desprotegido	0.10

3.10.2.- CUANTIFICACION MEDIANTE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE PROTON (RMN H^1)

Para la cuantificación de las desprotecciones llevadas a cabo mediante esta técnica, se monitoreó la desaparición de los protones de los grupos protegidos para cada iniciador. En el caso del 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi) se muestra en la Figura 26 el espectro de una muestra de polibutadieno sintetizado con este iniciador después del proceso de desprotección.

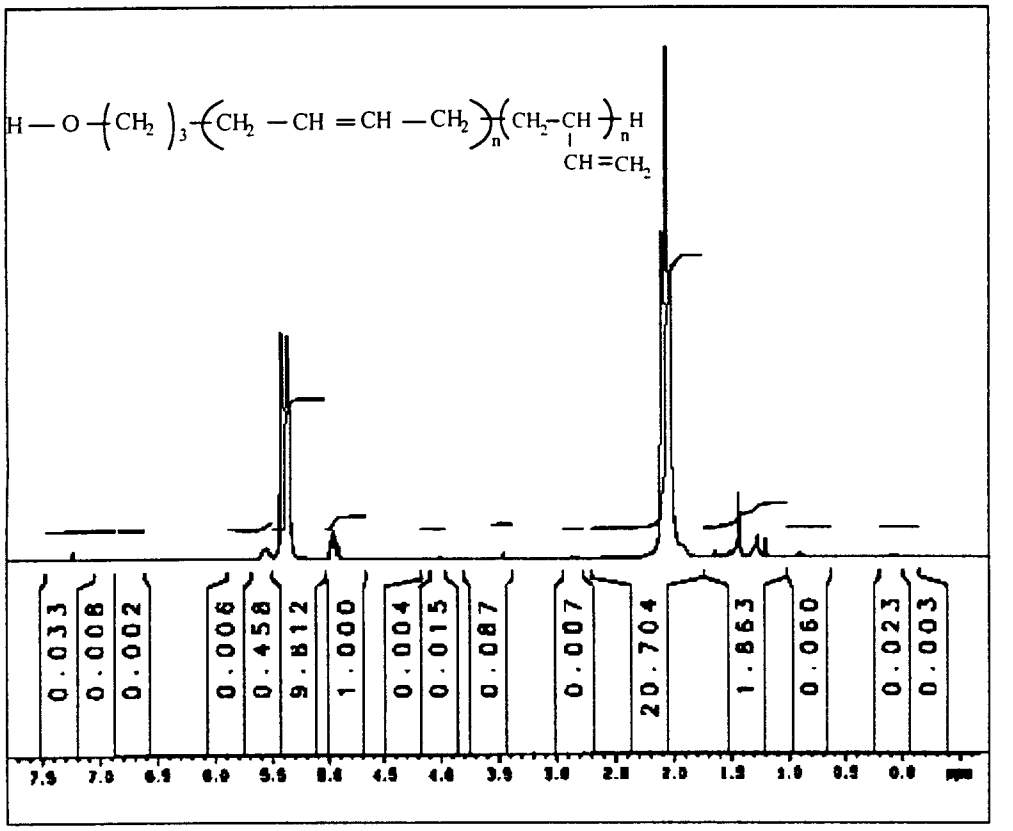


Figura 26. Espectro de RMN ^1H para un polibutadieno sintetizado con 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio después del proceso de desprotección ($CDCl_3$, 298 °K, 500 MHZ).

Como se puede ver en el espectro de la Figura 26, la intensidad de las resonancias correspondientes a los protones del grupo protector disminuye apreciablemente (δ 0.05 y 0.90

ppm), al compararse con el espectro de la Figura 21. Esto indica que se logró remover el grupo protector en gran parte, con lo que se obtuvo un producto funcionalizado con grupos hidroxilo. A continuación en la Figura 27 se muestra el espectro de RMN ^1H para un polibutadieno sintetizado empleando como iniciador el 3-*t*-butiloxi-1-propilitio (TBPLi), después del proceso de desprotección.

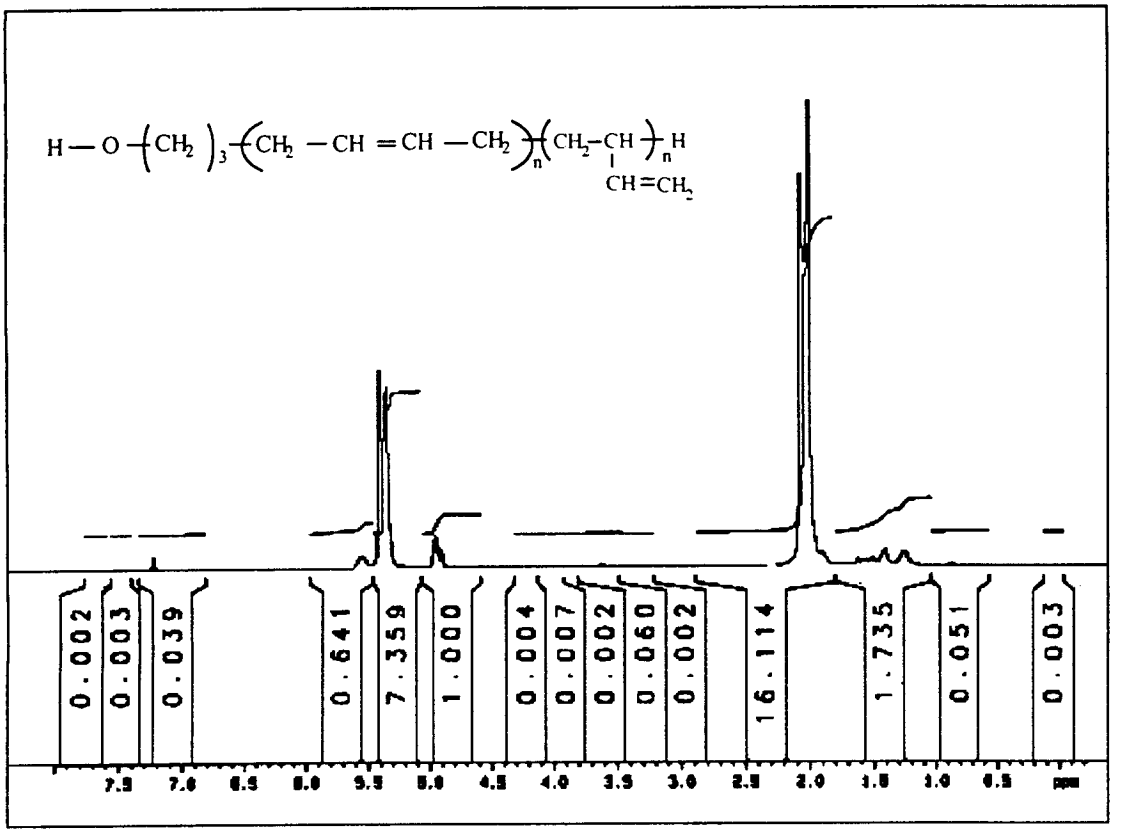


Figura 27. Espectro de RMN ^1H para un polibutadieno sintetizado con 3-*t*-butiloxi-1-propilitio después del proceso de desprotección ($CDCl_3$, 298 °C, 500 MHZ).

La señal del grupo protegido (δ 1.17 ppm) observada en la Figura 22, no aparece en el espectro del polibutadieno después del proceso de desprotección en la Figura 27. Esto indica que la reacción de hidrólisis fue cuantitativa y que se logró obtener un polímero funcionalizado con grupos hidroxilo.

3.10.3.- RESULTADOS DE LAS DESPROTECCIONES

En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de las desprotecciones llevadas a cabo con los diferentes métodos mencionados en la sección experimental, para los polímeros sintetizados con los dos iniciadores con grupos protegidos.

Tabla 8. Resultados de los porcentajes de desprotección obtenidos en polibutadienos.

INICIADOR	REACTIVO	TIEMPO (hr)	FUNCIONALIZACION(%)[1]
TBDMSPLi	HCl	1	92
TBDMSPLI	MSA	1	95
TBDMSPLi	Amberlyst 15®	3	65
TBDMSPLi	Nalco 8103	0.16	20
TBPLi	HCl	6	98

[1] Calculado por RMN H^1

De los diferentes métodos empleados para la desprotección, se encontró que aquellos en los que se empleo ácido clorhídrico (HCl) y ácido metanosulfónico (MSA) exhibieron los mejores resultados en la desprotección de los polímeros sintetizados con el iniciador TBDMSPLi. Para desproteger los polímeros sintetizados con el iniciador TBPLi, solamente se tuvo éxito con el método que empleó ácido clorhídrico / dioxano. Aún en este caso fue necesario emplear condiciones más drásticas que las usadas en las desprotecciones de los productos sintetizados con TBDMSPLi. Estos resultados nos indican que en general, fue más fácil desproteger los productos sintetizados con TBDMSPLi, ya que como es conocido la hidrólisis del enlace Si-O es extremadamente fácil. El hecho de que las desprotecciones de los productos sintetizados con TBPLi requirieran no solamente de condiciones más drásticas de tiempo, sino también de solventes polares, indica que los enlaces C-O son más estables, por lo tanto más difíciles de romper, que los enlaces Si-O. Considerando las electronegatividades de los elementos C, Si, y O,[82] se encuentra que el enlace Si-O es más polar, debido a la diferencia de

electronegatividades entre Si y O que entre C y O.[83] Al contrario, el enlace C-O es menos polarizable y requiere de disolventes de mayor constante dieléctrica y condiciones más drásticas para ser susceptible de rompimiento. Debido a que el TBPLi es más estable a la hidrólisis ácida, el uso de este iniciador resultaría en un incremento del costo del polímero. Por tal motivo solo se intentaron varios métodos de desprotección para los polímeros sintetizados con TBDMSPLi, debido a la facilidad de éste para ser atacado por la hidrólisis ácida. La reacción de desprotección llevada a cabo con la resina Amberlyst 15 ®, presenta rendimientos bajos; para mejorar el rendimiento serían necesarios tiempos más largos en el proceso de desprotección. El uso de resinas de intercambio iónico podría ser particularmente ventajoso en la producción comercial de los polímeros funcionalizados, debido a la relativa facilidad y eficiencia del uso de este tipo de resinas, ya que se podría utilizar como una cama fluidizada de partículas catalíticas ácidas a través de las cuales el polímero en solución puede ser desprotegido al entrar en contacto con la resina antes de ser coagulado. La desprotección llevada a cabo con Nalco 8103® fue la que presentó menores rendimientos, lo cual se debe principalmente a que el Nalco 8103® no es lo suficientemente ácido como para catalizar el proceso de desprotección y por el tiempo tan pequeño en el cual se llevó a cabo el proceso. Sería necesario utilizar un producto del mismo tipo que sirva para coagular el polímero pero que fuera más ácido para que pudiera catalizar el proceso de desprotección. La necesidad de optimizar el proceso de desprotección durante el proceso de coagulación sería muy interesante debido a la posibilidad de poder obtener polímeros funcionalizados a nivel industrial con un menor costo que los que existen en el mercado.

