

Saltillo, Coahuila a 8 de noviembre de 2021


### Coordinación de Posgrado

#### Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Tesis preparado por **MARÍA TERESA CÓRDOVA ALONSO** titulado "Estudio Cinético de la Homopolimerización de Dienos y Terpenos Vía CCTP y su Copolimerización Con  $\epsilon$ -Caprolactona A Través de los Mecanismos CCTP/ROP" el cual fue presentado el día 29 de octubre de 2021, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Tesis.


Atentamente,

#### SINODALES




---

Dr. Ricardo Acosta Ortiz  
Presidente




---

Dr. Florentino Soriano Corral  
Secretario




---

Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano  
1er. Vocal



---

Dra. Adali Oliva Castañeda Facio  
2do. Vocal



---


Dr. Sergio Alberto Moctezuma Espiricuetto  
3er. Vocal

#### Vo. Bo. ASESORES



---

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez



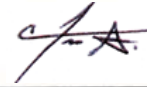
---

Dr. Héctor Ricardo López González

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: MARÍA TERESA CÓRDOVA ALONSO FIRMA



TITULO: "Estudio Cinético de la Homopolimerización de Dienos y Terpenos Vía CCTP y su Copolimerización Con  $\epsilon$ -Caprolactona A Través de los Mecanismos CCTP/ROP",

ASESORES: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA



Dr. Héctor Ricardo López González

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 29 de Octubre de 2021



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Estudio Cinético de la Homopolimerización de Dienos y Terpenos Vía CCTP y su  
Copolimerización Con  $\epsilon$ -Caprolactona A Través de los Mecanismos CCTP/ROP**

***Presentada por:***

**MARÍA TERESA CÓRDOVA ALONSO**

***Para obtener el grado de:***

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

***Asesorada por:***

**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez  
Dr. Héctor Ricardo López González**

**Octubre, 2021**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Estudio Cinético de la Homopolimerización de Dienos y Terpenos  
Vía CCTP y su Copolimerización Con  $\epsilon$ -Caprolactona  
A Través de los Mecanismos CCTP/ROP**

*Presentada por:*

**MARÍA TERESA CÓRDOVA ALONSO**


*Para obtener el grado de:*


**Doctor en Tecnología de Polímeros**


*Asesorada por:*


**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez  
Dr. Héctor Ricardo López González**


**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Ricardo Acosta Ortiz**  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Florentino Soriano Corral**  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano**  
Primer Vocal

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Adali Oliva Castañeda Facio**  
Segundo Vocal

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Sergio Alberto Moctezuma Espiricueto**  
Tercer Vocal

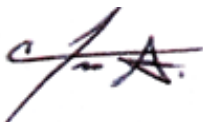
Saltillo, Coahuila

Octubre, 2021

## DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 29 de octubre de 2021



MARÍA TERESA CÓRDOVA ALONSO

Nombre y Firma

## DEDICATORIA

A mis padres Ma. De Lourdes Alonso y Gerardo Córdova Capetillo que a pesar de estar lejos de ellos siempre me apoyaron y creyeron en mí. A mi esposo Yair Agustín de Santiago Rodríguez que tuvo que soportarme cuando las cosas se pusieron difíciles y jamás dejó que me rindiera.



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado una beca, y por los recursos que proporcionó para la realización de mi tesis a partir del proyecto número 258278 “Desarrollo de nuevos materiales poliméricos basados en monómeros de origen renovable vía CCTP y reacciones de transformación”, para el desarrollo del trabajo de doctorado cuyo título es “Estudio Cinético de la Homopolimerización de Dienos y Terpenos Vía CCTP y su Copolimerización con  $\epsilon$ -caprolactona a través de los Mecanismos CCTP/ROP”. Y al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por su apoyo para la realización del proyecto.

A mis asesores, Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez y Dr. Héctor Ricardo López González por su apoyo constante asesoramiento durante todo el doctorado y la preparación de la tesis, además de la confianza que me brindaron durante el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Florentino Soriano Corral, Dr. Ricardo Acosta Ortiz y Dr. Francisco Javier Enríquez Medrano por sus valiosas observaciones y sugerencias que me hicieron durante la revisión de la tesis, con lo cual me hacen crecer profesionalmente.

Al personal de la planta piloto 2, en especial al Ing. Ricardo Mendoza Carrizales y el Dr. José Alejandro Díaz Elizondo por el apoyo en el laboratorio, planta piloto y en el manejo de los equipos y reactivos.

Igualmente quisiera agradecer a la gente que me apoyo durante mi estancia en la Universidad Federal de Rio de Janeiro, especialmente al Dr. Jose Carlos Costa da Silva Pinto por aceptarme en su grupo de trabajo y apoyarme en todo lo necesario para el desarrollo de un modelo matemático a partir de los datos obtenidos, a la M.C. Marília Caroline Cavalcante de Sá, por ayudarme desde mi llegada a Rio de Janeiro y por su gran apoyo en el desarrollo del modelo matemático.

Durante el tiempo que duro el proyecto, recibí ayuda de parte de diferentes personas especializadas en diferentes áreas, por tal motivo quiero agradecerle a la Lic. Maricela García Zamora, Ing, Jorge Félix Espinosa Muñoz y M.C. Judith Nazareth Cabello por su ayuda durante la caracterización de mis materiales mediante RMN. Al M.C. Jesús Alfonso

Mercado Silva, LCQ. Ma. Guadalupe Méndez, Myrna Salinas y Alejandro Espinosa por su ayuda en la caracterización por DSC y TGA de los materiales obtenidos. Al Dr. Enrique Díaz Barriga Castro por su ayuda en la caracterización por TEM de los copolímeros obtenidos. A Nancy G. Espinosa Pinales por apoyarme en todo lo referente a trámites requeridos durante la estancia que realice en mi proyecto de doctorado, y con papeleo e información necesaria para terminar el inicio y finalización de mi doctorado.

Gracias a todas las personas que estuvieron apoyándome ya sea directa o indirectamente, ya que sin el apoyo de todo no hubiera sido posible la finalización de esta etapa de mi vida, para poder completar este logro llamado doctorado.



## RESUMEN

El trabajo se divide en tres etapas y un estudio adicional. La primera etapa del trabajo se enfocó a determinar las condiciones molares de aluminio y cloro con respecto al neodimio para la polimerización de isopreno,  $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno por polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP, por sus siglas en inglés “*coordination chain transfer polymerization*”), utilizando el sistema catalítico versatato de neodimio/hidruro de diisobutil aluminio/diclorodimetilsilano ( $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ). Las condiciones molares para trabajar bajo el régimen CCTP fueron  $[\text{DIBAH}]/[\text{NdV}_3]=10\text{-}30$  y  $[\text{Me}_2\text{SiCl}_2]/[\text{NdV}_3]=1$ . Se obtuvieron bajos pesos moleculares (4 a 30 kDa) y dispersidades estrechas ( $\text{Đ}<2$ ). En la segunda etapa del trabajo, se desarrolló un modelo matemático para validar la polimerización vía CCTP utilizando la información cinética de la polimerización de isopreno, obteniendo un modelo que describe el comportamiento experimental de los pesos moleculares y su conversión a través del tiempo; utilizando el lenguaje FORTRAN y el paquete ESTIMA, para la estimación de los parámetros de la polimerización. La tercera etapa se enfocó a validar la factibilidad de sintetizar copolímeros en bloque de forma secuencial del tipo isopreno-co-caprolactona y terpeno-co-caprolactona, a través de los mecanismos secuenciales CCTP para la generación del primer bloque y polimerización por apertura de anillo para la generación del segundo bloque. Adicionalmente, se desarrolló un método de purificación que permitió la separar los copolímeros del homopolímero de policaprolactona y determinar la composición real de los copolímeros sintetizados.

Por último, se realizaron estudios adicionales con el objetivo de obtener una mayor composición de policaprolactona en los copolímeros, utilizando un nuevo sistema catalítico binario versatato de neodimio/dibutilmagnesio ( $\text{NdV}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ ) por polimerización por coordinación y *n*-butil litio por polimerización aniónica. Por dicho sistema catalítico es posible polimerizar terpenos con pesos moleculares de 45 a 600 kDa. Por otro lado, se determinó que el  $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$  por sí solo actúa como catalizador para la polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona. Por aniónica fue posible obtener una composición de policaprolactona en el copolímero por encima del 60% molar, con dispersidades estrechas y bajos pesos moleculares.

## ÍNDICE

I.	INTRODUCCION .....	7
II.	ANTECEDENTES .....	9
2.1	Polímeros bio-basados .....	9
2.2	Los terpenos y su clasificación .....	11
2.2.1	Polimerización de $\beta$ -mirceno y <i>trans</i> - $\beta$ -farneseno.....	12
2.3	Polimerización por coordinación utilizando un sistema catalítico del tipo Ziegler-Natta ternario.....	14
2.3.1	<i>Síntesis del sistema catalítico ternario a base de Neodimio</i> .....	15
2.3.2	<i>Efecto del alquilaluminio</i> .....	17
2.3.3	<i>Efecto del halogenuro</i> .....	18
2.3.4	<i>Mecanismo de polimerización</i> .....	19
2.4	Polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP).....	21
2.4.1	<i>Mecanismo de polimerización</i> .....	21
2.4.2	<i>Condiciones de polimerización</i> .....	23
2.5	Modelado matemático de la polimerización vía CCTP.....	24
2.5.1	<i>Paquete de estimación "ESTIMA"</i> .....	26
2.6	Copolimerización en bloques de terpenos/dienos-co-lactonas.....	27
2.7	Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona por apertura de anillo (ROP).....	30
2.8	Mecanismo y condiciones para la copolimerización vía CCTP/ROP.....	32
2.9	Potenciales aplicaciones de copolímeros terpenos/dienos-co-lactonas .....	33
III.	HIPÓTESIS .....	35
IV.	OBJETIVOS .....	35
4.1	Objetivo general.....	35
4.2	Objetivos específicos.....	36
V.	JUSTIFICACIÓN.....	36
VI.	METODOLOGÍA.....	37
6.1	Materiales y reactivos .....	37
6.2	Monómeros y disolventes .....	37
6.3	Procedimiento de síntesis de homopolímeros terpénicos por CCTP .....	38
6.3.1	Acondicionamiento de material.....	38
6.3.2	Preparación del sistema catalítico .....	39

6.4	Polimerización de isopreno, $\beta$ -mirceno y <i>trans</i> - $\beta$ -farneseno vía CCTP .....	40
6.5	Modelado matemático de polimerización vía CCTP de homopolímeros.....	41
6.6	Procedimiento de síntesis de copolímeros terpénicos/esteres cíclicos por CCTP y ROP .	44
6.7	Técnicas de Caracterización .....	46
6.7.1	Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) .....	46
6.7.2	Resonancia magnética nuclear (NMR) .....	46
6.7.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	47
6.7.4	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	47
6.7.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	47
VII.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	48
7.1	Etapa I: Homopolimerización de isopreno, $\beta$ -mirceno y <i>trans</i> - $\beta$ -farneseno por CCTP.....	48
7.1.1	Efecto de la relación [Cl]/[Nd] en polimerizaciones vía CCTP de isopreno .....	49
7.1.2	Efecto de la relación [Al]/[Nd] en polimerizaciones vía CCTP de isopreno.....	55
7.1.3	Condiciones CCTP para isopreno.....	57
7.1.4	Condiciones de polimerización por CCTP de $\beta$ -mirceno y <i>trans</i> - $\beta$ -farneseno. ....	59
7.1.5	Determinación de microestructura de PI, PMy y PFa .....	66
7.1.6	Determinación de las transiciones térmicas de PI, PMy y PFa.....	69
7.1.7	Análisis termogravimétrico de PI, PMy y PFa.....	70
7.2	Etapa II: Modelado matemático de la polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP).....	72
7.2.1	Variables que influyen en el estudio cinético de la CCTP de isopreno. ....	72
7.2.2	Comparación de resultados simulados y experimentales por CCTP .....	75
7.3	Etapa III: Copolimerización de terpenos con esterres cíclicos a partir de la polimerización de transferencia de cadena coordinativa (CCTP) y apertura de anillo (ROP) .....	79
7.3.1	Homopolimerización de $\epsilon$ -CL con DIBAH .....	80
7.3.2	Copolímero PI- <i>b</i> -PCL, separación de residuos de homopolímeros.....	81
7.3.3	Copolimerización de $\beta$ -mirceno, <i>trans</i> - $\beta$ -farneseno por CCTP con $\epsilon$ -caprolatona por ROP	85
7.3.4	Caracterización de PMy- <i>b</i> -PCL y PFa- <i>b</i> -PCL obtenidos por CCTP/ROP .....	88

7.3.5	Copolimerización aniónica contra copolimerización CCTP/ROP .....	93
7.4	Sistema alternativo para la polimerización de terpenos por CCTP.....	98
7.4.1	Polimerización de $\epsilon$ -CL con $Mg(n-Bu)_2$ .....	99
7.4.2	Polimerización de $\beta$ -mirceno y <i>trans</i> - $\beta$ -farneseno con el sistema catalítico ( <i>n</i> - Bu) <sub>2</sub> Mg/NdV <sub>3</sub> .....	99
VIII.	CONCLUSIONES .....	105
IX.	REFERENCIAS .....	107
X.	ANEXOS .....	115
10.1	ANEXO I: Purificación de solventes y monómeros.....	115
10.1.1	Isopreno .....	115
10.1.2	$\beta$ -mirceno .....	116
10.1.3	Lavado del <i>trans</i> - $\beta$ -farneseno .....	116
10.1.4	Purificación del <i>trans</i> - $\beta$ -farneseno.....	116
10.2	ANEXO II: Reacciones intermedias durante la formación del sistema catalítico de Nd..	117
10.3	ANEXO III: Determinación de microestructura por NMR.....	118
10.4	ANEXO IV: Posibles reacciones generadas durante la copolimerización con Al .....	123
10.5	ANEXO V: Determinación de Np y constantes de $k_p$ y $k_{tr}$ .....	124
10.6	ANEXO VI: Gráficos de resultados de etapa III.....	126
10.7	ANEXO VII: Gráficos de resultados del sistema Alternativo para la polimerización de terpenos por CCTP.....	130
XI.	LISTA DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS .....	134
XII.	ÍNDICE DE FIGURAS .....	136
XIII.	ÍNDICE DE TABLAS .....	139

## I. INTRODUCCION

La necesidad de reducir el consumo de recursos fósiles ha favorecido la aparición de metodologías novedosas para acceder a materiales más respetuosos con el medio ambiente,

incluidos los polímeros bio-basados [1]. En este sentido, los monómeros basados en compuestos renovables pueden reemplazar a los monómeros de butadieno y/o isopreno en la producción de cauchos sintéticos, cuya obtención proviene de fuentes fósiles. Una alternativa es el uso de terpenos, los cuales son hidrocarburos naturales presentes en recursos verdes como resinas vegetales y aceites esenciales [2–5]. Es importante mencionar que la mayoría de los terpenos contienen al menos una unidad de isopreno en su estructura química y, por tanto, se pueden polimerizar por las mismas técnicas de polimerización del butadieno y/o isopreno. Algunos de los terpenos más estudiados, como el  $\beta$ -pineno o el limoneno, son polimerizables principalmente por polimerización catiónica y radicales libres [6–14], lo que resulta en la mayoría de los casos materiales de muy bajo peso molecular. Entre las polimerizaciones de  $\beta$ -mirceno a partir de sistemas catalíticos a base de tierras raras, se encuentra la polimerización por coordinación utilizando sistemas catalíticos a base de neodimio alcanzando conversiones por encima del 90% y pesos moleculares de 8 a 300 kDa.

Por otro lado, los sistemas catalíticos a base de metales de tierras raras para la polimerización de dienos conjugados son altamente estudiados (siendo el butadieno y el isopreno los casos más representativos a nivel académico e industrial), por su alta actividad catalítica y un alto grado de estereorregulación [15–19]. Sin embargo, los polímeros obtenidos utilizando este tipo de sistemas catalíticos se caracterizan por obtener distribuciones de pesos moleculares amplias, como resultado de la formación de múltiples especies catalíticas con diferente actividad y por la irreversibilidad de las reacciones de transferencia de cadena durante la polimerización. No obstante, lo anterior, modificando algunas condiciones de reacción, especialmente las relaciones [co-catalizador]/[catalizador] y [monómero]/[catalizador], ha sido posible cambiar la irreversibilidad de la transferencia de cadena, dando lugar a la polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP) (CCTP por sus siglas en inglés de “*coordination chain transfer polymerization*”). Este mecanismo confiere una característica *quasi*-viviente a la polimerización, dando la posibilidad de sintetizar copolímeros en bloques mediante mecanismos secuenciales. La polimerización vía CCTP de butadieno [20–24] e isopreno [25–27] ha dado resultados prometedores, presentando dispersidades estrechas y una característica *quasi*-viviente durante la polimerización. El potencial de los sistemas catalíticos basados en metales de

tierras raras en polimerizaciones de coordinación regulares (irreversibles) se ha extendido con éxito a la polimerización estereorregulada de terpenos, como el  $\beta$ -mirceno (My) [28–30], *trans*- $\beta$ -farneseno (Fa) y  $\alpha$ -ocimeno (Oc) [31,32].

De acuerdo con lo anterior, se planteó el estudio del sistema catalítico ternario homogéneo basado en versatato de neodimio/hidruro de diisobutilaluminio/diclorodimetilsilano ( $\text{NdV}_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/[\text{Me}_2\text{SiCl}_2]$ ) para la polimerización de isopreno,  $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno, con el objeto de determinar la influencia de las distintas variables de reacción, como las relaciones molares de los reactantes, entre ellas aluminio/neodimio, cloro/neodimio y monómero/neodimio. Asimismo, y mediante el desarrollo de un modelo matemático de la polimerización vía CCTP se pretendió confirmar la reversibilidad de transferencia de cadena. Además, dada la naturaleza *quasi*-viviente del sistema CCTP, se evaluó la síntesis de copolímeros en bloques de forma secuencial a través de los mecanismos secuenciales CCTP/ polimerización por apertura de anillo (ROP).

## II. ANTECEDENTES

### 2.1 Polímeros bio-basados

Los polímeros bio-basados son aquellos que se sintetizan a partir de monómeros obtenidos de fuentes naturales (animal o vegetal) y/o biomasa; es decir, fuentes de origen renovable (de ahí el término bio). Cabe mencionar que los polímeros bio-basados al ser de origen

renovable no implica que deban ser biodegradables, pero se pueden clasificar como bioplásticos de acuerdo con la terminología definida por la norma mexicana NMX-E-260-CNCP-2014 la cual especifica que un bioplástico será aquel que cumpla con los siguientes criterios [33]:

- a) Materias primas de origen renovable y es biodegradable.
- b) Materias primas de origen renovable y no es biodegradable.
- c) Materias primas de origen petroquímico y es biodegradable.

Por otro lado, algunos de los polímeros bio-basados que se generan a partir de monómeros obtenidos de recursos renovables y que requieren un proceso químico para transformarse en polímeros se muestran en la Tabla 1 [34].

*Tabla 1. Polímeros bio-basados.*

<b>Sintéticos</b>
Ácido poliláctico (PLA)
Bio-polipropileno
Bio-polietileno
Poli-Terpenos

El desarrollo de nuevos materiales de origen renovable, ha aumentado en los últimos años con la finalidad de disminuir nuestra dependencia de los recursos fósiles y reducir la emisión de gases de efecto invernadero, o incluso ser neutros en la emisión de carbono. Desde el 2018 la producción de polímeros bio-basados ha ido en aumento y se pronostica un mayor uso para los siguientes años (Figura 1) [35]. Siendo los monómeros terpénicos una de las familias más amplias con un elevado registro de compuestos hasta el 2014, los cuales pueden dar lugar a la generación de homopolímeros y copolímeros bio-basados [36].





## 2.2 Los terpenos y su clasificación

Los terpenos, también llamados isoprenoides se encuentran presentes en los aceites esenciales, responsables del aroma de las plantas y sabor de las frutas, y constituyen el grupo más abundante de aceites esenciales. El término “terpeno” se dio inicialmente a los compuestos aislados de la trementina y posteriormente se utilizó para describir una mezcla de hidrocarburos isoméricos que se encuentran principalmente en las sustancias oleicas provenientes de la savia y tejidos de las plantas. Actualmente los terpenos se definen como hidrocarburos de origen vegetal de cadena abierta y otros cíclicos, así como sus derivados oxigenados (terpenoides); derivados del isopentenil difosfato (IPP) o de su isómero de doble enlace pirofosfato de dimetilalil (DMAPP) (Figura 2) [37–39].

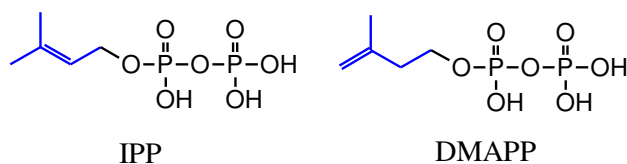


Figura 2. Estructura química del isopentenil difosfato (IPP) y pirofosfato de dimetilalil (DMAPP).

Los terpenos son clasificados según su estructura química y el número de unidades de isopreno que los conforman, de aquí la regla del isopreno que establece que los terpenos se construyen a partir de dos o más unidades de isopreno, utilizada como guía, debido a que no todos los terpenos tienen un contenido de carbono en múltiplo de cinco [37,40]. Los terpenos pueden ser clasificados de acuerdo a la estructura que los conforma, dando lugar a dos grupos:

1. Monoterpenos acíclicos conformados por unidades de isopreno, conteniendo de dos a seis unidades de isopreno, además de poder contener grupos hidroxilos, aldehídos y carbonilo (Figura 3) [37].
2. Monoterpenos cíclicos conformados por unidades de isopreno, conteniendo de dos a seis unidades de isopreno, los cuales se pueden ciclar de varias formas, siendo la estructura cíclica del timol la más común. (Figura 4) [37].

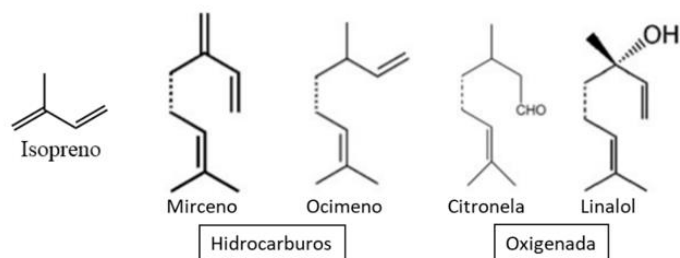


Figura 3. Monoterpenos acíclicos

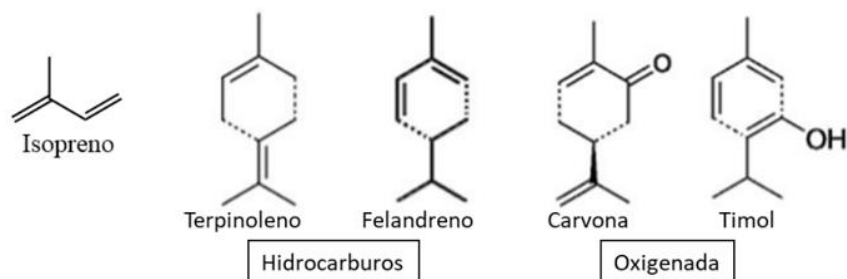


Figura 4. Monoterpenos cíclicos.

El uso de terpenos como monómeros en el área de los polímeros, ha ido en aumento para sintetizar nuevos materiales que puedan sustituir materiales obtenidos de fuente fósil; dando lugar de esta manera a polímeros bio-basados, utilizando monómeros de origen vegetal. Entre los terpenos más estudiados se encuentran el limoneno,  $\beta$ -pineno,  $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno; aunque entre ellos el más abordado ha sido el  $\beta$ -mirceno, por ser uno de los terpenos más versátiles al momento de su polimerización por diferentes vías, destacando los métodos polimerización aniónica, catiónica y por coordinación, mientras que el *trans*- $\beta$ -farneseno se ha polimerizado mayormente por polimerización viviente y recientemente por coordinación [2,13,41–45].

### 2.2.1 Polimerización de $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno

El  $\beta$ -mirceno (My) y *trans*- $\beta$ -farneseno (Fa) son terpenos obtenidos a partir de recursos renovables. El My es uno de los terpenos más importantes, por su amplia disponibilidad en la naturaleza, a nivel industrial este es obtenido por pirólisis del pineno; y se caracteriza por contener en su estructura dos unidades isoprénicas. Mientras que el Fa es obtenido por la fermentación del azúcar extraído de la caña de azúcar a base de ingeniería microbiana; y se caracteriza por contener tres unidades isoprénicas en su estructura (Figura 5) [2,44]. Ambos

terpenos pueden ser polimerizados por diferentes mecanismos de polimerización, obteniendo con cada uno de ellos diferentes topologías, longitudes de cadena, distribuciones de peso moleculares y microestructuras, etc., lo cual tiene un efecto importante sobre las propiedades finales del material.

Al igual que el isopreno (IP), el My y Fa tienen la característica de formar polímeros con diferente microestructura al momento de ser polimerizados, lo cual depende del método de polimerización y los catalizadores y/o iniciadores que se utilicen. Las microestructuras que presentan tanto el polimirceno (PMy) y el polifarneseno (PFa) son: 1,4-*cis*, 1,4-*trans*, 3,4 y 1,2 (vinilo) (Figura 5), cuya proporción determinan las propiedades finales del polímero.

Existen diferentes trabajos donde se reporta la polimerización de My utilizando distintas vías de reacción; entre las más utilizadas se encuentra la polimerización aniónica, mediante la cual se reportan conversiones de monómero por encima del 90%, dispersidades ( $\bar{D}$ ) estrechas y pesos moleculares por encima de 19 kDa, con una formación mayor de microestructuras 1,4 (50%-*cis*/50%-*trans*), y dependiendo del iniciador la formación de microestructura 1,2 y 3,4 puede variar entre 10 y 30%, afectando las propiedades finales del material [41,46–48]. Por su parte, la polimerización en emulsión por la técnica de adición-fragmentación reversible con transferencia de cadena (RAFT) también ha mostrado su eficacia para polimerizar terpenos. Y en este sentido, se ha utilizado para él My en donde tiempos de reacción mayores a 4 horas, permiten obtener PMy de peso molecular mayor a 33 kDa y con composición equilibrada en todas las microestructuras posibles 1,2 (24%), 3,4 (29%), y 1,4 (43% con 50%-*cis*/50%-*trans*) [49]. Por otro lado, la polimerización de My vía RAFT con peróxido de dibenzoilo (BPO) y/o azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciadores, mostraron un efecto sobre las cinéticas de polimerización y la microestructura del polímero final; con conversiones mayores al 55%, con pesos moleculares de 44 kDa y  $\bar{D}$  estrechas (1.3-1.6), mostrando una mezcla de microestructura 3,4 y 1,4 [45]. La polimerización de terpenos utilizando las técnicas mencionadas anteriormente, no permiten tener un control sobre la estereoregularidad del producto final, sin embargo, es posible obtener una  $\bar{D}$  estrecha otorgando un control sobre el peso molecular.

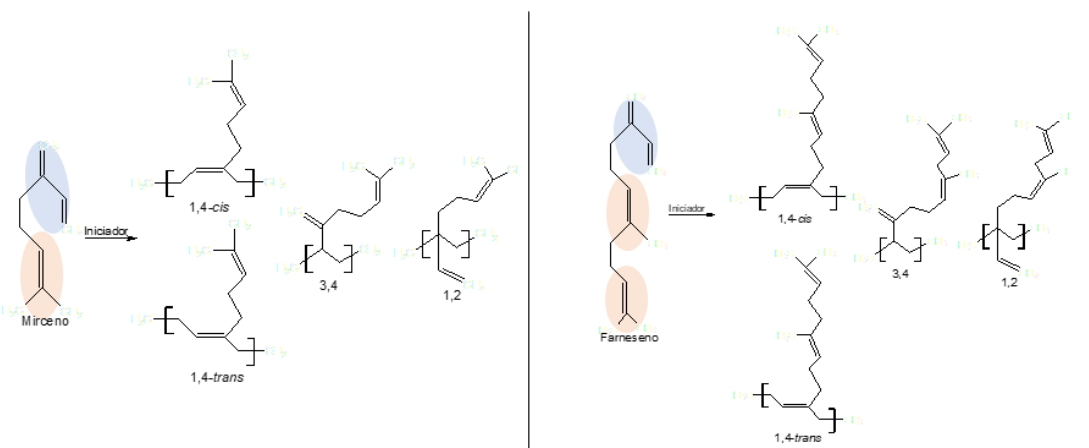


Figura 5. Microestructuras de  $\beta$ -mirceno y  $trans$ - $\beta$ -farneseno.

En cuanto a la polimerización aniónica de Fa, dió como resultados una mezcla de microestructuras 3,4 (39%) y 1,4 (61%), con una baja conversión de 60%, así como bajos pesos moleculares 60kDa, manteniendo  $\bar{D}$  estrechas ( $\bar{D} < 1.5$ ) después de 7 horas de reacción. Otros trabajos reportaron pesos moleculares  $\approx 40$  kDa, con distribuciones estrechas ( $\bar{D} < 1.5$ ), con microestructuras 1,2-vinil por encima del 10% [43,44,48].

Por su parte, a través de la polimerización por coordinación de My con catalizadores a base de metales lantánidos (tierras raras), mostro un adecuado control de la microestructura 1,4 alcanzando altos contenidos de los isómeros 1,4-*cis* o 1,4-*trans*, dependiendo de la modalidad del sistema catalítico (binario o ternario); sin embargo, no posee la capacidad de control sobre el peso molecular, obteniendo dispersidades amplias y pesos moleculares muy diferentes a los teóricos. Para contrarrestar lo anterior, en los últimos años el desarrollo de una técnica de polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP), ha permitido sintetizar polímeros con  $\bar{D}$  estrechas y mejor control del peso molecular, manteniendo una alta microestructura 1,4-*cis/trans*. Sin embargo, este mecanismo de polimerización se ha utilizado principalmente para la polimerización de dienos y olefinas [50–54].

### 2.3 Polimerización por coordinación utilizando un sistema catalítico del tipo Ziegler-Natta ternario

La polimerización por coordinación es un método utilizado en la polimerización de monómeros vinílicos que permite obtener polímeros con una tacticidad y microestructura

específica, entre las características principales de esta técnica se encuentra: i) control estereoquímico y ii) obtención de cadenas lineales. Sin embargo, este tipo de polimerizaciones se realiza ante la presencia de un gran número de especies activas, dando lugar a una dispersidad ( $\bar{M}$ ) amplia en el producto final ( $\bar{M} > 5$ ) [55,56]. De forma general, los catalizadores comúnmente empleados en la polimerización por coordinación para la polimerización de terpenos, son al igual que en los dienos los metales de los grupos 4-8 de la tabla periódica y de la serie de lantánidos y actínidos en combinación con trialquilaluminios y opcionalmente una fuente de halógeno del tipo halogenuro de dialquilaluminio o halogenuro orgánico. Donde los sistemas catalíticos binarios y ternarios a base de neodimio normalmente son solubles en el medio de reacción [57].

### 2.3.1 Síntesis del sistema catalítico ternario a base de Neodimio

Los sistemas catalíticos ternarios a base de neodimio (Nd), están conformados por un tricarbóxilato, trialcoxido o trifosfonato de Nd (precursor catalítico), un compuesto del tipo trialquilaluminio o dialquilmagnesio (activador, scavenger o agente de transferencia de cadena), además de un donador de halógeno, el cual puede ser del tipo organometálico u orgánico. En la Figura 6 se representa el esquema de reacción de un sistema catalítico ternario, donde un ligante carboxilo del precursor catalítico a base de Nd se intercambia con un ligante alquilo del activador, el cual al contener el grupo alquilo-Nd puede intercambiarse con un átomo de halógeno (proveniente de la fuente de halógeno), generando de esta forma una gran cantidad de especies y sitios activos en el sistema [57]. Singaeva reportó una clasificación de estas especies, separándolas en monoalquiladas ( $\text{NdX}_2\text{R}$ ) favoreciendo la generación de la microestructura *cis*, dialquiladas ( $\text{NdXR}_2$ ) inactivas a la polimerización y trialquiladas ( $\text{NdR}_3$ ) favoreciendo la generación de la microestructura 1,4-*trans* (Figura 7) [56].

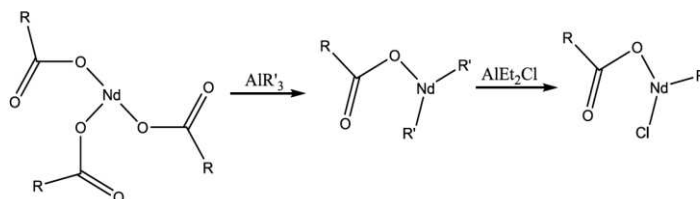


Figura 6. Sistema catalítico ternario a base de carboxilato de neodimio.

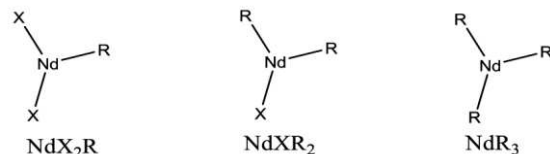


Figura 7. Clasificación de especies en el sistema catalítico ternario según Singaeva.

La generación de especies durante la activación o preparación del sistema catalítico es extensa, y ella depende en gran medida de las relaciones molares que se utilicen de alquilaluminio y halógeno en el sistema. Fischbach y cols. presentaron un esquema de reacciones secuenciales de especies que se pueden generar a partir de la reacción entre versatato de neodimio ( $\text{NdV}_3$ ) con hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH). En el primer paso de reacción se propone la reducción de carboxilato de Nd a alcoholato de Nd, donde el DIBAH tiene la capacidad de transformar los ácidos carboxílicos a los respectivos alcoholes, además de formar alcóxidos de aluminio como otras especies aparte de las obtenidas con Nd, durante la formación del sistema catalítico (Figura 8) [57].

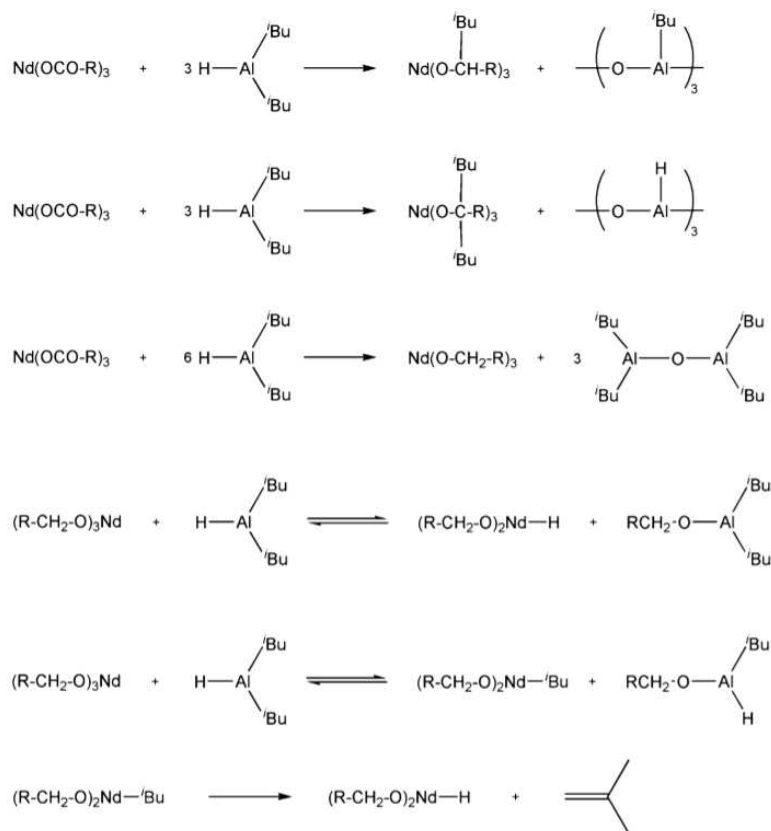


Figura 8. Secuencia de reacciones de Nd+DIBAH [57].

En los sistemas catalíticos a base de Nd, el orden de adición de los reactivos que componen el sistema catalítico tiene un efecto importante sobre la actividad del mismo, así como sobre el grado de microestructura 1,4-*cis* promovido por el catalizador; por ello se han desarrollado dos rutas de preparación del sistema catalítico.

1. *Envejecimiento*: En esta ruta de preparación, los reactivos del sistema catalítico (precursor de Nd, alquilaluminio y fuente de halógeno) se hacen reaccionar en un recipiente bajo atmósfera inerte a una temperatura dada, por un intervalo de tiempo definido, también llamado “tiempo de envejecimiento”. Una vez transcurrido el tiempo de envejecimiento, el sistema catalítico ya activado, se agrega al reactor donde se lleva a cabo la polimerización. Por esta ruta de preparación, el tiempo, la temperatura, así como el tipo de alquilaluminio y fuente de halógeno afectan a la polimerización modificando las propiedades o estructura del polímero [58,59].
2. *In-situ*: Los componentes del sistema catalítico (precursor de Nd, alquilaluminio y fuente de halógeno) se van agregando al reactor con el medio de reacción uno por uno, activándose dentro del mismo y empezando la reacción al momento en que se agrega el monómero [57].

### 2.3.2 Efecto del alquilaluminio

Los co-catalizadores de alquilaluminio son utilizados en exceso molar con respecto a los precursores a base de Nd. La función principal de estos co-catalizadores es reaccionar como precursores para activar al catalizador, como agente de reacción de transferencia de cadena, y como scavenger al eliminar impurezas del medio como la humedad. [57,60]. Los alquilaluminios ( $AlR_3$ ) funcionan como ácidos de Lewis que sustraen halógenos o grupos alquilo del Nd, dejando sitios de coordinación libres en el metal. Existen reportes que indican que los sustituyentes metilo y etilo del co-catalizador, no proveen suficiente solubilidad a las especies activas en disolventes no polares, pero con un aumento de la temperatura puede reducir la asociación de los alquilaluminios, y dar como resultado un mayor poder de alquilación del co-catalizador, de esta forma pueden ser mejor solvatados [61]. Por medio de los alquilaluminios es posible controlar la masa molar mediante el ajuste



de la relación molar de [Al]/[Nd]. Al incrementar la cantidad de co-catalizador se obtiene como resultado una disminución de la masa molar. El cambio de relaciones molares también influye en la velocidad de la reacción de polimerización y en la generación de microestructura 1,4-*cis* [57]. Uno de los compuestos de alquilaluminio que presenta una mayor actividad y control de la masa molar es el hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) (Figura 9). Sin embargo, se ha reportado que únicamente 1/3 de la cantidad total del DIBAH participa en el control de la masa molar, y una posible explicación a este fenómeno es la agregación en forma de trímeros del DIBAH [57,62].

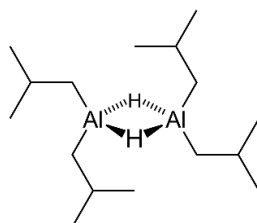


Figura 9. Hidruro de Diisobutilaluminio (DIBAH).

### 2.3.3 Efecto del halogenuro

En la polimerización de dienos y terpenos, los halogenuros más importantes para activar precursores catalíticos de tipo tricarbóxilato de neodimio, son los halogenuros donadores que contienen enlaces Al-X, C-X ó Si-X, sin embargo, los más utilizados son el diclororuro de etilaluminio (EADC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), tricloruro de trietildialuminio (EASC), y diclorodimetilsilano ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ) (Figura 10). Una de las razones para el uso de halogenuros de alquilaluminio es su buena solubilidad en disolventes hidrocarbonados [57]. La adición de un donador de halógeno en la polimerización de dienos con catalizadores Ziegler-Natta aumenta significativamente la actividad catalítica y la estereoregularidad de los polímeros sintetizados, hacia una microestructura 1,4-*cis*, observando el mismo efecto en la polimerización de terpenos [50]. El papel de estos compuestos es la halogenación del metal Nd mediante reacciones de intercambio, donde los halogenuros donadores al coordinarse débilmente con el catalizador, hacen más reactivo al centro metálico de Nd, aumentando al mismo tiempo la estereoregularidad en las polimerizaciones [57].

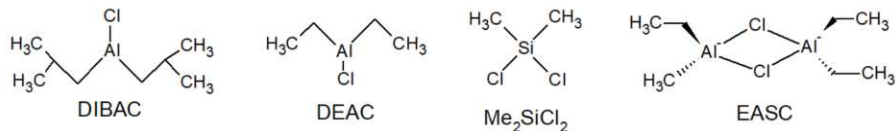


Figura 10. Estructura de diferentes compuestos de halogenuros.

### 2.3.4 Mecanismo de polimerización

El mecanismo de polimerización por coordinación inicia con la preparación del sistema catalítico (Figura 6). El mecanismo de polimerización por coordinación de dienos se adapta a la polimerización de los terpenos acíclicos, la cual consiste en la coordinación del monómero a un metal de transición (Mt) mediante un doble enlace como en caso *trans*- $\eta^2$ , o a través de dos dobles enlaces como en los casos *cis*- $\eta^4$  y *trans*- $\eta^4$ . Un monómero con configuración *trans* (como el ligante *trans*- $\eta^2$  y *trans*- $\eta^4$ ) se inserta entre el enlace metal-carbono y la unidad de monómero insertada gira en torno a su eje central para tomar la estructura  $\eta^3$ -*syn* alílica en el crecimiento de la cadena. Por otro lado, cuando un monómero se coordina con configuración *cis* (como ligante *cis*- $\eta^4$ ) se forma una estructura  $\eta^3$ -*anti* alílica (Figura 11) [62]. En la Figura 11 también se observa que al adicionar un donador de electrones (base de Lewis), éste ocupa un sitio de coordinación, por lo que el monómero únicamente puede coordinarse mediante un solo doble enlace.

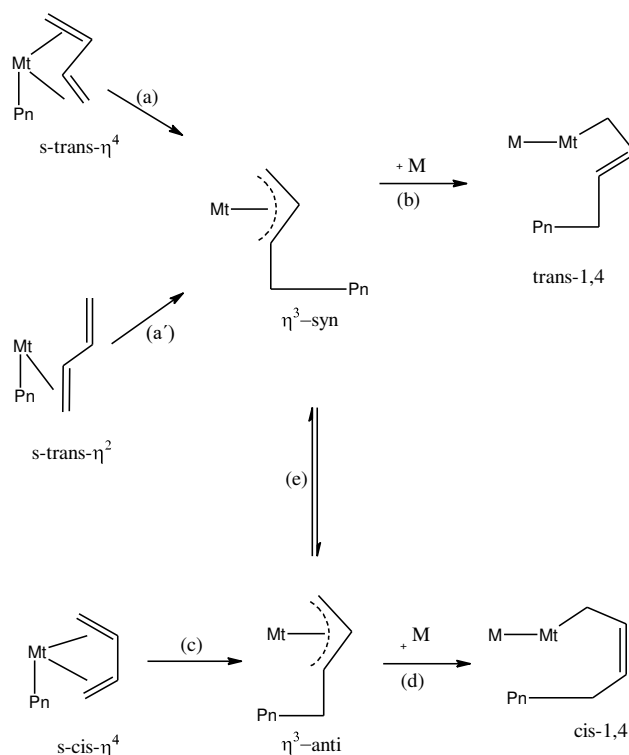


Figura 11. Mecanismo de polimerización por coordinación y formación de unidades cis y trans de polidienos.

En las últimas décadas, se han realizado estudios de polimerización de dienos utilizando diferentes aluminohidruros y halogenuros, y su efecto sobre el peso molecular, la dispersidad y la microestructura final del polímero sintetizado. Diferentes estudios de polimerización por coordinación de dienos examinaron el efecto del alquilaluminio y halogenuro en el sistema catalítico utilizando precursores catalíticos a base de Nd, variando la relación de aluminio/neodimio, halogenuro/neodimio; así como el estudio de diferentes tipos de aluminos y halogenuros [60,63]. En el caso de la polimerización de terpenos por polimerización por coordinación, se han utilizado catalizadores de neodimio y titanio con diferentes alquilaluminios y halogenuros, obteniendo resultados semejantes a la polimerización de dienos, al presentar dispersidades amplias debido al gran número de tipos de especies activas generadas durante la preparación del sistema catalítico, lo cual como ya se mencionó tiene un fuerte efecto sobre la microestructura, el peso molecular y la dispersidad de los polímeros obtenidos [50–52]. Cabe hacer mención que a partir de la polimerización por coordinación se ha desarrollado un concepto para la obtención de polímeros, el cual permite tener un control en la arquitectura molecular hacia a altos

contenidos de microestructura 1,4-*cis* o 1,4-*trans* con una distribución de pesos moleculares estrechas y un control sobre su peso molecular, dicho concepto se conoce como “Polimerización Vía Transferencia de Cadena Coordinativa” CCTP (por sus siglas en ingles de *Coordination Chain Transfer Polymerization*).

## **2.4 Polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP)**

La polimerización vía CCTP es un concepto desarrollado en la polimerización por coordinación en los últimos años, el cual involucra un agente de transferencia de cadena (CTA) que describe que las reacciones de transferencia rápida y reversible de cadenas entre el CTA y un catalizador adecuado. A partir de estas reacciones, se pudo determinar que cuando las reacciones de transferencia de cadena ocurren es lo suficientemente rápido, en comparación con la velocidad de propagación, es posible producir cadenas poliméricas de manera controlada que exhiben masas molares estrechamente distribuidas. Además, de superar el inconveniente económico al permitir el crecimiento de varias cadenas por molécula de catalizador manteniendo las características de una polimerización viviente [62]. Entre las características que presenta la polimerización vía CCTP se encuentran: i) una la alta relación entre el CTA y el catalizador permitiendo que cada molécula del catalizador genere varias cadenas poliméricas, ii) distribución de masa molar estrecha, iii) un incremento lineal del peso molecular con respecto a la conversión, mostrando una característica similar a las polimerizaciones vivientes, iv) la posible preparación de copolímeros en bloque de manera secuencial y v) las cadenas poliméricas contienen un metal de transición a sus extremos permitiendo una mayor funcionalización [62].

### **2.4.1 Mecanismo de polimerización**

La CCTP implica el uso de un catalizador basado únicamente en un metal de transición (especie activa) y CTA generalmente constituido por un alquilo (especie latente) [24,62]. La polimerización por CCTP inicia con la preparación del sistema catalítico, donde el alquilaluminio actúa como el agente de transferencia además de las funciones mencionadas previamente; una vez adicionado el sistema catalítico al medio de reacción, la polimerización se inicia por el intercambio de una cadena polimérica en crecimiento sobre un catalizador (Nd) con una cadena polimérica durmiente, que reside sobre una molécula de

agente de transferencia de cadena (CTA); donde el mecanismo se encuentra en equilibrio dinámico entre la cadena creciente y la de transferencia. Al existir una alta relación molar  $[Al]/[Nd]$ , la cantidad de cadenas por átomo de neodimio se ve incrementada, al generarse una mayor alquilación en el Nd por reducción del carboxilato de Nd a alcóxido de Nd. En CCTP las cadenas de polímero se extienden a través de reacciones de propagación normales (Figura 12), de manera que si la constante de CTA es mayor a la velocidad de propagación, las rutas de terminación por eliminación  $\beta$ -H son despreciable, y el metal catalizará el crecimiento de las cadenas de polímero y la reacción de polimerización dará como resultado polímeros con una distribución de peso molecular estrecha [57,64]. Los catalizadores Ziegler-Natta con estructuras definidas también llamados catalizadores de sitio único, pueden mostrar un comportamiento de transferencia hacia compuestos organometálicos como  $AlR_3$ ,  $MgR_2$ ; resultando en transferencias rápidas y/o reversibles, pudiendo producir altos pesos moleculares. Para polimerizaciones vía CCTP es una gran alternativa el uso de catalizadores Ziegler-Natta para producir polímeros con dispersidades estrechas y altos pesos moleculares a partir del versatato de neodimio [65]. Cabe hacer mención que la CCTP requiere una relación idónea entre el metal y el CTA para generar una transferencia de cadena reversible lo suficientemente rápida y eficiente, y con ello limitar y/o evitar la generación de múltiples especies activas en el sistema, así como la desactivación entre cadenas, como es la vía eliminación  $\beta$ -H [62].

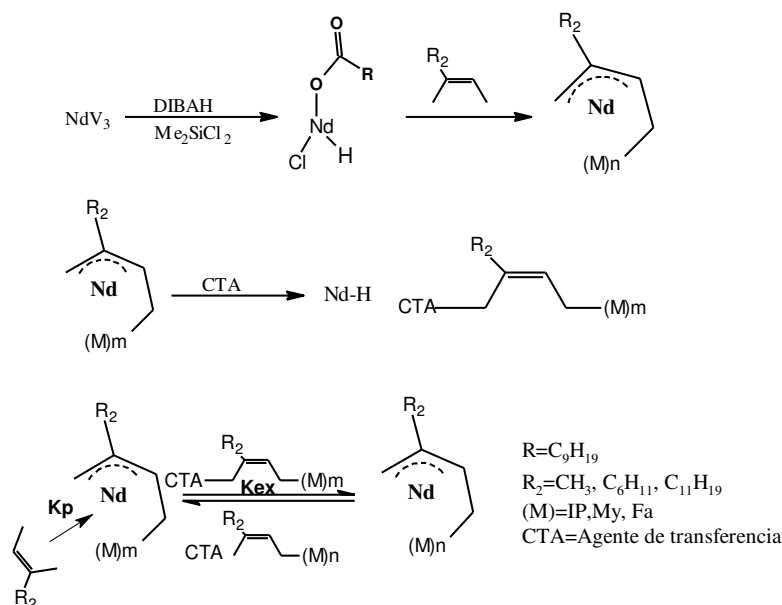


Figura 12. Mecanismo de polimerización CCTP.