3.11.- CARACTERIZACION TERMICA

Se determino la Temperatura de Transición Vítrea (Tg) de los polímeros tanto funcionalizados como no funcionalizados, sintetizados con el iniciador 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi).

Polibutadienos

En la Figura 28 se muestran termogramas típicos de este tipo de polímeros sintetizados con 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi), tanto protegido (P) como desprotegido (D) y, a manera de comparación, de un polibutadieno sintetizado con *n*-butilitio (B) del mismo peso molecular y porcentaje de unidades 1,2.

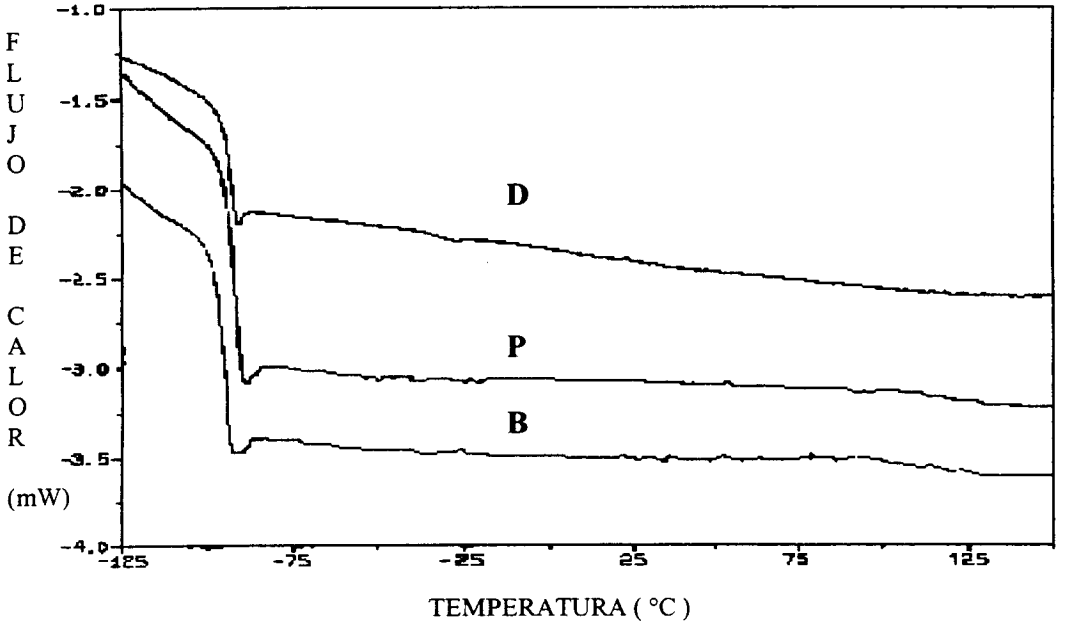


Figura 28. Termogramas de DSC para polibutadienos sintetizados con 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio y *n*-butilitio.

Como puede verse en los termogramas de la Figura 28, el proceso de desprotección no afecta el comportamiento térmico de los polímeros después de la desprotección, ya que la Tg de los dos polímeros, antes y después de la desprotección es similar. También, los productos sintetizados con el iniciador TBDMSPLi, presentan valores de Tg similares a las del polibutadieno sintetizado con *n*-butilitio como iniciador, lo cual implica que el

contenido de unidades 1,2 es similar. Esto concuerda con los valores obtenidos por Infrarojo y por RMN ^{1}H.

Copolímeros en bloques estireno – butadieno

En la Figura 29 se muestran termogramas típicos de copolímeros en bloques de estireno-butadieno sintetizados con 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio. Se muestran termogramas de DSC para copolímeros conteniendo 40 % de estireno, tanto protegido (P) como desprotegido (D) y de su contraparte sintetizado con *n*-butilitio (B).

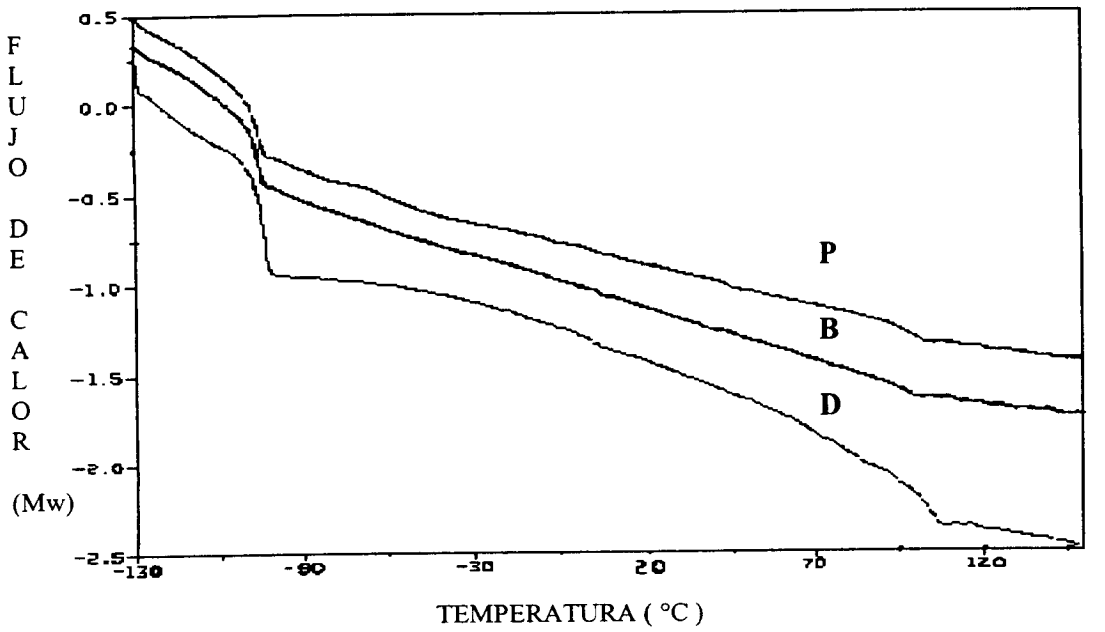


Figura 29. Termogramas de DSC para copolímeros estireno-*b*-butadieno sintetizados con 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio y *n*–butilitio.

También en este caso el proceso de desprotección no tiene un efecto significativo sobre las transiciones térmicas del polímero. Los valores experimentales de Tg para los bloques de poliestireno y polibutadieno fueron similares en los tres casos. El segmento de polibutadieno posee una Tg similar a la obtenida con polimerizaciones iniciadas con *n*-butilitio, lo cual implica que el contenido de unidades 1,2 en todos los casos fue similar.

3.12.- CARACTERIZACION DINAMICO MECANICA

Para la caracterización dinámico mecánica se sintetizaron polibutadienos, utilizando el 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio (TBDMSPLi) como iniciador. Estos polímeros fueron sometidos al proceso de desprotección con ácido clorhídrico a 65 °C descrito anteriormente en la sección experimental. La caracterización dinámico mecánica se llevó a cabo para los polímeros antes y después de la desprotección para ver el efecto que tiene el grupo funcional (OH) sobre el comportamiento dinámico. La caracterización dinámica se llevó a cabo en un equipo Espectrómetro Dinámico Reometrics RDS-II, en donde se realizó un barrido de frecuencia de 10^{-1} a 10^{2} rad/s a 50°C empleando una geometría de cono y plato. El estudio dinámico se llevó a cabo en estado fundido, esto es, en la zona terminal de las diferentes regiones de viscoelasticidad (Figuras 31 y 32). En la Tabla 9 se enlistan las principales características de los polímeros analizados, así como las distribuciones de pesos moleculares para las muestras PBD2 y PBD4 en la Figura 30.

Tabla 9. Datos de polibutadienos sintetizados con 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio sometidos al análisis dinámico mecánico.