#### 2.4.2 Condiciones de polimerización

La polimerización vía CCTP precisa de una combinación adecuada entre la relación molar  $[Al]/[Nd]$ , para permitir una mayor transferencia de cadena reversible entre las cadenas poliméricas en crecimiento y las cadenas poliméricas durmientes, en comparación con la velocidad de propagación de las cadenas poliméricas [66]. Además, otra limitación es la temperatura de polimerización para la obtención de pesos moleculares altos; por tal motivo, las reacciones vía CCTP son llevadas a cabo normalmente a temperaturas inferiores a  $100^\circ C$ , principalmente para evitar la terminación por eliminación  $\beta$ -H [64].

Existen diferentes trabajos sobre la polimerización vía CCTP de dienos y terpenos utilizando catalizadores a base de neodimio, en los cuales se ha estudiado el efecto de la relación molar  $[Al]/[Nd]$ , teniendo como objetivo determinar las condiciones idóneas para operar bajo condiciones de CCTP. En este sentido, Feng Wang y cols. reportan el uso de CCTP para la polimerización de butadieno e isopreno, utilizando versatato de neodimio ( $NdV_3$ ) e isopropóxido de neodimio ( $Nd(O-iPr)_3$ ) como precursores catalíticos, así como diferentes alquilaluminios como CTA's y diferentes fuentes de halógeno [24,67]. Se reportó el uso de relaciones molares  $[Al]/[Nd]$  del orden de 3 a 30, así como relaciones molares  $[Cl]/[Nd]$  entre 2 y 3, observando a través del cambio del peso molecular y su  $\bar{M}_n$ , la capacidad de transferencia de cadena de los alquilaluminio utilizados, concluyendo que la

eficiencia de transferencia disminuye en el siguiente orden:  $\text{AlEt}_2\text{H} \sim \text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H} > \text{AlEt}_3 > \text{Al}(\text{Oct})_3 > \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ , siendo la relación molar ( $[\text{Al}]/[\text{Nd}] = 20$  la más eficiente) y que el co-catalizador  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$  es el más propenso a inducir una reacción de transferencia de cadena reversible. Se encontró también que el donante halogenuro tiene un efecto sobre la dispersidad, observando que el  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  genera una dispersidad estrecha ( $\text{Đ} < 1.5$ ) y que la fuente de halógeno tiene un efecto importante sobre el comportamiento en la transferencia de cadenas en sistemas basados en neodimio [24]. Saliha Loughmari y cols. [42] reportaron la polimerización de  $\beta$ -mirceno, utilizando un catalizador a base de borohidruro de neodimio, activado con *n*-butiletil magnesio (BEM) el cual a su vez actuaba como agente de transferencia, variando la relación  $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$  y la temperatura de polimerización. Los materiales obtenidos se caracterizaron por su  $\text{Đ}$  estrecha ( $\text{Đ} < 1.5$ ) cuando las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  y relaciones de  $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$ ; sin embargo, las conversiones obtenidas fueron menores al 80% [42].

Un punto importante en CCTP es la determinación de las constantes cinéticas involucradas durante la polimerización; especialmente la constante de reacciones de transferencia de cadena, esto con la finalidad de comprobar que esta, es realmente mayor que la constante de propagación. El uso de modelos matemáticos para la obtención de las constantes cinéticas es una opción viable, ya que a través de los modelos cinéticos es posible la esquematización de la cinética de polimerización, y determinar la relación entre variables.

### **2.5 Modelado matemático de la polimerización vía CCTP**

El uso de modelos matemáticos permite sistematizar el conocimiento que se tiene sobre el mecanismo de reacción de un determinado proceso químico, además de tener la capacidad de predecir tanto la velocidad de reacción como la estructura molecular del producto de reacción. En un sentido general, un modelo describe la relación entre distintas variables, las cuales determinan el comportamiento de una reacción. En modelos de reacciones de polimerización, las variables de entrada son las condiciones de reacción; es decir, temperatura, presión, concentración de los reactivos y cualquier otro componente que esté involucrado en la reacción; mientras que las variables de salida están relacionadas con la conversión final, pesos moleculares, dispersidad de la distribución de pesos moleculares



promedio y composición, principalmente. Respecto a los modelos que se relacionan con la polimerización vía transferencia de cadena coordinativa, la mayoría de ellos están enfocados al proceso CCTP de olefinas. No obstante, a continuación, se describen los trabajos más significativos relacionados con el modelado matemático de la polimerización vía CCTP. Por ejemplo, Hustad y cols. propusieron un mecanismo para la copolimerización vía CCTP de etileno y una  $\alpha$ -olefina en condiciones semi-batch, desarrollando un modelo matemático de este mecanismo. Hustad consideró la etapa de transferencia de cadenas reversibles dentro del mecanismo de polimerización (Figura 13), reportando un modelo que predice los pesos moleculares en función a diferentes variables de entrada del reactor, además de incluir la constante de reacción de transferencia de cadena [68]. Por su parte, Yousef y cols. propusieron también un modelo matemático para la copolimerización en semi-batch de etileno y 1-octeno vía CCTP, para determinar la evolución de la microestructura y la cinética en la copolimerización utilizando un modelo basado en la cinética de Monte Carlo (KMC) [66]. Ambos autores consideran la etapa de transferencia de cadenas reversibles entre las cadenas crecientes y las cadenas durmientes, una etapa crucial para el desarrollo del modelo siendo un punto para trabajar bajo este sistema de polimerización.

Recientemente se reportó el desarrollado del modelo matemático de la polimerización vía CCTP para isopreno, utilizando un sistema catalítico ternario a base de neodimio; en este trabajo se propone un mecanismo cinético donde se estiman los parámetros cinéticos, permitiendo describir la trayectoria de las conversiones y los pesos moleculares [69].

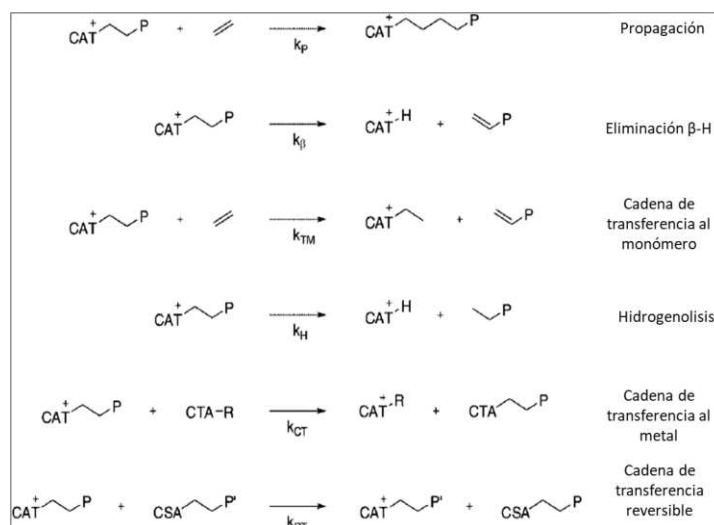


Figura 13. Mecanismo de copolimerización de etileno/  $\alpha$ -olefina por CCTP.

### 2.5.1 Paquete de estimación “ESTIMA”

El uso de paquetes computacionales para el desarrollo y solución de modelos matemáticos es ampliamente utilizado, desde la resolución de ecuaciones hasta la solución del modelo. El paquete ESTIMA normalmente es utilizado para la estimación de parámetros de modelos matemáticos donde se usa un método híbrido de optimización implementado en Fortran. Paquete desarrollado por el equipo de trabajo de ENGEPOL de la Universidad Federal de Rio de Janeiro, Brasil. El paquete ESTIMA utiliza un método híbrido de optimización, iniciando con la minimización de la función objetivo aplicando el método Particle Swarming Optimization (PSO), algoritmo creado por James Kennedy y Russell Eberhart, el cual consiste en encontrar la solución óptima en un espacio de búsqueda, por medio de un intercambio de información entre los individuos presentes en una población (Figura 14) [70,71]. Este es un algoritmo muy prometedor para resolver problemas de optimización, ya que hace pocas o ninguna suposición sobre el problema a optimizar y puede buscar soluciones candidatas en grandes espacios.

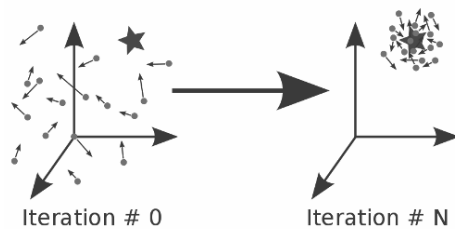


Figura 14. Esquematización Particle Swarming Optimization (PSO).

Posteriormente se utiliza el algoritmo de Gauss-Newton para resolver problemas de mínimos cuadrados no lineales, utilizando el factor de aceleración de convergencia de Law & Bailey, en donde se realiza una regresión no lineal de los datos experimentales en relación al modelo propuesto, este combina variables y parámetros independientes, con el fin de ajustar estos datos al modelo mediante un método de aproximaciones sucesivas [72]. A partir de lo anterior y tomado la hipótesis de un modelo perfecto y un experimento bien diseñado, la diferencia entre el valor experimental y el calculado debe ser cercano a cero.

Para evitar problemas numéricos por diferencias en la magnitud de los valores de los parámetros, y minimizar la alta correlación entre los parámetros de la ecuación de Arrhenius, ESTIMA utiliza la ecuación de Arrhenius en forma de la ecuación 1 [73].

$$k = \exp\left[A + B \left(\frac{T-T_0}{T}\right)\right] \quad (1)$$

$$k_{T_0} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)$$

(2)

$$A = \ln(k_{T_0}) = \ln(k_0) - \frac{E}{RT_0}$$

(3)

$$B = \frac{E}{RT_0}$$

(4)

donde E representa la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado intermedio (energía de activación);  $k_0$  es la frecuencia de colisiones entre los reactivos (factor pre-exponencial); R corresponde a la constante de los gases ideales (considerada  $R=8.314$  J/mol·K);  $k_{T_0}$  es la velocidad de reacción específica a la temperatura de referencia;  $T_0$ , se define como la temperatura media del rango experimental analizado.

A partir de lo anterior ESTIMA utiliza como conjetura inicial los parámetros obtenidos del método Particle Swarming Optimization para la obtención de un valor inicial. Además de realizar un control de convergencia para evaluar el avance del procedimiento de estimación en cada iteración mediante el algoritmo de Law y Bailey.

## 2.6 Copolimerización en bloques de terpenos/dienos-co-lactonas

Los copolímeros en bloque secuencial es un copolímero compuesto por 2 o más unidades de monómeros químicamente diferentes, agrupados de manera secuencia, formando bloques a lo largo de la cadena, donde un bloque es una porción de una macromolécula de un tipo de unidad monomérica. Los copolímeros en bloques se suelen simbolizar respectivamente, como AB, ABA, o BAB donde A y B son bloques poliméricos formados por diferente tipo de monómero (Figura 15) [74]. Los copolímeros en bloques, combinan las propiedades de los homopolímeros que lo conforman y el nombre del copolímero depende directamente del número de segmentos que integran la cadena principal del

polímero, por tal motivo los segmentos pueden ser químicamente distintos, generando diferentes fases (cristalino-cristalino, amorfo-cristalino) [75].

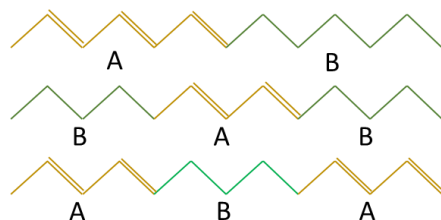


Figura 15. Esquemmatización de copolímeros en bloques.

Generalmente, la síntesis de copolímeros en bloque se realiza utilizando las técnicas de polimerización aniónica-aniónica, RAFT-RAFT, etc, sin embargo, el empleo de más de una técnica de polimerización para la formación de copolímeros en bloque se ha empezado a utilizar con la finalidad de obtener nuevos materiales. Existe diferentes rutas para la obtención de copolímeros en bloque, las cuales son principalmente por: i) adición secuencial de monómeros mediante técnicas de polimerización viviente/controlada y ii) por reacciones de acoplamiento aprovechando los extremos activos de la cadena. [76]

La formación de copolímeros a partir de dienos/terpenos con lactonas, se ha llevado a cabo utilizando diferentes técnicas de polimerización, siendo la polimerización aniónica la más habitual para este tipo de copolimerizaciones. Sin embargo, la polimerización vía CCTP usando catalizadores a base de neodimio para la copolimerización de dienos/terpenos con lactonas se ha empezado a estudiar, con el objeto de buscar un mejor control sobre la estereoregularidad del copolímero y el peso molecular. Un aspecto a destacar, es que, en la síntesis de copolímeros en bloque, la eficiencia de transferencia de cadena debe ser tomada muy en cuenta ya que, tras la adición del segundo monómero, los alquilos metálicos residuales del grupo principal pueden conducir al crecimiento de una cadena de homopolímero del segundo monómero, dando como resultado una mezcla de copolímero en bloque y homopolímero, requiriendo un tratamiento de purificación posterior para recuperar el copolímero en bloque puro. Entre los trabajos reportados de copolimerización de vía CCTP de butadieno e isopreno con lactonas se encuentra Wang F. y cols. quienes reportaron la copolimerización de dienos con  $\epsilon$ -caprolactona utilizando sistemas catalíticos

a base de Nd, obteniendo un control sobre los pesos moleculares y su dispersidad, así como una incorporación total de ambos co-monómeros [22,67]. Otro trabajo de Wang F. y cols. llevaron a cabo diferentes copolimerizaciones de manera secuencial con distintos co-monómeros empleando diferentes técnicas de polimerización, para la formación de dibloques y/o tribloques a partir de un sistema catalítico ternario a base de neodimio, donde variaron la relación de [Al]/[Nd], [Cl]/[Nd]; además estudiaron diferentes alquilaluminios, fuentes de halógeno y temperaturas de adición de los co-monómeros, identificando las condiciones aptas para polimerizar vía CCTP y las condiciones para la adición del segundo/tercer co-monómero [24]. Entre sus estudios reportan la copolimerización en bloque secuencial de isopreno con  $\epsilon$ -caprolactona vía CCTP y polimerización por apertura de anillo (ROP), usando el sistema catalítico ternario ( $\text{NdV}_3/(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2/\text{DIBAH}$ ), alcanzando una incorporación de ambos co-monómeros del 100%, y una dispersidad del copolímero final de 1.2 a 1.4 en relación al homopolímero del primer bloque. Adicionalmente, llevaron a cabo copolimerizaciones en bloques de butadieno,  $\epsilon$ -caprolactona y metil metacrilato, sintetizando los dos primeros bloques de manera secuencial, utilizando un sistema catalítico ternario a base de neodimio ( $\text{NdV}_3/(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2/\text{DIBAH}$ ), para llevar a cabo la síntesis del primer bloque vía CCTP (butadieno), la síntesis del segundo bloque por ROP ( $\epsilon$ -caprolactona), y la síntesis del tercer bloque vía polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP). Este proceso de síntesis permitió obtener  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  estrechas y bajos pesos moleculares, para el tribloque sintetizado de manera secuencial con una incorporación de los co-monómeros del 100% [22].

La copolimerización en bloques de terpenos con  $\epsilon$ -caprolactona hasta el momento no ha sido reportada por ninguna ruta de polimerización, a pesar de estar ampliamente reportada la copolimerización de dienos como el butadieno y/o el isopreno con  $\epsilon$ -caprolactona, y siendo factible la copolimerización de terpenos con  $\epsilon$ -caprolactona debido a la facilidad de los terpenos de poder polimerizar a través de las mismas rutas de síntesis que el butadieno y el isopreno.

## 2.7 Polimerización de $\epsilon$ -caprolactona por apertura de anillo (ROP)

Una de las rutas más eficientes para la polimerización de  $\epsilon$ -CL se basa tradicionalmente en el uso de iniciadores organometálicos a base de Sn, Al, Zn y lantánidos a través de un mecanismo de polimerización por apertura de anillo (ROP) (Figura 16). Sin embargo, el uso de catalizadores a base de tierras raras (Ti, Li, Nd), óxidos metálicos, carboxilatos metálicos o alcóxidos metálicos son capaces de iniciar la polimerización por apertura de anillo de la  $\epsilon$ -CL [77,78]. Utilizando este mecanismo de polimerización, los alcóxidos son ampliamente utilizados, debido a los cortos tiempos de reacción (15-40 minutos) y moderadas temperaturas de polimerización requeridas (25-50°C) [79]. Asimismo, también se han utilizado catalizadores de baja reactividad capaces de polimerizar la  $\epsilon$ -CL, destacando entre ellos los catalizadores a base de Aluminio, los cuales permiten un buen control de la reacción, al presentar poca o nula transesterificación dando como resultado una dispersidad de pesos moleculares estrechas [80].

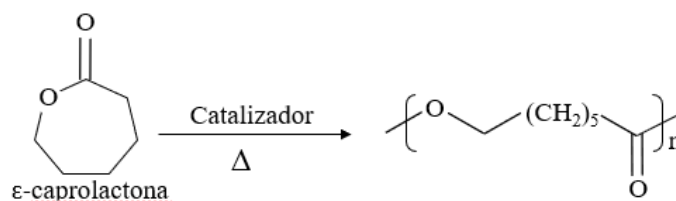


Figura 16. Polimerización de  $\epsilon$ -CL vía ROP.

El mecanismo de ROP, consiste en una serie de etapas: iniciación, propagación y terminación, formulada por Dittich and Schulz [81]. En la Figura 17 se esquematiza el mecanismo de polimerización, se aprecia en la primera etapa que una molécula de monómero se coordina al centro metálico del tipo ácido de Lewis; en un segundo paso, el monómero se inserta consecutivamente al enlace metal-alcóxido vía adición nucleofílica, seguido de una apertura del anillo. Por último, el proceso de polimerización es finalizado mediante la hidrólisis de la especie propagante [82].

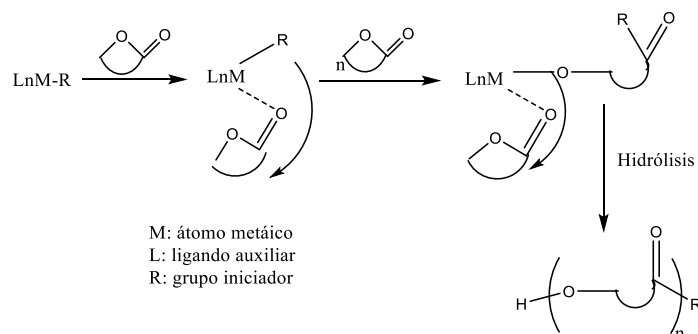


Figura 17. Mecanismo para la reacción por ROP de ésteres cíclicos.

Se ha reportado que la actividad de los diferentes complejos catalíticos basados en tierras raras para la polimerización vía ROP de la  $\epsilon$ -CL, obedece el siguiente orden:  $Y > Nd > La > Gd > Sc$ . Utilizando catalizadores a base de Nd en la polimerización de  $\epsilon$ -CL, se observa una alta actividad catalítica en polimerizaciones en solución, con velocidades de polimerización de primer orden con respecto a la concentración del monómero, en donde se obtuvieron pesos moleculares altos y distribuciones estrechas ( $M_n = 15-26$  kDa,  $D = 1.3-1.4$ ) [78]. El uso de catalizadores a base de Nd en la copolimerización en bloques de dienos con  $\epsilon$ -CL, no requiere de un segundo catalizador, y se puede llevar a cabo manejando condiciones de temperatura ambiente y tiempos cortos de reacción para evitar las transesterificaciones, causadas por las altas temperaturas y tiempos largos de reacción [67,83]. Entre los trabajos enfocados al estudio de la polimerización de  $\epsilon$ -CL utilizando complejos de Al, se encuentra el realizado por Jitonnom J y cols. [84], en el cual estudiaron cuatro diferentes iniciadores de trialcoxidos de Al y analizaron el efecto de la concentración del iniciador, solubilidad y temperatura de reacción, sobre el peso molecular y dispersidad de la PCL obtenida con cada iniciador [84]. Generalmente los complejos de aluminios son utilizados como catalizadores para ROP debido a su facilidad de síntesis, sin embargo, este tipo de catalizadores al formar alcóxidos conducen a reacciones secundarias conocidas como “transesterificación”. Entre estas reacciones se encuentran las intramoleculares causadas por el catalizador o iniciador, las cuales pueden provocar la degradación de las cadenas poliméricas y la formación de oligómeros cíclicos por back-biting, en este caso las cadenas poliméricas conducen a residuos poliméricos libres, dichas transesterificaciones se presentan generalmente durante las etapas finales de la polimerización (Figura 18) [82].

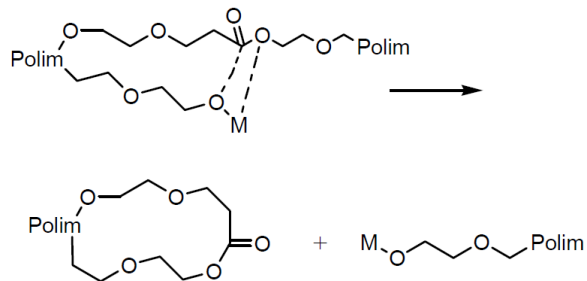


Figura 18. Transesterificación intramolecular.

## 2.8 Mecanismo y condiciones para la copolimerización vía CCTP/ROP

El interés de la CCTP para la polimerización de olefinas y dienos ha aumentado, debido al buen control de la microestructura del polímero, además de poder sintetizar copolímeros en bloque incorporando co-monómeros del tipo lactonas por medio de ROP; con ello es posible obtener copolímeros en bloque con grupos polares manteniendo un control sobre su regioselectividad. Al respecto, se han reportado diferentes trabajos sobre el mecanismo de copolimerización de dienos con  $\epsilon$ -CL, utilizando un solo sistema catalítico a través de adiciones secuenciales y modificando únicamente las condiciones de polimerización para la incorporación del segundo co-monómero. Por la característica de la CCTP de ser *quasi*-viviente y al mantener sitios activos al consumir un primer co-monómero, es posible agregar un segundo co-monómero para iniciar la polimerización a partir de los sitios activos del primer bloque. Al respecto, Feng Wang y cols. [67] reportaron la copolimerización de isopreno con  $\epsilon$ -CL vía CCTP, utilizando isopropoxido de neodimio como catalizador,  $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}$  como co-catalizador/CTA, y  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  como fuente de halógeno; desde el inicio de la reacción para la formación del primer bloque evidenciaron un intercambio entre el sitio activo de Nd con el Al de la cadena latente, iniciando una polimerización sucesiva e inserción de unidades monoméricas. Además, determinaron que la cadena que se transfiere al Al se vuelve momentáneamente “inactiva”, volviéndose activa por una transferencia del sitio activo, en el esquema de reacción se describe la formación del primer segmento (Figura 19). Posteriormente la polimerización del segundo bloque del copolímero, se inicia a partir de la especie activa Nd en el extremo de la cadena,



donde la escisión de acilo-oxígeno y la inserción por apertura de anillo  $\epsilon$ -CL en el enlace Nd-C (Figura 20) [67].

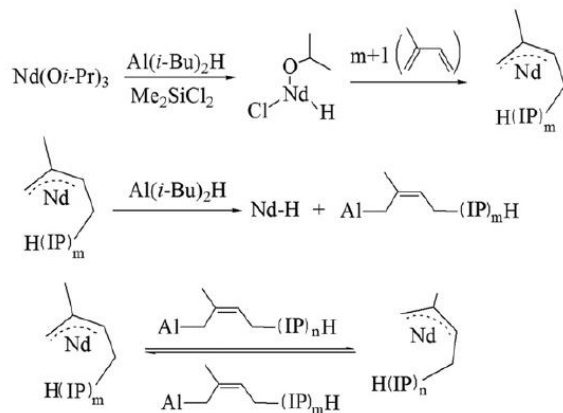


Figura 19. Esquema de reacción de Polimerización del primer co-monómero por CCTP.

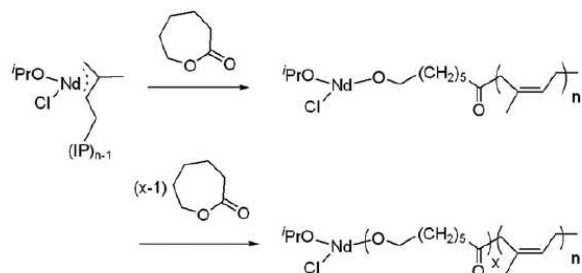


Figura 20. Esquema de reacción de Polimerización del segundo co-monómero por ROP.

Las condiciones de copolimerización reportadas con las técnicas de CCTP y ROP son en el caso de la polimerización vía CCTP de dienos, generalmente las temperaturas utilizadas para la reacción van de 50-80°C, variando la relación  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$  de 2 a 4, y la relación  $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$  de 20 a 30; y para la polimerización vía ROP, se utilizan temperaturas de 20°C a 50°C con tiempos de reacción cortos para evitar transesterificación. Otro factor importante es la purificación del copolímero, el cual es lavado únicamente con metanol/etanol y secado a vacío a 40°C [22,67,76].

## 2.9 Potenciales aplicaciones de copolímeros terpenos/dienos-co-lactonas

Los polímeros pueden ser ampliamente utilizados en diferentes áreas como en la agricultura, automotriz, farmacéutica, alimentaria, construcción, medica, entre otros; esto es

gracias a las características y propiedades de cada polímero entre las cuales se encuentran: mecánicas, eléctrica, solubilidad, térmicas, barrera [85].

Por la estructura química de los terpenos (conjugados), pueden ser utilizados en la preparación y funcionalización de polímeros, obteniendo materiales con propiedades deseables tales como: biodegradabilidad, lipofilidad, bioactividad y cristalinidad líquida; lo que los convierte en materiales útiles para aplicaciones en biotecnología, materiales biomédicos, materiales ópticos. Algunos de ellos incluso exhiben propiedades farmacológicas para el tratamiento de diferentes enfermedades [86–88]. El Fa tiene aplicaciones como combustible para aviones y en los ingredientes cosméticos. La empresa Amyris ha desarrollado un copolímero estireno-farneseno hidrogenado (HSFC) presentando una mayor fluidez, buena adhesión, menor dureza sin plastificante, propiedades de amortiguación mejoradas en comparación con los copolímeros en bloque de estireno hidrogenados convencionales (HSFC), con estas propiedades el HSFC puede ser aplicado en adhesivos, geles, compuestos de baja dureza [89]. Hongwei y cols. [90] reportaron la copolimerización de My con estireno vía polimerización aniónica viviente, entrecruzados con un sistema estándar de curado de azufre, para su uso en la industria automotriz; obteniendo un aumento del 220-378% en la resistencia a la tracción [90]. La PCL es ampliamente utilizada en el área biomédica y farmacéutica, debido a sus características de biodegradabilidad, biocompatibilidad, propiedades mecánicas favorables y velocidad de degradación controlable en función de su peso molecular y su cristalinidad. Como resultado de estas propiedades, ha encontrado amplio uso en la fabricación de andamios de tejidos, liberación controlada fármacos, dispositivos mecánicos para la sujeción de fracturas óseas e implantes entre otras. De igual forma, los compuestos a base de hidroxiapatita (HA) con  $\epsilon$ -PCL han encontrado amplia aplicación en la fabricación de matrices para sustitutos óseos, también el uso de fibra de PCL con nanopartículas de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y/o HA facilita la actividad celular y muestra una buena bioactividad, además de presentar una mejora en las propiedades mecánicas [91–93]. Con base a lo anterior, es posible el desarrollo de un copolímero poli(terpeno-*b*-caprolactona) con propiedades similares a las de un copolímero poli(dieno-*b*-caprolactona) con bloques de polímeros obtenidos a partir de recursos renovables; siendo una alternativa para ser utilizados en el área automotriz, construcción, medica, etc.

### III. HIPÓTESIS

Los monómeros terpénicos  $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno, por contener unidades isoprénicas en su estructura química, pueden ser polimerizados vía CCTP de manera semejante al isopreno, lo cual ocurre si las condiciones son adecuadas en cuanto a las relaciones molares entre los componentes del sistema catalítico ternario Ziegler-Natta a base de neodimio del tipo  $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  ( $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ ,  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ ), así como la identificación de las condiciones apropiadas de reacción en términos de  $[\text{M}]/[\text{Nd}]$ , temperatura de reacción y tiempo de reacción. Adicionalmente, se propone que al adicionar un monómero del tipo éster cíclico al final de la reacción vía CCTP, éste se unirá a los extremos en crecimiento e iniciará su homopolimerización a través del mecanismo ROP, dando lugar a la obtención de copolímeros en bloque del tipo poli(terpeno-*b*-caprolactona).

### IV. OBJETIVOS

#### 4.1 Objetivo general

Establecer las condiciones de homopolimerización de isopreno,  $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno vía CCTP y desarrollar un modelo matemático que describa dicha polimerización. Asimismo, se pretende obtener copolímeros en bloque basados en  $\beta$ -mirceno/ $\epsilon$ -caprolactona y *trans*- $\beta$ -farneseno/ $\epsilon$ -caprolactona, empleando las técnicas de polimerización CCTP y ROP, con una distribución de masa molar estrecha en el primer

bloque adquirido por CCTP.

#### 4.2 Objetivos específicos

- a. Determinar las relaciones molares óptimas de aluminio y cloro con respecto al neodimio para la polimerización del isopreno,  $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno, vía CCTP.
- b. Determinar las relaciones molares óptimas de aluminio, cloro y neodimio, así como las condiciones de reacción óptimas (temperatura, concentración de monómero y tiempo de reacción) que favorezcan la polimerización de isopreno,  $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno, vía CCTP.
- c. Desarrollar un modelo matemático utilizando la información cinética de la polimerización de isopreno, que permita validar la polimerización vía CCTP bajo las condiciones óptimas obtenidas en el objetivo específico anterior.
- d. Evaluar la factibilidad de sintetizar copolímeros en bloques de forma secuencial del tipo isopreno-co-caprolactona y terpeno-co-caprolactona, a través de los mecanismos secuenciales CCTP/ROP.
- e. Desarrollar un método de purificación que permita separar de manera adecuada los copolímeros isopreno-co-caprolactona y terpeno-co-caprolactona del homopolímero de PCL, así como determinar la composición real de los copolímeros sintetizados.

## V. JUSTIFICACIÓN

El uso de fuentes renovables para la obtención de monómeros que puedan sustituir a aquellos monómeros obtenidos de fuentes fósiles con el objeto de sintetizar polímeros bio-basados ha ido en aumento; específicamente en el campo de los elastómeros, se ha venido haciendo uso de terpenos para la sustitución de algunos dienos como el butadieno y el isopreno. Particularmente los terpenos como el  $\beta$ -mirceno y el *trans*- $\beta$ -farneseno tienen características similares al isopreno, variando únicamente la cantidad de unidades de isopreno presentes en la cadena principal del terpeno. Esta similitud estructural permite que dichos terpenos sean susceptibles a ser polimerizados especialmente por la vía CCTP, con lo cual es posible tener acceso a nuevos materiales bio-basados con un completo control tanto macro como microestructural. De manera adicional, la potencial copolimerización en

bloques secuencial con esteres cíclicos vía ROP abre también la opción de obtener nuevos materiales con segmentos elastoméricos y polares.

## VI. METODOLOGÍA

### 6.1 Materiales y reactivos

Los reactivos y materias primas utilizadas en la síntesis de los homo y copolímeros fueron de grado reactivo (Tabla 2 y 3). Los monómeros y disolventes empleados, fueron purificados previamente antes de ser utilizados y almacenados en recipientes de acero inoxidable bajo atmosfera de nitrógeno (proceso de purificación, Anexo I).

*Tabla 2. Reactivos utilizados para la síntesis y caracterización de homopolímeros y copolímeros.*

# CAS	Reactivo	Proveedor
7727-37-9	Nitrógeno, ultra alta pureza	INFRA
64742-49-0;68412-21-5	Versatato de neodimio 40, 0.54M (hexanos)	Rhodia
1191-15-7	Hidruro de diisobutilaluminio, 1M (hexanos)	Sigma-Aldrich
75-78-5	Diclorodimetilsilano, 0.6M (ciclohexano)	Sigma-Aldrich
109-72-8	n-butil litio, 1.6M (hexanos)	Sigma-Aldrich
7440-23-5	Sodio metálico	Sigma-Aldrich
16853-85-3	Hidruro de aluminio y litio, 95%	Sigma-Aldrich
1310-73-2	Hidróxido de sodio, 1M	Sigma-Aldrich
7757-82-6	Sulfato de sodio, 10%w	Sigma-Aldrich
20816-12-0	Tetraóxido de osmio	Fluka Chemika

### 6.2 Monómeros y disolventes

*Tabla 3. Monómeros y disolventes para la síntesis y caracterización de homopolímeros y copolímeros.*

# CAS	Reactivo	Proveedor
78-79-5	Isopreno, 99%	Sigma-Aldrich
123-35-3	$\beta$ -Mirceno, 90%	Ventos
18794-84-8	<i>trans</i> - $\beta$ -Farneseno, 98%	Amyris
502-44-3	$\epsilon$ -caprolactona, 97%	Sigma-Aldrich
110-82-7	Ciclohexano	ALSO

109-99-9	Tetrahidrofurano, estabilizado	TEDIA
67-56-1	Metanol	Sigma-Aldrich
67-64-1	Acetona	Sigma-Aldrich
865-49-6	Cloroformo, 99.8% D	Sigma-Aldrich

### 6.3 Procedimiento de síntesis de homopolímeros terpénicos por CCTP

El proceso para la obtención de PMy y PFa vía CCTP, empleando un sistema catalítico ternario compuesto por un catalizador a base de neodimio, un co-catalizador y un donador de halógeno, se llevó a cabo de la siguiente manera: i) acondicionamiento de material, ii) formación del sistema catalítico, iii) formación del polímero terpenico y iv) purificación del polímero.

#### 6.3.1 Acondicionamiento de material

Los materiales utilizados para el proceso de obtención de los homopolímeros y los copolímeros terpénicos, como lo son: a) reactor y viales y, b) agujas y jeringas, fueron acondicionados (“curados”), es decir, se aplicaron tres ciclos de nitrógeno y vacío de manera alternada, para eliminar trazas de humedad y de oxígeno, los cuales afectan la eficiencia de los reactivos que participan en las polimerizaciones.

- a) Reactor y viales: el acondicionamiento del reactor y los viales se realizó entre cada síntesis; primeramente, se adicionó tolueno y se calentaron a 90 °C para disolver polímero residual. Posteriormente el tolueno fue retirado y se llevó a cabo una limpieza manual del reactor utilizando ciclohexano como solvente. Finalmente, el reactor fue calentado hasta una temperatura cercana a los 120°C, para posteriormente llevar a cabo un “curado” del reactor, es decir, se realizaron tres ciclos de vacío/nitrógeno, dejando una presión positiva de nitrógeno. Adicionalmente, se utilizó un vial de vidrio, el cual fue limpiado tres veces con ciclohexano y secado en una estufa eléctrica a 60°C por dos horas; a continuación, se colocó un agitador magnético y fue sellado con una septa de hule, finalmente este fue “curado” para la preparación del sistema catalítico utilizando la misma técnica de tres ciclos vacío/nitrógeno.
- b) Válvulas, Agujas y jeringas: las válvulas, agujas y jeringas se lavaron tres veces con ciclohexano, y se secaron en una estufa eléctrica a 60°C por dos horas para de

esta forma eliminar los residuos de disolvente. Adicionalmente las válvulas fueron lubricadas con grasa de silicón, y ensambladas a las jeringas. Finalmente, a este sistema aguja/jeringa se le realizó el proceso de “curado” descrito anteriormente, dejando presión positiva de nitrógeno dentro de la jeringa.

### 6.3.2 Preparación del sistema catalítico

Para la preparación del sistema catalítico fue necesario adaptar un recipiente de vidrio previamente “curado”. El sistema catalítico se preparó de la siguiente manera: se adicionó al recipiente de vidrio previamente “curado” el co-catalizador hidruro de diisobutilaluminio (Al) a una determinada relación molar de  $[Al]/[Nd]$ ; posteriormente se adicionó el precursor catalítico versatato de neodimio (Nd), y por último se adicionó el donador de halógeno diclorodimetil silano (Cl) a una cierta relación molar  $[Cl]/[Nd]$ . La mezcla se dejó en agitación por 30 minutos a temperatura ambiente (este tiempo de agitación se denomina “tiempo de envejecimiento”) antes ser introducido al reactor (Figura 21). Las relaciones molares de  $[Al]/[Nd]$  y  $[Cl]/[Nd]$  se presentan en la Tabla 4 y en el anexo II se presentan las posibles reacciones que ocurren durante la formación del sistema catalítico.

*Tabla 4. Relaciones molares Al y Cl con respecto al Nd*

$[Nd]$	$[Al]/[Nd]$	$[Cl]/[Nd]$
1	10	0.5
	15	1
	20	1.5
	25	2
	30	3

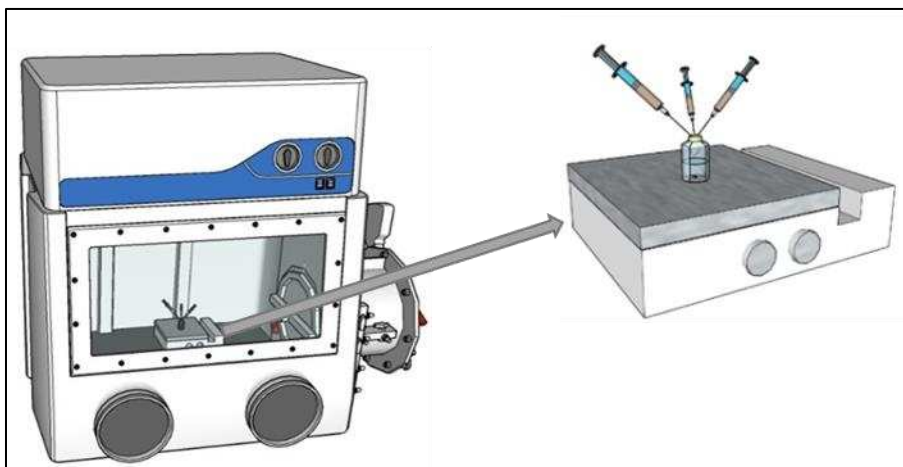


Figura 21. Preparación del sistema catalítico.

#### 6.4 Polimerización de isopreno, $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno vía CCTP

Las polimerizaciones de IP, My y Fa se llevaron a cabo bajo atmosfera inerte de nitrógeno, utilizando un reactor enchaquetado marca Parr de acero inoxidable de 1 litro de capacidad, equipado con agitación mecánica y control de temperatura con un sistema de enfriamiento por serpentín. Por diferencia de presiones (Figura 22) se incorporó primeramente el solvente ciclohexano, posteriormente se adicionó el respectivo monómero a una relación molar definida de monómero/catalizador  $[M]/[Nd]$ . La mezcla se deja en agitación, hasta alcanzar la temperatura de reacción. Una vez alcanzada dicha temperatura, se adicionó el sistema catalítico previamente preparado, iniciando la reacción; durante el transcurso de la polimerización, se monitoreó la reacción sacando alícuotas del medio de reacción y se calculó gravimétricamente la conversión; una vez consumido todo el monómero la reacción se finalizó con la adición de un 0.5% molar de metanol con respecto al monómero. El producto fue precipitado y lavado con metanol, y secado a 40°C a presión de vacío de 300 mm de Hg hasta alcanzar un peso constante. Las condiciones de polimerización utilizadas para cada uno de los monómeros se presentan en la Tabla 5. En la Figura 23 se presenta la ruta de síntesis para la obtención de los polímeros vía CCTP.

Tabla 5. Condiciones de polimerización para cada monómero.

Monómero	% Solidos	$[M]/[Nd]$	Temperatura (°C)
Isopreno	5	500	60
	15	250	70



$\beta$ -Mirceno	15	150	60
		250	70
<i>trans</i> - $\beta$ -Farneseno	15	150	60
		250	70

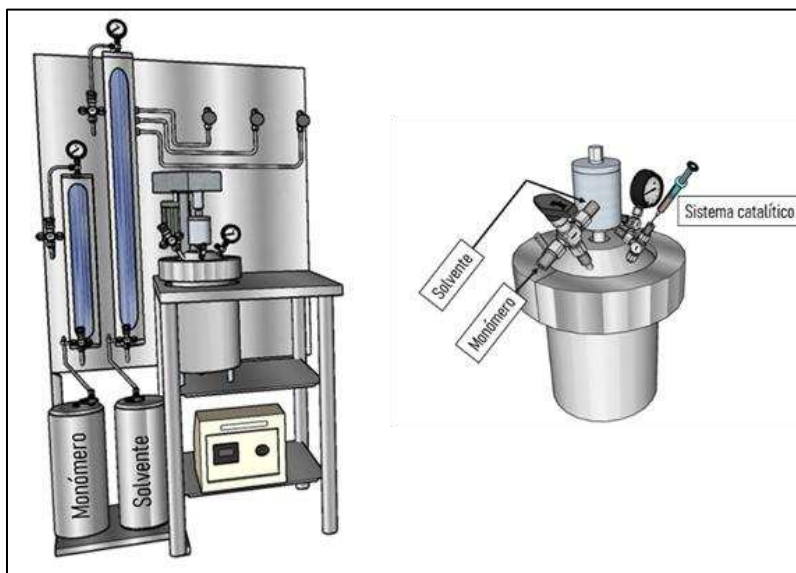


Figura 22. Sistema de polimerización de dienos y terpenos, acoplado a un sistema de adición de solventes en atmosfera inerte.

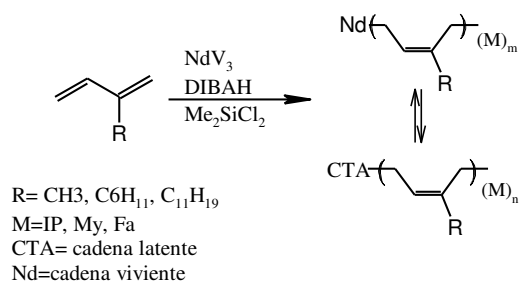


Figura 23. Ruta de síntesis del homopolímero por CCTP.

### 6.5 Modelado matemático de polimerización vía CCTP de homopolímeros

Para el desarrollo del modelo de la polimerización vía CCTP para dienos conjugados, se plantearon las siguientes hipótesis:

- La homopolimerización se lleva a cabo en operación discontinua, asumiendo el volumen de reacción constante.
- El sistema catalítico es activado previamente, por lo que los sitios del catalizador se

consideran activados al momento de iniciar la polimerización ( $C^*(0)=C_0^*$ ). Para simplificar, se supone que hay solo un tipo de sitio catalítico activo.

El mecanismo cinético propuesto para la polimerización de dienos conjugados vía CCTP se presenta en la Tabla 6, donde se consideran las reacciones de iniciación de cadena, de propagación de cadena, de transferencia de cadena a CTA virgen y transferencia de cadena a alquilo/polímero. Las constantes cinéticas respectivas se definen como  $k_I$ ,  $k_p$ ,  $k_x$  y  $k_{tr} = k_{cap} + k_{cap}^{-1}$ . Donde la constante de iniciación ( $k_I$ ) se considera igual a la constante de propagación ( $k_p$ ), cuyo valor se estima, así como el valor de la constante de transferencia de cadena.

*Tabla 6. Mecanismo cinético propuesto para dienos conjugados por CCTP.*

Iniciación	$C^* + M \xrightarrow{k_I} R_1$
Propagación	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$
Transferencia de CTA cadena inicial	$R_n + X \xrightarrow{k_x} D_n + C^*$
Transferencia de CTA de cadena del polímero	$R_n + D_m \xrightleftharpoons[k_{cap-1}]{k_{cap}} D_n + R_m$

n,m= tamaño de cadena, C\*=sitio activo, M=monómero, X=agente de transferencia de cadena (CTA),  $R_n$ =cadenas poliméricas vivientes,  $D_n$ = cadenas poliméricas durmientes.

El equilibrio molar de las especies de: monómero, sitios activos y CTA se representan en las ecuaciones 5-7; mientras que el equilibrio molar de las cadenas poliméricas crecientes y las cadenas poliméricas durmientes, se presentan en las ecuaciones 8-9. Estas últimas ecuaciones se representan como un conjunto infinito de ecuaciones diferenciales variables en el tiempo.

#### Centro catalítico o especies activas

$$\frac{dC_i^*}{dt} = -k_I \frac{M}{V} \frac{C_i^*}{V} + k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (5)$$

#### Monómero

$$\frac{dM}{dt} = -k_I \frac{M}{V} \frac{C_i^*}{V} - k_p \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (6)$$

#### Agente de transferencia

$$\frac{dX}{dt} = -k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (7)$$

#### Cadenas crecientes

$$\frac{dR_n}{dt} = -k_1 \frac{C^* M}{V} V - k_p \frac{M R_n}{V} V + k_p \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_{n-1}}{V} V - k_x \frac{X R_n}{V} V - k_{in} \frac{R_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{D_m}{V} V + k_{in} \frac{D_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{R_m}{V} V \quad (8)$$

### Cadenas durmientes

$$\frac{dD_n}{dt} = k_x \frac{X R_n}{V} V - k_{in} \frac{D_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{R_m}{V} V + k_{in} \frac{R_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{D_m}{V} V \quad (9)$$

Donde n,m: tamaño de cadena,  $C_i$ : sitio activo, X: agente de transferencia de cadena (CTA)/Aluminio, V:volumen, R: cadenas poliméricas crecientes, M: monómero, D: cadenas poliméricas durmientes,  $k$ : constante de velocidad.

Para simplificar el conjunto de ecuaciones diferenciales, se aplica el método de los momentos para las ecuaciones de las cadenas poliméricas *crecientes* (vivientes) y *durmientes* (latentes) enumeradas de la 10 a la 15. La notación  $\mu_n$  se refiere a las cadenas poliméricas crecientes,  $\gamma_n$  se refiere a las cadenas poliméricas durmientes y  $\delta_n$  se refiere a los polímeros en general, que corresponden a la suma de las cadenas activas y latentes presentes en el reactor. Los momentos cero ( $\mu_0$ ,  $\gamma_0$  y  $\delta_0$ ) corresponden a la concentración de cadenas de polímero, los primeros momentos ( $\mu_1$ ,  $\gamma_1$  y  $\delta_1$ ) representan la concentración de cadenas de polímero unitarias repetidas. Los momentos superiores son más difíciles de describir.

### Cadenas crecientes

$$k=0 \quad \frac{d\mu_0}{dt} = k_p \frac{M C_i^*}{V} V - k_x \frac{X \mu_0}{V} V \quad (10)$$

$$k=1 \quad \frac{d\mu_1}{dt} = k_p \frac{M C_i^*}{V} V - k_x \frac{X \mu_1}{V} V + k_{in} \left( \frac{\mu_0 \gamma_1}{V} V - \frac{\gamma_0 \mu_1}{V} V \right) \quad (11)$$

$$k=2 \quad \frac{d\mu_2}{dt} = k_p \frac{M C_i^*}{V} V + k_p \frac{M (2\mu_1 + \mu_0)}{V} V - k_x \frac{X \mu_2}{V} V + k_{in} \left( \frac{\mu_2 \gamma_0}{V} V - \frac{\gamma_2 \mu_0}{V} V \right) \quad (12)$$

### Cadenas durmientes

$$k=0 \quad \frac{d\gamma_0}{dt} = k_x \frac{X \mu_0}{V} V \quad (13)$$

$$k=1 \quad \frac{d\gamma_1}{dt} = k_x \frac{X \mu_1}{V} V - k_{in} \left( \frac{\gamma_1 \mu_0}{V} V - \frac{\mu_1 \gamma_0}{V} V \right) \quad (14)$$

$$k=2 \quad \frac{d\gamma_2}{dt} = k_x \frac{X \mu_2}{V} V - k_{in} \left( \frac{\gamma_2 \mu_0}{V} V - \frac{\gamma_2 \mu_0}{V} V \right) \quad (15)$$

A partir de los momentos es posible calcular el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), correspondientes a las ecuaciones 16-17 ( $M_M$  = peso molecular del monómero). La conversión de monómero en polímero ( $x$ ) se define por la ecuación 18.

$$M_n = M_M \frac{\delta_1}{\delta_0} \quad (16)$$

$$M_w = M_M \frac{\delta_2}{\delta_1} \quad (17)$$

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (18)$$

### 6.6 Procedimiento de síntesis de copolímeros terpénicos/esteres cíclicos por CCTP y ROP

El proceso para la obtención de los copolímeros, de poli(mirceno-*b*-caprolactona) y poli(farneseno-*b*-caprolactona) vía CCTP y ROP, empleando un sistema catalítico ternario constituido por un precursor catalítico a base de neodimio, un co-catalizador de aluminio y un donador de halógeno de cloro, se llevó a cabo de la siguiente manera: i) formación del sistema catalítico, ii) formación del bloque terpenico vía CCTP, iii) formación del bloque poliéster vía ROP y iv) purificación del copolímero.