POLIMERO[1]	Mn x 10^{-3} (gr/mol)	I.P.[2]	FUNCIONALIDAD
Polibutadieno(PBD1F)	52.9	1.04	OH
Polibutadieno (PBD2)	52.9	1.04	---
Polibutadieno(PBD3F)	151.9	1.06	OH
Polibutadieno (PBD4)	151.9	1.06	----

[1]Polímeros monofuncionales. [2]I.P. Indice de Polidispersidad

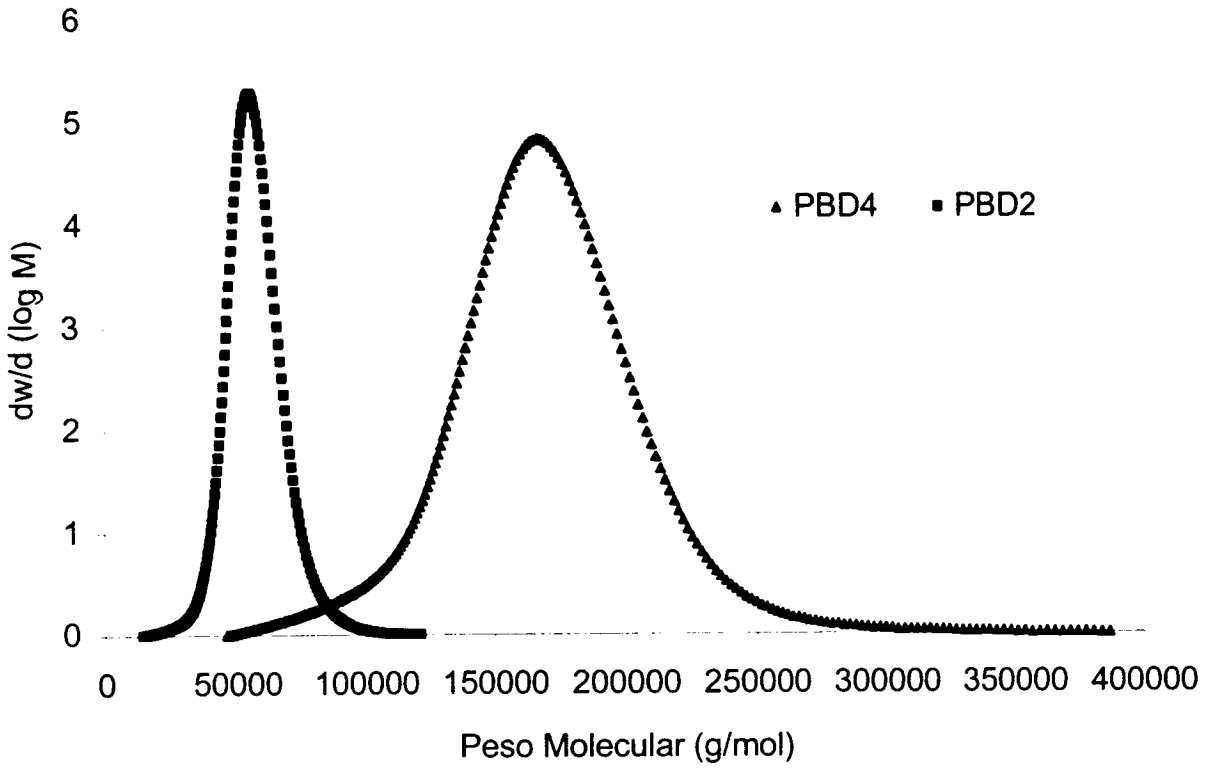


Figura 30.- Distribución de pesos moleculares de polibutadienos sometidos al análisis dinámico mecánico.

El módulo de perdida (G´´) se relaciona con la energía disipada en forma de calor o bien con la respuesta viscosa del material, mientras que el módulo de almacenamiento (G´) se relaciona con la energía que es capaz de almacenar el material o bien con la respuesta elástica del material. En la Figura 31 se muestran los datos de la caracterización reológica para las muestras PBD2 y PBD1F las cuales corresponden a un polibutadieno antes y después del proceso de desprotección, respectivamente.

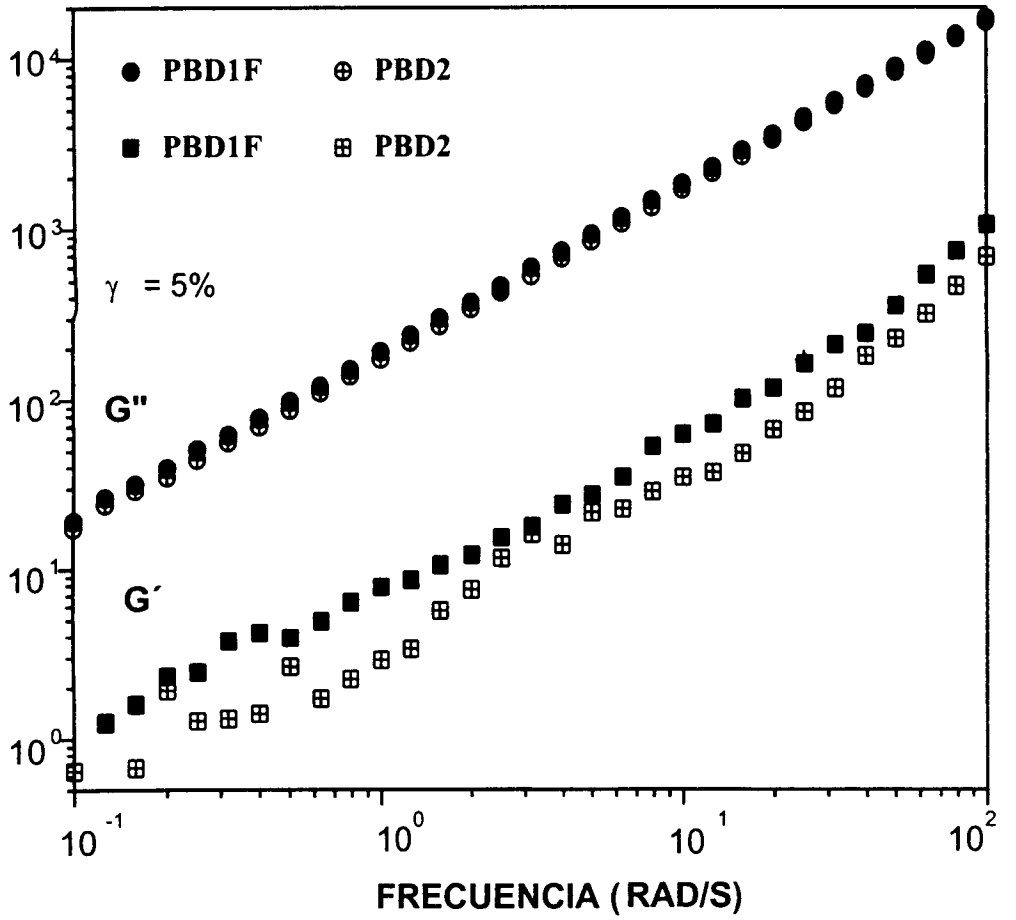


Figura 31. Datos del análisis dinámico mecánico obtenidos para un polibutadieno antes y después de la desprotección con Mn = 52.9 x 10^3 g/mol.

Como puede verse en el comportamiento reológico mostrado en la Figura 31 el polímero funcionalizado (desprotegido) presenta valores en el módulo elástico (G´) ligeramente mayores que los del polímero sin funcionalizar. A continuación en la Figura 32 se muestran los datos reológicos, modulo elástico (G´) y modulo viscoso (G´´) para las muestras PBD4 y PBD3F que corresponden a un polibutadieno antes y después del proceso de desprotección, respectivamente.