#### *i) Preparación del sistema catalítico*

La preparación del sistema catalítico, se realizó bajo el mismo procedimiento descrito en la etapa del procedimiento de elaboración de politerpenos.

#### *ii) Copolimerización del bloque de polimirceno o polifarneseno vía CCTP*

La síntesis de los bloques de PMy o PFa, se llevó a cabo utilizando el mismo procedimiento descrito en la etapa ii) del procedimiento de elaboración de politerpenos.

#### *iii) Copolimerización del bloque poliéster vía ROP*

La síntesis del segundo bloque del copolímero, tuvo lugar al consumirse el primer comonómero y al disminuir la temperatura de reacción a 20°C-35°C, donde se adicionó la  $\epsilon$ -

CL a una relación molar específica con respecto al primer co-monómero. Dando lugar con ello a la reacción vía ROP la cual se prolongó por un tiempo de reacción de 10 a 20 minutos; la copolimerización se finalizó por contacto al medio ambiente al abrir el reactor y el producto fue decantado a un vaso de vidrio para su posterior purificación. Las condiciones de copolimerización utilizadas para cada uno de los co-monómeros se presentan en la Tabla 7. En la Figura 24 se presenta la ruta de síntesis para la obtención de los copolímeros vía CCTP y ROP.

Tabla 7. Condiciones de polimerización para copolimerización de los co-monómeros.

Bloque de copolímero	Monómero	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Relación M <sub>1</sub> :M <sub>2</sub>
Bloque I [M <sub>1</sub> ]	β-mirceno	70	60	90:10
	trans-β-farneseno	70	60	
Bloque II [M <sub>2</sub> ]	ε-caprolactona	15	12	70:30
		30	12	

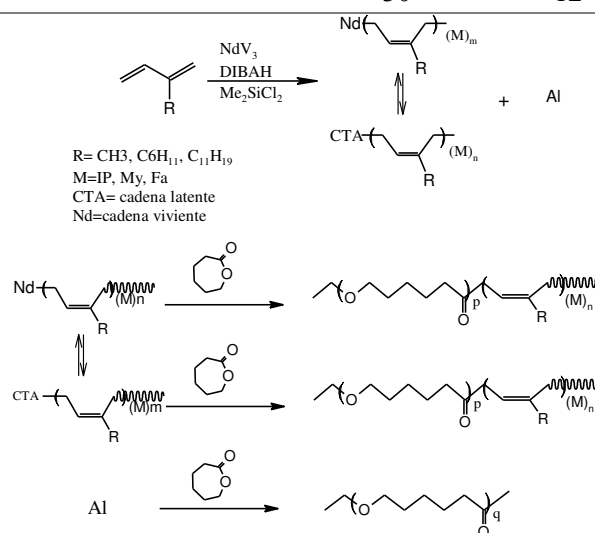


Figura 24. Ruta de síntesis para la obtención de copolímeros por CCTP y ROP.

#### iv) Purificación de copolímeros

Los productos obtenidos al final de cada copolimerización fueron purificados, es decir, se realizó un lavado con solvente de ciclohexano a 60°C con agitación magnética por un tiempo de tres horas. Presentando una separación de fases, donde la parte soluble correspondiente al copolímero purificado, mientras que la parte insoluble corresponde a una mezcla de homopolímeros y copolímero que atrapado en la mezcla (Figura 25). Posteriormente la parte soluble del copolímero purificado, fue precipitada y lavada con

metanol, y posteriormente fue secado a 40°C a una presión de vacío de 360 mm Hg, hasta alcanzar un peso constante. En la Figura 24 se presentan las estructuras químicas de los compuestos obtenidos después de la purificación de los copolímeros.



Figura 25. Purificación del producto del copolímero.

## 6.7 Técnicas de Caracterización

### 6.7.1 Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)

El peso molecular relativo y la dispersidad de los homopolímeros y los copolímeros terpénicos-co-ésteres cíclicos fueron determinados por cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) utilizando un equipo marca Agilent Technologies modelo PL-GPC 50, configurado con una columna tipo mixta, calibrado con estándares de poliestireno. Las muestras fueron preparadas a una concentración de 1 mg de muestra/1 mL de THF, filtradas utilizando filtros con tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ . Las muestras fueron analizadas a una temperatura de 40°C a una columna y a una velocidad de elución de 1 mL/min, empleando THF grado HPLC como eluyente

### 6.7.2 Resonancia magnética nuclear (NMR)

Las microestructuras de los politerpenos y los copolímeros terpénicos-co-ésteres cíclicos fueron determinadas por análisis de resonancia magnética nuclear (NMR) de protón, carbono en estado líquido. Los espectros de NMR de  $^1\text{H}$  y NMR de  $^{13}\text{C}$  de los materiales sintetizados fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Bruker BioSpin de 400 MHz y también un espectrómetro Bruker modelo Ultrashield Plus de 500 MHz a temperatura ambiente. Las muestras fueron preparadas a una concentración de 15 mg de muestra/1 mL

de cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) para espectros de  $^1\text{H}$  y 80 mg de muestra/1mg de  $\text{CDCl}_3$  para espectros de  $^{13}\text{C}$ . En el Anexo III se presentan las tablas de asignación de las señales de protón y carbón de los politerpenos y los copolímeros; así como las ecuaciones para el cálculo de las microestructuras.

#### 6.7.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para los politerpenos la microestructura tiene una fuerte influencia sobre las transiciones térmicas, para los copolímeros en bloque las transiciones térmicas de cada bloque que lo compone deben mantenerse. Con el propósito de verificar estos parámetros fue utilizado un calorímetro diferencial de barrido marca TA Instruments modelo Q200. Las muestras fueron analizadas bajo atmosfera de nitrógeno a un flujo de 50 mL/min, realizando dos barridos: ambos en el mismo rango de temperatura de  $-90^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}$  para los politerpenos y de  $-90^\circ\text{C}$  a  $60^\circ\text{C}$  para los copolímeros a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , el primer barrido tiene como finalidad eliminar el historial térmico del material.

#### 6.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El cambio de masa de los politerpenos y los copolímeros asociados con la transición y la degradación térmica fueron evaluadas por análisis termogravimétrico, utilizando un equipo TGA Q-500 de TA Instruments, empleando una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , en una atmósfera de nitrógeno y en un rango de temperatura de  $25^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ .

#### 6.7.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La morfología de los copolímeros se analizó por microscopia electrónica de transmisión, utilizando un equipo FEI-TITAN 80-300kV; las micrografías fueron tomadas en modo de alta resolución. Las muestras fueron preparadas en solución de ciclohexano a una concentración de 15 mg muestra/mL de ciclohexano, la muestra fue depositada sobre una rejilla de cobre (Lacey Carbon type-A). Adicionalmente, la rejilla con la muestra fue teñida con vapores de tetraóxido de osmio ( $\text{OsO}_4$ ) por un tiempo de 30 minutos, para contrastar la fase terpénica (zona oscura) de la fase polar (zona blanca).

## VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Esta sección se divide en tres etapas. En la primera etapa se presentan los datos para determinar las relaciones molares óptimas de  $[Al]/[Nd]$ ,  $[Cl]/[Nd]$ , así como las condiciones de reacción para la polimerización vía CCTP de PI, My y Fa. En la segunda etapa se presenta el desarrollo del modelo matemático utilizando la información cinética de la polimerización de isopreno, permitiendo validar la polimerización vía CCTP. En la tercera etapa se presentan los datos de la factibilidad de sintetizar copolímeros en bloques de forma secuencial del tipo isopreno-b-caprolactona y terpeno-b-caprolactona, a través de los mecanismos vía CCTP/ROP; así como el desarrollo de un método de purificación para la separación adecuada de los copolímeros. Adicionalmente se presentan los datos obtenidos utilizando un nuevo sistema catalítico binario versatato de neodimio/dibutilmagnesio ( $NdV_3/Mg(n-Bu)_2$ ) por polimerización por coordinación y *n*-butil litio por polimerización aniónica.

### **7.1 Etapa I: Homopolimerización de isopreno, $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno por CCTP.**

Para llevar a cabo la polimerización vía CCTP es necesario cumplir con una serie de requisitos los cuales se pueden resumir en: a) debe existir una transferencia de cadena rápida y reversible entre las cadenas activas en crecimiento que se encuentran unidas a las especies catalíticas *crecientes* y las cadenas *durmientes* unidas al CTA y b) las reacciones



de transferencia irreversibles, de transferencia al  $\beta$ -H y de terminación deben de ser despreciables [94]. A partir de lo anterior, los polímeros sintetizados vía CCTP se caracterizan por: i) el peso molecular en número ( $M_n$ ) del polímero mantiene una relación lineal en función a la conversión durante la polimerización, ii) distribución de pesos moleculares del polímero debe ser estrecha; es decir, monomodal, generalmente con dispersidad menor a 2, y iii) número de cadenas de polímero producidas por átomo de metal primario ( $N_p$ ) debe encontrarse entre 6 y 10 [23].

En esta primera etapa se estudiaron las condiciones de síntesis de los homopolímeros con el objetivo de mejorar el control para trabajar bajo el régimen de CCTP; iniciando el estudio con la polimerización de un monómero de referencia (isopreno), así como el efecto de diferentes relaciones molares de los componentes que constituyen el sistema catalítico ternario utilizado. Posteriormente, al finalizar el estudio con el isopreno, se llevaron a cabo homopolimerizaciones con PMy y PFa, usando para ello las condiciones de polimerización que arrojaron los mejores resultados en la polimerización de isopreno.

#### 7.1.1 Efecto de la relación $[Cl]/[Nd]$ en polimerizaciones vía CCTP de isopreno

En términos de condiciones de reacción, la CCTP depende principalmente de la cantidad de CTA, es decir, del alquilaluminio, el cual debe ser agregado en una concentración suficiente para promover que la velocidad de transferencia de cadena sea más rápida que la velocidad de polimerización. Sin embargo, la fuente de halógeno también juega un papel crucial en la formación del sistema catalítico, el cual da lugar a la formación de las especies activas y, por tanto, la velocidad de polimerización ( $k_p$ ) también depende de la concentración de este componente [60].

De acuerdo con la Figura 26, la CCTP se inicia por medio de un catalizador que puede ser a base de neodimio, a través de un mecanismo de coordinación en el que se utilizan compuestos de tipo alquil metálicos del grupo principal (MGM por “*Main Group Metal*”) como agente de transferencia de cadena. Durante la CCTP tiene lugar una reacción de transferencia de cadena muy rápida y reversible entre el estado de crecimiento de la cadena activa (CGS por “*Chain Growth State*”) y el estado de transferencia de la cadena latente (CTS por “*Chain Transfer State*”), por lo que el crecimiento de la cadena solo es posible a

través de las especies activas pertenecientes al catalizador de neodimio. Finalmente, una vez que las cadenas de polímero se intercambian con el MGM, las cadenas permanecen en los centros inactivos, donde se suprimen las reacciones de terminación de la cadena. Considerando lo anterior, se ha reportado que tanto el Mn como la  $\bar{D}$  dependen de la fuerza de coordinación entre las especies activas del metal catalizador (en nuestro caso neodimio) y el MGM [94]. Una coordinación muy fuerte puede resultar en el crecimiento de solo unas pocas cadenas con un Mn alto y un ensanchamiento de la dispersión del polímero sintetizado. Por tanto, un aumento en la relación  $[Cl]/[Nd]$  tiende a mejorar la fuerza de coordinación del monómero al átomo de Nd, que es muy posible que contenga más de un átomo de cloro. No obstante, la relación  $[Cl]/[Nd]$  debe ser tal, que las especies catalíticas formadas se mantenga solubles en el medio de reacción (polimerización homogénea), ya que se encuentra reportado [60] que altas relaciones  $[Cl]/[Nd]$  conducen a la formación de  $NdCl_3$  debido a una cloración excesiva del catalizador, el cual es insoluble en los medios de reacción tradicionales (hexano, ciclohexano y tolueno), dando lugar a una reacción de polimerización en estado heterogéneo y como consecuencia de ello a la síntesis de polímeros con dispersidad amplia.

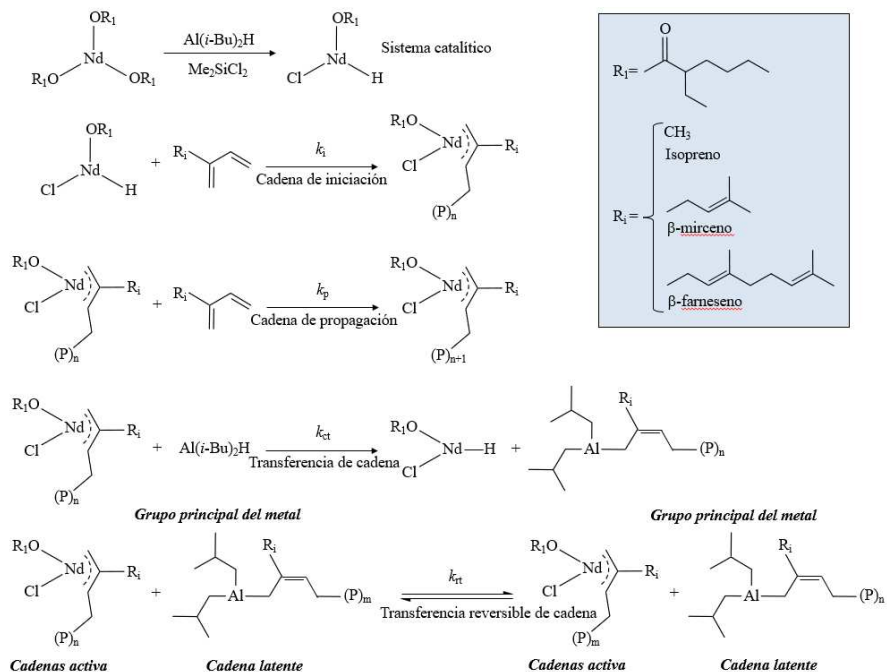


Figura 26. Mecanismo de polimerización vía CCTP para 1,3-dienos y terpenos iniciada con el sistema catalítico  $\text{NdV}_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .

El estudio de las condiciones de polimerización para encontrar el régimen CCTP, se inició llevando a cabo reacciones de polimerización de IP a bajas concentraciones de monómero con respecto al solvente (5% p/p, correspondiente 5% de sólidos); obteniendo dispersidades amplias y mayores a 5, presentados en la Tabla 8. Asimismo, las polimerizaciones de isopreno a dos diferentes relaciones de  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$  (4 y 1) muestran que, al incrementar la concentración de Cl, tanto el  $M_n$  como la  $\bar{M}_w$  tienden a incrementar. Este comportamiento se atribuye a la formación de diferentes tipos de especies activas con diferente grado de halogenación; debido al incremento de la relación  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$  el cual puede formar especies mono- ( $\text{NdR}_2\text{X}$ ), di- ( $\text{NdRX}_2$ ) y trihalogenada ( $\text{NdX}_3$ ), de acuerdo a Singaeva; todas ellas con diferente grado de actividad. Esta hipótesis se ve respaldada por el comportamiento de las curvas de SEC de los poliisoprenos sintetizados a una alta concentración de halógeno (relación  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]=4$ ) (Figura 27) y diferentes relaciones  $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ , las cuales muestran un comportamiento bimodal, resultado de la generación de varias poblaciones de polímero obtenidas de por las producción de diferentes especies activas en el sistema, al estar polimerizando por polimerización por coordinación al obtener altos pesos moleculares con una amplia distribución [60]. Este comportamiento asociado a la multimodalidad se ve drásticamente disminuido cuando se utilizan bajas concentraciones de halógeno (relación

[Cl]/[Nd]=1), lo que conduce a curvas de SEC más cercanas a monomodales, observando un arrastre de cadenas de alto peso molecular a relaciones [Al]/[Nd]=25 y 30, debido a la generación de especies heterogéneas en el sistema (Figura 28), en general el uso de bajas relaciones [Cl]/[Nd] conducen a una especie catalítica única [95]; estas especies catalíticas sub-halogenadas parecen ser de menor actividad que las especies hiperhalogenadas como lo indica indirectamente, los tiempos requeridos para alcanzar altas conversiones bajo las mismas condiciones de temperatura, concentración de monómero y relaciones [Al]/[Nd] que se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Polimerización de isopreno variando relación [Cl]/[Nd].

Exp <sup>a</sup>	[Nd]:[Al]: [Cl] <sup>b</sup>	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn <sup>c</sup> (Da)	Đ <sup>c</sup>	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_{tr}$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	N <sub>p</sub>
PI-1	1:20:1	180	74	10700	5.4	5.3	1468.3	2.4
PI-2	1:25:1	150	90	17000	10.5	13.5	1748.1	1.8
PI-3	1:30:1	105	99	7300	14.7	34.1	6691.0	4.6
PI-4	1:20:4	105	96	15200	18.8	18.6	708.9	0.5
PI-5	1:25:4	105	98	14100	11.9	18.2	1368.9	1.2
PI-6	1:30:4	75	100	14800	21.1	13.2	2005.2	2.7

<sup>a</sup>Condiciones de rxn: [Nd]= $3.4 \times 10^{-4}$ , [M]/[Nd]=500, ciclohexano=275mL, isopreno=17mL, %solidos=5 p/p, Temperatura=60°C. <sup>b</sup>Sistema catalítico: [NdV<sub>3</sub>]/[Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]

<sup>c</sup>Determinado por cromatografía de exclusión por tamaño usando estándares de poliestireno a 40°C en THF.

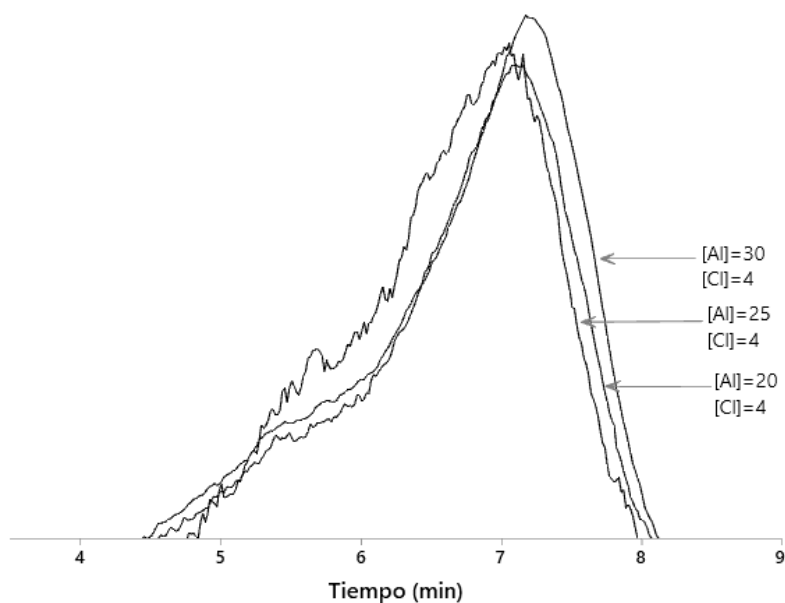


Figura 27. Cronogramas de poliisopreno a diferentes relaciones de Al y [Cl]/[Nd]=4.

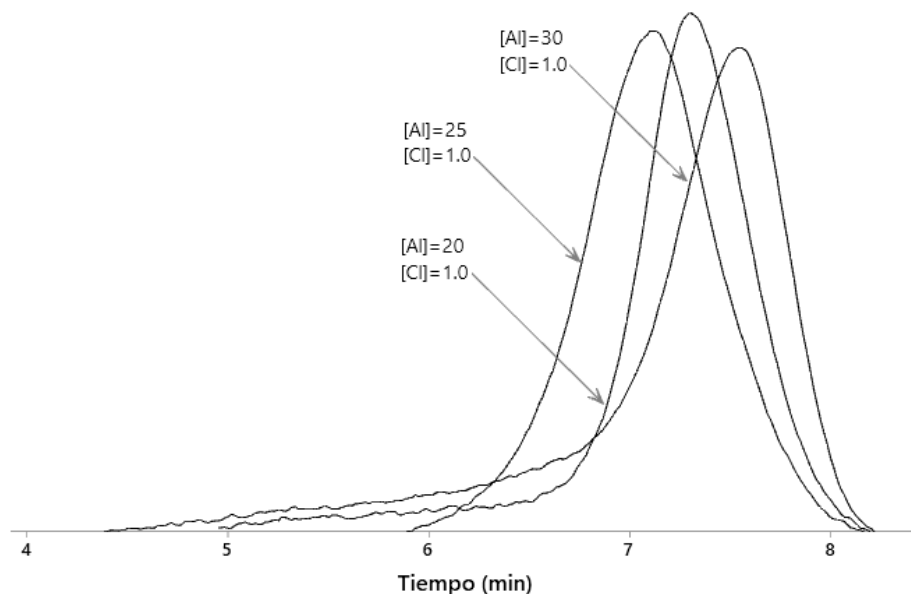


Figura 28. Cronogramas de poliisopreno a diferentes relaciones de  $A$  y  $[C]/[Nd]=1$ .

Con una baja relación de sólidos se tuvo un excelente control de la temperatura de reacción desde el inicio hasta su finalización, sin embargo, la  $\bar{D}$  resultante fue mayor a 4 con tiempos de reacción por encima de los 60 minutos; por tal motivo se decidió aumentar la concentración del monómero con respecto al solvente, trabajando con 15% de sólidos en el sistema (15% p/p, de acuerdo a resultados de anteriores trabajos en nuestro grupo de investigación) para aumentar la velocidad de polimerización, manteniendo constante la relación de  $[C]/[Nd]$ . En la Tabla 9 se presentan los resultados a diferentes relaciones  $[A]/[Nd]$ , y a dos temperaturas de reacción (60°C y 70°C). El incremento en la concentración de monómero condujo un aumento de la velocidad de transferencia de reacciones de transferencia de cadena al observarse un incremento aproximadamente del doble en  $k_{tr}$  y obtener dispersidades menores a 2 en todos los experimentos, dando lugar a conversiones por encima del 80% en periodos de tiempo relativamente menores a los polímeros obtenidos con 5% de sólidos. El incremento en la velocidad de polimerización con el aumento en el % de sólidos condujo a polímeros monodispersos (Figura 29) lo que se puede traducir en que el incrementar el % de sólidos también tiene un efecto importante sobre la velocidad de transferencia de cadena; es decir, al igual que se incrementa la velocidad de polimerización, también se incrementa la velocidad de transferencia. Dado lo anterior, se puede asumir que para lograr la condición de una velocidad de reacciones de transferencia mayor que la velocidad de propagación, no solo es necesario controlar la

relación [Al]/[Nd], sino también la concentración de monómero en la polimerización a través de la modificación en el contenido de sólidos. Esta afirmación se puede soportar parcialmente con los resultados obtenidos de los experimentos PI-12 y PI-15, donde se puede observar que al incrementar la concentración de monómero la  $k_{tr}$  > 250 veces mayor que la  $k_p$  presentadas en la Tabla 10, en comparación con los resultados obtenidos en la Tabla 8 donde  $k_{tr}$  < 250 veces mayor a  $k_p$ . Donde las ecuaciones utilizadas para la determinación de  $k_p$ ,  $k_{tr}$  y  $N_p$  se encuentran reportadas por Bo Lui y col. (definidas en el anexo V) [25].

Tabla 9. Polimerización de isopreno a 15% de sólidos.

ID <sup>a</sup>	[Al] <sup>b</sup>	Tiempo (min)	T (°C)	Conv (%)	Mn <sup>c</sup> (Da)	Đ <sup>c</sup>	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_{tr}$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	N <sub>p</sub>
PI-7	15	90	60	84	15000	1.7	6.3	1180	1.9
PI-8	20	75	60	90	9700	1.4	7.4	2140	3.2
PI-9	25	75	60	93	6500	1.4	9.9	4130	4.9
PI-10	30	60	60	97	4500	1.4	16.4	9130	7.3
PI-11	15	75	70	90	13300	1.4	4.6	1330	2.3
PI-12	20	105	70	93	8800	1.3	8.2	3440	3.6
PI-13	25	75	70	93	5200	1.4	9.6	6710	6.1
PI-14	30	105	70	87	4900	1.3	11.1	8040	6.0

<sup>a</sup>Condiciones de rxn: [Nd]= 1.2x10<sup>-3</sup>mol [M]/[Nd]=250, [Cl]/[Nd]=1.0, ciclohexano=130mL, isopreno=32mL, %solidos=15 p/p. <sup>b</sup>Sistema catalítico: [NdV<sub>3</sub>]/[Al(i-Bu)<sub>2</sub>H]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]. <sup>c</sup>Determinado por cromatografía de exclusión por tamaño usando estándares de poliestireno a 40°C en THF.

Tabla 10. Polimerización de isopreno a dos diferentes concentraciones de monómero.

ID <sup>a</sup>	[M]:[Nd]	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn <sup>c</sup> (Da)	Đ <sup>c</sup>	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_{tr}$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
*PI-15	250	30	98	3500	1.3	16.4	15500
PI-12	500	105	93	8800	1.3	8.2	3400

<sup>a</sup>Condiciones de rxn: [Nd]= 6.4x10<sup>-4</sup>mol [Al]/[Nd]=20, [Cl]/[Nd]=1.0, ciclohexano=130mL, isopreno=32mL, %solidos=15 p/p, \*Condiciones de rxn: [Nd]= 1.2x10<sup>-3</sup>mol [Al]/[Nd]=20, [Cl]/[Nd]=1.0, ciclohexano=125mL, isopreno=32mL

Temperatura=70°C. <sup>b</sup>Sistema catalítico: [NdV<sub>3</sub>]/[Al(i-Bu)<sub>2</sub>H]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>].

<sup>c</sup>Determinado por cromatografía de exclusion por tamaño usando estándares de poliestireno a 40°C en THF.

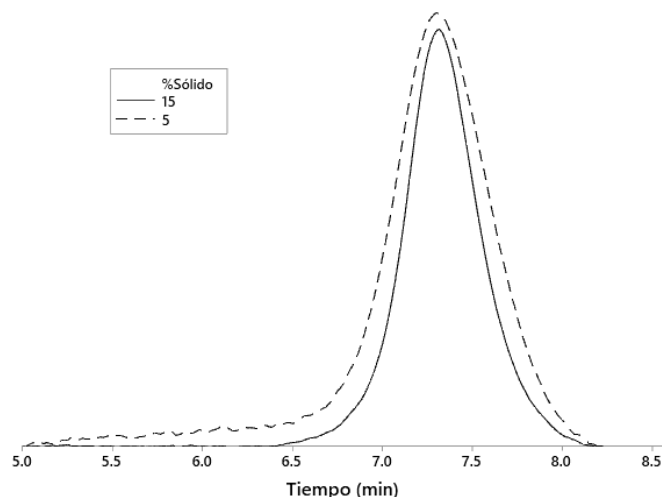


Figura 29. Cronogramas Al de poliisopreno a diferentes porcentajes de sólidos.  $[Nd]/[Al]/[Cl]=[1]/[20]/[1]$ .

### 7.1.2 Efecto de la relación $[Al]/[Nd]$ en polimerizaciones vía CCTP de isopreno

Como se mencionó anteriormente, la polimerización vía CCTP depende principalmente de la concentración de CTA presente en el medio de reacción [24]; es decir, debe encontrarse en una relación  $[Al]/[Nd]$  tal que promueva que la velocidad de transferencia de cadena sea más rápida que la velocidad de polimerización; además de servir como activador del sistema catalítico y eliminar impurezas del medio reactivo (scavenger). Lo anterior, ha derivado en que gran parte de los trabajos de investigación relacionados con este tema, se han caracterizado por utilizar relaciones  $[Al]/[Nd]$  en el rango de 10-30 y una relación  $[Cl]/[Nd]$  de 1-4 [24,67], observando que bajo estas condiciones de reacción es posible trabajar bajo el régimen de CCTP, y obtener polidienos de dispersidades monomodales y estrechas.[23]

De manera interesante, fue posible obtener dispersidades por debajo de 2 y monomodales a bajas relaciones  $[Cl]/[Nd]=1$  (Tabla 10) utilizando el sistema catalítico  $NdV_3/DIBAH/Me_2SiCl_2$  (1/15-25/1). Tales relaciones  $[Cl]/[Nd]$  no se encuentran reportadas en la literatura para la obtención de distribuciones estrechas, siendo las relaciones más reportadas de  $[Cl]/[Nd]$  en el rango de 3-4 [24,26,67]. Estas diferencias las atribuimos a un mejor efecto donante de los halogenuros de silicio con respecto a los halogenuros de aluminio como resultado del carácter más covalente del enlace Si-Cl ( $\Delta_{\text{Electronegatividad}}=1.5$ ) con respecto al enlace Al-Cl ( $\Delta_{\text{Electronegatividad}}=2.0$ ).

En relación al efecto del Al sobre el peso molecular en polimerizaciones por coordinación, se encuentra ampliamente reportado en la literatura [50] que al aumentar la relación de  $[Al]/[Nd]$ , el peso molecular de los polímeros sintetizados se reduce de manera significativa resultado de un mayor número de reacciones de transferencia de cadena por la mayor concentración de alquilaluminio presente en el sistema. En la Figura 30 se puede apreciar la reducción del peso molecular conforme se aumenta la relación de  $[Al]/[Nd]$  en un comportamiento prácticamente lineal. De igual forma, el incremento en la relación  $[Al]/[Nd]$  conduce a un incremento lineal en el número de cadenas de polímero por átomo de metal ( $N_p$ ) considerando el grado de conversión, lo cual resulta de la mayor disponibilidad de átomos de aluminio para que se lleve a cabo la reacción de transferencia de cadena entre los centros activos de neodimio y los centros latentes de aluminio [24,50,60].

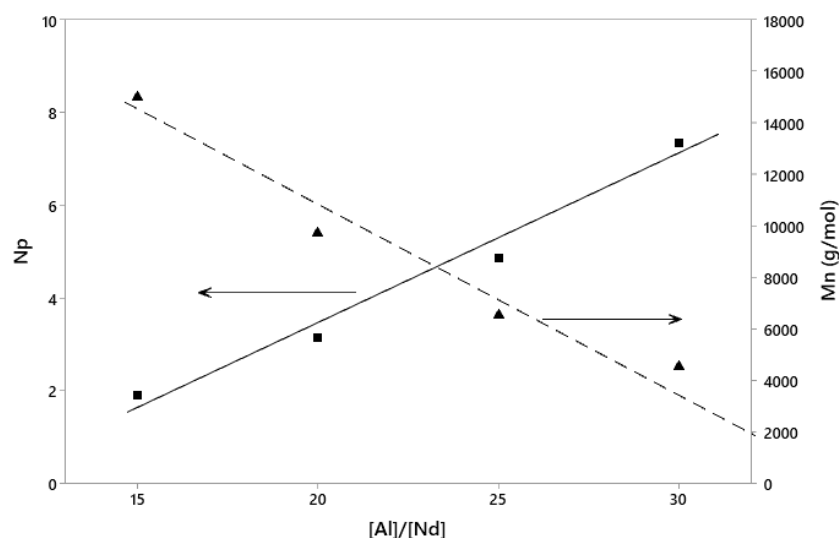


Figura 30. Dependencia de  $M_n$  y  $N_p$  frente a las relaciones  $[Al]/[Nd]$ . Iniciadas por  $NdV_3Al(i-Bu)_2H/Me_2SiCl_2$  en ciclohexano a  $60^\circ C$ .

El llevar a cabo las reacciones de polimerización a dos temperaturas diferentes ( $60^\circ C$  y  $70^\circ C$ ) con un control de la temperatura de  $\pm 1^\circ C$ , no mostró un efecto significativo en las características de los polímeros sintetizados, observando únicamente un mejor control de la dispersidad cuando las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a  $70^\circ C$  (Tabla 9). Este fenómeno se atribuye a que, a mayores temperaturas de reacción, la constante cinética de reacciones de transferencia aumenta en tres órdenes de magnitud con respecto a la constante cinética de propagación; es decir, la velocidad de transferencia es mayor que la



velocidad de polimerización al aumentar la temperatura de reacción. A partir de los resultados obtenidos en las reacciones de polimerización de isopreno, utilizando el sistema catalítico  $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , fue posible determinar las relaciones  $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$  y  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ , así como la concentración de monómero en el medio de reacción, las cuales permiten obtener polímeros con estrechas curvas monomodales de SEC; sin embargo, estos resultados no son suficientes para asegurar que se está operando en un régimen CCTP. Por tal motivo, se llevó a cabo un estudio cinético con el objeto de determinar si el peso molecular de los polímeros sintetizados obedecía una relación lineal con respecto a la conversión; así como determinar si la velocidad de reacciones de transferencia de cadenas es lo suficientemente rápida en comparación con la velocidad de propagación. Ambas características son, condiciones necesarias para asegurar el régimen CCTP [24,25].

### 7.1.3 Condiciones CCTP para isopreno.

La polimerización CCTP exhibe tres características principales: i) El  $M_n$  del polímero debe tener una relación lineal incremental en función a la conversión del polímero, ii) La distribución del peso molecular del polímero debe ser estrecha y monomodal, y iii) La constante de velocidad de transferencia de cadena debe ser mucho mayor que la velocidad de propagación. Estas tres características se presentan a continuación para confirmar las condiciones de reacción vía CCTP para isopreno.

Como se mencionó anteriormente, la polimerización vía CCTP tiene características similares a las polimerizaciones vivientes, siendo ésta una polimerización denominada *quasi-viviente*; es decir, en estas reacciones de polimerización los centros activos tienen la capacidad de continuar incorporando monómero a las cadenas en crecimiento después de que adiciones previas del mismo hayan alcanzado conversiones cercanas al 100%; en otras palabras, en estas reacciones de polimerización, tanto las reacciones de transferencia irreversible, transferencia al  $\beta$ -H, como las reacciones de terminación se pueden considerar despreciables [62,64]. En la Figura 31 se presenta la cinética de la polimerización de IP llevada a cabo con una relación de  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]=1$  y  $[\text{Al}]/[\text{Nd}]=20$ ; los resultados obtenidos, muestran un incremento lineal del peso molecular con respecto a la conversión, manteniendo una dispersidad estrecha durante toda la reacción. Adicionalmente se comprobó el carácter *quasi-viviente* de la polimerización al llevar a cabo una segunda

adición de monómero una vez que se había consumido la primera alimentación del monómero.

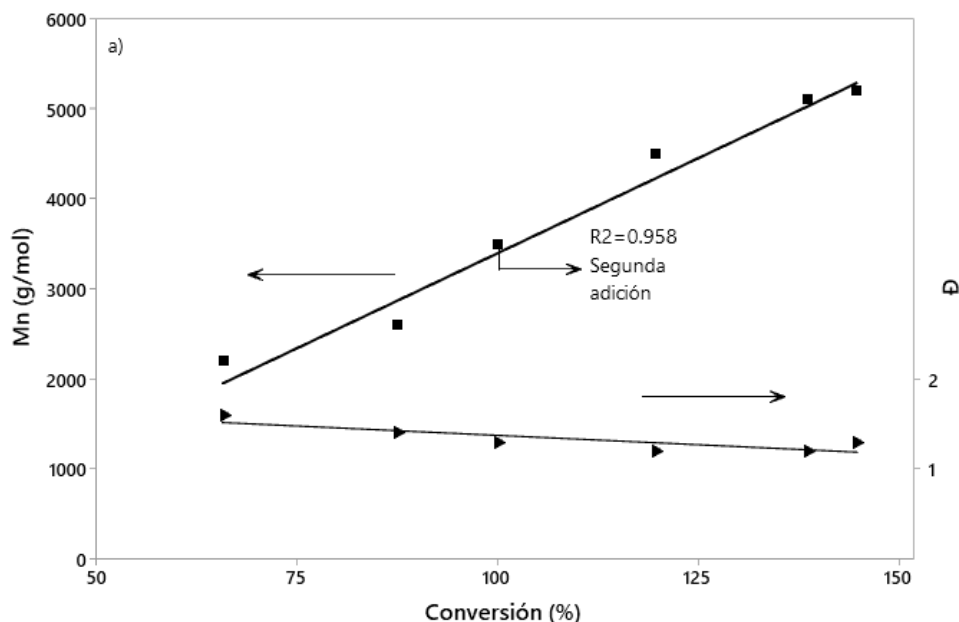


Figura 31. Polimerización de isopreno con dos etapas de adición de monómero a 70°C.

A través del estudio cinético (Figura 32), fue posible determinar las constantes de  $k_p$  y  $k_{tr}$  a dos temperaturas de reacción (Tabla 11); esto con la finalidad, de demostrar que bajo las condiciones de polimerización propuestas (relaciones  $[Al]/[Nd]$ ,  $[Cl]/[Nd]$ , concentración de monómero y temperatura de reacción) se cumple la condición de que  $k_{tr} \gg k_p$  [23,24]. Los resultados obtenidos mostraron que la  $k_{tr}$  a ambas temperaturas de reacción, es aproximadamente 3 en ordenes de magnitud mayor que la  $k_p$ ; adicionalmente, se puede apreciar que la temperatura de reacción tiene un efecto más significativo sobre  $k_{tr}$ , si bien la  $k_p$ , presenta un ligero aumento a mayor temperatura. En función de los resultados obtenidos para ambas constantes, así como el carácter *quasi-viviente* verificado anteriormente, se demuestra que, bajo las condiciones propuestas para la polimerización de IP, la polimerización del mismo, si se lleva a cabo bajo el régimen CCTP. Tales condiciones de polimerización se pueden resumir como: a)  $[Al]/[Nd]=20$ ,  $[Cl]/[Nd]=1$  a 70°C, en términos de la relación  $[Cl]/[Nd]$  con lo reportado por otros autores para este mismo tipo de monómero y el mismo sistema catalítico difieren significativamente al utilizar una mayor concentración de Cl en el sistema de polimerización [24,26,67].

Tabla 11. Constantes cinéticas de poliisopreno a dos temperaturas.

ID <sup>a</sup>	T (°C)	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$E_{\text{propagación(p)}}$ (calmol <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	$k_{tr}$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$E_{\text{transferencia(tr)}}$ (calmol <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )
IP-8	60	7.4	2.2	2144	3986
IP-12	70	8.2		3449	

<sup>a</sup>Condiciones de rxn: [Nd]=1.2x10<sup>-3</sup>mol, [M]/[Nd]=250, ciclohexano=125mL, isopreno=32mL, %solidos=15 p/p.

<sup>b</sup>Sistema catalítico: [NdV<sub>3</sub>]/[Al(i-Bu)<sub>2</sub>H]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>] = 1/20/1

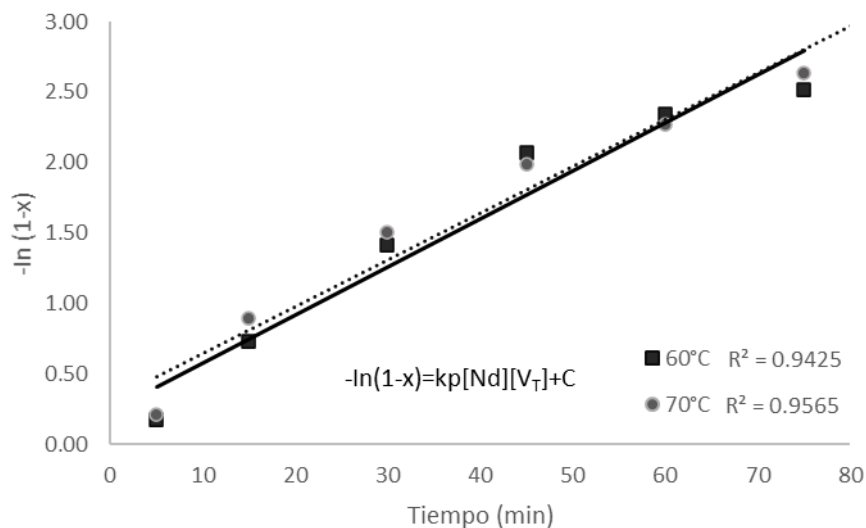


Figura 32. Gráfico  $-\ln(1-x)$  contra tiempo a dos diferentes temperaturas.

Una vez determinadas las condiciones para trabajar en régimen CCTP, se llevó a cabo la polimerización de terpenos (PMy y PFa) manteniendo constante la relación de  $[\text{Me}_2\text{SiCl}_2]/[\text{NdV}_3]=1$ , variando únicamente la relación de Al en el sistema, así como la concentración de monómero.

#### 7.1.4 Condiciones de polimerización por CCTP de $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno.

El My y Fa, al igual que el isopreno, pueden ser polimerizados utilizando catalizadores ternarios del tipo Ziegler-Natta a base de Neodimio, debido a que estos monómeros contienen unidades isoprénicas en su estructura principal; por tal motivo, el llevar a cabo la polimerización de los mismos en régimen CCTP también se considera factible. Por tal motivo, para determinar las condiciones idóneas para el régimen CCTP, se inició empleando las condiciones determinadas de la polimerización de isopreno, variando únicamente la concentración de monómero la relación  $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ , manteniendo constante la relación  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]=1$ .

### Polimerización vía CCTP de $\beta$ -mirceno y trans- $\beta$ -farneseno

Los terpenos utilizados en este trabajo son del tipo acíclicos y se caracterizan por poseer en su estructura principal de 2 a 3 unidades isoprénicas, en el caso del My, este contiene dos unidades en su estructura principal, mientras que el Fa contiene tres unidades en su estructura principal. Las polimerizaciones de My y Fa, se iniciaron a relaciones  $[M]/[Nd] = 150$ .

En las Tablas 12 y 13 se presentan los resultados de las polimerizaciones de My y Fa, respectivamente, observando al igual que en la polimerización de isopreno, una reducción en el peso molecular con respecto al incremento en la relación  $[Al]/[Nd]$ , lo cual como ya se mencionó anteriormente, es el resultado del mayor número de reacciones de transferencia al aumentar la concentración de aluminio en el medio de reacción, así como a la generación de más sitios activos para la polimerización. De igual forma, se puede apreciar en las Figuras 33 y 34 que el incremento en el número de reacciones de transferencia conduce a un ligero aumento en las dispersidades de los polímeros sintetizados, aunque todos los materiales sintetizados se pueden considerar de dispersidad estrecha. Asimismo, se determinaron las constantes cinéticas, demostrando de esta forma estar bajo el régimen de CCTP al presentar una  $k_{tr}$  con 4 órdenes de magnitud mayor a  $k_p$  en los experimentos realizados, comprobando que las condiciones obtenidas para el IP son aplicables para el My y Fa.

Tabla 12. Polimerización de My variando Al a dos temperaturas.

ID <sup>a</sup>	[Al]:[Nd]	Tiempo (min)	T (°C)	Conv (%)	Mn <sup>c</sup> (Da)	Mw <sup>c</sup> (Da)	Đ <sup>c</sup>	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_{tr}$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
PMY-1	15	90	60	87	8200	12100	1.4	3.3	2391
PMY-2	20	75	60	90	3300	5900	1.7	3.8	6715
PMY-3	25	60	60	87	2800	5100	1.8	4.1	8595
PMY-4	15	55	70	88	7100	9400	1.3	4.3	4735
PMY-5	20	45	70	86	3300	4900	1.4	4.3	10132
PMY-6	25	45	70	93	2400	3900	1.5	4.9	15707

<sup>a</sup>Condiciones de rxn:  $[Nd]=5.9 \times 10^{-4}$  mol,  $[My]/[Nd]=150$ ,  $[Cl]/[Nd]=1$ , ciclohexano=125mL,  $\beta$ -mirceno=26mL, %solidos=15 p/p. <sup>b</sup>Sistema catalítico:  $[NdV_3]/[Al(i-Bu)_2H]/[Me_2SiCl_2]$ . <sup>c</sup>Determinado por cromatografía de exclusión por tamaño usando estándares de poliestireno a 40°C en THF.

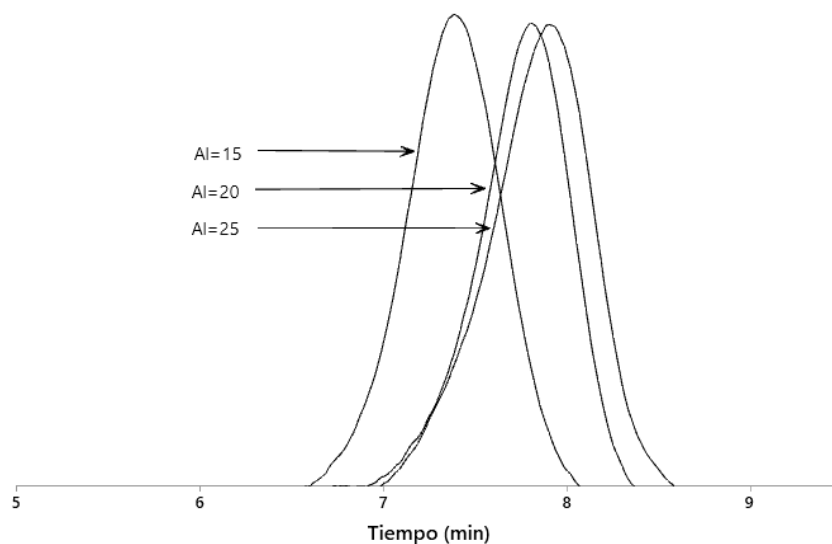


Figura 33 Curvas de SEC de PMy a diferentes relaciones de Al a 60°C.

Tabla 13. Polimerización de Fa variando Al a dos temperaturas.

ID <sup>a</sup>	[Al]:[Nd]	Tiempo (min)	T (°C)	Conv (%)	Mn <sup>c</sup> (Da)	Mw <sup>c</sup> (Da)	Đ <sup>c</sup>	k <sub>p</sub> (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	k <sub>tr</sub> (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
<b>PFa-1</b>	15	60	60	90	9700	27900	1.7	10.1	8418
<b>PFa-2</b>	20	60	60	97	5700	13400	1.4	17.5	22841
<b>PFa-3</b>	25	60	60	99	4500	8900	1.4	19.2	31195
<b>PFa-4</b>	15	45	70	97	8900	18200	1.4	22.5	23208
<b>PFa-5</b>	20	45	70	99	6500	13700	1.3	25.7	34946
<b>PFa-6</b>	25	45	70	95	3800	6900	1.4	30.6	67002

<sup>a</sup>Condiciones de rxn: [Nd]=6.8x10<sup>-4</sup> mol, [M]/[Nd]=150, ciclohexano=130mL, *trans*-β-farneseno=26mL, %solidos=15 p/p.  
<sup>b</sup>Sistema catalítico: [NdV<sub>3</sub>]/[Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]. <sup>c</sup>Determinado por cromatografía de exclusión por tamaño usando estándares de poliestireno a 40°C en THF.

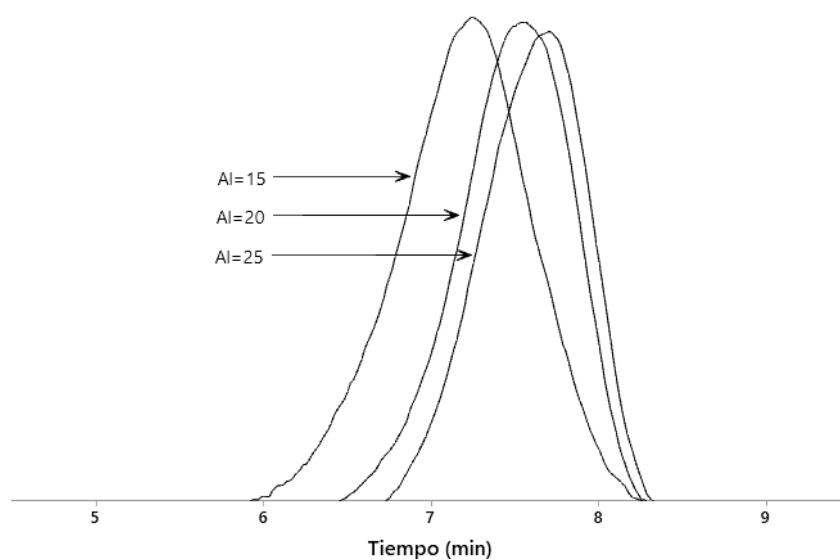


Figura 34 Curvas de SEC de PFa a diferentes relaciones de Al a 60°C.

En las Figura 35 y 36 se presentan como ejemplos representativos, las cinéticas de la polimerización de My (PMy-5) y Fa (PFa-5) respectivamente. Los estudios cinéticos llevados a cabo en las polimerizaciones tanto de My como de Fa, nos permitieron comprobar que las condiciones establecidas para la polimerización de estos monómeros permitieron trabajar en el régimen CCTP, en el cual se observa un incremento lineal del peso molecular con respecto a la conversión, manteniendo una distribución de peso molecular estrecha durante toda la reacción. De manera interesante, los datos cinéticos indican que aun cuando las ramificaciones alquílicas pendientes a la cadena principal en los homopolímeros de PFa de a son de mayor longitud que los homopolímeros de PMy y PI, y por lo tanto de mayor volumen estérico, la constante de propagación en la polimerización de Fa es de 4 a 6 veces mayor que la constante de propagación de la polimerización My (Tabla 13), cuando esta se lleva a cabo entre 60°C y 70°C. Este fenómeno se atribuye a un mayor efecto electroatractor de las cadenas alquílicas pendientes a la cadena principal, lo cual debe incrementar la reactividad del doble enlace conjugado de la unidad isoprenica del monómero Fa con respecto a la del monómero de My. Adicionalmente los estudios de microestructura de los homopolímeros de PMy y PFa sintetizados bajo las mismas condiciones (Tabla 14) muestran que los polifarnesenos muestran una mayor microestructura 1,4-*cis* que los polimirrenos; esto se atribuyó a que a mayor volumen estérico del grupo alquilo unida al doble enlace conjugado del Fa promueven una mayor coordinación cisoide a los centros activos del catalizador.

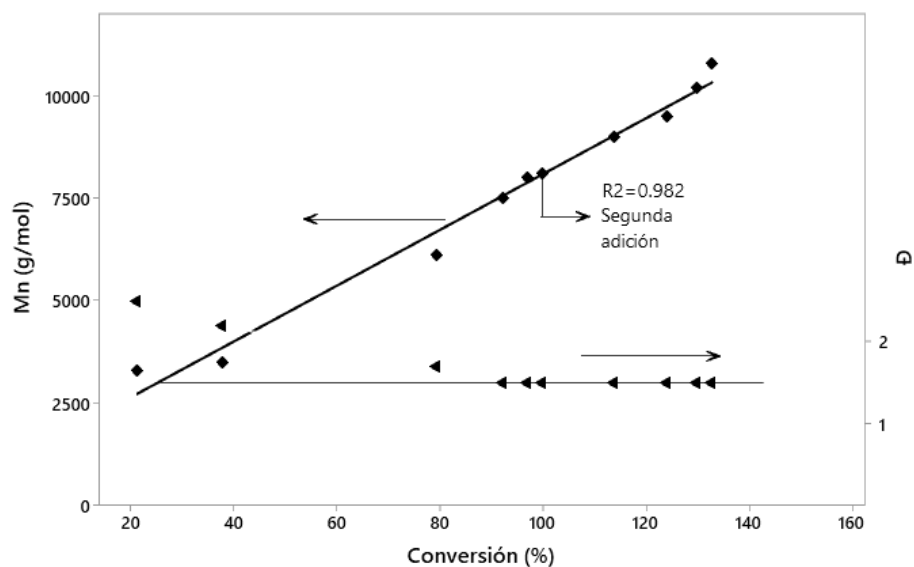


Figura 35. Polimerización a 70°C de  $\beta$ -mirceno con dos etapas de adición de monómero.

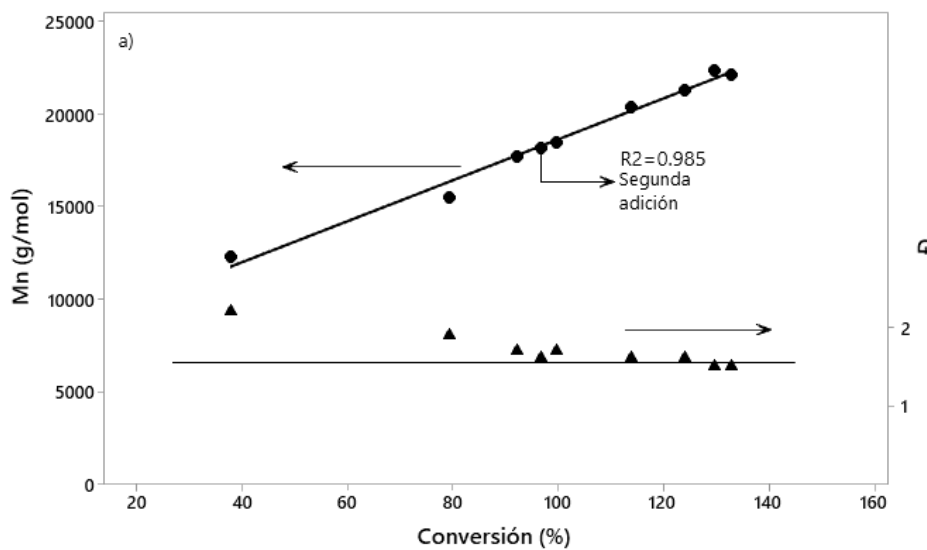


Figura 36. Polimerización a 70°C de *trans*- $\beta$ -farneseno con dos etapas de adición de monómero.

Tabla 14. Constantes de Propagación en la Polimerización de  $\beta$ -Mirceno y *trans*- $\beta$ -Farneseno a 60° y 70° C.

Monómero	Temperatura de polimerización	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
$\beta$ -Mirceno	60°C	3.8
	70°C	4.3
* <i>trans</i> - $\beta$ -Farneseno	60°C	17.5
	70°C	25.7

<sup>a</sup>Condiciones de rxn: [Nd]=5.9x10<sup>-4</sup>mol, \*[Nd]=6.8x10<sup>-4</sup>mol, [M]/[Nd]=150, ciclohexano=130mL,  $\beta$ -mirceno= 26mL y *trans*- $\beta$ -farneseno=26 mL, %solidos=15 p/p, <sup>b</sup>Sistema catalítico: [NdV<sub>3</sub>]/[Al(i-Bu)<sub>2</sub>H]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>].

En la Tabla 15, se presenta un estudio cinético comparativo de la polimerización de los monómeros IP, My y Fa. En los tres casos, se observó un aumento del peso molecular con respecto al peso molar de cada uno de los monómeros, y dispersidad monomodal con dispersidad relativamente estrecha (menor a 2). La información obtenida de todas las polimerizaciones llevadas a cabo indicó que las menores dispersidades se obtuvieron en la polimerización de isopreno ( $\bar{D}$ =1.3), y fue aumentando con el incremento en el volumen estérico de los grupos alquilo unidos al doble enlace conjugado del monómero correspondiente, lo cual afecta de manera significativa la velocidad de polimerización ( $R_p$ ), ( $R_p$ : IP > My > Fa) como se observa en los datos reportados en la Tabla 15. Este fenómeno se explica teniendo en cuenta que al disminuir la velocidad de polimerización (menor constante de propagación) manteniendo altas velocidades de transferencia de cadena (altos valores de la constante de transferencia de cadena), las cadenas en crecimiento no lo hacen de manera uniforme, dando origen con ello a polímeros de mayor dispersidad.

Tabla 15. Polimerización vía CCTP de I, My y Fa.

ID <sup>a</sup>	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn <sup>c</sup> (Da)	Mw <sup>c</sup> (Da)	$\bar{D}$ <sup>c</sup>	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_{tr}$ (Lmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
<b>PI-15</b>	30	99	3500	4600	1.3	40.1	28510
<b>PMY-7</b>	45	97	8000	11900	1.5	21.3	16550
<b>PFa-7</b>	40	99	18200	30000	1.6	36.6	15610

<sup>a</sup>Condiciones de rxn: [Al]/[Nd]=20, [Cl]/[Nd]=1, %solidos=15p/p, Temperatura=70°C. <sup>b</sup>Sistema catalítico: [NdV<sub>3</sub>]/[Al(i-Bu)<sub>2</sub>H]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]. <sup>c</sup>Determinado por cromatografía de exclusión por tamaño usando estándares de poliestireno a 40°C en THF.

En la Figura 39 se muestran los estudios cinéticos llevados a cabo con los tres monómeros a las mismas relaciones [M]/[Nd], temperatura de reacción, relación Al/Nd/Cl y concentración de iniciador, observando el comportamiento mencionado anteriormente. Es importante hacer mención que, en todos los casos estudiados, se observó una amplia dispersidad ( $\bar{D}$ >2.0) al inicio de la reacción, y esta se fue estrechando con el transcurso de la misma, observando lo antes mencionado en las Figuras 37 y 38 correspondiente a la cinética del polimirceno y polifarneseno respectivamente. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta, que al inicio de la reacción existen muchas especies catalíticamente activas, las cuales se van desactivando con el transcurso de la reacción, hasta solo existir una especie activa predominante, estabilizándose de esta forma la velocidad de polimerización. [57]



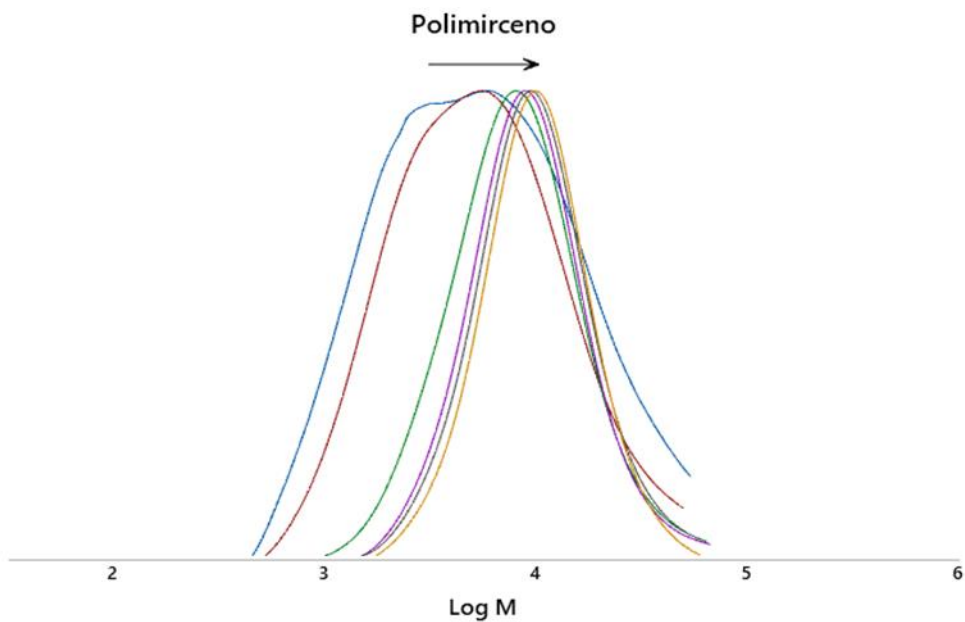


Figura 37. Cinética de peso molecular de polimirceno por SEC.

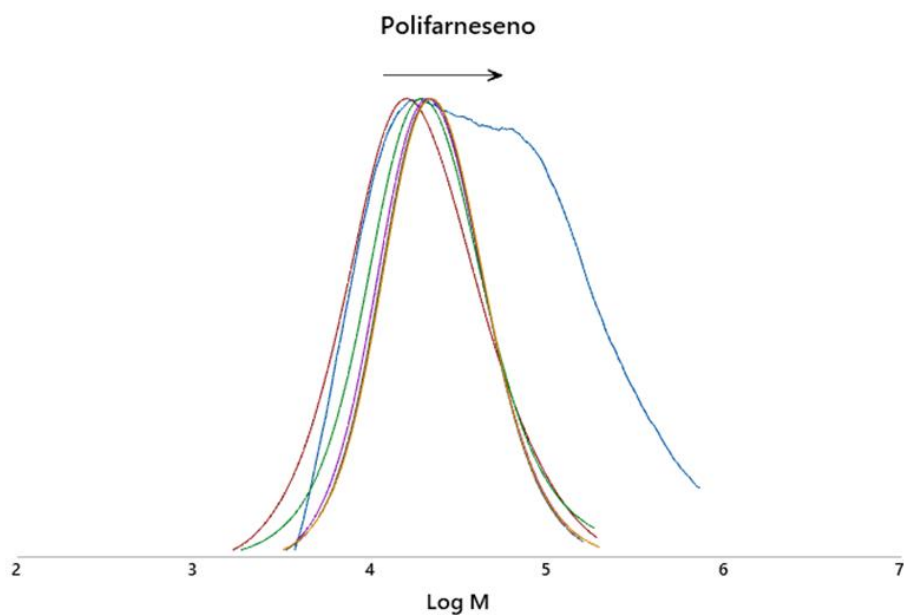


Figura 38. Cinética de peso molecular de polifarneseno por SEC.

Finalmente en la Figura 40 se observa el comportamiento de la distribución de pesos moleculares de los polímeros de PI, PMy y PFa sintetizados bajo las mismas condiciones, y en la cual se puede observar que al aumentar el volumen estérico de los grupo alquilo unido al doble enlace conjugado (unidad isoprénica) del monómero correspondiente, tanto el peso

molecular ( $M_n$  y  $M_w$ ), así como la dispersidad, tienden a incrementar en el orden:  $M_n$ :  $PFa > PMy, PI$ ;  $D$ :  $PFa > PMy, PI$ .

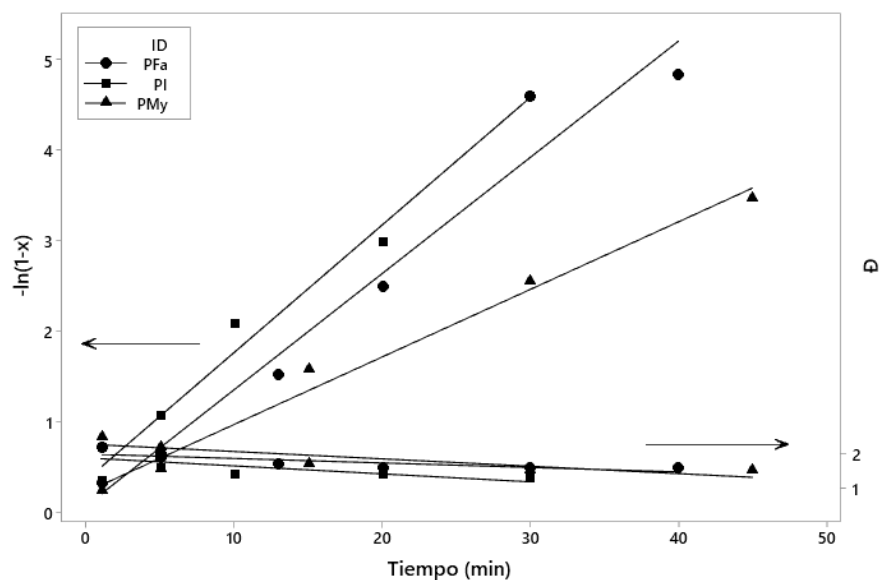


Figura 39. Gráfico de cinética de  $-\ln(1-x)$  contra tiempo y  $D$  de PI, PMy y PFa.

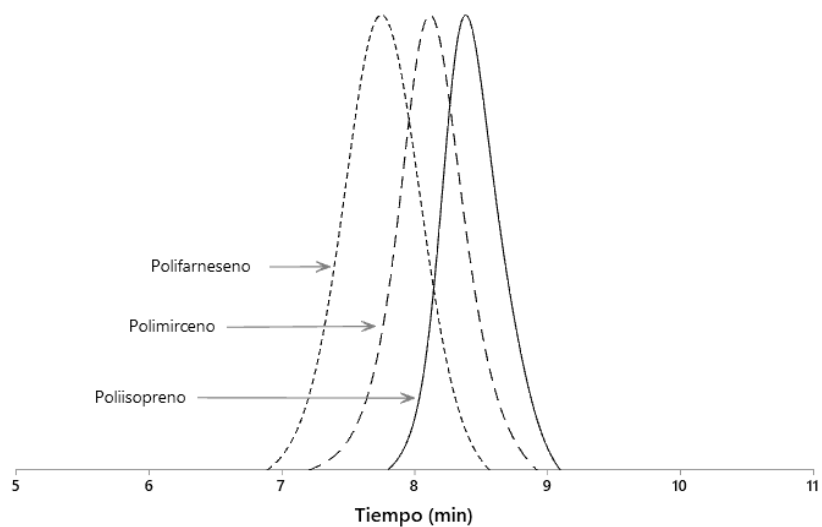


Figura 40. Cromatogramas de PI, PMy y PFa a mismas condiciones de reacción.

### 7.1.5 Determinación de microestructura de PI, PMy y PFa

La microestructura química de los homopolímeros obtenidos vía CCTP a partir de las condiciones estandarizadas se presentan en la Tabla 16. Una de las ventajas al polimerizar dienos y terpenos con catalizadores a base de Neodimio es la baja generación de microestructura 1,2 o 3,4 y la obtención de una alta microestructura 1,4-*cis* (<95%). Sin

embargo, en el caso del PI sintetizado vía CCTP bajo las condiciones mencionadas anteriormente, su microestructura 1,4-*cis* fue atípicamente baja (65%) lo cual se atribuyó a la baja cloración del sistema catalítico, ya que se encuentra reportado en la literatura que para obtener PI de alta microestructura 1,4-*cis*, es necesario trabajar a relaciones [Cl]/[Nd] = 3 – 4 [57,60]. No obstante, en nuestro caso, bajo estas relaciones [Cl]/[Nd], no es posible trabajar en régimen CCTP como lo demuestran los resultados reportados en la Tabla 16. Las bajas relaciones de cloración en la polimerización de isopreno, favoreció la generación de la microestructura 1,4-*trans*. De manera interesante, la polimerización de My y Fa utilizando bajas relaciones de cloración ([Cl]/[Nd] =1), favorecen la obtención de polímeros de alta microestructura 1,4-*cis* como se muestra en la Tabla 16. Este fenómeno como ya se mencionó anteriormente, se atribuyó al mayor volumen estérico de los grupos alquilo unidos al doble enlace de la unidad isoprénica en los monómeros My y Fa, con respecto al monómero de isopreno, lo cual conduce de manera preferente a un desplazamiento hacia la forma *anti*, coordinándose en  $\eta^4$  al centro catalítico de los monómeros terpénicos, en tanto que el isopreno se puede desplazar hacia la forma *anti* y *syn*, dando las conformaciones *cis* y *trans* [96].

Tabla 16. Polimerización vía CCTP de I, My y Fa.

ID <sup>a</sup>	Mn <sup>b</sup> (g/mol)	Đ <sup>b</sup>	NMR ( <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C) <sup>c</sup>			Tg <sup>d</sup> (°C)
			3,4	<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	
<b>PI-15</b>	3500	1.3	4	65	31	-73.3
<b>PMY-7</b>	8000	1.5	2.5	95	2.5	-72.5
<b>PFa-7</b>	18200	1.6	1.6	97	1.4	-76.5

<sup>a</sup>Condiciones de rxn: [Al]/[Nd]=20, [Cl]/[Nd]=1, ciclohexano, %solidos=15 p/p, Temperatura=70°C. <sup>b</sup>Determinado por cromatografía de exclusión por tamaño usando estándares de poliestireno a 40°C en THF. <sup>c</sup>Determinado por resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en CDCl<sub>3</sub>. <sup>d</sup>Determinado por calorimetría diferencial de barrido con un rango de temperatura de -90 a 20 °C, velocidad de barrido 5°C/min.

En la Figura 41 y 42 se muestran los espectros de NMR de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de los homopolímeros presentados en la Tabla 16, mostrando las señales características de las microestructuras de PI, PMY y PFA (Anexo III, tablas de asignación de desplazamientos). Por <sup>1</sup>H NMR el isómero 3,4 se localiza en un rango de 4.5 a 4.7 ppm correspondiente a la región de los grupos olefínicos, mientras que el isómero 1,4 se localiza en un rango de 5.0 a 5.1 ppm región de los grupos olefínicos. Por NMR de <sup>13</sup>C se determinaron las señales relacionadas al 1,4-*cis* y 1,4-*trans*, integrando las señales de grupos olefínicos. Las señales para cada uno de los homopolímeros obtenidos por <sup>13</sup>C NMR son: 1) PI las señales se encuentran en 124.5

ppm (1,4-*cis*) y 125.5 ppm (1,4-*trans*), 2) en PMy en 125.5 ppm, 132 ppm (1,4-*cis*) y 124.5 ppm (1,4-*trans*), y 3) PFa en 125.5 ppm, 132 ppm, 134 ppm (1,4-*cis*) y 124.5 ppm (1,4-*trans*).

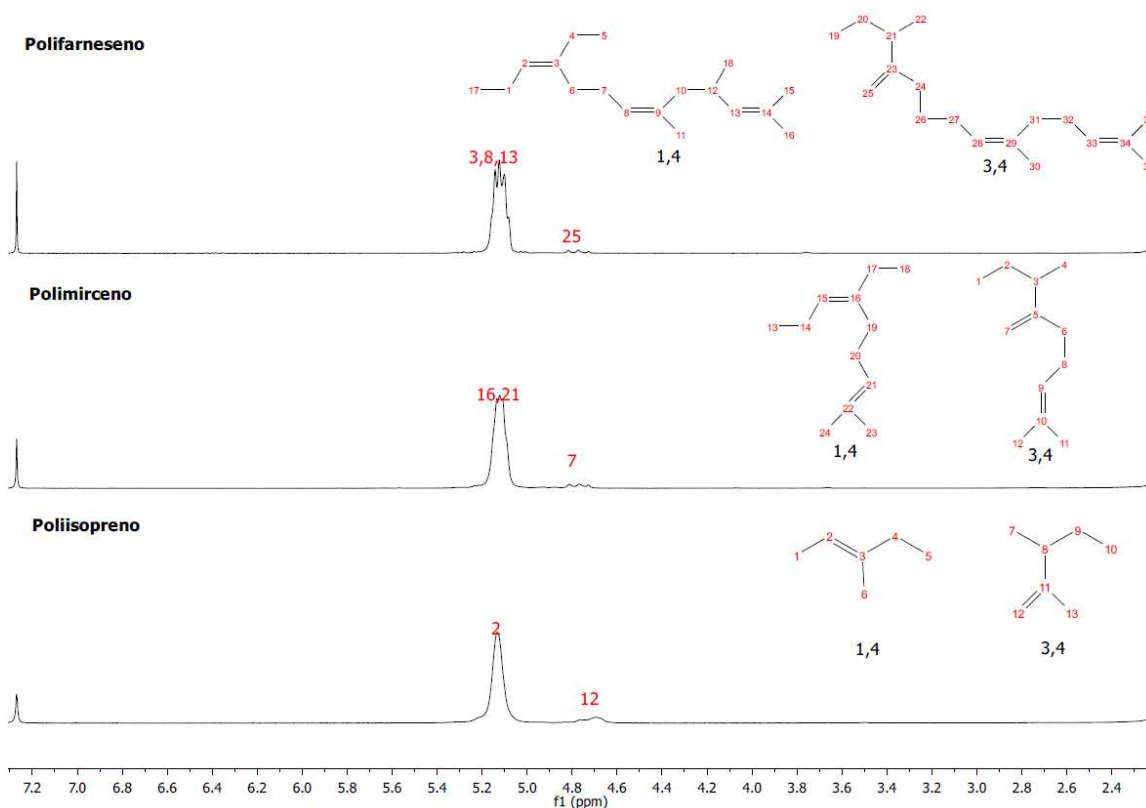


Figura 41. Espectros de NMR de <sup>1</sup>H de Poliisopreno, Polimirceno y Polifarneseno.

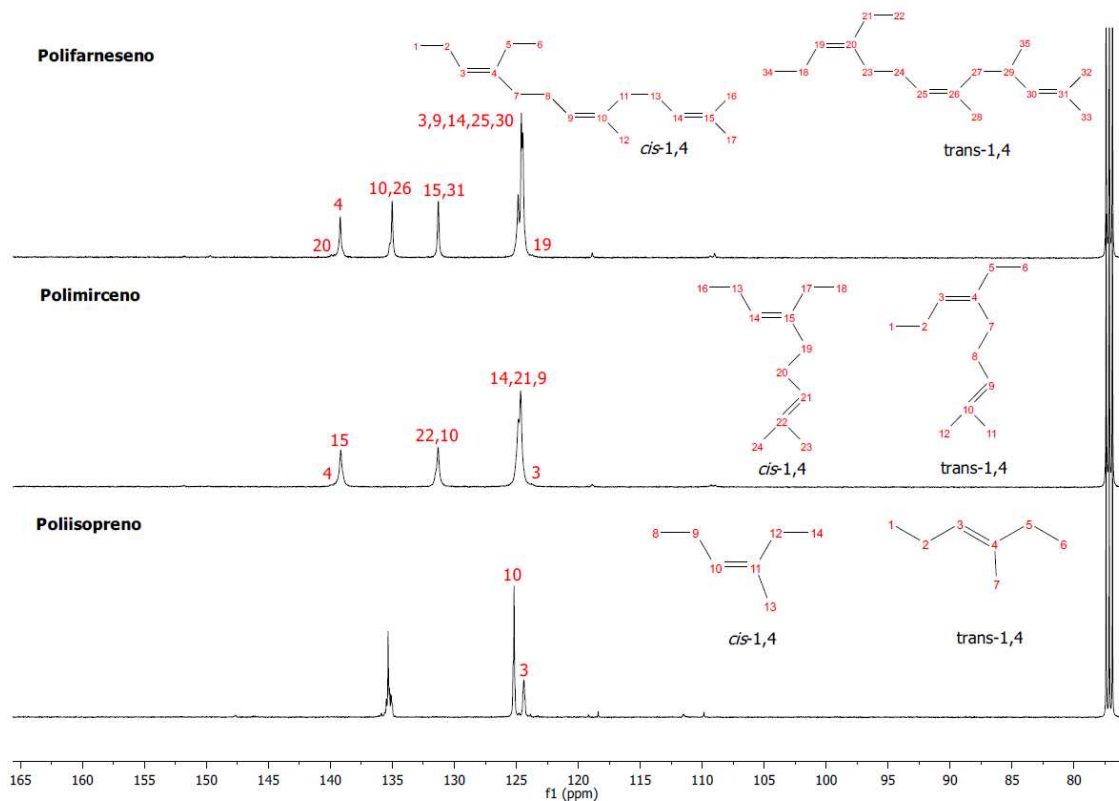


Figura 42. Espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$  de a) Poliisopreno, b) Polimirceno y c) Polifarneseno.

#### 7.1.6 Determinación de las transiciones térmicas de PI, PMy y PFa

La determinación de las transiciones térmicas de cada uno de los polímeros sintetizados se llevó a cabo por la técnica de DSC con el objetivo de evaluar el efecto de la microestructura del polímero sobre las propiedades térmicas del mismo, específicamente la Tg. En la Figura 43 se muestran los termogramas de los polímeros cuya composición microestructural se muestran en la Tabla 15. El análisis térmico de los tres polímeros presentados en la Tabla 16 mostraron una transición térmica de segundo orden correspondiente a la transición vítrea (Tg) entre  $-70^{\circ}\text{C}$  a  $-80^{\circ}\text{C}$ , en la cual se presenta como una pequeña transición debido a la alta movilidad de las cadenas poliméricas. El PI y PMy presentaron una Tg similar del orden de  $-73.3^{\circ}\text{C}$  y  $-72.5^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, con una diferencia de  $-1^{\circ}\text{C}$  posiblemente al bajo peso molecular del PI, por otro lado, el PFa presentó una Tg del orden de  $-76.5^{\circ}\text{C}$ ; esta menor Tg se atribuyó a un mayor peso molecular y a la retención de movilidad de las cadenas de PFa como resultado de la longitud de las ramificaciones pendientes a la cadena principal en comparación con la longitud de ramificaciones pendientes que muestran el PI y PMy.

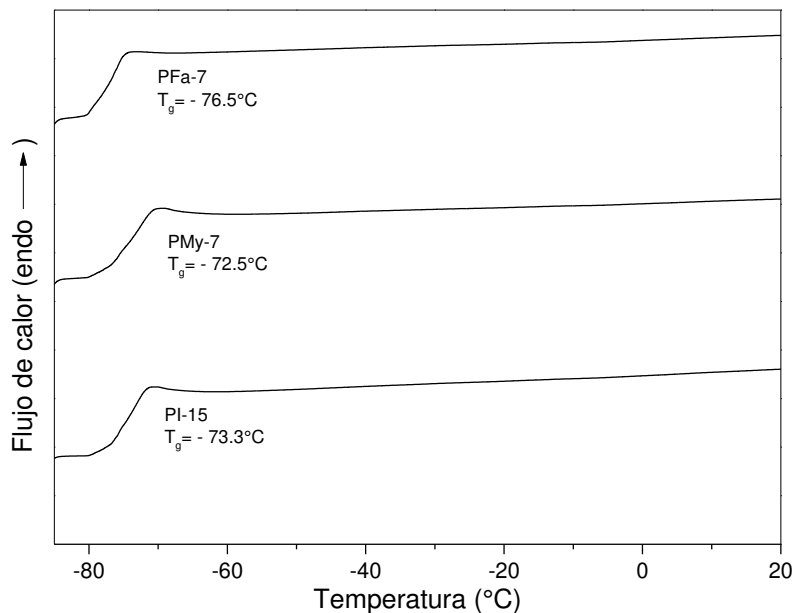


Figura 43. Análisis térmico por DSC de PI-15, PMy-7 y PFa-7, a una velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 7.1.7 Análisis termogravimétrico de PI, PMy y PFa

A través de la técnica de TGA fue posible determinar la temperatura de degradación, así como la estabilidad térmica de los homopolímeros de PI, PMy y PFa, los cuales presentan una estructura similar con la única diferencia en la longitud del grupo lateral; en la Figura 44 se presentan las curvas de TGA de los tres homopolímeros, observando un aumento de la estabilidad térmica con forme aumenta la longitud del grupo lateral de cada homopolímero, con una diferencia de  $10^\circ\text{C}$  entre cada uno de los homopolímeros, observando una estabilidad térmica de  $300^\circ\text{C}$  para el PI,  $310^\circ\text{C}$  para el PMy y  $320^\circ\text{C}$  para el PFa; posteriormente se inició la degradación térmica de cada uno de ellos. Entre cada uno de los homopolímeros analizados se determinó que la longitud del grupo lateral tiene un efecto en el porcentaje de pérdida de peso por degradación térmica, presentando dos pérdidas de peso. La primera pérdida del PI correspondiente a los extremos de la cadena del polímero y el grupo lateral (82.6%), y la segunda pérdida correspondiente a la escisión aleatoria de la cadena principal (9.7%). En el PMy la primera pérdida fue de 66.6% y la segunda de 26%, mientras que el PFa presentó una primera pérdida de 65.3% y la segunda

de 31%. Lo anterior se explica teniendo en cuenta la pérdida de peso por escisión del monómero del extremo de la cadena del polímero y la pequeña molécula de la cadena lateral, mientras la descomposición térmica indica la pérdida de peso por la escisión aleatoria de la cadena principal [97]. En la Tabla 17 se presentan las pérdidas de masa por degradación térmica de los homopolímeros analizados. Con estos resultados se puede afirmar que los politerpenos obtenidos tienen una mayor estabilidad térmica otorgada por la longitud de la cadena lateral unida al doble enlace conjugado.

Tabla 17. Estabilidad térmica de PI, PMy y PFa.

ID	1 <sup>a</sup> Rd*	2 <sup>da</sup> Rd*
	(IT °C / % MP)	(IT °C / % MP)
<b>PI-15</b>	300-400/82.6	400-440/9.7
<b>PMy-7</b>	310-400/66.6	400-450/26
<b>PFa-7</b>	320-410/65.3	410-460/31

\*Rd = Región de descomposición, IT = Intervalo de temperatura y %MP = % de masa perdida.

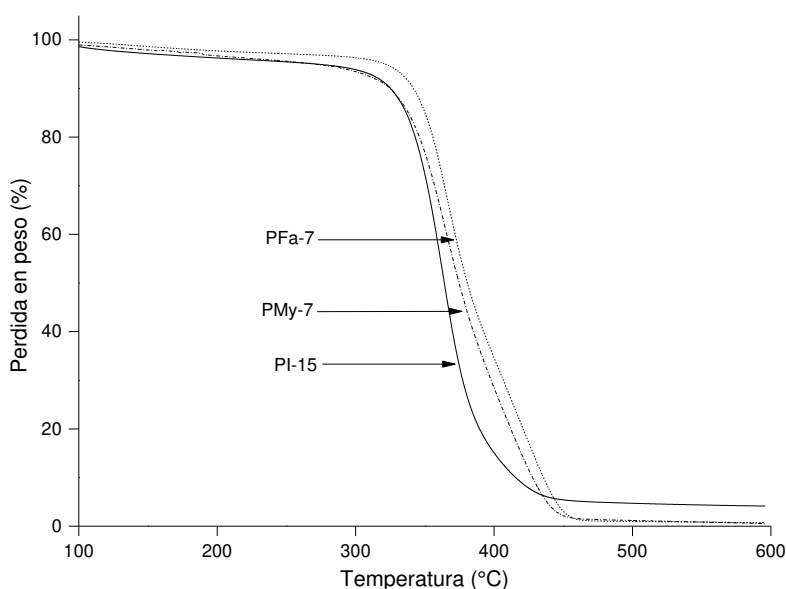


Figura 44. Curvas de TGA de los homopolímeros de PI, PMy y PFa.

A partir de estos estudios se observó que las propiedades térmicas de los terpenos polimerizados son similares al PI, con la ventaja de mantener una microestructura alto *cis*-1,4 al ser polimerizados por CCTP por la longitud de su cadena lateral, manteniendo una distribución monomodal. Pudiendo reemplazar en el futuro al isopreno, manteniendo las propiedades de este.

## 7.2 Etapa II: Modelado matemático de la polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP).

En la segunda etapa, se desarrolló un modelo matemático a partir de este trabajo, el cual permite calcular los parámetros cinéticos y permite también determinar los pesos moleculares y conversión del polímero obtenido de los sistema de polimerización  $[\text{NdV}_3]/[\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}]/[\text{Me}_2\text{SiCl}_2]$  para el monómero del isopreno; este modelo matemático se desarrolló en colaboración con el grupo de trabajo de ENGEPOL de UFRJ (Universidad Federal de Rio de Janeiro) para describir el comportamiento de estas polimerizaciones utilizando los datos obtenidos en la etapa I. A partir del modelo fue posible la comprobación del estado *quasi*-viviente de la CCTP, la generación preferentemente de una especie en el sistema catalítico; además de obtener las constantes cinéticas involucradas durante la polimerización, validando de esta forma que la constante de transferencia de cadena es mayor que la constante de propagación. El modelo se desarrolló en lenguaje FORTRAN utilizando el paquete ESTIMA descrito previamente.

Nota: Todos los cálculos presentados se llevaron a cabo en una computadora con procesador Intel (R) Core (TM) i7-7700HQ y 16 GB de RAM. Las ecuaciones de equilibrio molar se resolvieron numéricamente con el código DASSL36, que utiliza una técnica de fórmula de diferenciación inversa (BDF), estableciendo tolerancias relativas y absolutas de  $10^{-8}$ . La estimación de los parámetros del modelo se realizó con el paquete ESTIMA, implementado en Fortran, que utiliza un método híbrido de optimización. Al principio, se utiliza Particle Swarm Optimization (PSO) para optimizar la función lineal con la finalidad de obtener una función objetivo, posteriormente se aplica el valor mínimo calculado como inicio del método de Gauss-Newton. Se realizaron iteraciones, con un nivel de confianza estadística del 95%. Para evitar problemas numéricos por diferencias de magnitud, se utilizó la reparametrización de la ecuación de Arrhenius en forma de Ecuación 1-4 [98].

### 7.2.1 Variables que influyen en el estudio cinético de la CCTP de isopreno.

Para el desarrollo del modelo fue necesario llevar a cabo un conjunto de experimentos cinéticos en régimen CCTP de isopreno manteniendo la relación del sistema catalítico  $[\text{Nd}]/[\text{Al}]/[\text{Cl}]$  de 1/20/1 y variando únicamente las relaciones de concentración  $[\text{Nd}]$ ,  $[\text{M}]/[\text{Nd}]$  a dos diferentes temperaturas (Tabla 18).



Tabla 18. Condiciones de polimerización vía CCTP de isopreno (UFRJ).

[M]/[Nd]	[Nd] (mol)	T (°C)
460	4.8x10 <sup>-4</sup>	60
		70
250	9.6x10 <sup>-4</sup>	60
		70
146	1.9x10 <sup>-4</sup>	60
		70

Condiciones: [Al]/[Nd] = 20, [Cl]/[Nd] = 1, V=180 mL.

En la Figura 45 se presentan los datos cinéticos de las reacciones llevadas a cabo a las condiciones indicadas en la Tabla 18. Las gráficas muestran la evolución de la conversión de monómero, Mn y Mw) a tres diferentes relaciones [M]/[Nd]: a) 460, b) 250, c) 146, y dos temperaturas de reacción (60°C y 70°C). Se presentan conversiones de monómero por encima del 90%, independientemente de la temperatura. En el caso de los pesos moleculares, estos tienen una influencia por la concentración de Nd, y la relación de [M]/[Nd]. Observando que al disminuir la concentración del catalizador se presentó un aumento del peso molecular, debido al exceso de monómero en relación con el número de sitios activos, favoreciendo la propagación de la cadena. Lo contrario sucede cuando la relación [M]/[Nd] disminuye de 250 a 146, la alta concentración de sitios activos favorece el inicio de cadena, produciendo polímeros de cadena corta, dando pesos moleculares promedio bajos, resultados esperados de acuerdo a la ecuación 19, donde  $Mn_{73heo}$  corresponde al peso molecular teórico, tomando en cuenta que todos los sitios activos se utilizan para iniciar cadenas.

$$Mn_{theo} = M_M([M]/[Nd])x \quad (19)$$

De acuerdo a los datos presentados en la Figura 46, se produce una polimerización controlada de isopreno con las condiciones presentadas en la Tabla 9, donde los polímeros obtenidos presentan dispersidades bajas ( $\mathcal{D} < 2$ ) al final de las reacciones.

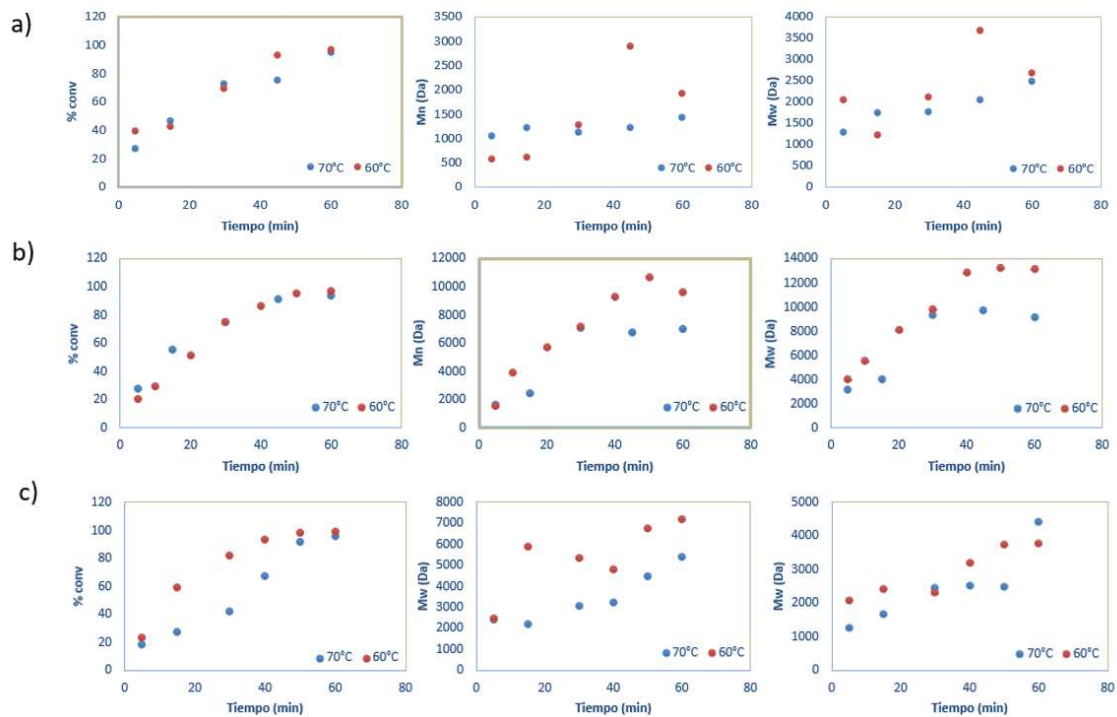


Figura 45. Evolución de conversión y pesos moleculares promedio en el tiempo a diferentes temperaturas. A)  $[M]/[Nd]=460$ ,  $[Nd]=4.8 \times 10^{-4}$  mol, b)  $[M]/[Nd]=250$ ,  $[Nd]=9.6 \times 10^{-4}$  mol y c)  $[M]/[Nd]=146$ ,  $[Nd]=1.9 \times 10^{-4}$  mol.

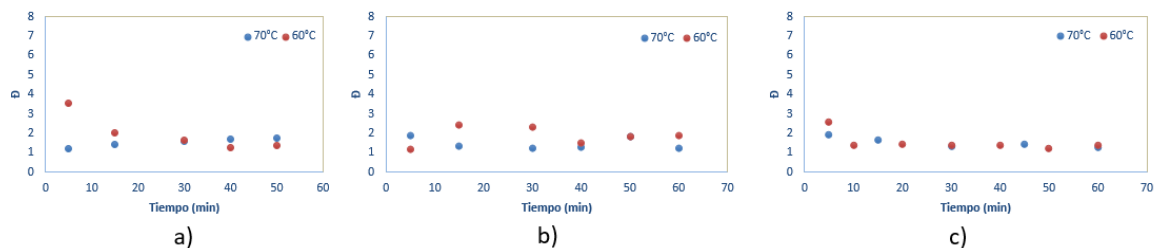


Figura 46. Evolución de la dispersidad en el tiempo a diferentes temperaturas. A)  $[M]/[Nd]=460$ ,  $[Nd]=4.8 \times 10^{-4}$  mol, b)  $[M]/[Nd]=250$ ,  $[Nd]=9.6 \times 10^{-4}$  mol y c)  $[M]/[Nd]=146$ ,  $[Nd]=1.9 \times 10^{-4}$  mol.

Trazando el número de cadenas de polímero generadas por especie de Nd contra la relación  $[M]/[Nd]$  en los tiempos finales experimentales (Figura 47), es posible observar el efecto controlado de las polimerizaciones. Mostrando una  $N_p$  mayor al tener una baja relación  $[M]/[Nd]$ , este efecto disminuye a medida que la relación  $[M]/[Nd]$  aumenta.

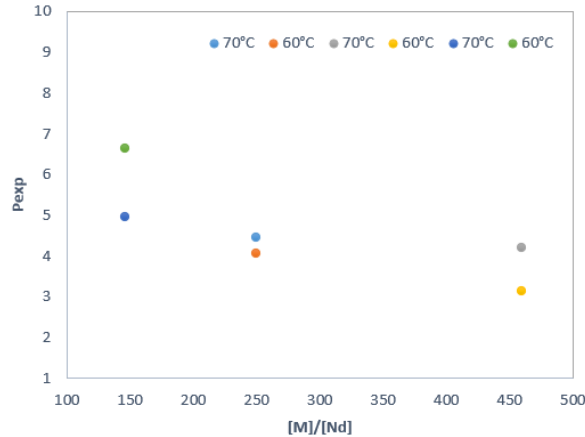


Figura 47. Comparación de datos experimentales y resultados de simulación respecto al número de cadenas de polímero generado por especie de Nd, de acuerdo a la tabla 18, i)  $[M]/[Nd]=146$ ,  $[Nd]=1.9 \times 10^{-4}$  mol, ii)  $[M]/[Nd]=250$ ,  $[Nd]=9.6 \times 10^{-4}$  mol, iii)  $[M]/[Nd]=460$ ,  $[Nd]=4.8 \times 10^{-4}$  mol

### 7.2.2 Comparación de resultados simulados y experimentales por CCTP

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la polimerización vía CCTP de isopreno a dos diferentes temperaturas, y tres concentraciones de catalizador; con una relación molar de  $[Nd]/[Al]/[Cl]$  de  $[1]/[20]/[1]$  para la formación del sistema catalítico. Cabe señalar que el desarrollo del modelo matemático para simulación se generó con el isopreno al ser el monómero de referencia.

Para lograr un mejor ajuste del modelo con respecto a los datos experimentales se realizaron polimerizaciones de isopreno en la Universidad Federal de Río de Janeiro (UFRJ), además de las reacciones ya realizadas en CIQA, esto con el objeto de contar con más información tal que permitiera validar el modelo. En la Tabla 18, se presentan las condiciones experimentales empleadas en la polimerización de isopreno en la UFRJ.

Los parámetros cinéticos se estimaron utilizando el conjunto de datos experimentales de CCTP de isopreno con una relación de  $[Cl]/[Nd] = 1$  y  $[Al]/[Nd] = 20$ , variando solo la concentración de iniciador ( $[Nd]$ ), la relación de  $[M]/[Nd]$  y la temperatura de reacción (Tabla 18). Para realizar la estimación de la cinética se emplearon 100 puntos para la estimación del valor inicial y se realizaron diez mil iteraciones, además de una conciliación de la concentración de aluminio (programa ESTIMA). A partir de los parámetros estimados, se presentan los resultados de la simulación de los pesos moleculares promedio en número, y en peso, y conversión de monómero.

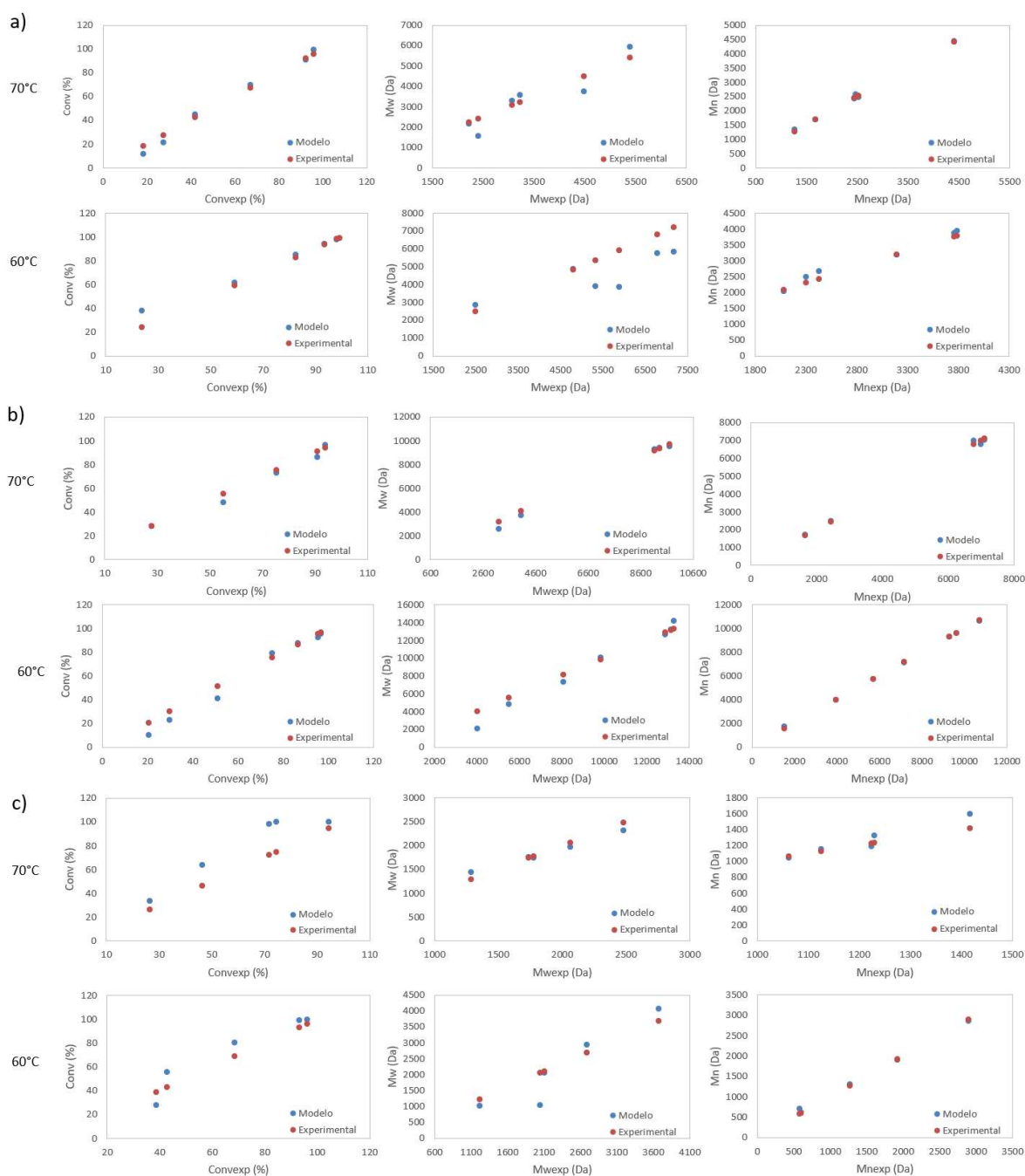


Figura 48. Comparación de datos experimentales y resultados de simulación, de acuerdo a la tabla 1, a)  $[M]/[Nd]=460$ ,  $[Nd]=4.8 \times 10^{-4}$  mol, b)  $[M]/[Nd]=250$ ,  $[Nd]=9.6 \times 10^{-4}$  mol y c)  $[M]/[Nd]=146$ ,  $[Nd]=1.9 \times 10^{-4}$  mol.