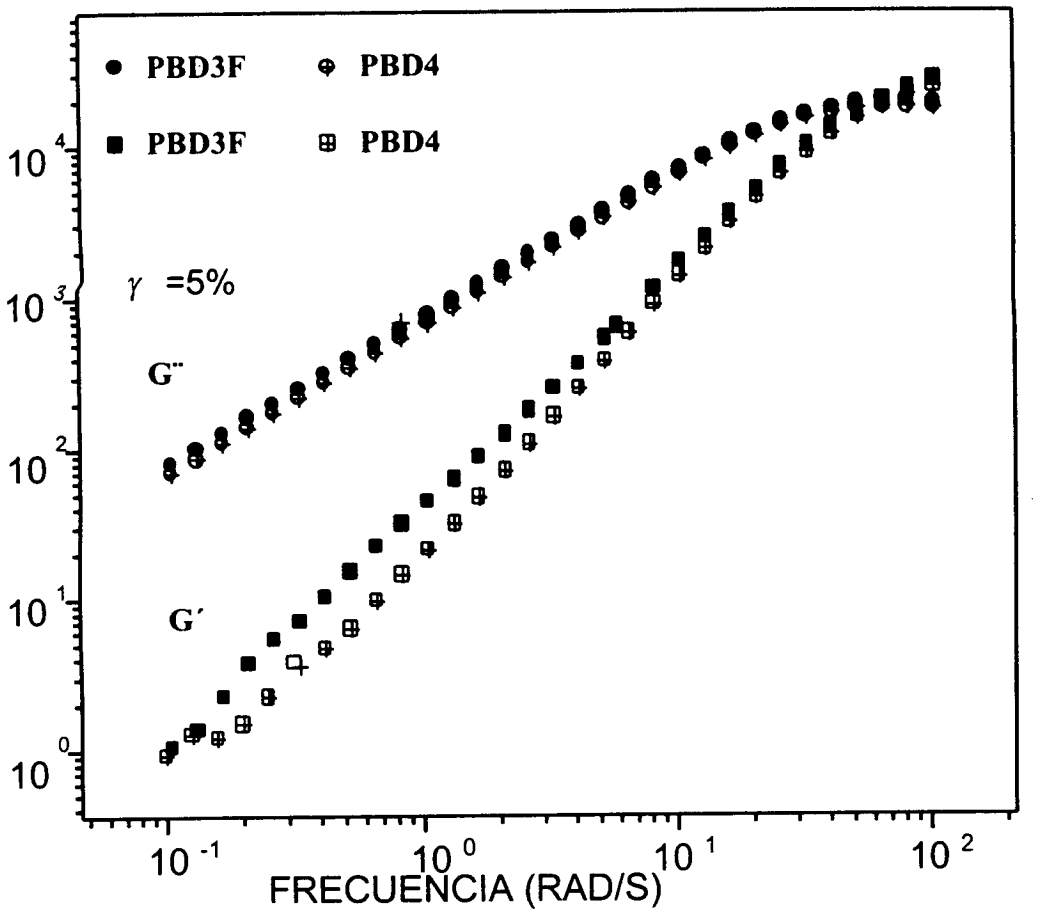


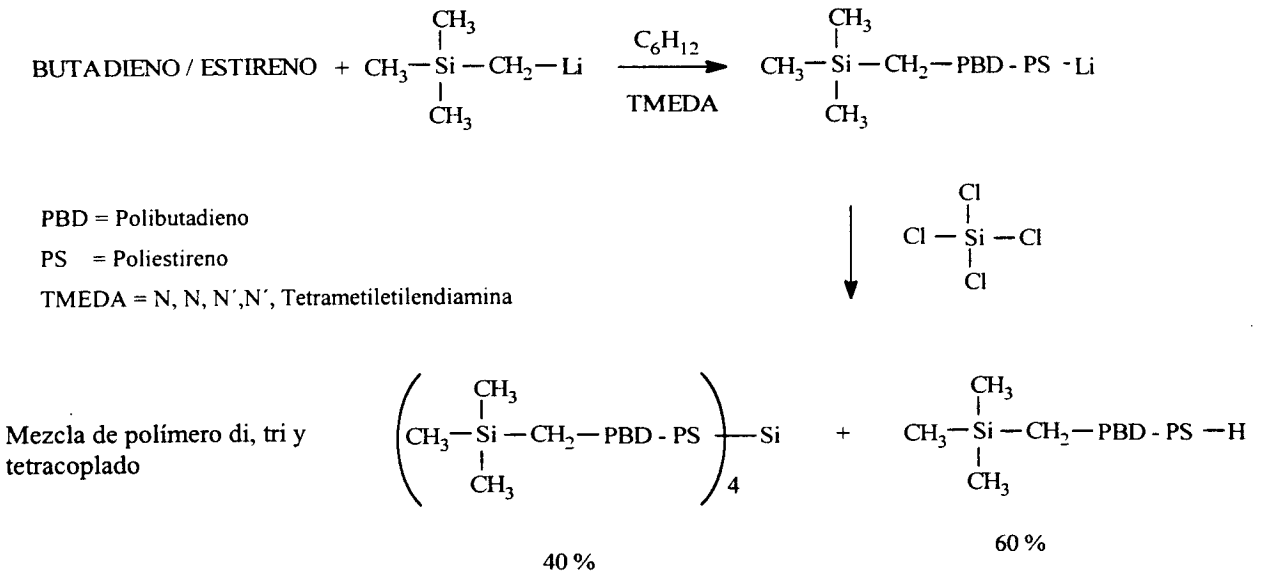
Figura 32. Datos del análisis dinámico mecánico obtenidos para un polibutadieno antes y después de la desprotección con Mn = 151.9 x 10^3 g/mol.

Los resultados muestran diferencias entre los módulos elásticos de productos de pesos moleculares similares, funcionalizados y sin funcionalizar, así como entre productos de pesos moleculares diferentes. Al comparar los productos funcionalizados contra sus contratipos protegidos, se aprecia que los módulos elásticos de los polibutadienos funcionalizados son superiores en todo el rango de frecuencia empleado. Debido a que el análisis reológico se lleva a cabo en estado fundido existe poca evidencia de recuperación elástica y los polímeros exhiben todas las características de un líquido viscoso, lo que equivale a decir que los módulos decrecen con el aumento de temperatura. En este punto las moléculas poliméricas son lo suficientemente flexibles para deslizarse una sobre otra y

rearreglar completamente sus conformaciones. Sin embargo, aún en este estado, las fuerzas de enlace secundarias son importantes. Se prevé que en el caso de los polímeros sin funcionalizar, son las fuerzas de Van der Walls las que se oponen principalmente al deslizamiento de las moléculas. En los productos funcionalizados se tiene, adicionalmente, el efecto de la formación de puentes de hidrógeno, siendo ésto lo que se considera como la causa principal de la generación de módulos elásticos más altos en los polibutadienos hidroxilados. El hecho de que la pendiente de G′ sea más alta en las muestras PBD3F y PBD4, se explica por su mayor peso molecular con respecto a las muestras PBD1F y PBD2. Es importante observar que aún a pesos moleculares altos la presencia de los grupos hidroxilo impacta en la reología de los polímeros. Sería de interés el evaluar este efecto en estudios futuros para un amplio rango de pesos moleculares.

3.13.- DESEMPEÑO EN COMPUESTOS LLANTEROS

Para la evaluación del desempeño de los polímeros funcionalizados en compuestos llanteros se sintetizó un SBR acoplado con tetracloruro de silicio (SB1) cuyas características se muestran en la Tabla 10 y la distribución de pesos moleculares en la Figura 33. El iniciador funcionalizado a evaluar fue el trimetilsililmetilitio y el agente acoplante utilizado fue el tetracloruro de silicio, el que se adicionó en cantidad estequiométrica para sintetizar un producto con 40 % de acoplado, es de importancia mencionar que dentro de ese 40% de acoplado existe una mezcla de polímeros en estrella de cuatro, tres y dos brazos, pero no se determinó el porcentaje de cada uno de ellos debido a que el GPC no los puede separar completamente. La reacción se llevó a cabo en presencia de N,N,N′,N′ tetrametiletilendiamina (TMEDA), con la finalidad de modificar la microestructura de la parte diénica del copolímero. Como ya se menciono anteriormente, este iniciador origina bajos porcentajes de unidades 1,2. Se adicionó TMEDA para sintetizar un producto con 40 % de unidades 1,2, el cual es un polímero útil en compuestos llanteros. La reacción de polimerización se muestra en el Esquema 9.



Esquema 9. Síntesis del copolímero SB1

Tabla 10. Resultados de la caracterización del copolímero SB1.

CARACTERISTICA	DATO
Peso Molecular Lineal (g / mol)	275.5×10^3
Peso Molecular Acoplado (g / mol)	879.0×10^3
Acoplado (%)	40.19
Indice de Polidispersidad	1.42
Estireno Total (%)	9.58
Vinilos (%)	39.28

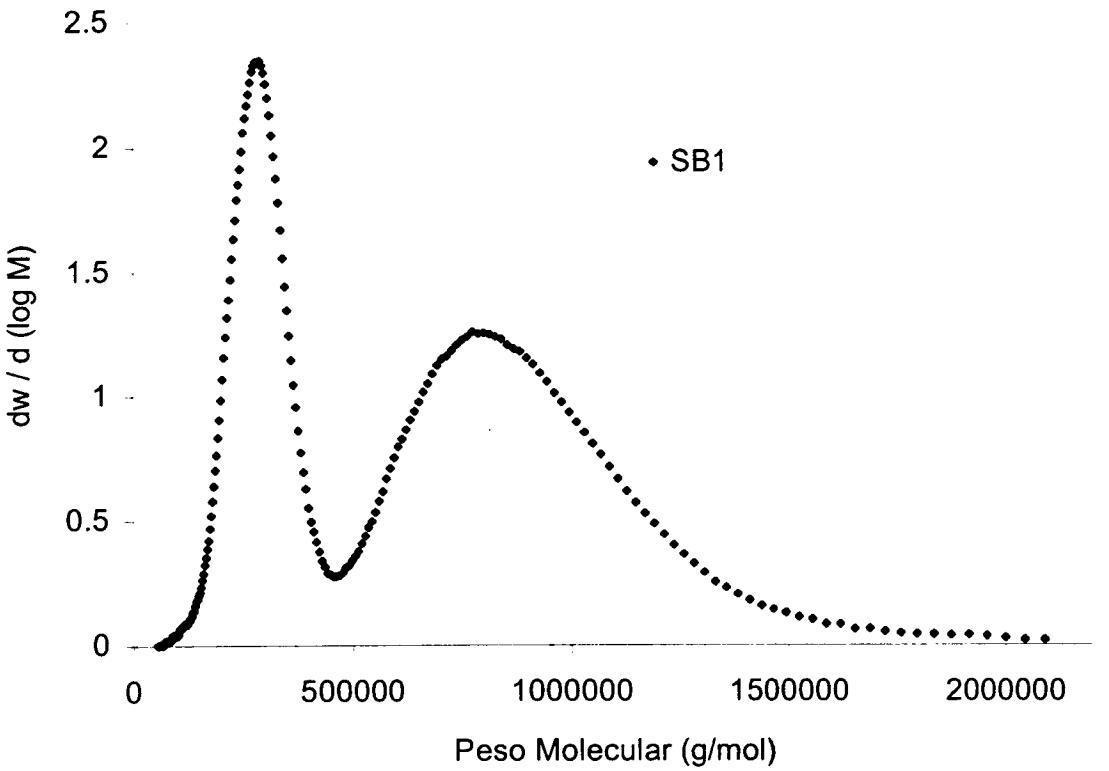


Figura 33. Distribución de pesos moleculares del copolímero SB1.

El copolímero anterior fue comparado contra copolímeros comerciales de Dynasol Elastómeros que de acuerdo a diferentes investigaciones, han demostrado poseer un alto desempeño al disminuir la resistencia al rodado en las llantas. [54, 55] Estos copolímeros tenían la misma estructura y características del copolímero SB1 sintetizado con trimetilsililmetilitio. La diferencia consistió principalmente en el agente acoplante utilizado. En efecto, el polímero SB3 fue acoplado con $SnCl_4$ y el SB2 fue funcionalizado con 4,4'bis-(dietilamino)benzofenona (EAB) y acoplado con $SiCl_4$. En la Tabla 11 se listan las características de los polímeros utilizados.

Tabla 11. Diferencias significativas entre los copolímeros evaluados en compuestos llanteros.