En la Figura 48 se muestra que el modelo se ajusta satisfactoriamente con los datos experimentales realizados a diferentes condiciones de reacción. Podemos observar como el Mn calculado en base al modelo se ajustan en todos los experimentos (identificado de color negro) durante todo el tiempo de la reacción. Asimismo, se puede notar que las

conversiones y Mw, presentaron una buena concordancia en la mayoría de los experimentos excepto por algunas desviaciones locales. En la Figura 49 se muestra el desempeño del modelo para describir el comportamiento dinámico de la polimerización de isopreno por CCTP a 70°C. Observando que, a partir de los datos de Mn, Mw y conversión es posible afirmar la eficacia del modelo para describir el comportamiento dinámico de CCTP del isopreno a lo largo del tiempo.

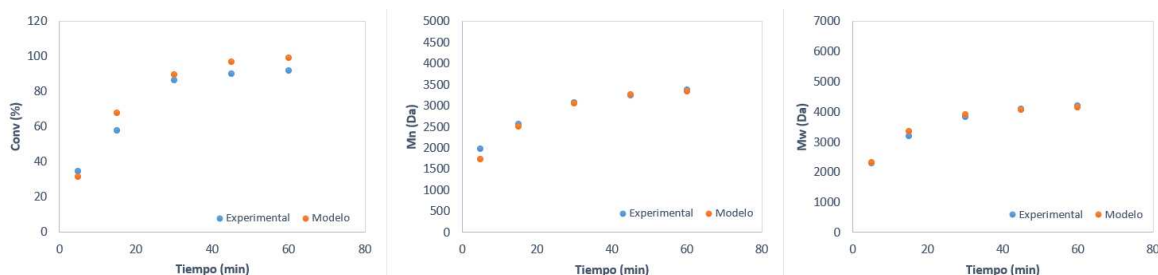


Figura 49. Comportamiento dinámico de poliisopreno: a) peso molecular promedio número, b) peso molecular promedio en peso c) conversión de monómero. Condiciones de reacción:  $T=70^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Nd}]=9.6 \times 10^{-4}$  mol,  $[\text{M}]/[\text{Nd}]=250$ ,  $[\text{Al}]/[\text{Nd}]=20$ ,  $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]=1$

A partir del modelo es posible la estimación de la cantidad de aluminio utilizado como CTA, evitando la complejidad de reacciones paralelas que se generan en la preparación del sistema catalítico, y como scavenger en el medio de reacción. Los resultados obtenidos por conciliación de las cantidades de aluminio utilizadas como CTA a lo largo de la polimerización, observando que la cantidad de aluminio utilizado como CTA es menor al valor inicial. Donde las cantidades de aluminio utilizadas como CTA varían según las condiciones experimentales, observando que a una relación menor de  $[\text{M}]/[\text{Nd}]$  la cantidad de CTA es mayor, y este valor disminuye a medida que la relación  $[\text{M}]/[\text{Nd}]$  aumenta (Figura 50). Estos resultados sugieren que el exceso de sitio activo promueve el uso de Al como agente de transferencia de cadena y suprime su uso en otras reacciones, como scavenger en el medio de reacción.

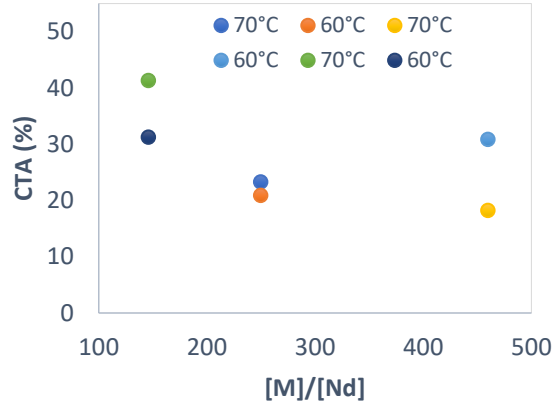


Figura 50. Porcentaje de Aluminio utilizado como CTA. Condiciones de reacción:  $[Nd]=9.6 \times 10^{-4}$  mol,  $[M]/[Nd]=250$ ,  $[Al]/[Nd]=20$ ,  $[Cl]/[Nd]=1$

La validación de los parámetros cinéticos estimados se muestra en la Tabla 19, observando que el intervalo de confianza de los parámetros es estrecho, es decir, que tiene un efecto significativo en el ajuste del modelo.

Tabla 19. Parámetros cinéticos estimados del estudio cinético de CCTP de isopreno.

Parámetro	Valor estimado	Intervalo de confianza	
		Límite inferior	Límite superior
<b>Ap</b>	5.42	5.38	5.46
<b>Bp</b>	6.74	3.94	9.54
<b>Ax</b>	5.53	5.47	5.59
<b>Bx</b>	15.94	11.7	20.18

p=propagación, x=intercambio de cadenas. Condiciones rxn:  $[Al]/[Nd]=20$ ,  $[Cl]/[Nd]=1$ ,  $V=180$  mL.

A través de la optimización vía PSO fue posible la estimación del valor óptimo, para Ap, Bp, Ax y Bx. Además, de generar las regiones de confianza para las correlaciones de parámetros baja y alta.

$$A = \ln(k_{T0}) = \ln(k_0) - \frac{E}{RT_0} \quad (20)$$

$$B = \frac{E}{RT_0} \quad (21)$$

Aplicando los parámetros estimados en las ecuaciones 20 y 21, los valores del factor pre-exponencial y la energía de activación, se reportan los valores de las constantes de la reacción transferencia de reacción de cadena y la constante de propagación en la Tabla 20. Entonces, el parámetro estimado a partir de la polimerización experimental de IP  $k_{tr} \gg \gg k_p$ , resultado esperado en polimerización vía CCTP, donde la transferencia de cadena a CTA

virgen produce polímero inactivo y sitio activo, promoviendo una polimerización controlada.

Tabla 20. Parámetros cinéticos estimados del estudio cinético de CCTP de isopreno.

$k_{p0}$	$1.9 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$
$E_p$	$1.9 \times 10^4 \text{ J/mol}$
$k_{tr0}$	$2.1 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$
$E_{x0}$	$4.4 \times 10^4 \text{ J/mol}$

$$(20) A = \ln(k_{T0}) = \ln(k_0) - \frac{E}{RT_0} \quad (21) B = \frac{E}{RT_0}$$

A partir del mecanismo propuesto es posible describir adecuadamente el sistema de polimerización a diferentes condiciones experimentales. La resolución del mecanismo cinético incluye la estimación de la cantidad de aluminio utilizado CTA por reconciliación, siendo una herramienta para evitar mecanismos complejos, como es la activación del sistema catalítico y la eliminación de impurezas, en los que está involucrado este compuesto. Las constantes de velocidad cinética para la propagación de la cadena y la transferencia de la cadena a CTA virgen se estimaron utilizando un estudio cinético a diferentes condiciones experimentales, donde la estimación de los parámetros fue exitosa y el modelo ajustó la conversión de monómero experimental y los pesos moleculares promedio en todos los experimentos.

### 7.3 Etapa III: Copolimerización de terpenos con esteres cíclicos a partir de la polimerización de transferencia de cadena coordinativa (CCTP) y apertura de anillo (ROP)

En la tercera y última etapa del trabajo se reportan los resultados que corresponden a la determinación de las condiciones de polimerización, adecuadas para la obtención de copolímeros en bloque de forma secuencial, de poli(isopreno-*b*-caprolactona) (PI-*b*-PCL), poli(mirceno-*b*-caprolactona) (PMY-*b*-PCL) y poli(farneseno-*b*-caprolactona) (PFa-*b*-PCL) a diferentes relaciones de los co-monómeros. Empleando para la síntesis dos técnicas de polimerización: a) CCTP para el primer bloque y b) ROP para el segundo bloque. Utilizando el sistema catalítico ternario NdV<sub>3</sub>/DIBAH/(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. Adicionalmente se llevaron a cabo copolimerizaciones aniónicas con los mismos monómeros antes mencionadas, con la finalidad de compararlos con los copolímeros obtenidos con las

técnicas de CCTP y ROP. Adicionalmente, se reportan los resultados obtenidos con el sistema catalítico  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$  con la finalidad de obtener copolímeros en bloques secuenciales con una mayor incorporación del segundo co-monómero ( $\epsilon\text{-CL}$ ) a través del mecanismo de polimerización ROP.

### 7.3.1 Homopolimerización de $\epsilon\text{-CL}$ con DIBAH

La polimerización de  $\epsilon\text{-CL}$  con complejos a base de metales de las tierras raras ha sido reportada en diferentes trabajos [78,83], y en todos ellos, estos complejos se han caracterizado por su alta actividad. Estos estudios sentaron la base para estudiar la factibilidad de llevar a cabo la polimerización de la  $\epsilon\text{-CL}$  utilizando un sistema catalítico a base de  $\text{NdV}_3$ ; adicionalmente; en el grupo de trabajo se han llevado a cabo la copolimerización de My con  $\epsilon\text{-CL}$  utilizando un sistema catalítico a base  $\text{NdV}_3$  [99]. No obstante, en estos trabajos no se llevó a cabo un estudio detallado del efecto de la fuente de aluminio utilizado en el sistema catalítico sobre la homopolimerización de  $\epsilon\text{-CL}$  [84,100]; es importante mencionar que recientemente se han realizado pruebas en nuestro grupo de trabajo, demostrado que el hidruro de diisobutilaluminio es un iniciador eficiente para la homopolimerización de  $\epsilon\text{-CL}$ , lo que implica que llevar a cabo la copolimerización secuencial de  $\epsilon\text{-CL}$  utilizando el sistema catalítico  $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , después de concluir la síntesis del bloque de PMy, puede dar lugar a dos reacciones de polimerización en competencia: a) copolimerización de  $\epsilon\text{-CL}$  por adición de este monómero al extremo en crecimiento del PMy por adición a través de las especies activas de Nd, y b) homopolimerización vía ROP iniciada por el agente de transferencia DIBAH presente en exceso en el sistema de polimerización, debido a la posible formación de iniciadores alcóxidos por las reacciones secundarias durante la preparación del sistema catalítico (Anexo II).

En la Tabla 21 se presenta los resultados obtenidos de la polimerización de  $\epsilon\text{-CL}$  con DIBAH a  $30^\circ\text{C}$ , utilizando la misma concentración utilizada en la preparación del sistema catalítico ternario ( $1.7 \times 10^{-3}$  mol), observando una conversión del 99% a los 15 min de reacción, con un peso molecular 11,000 Da, y una dispersidad estrecha (cromatograma de SEC, Anexo VI).



Tabla 21. Polimerización de  $\epsilon$ -CL con catalizador de DIBAH en hexano.

	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn <sup>a</sup> (Da)	Mw <sup>a</sup> (Da)	Đ <sup>a</sup>
[ $\epsilon$ -CL]	15	99	11000	15000	1.3

Condiciones experimentales: Temp.=30°C, Relación [ $\epsilon$ -CL]/[DIBAH]=250, [DIBAH]=1.7X10<sup>-3</sup> mol, ciclohexano=40 mL, monómero=7.5 mL. <sup>a</sup> Determinado por SEC usando estándares de poliestireno.

A partir de los resultados mostrados, fue posible comprobar que la  $\epsilon$ -CL es capaz de polimerizar utilizando DIBAH como iniciador; con esta información se asume la posibilidad de tener una mezcla de homopolímero de PCL y copolímero PMy-*b*-PCL cuando se realice la reacción de copolimerización.

### 7.3.2 Copolímero PI-*b*-PCL, separación de residuos de homopolímeros

Durante la polimerización del segundo bloque de  $\epsilon$ -CL se sugieren dos vertientes de reacción, la primera de ellas se realiza por los iniciadores alcóxidos en el sistema formados durante la preparación del sistema catalítico, siendo una reacción activa en un rango de temperatura de 25°C a 50°C con tiempos de reacción cortos [79]. La segunda reacción se lleva a cabo con la especie activa del Nd en el extremo de la cadena, abriendo el ciclo de la  $\epsilon$ -CL en la posición del carbonilo [101].

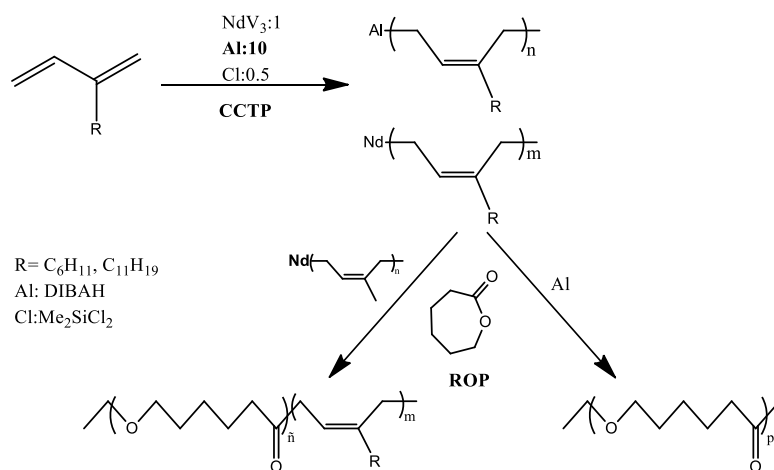
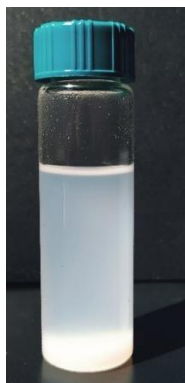


Figura 51. Síntesis de PMy-*b*-PCL y PFa-*b*-PCL por copolimerización secuencial por CCTP y ROP.

Con el objetivo de validar la formación de una mezcla de homopolímero y copolímero, el producto final de las reacciones de copolimerización, se realizó un lavado del producto con la finalidad de separar el copolímero formado del monómero sin reaccionar y homopolímero de  $\epsilon$ -CL generado por el exceso de Al en el sistema de reacción. El

copolímero de PI-*b*-PCL, es un copolímero que se ha reportado su síntesis en la literatura, utilizando las técnicas de CCTP/ROP, técnicas que se utilizaron en este trabajo para determinar las condiciones de copolimerización adecuadas de terpenos/ $\epsilon$ -CL [62,67]. No obstante, en estos reportes no se menciona la posibilidad de la formación de la mezcla de homopolímero/copolímero mencionado anteriormente, y en ninguno de ellos se validó la efectividad del agente de transferencia DIBAH como iniciador eficiente para la polimerización vía ROP del monómero de  $\epsilon$ -CL (Figura 51).

El lavado del copolímero PI-*b*-PCL se realizó con ciclohexano debido a que el PI, el bloque más abundante del copolímero es soluble en este solvente, en tanto que el homopolímero de  $\epsilon$ -CL es insoluble favoreciendo de esta forma la separación del copolímero y el homopolímero (Figura 52).



*Figura 52. Lavado de copolímero con CHx, precipitado de material insoluble.*

En la Tabla 22 se presentan los datos de copolimerización vía CCTP/ROP para la obtención del copolímero PI-*b*-PCL llevada a cabo por Feng y col. [67], a una relación 50/50 (IP/ $\epsilon$ -CL) y la copolimerización realizada en este trabajo de investigación a una relación 70:30 (IP/ $\epsilon$ -CL), los datos reportados muestran los pesos moleculares del homopolímero de PMy antes de agregar el monómero de  $\epsilon$ -CL al sistema de reacción, y los pesos moleculares del copolímero final, así como el solvente de lavado del copolímero final. El producto obtenido al ser analizado por SEC y NMR (Tabla 22) presentó un aumento en el peso molecular, una  $\bar{D}$  estrecha y una incorporación del 100% del segundo co-monómero ( $\epsilon$ -CL); no obstante, se realizó la purificación del producto, para eliminar posibles trazas de homopolímero de PCL; el copolímero purificado mantuvo un  $M_n$  constante, aumentando únicamente en  $M_w$ , con una incorporación de  $\epsilon$ -CL del 11%, acreditando la formación de una mezcla de

homopolímero de PCL y copolímero. Por otro lado, Feng y cols.[67] reportaron un aumento de Mn del doble en el copolímero obtenido; sin embargo, este copolímero únicamente fue lavado con metanol; por tal motivo, la posibilidad de tener una mezcla de homopolímero de PCL y el copolímero es alta.

Tabla 22. Copolímeros por CCTP/ROP de PI-*b*-PCL.

ID	PI <sup>a</sup>			Copolímero	PI- <i>b</i> -PCL <sup>a</sup>			PI <sup>b</sup> (%)	PCL <sup>b</sup> (%)
	Mn (Da)	Mw (Da)	Đ		Mn (Da)	Mw (Da)	Đ		
*Feng	3200	-	1.2	Sin purificar	7200	-	1.3	50	50
PI- <i>b</i> -PCL	11700	15500	1.3	Sin purificar	12700	20500	1.6	70	30
				Purificado	11000	17900	1.6	89	11

\* Sistema catalítico=[NdV<sub>3</sub>]/[DIBAH]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>], [Al]/[Nd]=20, [Cl]/[Nd]=4, Solvente: Hexano, Relación IP/ε-CL=50:50 a 50°C en 5 h rxn.

Sistema catalítico=[NdV<sub>3</sub>]/[DIBAH]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>], [Al]/[Nd]=10, [Cl]/[Nd]=1, Solvente: Ciclohexano, Relación IP/ε-CL=70:30 a 70°C en 1 h de rxn.

<sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno. <sup>b</sup> Composición determinada por <sup>1</sup>H NMR.

En la Tabla 23 se presentan los datos de una reacción realizada a una relación de IP/ε-CL de 70/30, reportando el Mn y Mw de: i) PI (Bloque I), ii) PI-*b*-PCL purificado (PI-*b*-PCL A), y iii) PI-*b*-PCL residuo (PI-*b*-PCL B) obtenido después de su purificación; igualmente se reportan las curvas de pesos molecular obtenidas por SEC. Los datos obtenidos mostraron que el PI-*b*-PCL A no presentó un aumento significativo en Mn, al no presentar una generación de nuevas cadenas poliméricas, sin embargo, si observo un aumento aproximadamente del 15% en Mw, por la incorporación de la ε-CL en el extremo de las cadenas poliméricas; adicionalmente por NMR de <sup>1</sup>H se determinó una composición del 89% de PI y 11% de PCL, confirmando la formación del copolímero. El residuo de la reacción de PI-*b*-PCL presentó un aumento en Mn y Mw, con una composición de 38% PI y 62% PCL, consecuencia de tener una mezcla de homopolímero de PCL y copolímero PI-*b*-PCL, presentando una curva trimodal, y un porcentaje de deconvolución de 76.8% correspondientes al copolímero de PI-*b*-PCL, del 12.8% a la mezcla de copolímero PI-*b*-PCL con homopolímero de PCL que no fue posible separar y 10.4% correspondiente al homopolímero de PCL.

Tabla 23. Copolimerización secuencial de isopreno con  $\epsilon$ -CL.

	Bloque I		Bloque I + Bloque II	
	PI	PI- <i>b</i> -PCL A	PI- <i>b</i> -PCL B	
Mn (Da) <sup>a</sup>	11700	11000	7800	
Mw (Da) <sup>a</sup>	15500	17900	14900	
$\bar{D}$ <sup>a</sup>	1.3	1.6	1.9	
PI (%) <sup>b</sup>	100	89	38	
PCL (%) <sup>b</sup>	0	11	62	

A: copolímero purificado CH<sub>x</sub>, B: residuo del lavado. [PI]/[Nd]=250, [PI]:[CL]=70/30, ciclohexano=130 mL e isopreno=26 mL. <sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno a 40°C en THF. <sup>b</sup> composición determinada por <sup>1</sup>H NMR.

Adicionalmente, el copolímero sintetizado se analizó por NMR de <sup>1</sup>H para determinar el porcentaje de incorporación de los co-monómeros. En la Figura 53 se presentan los espectros de: a) PI, b) PI-*b*-PCL A (purificado), c) PI-*b*-PCL B (residuo), y d) PCL; identificando las señales características de PI en 5.15 ppm y de la PCL en 4.05 ppm, en los espectros correspondientes a PI-*b*-PCL lavado y en el residuo del lavado se identificaron ambas señales, donde en el espectro de PI-*b*-PCL lavado corresponde al copolímero purificado con una composición de PCL del 11%, mientras que el espectro del residuo del lavado presento una mezcla de homopolímeros con una composición del 62% de PCL.

Feng y cols. reportan una incorporación del 100% de ambos co-monómeros, confirmándolo por <sup>1</sup>H por NMR, sin embargo, por NMR no es posible diferenciar la mezcla de copolímero y homopolímeros presentes en el producto final. Con el lavado con CH<sub>x</sub> del copolímero final es un paso adicional que asegura tener un copolímero limpio, es decir, sin trazas de homopolímeros. Por tal motivo el adecuado lavado del copolímero es esencial para las copolimerizaciones de poli(mirceno-*b*-caprolactona) y poli(farneseno-*b*-caprolactona).

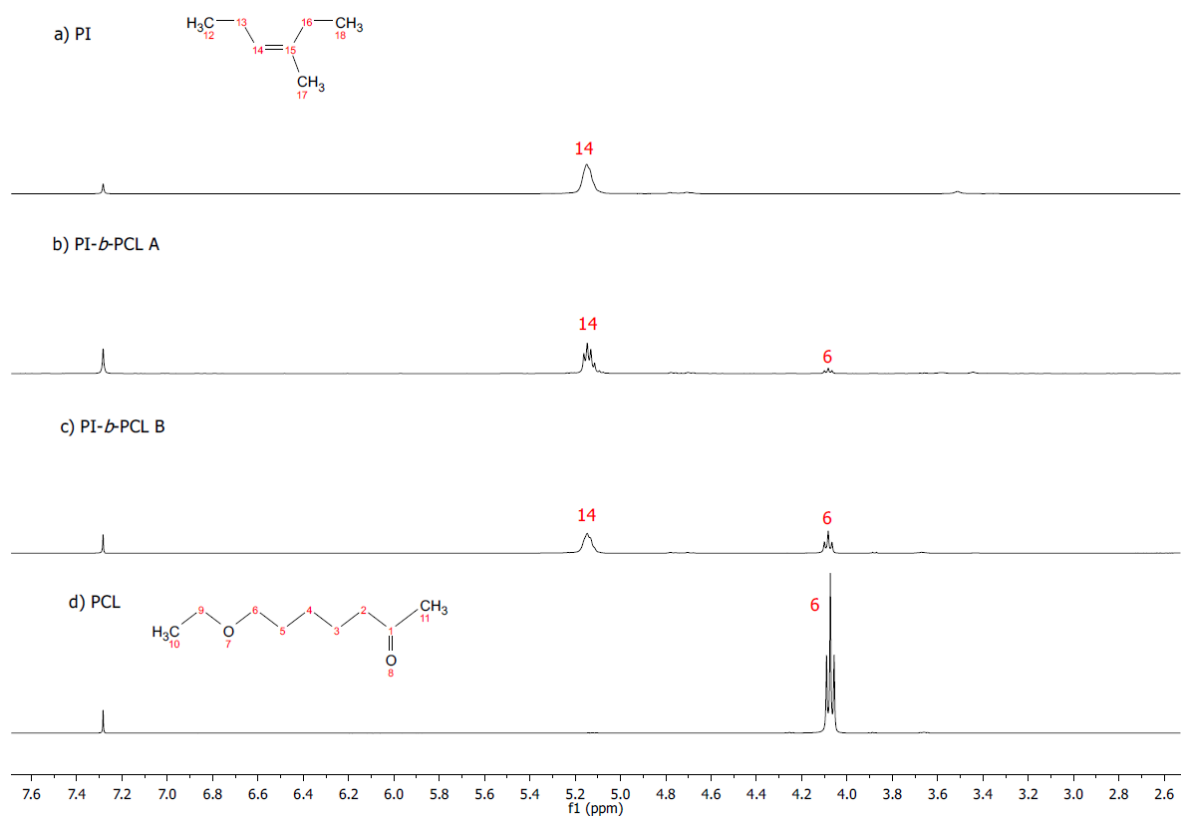


Figura 53. NMR  $^1\text{H}$  de a) Homopolímero de isopreno, b) Copolímero, PI-*b*-PCL (lavado) c) Copolímero, PI-*b*-PCL (residuo), d) Policaprolactona.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se determinó que al llevar a cabo la copolimerización secuencial en bloques de IP/ $\epsilon$ -CL utilizando el sistema catalítico ternario, se obtiene una mezcla de homopolímero de PCL y copolímero PI-*b*-PCL; dicha mezcla puede ser separada con una purificación para la recuperación de un copolímero puro.

### 7.3.3 Copolimerización de $\beta$ -mirceno, *trans*- $\beta$ -farneseno por CCTP con $\epsilon$ -caprolatona por ROP

La síntesis de copolímero en bloques secuenciales de terpenos/ $\epsilon$ -CL por CCTP/ROP, al igual que la copolimerización de IP/ $\epsilon$ -CL presenta dos vertientes de reacción, es decir, la  $\epsilon$ -CL puede polimerizar utilizando el exceso de Al como iniciador formando homopolímero de PCL, y puede polimerizar uniéndose al bloque I por medio de la especie activa del Nd (Anexo IV). El My y Fa tienen la ventaja de tener un comportamiento igual al IP, facilitando la copolimerización de estos tomando como referencia las condiciones de

copolimerización de IP/ $\epsilon$ -CL. En la Tabla 24 se presentan los resultados de las copolimerizaciones de My/ $\epsilon$ -CL y Fa/ $\epsilon$ -CL, realizados a dos diferentes relaciones de comonomeros, con la finalidad de determinar la cantidad de incorporación del segundo comonomero en el copolímero.

En la Tabla 24 se presentan los datos de los copolímeros purificados de PMy-*b*-PCL y PFa-*b*-PCL a diferentes relaciones de terpeno/ $\epsilon$ -CL (70/30, 90/10). Se determinó el porcentaje de incorporación del segundo bloque ( $\epsilon$ -CL) por NMR de  $^1\text{H}$ , identificando la señal de la PCL (4.05 ppm). En todas las copolimerizaciones con una relación de 90/10 se determinó una baja incorporación de la PCL (<4%), de igual forma que para la relación 70/30 la incorporación de la PCL fue baja (<10%) (Anexo VI, espectros de NMR), confirmando que el exceso de Al presente en el medio de reacción actúa como iniciador para polimerización de la  $\epsilon$ -CL, obteniendo mayormente una mezcla de homopolímero con copolímero.

Tabla 24. Síntesis de copolímeros PMy-*b*-PCL y PFa-*b*-PCL.

ID	[M]: [ $\epsilon$ -CL]	Bloque I			<sup>a</sup> Bloque II M- <i>b</i> -PCL			<sup>b</sup> Bloque I (%)	<sup>b</sup> Bloque II (%)
		Mn (Da)	Mw (Da)	$\bar{D}$	Mn (Da)	Mw (Da)	$\bar{D}$		
<b>PMy-<i>b</i>-PCL-1</b>	70:30	32000	65000	2.0	32000	80000	2.5	92	8
<b>PMy-<i>b</i>-PCL-2</b>	90:10	49000	119000	2.4	50000	125000	2.5	97.6	2.4
<b>PFa-<i>b</i>-PCL-1</b>	70:30	48000	98000	2.0	47000	105000	2.2	91	9
<b>PFa-<i>b</i>-PCL-2</b>	90:10	66000	182000	2.7	67000	185000	2.7	96.4	3.6

[M]=monómero, Condiciones experimentales: Sistema catalítico=[NdV<sub>3</sub>]/[DIBAH]/[Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>], [Nd]=8.2X10<sup>-4</sup> M, [M]=0.2 M, [Al]/[Nd]=10, [M]/[Nd]=250, temperatura Bloque I: 70°C, Bloque II: 30°C. Ciclohexano=185 mL, monómero=36 mL. <sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno. <sup>b</sup>Composición determinada por  $^1\text{H}$  NMR.

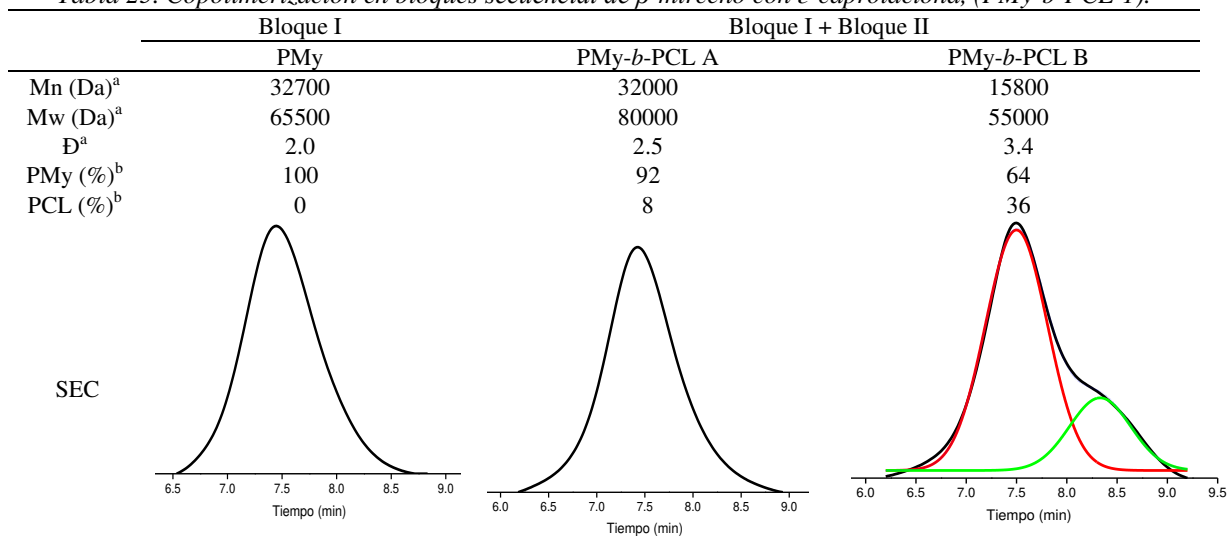
Al igual que en el copolímero de PI-*b*-PCL, los copolímeros de PMy-*b*-PCL y PFa-*b*-PCL no presentaron un cambio significativo en Mn, observando solo el aumento en Mw por la adicción del bloque de PCL.

En la Tabla 25 (PMy-*b*-PCL) y 26 (PFa-*b*-PCL), se presentan las curvas por SEC del homopolímero, copolímero purificado y residuo del purificado de PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1, realizados a una relación 70/30; el residuo de los copolímeros purificados presentó una curva bimodal, indicativo de la presencia de dos especies, es decir, una mezcla de homopolímero y copolímero presentando un porcentaje de deconvolución del PMy-*b*-PCL del 77.7% correspondientes al homopolímero de PMy y del 22.3% al homopolímero de PCL; mientras que el PFa-*b*-PCL presentó una curva bimodal, con un porcentaje de

deconvolución de 66.2% correspondientes al homopolímero de PMy, y 33.8% del homopolímero de PCL. Por otro lado, el homopolímero correspondiente al bloque I y el copolímero purificado, presentaron curvas monomodales.

Por SEC y NMR fue posible determinar la generación de homopolímero de PCL en las reacciones de copolimerización, realizando una purificación con ciclohexano para la separación correcta de los diferentes subproductos generados durante la reacción.

Tabla 25. Copolimerización en bloques secuencial de  $\beta$ -mirceno con  $\epsilon$ -caprolactona, (PMy-b-PCL-1).



A: copolímero purificado, B: residuo del lavado.  $[My]/[Nd]=250$ ,  $[My]:[CL]=70/30$ , ciclohexano=130 mL y  $\beta$ -mirceno=26 mL. <sup>a</sup>Determinado por SEC usando estandares de poliestireno a 40°C en THF. <sup>b</sup>Composición determinada por <sup>1</sup>H NMR.

Tabla 26. Copolimerización en bloques secuencial de *trans*- $\beta$ -farneseno con  $\epsilon$ -caprolactona, (PFa-*b*-PCL-1).

	Bloque I	Bloque I + Bloque II	
	PFa	PFa- <i>b</i> -PCL A	PFa- <i>b</i> -PCL B
Mn (Da) <sup>a</sup>	48000	47000	23400
Mw (Da) <sup>a</sup>	98000	105000	80600
$\bar{D}$ <sup>a</sup>	2.0	2.2	3.4
PFa (%) <sup>b</sup>	100	91	72
PCL (%) <sup>b</sup>	0	9	28

A: copolímero purificado, B: residuo del lavado. [Fa]/[Nd]=250, [Fa]:[CL]=70/30, ciclohexano=130 mL y *trans*- $\beta$ -farneseno=26 mL. <sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno a 40°C en THF. <sup>b</sup>Composición determinada por <sup>1</sup>H NMR.

#### 7.3.4 Caracterización de PMy-*b*-PCL y PFa-*b*-PCL obtenidos por CCTP/ROP

##### Determinación de transiciones térmicas por DSC

La caracterización por DSC se llevó a cabo para determinar las transiciones térmicas de los copolímeros purificados de PI-*b*-PCL, PMy-*b*-PCL y PFa-*b*-PCL, obtenidos vía CCTP/ROP, debido a que dichas transiciones térmicas se encuentran ligadas a la estructura interna del copolímero, en la Tabla 27 se presentan las transiciones térmicas, y el porcentaje cristalino, este último se aplicó la ecuación 22 empleada por Krasowska y cols. [102]. Los copolímeros obtenidos por CCTP/ROP, donde X<sub>c</sub> se determinó por la cantidad presente de PCL en el copolímero, para PI-*b*-PCL se obtuvo un porcentaje de cristalinidad del 5%, lo cual es acorde a la baja concentración de PCL en el copolímero, en tanto para los copolímeros de PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1 se determinaron porcentajes de cristalización del orden de 8.6% y 21% de cristalinidad, respectivamente; observando un mayor porcentaje de cristalización en el copolímero PFa-*b*-PCL-1. Al tratarse de un copolímero con mayor concentración del bloque de PCL.

$$X_c = \frac{\Delta H_{mPCL}}{\Delta H_{m100\%PCL}} \times 100 \quad (22)$$



Tabla 27. Transiciones térmicas de homopolímeros y copolímeros por CCTP/ROP.

<b>ID</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Tm (°C)</b>	<b>ΔHm (J/g)</b>	<b>Xc</b>
PCL	-74	59	63.9	45.8
PI	-67	-	-	-
PM <sub>y</sub>	-64	-	-	-
PF <sub>a</sub>	-78	-	-	-
PI- <i>b</i> -PCL-1	-64	50	3.3	2.3
PM <sub>y</sub> - <i>b</i> -PCL-1	-64	52	5.5	3.9
PF <sub>a</sub> - <i>b</i> -PCL-1	-72	54	13.7	9.8

En la Figura 54 se reportan los termogramas de los copolímeros purificados (PI-*b*-PCL, PM<sub>y</sub>-*b*-PCL, PF<sub>a</sub>-*b*-PCL) realizados a una relación 70:30 (monómero/ε-CL), al presentar una mayor incorporación del bloque PCL. Los copolímeros presentaron dos transiciones térmicas, la primera transición corresponde a una transición de segundo orden, es decir, una Tg; la segunda transición térmica corresponde a la temperatura de fusión (Tm) presente en la PCL. Los copolímeros no presentaron un cambio significativo en la Tg, debido a la alta movilidad de las cadenas poliméricas del primer bloque, el cual contiene un alto contenido de isómero 1,4-*cis* y por la formación de regiones amorfas en el copolímero; por otro lado, la Tm presentó variaciones en el área del pico de fusión, debido a la variación de la cristalinidad de cada copolímero analizado. Para el copolímero PF<sub>a</sub>-*b*-PCL-1 presenta una mayor cristalinidad al presentar una mayor incorporación de PCL en el copolímero, al disminuir la zona amorfa del copolímero por la incorporación de PCL (Anexo VI, termogramas de homopolímeros).

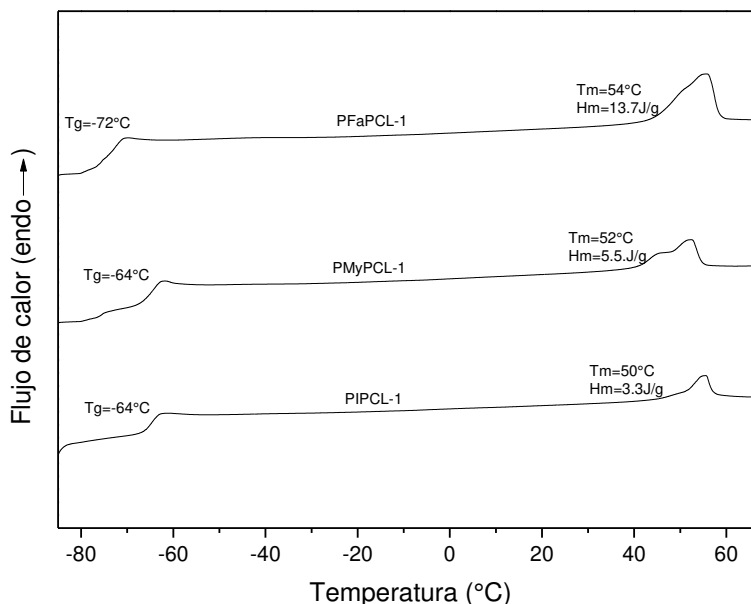


Figura 54. Termograma de DSC de los copolímeros de PI-*b*-PCL, PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1.

#### Determinación de la estabilidad térmica por TGA

En las Figuras 55 y 56 se presenta el estudio de TGA llevado a cabo a los copolímeros sintetizados (PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1) y sus respectivos homopolímeros (PMy, PFa y PCL), reportados en la Tabla 28. Este análisis mostró que ambos copolímeros obtenidos presentan un comportamiento térmico similar, observando una estabilidad térmica menor que los homopolímeros de PMy y PFa. La adición de la PCL disminuye significativamente la estabilidad térmica con respecto a los homopolímeros de PMy y PFa. En el caso del PMy y PFa, el proceso de degradación térmica se lleva a cabo con la ruptura de las cadenas en los extremos de las macromoléculas, pero debido a las cadenas laterales presenta una mayor estabilidad térmica que la PCL. En el caso de los copolímeros en bloque obtenidos, al presentar en uno de los extremos de la cadena un bloque de PCL, el proceso de degradación del PMy y PFa se ve afectado, disminuyendo su estabilidad térmica de los copolímeros obtenidos [103,104].

Tabla 28. Estabilidad térmica de copolímeros PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1.

ID	1 <sup>a</sup> Rd* (IT °C / % MP)	2 <sup>da</sup> Rd* (IT °C / % MP)	3 <sup>a</sup> Rd* (IT °C / % MP)
PCL	230-320/99	-	-
PMyPCL-1	230-320/10.2	320-400/67.7	400-450/21.8
PFaPCL-1	230-320/17.2	310-410/57.4	410-460/26

\*Rd = Región de descomposición, IT = Intervalo de temperatura y %MP = % de masa perdida.

En las Figuras 55 y 56 se muestran los termogramas de los copolímeros PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1, respectivamente, así como los termogramas de los homopolímeros que los conforman; en ambos copolímeros (PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1) se presentaron dos pérdidas considerables de masa, la primera pérdida a 265°C correspondiente al bloque de PCL y la segunda pérdida a 331°C correspondiente al bloque del politerpeno.

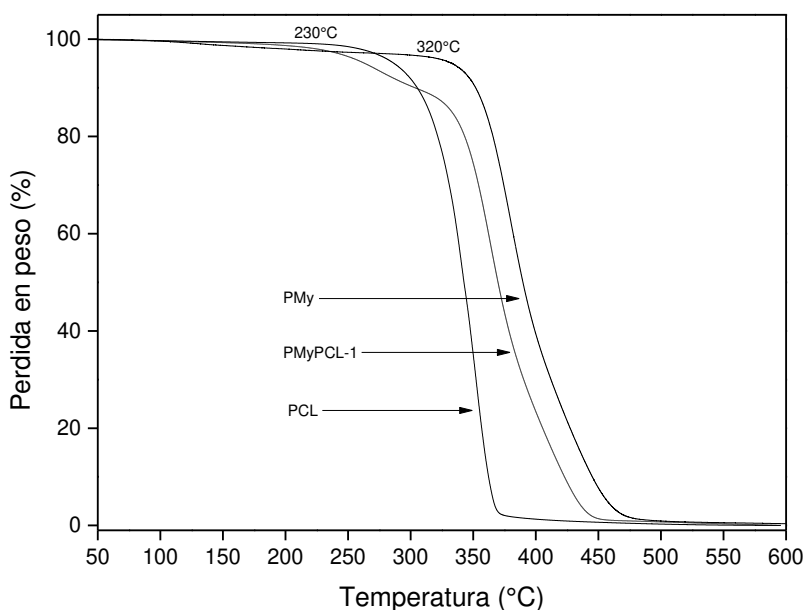


Figura 55. Curvas de TGA del copolímero PMy-*b*-PCL-1, y los homopolímeros PMy y PCL.

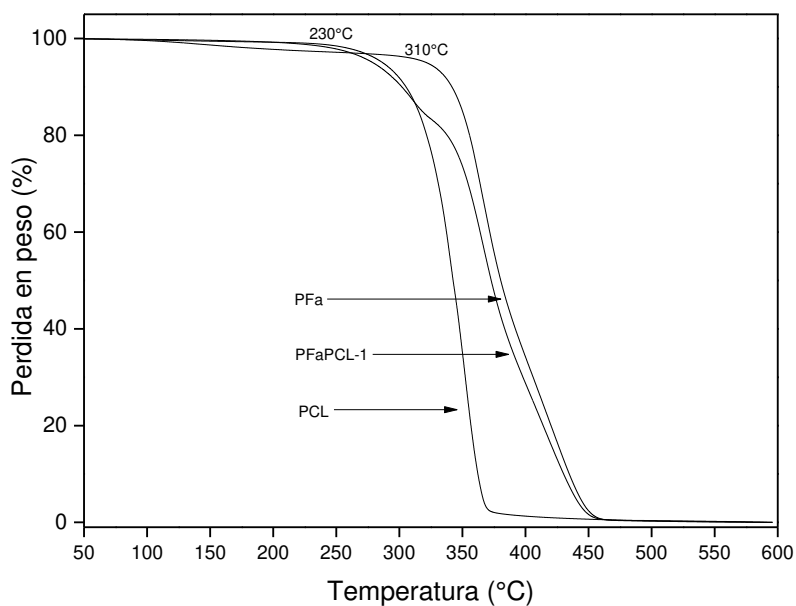


Figura 56. Curvas de TGA del copolímero PFa-*b*-PCL-1, y los homopolímeros PFa y PCL.

### Estudio de la morfología de la fase por TEM

La estructura morfológica de los copolímeros se estudió vía TEM de los copolímeros en bloque de PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1.

En las Figuras 57 y 58 se presentan las micrografías obtenidas por TEM de los copolímeros lavados y sus residuos del PMy-*b*-PCL-1 y PFa-*b*-PCL-1, observando en la Figura 57 a) y 58 a) el copolímero se organiza dando lugar a micelas esféricas, dichas esferas aparecen en blanco en la imagen del TEM, formadas por el bloque de PCL. El fondo oscuro de las micrografías indica una saturación de OsO<sub>4</sub> que corresponde al bloque PMy debido a que el OsO<sub>4</sub> es un agente selectivo de tinción para estructuras con dobles enlaces conjugados. Por otro lado, la Figura 57 b) y 58 b) correspondiente al residuo del copolímero obtenido después del lavado, el cual es rico en PCL. Se pueden observar micelas circulares, en color negro en la micrografía, las cuales están formadas por PMy, mientras que el fondo blanco de la microscopia corresponde al bloque de PCL. Este tipo de formación de micelas observadas en TEM, se debe a polaridad entre cada uno de los bloques que conforman el copolímero, siendo la PCL más polar que los politerpenos. Es importante mencionar que el estudio morfológico realizado, se llevó a cabo en un contexto cualitativo a partir del cual fue posible identificar la formación de un copolímero.

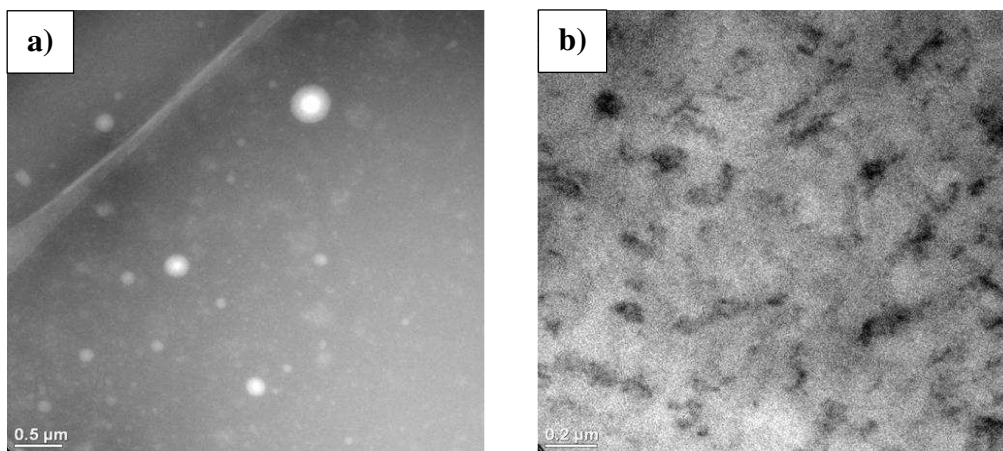


Figura 57. TEM del copolímero PMy-*b*-CL-1, a) lavado y b) residuo del lavado.

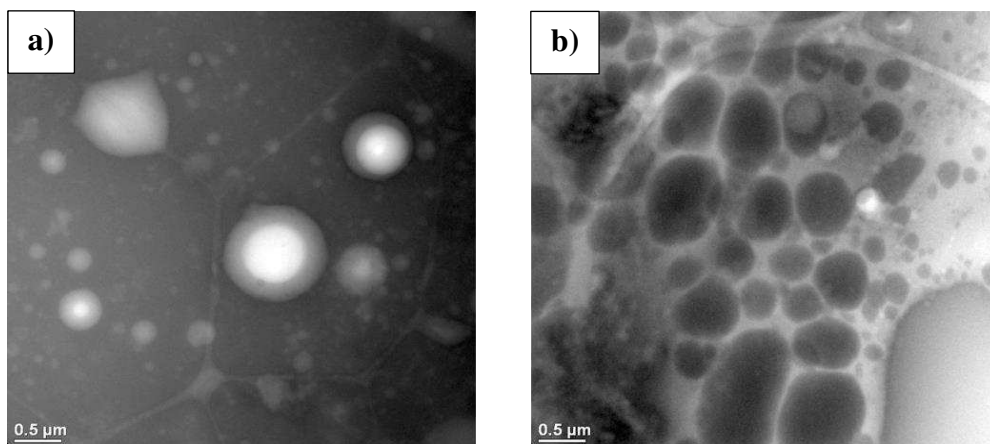


Figura 58. TEM del copolímero PFa-b-CL-1, a) lavado y b) residuo del lavado.

### 7.3.5 Copolimerización aniónica contra copolimerización CCTP/ROP

Actualmente la copolimerización secuencial de terpenos con lactonas se encuentra reportada utilizando iniciadores aniónicos (*n*-butil litio) [48]. Para este estudio se sintetizó un copolímero de My/ $\epsilon$ -CL a tres diferentes relaciones de co-monómeros, utilizando *n*-butil litio como iniciador, a una temperatura de 70°C para el primer bloque (PMy) y 30°C para el segundo bloque ( $\epsilon$ -CL). Al final se compara el comportamiento del PMy-*b*-PCL (relación 70:30) obtenido vía polimerización aniónica y vía CCTP/ROP.

En la Tabla 29 se reportan los datos de las copolimerizaciones secuenciales de My/ $\epsilon$ -CL vía polimerización aniónica llevadas a cabo a tres diferentes relaciones de co-monómeros: 1) 90:10, 2) 70:30 y 3) 50:50; con la finalidad de terminar la cantidad máxima de incorporación de la  $\epsilon$ -CL en los copolímeros. Los resultados obtenidos indicaron una incorporación de  $\epsilon$ -CL del 30% para la relación 90:10, 66% para la relación 70:30, y 54% para la relación 50:50; observando que no se obtuvo una incorporación del 100% de la  $\epsilon$ -CL en los copolímeros, debido a que la PCL es inmisible en ciclohexano (medio de reacción) por tal motivo, conforme se va incrementando el bloque de PCL la polaridad del copolímero se incrementa, dando lugar con ello a que el copolímero se salga de fase, deteniendo la copolimerización ; además de presentar transesterificaciones a tiempo de reacciones mayores a 15 minutos [83].

A partir de los resultados de la Tabla 29 fue posible determinar que la polimerización del bloque de PCL en los copolímeros se encuentra controlada por la solubilidad del polímero que se encuentra bajo proceso de síntesis, en el solvente utilizado como medio de reacción

dando lugar con ello a la obtención de un copolímero con peso molecular en peso máximo de 40 -43 kDa, debido a que el bloque de PCL del copolímero se sale de fase deteniendo su polimerización y las posibles transesterificaciones que se presentan al final de la reacción.

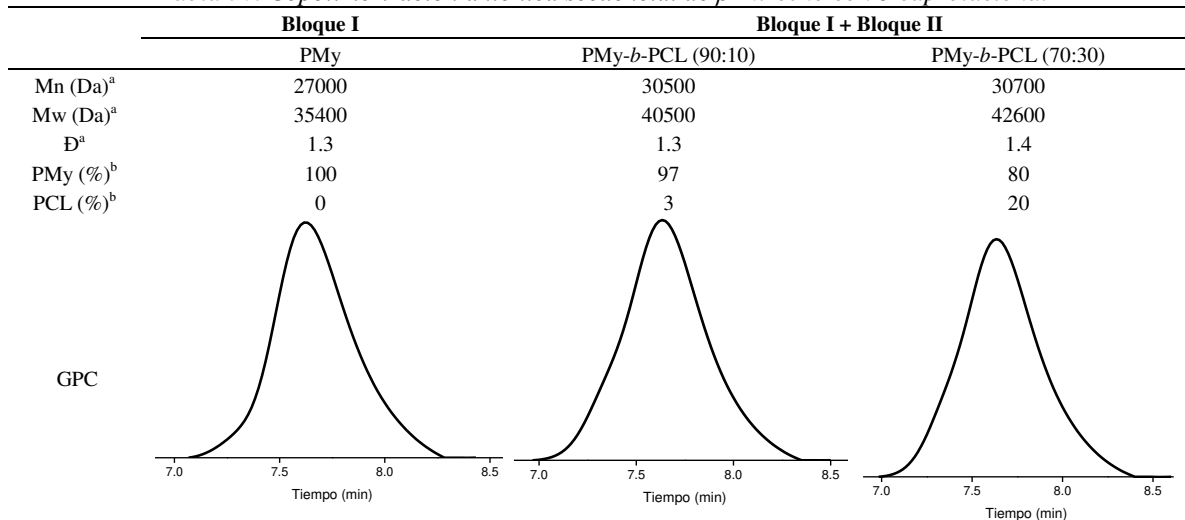
Tabla 29. Síntesis de copolímero por aniónica de PMy-*b*-PCL.

ID	[My]:[ε-CL]	<sup>a</sup> PMy- <i>b</i> -PCL			<sup>b</sup> Bloque I (%)	<sup>b</sup> Bloque II (%)
		Mn (Da)	Mw (Da)	Đ		
PMy- <i>b</i> -PCL-3	90:10	30500	40500	1.3	97	3
PMy- <i>b</i> -PCL-4	70:30	30700	42600	1.4	80	20
PMy- <i>b</i> -PCL-5	50:50	28000	40700	1.4	73	27
PMy- <i>b</i> -PCL-1	70:30	32000	80000	2.5	92	8

[M]=monómero, Condiciones experimentales: Sistema catalítico=*n*-BuLi, [n-BuLi]=4.2X10<sup>-3</sup> M, [M]=0.2 M, %sol=15, temperatura Bloque I: 70°C, Bloque II: 30°C. Ciclohexano=200 mL, monómero=36 mL. <sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno. <sup>b</sup>Composición determinada por 1H NMR.

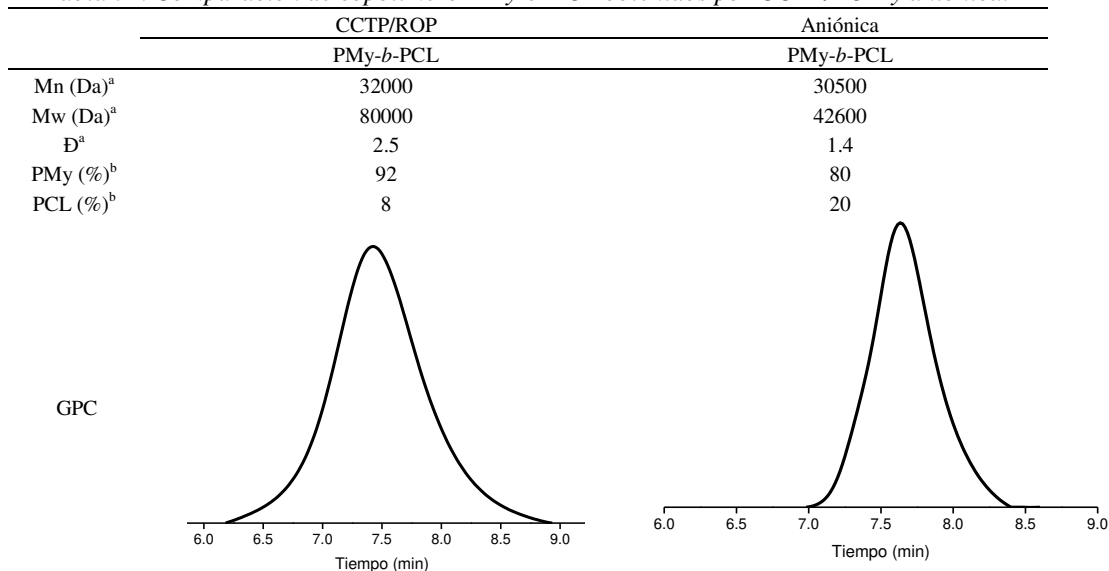
En la Tabla 30 se muestran los pesos moleculares del bloque I (PMy) y del copolímero a dos diferentes relaciones: 1) 90:10 y 2) 70:30; observando un aumento en Mn y Mw por la adicción del bloque de PCL hacia altos pesos moleculares, sin embargo, como ya se observó en la Tabla 29 los pesos moleculares de Mn y Mw que los copolímeros pueden alcanzar tienen un límite, debido a la insolubilidad de la PCL en el medio de reacción (ciclohexano), observando una curva monomodal en todas las copolimerizaciones. A través de la técnica de NMR de <sup>1</sup>H, se determinó el contenido de PMy y PCL en los copolímeros, PMy-*b*-PCL (90:10) y PMy-*b*-PCL (70:30), determinándose una composición de PCL de 3% para una relación 90:10 y un 20% para una relación 70:30 (Anexo VI, Figura 74 espectro de NMR).

Tabla 30. Copolimerización aniónica secuencial de  $\beta$ -mirceno con  $\epsilon$ -caprolactona.



A: copolímero purificado, B: residuo del copolímero lavado. [Fa]/[Nd]=250, [Fa]:[CL]=70/30, ciclohexano=130 mL y  $\beta$ -mirceno=26 mL. <sup>a</sup>Determinado po SEC usando estandares de poliestireno a 40°C en THF. <sup>b</sup>Composición determinada por <sup>1</sup>H NMR.

Tabla 31. Comparación de copolímero PMy-*b*-PCL obtenidos por CCTP/ROP y aniónica.



A: copolímero purificado, B: residuo del copolímero lavado. [Fa]/[Nd]=250, [Fa]:[CL]=70/30, ciclohexano=130 mL y  $\beta$ -mirceno=26 mL. <sup>a</sup>Determinado po SEC usando estandares de poliestireno a 40°C en THF. <sup>b</sup>Composición determinada por <sup>1</sup>H NMR.

La copolimerización vía CCTP/ROP en comparación con la aniónica, mostró una menor incorporación de la  $\epsilon$ -CL, debido al exceso de Al en el sistema de CCTP/ROP, observando en ambas curvas de SEC un carácter monomodal de las mismas con dispersidad estrecha, obteniéndose mayores pesos moleculares al sintetizar los copolímeros vía CCTP con catalizadores del tipo Ziegler-Natta vía aniónica, aproximadamente el doble, posiblemente

por la generación de dos especies en el sistema de CCTP, correspondientes a la especies durmientes y vivientes reversibles, siendo esta una de las características principales de la polimerización vía CCTP (Tabla 30). De igual forma, el medio de reacción tiene una influencia en la incorporación de la  $\epsilon$ -CL; observando un aumento en Mw debido a la incorporación de la  $\epsilon$ -CL, manteniendo el Mn constante variando únicamente Mw al no generarse más cadenas de polimerización (Tabla 30). Por NMR de  $^1\text{H}$  se determinó el porcentaje de incorporación de cada uno de los bloques de los copolímeros (PMy y PCL) obtenidos por las dos diferentes técnicas de polimerización, I) CCTP/ROP se determinó una incorporación de PMy de 92% y PCL de 8%, y II) Aniónica se determinó una incorporación de PMy de 80% y de PCL de 20% (Figura 59).

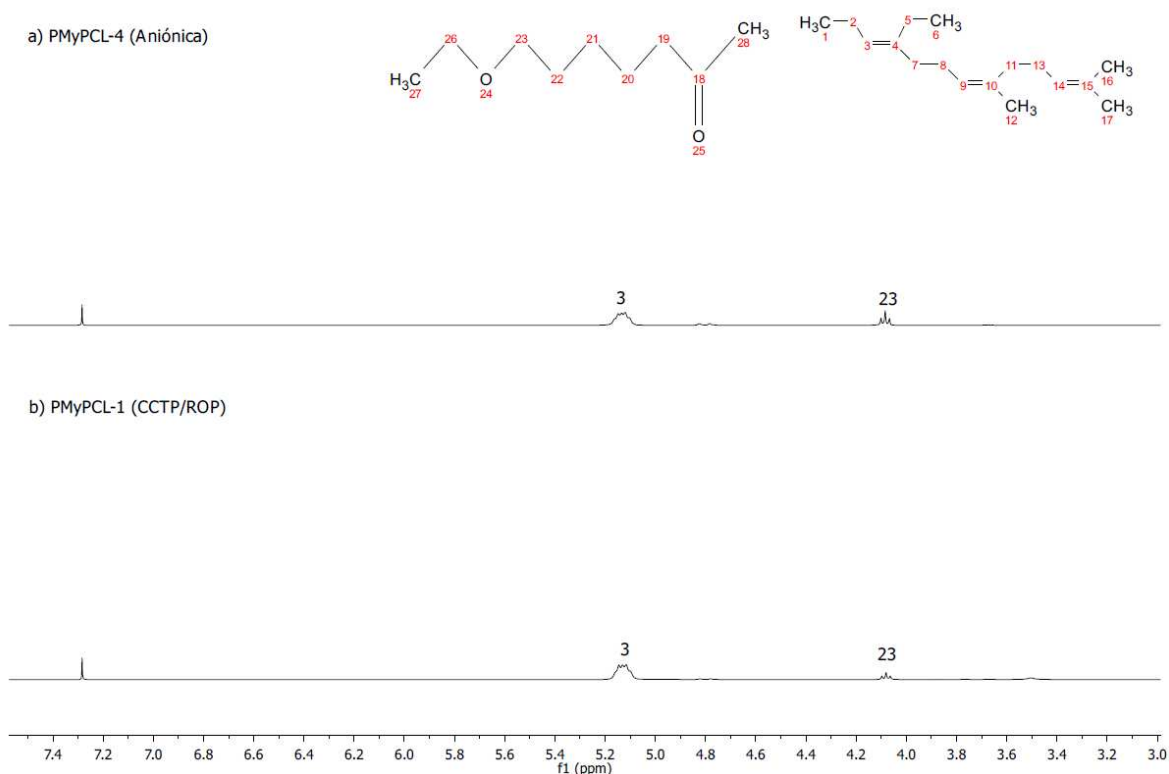


Figura 59. Espectro de  $^1\text{H}$  de PMy-b-PCL. a) Copolímero por aniónica, b) Copolímero por CCTP/ROP.

Mediante DSC fue posible observar dos transiciones térmicas de los copolímeros obtenidos por CCTP/ROP y aniónica, además de presentar los termogramas de los homopolímeros de PMy y PCL para fines comparativos con los copolímeros (Figura 60). El los copolímeros se presentaron dos transiciones térmicas, la primera de ellas es la Tg presente en el PMy a -



64°C, sin embargo, no se observa un cambio significativo en la Tg del copolímero debido a la alta movilidad de las cadenas poliméricas del PMy con un alto contenido de isómero 1,4-*cis* formando regiones amorfas en el copolímero; la segunda transición térmica presente en Tm correspondiente al bloque de PCL a 55°C, donde es posible observar las variaciones en la intensidad, y en el ancho del pico de fusión, indicando una disminución de la cristalinidad. Por DSC se pudo observar una variación en el porcentaje cristalino correspondiente a la PCL, debido a la cantidad de incorporación de PCL del segundo bloque del copolímero; para el copolímero PMy-*b*-PCL-1 obtenido por CCTP/ROP con una incorporación del 8% mostró un porcentaje cristalino de 8.6, mientras que el copolímero PMy-*b*-PCL-4 obtenido por aniónica mostró un porcentaje cristalino de 23.9 el porcentaje cristalino de los copolímeros y las transiciones térmicas antes mencionadas se presentan en la Tabla 32.

Tabla 32. Transiciones térmicas de los copolímeros de bloque.

<b>ID</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Tm (°C)</b>	<b>ΔHm (J/g)</b>	<b>Xc<sup>b</sup></b>
PCL <sup>a</sup>	-74	59	63.9	45.8
PMy <sup>a</sup>	-66	-	-	-
PMy- <i>b</i> -PCL-1	-64	52	5.5	3.9
PMy- <i>b</i> -PCL-4	-64	53	15.3	10.9

<sup>a</sup> Homopolímeros que componen el copolímero. <sup>b</sup>  $X_c = \frac{\Delta H_{mPCL}}{\Delta H_{m100\%PCL}} \times 100$

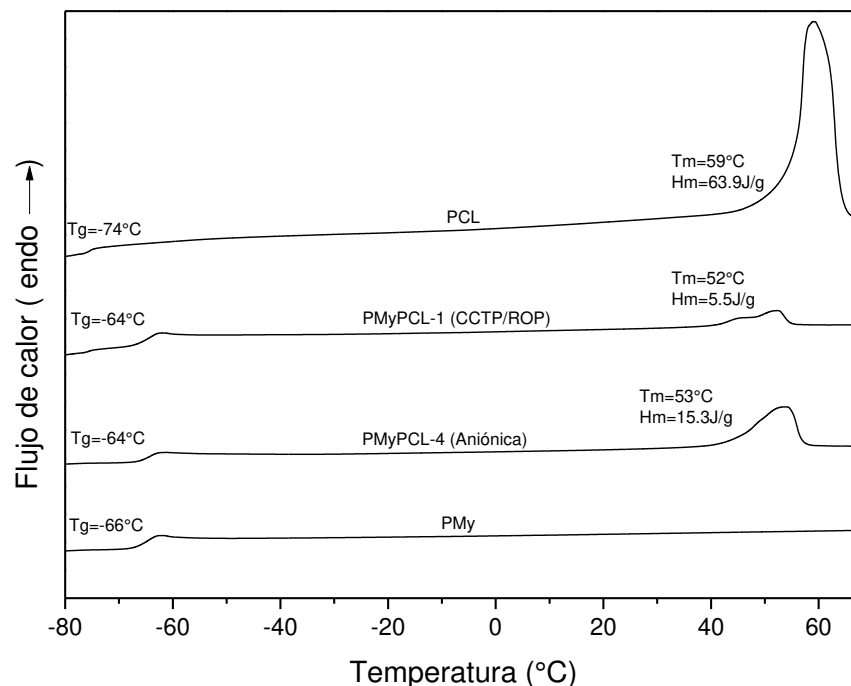


Figura 60. Termograma de DSC de PCL, PMy-b-PCL-1 (CCTP/ROP), PMy-b-PCL (aniónica) y PMy.

#### 7.4 Sistema alternativo para la polimerización de terpenos por CCTP

La polimerización vía CCTP ha sido estudiada para la polimerización de isopreno y butadieno utilizando principalmente un sistema catalítico ternario, específicamente el  $\text{NdV}_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , sin embargo, como se observó en los resultados anteriores la incorporación del segundo bloque del copolímero correspondiente a la PCL es bajo, debido al exceso de Al presente en el sistema de reacción al actuar como iniciador de la  $\epsilon\text{-CL}$ . Por lo anterior se decidió probar con otro el sistema catalítico, eliminando el Al, con la finalidad de evitar la homopolimerización de PCL y aumentar el segundo bloque del copolímero. Zheng y cols. estudian el uso de un sistema catalítico binario conformado por  $\text{Nd}(\text{O}i\text{-Pr})_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ , para la copolimerización secuencial de butadieno/esteres cíclicos a partir de la polimerización CCTP y ROP, en este trabajo el Mg tiene la función de CTA; reportando una disminución de Mn al aumentar la relación de  $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$  de 3 a 6, con una distribución de peso molecular de entre 1.6 y 1.7, además de obtener una microestructura alto 1,4-*trans* en el primer bloque (polibutadieno) con una incorporación del segundo bloque de hasta el 62%.

En esta parte del trabajo se utilizó un sistema catalítico binario a base de  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ , siendo un sistema catalítico que no se encuentra reportado para la polimerización de

terpenos, con la finalidad de obtener un copolímero en bloque de poli(terpeno-*b*-caprolactona), con una mayor longitud del segundo bloque, realizando un estudio de las condiciones de preparación del sistema catalítico para la polimerización vía CCTP. Adicionalmente se realizó la síntesis de una homopolimerización de PCL únicamente con  $Mg(n-Bu)_2$ , para determinar si este sirve como iniciador en el sistema de reacción, al ser el reactivo en exceso en la síntesis.

#### 7.4.1 Polimerización de $\epsilon$ -CL con $Mg(n-Bu)_2$

La polimerización de  $\epsilon$ -CL con complejos a base de tierra raras, así como con alcóxidos de aluminio han sido estudiados sistemáticamente; se han comparado las actividades catalíticas de los alcóxidos de magnesio, zinc y aluminio utilizando ROP de lactonas y lactidas, mostrando una actividad catalítica en la polimerización de lactidas es  $Mg > Zn > Al$  [105–108]. Sin embargo, el exceso de magnesio en el sistema catalítico al igual que sucede con el aluminio se inicia una homopolimerización de la PCL.

En la Tabla 33 se presenta los resultados obtenidos de la polimerización de  $\epsilon$ -CL con  $Mg(n-Bu)_2$  a 30°C, utilizando misma concentración de  $1.6 \times 10^{-3}$  mol, observando una conversión del por encima del 90% a los tres minutos de reacción, y al 99% después de 5 h con un peso molecular 12,900 Da, y una dispersidad amplia estrecha (Anexo VI, Figura 71).

Tabla 33. Polimerización de PCL con catalizador de Mg en hexano.

	Tiempo (min)	Conv (%)	Mn <sup>a</sup> (Da)	Mw <sup>a</sup> (Da)	Đ <sup>a</sup>
[ $\epsilon$ -CL]	15	99	12900	47600	3.9

Condiciones experimentales: Temp.= 30°C, Relación [ $\epsilon$ -CL]/[ $Mg(n-Bu)_2$ ]=250, [ $Mg(n-Bu)_2$ ]= $1.6 \times 10^{-3}$  mol, ciclohexano=57 mL, monómero=10 mL. <sup>a</sup> Determinado por SEC usando estándares de poliestireno.

A partir de los resultados mostrados, fue posible la polimerización de la  $\epsilon$ -CL utilizando  $Mg(n-Bu)_2$  como catalizador, y con esta información se asume la posibilidad de tener una mezcla de homopolímeros en el sistema de polimerización, debido a que el sistema utilizado para la copolimerización tiene un exceso de  $Mg(n-Bu)_2$ .

#### 7.4.2 Polimerización de $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno con el sistema catalítico $(n-Bu)_2Mg/NdV_3$

El uso del sistema catalítico  $NdV_3/Mg(n-Bu)_2$  en la polimerización de butadieno vía CCTP

se encuentra reportado para la copolimerización en bloque secuencial con  $\epsilon$ -CL, utilizando el Mg como CTA; de esta forma se eliminó el uso del Al el sistema de reacción, el cual actúa como iniciador para la  $\epsilon$ -CL.

En la Tabla 34 se presentan los resultados obtenidos de la polimerización del My utilizando el sistema catalítico  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$  a tres temperaturas y tres relaciones de  $[\text{Nd}]/[\text{Mg}]$ ; esto con la finalidad de obtener las condiciones idóneas para polimerizar bajo el régimen CCTP. Sin embargo, en todas las temperaturas y relaciones de  $[\text{Nd}]/[\text{Mg}]$  se observó una dispersidad amplia por encima de 4, además a través del análisis de los polímeros sintetizados por la técnica SEC, se observaron curvas multimodales (Figura 61) indicando la generación de varias especies activas en el sistema catalítico, y la formación de cadenas de diferentes tamaños; este es un indicativo indirecto que se está trabajando bajo una polimerización por coordinación tradicional. Las constantes cinéticas de los experimentos mostraron que la  $k_p$  fue mayor que la  $k_{tr}$ , validando con estos datos que el utilizar el sistema catalítico  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ , no conduce a una polimerización vía CCTP, ya que no permite cumplir la condición que la  $k_{tr} \gg k_p$ . De manera interesante, los experimentos llevados a cabo mostraron que la dispersidad de los polímeros sintetizados fueron dependientes de la temperatura de polimerización y no de la relación  $[\text{Nd}]/[\text{Mg}]$ , lo cual es una tercera evidencia de que utilizando este sistema catalítico conduce a polimerizaciones por coordinación tradicionales, donde al incrementarse la temperatura de reacción de incrementa la velocidad de polimerización ( $k_p$ ). Esta hipótesis se ve respaldada al analizar los datos de la Tabla 34, en los cuales se puede apreciar que al incrementarse la relación  $[\text{Nd}]/[\text{Mg}]$ , la  $k_{tr}$  se reduce en un orden de magnitud, de los cuales se puede concluir que el  $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$  no actúa como un agente de transferencia eficiente [109].

Tabla 34. Resultados de la polimerización de  $\beta$ -mirceno con Nd/Mg.

ID	[Mg]:[Nd]	Tiempo (hr)	T (°C)	Conv (%)	Mw <sup>a</sup> (Da)	Đ <sup>a</sup>	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup> )	$k_{tr}$ (Lmol <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup> )
PMY -Mg1	6	44	70	12	45400	4.1	-	-
PMY -Mg2	8	44	70	66.4	279500	4.3	-	-
PMY -Mg3	10	44	70	73.2	47400	10.2	-	-
PMY -Mg4	6	90.5	60	50.3	289600	6.4	1.31	5.61 x10 <sup>-4</sup>
PMY -Mg5	8	90.5	60	90.4	647600	5.9	7.30	1.69 x10 <sup>-3</sup>
PMY -Mg6	10	90.5	60	88.2	528000	6.4	7.11	1.69 x10 <sup>-3</sup>
PMY -Mg7	6	92.5	50	85.4	546600	7.0	1.45	2.50 x10 <sup>-4</sup>
PMY -Mg8	8	92.5	50	92	550400	8.7	1.97	5.55 x10 <sup>-4</sup>

<b>PMy-Mg9</b>	10	92.5	50	85.2	283600	5.4	3.57	$1.53 \times 10^{-3}$
----------------	----	------	----	------	--------	-----	------	-----------------------

[My]= $\beta$ -mirceno, Condiciones experimentales: Sistema catalítico= $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ , [Nd]= $2.29 \times 10^{-4}$  M, [My]/[Nd]=250. Ciclohexano=50 mL, monómero=10 mL. <sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno a 40°C.

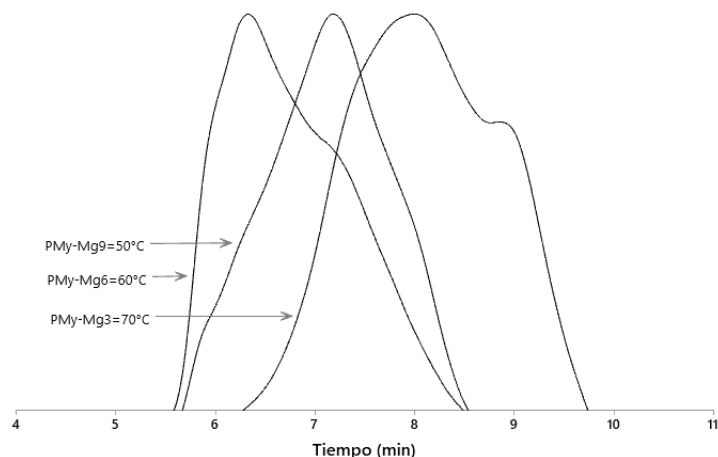


Figura 61. Cromatograma de SEC del PMy obtenido por  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$  a diferentes temperaturas.

En la Figura 61 se presentan las curvas de SEC de los experimentos realizados a una relación [Nd]/[Mg]=10 a tres diferentes temperaturas, observando curvas multimodales con amplias dispersidades de peso molecular, indicando que la polimerización se llevó a cabo una polimerización por coordinación tradicional, observando los mismos resultados de los experimentos realizados a relaciones de [Nd]/[Mg]= 6 y 8, a tres temperaturas (Anexo VII, Figura 77 y 78).

En la Tabla 35 se presentan los datos de la microestructura obtenida de los polímeros de PMy obtenido con Mg, observando una formación de microestructura 3,4 por encima de 12%, lo cual se considera un porcentaje alto en polimerizaciones por coordinación posiblemente por el grupo lateral presente en el monómero. Una característica del  $\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$  en la polimerización de dienos es la generación de una alta microestructura 1,4-*trans* por tal motivo por NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se determinó la microestructura presente en los homopolímeros, sin embargo, la microestructura obtenida fue principalmente 1,4-*cis* (<85%), posiblemente por la longitud del grupo lateral del My y Fa, los cuales se conduce de manera preferente a un desplazamiento hacia la forma *anti*, coordinándose en  $\eta^4$  al centro catalítico dando lugar a la microestructura 1,4-*cis*; en la Figura 62 se presenta el espectro de NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de PMy-Mg9 presentando una microestructura 3,4 (4.8 ppm), 1,4 (5.15 ppm) y 1,4-*cis* (124 ppm) del 16%, 83.3% y x% respectivamente.

Tabla 35. Datos de la caracterización de la polimerización de  $\beta$ -mirceno con Nd/Mg.

ID	[Mg]:[Nd]	Mw <sup>a</sup> (Da)	Đ <sup>a</sup>	3,4 <sup>b</sup> (%)	1,4 <sup>b</sup> (%)	1,4-cis <sup>c</sup> (%)	Tg <sup>d</sup> (°C)
<b>PMY-Mg4</b>	6	289600	6.4	16.4	83.5	n.a.	-65.6
<b>PMY -Mg5</b>	8	647600	5.9	20	80	n.a.	-66.1
<b>PMY -Mg6</b>	10	528000	6.4	15.2	84.7	n.a.	-65.1
<b>PMY -Mg7</b>	6	546600	7.0	15.1	84.8	93	-65.5
<b>PMY -Mg8</b>	8	550400	8.7	14.4	85.5	89	-66.0
<b>PMY -Mg9</b>	10	283600	5.4	16.6	83.3	81	-66.5

<sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno a 40°C. <sup>b</sup>Determinado por <sup>1</sup>H por NMR de 400 MHz. <sup>c</sup>Determinado por <sup>13</sup>C por NMR de 400 MHz. <sup>d</sup>Determinado por DSC a 5°C/min. n.a. = no analizado

Las transiciones térmicas de cada uno de los polímeros se obtuvieron por DSC con la finalidad de determinar sus transiciones térmicas que se encuentran ligadas a la microestructura del material. En la Figura 63 se muestra el termograma de los polímeros PMY-Mg7 al PMY sintetizados a 60°C, donde se observa una transición térmica de Tg entre -66 a -65°C presentado como una pequeña transición debido a la alta movilidad de las cadenas poliméricas. Para los PMY obtenidos con una microestructura 3,4 por encima del 12% se presentó una Tg de -65.6°C.

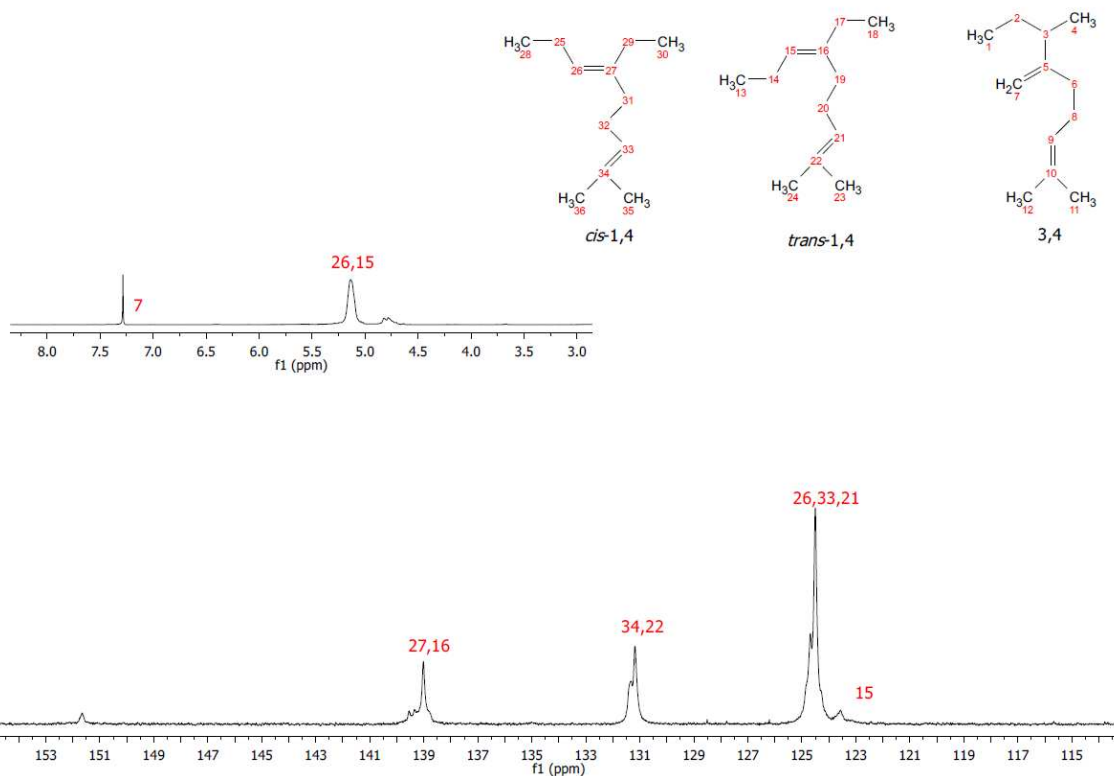


Figura 62. Espectro de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de PMy-Mg9 obtenido por  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ , relación  $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]=10$  a  $50^\circ\text{C}$ .

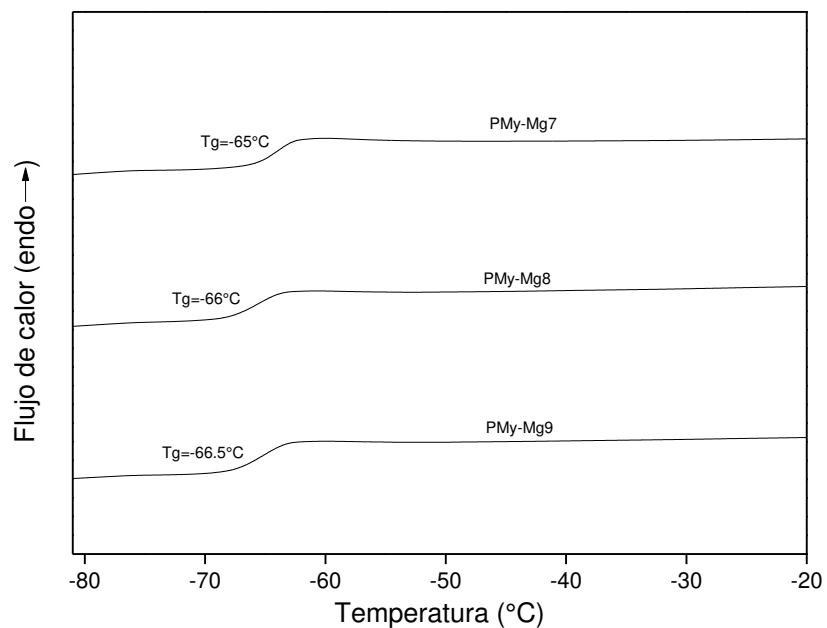


Figura 63. Termograma de DSC de los homopolímeros de PMy obtenido por  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ .

El co-catalizador  $\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$  reportado como un CTA para la polimerización CCTP utilizando isopropóxido de neodimio para la polimerización de butadieno y su

copolimerización secuencial con esteres cíclicos, mostro ser viable de acuerdo a los resultados presentados por Zheng y col s. Sin embargo, el uso del  $Mg(n-Bu)_2$  con  $NdV_3$  no fue posible obtener las condiciones idóneas para polimerizar bajo el régimen de CCTP, además de resultar ser inviable la copolimerización secuencial, debido a la alta reactividad de la  $\epsilon$ -CL al estar en contacto con  $Mg(n-Bu)_2$  iniciando su homopolimerización. Por otra parte, el uso del sistema catalítico  $NdV_3/Mg(n-Bu)_2$  para la polimerización de terpenos por polimerización por coordinación para obtener una mayor microestructura 3,4 es viable. En el Anexo VII se presentan los resultados obtenidos de la homopolimerización de PFa con sistema catalítico  $NdV_3/Mg(n-Bu)_2$ , así como las gráficas correspondientes a los resultados y caracterizaciones de las polimerizaciones de Fa.



## VIII. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados en este trabajo se determinaron las condiciones idóneas de relaciones molares de: aluminio/neodimio  $[Al]/[Nd]$ , halógeno/neodimio  $[Cl]/[Nd]$  y monómero/neodimio  $[M]/[Nd]$ , utilizando la polimerización vía CCTP para los monómeros de isopreno,  $\beta$ -mirceno y *trans*- $\beta$ -farneseno. Además, se desarrolló de un modelo matemático de la polimerización vía CCTP del isopreno, confirmando la reversibilidad de transferencia de cadenas. Por último, se sintetizaron los copolímeros en bloques de PMy-*b*-PCL y PFa-*b*-PCL a partir de la polimerización vía CCTP y vía ROP, con una distribución de masa molar estrecha, y una baja incorporación del co-monómero polar.

Las relaciones molares óptimas de aluminio/neodimio ( $[Al]/[Nd]$ ) y halógeno/neodimio ( $[Cl]/[Nd]$ ) determinadas para trabajar en régimen CCTP en la polimerización de IP, My y Fa, fueron  $[Al]/[Nd] = 10$  a  $30$ , observando que fuera de estos límites la polimerización transcurre bajo un mecanismo de coordinación tradicional, es decir, se obtuvieron polímeros de dispersidad ( $\bar{D}$ ) amplia, indicativo de que la misma no es de carácter *quasi*-viva. La relación  $[Cl]/[Nd]$  fue de  $1.0$ , observando un efecto sobre la  $\bar{D}$  la cual se mantiene monomodal con valores menores a  $2$  y pesos moleculares bajos. No obstante, lo anterior, al trabajar a relaciones  $[Cl]/[Nd] > 2$ , la dispersidad incrementa de manera significativa hasta alcanzar valores mayores a  $5$ , debido a una mayor formación de especies heterogéneas tales como tricloruro de neodimio, el cual es insoluble en el medio de reacción; trabajando bajo una polimerización por coordinación tradicional.

El rango de temperatura de reacción  $60^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$  permitió obtener dispersidades relativamente estrechas y monomodales. Además, mostró una constante de propagación ( $k_p$ ) significativamente menor la que velocidad de reacciones de transferencia ( $k_{tr}$ ) transferencia, y por lo tanto la  $k_{tr} \gg k_p$ , lo cual es una condición para trabajar vía CCTP. Por otro lado, la relación  $[Cl]/[Nd]$  de  $1$  generó pesos moleculares por encima de  $10,000$  Da, presentando una alta microestructura *1,4-cis* para los politerpenos (My y Fa) debido a la longitud del grupo lateral al doble enlace.

El mecanismo de polimerización vía CCTP planteado en este trabajo para el desarrollo del modelo matemático de la polimerización de isopreno mostró resultados favorables, al

considerar que el sistema catalítico es activado previamente, se supone que hay sólo un tipo de sitio catalítico activo. Se comprobó el intercambio reversible de las reacciones de transferencia entre las cadenas crecientes y las cadenas durmientes, así como la validación de que la constante  $k_{tr}$  es mayor a  $k_p$ , siendo la primera hasta 6 órdenes de magnitud mayor que la segunda. Además, con el modelo propuesto determinó la generación preferente de una especie activa durante la formación del sistema catalítico, lo que conduce a la obtención de polímeros con distribución de peso molecular estrecha y monomodal. Adicionalmente se determinó la cantidad de DIBAH utilizado como CTA en la polimerización vía CCTP, al ser éste un compuesto con varias funciones durante la reacción.

La copolimerización en bloque secuencial utilizando las técnicas de polimerización CCTP y ROP para la obtención de copolímeros PI-*b*-PCL, PMy-*b*-PCL y PFa-*b*-PCL, da como resultado una baja incorporación de la  $\epsilon$ -caprolactona al extremo en crecimiento de los homopolímeros de PI, PMy y PFa (menor al 25%), esto debido a que el exceso de agente de transferencia de cadena (DIBAH) presente en el sistema, en presencia del monómero de  $\epsilon$ -CL, genera especies de tipo alcóxido capaces de homopolimerización de PCL, durante la segunda etapa de reacción con la adición del monómero de  $\epsilon$ -CL, al tener dos reacciones en competencia: 1) adición del monómero de  $\epsilon$ -CL a los extremos de la cadena en crecimiento a través del centro activo de neodimio, y 2) la homopolimerización de PCL a través de las especies de alcóxido formadas durante la formación del sistema catalítico y por el exceso de DIBAH presente en el medio de reacción.

## IX. REFERENCIAS

- [1] W. Lei, X. Zhou, T.P. Russell, K. Hua, X. Yang, H. Qiao, W. Wang, F. Li, R. Wang, L. Zhang, High performance bio-based elastomers: energy efficient and sustainable materials for tires, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 13058–13062. <https://doi.org/10.1039/C6TA05001H>.
- [2] P. Sahu, A.K. Bhowmick, G. Kali, Terpene Based Elastomers: Synthesis, Properties, and Applications, *Process.* 8 (2020). <https://doi.org/10.3390/pr8050553>.
- [3] P. Sahu, P. Sarkar, A.K. Bhowmick, Synthesis and Characterization of a Terpene-Based Sustainable Polymer: Poly-alloocimene, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 7659–7669. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00990>.
- [4] A. Behr, L. Johnen, Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review, *ChemSusChem*. 2 (2009) 1072–1095. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.200900186>.
- [5] PubChem Compound Summary for CID 31253, Myrcene, *Natl. Cent. Biotechnol. Inf.* (2004).
- [6] A. Singh, M. Kamal, Synthesis and characterization of polylimonene: Polymer of an optically active terpene, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 1456–1459. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.36250>.
- [7] S. Sharma, A.K. Srivastava, Synthesis and characterization of copolymers of limonene with styrene initiated by azobisisobutyronitrile, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 2235–2240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.028>.
- [8] S. Sharma, A.K. Srivastava, Azobisisobutyronitrile-initiated free-radical copolymerization of limonene with vinyl acetate: Synthesis and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 2689–2695. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.24205>.
- [9] S. Sharma, A.K. Srivastava, Radical Copolymerization of Limonene with Acrylonitrile: Kinetics and Mechanism, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 42 (2003) 485–502. <https://doi.org/10.1081/PPT-120017966>.
- [10] R.P.F. Guiné, J.A.A.M. Castro, Polymerization of  $\beta$ -pinene with ethylaluminum dichloride ( $C_2H_5AlCl_2$ ), *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 2558–2565. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.2107>.
- [11] F. Martinez, Cationic polymerization of  $\beta$ -pinene, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 673–677. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1984.170220317>.
- [12] J. Lu, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, Y.-X. Deng, Living Cationic Isomerization Polymerization of  $\beta$ -Pinene. 1. Initiation with HCl–2-Chloroethyl Vinyl Ether Adduct/TiCl<sub>3</sub>(OiPr) in Conjunction with nBu<sub>4</sub>NCl, *Macromolecules*. 30 (1997) 22–26. <https://doi.org/10.1021/ma960118t>.
- [13] H. Derdar, M. Belbachir, F. Hennaoui, M. Akeb, A. Harrane, Green Copolymerization of Limonene with  $\beta$ -Pinene Catalyzed by an Eco-Catalyst Maghnite-H<sup>+</sup>, *Polym. Sci. Ser. B*. 60 (2018) 555–562. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050056>.

- [14] F.J.B. Brum, F.N. Laux, M.M.C. Forte, Synthesis of hydrocarbon polymers by cationic polymerization and their thermal properties, *Des. Monomers Polym.* 16 (2013) 291–301. <https://doi.org/10.1080/15685551.2012.747145>.
- [15] D.K. Jenkins, Butadiene polymerization with a rare earth compound using a magnesium alkyl cocatalyst: 1, *Polymer (Guildf).* 26 (1985) 147–151. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90070-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90070-9).
- [16] B. Liu, G. Sun, S. Li, D. Liu, D. Cui, Isoprene Polymerization with Iminophosphonamide Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes: Influence of Metal Size on the Regio- and Stereoselectivity, *Organometallics.* 34 (2015) 4063–4068. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00502>.
- [17] L. Liu, Y. Song, H. Li, Carbene polymerization: characterization of poly(carballyloxycarbene), *Polym. Int.* 51 (2002) 1047–1049. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.1025>.
- [18] C.O. Hollfelder, L.N. Jende, D. Diether, T. Zelger, R. Stauder, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, 1,3-Diene Polymerization Mediated by Homoleptic Tetramethylaluminates of the Rare-Earth Metals, *Catal.* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8020061>.
- [19] N. Martins, F. Bonnet, M. Visseaux, Highly efficient cis-1,4 polymerisation of isoprene using simple homoleptic amido rare earth-based catalysts, *Polymer (Guildf).* 55 (2014) 5013–5016. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.056>.
- [20] I. Göttker-Schnetmann, P. Kenyon, S. Mecking, Coordinative Chain Transfer Polymerization of Butadiene with Functionalized Aluminum Reagents, *Angew. Chemie Int. Ed.* 58 (2019) 17777–17781. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201909843>.
- [21] W. Zheng, N. Yan, Y. Zhu, W. Zhao, C. Zhang, H. Zhang, C. Bai, Y. Hu, X. Zhang, Highly trans-1,4-stereoselective coordination chain transfer polymerization of 1,3-butadiene and copolymerization with cyclic esters by a neodymium-based catalyst system, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6088–6095. <https://doi.org/10.1039/C5PY00877H>.
- [22] F. Wang, B. Dong, H. Liu, J. Guo, W. Zheng, C. Zhang, L. Zhao, C. Bai, Y. Hu, X. Zhang, Synthesis of Block Copolymers Containing Polybutadiene Segments by Combination of Coordinative Chain Transfer Polymerization, Ring-Opening Polymerization, and Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 216 (2015) 321–328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/macp.201400465>.
- [23] Z. Tang, A. Liang, H. Liang, J. Zhao, L. Xu, J. Zhang, Reversible Coordinative Chain Transfer Polymerization of Butadiene Using a Neodymium Phosphonate Catalyst, *Macromol. Res.* 27 (2019) 789–794. <https://doi.org/10.1007/s13233-019-7105-5>.
- [24] F. Wang, H. Liu, W. Zheng, J. Guo, C. Zhang, L. Zhao, H. Zhang, Y. Hu, C. Bai, X. Zhang, Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems, *Polymer (Guildf).* 54 (2013) 6716–6724. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.031>.
- [25] B. Liu, D. Cui, Regioselective Chain Shuttling Polymerization of Isoprene: An Approach To Access New Materials from Single Monomer, *Macromolecules.* 49 (2016) 6226–6231. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00904>.
- [26] C. Fan, C. Bai, H. Cai, Q. Dai, X. Zhang, F. Wang, Preparation of high cis-1,4 polyisoprene with narrow molecular weight distribution via coordinative chain transfer polymerization, *J.*

- Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 48 (2010) 4768–4774. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.24268>.
- [27] A. Valente, P. Zinck, M.J. Vitorino, A. Mortreux, M. Visseaux, Rare earths/main group metal alkyls catalytic systems for the 1,4-trans stereoselective coordinative chain transfer polymerization of isoprene, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48 (2010) 4640–4647. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.24225>.
- [28] B. Liu, B. Han, C. Zhang, S. Li, G. Sun, D. Cui, Renewable  $\beta$ -myrcene polymerization initiated by lutetium alkyl complexes ligated by imidophosphonamido ligand, *Chinese J. Polym. Sci.* 33 (2015) 792–796. <https://doi.org/10.1007/s10118-015-1629-8>.
- [29] B. Liu, L. Li, G. Sun, D. Liu, S. Li, D. Cui, Iselective 3,4-(co)polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth metal precursor: an approach to a new elastomer, *Chem. Commun.* 51 (2015) 1039–1041. <https://doi.org/10.1039/C4CC08962F>.
- [30] B. Liu, D. Liu, S. Li, G. Sun, D. Cui, High trans-1,4 (co)polymerization of  $\beta$ -myrcene and isoprene with an iminophosphonamide lanthanum catalyst, *Chinese J. Polym. Sci.* 34 (2016) 104–110. <https://doi.org/10.1007/s10118-016-1729-0>.
- [31] R. Díaz de León, R. López, L. Valencia, R. Mendoza, J. Cabello, J. Enríquez, Towards Bioelastomers via Coordination Polymerization of Renewable Terpenes Using Neodymium-Based Catalyst Systems, *Key Eng. Mater.* 779 (2018) 115–121. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.779.115>.
- [32] S. Georges, A.O. Touré, M. Visseaux, P. Zinck, Coordinative Chain Transfer Copolymerization and Terpolymerization of Conjugated Dienes, *Macromolecules.* 47 (2014) 4538–4547. <https://doi.org/10.1021/ma5008896>.
- [33] E. Valdemar, *Bioplásticos y plásticos degradables*, (2015).
- [34] Polymer: Bio-Based/Degradables, (n.d.). <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/polymer-bio-based-degradables.aspx>.
- [35] European Bioplastics, nova-institute, (2019). [www.european-boioplastics.org/market](http://www.european-boioplastics.org/market).
- [36] H. Renault, J.-E. Bassard, B. Hamberger, D. Werck-Reichhart, Cytochrome P450-mediated metabolic engineering: current progress and future challenges, *Curr. Opin. Plant Biol.* 19 (2014) 27–34. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pbi.2014.03.004>.
- [37] A. Yadava, Nita, Rajesh Yadava Goyalb, Chemistry of Terpenoids, *International J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 27 (2014) 272–278.
- [38] E. Vranová, D. Coman, W. Gruissem, Network analysis of the MVA and MEP pathways for isoprenoid synthesis., *Annu. Rev. Plant Biol.* 64 (2013) 665–700. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-050312-120116>.
- [39] M.N.B. and A. Gandini, ed., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 2008.
- [40] G.R.-E. Ángela Michelle González-López, Evangelina Esmeralda Quiñones-Aguilar, Actividad Biológica de los Terpenos en el Área Agroalimentaria, in: *NanoBio Los Compuestos Bioactivos y Tecnol. Extracción*, 2016.
- [41] P. Sarkar, A.K. Bhowmick, Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: polymyrcene, *RSC Adv.* 4 (2014) 61343–61354.

<https://doi.org/10.1039/C4RA09475A>.