POLIMERO	INICIADOR	ACOPLANTE	GPO. FUNCIONAL
SB1	TMSiMLi	$SiCl_4$	Trimetilsilil
SB2	n-Butilito	$SiCl_4$	EAB
SB3	n-Butilitio	$SnCl_4$	Ninguno

Los copolímeros SB1, SB2 Y SB3 fueron mezclados y vulcanizados de acuerdo a una formulación típica para piso de llanta. La formulación utilizada para elaborar los compuestos llanteros se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Formulación utilizada en los compuestos llanteros.

REACTIVO	phr[1]
Polímero	100
N234 (Negro de Humo)	60
Aceite	10
ZnO	3
Acido Esteárico	2
Azufre	2
Delac NS (Acelerante)	1.25
MBTS (Acelerador)	0.25

[1] Partes por cien de polímero

Los tres copolímeros preparados con la formulación mencionada en la Tabla 12 fueron mezclados en una cámara de mezclado Brabender a 60 °C durante 9 minutos. Después se vulcanizaron en una prensa Noramex a 145 °C durante 35 minutos. Los compuestos vulcanizados fueron caracterizados en un Reómetro Parr Physica utilizando una geometría de barra de torsión a una deformación de 1 % , usando una velocidad de deformación de 10 rad/s y una rampa de calentamiento de 3 °C/min en el rango de –90 a 100 °C.

Según investigaciones llevadas a cabo,[52] la resistencia al rodado y la tracción en húmedo pueden ser relacionadas con las propiedades dinámicas del compuesto formulado, específicamente con la tan δ, la cual es una relación entre el módulo viscoso y el módulo elástico (G´´/G´). Trabajos hechos al respecto por varios investigadores han mostrado que los materiales que tienen un alto agarre en húmedo muestran un valor alto de la temperatura de transición vítrea (Tg) y por lo tanto un valor de tan δ alto, mientras que los materiales que tienen una baja resistencia al rodado tienen un valor bajo de tan δ entre 50 y 80 °C. [52] Estudios recientes han demostrado que la inclusión de grupos funcionales en la cadena polimérica de los elastómeros permite una mejor interacción con los grupos polares que se encuentran en la superficie del negro de humo o la sílica durante el proceso de mezclado.[54] De esta forma se mejoran las propiedades finales del compuesto llantero, tal como la resistencia al rodado. Debido a esto, se evaluó el efecto de la inclusión del grupo funcional del trimetilsililmetilitio en la cadena del polímero para mejorar la interacción con el negro de humo durante el proceso de mezclado. En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos del análisis dinámico mecánico para evaluar la resistencia al rodado de los tres copolímeros.

Tabla 13. Resultados del análisis dinámico mecánico para la resistencia al rodado.

POLIMERO	Tan δ (50 – 80 °C)
SB1	0.095
SB2	0.090
SB3	0.100

En lo que se refiere a la tracción en húmedo, los resultados obtenidos del análisis dinámico mecánico se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados del análisis dinámico mecánico para la tracción en húmedo.

COPOLIMERO	Tan δ
SB1	0.48
SB2	0.63
SB3	0.57

Los resultados de las Tablas 13 y 14 fueron obtenidos de la Figura 34, que corresponde a la gráfica de tan δ contra temperatura obtenida del reómetro.

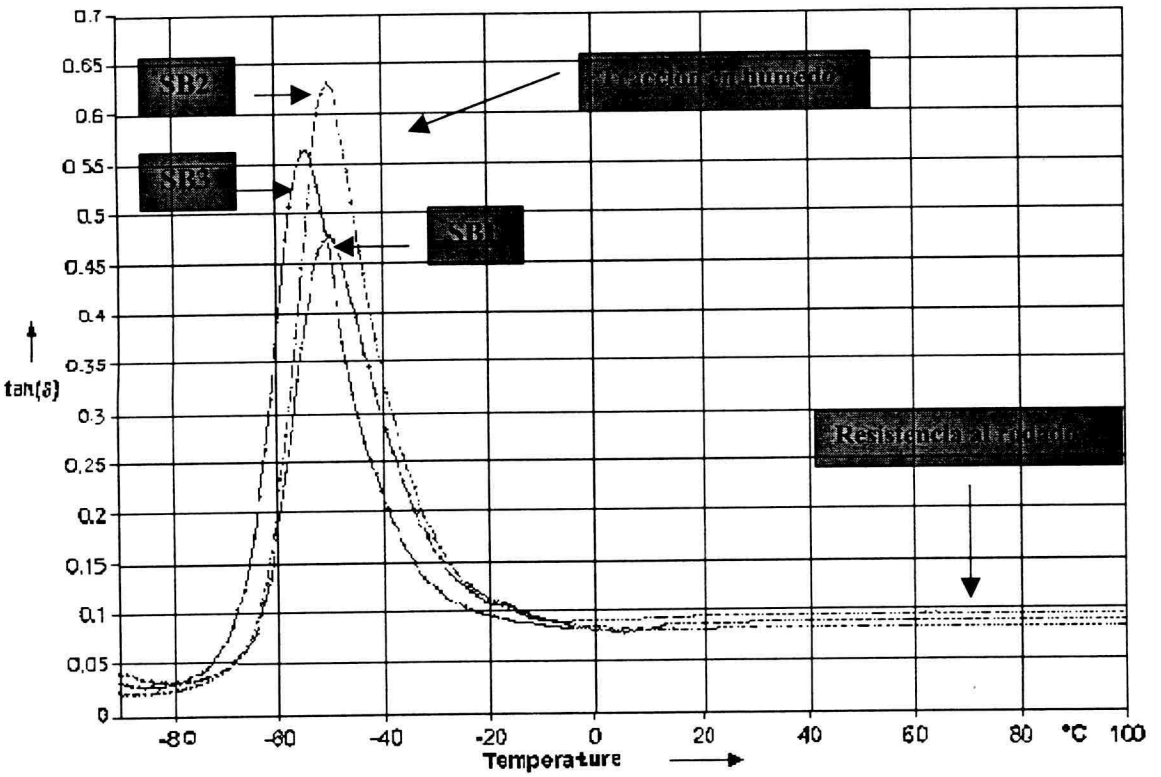
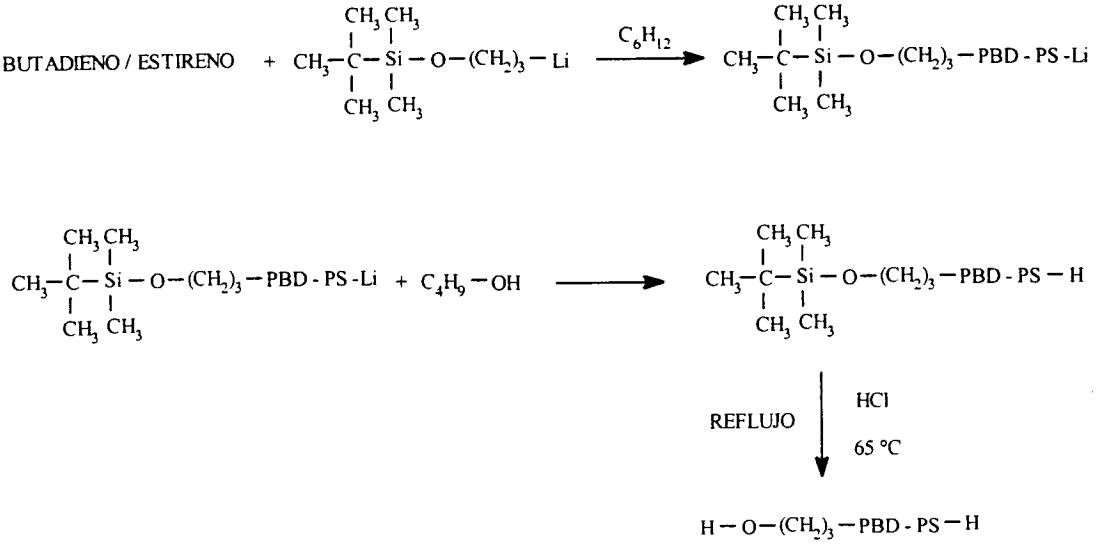


Figura 34. Comportamiento dinámico mecánico de los copolímeros evaluados en un compuesto llantero.

De acuerdo a los datos obtenidos de la Figura 34, el copolímero que tiene el valor más bajo de tan δ en el rango de 50 a 80 °C, es el que esta funcionalizado con EAB (SB2). Al parecer este grupo funcional es el que tiene la mayor interacción con la superficie del negro de humo. El copolímero que menor interacción tiene con el negro de humo es el que se encuentra acoplado con $SnCl_4$ debido al alto valor que presenta de tan δ. Con respecto al copolímero sintetizado con el trimetilsililmetilitio, que es el iniciador a evaluar, éste presenta un valor de tan δ intermedio entre los copolímeros comerciales. Así, el grupo funcional no mejoró en mucho la resistencia al rodado con respecto a los otros copolímeros, pero si fue comparable a la obtenida con los productos de mejor desempeño en el mercado. En lo que respecta a la tracción en húmedo el copolímero sintetizado con trimetilsililmetilitio (SB1) presentó el más bajo desempeño en esta propiedad, como puede verse en el valor bajo de tan δ. Esto no es ningún inconveniente para seguir utilizando este iniciador, ya que la tracción en húmedo se podría mejorar aumentando ya sea el porcentaje de vinilos de la parte diénica del copolímero o bien el contenido de estireno.[11]

3.14.- DESEMPEÑO EN ADHESIVOS

La evaluación del desempeño de los polímeros funcionalizados en adhesivos se llevó a cabo utilizando polímeros sintetizados con 3-*t*-butildimetilsililoxi-1-propilitio como iniciador. Estos fueron funcionalizados con grupos hidroxilo mediante el proceso de desprotección con ácido clorhídrico a 65 °C. Se sintetizaron dos tipos de copolímeros, SB4F y SB5F, con diferentes características y se utilizó una mezcla de los dos para la *elaboración* de los adhesivos. El tipo de polímeros sintetizados y sus porcentajes en la mezcla fue elegido en base a recetas comerciales existentes en el mercado. En el Esquema 10 se muestra el procedimiento llevado a cabo para la síntesis del copolímero SB4F.