- [42] S. Loughmari, A. Hafid, A. Bouazza, A. El Bouadili, P. Zinck, M. Visseaux, Highly stereoselective coordination polymerization of  $\beta$ -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to bio-sourced elastomers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 50 (2012) 2898–2905. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.26069>.
- [43] J. Mcphee, Derek, Interpolímeros del farneseno, ES 2 379 988 T3, 2011.
- [44] S.K.H. Taejun Yoo, Synthesis and Characterization of Farnesene-Based Polymers, *Rubber Chem. Technol.* 90 (2017) 308–324.
- [45] N. Bauer, J. Brunke, G. Kali, Controlled Radical Polymerization of Myrcene in Bulk: Mapping the Effect of Conditions on the System, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 10084–10092. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02091>.
- [46] J. Zhang, J. Lu, K. Su, D. Wang, B. Han, Bio-based  $\beta$ -myrcene-modified solution-polymerized styrene-butadiene rubber for improving carbon black dispersion and wet skid resistance, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 48159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.48159>.
- [47] J. González-Villa, E. Saldívar-Guerra, R.E.D. León-Gómez, H.R. López González, J.R. Infante-Martínez, Kinetics of the anionic homopolymerizations of  $\beta$ -myrcene and 4-methylstyrene in cyclohexane initiated by *n*-butyllithium, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 57 (2019) 2157–2165. <https://doi.org/10.1002/pola.29487>.
- [48] C. Zhou, Z. Wei, C. Jin, Y. Wang, Y. Yu, X. Leng, Y. Li, Fully biobased thermoplastic elastomers: Synthesis of highly branched linear comb poly( $\beta$ -myrcene)-graft-poly(l-lactide) copolymers with tunable mechanical properties, *Polymer (Guildf)*. 138 (2018) 57–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.045>.
- [49] J. Hilschmann, G. Kali, Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization, *Eur. Polym. J.* 73 (2015) 363–373. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.10.021>.
- [50] R.E. Díaz de León Gómez, F.J. Enríquez-Medrano, H. Maldonado Textle, R. Mendoza Carrizales, K. Reyes Acosta, H.R. López González, J.L. Olivares Romero, L.E. Lugo Uribe, Synthesis and characterization of high cis-polymyrcene using neodymium-based catalysts, *Can. J. Chem. Eng.* 94 (2016) 823–832. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cjce.22458>.
- [51] M. Naddeo, A. Buonerba, E. Luciano, A. Grassi, A. Proto, C. Capacchione, Stereoselective polymerization of biosourced terpenes  $\beta$ -myrcene and  $\beta$ -ocimene and their copolymerization with styrene promoted by titanium catalysts, *Polymer (Guildf)*. 131 (2017) 151–159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.028>.
- [52] E. Laur, A. Welle, A. Vantomme, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, E. Kirillov, Stereoselective Copolymerization of Styrene with Terpenes Catalyzed by an Ansa-Lanthanidocene Catalyst: Access to New Syndiotactic Polystyrene-Based Materials, *Catal.* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7120361>.
- [53] Y. Hu, W. Dong, T. Masuda, Novel Methylaluminumoxane-Activated Neodymium Isopropoxide Catalysts for 1,3-Butadiene Polymerization and 1,3-Butadiene/Isoprene Copolymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 2172–2180. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/macp.201300383>.
- [54] M. Zhang, T.W. Karjala, P. Jain, Modeling of  $\alpha$ -Olefin Copolymerization with Chain-

- Shuttling Chemistry Using Dual Catalysts in Stirred-Tank Reactors: Molecular Weight Distributions and Copolymer Composition, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 8135–8146. <https://doi.org/10.1021/ie100530p>.
- [55] R.N. Kularatne, A. Yang, H.Q. Nguyen, G.T. McCandless, M.C. Stefan, Neodymium Catalyst for the Polymerization of Dienes and Polar Vinyl Monomers, *Macromol. Rapid Commun.* 38 (2017) 1700427. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/marc.201700427>.
- [56] N.N. Sigaeva, T.S. Usmanov, V.P. Budtov, Y.B. Monakov, Effect of Organoaluminum Compound on Kinetic Nonuniformity and Structure of Active Centers of Neodymium Catalytic Systems in Butadiene Polymerization, *Russ. J. Appl. Chem.* 74 (2001) 1141–1146. <https://doi.org/10.1023/A:1013019001878>.
- [57] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization BT - Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry, in: O. Nuyken (Ed.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006: pp. 1–154. [https://doi.org/10.1007/12\\_094](https://doi.org/10.1007/12_094).
- [58] H. Iovu, G. Hubca, E. Simionescu, E.G. Badea, M. Dimonie, Polymerization of butadiene and isoprene with the NdCl<sub>3</sub> · 3TBP-TIBA catalyst system, *Die Angew. Makromol. Chemie.* 249 (1997) 59–77. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/apmc.1997.052490105>.
- [59] D.J. Wilson, A Nd-carboxylate catalyst for the polymerization of 1,3-butadiene: The effect of alkylaluminums and alkylaluminum chlorides, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 33 (1995) 2505–2513. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.1995.080331424>.
- [60] L. Friebe, O. Nuyken, H. Windisch, W. Obrecht, Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sesquichloride: Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 1055–1064. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20020501\)203:8<1055::AID-MACP1055>3.0.CO;2-H](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-3935(20020501)203:8<1055::AID-MACP1055>3.0.CO;2-H).
- [61] E.G. Samsel, No Title, 539,876, 1993.
- [62] A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, P. Zinck, Coordinative Chain Transfer Polymerization, *Chem. Rev.* 113 (2013) 3836–3857. <https://doi.org/10.1021/cr300289z>.
- [63] D.J. Wilson, Polymerization of 1,3-butadiene using aluminoxane-based Nd-carboxylate catalysts, *Polym. Int.* 39 (1996) 235–242. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199603\)39:3<235::AID-PI490>3.0.CO;2-F](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199603)39:3<235::AID-PI490>3.0.CO;2-F).
- [64] P.D. Hustad, R.L. Kuhlman, D.J. Arriola, E.M. Carnahan, T.T. Wenzel, Continuous Production of Ethylene-Based Diblock Copolymers Using Coordinative Chain Transfer Polymerization, *Macromolecules.* 40 (2007) 7061–7064. <https://doi.org/10.1021/ma0717791>.
- [65] J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, Catalyzed chain growth (CCG) on a main group metal: an efficient tool to functionalize polyethylene, *Polym. Chem.* 1 (2010) 793–800. <https://doi.org/10.1039/B9PY00353C>.
- [66] Y. Mohammadi, M. Ahmadi, M.R. Saeb, M.M. Khorasani, P. Yang, F.J. Stadler, A Detailed Model on Kinetics and Microstructure Evolution during Copolymerization of Ethylene and 1-Octene: From Coordinative Chain Transfer to Chain Shuttling Polymerization, *Macromolecules.* 47 (2014) 4778–4789. <https://doi.org/10.1021/ma500874h>.
- [67] F. Wang, C. Zhang, Y. Hu, X. Jia, C. Bai, X. Zhang, Reversible coordinative chain transfer

- polymerization of isoprene and copolymerization with  $\epsilon$ -caprolactone by neodymium-based catalyst, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 6027–6032. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.044>.
- [68] P.D. Hustad, R.L. Kuhlman, E.M. Carnahan, T.T. Wenzel, D.J. Arriola, An Exploration of the Effects of Reversibility in Chain Transfer to Metal in Olefin Polymerization, *Macromolecules*. 41 (2008) 4081–4089. <https://doi.org/10.1021/ma800357n>.
- [69] M.C. Cavalcante de Sá, M.T. Córdova A., R.E. Díaz de León Gómez, J.C. Pinto, Modeling of Isoprene Solution Coordinative Chain Transfer Polymerization, *Macromol. React. Eng. n/a* (2021) 2100005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/mren.202100005>.
- [70] J. Kennedy, R. Eberhart, Particle swarm optimization, in: *Proc. ICNN'95 - Int. Conf. Neural Networks*, 1995: pp. 1942–1948 vol.4. <https://doi.org/10.1109/ICNN.1995.488968>.
- [71] M. Schwaab, J. Biscaia Evaristo Chalbaud, J.L. Monteiro, J.C. Pinto, Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1542–1552. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.024>.
- [72] V.J. Law, R. V Bailey, A method for the determination of approximate system transfer functions, *Chem. Eng. Sci.* 18 (1963) 189–202. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509\(63\)85004-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509(63)85004-6).
- [73] M. Schwaab, L.P. Lemos, J.C. Pinto, Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 2895–2906. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.03.010>.
- [74] R.F.T.S. and U.W.S. A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, Glossary of basic terms in polymer science, *Polym. Div. Comm. Macromol. Nomencl.* (1996) 2287–2311. <https://doi.org/doi.org/10.1351/pac199668122287>.
- [75] D.A.C.& C.B. Ricardo C. PASQUALI\*, Los Copolímeros en Bloques Anfifílicos y sus Aplicaciones Farmacéuticas, *Acta Farm. Bonaer.* 24 (2005) 610–618.
- [76] H. Feng, X. Lu, W. Wang, N.-G. Kang, J.W. Mays, Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications, *Polym.* 9 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9100494>.
- [77] J. Báez, Poli( $\epsilon$ -caprolactona), un polímero degradable: síntesis por triisopropóxido de aluminio Al(OiPr)<sub>3</sub> como iniciador, 2016. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3329.7689>.
- [78] X. NI, W. ZHU, Z. SHEN, Controlled Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by a Rare Earth Schiff-Base Complex. *Chinese J Catal* [Internet]. 2010;31(8):965–71. Available from: <https://www.sciencedirect.com/sc>, *Chinese J. Catal.* 31 (2010) 965–971. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60096-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60096-4).
- [79] A. Duda, Preparation of telechelic polyester oligodiols by chain-transfer polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, *Macromolecules*. 27 (1994) 576–582. <https://doi.org/10.1021/ma00080a036>.
- [80] R.H. Platel, L.M. Hodgson, C.K. Williams, Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization, *Polym. Rev.* 48 (2008) 11–63. <https://doi.org/10.1080/15583720701834166>.
- [81] V.W. Dittrich, R.C. Schulz, Kinetik und Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von L(–)-Lactid, *Die Angew. Makromol. Chemie.* 15 (1971) 109–126. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/apmc.1971.050150109>.



- [82] Jorge Luis Escobar Ivirico, Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres, Universidad Politécnica de Valencia, 2008.
- [83] M. Labet, W. Thielemans, Synthesis of polycaprolactone: a review., *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 3484–3504. <https://doi.org/10.1039/b820162p>.
- [84] J. Jitnonom, R. Molloy, W. Punyodom, W. Meelua, The Use of Aluminum Trialkoxide for Synthesis of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) and Poly( $\delta$ -Valerolactone): A Comparative Study, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 40 (2018). <https://doi.org/10.14456/sjst-psu.2018.120>.
- [85] É. Hermida, Guía didáctica, in: *Polímeros*, Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica, Argentina, 2011: pp. 26–51.
- [86] Junpeng Zhao, Helmut Schlaad, Synthesis of Terpene-Based Polymers, in: *Bio-Synthetic Polym. Conjug.*, SpringerLink, 2012: pp. 151–190.
- [87] I.-C. Sun, H.-K. Wang, Y. Kashiwada, J.-K. Shen, L.M. Cosentino, C.-H. Chen, L.-M. Yang, K.-H. Lee, Anti-AIDS Agents. 34. Synthesis and Structure–Activity Relationships of Betulin Derivatives as Anti-HIV Agents, *J. Med. Chem.* 41 (1998) 4648–4657. <https://doi.org/10.1021/jm980391g>.
- [88] R.H. Cichewicz, S.A. Kouzi, Chemistry, biological activity, and chemotherapeutic potential of betulinic acid for the prevention and treatment of cancer and HIV infection., *Med. Res. Rev.* 24 (2004) 90–114. <https://doi.org/10.1002/med.10053>.
- [89] E.K. Jason Voogt, Nobuhiro Moriguchi, DEVELOPMENT OF A NEW STYRENIC ELASTOMER USING RENEWABLE MONOMER, n.d.
- [90] S. Zhang, L. Han, H. Ma, P. Liu, H. Shen, L. Lei, C. Li, L. Yang, Y. Li, Investigation on Synthesis and Application Performance of Elastomers with Biogenic Myrcene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 12845–12853. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02010>.
- [91] R. Fang, E. Zhang, L. Xu, S. Wei, Electrospun PCL/PLA/HA based nanofibers as scaffold for osteoblast-like cells., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 7747–7751. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2831>.
- [92] P. Wutticharoenmongkol, N. Sanchavanakit, P. Pavasant, P. Supaphol, Novel bone scaffolds of electrospun polycaprolactone fibers filled with nanoparticles., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 514–522. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.090>.
- [93] P. Wutticharoenmongkol, N. Sanchavanakit, P. Pavasant, P. Supaphol, Preparation and characterization of novel bone scaffolds based on electrospun polycaprolactone fibers filled with nanoparticles., *Macromol. Biosci.* 6 (2006) 70–77. <https://doi.org/10.1002/mabi.200500150>.
- [94] R. Kempe, How to Polymerize Ethylene in a Highly Controlled Fashion?, *Chem. – A Eur. J.* 13 (2007) 2764–2773. <https://doi.org/10.1002/chem.200601842>.
- [95] Y.B. Monakov, Z.M. Sabirov, V.N. Urazbaev, V.P. Efimov, Relationship between the Stereospecificity of Lanthanide Catalysts and the Structures of Active Sites and Dienes, the Nature of a Cocatalyst, and Preparation Conditions, *Kinet. Catal.* 42 (2001) 310–316. <https://doi.org/10.1023/A:1010453013151>.
- [96] Coordination Polymerisation of Conjugated Dienes, *Princ. Coord. Polym.* (2001) 275–329. <https://doi.org/10.1002/047084583X.ch5>.

- [97] J.W. Park, S.C. Oh, H.P. Lee, H.T. Kim, K.O. Yoo, Kinetic analysis of thermal decomposition of polymer using a dynamic model, *Korean J. Chem. Eng.* 17 (2000) 489–496. <https://doi.org/10.1007/BF02707154>.
- [98] M. Schwaab, J.C. Pinto, Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2750–2764. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.020>.
- [99] A.B. Villanueva, Síntesis de Hules de Origen Biológico Polimirceno–b-Policaprolactona Vía Polimerización Aniónica y Por Coordinación; y Su Aplicación Como Modificadores de Impacto en Polímeros ABS., Centro de Investigación en Química Aplicada, 2017.
- [100] I.K. Kouparitsas, E. Mele, S. Ronca, Synthesis and Electrospinning of Polycaprolactone from an Aluminium-Based Catalyst: Influence of the Ancillary Ligand and Initiators on Catalytic Efficiency and Fibre Structure, *Polymers (Basel)*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11040677>.
- [101] José E. Báez, Poli (ε-caprolactona), un polímero degradable síntesis por triisopropóxido de aluminio Al(OiPr)<sub>3</sub> como iniciador, *Dialnet*. 17 (2006) 458–463.
- [102] Krasowska, Katarzyna, Heimowska, Aleksandra, Morawska, Magda, Environmental degradability of polycaprolactone under natural conditions, *E3S Web Conf.* 10 (2016) 48. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000048>.
- [103] F. Contreras Ramírez, Jesús, Carrillo, Mirtha, Balsamo, Vittoria, Torres, Carlos, & López Carrasquero, Estudio preliminar de la síntesis secuencial y caracterización de terpolímeros abc basados en isopreno, estireno y ε-caprolactona., *Latinoam. Metal. y Mater.* 27 (2007) 41–51.
- [104] C. Vogel, H.W. Siesler, Thermal Degradation of Poly(ε-caprolactone), Poly(L-lactic acid) and their Blends with Poly(3-hydroxy-butyrate) Studied by TGA/FT-IR Spectroscopy, *Macromol. Symp.* 265 (2008) 183–194. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/masy.200850520>.
- [105] B.-T. Ko, C.-C. Lin, Synthesis, Characterization, and Catalysis of Mixed-Ligand Lithium Aggregates, Excellent Initiators for the Ring-Opening Polymerization of l-Lactide, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 7973–7977. <https://doi.org/10.1021/ja010604i>.
- [106] C.-H. Huang, F.-C. Wang, B.-T. Ko, T.-L. Yu, C.-C. Lin, Ring-Opening Polymerization of ε-Caprolactone and l-Lactide Using Aluminum Thiolates as Initiator, *Macromolecules*. 34 (2001) 356–361. <https://doi.org/10.1021/ma0014719>.
- [107] Y.-C. Liu, B.-T. Ko, C.-C. Lin, A Highly Efficient Catalyst for the “Living” and “Immortal” Polymerization of ε-Caprolactone and l-Lactide, *Macromolecules*. 34 (2001) 6196–6201. <https://doi.org/10.1021/ma0104579>.
- [108] J. Ling, Z. Shen, Q. Huang, Novel Single Rare Earth Aryloxide Initiators for Ring-Opening Polymerization of 2,2-Dimethyltrimethylene Carbonate, *Macromolecules*. 34 (2001) 7613–7616. <https://doi.org/10.1021/ma0107657>.
- [109] Q. Dai, X. Zhang, Y. Hu, J. He, C. Shi, Y. Li, C. Bai, Regulation of the cis-1,4- and trans-1,4-Polybutadiene Multiblock Copolymers via Chain Shuttling Polymerization Using a Ternary Neodymium Organic Sulfonate Catalyst, *Macromolecules*. 50 (2017) 7887–7894. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01049>.

## X. ANEXOS

### 10.1 ANEXO I: Purificación de solventes y monómeros

El solvente utilizado durante las reacciones fue ciclohexano grado industrial, el cual se purificó a través de un lavado previo del solvente, primeramente, con  $H_2SO_4$  para la eliminación de contaminantes presentes, adicionando 50 mL de ácido por litro de solvente, se realizan varios lavados hasta que el ácido recuperado tiene un tono ligeramente amarillo o transparente; posteriormente el solvente es lavado con agua destilada, hasta obtener un pH neutro (6-7). Finalmente, el solvente se secó con  $CaCl_2$  dejándolo en reposo por 1 día, con el objeto de absorber el exceso de agua. Transcurrido el tiempo de reposo, él solvente se reflujo por tres horas y se destiló en presencia de  $LiAlH_4$ , para finalmente coleccionar y almacenar el solvente en un recipiente hermético bajo atmosfera de nitrógeno (Figura 64).

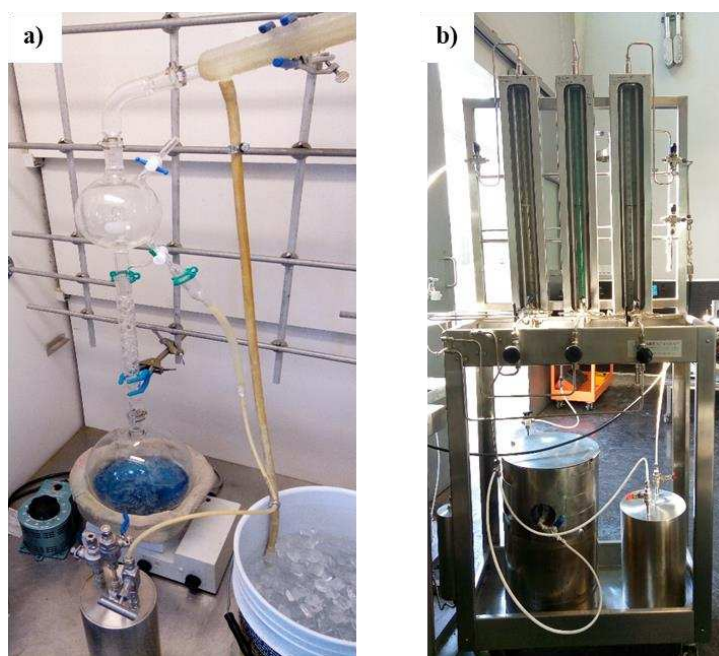


Figura 64. a) Sistema de destilación convencional y b) Sistema de adición por presión (A2).

#### 10.1.1 Isopreno

El isopreno se destiló sobre sodio metálico utilizando un sistema de destilación convencional para la eliminación del inhibidor y trazas de humedad. El isopreno se agito en presencia de sodio metálico por 30 minutos a una temperatura de  $10^{\circ}C$  para posteriormente iniciar la destilación.

### 10.1.2 $\beta$ -mirceno

La purificación del  $\beta$ -mirceno se llevó a cabo por medio de destilación a vacío (25mm de Hg) en presencia de sodio metálico utilizando un sistema de destilación convencional. El producto destilado se recuperó en un recipiente bajo atmosfera de nitrógeno y se almaceno en un refrigerador de 4°C para evitar la polimerización térmica del mismo (Figura 64).

### 10.1.3 Lavado del *trans*- $\beta$ -farneseno

El *trans*- $\beta$ -farneseno fue lavado para eliminar los inhibidores presentes en él. antes de ser purificado por destilación. El lavado se llevó a cabo utilizando una solución de NaOH (1M) agregando 10% volumen de la solución con respecto al Fa; se llevaron a cabo de tres a cuatro lavados, hasta que la solución, hasta obtener una solución de NaOH translúcida a transparente (Figura 65). Posteriormente se adiciona 10% volumen de agua destilada al Fa lavado con NaOH, y se realizaron cuatro lavados con agua destilada hasta obtener un Ph neutro (6-7). Finalmente, el Fa lavado fue colocado en un dónde se adiciona 10% en peso de sulfato de sodio para absorber trazas de agua en el *trans*- $\beta$ -farneseno lavado y se dejó en agitación por cinco horas para posteriormente ser filtrado.



Figura 65. Lavado de  $\beta$ -farneseno para eliminación de inhibidores

### 10.1.4 Purificación del *trans*- $\beta$ -farneseno

La purificación del *trans*- $\beta$ -farneseno se llevó a cabo por destilación a vacío (25mm de Hg) en presencia de sodio metálico, utilizando un sistema de destilación convencional. El producto destilado se recuperó en un recipiente bajo atmosfera de nitrógeno y se almaceno en un refrigerador a 4°C para evitar la polimerización térmica del mismo. (Figura 64).

## 10.2 ANEXO II: Reacciones intermedias durante la formación del sistema catalítico de Nd

A continuación, se presenta una secuencia de reacciones consecutivas para NdV+DIBAH, donde se muestra esquemáticamente la formación de alcoholato de Nd por reducción de NdV y posteriormente lleva a cabo la formación de hidruro de Nd por transferencia de hidruro o por eliminación de  $\beta$ -hidruro de un grupo isobutilo.

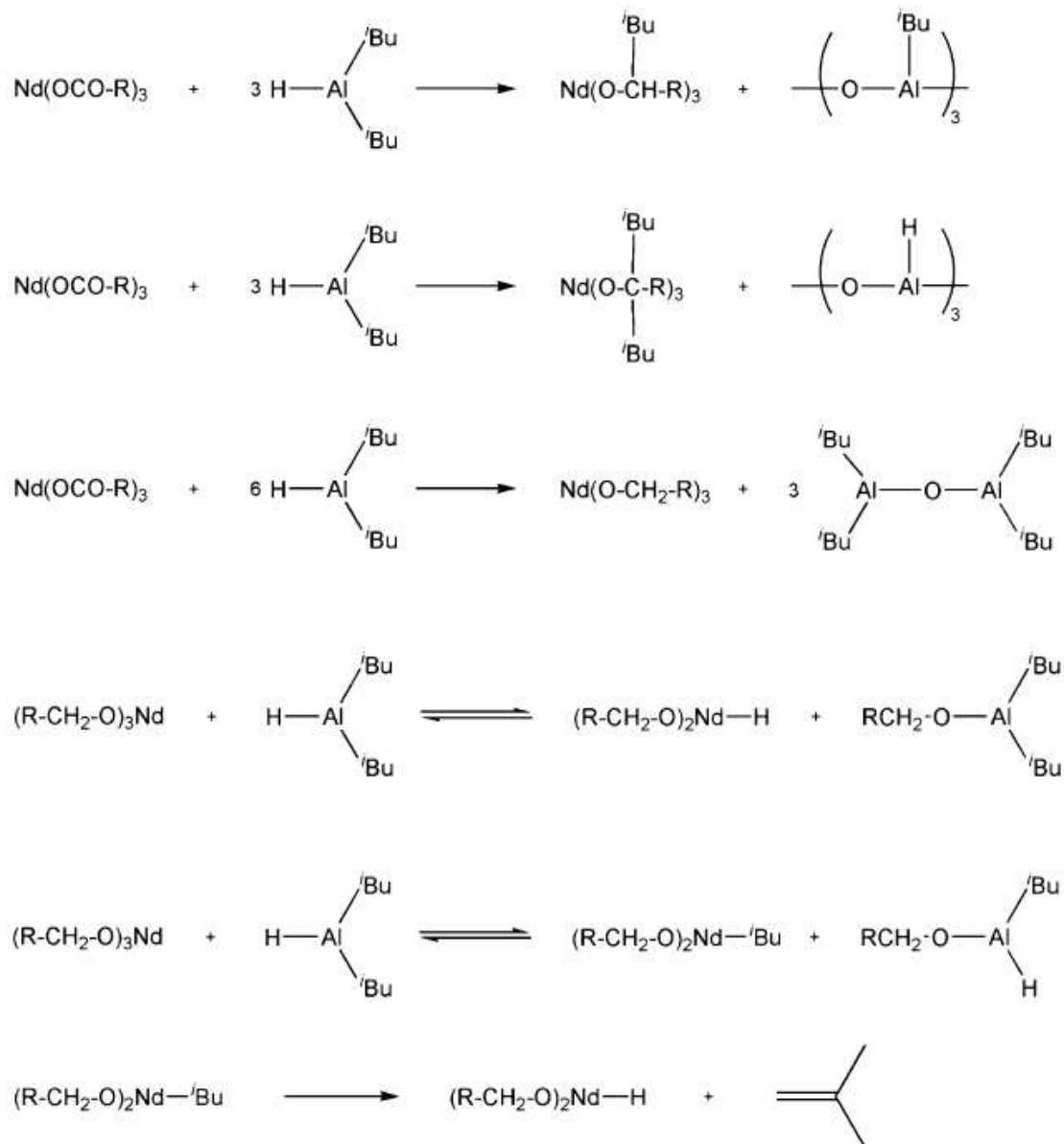


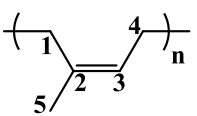
Figura 66. 1. Nuyken, O.; Friebe, L.; Obrecht, W., Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization. In Neodymium Based Ziegler Catalysts - Fundamental Chemistry, Springer Berlin Heidelberg: 2006; Vol. 204, pp 1-154

### 10.3 ANEXO III: Determinación de microestructura por NMR

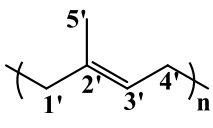
En las siguientes tablas se presentan las asignaciones de las señales correspondientes a IP, My, Fa y  $\epsilon$ -CL analizados por las técnicas de NMR de  $H^1$  y  $C^{13}$ .

NMR de  $H^1$  y  $C^{13}$  de Poliisopreno

Señal	$\delta_H$ (ppm)	$\delta_C^{13}$ (ppm)
1	2.5(2H)	32.2
2	-	135
3	5.0-5.2(1H)	125.6
4	1.9(2H)	26.4
5	2.0(3H)	22.9
1'	2.5(2H)	26.9
2'	-	134.5
3'	5.0-5.2(1H)	124.9
4'	2.5(2H)	39.9
5'	1.9(3H)	16



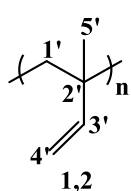
1,4-cis



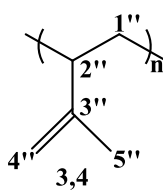
1,4-trans

NMR de  $H^1$  y  $C^{13}$  de Poliisopreno

Señal	$\delta_H$ (ppm)
4'	4.6-4.8(2H)
2'	-
1'	1.90(2H)
3'	5.7-5.8(1H)
5'	1.6(3H)
1''	1.25-1.30(2H)
2''	5.70-5.87(1H)
4''	4.8-5(2H)
3''	-
5''	0.95(3H)



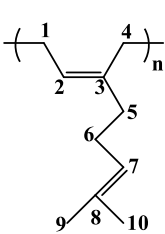
1,2



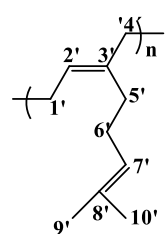
3,4

NMR de  $H^1$  y  $C^{13}$  de Polimirceno

Señal	$\delta_H$ (ppm)	$\delta_C^{13}$ (ppm)
2	5.18(1H)	124.5
3	-	138.5
7,7'	5.1-5.2(1H)	124.5
8,8'	-	131
1	1.99-2.08(2H)	27.16
4	1.99-2.08(2H)	28.34
5	1.99-2.08(2H)	37.86
6,6'	1.99-2.08(2H)	27.01
9,9'	1.60(3H)	17.71
10,10'	1.68(3H)	25.86
2'	5.18 (3H)	123.5
3'	-	140
1'	1.99-2.08(2H)	27.98
4'	1.99-2.08(2H)	27.98
5'	1.99-2.08(2H)	37.40



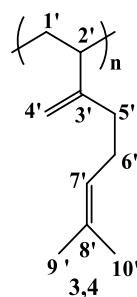
1,4-cis



1,4-trans

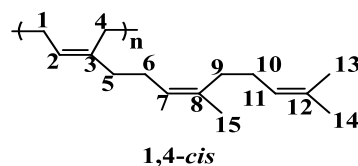
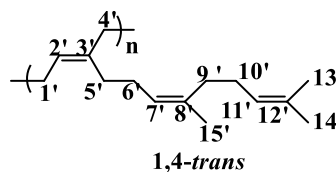
NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de Polimirceno

Señal	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}^{13}$ (ppm)
2'	2.02 (1H)	39.97
7'	5.04 (1H)	124.69
9'	1.6(3H)	17.71
10'	1.52(3H)	25.86
4'	4.62(2H)	107.14
3'	-	154.34
8'	-	131.54
6'	1.96(2H)	37.61
1'	1.96(2H)	27.98
5'	4.63(2H)	107.14



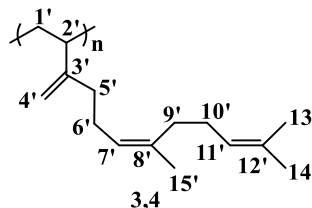
NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de Polifarneseno

Señal	$\Delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}^{13}$ (ppm)
1	1.99-2.08(2H)	26.7
2	5.13-5.17(1H)	124.6
3	-	138.9
4	1.96(2H)	30.6
5	1.96(2H)	36.9
6,6'	1.99-2.08(2H)	26.6
7,7'	5.13-5.17(1H)	125.1
8,8'	-	134.7
15,15'	1.5-1.7(3H)	15.9
9,9'	4.62(2H)	39.7
10,10'	1.96(2H)	26.5
11,11'	5.13-5.17(1H)	124.3
12,12'	-	131
13,13'	1.5-1.7(3H)	17.6
14,14'	1.5-1.7(3H)	25.6
2'	5.13-5.17(1H)	
3'	-	139.6
4'	1.96(2H)	
5'	1.96(2H)	



NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de Polifarneseno

Señal	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}^{13}$ (ppm)
1'	4.81(2H)	
2'	4.85(1H)	
3'	-	
4'	4.62(2H)	39.7
5'	1.96(2H)	
6'	1.99-2.08(2H)	26.6
7'	5.13-5.17(1H)	125.1
8'	-	134.7
15'	1.5-1.7(3H)	15.9
9'	4.62(2H)	39.7
10'	1.96(2H)	26.5
11'	5.13-5.17(1H)	124.3
12'	-	131
13'	1.5-1.7(3H)	17.6
14'	1.5-1.7(3H)	25.6



Fórmulas para determinar cantidad de microestructura 1,2-vinilo, 3,4 y 1,4 de cada uno de los polímeros realizados.

Cálculo de  $^1H$  de Poliisopreno, Polimirceno y Polifarneseno

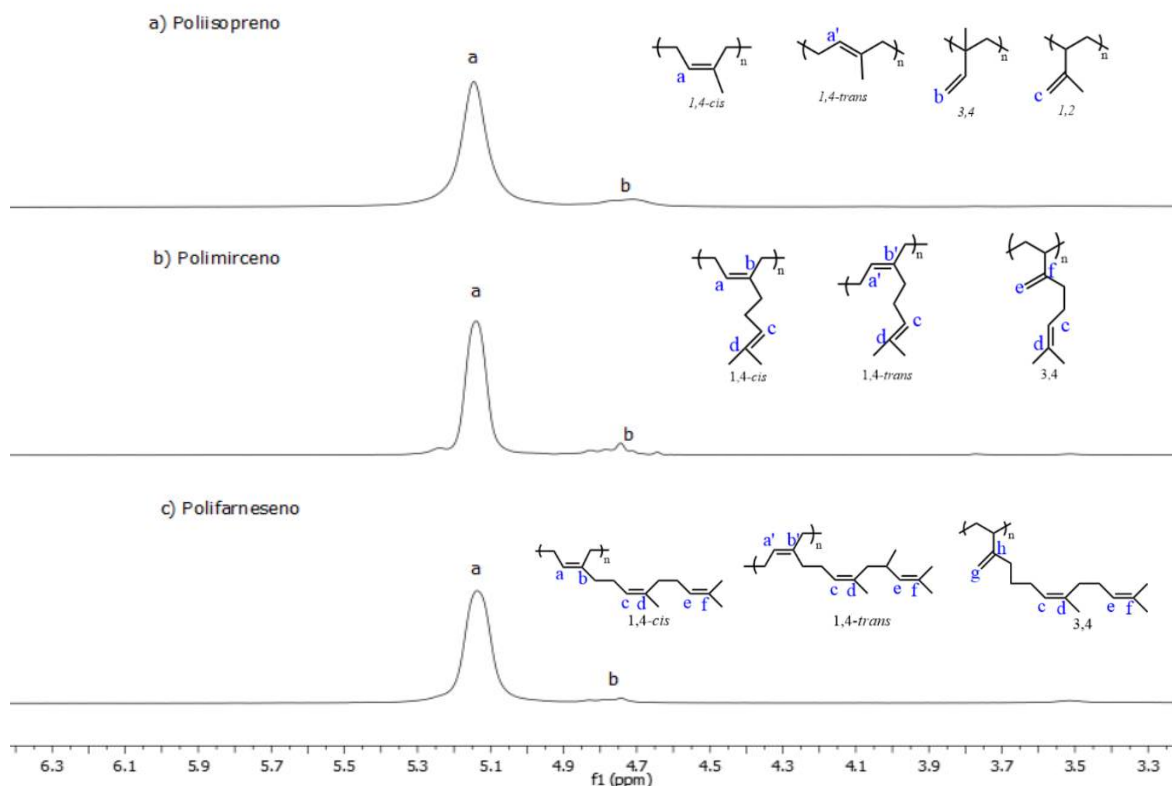


Figura 67. Espectro de  $^1H$  de a) poliisopreno, b) polimirceno y c) polifarneseno.

**Poliisopreno**

$$PI_{1,2} = \left(\frac{b/2}{a + b/2}\right)(100)$$

$$PI_{3,4} = \left(\frac{c/2}{a}\right)(100)$$

$$PI_{1,4} = 100 - PI_{1,2} - PI_{3,4}$$

**Polimirceno**

$$PM_{y_{3,4}} = \left(\frac{b/2}{a}\right)(100)$$

$$PM_{y_{1,4}} = 100 - PI_{3,4}$$

**Polifarneseno**

$$PF_{a_{3,4}} = \left(\frac{b/2}{a}\right)(100)$$

$$PF_{a_{1,4}} = 100 - PF_{a_{3,4}}$$



Cálculo de  $^{13}\text{C}$  de Poliisopreno, Polimirceno y Polifarneseno

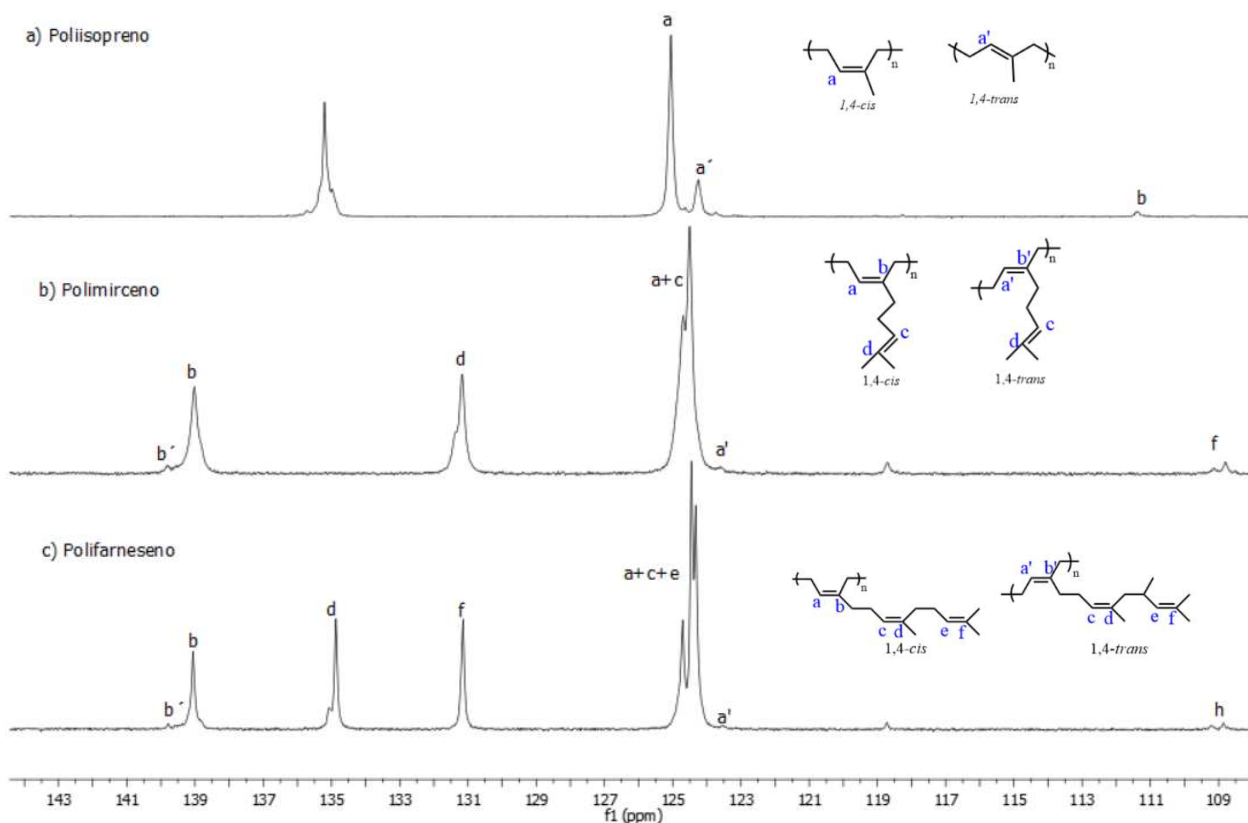


Figura 68. Espectro de  $^{13}\text{C}$  de a) poliisopreno, b) polimirceno y c) polifarneseno

**Poliisopreno**

$$PI_{1,4-cis} = \left(\frac{3}{3+3'}\right)(PI_{1,4})$$

$$PI_{1,4-trans} = 100 - PI_{1,4-cis}$$

**Polimirceno**

$$PM\gamma_{1,4-cis} = \left(\frac{3}{3+3'}\right)(PM\gamma_{1,4})$$

$$PM\gamma_{1,4-trans} = 100 - PM\gamma_{1,4-cis}$$

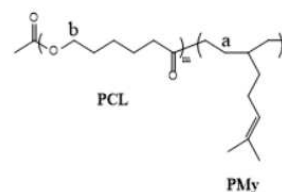
**Polifarneseno**

$$PF\alpha_{1,4-cis} = \left(\frac{3}{3+3'}\right)(PF\alpha_{1,4})$$

$$PF\alpha_{1,4-trans} = 100 - PF\alpha_{1,4-cis}$$

Cálculo de  $^1H$  de poli(mirceno-*b*-caprolactona) y poli(farneseno-*b*-caprolactona)

Poli(mirceno-*b*-caprolactona)



Poli(farneseno-*b*-caprolactona)

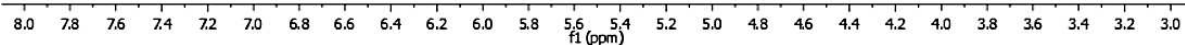
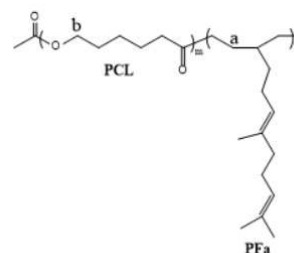


Figura 69. Espectro por NMR de  $^1H$  de poli(mirceno-*b*-caprolactona) y poli(farneseno-*b*-caprolactona)

**Poli(mirceno-*b*-caprolactona)**

$$PCL = \left( \frac{b}{a+b} \right) (100)$$

$$PMY_{1,4} = 100 - PCL$$

**Poli(farneseno-*b*-caprolactona)**

$$PCL = \left( \frac{b}{a+b} \right) (100)$$

$$PFa_{1,4} = 100 - PCL$$

**10.4 ANEXO IV: Posibles reacciones generadas durante la copolimerización con Al**

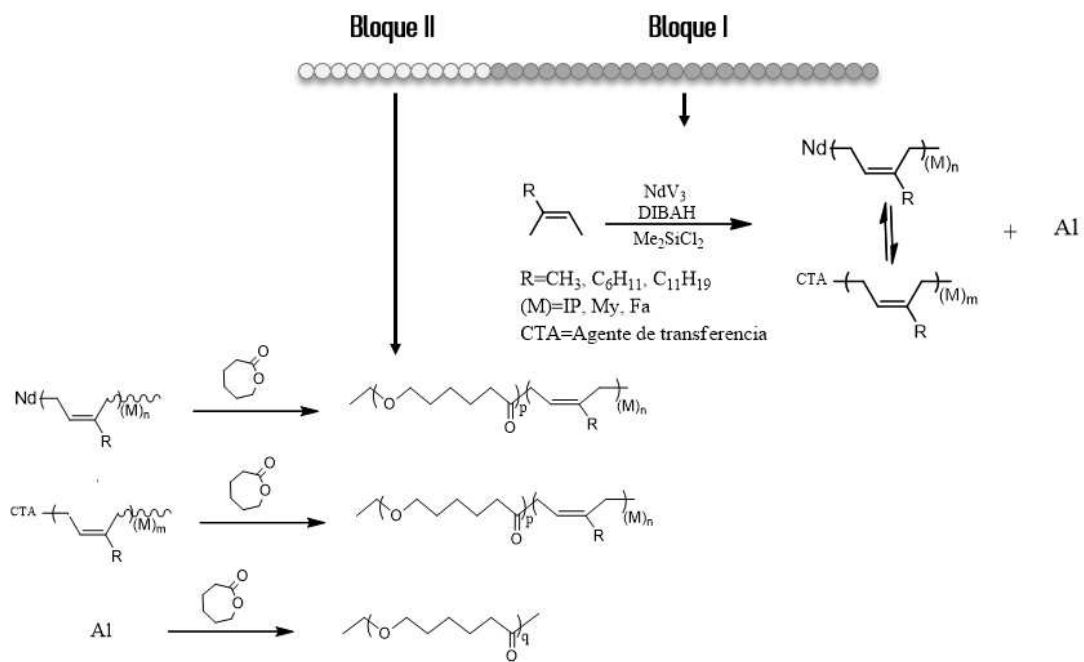


Figura 70. Reacciones generadas durante la copolimerización secuencial utilizando Al.

## 10.5 ANEXO V: Determinación de $N_p$ y constantes de $k_p$ y $k_{tr}$

El número de cadenas de polímero producidas por átomo de Nd ( $N_p$ ) se calcula considerando el grado de conversión ( $x$ ) y mediante la aplicación de la ecuación (24).

$$N_p = \frac{[M]_0/[Nd]_0 \cdot M_w \cdot x}{\bar{M}_n} \quad (24)$$

donde  $[M]_0$  y  $[Nd]_0$  correspondientes a la concentración inicial de monómero y catalizador de neodimio respectivamente,  $M_w$  es la masa molar del monómero y  $\bar{M}_n$  es el peso molecular promedio en número experimental.

La constante de velocidad de propagación ( $k_p$ ) se calcula a partir de la ecuación (25), que describe la velocidad de polimerización ( $R_p$ ) y en los gráficos correspondientes como una función de tiempo de la ecuación (26).

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][Nd]_0 \quad (25)$$

$$\frac{-\ln(1-x)}{t} = k_p[Nd]_0 \quad (26)$$

donde  $x$  es el grado de conversión y  $[Nd]_0$  es la concentración inicial de catalizador de neodimio. Es importante mencionar que en nuestros sistemas de estudio (polimerizaciones de IP, My y Fa) el grado de conversión aumentó con el tiempo y  $-\ln(1-x)$  fue proporcional al tiempo de polimerización, lo que indica que la tasa de polimerización es la primera orden con respecto a la concentración de monómero. En este sentido la ecuación (25) es válida para determinar  $k_p$ .

La constante de velocidad de transferencia de la cadena ( $k_{tr}$ ) se estimó resolviendo la relación de función entre el grado de polimerización ( $P_n$ ) y el tiempo de polimerización expresada por la ecuación (27) para obtener la ecuación (28).

$$P_n = \int_0^t \frac{1}{k_{tr}[Nd]_0[Al]_0} (e^{\ln[M]_0} - e^{\ln[M]_0 - k_p[Nd]_0 t}) dt$$

(27)

$$P_n = \frac{1}{k_{tr}[Nd]_0[Al]_0} \left\{ [M]_0 t + \frac{1}{k_p[Nd]_0} (e^{\ln[M]_0 - k_p[Nd]_0 t} - [M]_0) \right\}$$

(28)

donde  $[Nd]_0$ ,  $[Al]_0$ ,  $[M]_0$ ,  $k_p$  y  $t$  son concentración inicial de catalizador de neodimio, concentración inicial de agente de transferencia de cadena o  $Al(i-Bu)_2H$ , concentración inicial de monómero, constante de velocidad de propagación y tiempo de polimerización respectivamente.

10.6 ANEXO VI: Gráficos de resultados de etapa III

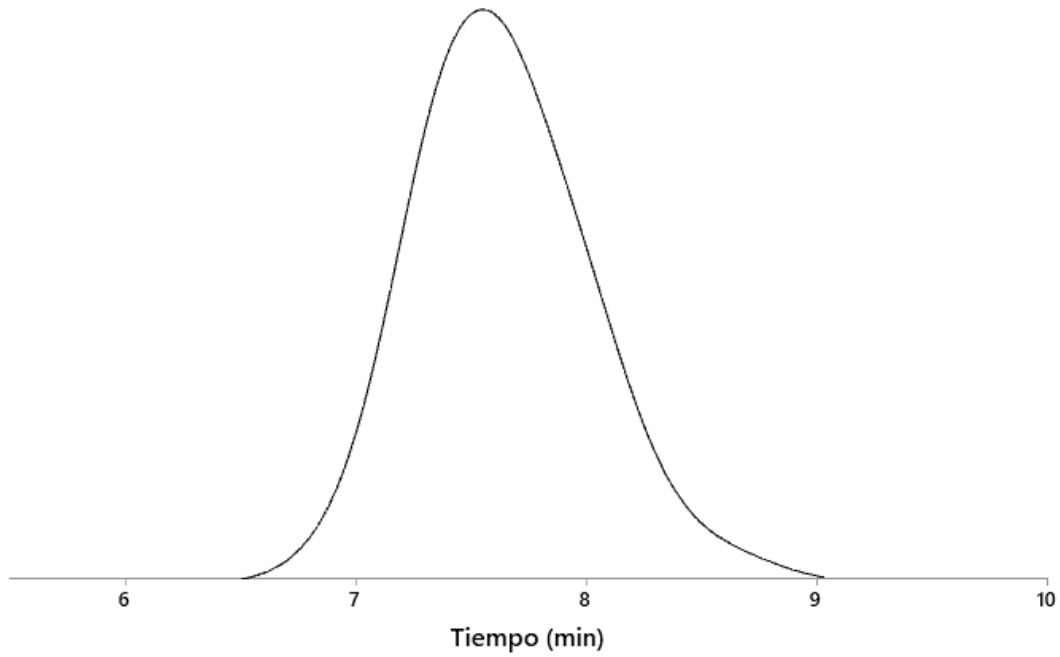


Figura 71. Cromatograma de SEC del PCL obtenida con DIBAH.

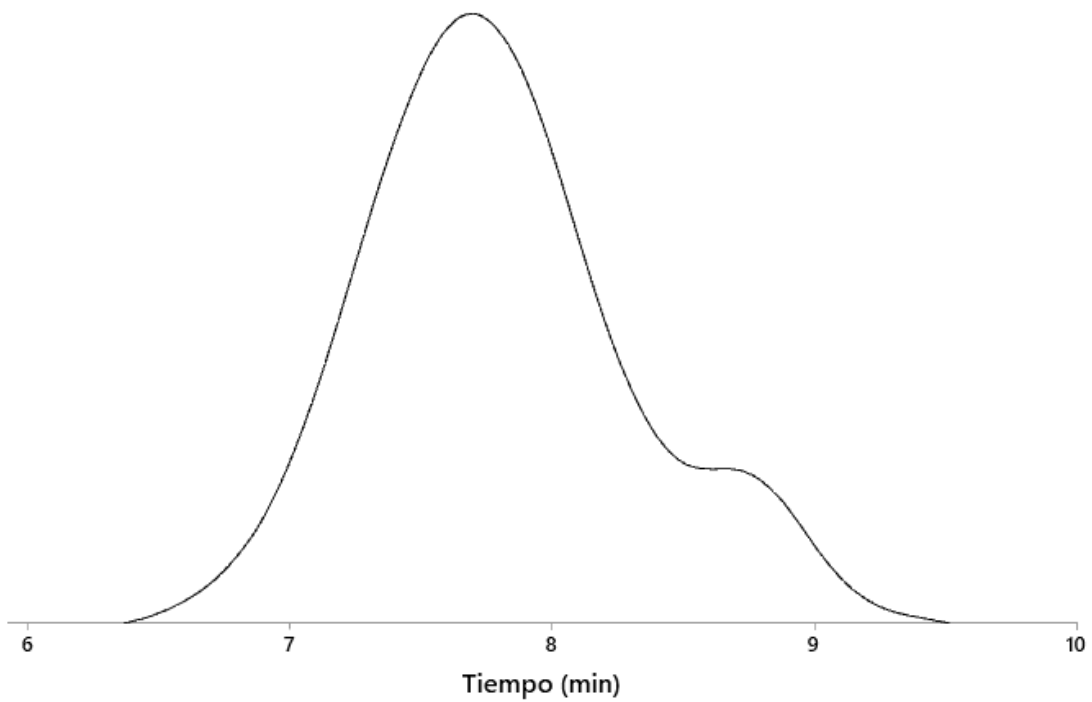


Figura 72. Cromatograma de SEC del PCL obtenida con  $Mg(n-Bu)_2$ .