Esquema 10. Síntesis del copolímero SB4F

Como puede verse en el Esquema 10 el copolímero SB4F fue funcionalizado con un grupo OH en el extremo de la cadena polimérica. Las características de este copolímero se muestran en la Tabla 15 y la distribución de pesos moleculares en la Figura 35.

Tabla 15. Resultados de la caracterización del copolímero SB4F.

CARACTERISTICA	DATO
Peso Molecular (g / mol)	115.0×10^3
Estireno Total (%)	27.5
Vinilos (%)	8.9

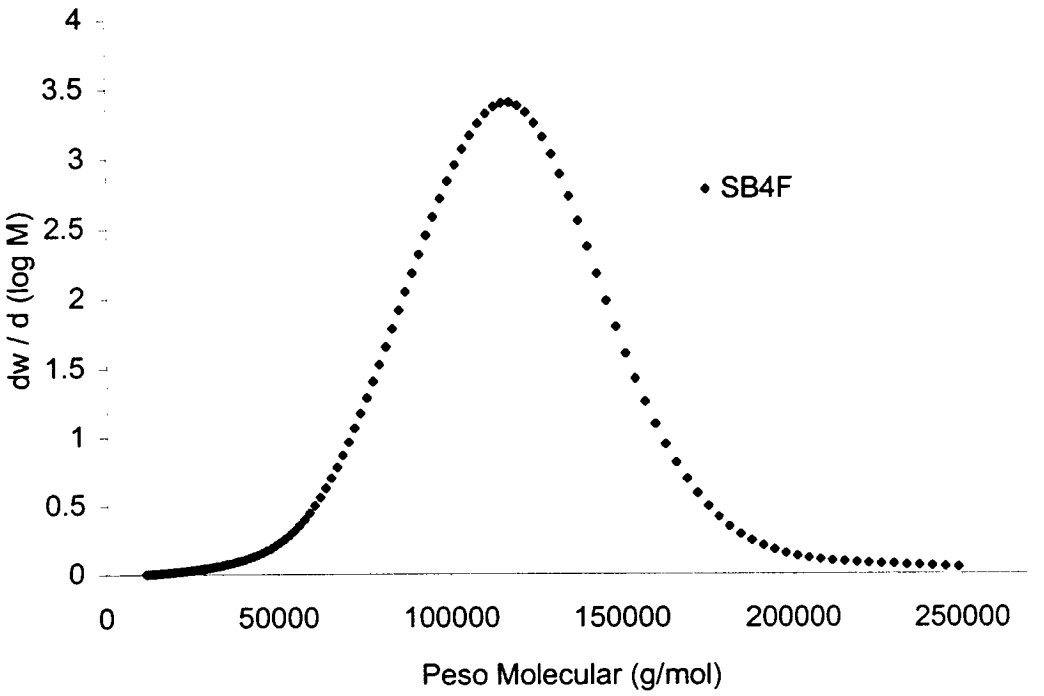
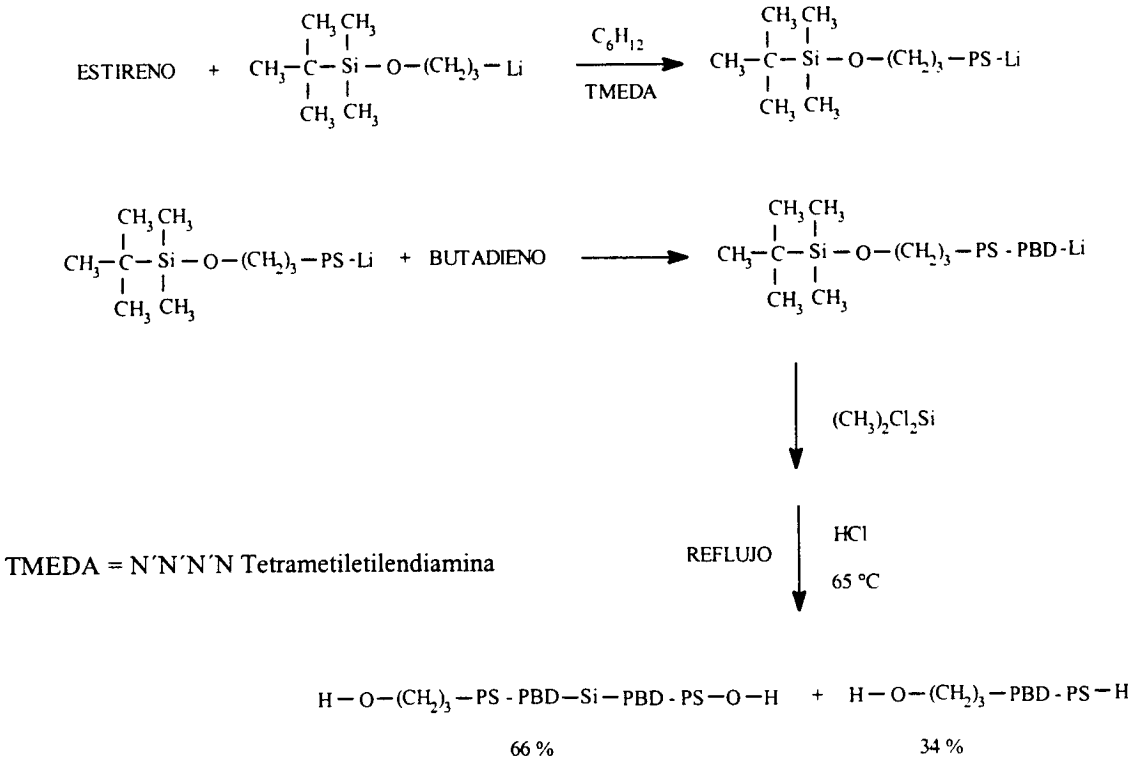


Figura 35. Distribución de pesos moleculares del copolímero SB4F.

El procedimiento para la síntesis del copolímero en bloques SB5F utilizado en la evaluación del desempeño en adhesivos se muestra en el Esquema 11.



Esquema 11. Síntesis del copolímero SB5F.

La síntesis del copolímero SB5F se llevó a cabo en presencia de TMEDA para incrementar el porcentaje de unidades 1,2. Se adicionó una cantidad estequiométrica de dimetildiclorosilano ($(CH_3)_2Cl_2Si$) para obtener un porcentaje de acoplamiento del 66 %. El copolímero SB5F es telequélico ya que el 66 % de las cadenas del polímero tienen dos grupos funcionales OH y el 34 % solo un grupo OH por cadena polimérica. Las características principales de este copolímero se muestran en la Tabla 16 y la distribución de pesos moleculares en la Figura 36.

Tabla 16. Resultados de la caracterización del copolímero SB5F.

CARACTERISTICA	DATO
Peso Molecular Lineal (g / mol)	71.3×10^3
Acoplado (%)	65.57
Estireno Total (%)	39.2
Vinilos (%)	17.6

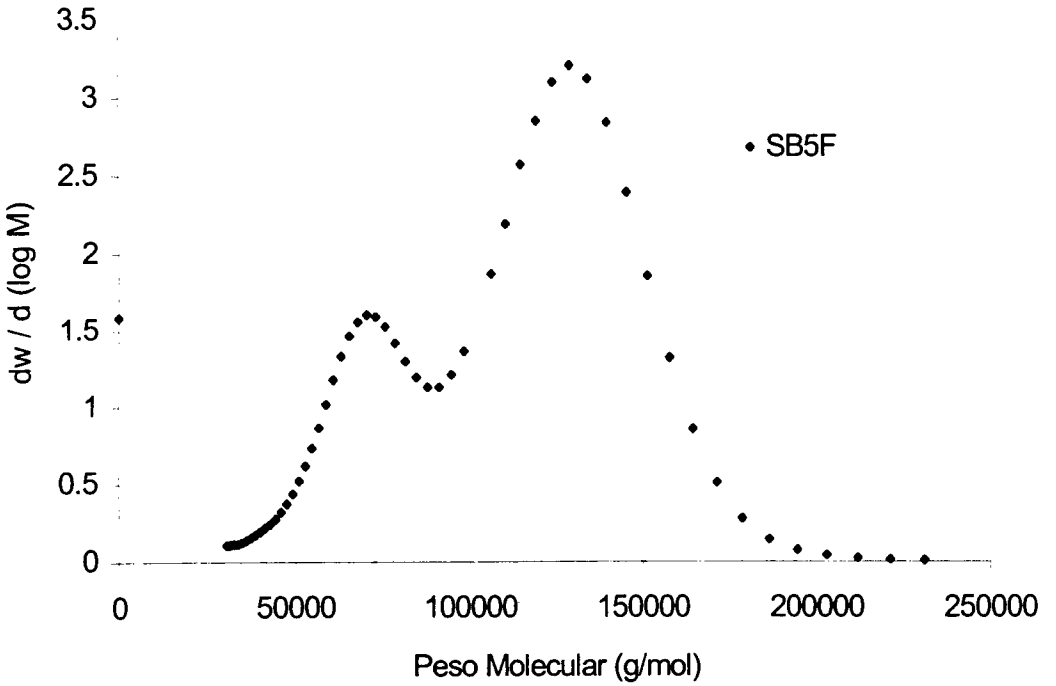


Figura 36. Distribución de pesos moleculares para el copolímero SB5F.

El desempeño de los copolímeros anteriores fue evaluado comparando éstos, con polímeros que poseían la misma estructura y características, pero que no tenían el grupo funcional OH. Esto fue con la finalidad de ver el efecto del grupo funcional en el desempeño de los polímeros funcionalizados en adhesivos hot melt. Se ha reportado que ciertos grupos funcionales presentes en las cadenas poliméricas de los elastómeros utilizados en la formulación de adhesivos, tales como grupos hidroxilo, pueden mejorar la adhesión a algunos substratos polares como el vidrio y la madera, aumentando el valor de la pegajosidad.[62] Los polímeros sin grupo funcional alguno fueron sintetizados utilizando *n* - butilitio como iniciador, el polímero contratipo del SB4F fue identificado como SB6. El contratipo del polímero SB5F se identificó como SB7. Los adhesivos preparados fueron hechos con la formulación mostrada en la Tabla 17.

Tabla 17. Formulación utilizada en la elaboración de adhesivos.

REACTIVO	phr[1]
Polímero	100
Resina (Foral 85)	150
Aceite (Shellflex)	50
Antioxidante (I-1076)	2.5

[1] Partes por cien de polímero

Todos los adhesivos fueron preparados en base a la formulación de la Tabla 17, la diferencia consistió principalmente en los polímeros utilizados para la preparación, ya que en algunos casos se utilizaron solo polímeros sin funcionalizar y en otros se utilizó una mezcla de ambos. Las formulaciones preparadas para la evaluación de los polímeros funcionalizados se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Formulaciones preparadas para la evaluación en adhesivos.

FORMULACION	POLIMERO
F1	SB6 / SB7 (40/60)
F2	SB6 / SB4F (40/60)
F3	SB4F / SB5F (40/60)

Las formulaciones anteriores fueron evaluadas para determinar la pegajosidad, que es una medida de la adhesividad hacia algún substrato. Esta prueba se llevó a cabo en el equipo Chem Instruments No. 001962, utilizando un lazo con dimensiones de 2.5 cm de ancho y 5 12.5 cm de largo de una película Mylar® impregnada con adhesivo, el cual se adhiere a un panel de acero inoxidable y se mide la fuerza requerida para despegar el lazo. Por cada formulación se analizaron cuatro lazos . Los resultados promedio obtenidos de la caracterización se muestran en la Figura 37.

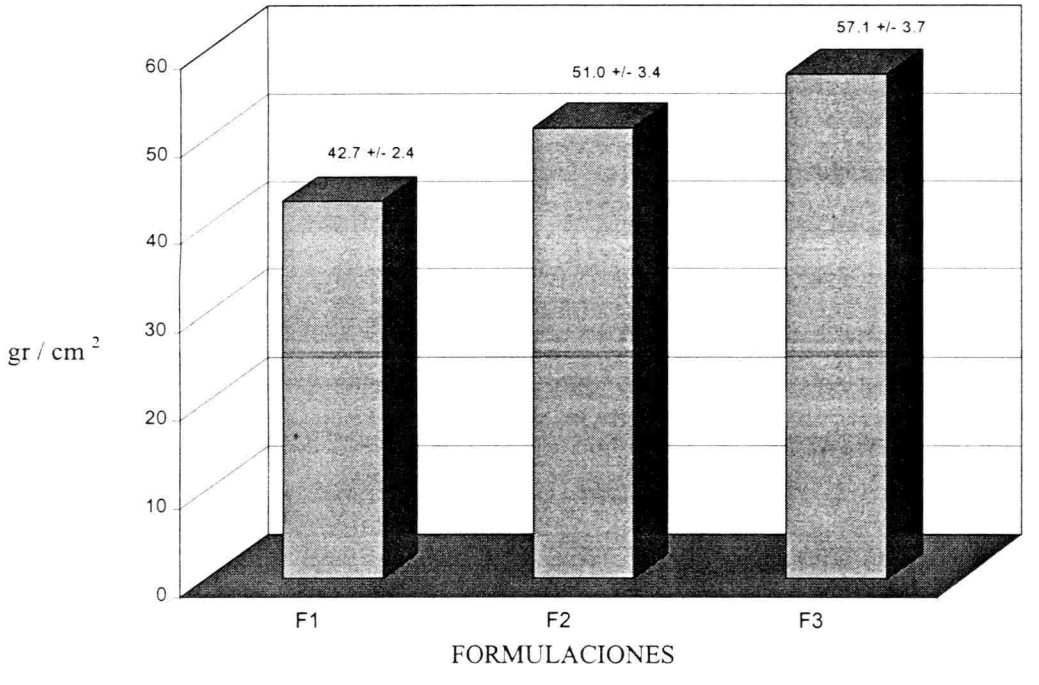


Figura 37. Resultados de pegajosidad obtenidos para cada formulación.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Figura 37, la formulación F1 la cual corresponde a un adhesivo elaborado con polímeros sin funcionalizar, presenta el menor valor de pegajosidad. En cambio, los adhesivos que fueron preparados con polímeros funcionalizados (grupos hidroxilo) presentan valores más altos de pegajosidad. La formulación F2, la cual utilizó solo un polímero funcionalizado que fue el SB4F (monofuncional) presentó un incremento del 19 % de pegajosidad con respecto a la formulación en la que no se utilizaron polímeros funcionalizados (F1). Al evaluar la formulación F3 en la cual se utilizaron dos polímeros funcionalizados, el SB4F (monofuncional) y el SB5F (difuncional), se observó un incremento del 33 % en la pegajosidad. De acuerdo a los resultados obtenidos, la presencia de los grupos hidroxilo en las cadenas del polímero mejoran las propiedades adhesivas de los compuestos formando puentes de hidrógeno.[62] En lo que respecta a las propiedades de fuerza de pelado y fuerza de sostenimiento de los adhesivos evaluados, no se observaron efectos importantes en cuanto a la mejora de estas propiedades, al contrario, se observó una disminución de la fuerza de sostenimiento. Estos resultados no son definitivos ya que se requiere hacer un estudio más profundo acerca de estas propiedades, pero este estudio se encuentra fuera del alcance de este trabajo de tesis. Sin embargo, el solo hecho de haber observado un incremento en la pegajosidad indica que la presencia de los grupos hidroxilo en el polímero, imparten una mejoría en la propiedad de pegajosidad, por lo que la utilidad del uso de polímeros funcionalizados en este tipo de aplicaciones ha quedado demostrada.

IV .- CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, los grupos protectores de los iniciadores fueron estables a lo largo de las reacciones de polimerización, sin ocasionar ninguna reacción secundaria como reacciones de transferencia de cadena o de terminación.

La diferencia observada en las reactividades de los iniciadores TBDMSPLi Y TBPLi respecto al *n*- butilitio es pequeña, por lo que se puede decir que estos iniciadores con grupos protegidos podrían ser susceptibles de usarse en procesos comerciales. Mientras que el TMSiMLi presentó una reactividad mucho menor con respecto a los demás iniciadores debido principalmente a la mezcla de estados de agregación, tetraméricos y hexaméricos en que se encuentra. En general las reacciones llevadas a cabo con los iniciadores evaluados generaron polimerizaciones vivientes, como se pudo constatar con las distribuciones de peso molecular estrechas, la evolución del peso molecular en forma lineal con respecto a la conversión y con la posibilidad de predecir el peso molecular del polímero en base a la estequiometría de la reacción (Mn = gr. monómero/moles de iniciador).

La microestructura producida por los iniciadores funcionales fue similar a la obtenida cuando se utiliza *n*-butilitio como iniciador.

De las reacciones de desprotección llevadas a cabo para generar el grupo funcional hidroxilo en los polímeros, las que presentaron mejores porcentajes de desprotección fueron las que utilizaron ácido clorhídrico y ácido metanosulfónico, ya que se alcanzaron niveles de desprotección del 92-98 %. En cuanto a las desprotecciones llevadas a cabo con la resina de intercambio iónico (Amberlyst 15®) y Nalco 8103®, los rendimientos fueron bajos, esto debido principalmente a los tiempos largos necesarios para llevar a cabo la reacción y a la necesidad de un reactivo más ácido que catalizara la reacción, respectivamente.

Por lo que respecta al análisis dinámico mecánico y a la caracterización térmica de los polímeros antes y después del proceso de desprotección, los polímeros desprotegidos (funcionalizados) presentaron valores del módulo elástico superiores. Se prevé que en el caso de los polímeros protegidos (sin funcionalizar), son las fuerzas de Van der Walls las que se oponen principalmente al deslizamiento de las moléculas. Mientras que en los polímeros desprotegidos se tiene, adicionalmente, el efecto de la formación de puentes de hidrógeno, siendo ésto lo que se considera como la causa principal de la generación de módulos elásticos más altos. En los resultados de la caracterización térmica, los polímeros protegidos y

desprotegidos no presentaron diferencias significativas, obteniéndose polibutadienos con Tg´s de – 93 °C, y en el caso de los copolímeros en bloques estireno-butadieno, se presentaron dos Tg´s, la del bloque de poliestireno de 102 °C y la del bloque de polibutadieno de – 93°C .

En cuanto a la evaluación del desempeño de los iniciadores en aplicaciones llanteras y en adhesivos, los copolímeros sintetizados con TMSiMLi presentaron valores de resistencia al rodado comparable a la obtenida con los productos de mejor desempeño en el mercado. Aunque la tracción en húmedo no se vió mejorada, al contrario hubo un decremento de ésta, *ésto no es* un impedimento para usar este iniciador, ya que la tracción en húmedo se puede mejorar aumentando el contenido de estireno o el porcentaje de microestructura vinílica 1,2. Por último, los adhesivos preparados con copolímeros funcionalizados con grupos hidroxilo presentaron valores de pegajosidad superiores a la de los adhesivos preparados con polímeros sin funcionalizar. Este aumento se debió principalmente a la formación de puentes de hidrógeno entre el adhesivo y el substrato. Solo queda por concluir que los tres iniciadores evaluados reunieron los requisitos necesarios para ser utilizados en la síntesis de elastómeros. Así mismo, se presentó una mejoría en el desempeño de los polímeros funcionalizados en las diferentes aplicaciones a las que fueron sometidos, lo que hace a estos iniciadores susceptibles de utilizarse en polimerizaciones aniónicas llevadas a cabo en procesos industriales.