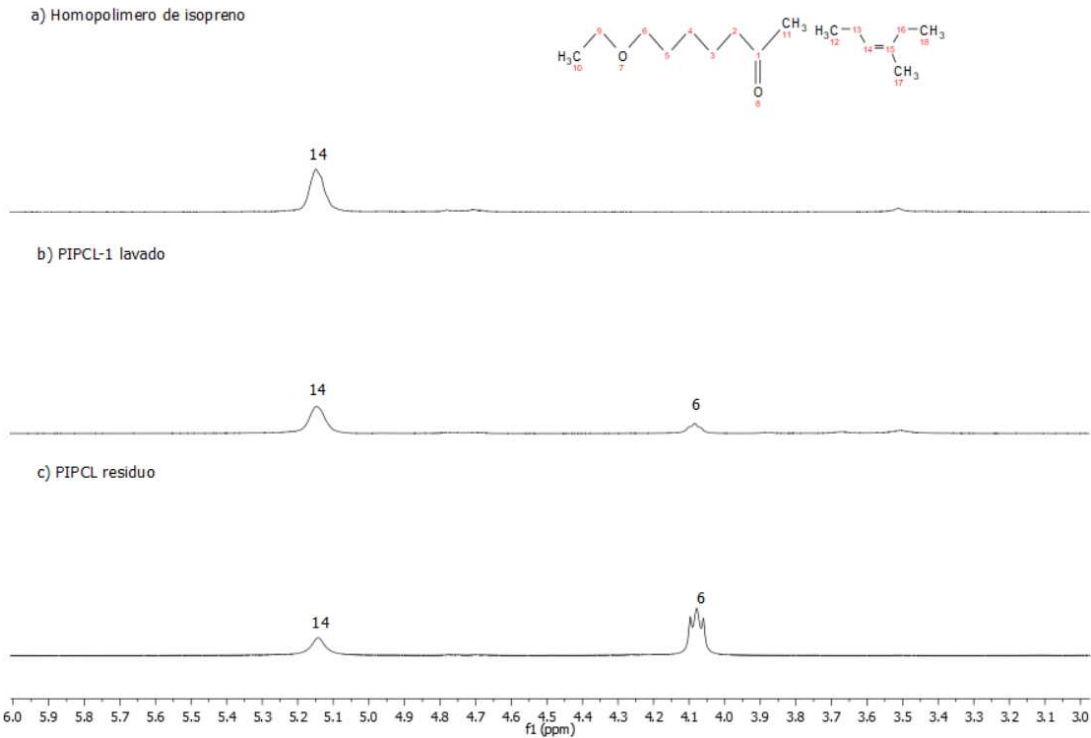


Figura 73. Espectro de  $^1H$  de PMy-b-PCL relación 70:30. a) homopolímero, b) copolímero lavado y c) residuo de copolímero.

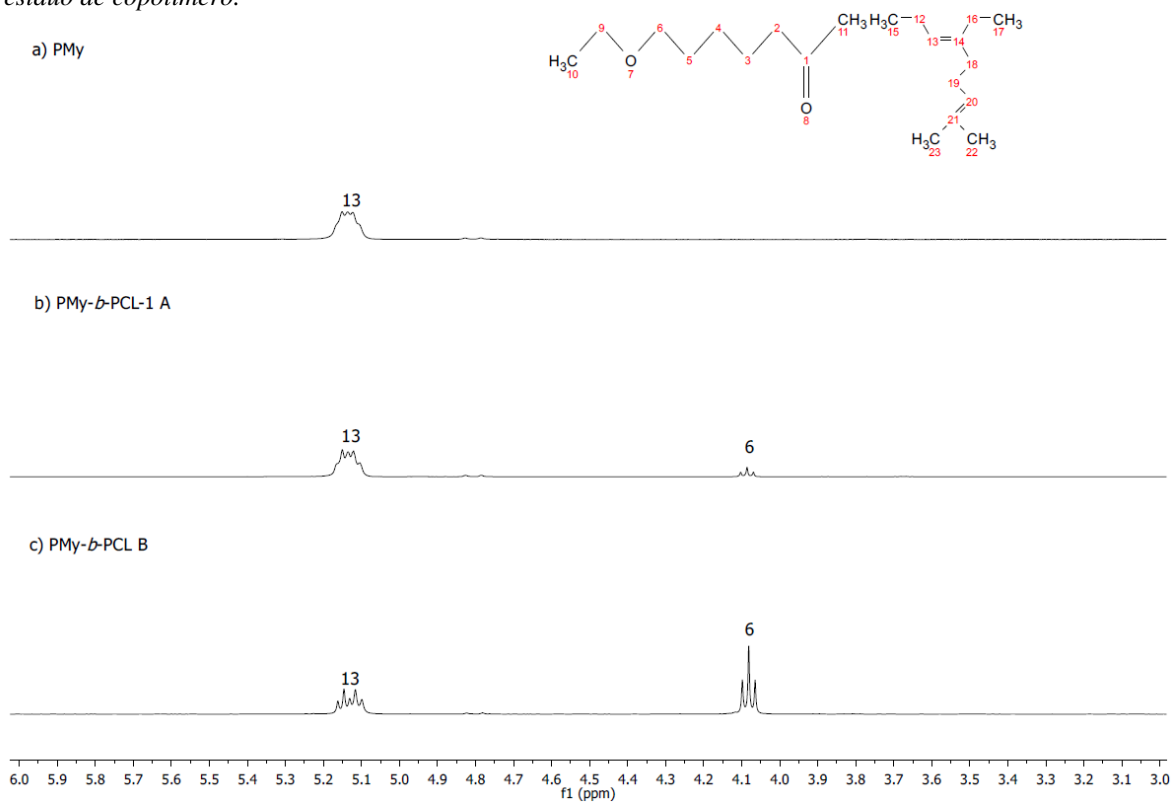


Figura 74. Espectro de  $^1H$  de PMy-b-PCL relación 70:30. a) homopolímero, b) copolímero lavado y c) residuo de copolímero.

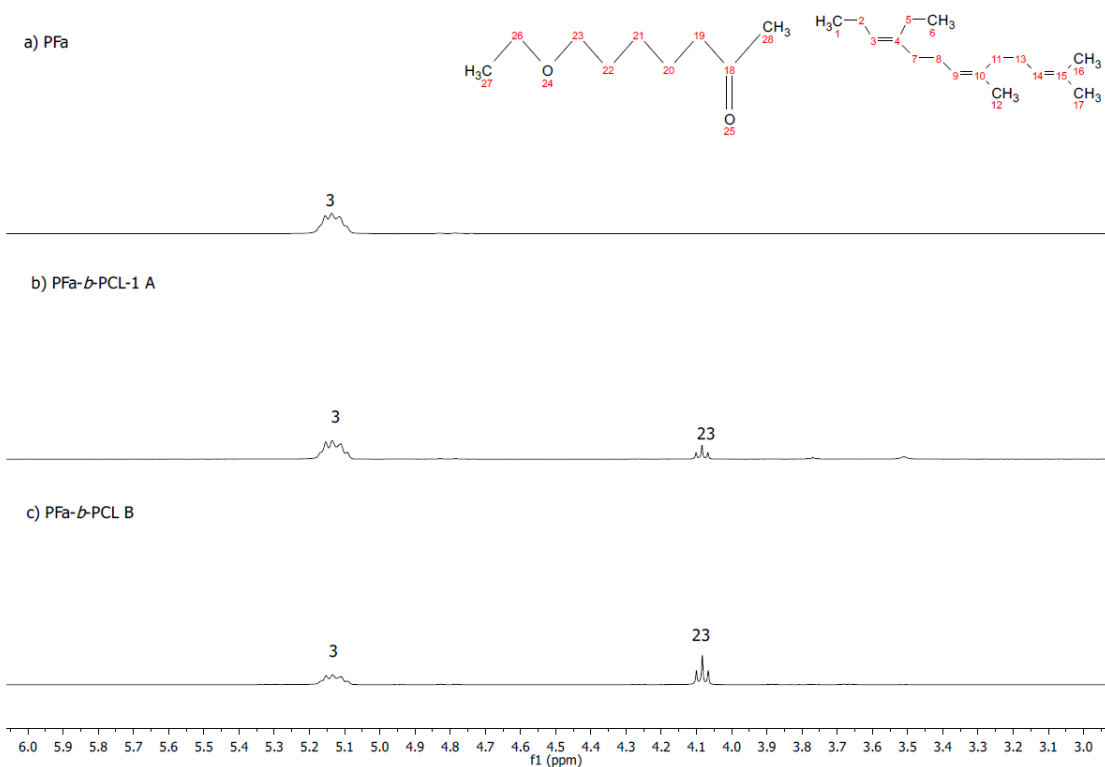


Figura 75. Espectro de  $^1\text{H}$  de PFa-*b*-PCL relación 70:30. a) homopolímero, b) copolímero lavado y c) residuo de copolímero.

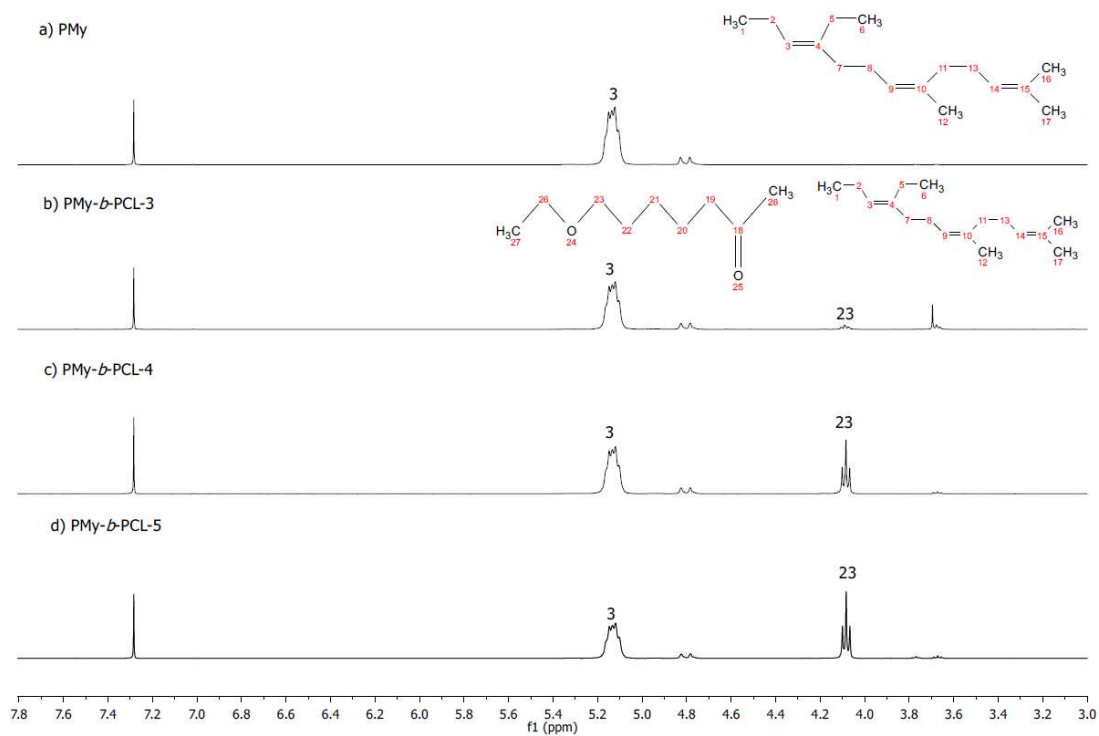


Figura 76. Espectro de  $^1\text{H}$  de PMy-*b*-PCL obtenido por aniónica. a) homopolímero (Bloque I), b) PMyPCL-3 (90:10), c) PMyPCL-4 (70:30) y d) PMyPCL-5 (50:50).



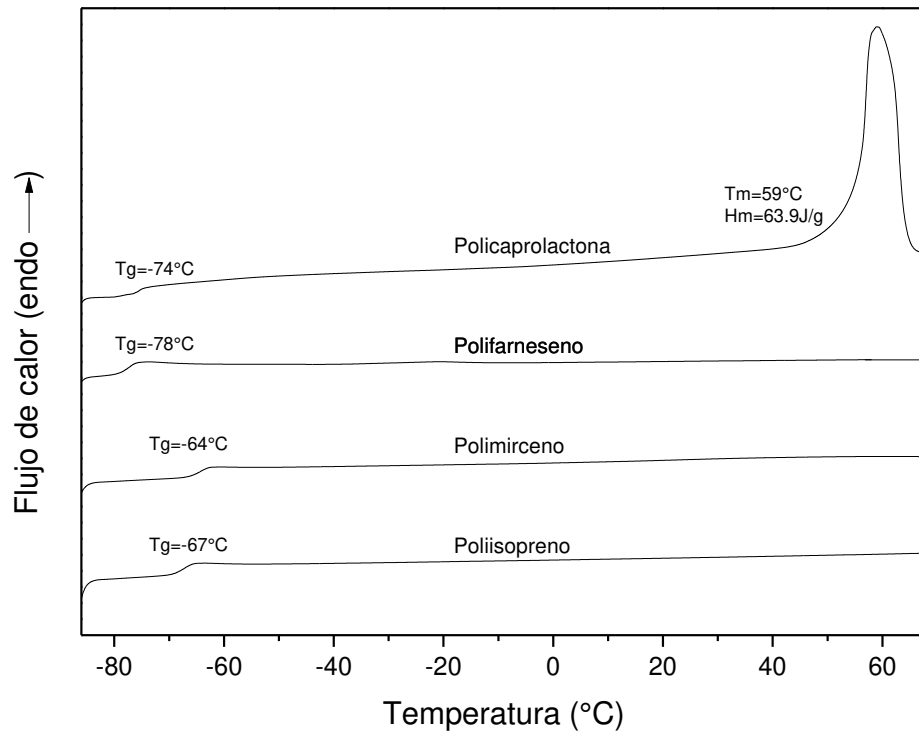


Figura 77. Termograma de DSC de los homopolímeros de PCL, PI, PMy y PFa.

### 10.7 ANEXO VII: Gráficos de resultados del sistema Alternativo para la polimerización de terpenos por CCTP

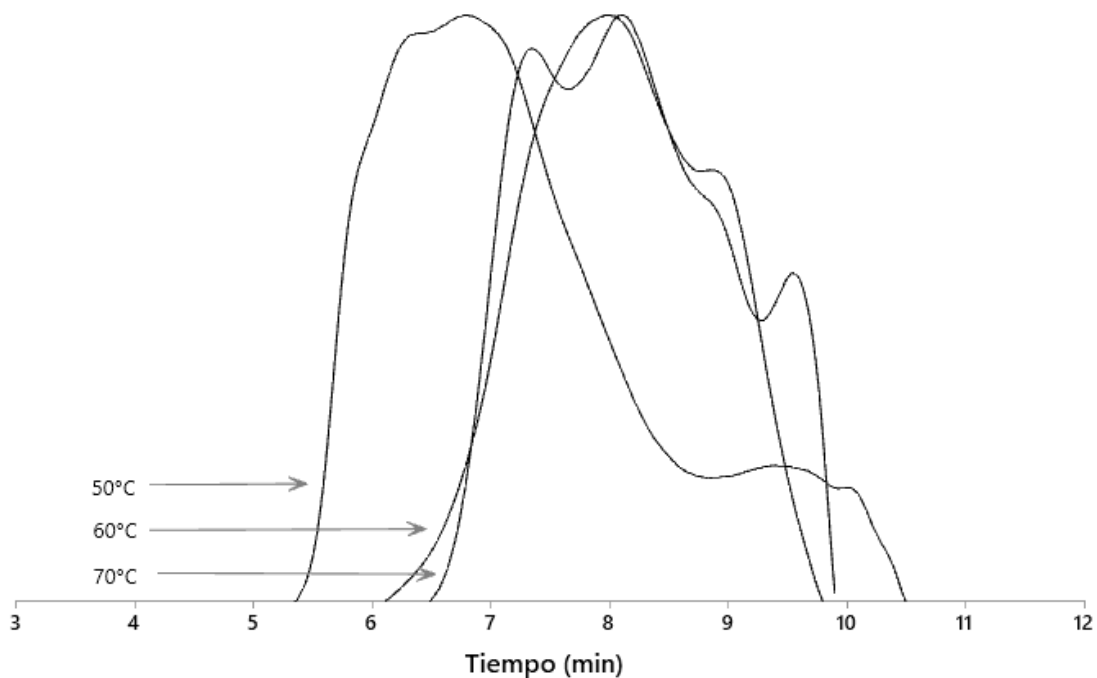


Figura 78. Cromatograma de SEC del PMy obtenido por  $NdV_3/Mg(n-Bu)_2$  a diferentes temperaturas.

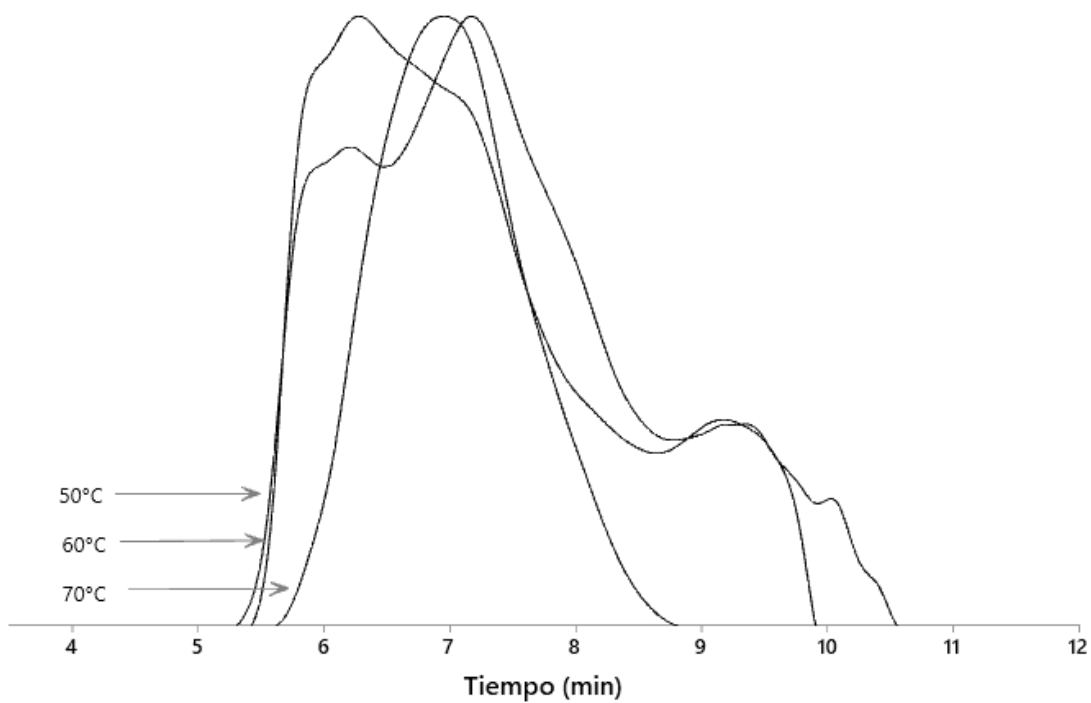


Figura 79. Cromatograma de SEC del PMy obtenido por  $NdV_3/Mg(n-Bu)_2$  a diferentes temperaturas.

En la Tabla 36 se presentan los resultados obtenidos de la homopolimerización de polifarneseno con  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})$  a dos diferentes temperaturas y tres diferentes relaciones de  $[\text{Nd}]/[\text{Mg}]$ , obteniendo bajas conversiones de polimerización, y presentar dipersidades de peso molecular amplias con curvas multimodales (Figura 80). Las constantes cinéticas de  $k_p$  y  $k_{tr}$  obtenidas, al igual que en la homopolimerización de PMy la constante de propagación es mayor que la constante de transferencia de cadenas, lo que significa estar trabajando con una polimerización por coordinación tradicional.

Tabla 36. Resultados de la polimerización de *trans*- $\beta$ -farneseno con Nd/Mg.

ID	[Mg]:[Nd]	Tiempo (hr)	T (°C)	Conv (%)	Mw <sup>a</sup> (Da)	$\bar{D}$ <sup>a</sup>	$k_p$ (Lmol <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup> )	$k_{tr}$ (Lmol <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup> )
<b>PFa-Mg1</b>	6	44	70	19.3	1371500	2.8	-	-
<b>PFa-Mg2</b>	8	44	70	83.9	852700	4.7	-	-
<b>PFa-Mg3</b>	10	44	70	33	371000	94.6	-	-
<b>PFa-Mg4</b>	6	120	60	37.2	91500	2.6	$4.2 \times 10^{-1}$	$3.8 \times 10^{-4}$
<b>PFa-Mg5</b>	8	120	60	55.6	982500	5.7	$6.0 \times 10^{-1}$	$5.6 \times 10^{-7}$
<b>PFa-Mg6</b>	10	120	60	35.3	625300	5.8	$5.5 \times 10^{-1}$	$2.7 \times 10^{-4}$
<b>*PFa-Mg7</b>	6	92.5	60	7.2	-	-	-	-
<b>*PFa-Mg8</b>	8	92.5	60	9	-	-	-	-
<b>*PFa-Mg9</b>	10	92.5	60	20	213500	13.3	-	-

Condiciones experimentales: Sistema catalítico= $\text{NdV}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ ,  $[\text{Nd}]=2.29 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{Fa}]/[\text{Nd}]=150$ ,  $*[\text{Fa}]/[\text{Nd}]=250$ . Ciclohexano=50 mL, monómero=10 mL. <sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno a 40°C.

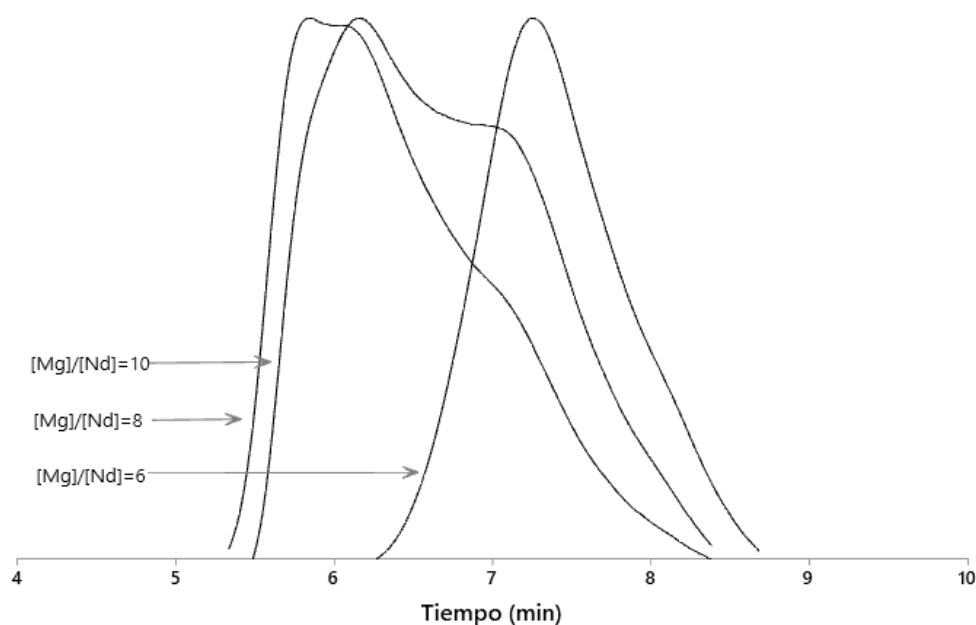


Figura 80. Cromatograma de SEC del PMy obtenido por  $\text{NdV}_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$  a 60°C,  $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]=150$ .

En la Tabla 37 se presentan los datos de la microestructura obtenida de los polímeros de PFa obtenido con Mg, observando una formación de microestructura 3,4 por encima de 8% porcentaje alto en polimerizaciones por coordinación posiblemente por el grupo lateral presente en el monómero (Figura 81). Además de presentar sus transiciones térmicas que se encuentran ligadas a la estructura interna del material donde se observa una transición de Tg alrededor de -75°C presentado como una pequeña transición debido a la alta movilidad de las cadenas poliméricas (Figura 80).

Tabla 37. Datos de la caracterización de la polimerización de *trans*- $\beta$ -farneseno con Nd/Mg.

ID	[Mg]:[Nd]	T (°C)	Mw <sup>a</sup> (Da)	$\bar{D}^a$	3,4 (%)	1,4 (%)	<i>cis</i> -1,4	Tg (°C)
PFa-Mg1	6	70	1371500	2.8	16.48	83.52	n.a.	-
PFa -Mg2	8	70	852700	4.7	10.49	89.51	n.a.	-75.42
PFa -Mg3	10	70	371000	94.6	9.42	90.58	n.a.	-75.58
PFa -Mg4	6	60	91500	2.6	9.52	90.48	72	-75.53
PFa -Mg5	8	60	982500	5.7	8.57	91.43	87	-75.54
PFa -Mg6	10	60	625300	5.8	8.89	91.11	83	-75.58

<sup>a</sup>Determinado por SEC usando estándares de poliestireno a 40°C. <sup>b</sup>Determinado por <sup>1</sup>H por NMR de 400 MHz. <sup>c</sup>Determinado por <sup>13</sup>C por NMR de 400 MHz. <sup>d</sup>Determinado por DSC a 5°C/min. n.a.= no analizada.

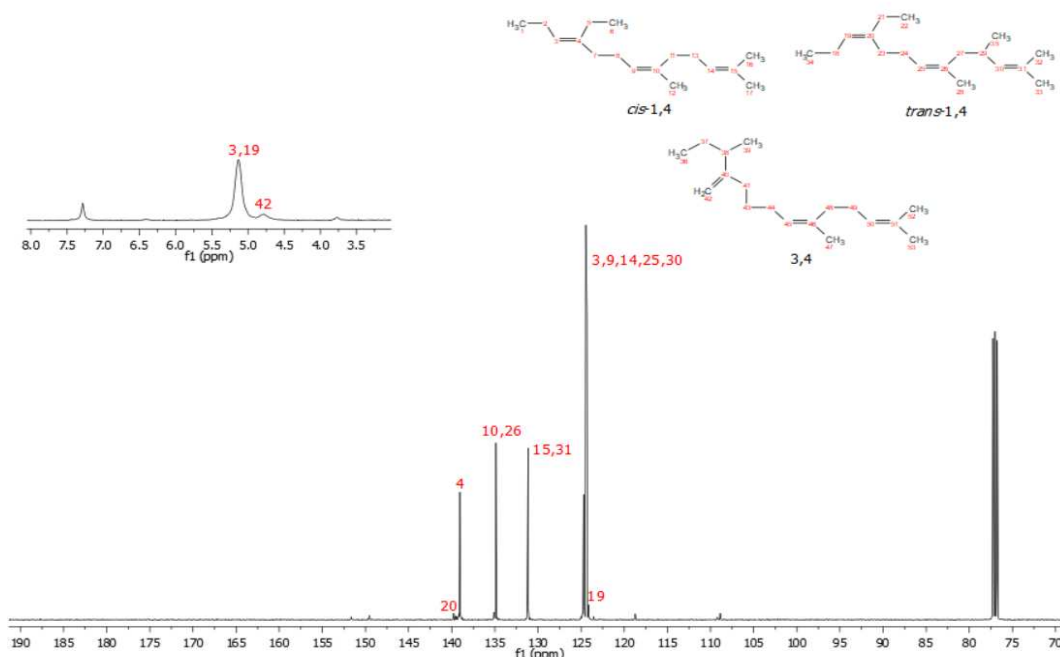


Figura 81. Espectro de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de PFa-Mg6 obtenido por NdV<sub>3</sub>/Mg(*n*-Bu)<sub>2</sub>, relación [Mg]/[Nd]=10 a 60°C.

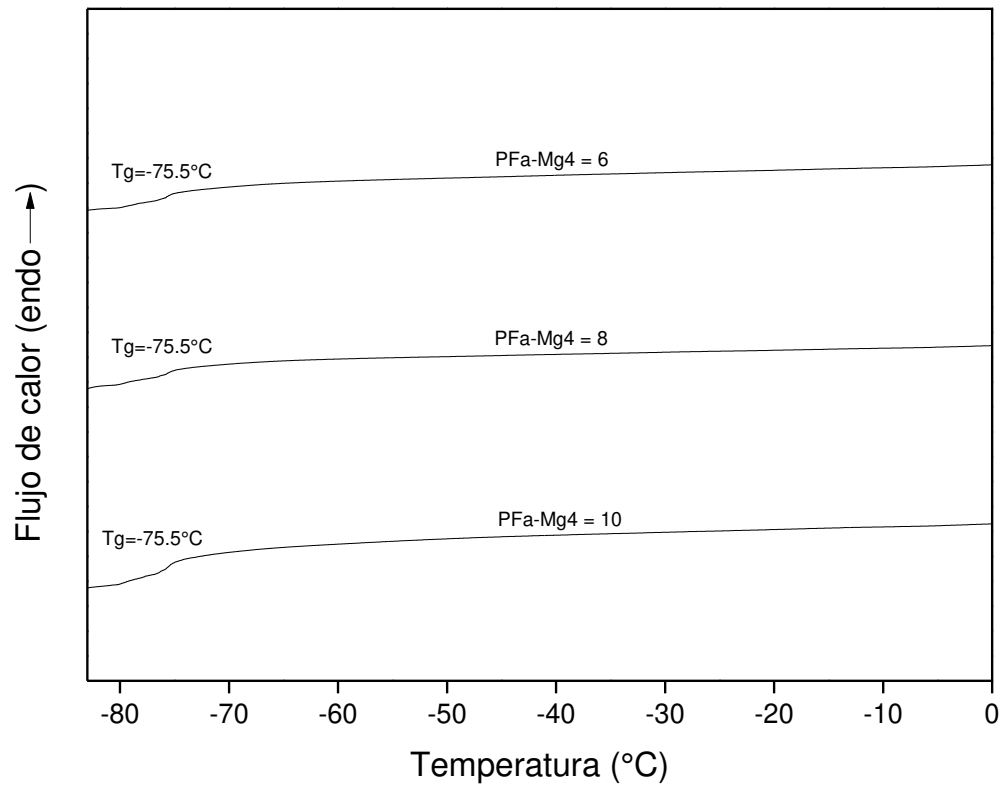


Figura 82. Termograma de DSC de los homopolímeros de PFa obtenido por  $NdV_3/Mg(n-Bu)_2$ .

## XI. LISTA DE SIGLAS Y ACRÓNIMOS

<b>%MP</b>	% de masa perdida
<b>ATRP</b>	Polimerización radicalica por transferencia de átomos
<b>BEM</b>	n-butiletilmagnesio
<b>C*</b>	Sitio activo
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b>	Acetona
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	Carbonato de calcio
<b>CCTP</b>	Polimerización por transferencia de cadena
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	Metanol
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo, 99.8% D
<b>CH<sub>x</sub></b>	Ciclohexano
<b>CTA</b>	Agente de transferencia de cadena
<b>DIBAH</b>	Hidruro de diisobutilaluminio, 1M (hexanos)
<b>D<sub>n</sub></b>	Cadenas poliméricas durmientes
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>D</b>	Dispersidad
<b>E</b>	Energía de activación
<b>Fa</b>	<i>Trans</i> -β-Farneseno, 98%
<b>HA</b>	Hidroxiapatita
<b>HSBC</b>	Copolímeros en bloque de estireno hidrogenados convencionales
<b>HSFC</b>	Copolímero estireno-farneseno hidrogenado
<b>IP</b>	Isopreno, 99%
<b>IT</b>	Intervalo de temperatura
<b>kp</b>	Constante de velocidad de propagación
<b>ktr</b>	Constante de velocidad de transferencia de cadenas
<b>LiAlH</b>	Hidruro de aluminio y litio, 95%
<b>M</b>	Unidad monomérica
<b>Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub></b>	Diclorometilsilano, 0.6M (ciclohexano)
<b>M<sub>n</sub></b>	Peso molecular en número
<b>M<sub>w</sub></b>	Peso molecular en peso
<b>My</b>	β-Mirceno, 90%
<b>n,m</b>	Tamaño de cadena
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno, ultra alta pureza
<b>Na</b>	Sodio metálico
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sulfato de sodio, 10%w
<b>NaOH<sub>4</sub></b>	Hidróxido de sodio, 1M
<b>n-BuLi</b>	n-butil litio, 2.5M (hexanos)

<b>NdV<sub>3</sub></b>	Versatato de neodimio 40, 0.54M (hexanos)
<b>OsO<sub>4</sub></b>	Tetraóxido de osmio
<b>p</b>	Propagación
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>PFa</b>	Polifarneseno
<b>PI</b>	Poliisopreno
<b>PM<sub>y</sub></b>	Polimirceno
<b>PSO</b>	Optimización por enjambre de partículas
<b>RAFT</b>	Polimerización por adición-fragmentación reversible con transferencia de cadena
<b>Rd</b>	Región de descomposición
<b>NMR</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>R<sub>n</sub></b>	Cadenas poliméricas vivientes
<b>ROP</b>	Polimerización por apertura de anillo
<b>SEC</b>	Cromatografía por exclusión de tamaño
<b>TEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano, estabilizado
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusión
<b>X</b>	Agente de transferencia de cadena
<b>x</b>	Intercambio de cadenas
<b>X<sub>c</sub></b>	Porcentaje cristalino
<b>ΔH<sub>m</sub></b>	Entalpia de fusión
<b>ε-CL</b>	ε-caprolactona

## XII. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción global de polímeros bio-basados entre 2013-2020 [35].	11
Figura 2. Estructura química del isopentenil difosfato (IPP) y pirofosfato de dimetilalil (DMAPP).	11
Figura 3. Monoterpenos acíclicos.	12
Figura 4. Monoterpenos cíclicos.	12
Figura 5. Microestructuras de $\beta$ -mirceno y trans- $\beta$ -farneseno.	14
Figura 6. Sistema catalítico ternario a base de carboxilato de neodimio.	15
Figura 7. Clasificación de especies en el sistema catalítico ternario según Singaeva.	16
Figura 8. Secuencia de reacciones de Nd+DIBAH [57].	16
Figura 9. Hidruro de Diisobutilaluminio (DIBAH).	18
Figura 10. Estructura de diferentes compuestos de halogenuros.	19
Figura 11. Mecanismo de polimerización por coordinación y formación de unidades cis y trans de polidienos.	20
Figura 12. Mecanismo de polimerización CCTP.	23
Figura 13. Mecanismo de copolimerización de etileno/ $\alpha$ -olefina por CCTP.	26
Figura 14. Esquematización Particle Swarming Optimization (PSO).	26
Figura 15. Esquematización de copolímeros en bloques.	28
Figura 16. Polimerización de $\epsilon$ -CL vía ROP.	30
Figura 17. Mecanismo para la reacción por ROP de ésteres cíclicos.	31
Figura 18. Transesterificación intramolecular.	32
Figura 19. Esquema de reacción de Polimerización del primer co-monómero por CCTP.	33
Figura 20. Esquema de reacción de Polimerización del segundo co-monómero por ROP.	33
Figura 21. Preparación del sistema catalítico.	40
Figura 22. Sistema de polimerización de dienos y terpenos, acoplado a un sistema de adición de solventes en atmosfera inerte.	41
Figura 23. Ruta de síntesis del homopolímero por CCTP.	41
Figura 24. Ruta de síntesis para la obtención de copolímeros por CCTP y ROP.	45
Figura 25. Purificación del producto del copolímero.	46
Figura 26. Mecanismo de polimerización vía CCTP para 1,3-dienos y terpenos iniciada con el sistema catalítico $\text{NdV}_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .	51
Figura 27. Cronogramas de poliisopreno a diferentes relaciones de Al y $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]=4$ .	52
Figura 28. Cronogramas de poliisopreno a diferentes relaciones de Al y $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]=1$ .	53
Figura 29. Cronogramas Al de poliisopreno a diferentes porcentajes de sólidos. $[\text{Nd}]/[\text{Al}]/[\text{Cl}]=[1]/[20]/[1]$ .	55
Figura 30. Dependencia de Mn y Np frente a las relaciones $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ . Iniciadas por $\text{NdV}_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ en ciclohexano a 60 °C.	56
Figura 31. Polimerización de isopreno con dos etapas de adición de monómero a 70°C.	58
Figura 32. Gráfico $-\ln(1-x)$ contra tiempo a dos diferentes temperaturas.	59
Figura 33 Curvas de SEC de PMy a diferentes relaciones de Al a 60°C.	61
Figura 34 Curvas de SEC de PFa a diferentes relaciones de Al a 60°C.	61
Figura 35. Polimerización a 70°C de $\beta$ -mirceno con dos etapas de adición de monómero.	63
Figura 36. Polimerización a 70°C de trans- $\beta$ -farneseno con dos etapas de adición de monómero.	63
Figura 37. Cinética de peso molecular de polimirceno por SEC.	65
Figura 38. Cinética de peso molecular de polifarneseno por SEC.	65
Figura 39. Gráfico de cinética de $-\ln(1-x)$ contra tiempo y $\bar{D}$ de PI, PMy y PFa.	66
Figura 40. Cromatogramas de PI, PMy y PFa a mismas condiciones de reacción.	66
Figura 41. Espectros de NMR de $^1\text{H}$ de Poliisopreno, Polimirceno y Polifarneseno.	68
Figura 42. Espectros de NMR de $^{13}\text{C}$ de a) Poliisopreno, b) Polimirceno y c) Polifarneseno.	69
Figura 43. Análisis térmico por DSC de PI-15, PMy-7 y PFa-7, a una velocidad de 5°C/min.	70



Figura 44. Curvas de TGA de los homopolímeros de PI, PMy y PFa.....	71
Figura 45. Evolución de conversión y pesos moleculares promedio en el tiempo a diferentes temperaturas. A) [M]/[Nd]=460, [Nd]=4.8x10 <sup>-4</sup> mol, b) [M]/[Nd]=250, [Nd]=9.6x10 <sup>-4</sup> mol y c) [M]/[Nd]=146, [Nd]=1.9x10 <sup>-4</sup> mol. ....	74
Figura 46. Evolución de la dispersidad en el tiempo a diferentes temperaturas. A) [M]/[Nd]=460, [Nd]=4.8x10 <sup>-4</sup> mol, b) [M]/[Nd]=250, [Nd]=9.6x10 <sup>-4</sup> mol y c) [M]/[Nd]=146, [Nd]=1.9x10 <sup>-4</sup> mol.....	74
Figura 47. Comparación de datos experimentales y resultados de simulación respecto al número de cadenas de polímero generado por especie de Nd, de acuerdo a la tabla 18, i) [M]/[Nd]=146, [Nd]=1.9x10 <sup>-4</sup> mol, ii) [M]/[Nd]=250, [Nd]=9.6x10 <sup>-4</sup> mol, iii) [M]/[Nd]=460, [Nd]=4.8x10 <sup>-4</sup> mol.....	75
Figura 48. Comparación de datos experimentales y resultados de simulación, de acuerdo a la tabla 1, a) [M]/[Nd]=460, [Nd]=4.8x10 <sup>-4</sup> mol, b) [M]/[Nd]=250, [Nd]=9.6x10 <sup>-4</sup> mol y c) [M]/[Nd]=146, [Nd]=1.9x10 <sup>-4</sup> mol. ....	76
Figura 49. Comportamiento dinámico de poliisopreno: a) peso molecular promedio número, b) peso molecular promedio en peso c) conversión de monómero. Condiciones de reacción: T=70°C, [Nd]=9.6x10 <sup>-4</sup> mol, [M]/[Nd]=250, [Al]/[Nd]=20, [Cl]/[Nd]=1 .....	77
Figura 50. Porcentaje de Aluminio utilizado como CTA. Condiciones de reacción: [Nd]=9.6x10 <sup>-4</sup> mol, [M]/[Nd]=250, [Al]/[Nd]=20, [Cl]/[Nd]=1 .....	78
Figura 51. Síntesis de PMy-b-PCL y PFa-b-PCL por copolimerización secuencial por CCTP y ROP. ....	81
Figura 52. Lavado de copolímero con CH <sub>x</sub> , precipitado de material insoluble. ....	82
Figura 53. NMR <sup>1</sup> H de a) Homopolímero de isopreno, b) Copolímero,PI-b-PCL (lavado) c) Copolímero,PI-b-PCL (residuo), d) Policaprolactona. ....	85
Figura 54. Termograma de DSC de los copolímeros de PI-b-PCL, PMy-b-PCL-1 y PFa-b-PCL-1. ....	90
Figura 55. Curvas de TGA del copolímero PMy-b-PCL-1, y los homopolímeros PMy y PCL.....	91
Figura 56. Curvas de TGA del copolímero PFa-b-PCL-1, y los homopolímeros PFa y PCL. ....	91
Figura 57. TEM del copolímero PMy-b-CL-1, a) lavado y b) residuo del lavado. ....	92
Figura 58. TEM del copolímero PFa-b-CL-1, a) lavado y b) residuo del lavado.....	93
Figura 59. Espectro de <sup>1</sup> H de PMy-b-PCL. a) Copolímero por aniónica, b) Copolímero por CCTP/ROP.....	96
Figura 60. Termograma de DSC de PCL, PMy-b-PCL-1 (CCTP/ROP), PMy-b-PCL (aniónica) y PMy.....	98
Figura 61. Cromatograma de SEC del PMy obtenido por NdV <sub>3</sub> /Mg(n-Bu) <sub>2</sub> a diferentes temperaturas. ....	101
Figura 62. Espectro de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C de PMy-Mg9 obtenido por NdV <sub>3</sub> /Mg(n-Bu) <sub>2</sub> , relación [Mg]/[Nd]=10 a 50°C.103	
Figura 63. Termograma de DSC de los homopolímeros de PMy obtenido por NdV <sub>3</sub> /Mg(n-Bu) <sub>2</sub> .....	103
Figura 64. a) Sistema de destilación convencional y b) Sistema de adición por presión (A2).....	115
Figura 65. Lavado de β-farneseno para eliminación de inhibidores.....	116
Figura 66. 1. Nuyken, O.; Friebe, L.; Obrecht, W., Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization. In Neodymium Based Ziegler Catalysts - Fundamental Chemistry, Springer Berlin Heidelberg: 2006; Vol. 204, pp 1-154.....	117
Figura 67. Espectro de <sup>1</sup> H de a)poliisopreno, b)polimirceno y c)polifarneseno. ....	120
Figura 68. Espectro de <sup>13</sup> C de a)poliisopreno, b)polimirceno y c)polifarneseno .....	121
Figura 69. Espectro por NMR de <sup>1</sup> H de poli(mirceno-b-caprolactona) y poli(farneseno-b-caprolactona).....	122
Figura 70. Reacciones generadas durante la copolimerización secuencial utilizando Al. ....	123
Figura 71. Cromatograma de SEC del PCL obtenida con DIBAH. ....	126
Figura 72. Cromatograma de SEC del PCL obtenida con Mg(n-Bu) <sub>2</sub> . ....	126
Figura 73. Espectro de <sup>1</sup> H de PMy-b-PCL relación 70:30. a) homopolímero, b) copolímero lavado y c) residuo de copolímero. ....	127
Figura 74. Espectro de <sup>1</sup> H de PMy-b-PCL relación 70:30. a) homopolímero, b) copolímero lavado y c) residuo de copolímero.....	127
Figura 75. Espectro de <sup>1</sup> H de PFa-b-PCL relación 70:30. a) homopolímero, b) copolímero lavado y c) residuo de copolímero.....	128

Figura 76. Espectro de $^1\text{H}$ de PMy-b-PCL obtenido por aniónica. a) homopolímero (Bloque I), b) PMyPCL-3 (90:10), c) PMyPCL-4 (70:30) y d) PMyPCL-5 (50:50).....	128
Figura 77. Termograma de DSC de los homopolímeros de PCL, PI, PMy y PFa. ....	129
Figura 78. Cromatograma de SEC del PMy obtenido por $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ a diferentes temperaturas. ....	130
Figura 79. Cromatograma de SEC del PMy obtenido por $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ a diferentes temperaturas. ....	130
Figura 80. Cromatograma de SEC del PMy obtenido por $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ a $60^\circ\text{C}$ , $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]=150$ . ....	131
Figura 81. Espectro de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de PFa-Mg6 obtenido por $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ , relación $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]=10$ a $60^\circ\text{C}$ . ....	132
Figura 82. Termograma de DSC de los homopolímeros de PFa obtenido por $\text{NdV}_3/\text{Mg}(\text{n-Bu})_2$ , ....	133

### XIII. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Polímeros bio-basados.....	10
Tabla 2. Reactivos utilizados para la síntesis y caracterización de homopolímeros y copolímeros.....	37
Tabla 3. Monómeros y disolventes para la síntesis y caracterización de homopolímeros y copolímeros. ....	37
Tabla 4. Relaciones molares Al y Cl con respecto al Nd.....	39
Tabla 5. Condiciones de polimerización para cada monómero. ....	40
Tabla 6. Mecanismo cinético propuesto para dienos conjugados por CCTP. ....	42
Tabla 7. Condiciones de polimerización para copolimerización de los co-monómeros.....	45
Tabla 8. Polimerización de isopreno variando relación [Cl]/[Nd]. ....	52
Tabla 9. Polimerización de isopreno a 15% de sólidos. ....	54
Tabla 10. Polimerización de isopreno a dos diferentes concentraciones de monómero. ....	54
Tabla 11. Constantes cinéticas de poliisopreno a dos temperaturas. ....	59
Tabla 12. Polimerización de My variando Al a dos temperaturas. ....	60
Tabla 13. Polimerización de Fa variando Al a dos temperaturas. ....	61
Tabla 14. Constantes de Propagación en la Polimerización de $\beta$ -Mirceno y trans- $\beta$ -Farneseno a 60° y 70° C. ....	63
Tabla 15. Polimerización vía CCTP de I, My y Fa.....	64
Tabla 16. Polimerización vía CCTP de I, My y Fa.....	67
Tabla 17. Estabilidad térmica de PI, PMy y PFa.....	71
Tabla 18. Condiciones de polimerización vía CCTP de isopreno (UFRJ). ....	73
Tabla 19. Parámetros cinéticos estimados del estudio cinético de CCTP de isopreno.....	78
Tabla 20. Parámetros cinéticos estimados del estudio cinético de CCTP de isopreno.....	79
Tabla 21. Polimerización de $\epsilon$ -CL con catalizador de DIBAH en hexano. ....	81
Tabla 22. Copolímeros por CCTP/ROP de PI-b-PCL. ....	83
Tabla 23. Copolimerización secuencial de isopreno con $\epsilon$ -CL. ....	84
Tabla 24. Síntesis de copolímeros PMy-b-PCL y PFa-b-PCL.....	86
Tabla 25. Copolimerización en bloques secuencial de $\beta$ -mirceno con $\epsilon$ -caprolactona, (PMY-b-PCL-1). ....	87
Tabla 26. Copolimerización en bloques secuencial de trans- $\beta$ -farneseno con $\epsilon$ -caprolactona, (PFa-b-PCL-1). ....	88
Tabla 27. Transiciones térmicas de homopolímeros y copolímeros por CCTP/ROP.....	89
Tabla 28. Estabilidad térmica de copolímeros PMy-b-PCL-1 y PFa-b-PCL-1. ....	90
Tabla 29. Síntesis de copolímero por aniónica de PMY-b-PCL. ....	94
Tabla 30. Copolimerización aniónica secuencial de $\beta$ -mirceno con $\epsilon$ -caprolactona.....	95
Tabla 31. Comparación de copolímero PMY-b-PCL obtenidos por CCTP/ROP y aniónica.....	95
Tabla 32. Transiciones térmicas de los copolímeros de bloque. ....	97
Tabla 33. Polimerización de PCL con catalizador de Mg en hexano. ....	99
Tabla 34. Resultados de la polimerización de $\beta$ -mirceno con Nd/Mg. ....	100
Tabla 35. Datos de la caracterización de la polimerización de $\beta$ -mirceno con Nd/Mg. ....	102
Tabla 36. Resultados de la polimerización de trans- $\beta$ -farneseno con Nd/Mg.....	131
Tabla 37. Datos de la caracterización de la polimerización de trans- $\beta$ -farneseno con Nd/Mg.....	132