REFERENCIAS

1. Hsieh H. L. In *Applications of Anionic Polymerization Research*; American Chemical Society : Washington, DC, p 28,1996.
2. Ziegler K., *Angew Chem.* **49**, 499, 1936.
3. Dunbreer R. F., *Synthetic Rubber,* G. S. Whitby Ed, Wiley, New York, 1954.

4.- Fontanille. M, In *Comprehensive Polymer Science,* Pergamon Press, Great Britain **3**, 365, 1989.

5.- Quirk.R. P. and Hsieh L. H., *Anionic Polymerization, Principles and Practical Aplications,* Marcel Dekker , New York, 1996.

6.- Morton. M., *Anionic Polymerization,* Academic Press, New York, 1983.

7.- Rempp P. and Merrill W. E., *Polymer Synthesis,* Huthig and Wepf Verlag, Berlín, 1986.

8.- Alexander I.A. and Bywater. S., *J. Polym. Sci. A*1 **6**, 3407, 1968.

9.- Quirk R. P. and Mcfay D., *J. Polym. Sci. , Polym. Chem. Ed.* **19**, 1445, 1981.

10.- Antkowiak. T. A, Oberster. A. E. and Halasa A. F, *J. Polym. Sci., Part A*-1 **10**, 1319, 1972.

11.- Aggarwal S. L., Hargis T. G. and Livgini R. A., *Advances in Elastomers and Rubber Elasticity,* J. Lal and J. E. Mark Eds., Plenum, New York, 1980.

12.- Stumpe Jr. N. A. and Wilder C. R. , Report Research and Development No. 7206-75, 1975; Phillips Petroleum Company.

13.- Farrar R.C., IUPAC Meeting, Rio de Janeiro, Brasil, 1974.

14.- Bauer B. J. and Fetters L. J., *Rubber Chem. Technol.* **51**, 406, 1978.

15.- Railsback H. E., Baird C. C., Haws J. R. and Wheat R. C., *Rubber Age* **94**, 383, 1964.

16.- Anderson W.S. , U. S. Patent 3 763 044, 1975.

17.- Holden G., Legge N. R., Quirk R. P., Schroeder H. E., *Thermoplastic Elastomers,* Hanser Publishers, Munich, 1996.

18.- Kraus G. and Rollmann K. W. Report Research and Development No. 8321-79, 1979 Phillips Petroleum Company.

19.- Kraus G., Rollmann K. W. and Gray R. A. Report Research and Development No. 8229- 79,1979, Phillips Petroleum Company.

20.- Crouch W. W., *Rubber Plastics Age* **42**, 276, 1961.

21.- Sayles D. C., *Rubber World* **2**, 89, 1965.

22.- Reza A. In *Functional Polymer Synthesis and Applications*, American Chemical Society, Washington DC, p 699, 1996.

23.- Quirk R. P., Jang S. H., Han K., Yang B. R. and Lee Y., In *Functional Polymers Modern Synthetic Methods*, American Chemical Society, Washington DC, p 71, 1997.

24.- George O. , *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, New York, 1986.

25.- Polmanter K. E., In *Handbook of Elastomers New developments and Technology*, Marcel Dekker , New York, p 551,1988.

26.- Polmanter K. E., *Rubber Chem. Technol.* **54**, 1051, 1981.

27.- Saam J. C , Graiver D. and Baile M., *Rubber Chem. Technol.* **54**, 976, 1981.

28.- Gregoris D. E, Russel G. A and Andrade J. D., *Polymer* **19**, 1279, 1978.

29.- Refojo M. F. and Yasuda Y., *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 24, 1965.

30.- Wichterle. O. and Chromecek R., *J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed.* **16**, 1677, 1969.

31.- Mikes. O., Strop. P. and Hostomska. Z., *J. Chromatogr.* **301**, 93, 1984.

32.- Mikes. O., Strop. P. and Hostomska. Z., *J. Chromatogr.* **261**, 363, 1983.

33.- Kennedy J. P., Feinberg S. C. and Huang S. Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem Ed.* **16**, 243, 1978.

34.- Wondraczek R. H. and Kennedy J. P., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* **20**, 173, 1982.

35.- Takacs A. and Faust R., *Macromolecules* **28**, 7266, 1995.

36.- Li. D. and Faust R., *Macromolecules* **28**, 4893, 1995.

37.- Hadjikyriacou. S. and Faust R., *Macromolecules* **28**, 7893, 1995.

38.- Fetters L. J., *J. Polym. Sci. Part C* **26**, 1, 1969.

39.- Quirk R. P. and Ma J. J., *J. Polym. Sci. , Polym. Chem. Ed.* **179**, 1383, 1978.

40.- Quirk R. P., Yin J. and Fetters L. J., *Macromolecules* **22**, 85, 1989.

41.- Higginson W. C. E. and Wooding N. S., *J. Chem. Soc.* 760, 1952.

42.- Hattori I., Hirao A., Yamaguchi K. and Nakahama S., *Makromol. Chem.* **184**, 1355, 1983.

43.- Quirk R. P. and Kuang J., *Polym. International* **33**, 181, 1994.

44.- Quirk R. P., Yin J., Guo S. H. and Hu X. W., *Rubber Chem. Technol* **64**, 648, 1991.

45.- Schulz D. N., Sanda J. C. and Willovghbi B. G., *Anionic Polymerization,* J. E. McGrath, Ed. American Chemical Society, Washington DC, 1981.

46.- Schulz D. N., Halasa A. F. and Oberster A. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 153, 1974.

47.- Schulz D. N. and Halasa A. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **15**, 2401, 1977.

48.- Hergenrother W. L., Bethea T. W. and Deshak J. M., *U. S. Patent* 5,268,439, 1993.

49.- Quirk R. P., Takizawa T., Lizarraga G. and Zhu L. F., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym Symp.* **50**, 203, 1992.

50.- Quirk R. P. and Lynch T., *Macromolecules* , **26**, 1206, 1993.

51.- Marwed G. W., Eisele U. G. and Summer A. J. M., National Meeting Rubber Division, Cleveland Ohio, October 17-20, 1995.

52.- Studebaker M. C. and Beatty J. R., *Rubber Chem. Technol.* **47**, 803, 1974.

53.- Whelan A. and Lee K. S., *Developments in Rubber Technology-4* , Elsevier Applied Science, New York, 1987.

54.- Nagata N., Kobatake T., Watanabe H., Ueda A., *Rubber Chem. Technol.* **64**, 837, 1987.

55.- Tsutsumi F., Sakakibara M. and Oshima N., *Rubber Chem. Technol.* **63**, 8, 1990.

56.- Wang M. J. and Wolff S., *Rubber Chem. Technol.* **64**, 559, 1991.

57.- Wittccof H. and Bryan G., *Productos Químicos Orgánicos Industriales,* Noriega Limusa México, 1987.

58.- Wuich W., *International Polymer and Technology*, 9, 1982.

59.- Comyn J., *Adhesion Science,* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

60.- Satas D., *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology,* Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

61.- Skeist I, *Handbook of Adhesives,* Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

62.- Graves D. F. and Tondra D. D., *Adhesives Age* **40** , 51, 1997.

63.- Galan C. and Sierra C. A., *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 1263, 1996.

64.- Schwindeman J. A., *U. S. Patent* 5 321 148, 1994.

65.- Schwindeman J. A., *U. S. Patent* 5 567 774, 1996.

66.- Watson S. C. and Eastman J. F., *J. Organomet. Chem.* **9**, 165, 1967.

67.- Monroy V., Del Rayo Salinas M., Leon I., Reporte Investigación y Desarrollo No. 06590, 1985; Industrias Negromex,

68.- Greene T. W. and Wuts P. G., *Protective Groups in Organic Synthesis,* Second Edition, John Wiley and Sons , New York, 1991.

69.- Wetter H. and Oertle K., *Tetrahedron Lett.* **26**, 5515, 1985.

70.- Cunico R. F. and Bedell L., *J. Org. Chem.* **45**, 4797, 1980.

71.- Ederi U., Haffer G., Neef G. and Saver G., *Chem. Ber.* **110**, 3161, 1977.

72.- Schwindeman, J. A., Quirk, R.P., Conrad, W., U. S. Patent 5 910 547, 1999.

73.- Cervantes P., Esquivel A., Flores R., Reporte Investigación y Desarrollo No. 0454-95,1995; Industrias Negromex.

74.- *Standard Test Methods for Rubber Chemical Analysis for Polystyrene Blocks in SBR, ASTM Standard D*3314-92, 9.01, 518, 1995.

75.- Mochel V. D., *Rubber Chem. Technol.* **40**, 1200, 1967.

76.- Frankland J.A., Edwards H.G.M., Jhonson A.F., and Poshyachinda S., *Spectrochimica Acta*, **47**, 1511, 1991.

77.- Ayala J. A. and Zuñiga A., Reporte de Investigación y Desarrollo No. 412012, 1995; Industrias Negromex.

78.- Blanco A. I., Tesis de Maestria, Instituto Tecnológico de Cd. Madero, 1999.

79.- *Test Methods for Pressure Sensitive Adhesive Tapes,* Pressure Sensitive Tape Council (PSTC), Chicago, 1996.

80.- Ziegler K. and Gellert G., *Ann. Chem.,* **567**, 179, 1950.

81.- Lewis H. L. and Brown T. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4664, 1970.

82.- Dean A. J., Lange's Handbook of Chemistry, Colonial Press , New York, 1973.

83.- Carey F. A. and Sundberg R. J., Advanced Organic Chemistry, Part A, Plenum, New York, 1993.